

# Elektronische Struktur von Halbleiteroberflächen mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung: Topologie, Spinpolarisation und Robustheit

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

Christoph Seibel  
aus Olpe

Würzburg 2016

Eingereicht am: 17. März 2016  
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Friedrich Th. Reinert
2. Gutachter: PD. Dr. Jörg Schäfer
3. Gutachter:  
der Dissertation

Vorsitzende(r)

1. Prüfer: Prof. Dr. Friedrich Th. Reinert
2. Prüfer: PD. Dr. Jörg Schäfer
3. Prüfer:  
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1	Elektronische Struktur von Festkörpern . . . . .	13
2.2	Einflüsse der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf Oberflächenzustände . . . . .	14
2.3	Topologische Isolatoren . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Methodik</b>	<b>19</b>
3.1	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	19
3.1.1	Chemische Analyse . . . . .	19
3.1.2	Winkelaufgelöste Photoemission . . . . .	20
3.1.3	Spindetektion von Photoelektronen . . . . .	21
3.2	Beugung niederenergetischer Elektronen . . . . .	23
3.3	Experimenteller Aufbau . . . . .	24
3.3.1	Ultrahochvakuumlabor in Würzburg . . . . .	24
3.3.2	Synchrotronstrahlungsquellen . . . . .	26
3.4	Kristallstruktur und Präparation . . . . .	28
3.5	Datenanalyse und Darstellung . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Kopplung von Oberfläche und Volumen</b>	<b>33</b>
4.1	Valenzbandstruktur des topologischen Isolators $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . . . . .	33
4.2	Die Kopplung des topologischen Oberflächenzustands an Valenzbandstrukturen in $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . . . . .	35
4.3	Analyse der isostrukturellen topologischen Isolatoren $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ . . . . .	44
4.4	Spin-Bahn-Aufspaltung des topologisch trivialen Oberflächenzustands in $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . . . . .	49
4.5	Zusammenfassung: Eigenschaften und Wechselwirkungen der Wellenfunktionen . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Spinstruktur trivialer und topologischer Oberflächenzustände</b>	<b>58</b>
5.1	Rotation des Spinpolarisationsvektors des topologischen Oberflächenzustandes in $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	58
5.2	Das Rashbasystem $\text{BiTeI}$ . . . . .	70
5.2.1	Charakterisierung der Valenzstrukturen . . . . .	70
5.2.2	Spinvektor des Oberflächenzustands der Te-Terminierung . . . . .	72
5.3	Zusammenfassung: Spinstruktur in Experiment und Theorie . . . . .	77

<b>6</b>	<b>Manipulation topologischer Oberflächenzustände</b>	<b>79</b>
6.1	Manipulation des Kristallvolumens . . . . .	79
6.1.1	Der topologische Isolator $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ . . . . .	80
6.1.2	Einflüsse von Schwefel in $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$ . . . . .	82
6.1.3	Diskussion . . . . .	82
6.2	Manipulation der Kristalloberfläche . . . . .	85
6.2.1	Auswirkungen von Caesium-Adatomen auf $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ . . . . .	85
6.2.2	Untersuchungen magnetischer Adsorbate auf $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ . . . . .	91
6.3	Zusammenfassung: Manipulation elektronischer Eigenschaften . . . . .	98
<b>7</b>	<b>Schlussbetrachtung</b>	<b>100</b>
7.1	Zusammenführende Diskussion . . . . .	100
7.2	Wissenschaftlicher Ausblick . . . . .	102
<b>A</b>	<b>Danksagung</b>	<b>104</b>
<b>B</b>	<b>Literatur</b>	<b>106</b>

## Publikationsliste

- ✎ Gerald Hechenblaikner, Tobias Ziegler, Indro Biswas, Christoph Seibel, Mathias Schulze, Nico Brandt, Achim Schöll, Patrick Bergner und Friedrich T. Reinert: *Energy distribution and quantum yield for photoemission from air-contaminated gold surfaces under ultraviolet illumination close to the threshold*, Journal of applied physics **111**, 124914 (2012)
  
- ✎ Christoph Seibel, Henriette Maaß, Minoru Ohtaka, Sebastian Fiedler, Christian Jünger, Chul-Hee Min, Hendrik Bentmann, Kazuyuki Sakamoto und Friedrich T. Reinert: *Single Dirac cone on the Cs-covered topological insulator surface  $Sb_2Te_3(0001)$* , Physical Review B **86**, 161105(R) (2012)
  
- ✎ Sebastian Fiedler, Lydia El-Kareh, Sergey V. Eremeev, Oleg E. Tereshchenko, Christoph Seibel, Peter Lutz, Konstantin A. Kokh, Evgueni V. Chulkov, Tatyana V. Kuznetsova, Vladimir I. Grebennikov, Hendrik Bentmann, Matthias Bode und Friedrich T. Reinert: *Defect and structural imperfection effects on the electronic properties of  $BiTeI$  surfaces*, New Journal of Physics **16**, 075013 (2014)
  
- ✎ Christoph Seibel, Andreas Nuber, Hendrik Bentmann, Mattia Mulazzi, Peter Blaha, Giorgio Sangiovanni und Friedrich T. Reinert: *Quantized electronic fine structure with large anisotropy in ferromagnetic  $Fe$  films*, Physical Review B **90**, 035136 (2014)
  
- ✎ Henriette Maaß, Steffen Schreyeck, Sonja Schatz, Sebastian Fiedler, Christoph Seibel, Peter Lutz, Grzegorz Karczewski, Hendrik Bentmann, Charles Gould, Karl Brunner, Laurens W. Molenkamp und Friedrich T. Reinert: *Electronic structure and morphology of epitaxial  $Bi_2Te_2Se$  topological insulator films*, Journal of Applied Physics **116**, 193708 (2014)
  
- ✎ Christoph Seibel, Henriette Maaß, Hendrik Bentmann, Jürgen Braun, Kazuyuki Sakamoto, Masashi Arita, Kenya Shimada, Jan Minár, Hubert Ebert und Friedrich T. Reinert: *The Rashba-split surface state of  $Sb_2Te_3(0001)$  and its interaction with bulk states*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **201** 110-114 (2015)
  
- ✎ Christoph Seibel, Hendrik Bentmann, Jürgen Braun, Jan Minár, Henriette Maaß, Kazuyuki Sakamoto, Masashi Arita, Kenya Shimada, Hubert Ebert und Friedrich T. Reinert: *Connection of a Topological Surface State with the Bulk Continuum in  $Sb_2Te_3(0001)$* , Physical Review Letters **114**, 066802 (2015)

- ✎ Hendrik Bentmann, Henriette Maaß, Thiago R. F. Peixoto, Christoph Seibel, Mats Leanderson, Thiagarajan Balasubramanian, Peter Krüger und Friedrich T. Reinert: *Control of electron spin polarization through spin-selective Fano interference*, to be published in PRB
- ✎ Christoph Seibel, Jürgen Braun, Henriette Maaß, Hendrik Bentmann, Jan Minár, Tatyana Kuznetsova, Oleg Tereshchenko, Taichi Okuda, Hubert Ebert und Friedrich Reinert: *Photoemission effects on the experimental spin orientation in the topological insulator  $Bi_2Te_3(0001)$* , to be published in PRB
- ✎ Henriette Maaß, Hendrik Bentmann, Christoph Seibel, Christian Tusche, Sergey V. Eremeev, Thiago Peixoto, Oleg E. Tereshchenko, Konstantin A. Kokh, Evgueni V. Chulkov, Jürgen Kirschner und Friedrich Reinert: *Spin-texture inversion in the giant-Rashba semiconductor  $BiTeI$* , to be published in Nature Comm.

# Zusammenfassung

## Deutsche Version

Neue Erkenntnisse über elektronische Eigenschaften von Festkörpern legen den Grundstein für innovative Anwendungen der Zukunft. Von zentraler Bedeutung sind insbesondere die Eigenschaften der Elektronenspins. Um diese besser zu verstehen, befasst sich die vorliegende Arbeit mit der experimentellen Analyse der elektronischen Struktur von topologischen Isolatoren ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ ,  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$  und  $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$ ) und Kristallen mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung (BiTeI) mittels Photoelektronenspektroskopie. Zu Beginn werden die zum Verständnis dieser Arbeit benötigten Grundlagen erklärt sowie die unterschiedlichen zum Einsatz kommenden Techniken eingeführt. Der Hauptteil der Arbeit teilt sich in drei Forschungsschwerpunkte.

Der erste Teil befasst sich mit den elektronischen Eigenschaften der Valenzbandstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und den auftretenden Oberflächenzuständen. Durch gezielte Variation der Energie der anregenden Strahlung wird der Charakter der Wellenfunktion des topologischen Oberflächenzustands und dessen Wechselwirkung mit Valenzzuständen erforscht. Dabei spielt die Topologie der Volumenbandstruktur eine grundlegende Rolle. Der zusätzliche Vergleich zu Photoemissionsrechnungen ermöglicht detaillierte Einblicke in die Wechselwirkung zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen und gibt Aufschluss darüber, wie diese vermittelt werden.

Im zweiten Abschnitt wird durch die Analyse des gemessenen Photoelektronenspins das Zusammenspiel der Spintextur des Grundzustands und Endzuständen in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  untersucht. Dabei treten, im Gegensatz zu Grundzustandsrechnungen, Radialkomponenten des Polarisationsvektors in nicht-symmetrischer Messgeometrie auf. Sowohl deren Energieabhängigkeit als auch deren Auftreten in Photoemissionsrechnungen (1-Schritt-Modell) deutet darauf hin, dass diese ihren Ursprung in Übergangsmatrixelementen des Photoemissionsprozesses haben. Dieses Ergebnis wird mit Spinpolarisationsmessungen am Oberflächenzustand des nicht-topologischen Schichtsystems BiTeI verglichen.

Im dritten Teil werden Auswirkungen unterschiedlicher Manipulationen der untersuchten Materialien auf deren elektronische Eigenschaften beschrieben. Die Adsorption von Bruchteilen einer monoatomaren Lage des Alkalimetalls Caesium auf die Oberfläche des topologischen Isolators  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  wird systematisch untersucht. Dadurch kann dessen intrinsische p-Dotierung teilweise abgebaut werden, wobei die Valenzbandstruktur trotz der Reaktivität des Adsorbats intakt bleibt. Des Weiteren werden Auswirkungen von Änderungen der Kristallstöchiometrie durch Volumendotierung vergleichend diskutiert. Ausblickend befasst sich das Kapitel mit dem Verhalten geringer Mengen ferromagnetischer Materialien (Fe, Ni) auf den Oberflächen der topologischen Isolatoren. Für die verschiedenen Adsorbate werden Trends aufgezeigt, die von Temperatur und Zusammensetzung des Substratkristalls abhängen.

# Abstract

## English version

New findings about electronic properties lay the foundation for future applications. The spin properties of systems with large spin-orbit coupling are particularly important. The content of this thesis therefore treats the experimental study of the surface electronic structure of topological insulators ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ ,  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ , and  $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$ ) and topologically trivial BiTeI crystals using photoelectron spectroscopy. At the beginning basic knowledge to understand this thesis, as well as exploited techniques are addressed. The main part of this thesis separates into three research topics.

The first part focuses on the electronic properties of the valence band structure and the wave functions of the occurring surface states. Via variation of the energy of the exciting radiation the character of the wavefunction of the respective topologically non trivial surface state as well as its interaction with valence states is explored. The bulk boundary correspondence and the topology of the bulk electronic structure is of special importance for this interaction. Additionally, it is concluded from photoemission calculations, that the interaction between surface and bulk valence states is mediated by a surface resonance state.

The second section presents an analysis of photoelectron spins to investigate the respective contributions of the spin texture of the initial state and final states. This thesis reports on non-vanishing radial components of the polarization vector which do not appear in groundstate calculations. The energy dependance in combination with one-step photoemission calculations indicates that these radial components find their origin in transition matrix elements of the photoemission process. The result is compared to spin resolved measurements of the surface state of the layered material BiTeI which is not a topological insulator.

In the third part the consequences of various manipulations of the analyzed materials on their respective electronic structure are described. The systematic adsorption of sub-monolayer amounts of the alkalimetal Caesium on the surface of the topological insulator  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$  reduces its intrinsic p-doping without altering its valence band structure despite the reactivity of the adsorbate. Furthermore the effects of stoichiometric changes of elemental composition and bulk doping are being discussed. Finally the behavior of small amounts of ferromagnetic materials (Fe, Ni) on the surface of the respective topological insulators are being addressed. For the different adsorbates trends are shown, which depend on temperature and chemical composition of the substrate.

# 1 Einleitung

Chemische Reaktionen, die an Festkörperoberflächen katalysiert werden, Licht, welches an einem Spiegel reflektiert wird, oder das Funktionsprinzip von CCD-Sensoren in Digitalkameras sind nur drei Beispiele für die Relevanz von Oberflächen- und Grenzflächeneffekten in unserem täglichen Leben. Die Erforschung von Grenzflächen stellt ein bedeutendes Gebiet der aktuellen Forschungslandschaft dar und bietet Herausforderungen für angewandte Forschung sowie Grundlagenforschung gleichermaßen. Die Ergebnisse der Grundlagenforschung unserer Generation bilden dabei die Basis für Innovationen der Zukunft. Zuge schnitten auf die Ansprüche der fortschreitenden Miniaturisierung elektronischer Bauteile liegt ein zentraler Forschungsschwerpunkt darauf, neuartige Grenzflächeneffekte zu entdecken und zu verstehen.

Einen großen Hoffnungsträger stellt dabei die 2005 vorhergesagte [1] und 2007 erstmals durch König et al. experimentell nachgewiesene [2] Materialklasse der topologischen Isolatoren [3, 4, 5]. Bei topologischen Isolatoren handelt es sich um Stoffe, welche im Materialinneren elektrisch isolierend sind. Jedoch unterscheiden sie sich von topologisch-trivialen Isolatoren durch eine besonders starke Spin-Bahn-Wechselwirkung. Diese ist der entscheidende Mechanismus zur Realisierung nicht-trivialer Topologie. Die Topologie der elektronischen Bandstruktur des Volumens führt zu metallisch leitenden Zuständen an dessen Oberflächen. Aufgrund dieser besonderen Korrespondenz von Oberfläche und Volumen sind die in dieser Materialklasse vorkommenden topologischen Oberflächenzustände robust gegenüber Kristalldefekten und nicht-magnetischen Adsorbaten [6]. Im Gegensatz dazu stehen beispielsweise die viel untersuchten Oberflächenzustände auf Edelmetalloberflächen wie Gold, Silber oder Kupfer, welche eine hohe Sensibilität aufweisen [7]. Hinzu kommt, dass die Dispersion des Oberflächenzustands in vielen topologischen Isolatoren, ähnlich der in Graphen [8, 9], ein pseudo-relativistisches Verhalten zeigt. Dieses hat eine lineare Energie-Impuls-Beziehung der Elektronen in der Nähe des sogenannten Dirac-Punktes zur Folge.

Zusätzlich bieten topologische Isolatoren potentiell Anwendungspotential durch die charakteristischen Eigenschaften ihrer neuartigen Oberflächenzustände. Die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung führt dabei zu einer direkten Beziehung zwischen der Bewegungsrichtung der Elektronen an der Oberfläche und deren Spin. Beispielsweise richtet sich der Spin der sich entlang Hochsymmetrierichtungen bewegenden Oberflächenelektronen senkrecht zu deren Wellenvektor aus. Dieser Zusammenhang ermöglicht einen ersten Zugang zur Kontrolle der Elektronenspins und verspricht die Anwendung topologischer Isolatoren in spintronischen Bauteilen, welche auf Basis der Elektronenspins funktionieren. Im Gegensatz zur aktuell genutzten Elektronik, welche die elektrische Ladung von Elektronen nutzt, erhofft man sich durch Spintronik einen Quantensprung für leistungsstärkere Computer.

Durch die beschriebenen Eigenschaften verbindet die Materialklasse der topologischen

Isolatoren die beiden Forschungsgebiete der grundlegenden Erforschung von Ober- und Grenzflächeneffekten mit deren Anwendung in der Spintronik. Des Weiteren hat die Grundlagenforschung generelles Interesse daran, das Zusammenspiel verschiedener physikalischer Eigenschaften zu erforschen. Im konkreten Fall der topologischen Isolatoren könnte deren Wechselwirkung mit supraleitenden [10] oder magnetischen Materialien [11, 12, 13] neue physikalische Effekte, wie beispielsweise Majorana-Fermionen [14] oder magnetische Monopole [15][16], realisieren.

Eine für die Identifikation sowie Charakterisierung topologischer Isolatoren prädestinierte physikalische Messmethode stellt die Photoelektronenspektroskopie (PES) [17, 18] dar. Dabei wird die kinetische Energie von Elektronen gemessen, welche zuvor durch den photoelektrischen Effekt [19, 20, 21] aus der Festkörperoberfläche herausgelöst werden. Die Messergebnisse enthalten Informationen über materialphysikalische Eigenschaften, wie beispielsweise die Kristallstöchiometrie. Darüberhinaus können Einflüsse von Manipulationen der Oberfläche (Adatome) bzw. des Kristallvolumens (Dotierung) anhand veränderter Bindungsenergien der Kristallelemente charakterisiert werden. Weiterhin ermöglicht die parallele Analyse des Emissionswinkels und dessen Umrechnung in den intrinsischen Kristallimpuls eine sehr direkte Messung der Dispersion von elektronischen Valenzzuständen. Die Möglichkeit der Variation der Anregungsenergie liefert Informationen über Volumen- bzw. Oberflächencharakter der beobachteten Strukturen. Durch zusätzliche Streuexperimente erhält man Zugang zum Spin der detektierten Photoelektronen. Aus der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern folgt eine starke Oberflächensensitivität der Messmethode. Die aufgezählten Eigenschaften machen die Photoelektronenspektroskopie zu einer flexiblen Schlüsseltechnologie für die Analyse elektronischer Strukturen von Festkörperoberflächen.

Die zentralen Themengebiete dieser Arbeit werden durch die im Titel genannten Schlagwörter hervorgehoben. Somit gliedern sich die durchgeführten Experimente in die folgenden drei Schwerpunkte: Topologie, Spinpolarisation und Robustheit. Diese zeichnen sich durch konkrete Fragestellungen aus, welche im Rahmen der jeweiligen Kapitel behandelt werden.

**Topologische Eigenschaften:** Wie sind spinpolarisierte Oberflächenzustände und entartete Volumenbänder aneinander gekoppelt? Welche charakteristischen spektroskopischen Signaturen ergeben sich aus der Wechselwirkung der Zustände? Zeigen unterschiedliche topologische Isolatoren vergleichbare Wechselwirkungen?

**Einflüsse auf den Elektronenspin:** Welchen Einfluss zeigen Wechselwirkungen zwischen Volumen und Oberfläche auf die Spinpolarisation der beteiligten Zustände? Welche Rolle spielt dabei der Orbitalcharakter der Wellenfunktion? Inwieweit kann die Spinstruktur der topologischen Oberflächenzustände durch spin- und winkelaufgelöste Photoemissionsexperimente abgebildet werden?

**Robustheit:** Welchen Einfluss haben Änderungen der Kristallzusammensetzung auf die elektronische Struktur? Kann durch Manipulationen die Volumenleitung unterdrückt bzw. die Dispersion des topologischen Oberflächenzustands beeinflusst werden? Wie reagiert die elektronische Struktur auf magnetische Störadsorbate?

Den Kern der vorliegenden Arbeit bilden Photoemissionsmessungen an Halbleiteroberflächen deren Valenzbandstrukturen durch Spin-Bahn-Wechselwirkung maßgeblich beeinflusst werden. Insbesondere steht die experimentelle Erforschung der Wechselwirkungsmechanismen zwischen Oberflächenzuständen und Volumenbändern in topologischen Isolatoren im Vordergrund. Hierzu werden in Kapitel 4 die bereits in Seibel et al. [22] veröffentlichten Ergebnisse erörtert. Es werden höchstauflösende Messdatensätze an Antimontellurid-Kristallen ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) vorgestellt, welche detaillierte Analysen des Zusammenspiels von Volumen und Oberfläche ermöglichen. Dadurch ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, die Zusammenhänge von Volumen und Oberfläche im topologischen Isolator  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zu entschlüsseln und verschiedene Wechselwirkungsmechanismen zu identifizieren. Als spektroskopische Merkmale dieser Wechselwirkung können hier zwei Charakteristika beobachtet werden. Deren Diskussion sowie ein Vergleich zu Photoemissionsrechnungen geben Antworten auf die Fragen nach der Hybridisierung und der Kopplung von Volumen und Oberfläche. Die Rechnungen sind in Kooperation mit der Gruppe von Prof. H. Ebert und insbesondere mit Dr. J. Braun und Dr. J. Minàr entstanden.

Kapitel 4.4 befasst sich anschließend damit, welche Auswirkungen sich durch die Wechselwirkungen von Volumen und Oberfläche auf einen Spin-Bahn-aufgespaltenen, topologisch-trivialen Oberflächenzustand in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ergeben. Hierzu werden die in Seibel et al. [23] veröffentlichten Ergebnisse präsentiert. Es werden Abweichungen der elektronischen Dispersion vom Rashba-Model am Rand der Energielücke untersucht und Einflüsse des Volumens auf Wellenfunktionscharakter und Spinpolarisation diskutiert.

In Kapitel 5 wird die Spinpolarisation der Oberflächenzustände von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - und  $\text{BiTeI}$ -Kristallen experimentell erforscht. Die dargestellten Ergebnisse beider Materialien werden mit Grundzustandsrechnungen verglichen und Komponenten des Spinpolarisationsvektors parallel zum Wellenvektor dargelegt. Diese werden im Fall des topologischen Isolatoren  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  durch den Vergleich zu Photoemissionsrechnungen und den darin enthaltenen Matrixelementeffekten untersucht. Für die gemessene Spinstruktur des Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustands der Tellur-Terminierung von  $\text{BiTeI}$  werden Systematiken der Matrixelemente aufgezeigt und mögliche Ursachen diskutiert.

Ausblickend befasst sich Kapitel 6 mit der Manipulation der charakteristischen Eigenschaften von Oberflächen topologischer Isolatoren. Es werden die Einflüsse von veränderten Kristallzusammensetzungen sowie durch Adsorbate induzierte Effekten betrachtet. Dabei wird in Kapitel 6.1 erforscht, inwieweit sich die Substitution eines Elements in mehrkomponentigen topologischen Isolatoren auf Detaileigenschaften der Dispersion sowie die Fermioberfläche auswirkt. Die deutliche Entwicklung vieler physikalischer Eigenschaften weist Perspektiven für zukünftige experimentelle Fragestellungen, welche im

wissenschaftlichen Ausblick in Kapitel 7.2 angeführt werden.

Im Gegensatz zu veränderten Kristallzusammensetzungen zur Verbesserung der charakteristischen topologischen Eigenschaften behandelt Kapitel 6.2 Einflüsse, welche sich durch Oberflächenadsorbate ergeben. Dabei wird in Abschnitt 6.2.1 die auftretende Bandverbiegung durch Caesium-Adatome ausgenutzt, um Verlauf und Lage des topologischen Oberflächenzustands in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$  zu charakterisieren. Die vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in Seibel et al. [24] veröffentlicht. Kapitel 6.2.2 widmet sich der Fragestellung, inwieweit magnetische Adsorbate (Fe, Ni) topologische Isolatoren beeinflussen. Dazu werden die Ergebnisse der gleichzeitig mit der Bedampfung aufgenommenen Photoemissionsmessungen der atomaren Rumpfniveaus präsentiert. Die sich ergebenden adsorbatabhängigen Systematiken der unterschiedlichen Kristallzusammensetzungen werden aufgezeigt und mögliche Erklärungsansätze diskutiert.

## 2 Grundlagen

Das folgende Kapitel stellt eine kurze Zusammenfassung der für das Verständnis dieser Dissertation wichtigsten physikalischen Eigenschaften und deren theoretischen Grundlagen dar. Hierzu wird zuerst allgemein die elektronische Struktur periodischer Festkörper erarbeitet. Über die Einführung der Spin-Bahn-Wechselwirkung in Oberflächenzuständen gelangt dieses Kapitel schließlich zur Beschreibung topologischer Isolatoren, deren topologischen Oberflächenzuständen und der besonderen Physik dieser Materialklasse.

### 2.1 Elektronische Struktur von Festkörpern

Chemische Elemente unterscheiden sich durch einzigartige Elektronenanzahlen  $N_e$  (bzw. Kernladungszahlen  $Z$ ). Weiterhin unterscheiden sich die Elektronen eines jeden Elementatoms in mindestens einer atomaren Quantenzahl. Für die in der Atomhülle gebundenen Elektronen ergeben sich somit charakteristische Bindungsenergien. Anhand dieser, kann jedem Element ein individueller, elektronischer Fingerabdruck zugeordnet werden. Wird aus vielen Atomen ein periodischer Festkörperkristall gebildet, verbinden sich die einzelnen atomaren, elektronischen Zustände miteinander und es kommt zur Ausbildung von Elektronenbändern. Um diese zu beschreiben bedarf es der Parameter: Energie ( $E$ ) und Wellenvektor ( $\vec{k}$ ). Festkörperkristalle können im Realraum durch sogenannte Einheitszellen beschrieben werden. Diese bilden periodisch raumfüllend angeordnet das gesamte Kristallgitter. Um die elektronische Struktur von Festkörpern zu beschreiben ist es zweckmäßig, diese im reziproken Raum (Impulsraum bzw.  $\vec{k}$ -Raum) innerhalb von Brillouinzone anzugeben. Die Wellenfunktionen  $\Psi(\vec{r})$  elektronischer Bänder werden für periodische Potentiale  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ , welche durch das Kristallgitter mit Gittervektor  $\vec{R}$  vorgegeben werden, durch Bloch-Funktionen der Form [25]

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.1)$$

mit einer periodischen Funktion  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}$  beschrieben. Diese genügen der Einteilchenschrödingergleichung [26]

$$E\Psi(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + eV(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}), \quad (2.2)$$

mit dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , der effektiven Elektronenmasse  $m_e$ , und der Elementarladung  $e$ . Die Energieeigenwerte  $E$  beschreiben die jeweilige Dispersion eines Elektronenbandes. Diese Lösbarkeitsbedingung bringt es mit sich, dass energetische Bereiche entstehen können, in welchen keine elektronischen Zustände vorkommen - sogenannte Bandlücken. Die Gesamtheit aller Elektronenbänder und Bandlücken in Festkörpern nennt man elektronische Bandstruktur. Diese elektronische Struktur ist für die meisten makroskopischen Eigenschaften von Festkörpern verantwortlich.

Aus den Symmetrien des Kristallpotentials lassen sich direkte Konsequenzen für die elektronische Struktur ableiten. Hier hervorgehoben seien einerseits die Zeitinversionssymmetrie, aus welcher sich

$$E_{\vec{k},\uparrow} = E_{-\vec{k},\downarrow} \quad (2.3)$$

ergibt, andererseits kann aus erhaltener Rauminversionssymmetrie

$$E_{\vec{k},\uparrow} = E_{-\vec{k},\uparrow} \quad (2.4)$$

abgeleitet werden [27]. Hierbei stellen  $\uparrow$  und  $\downarrow$  die möglichen Spinquantenzahlen  $\sigma$  des jeweiligen Zustands dar. Liegen beide Symmetrien gleichzeitig vor, führt dies zu einer zweifachen Entartung aller Zustände im Kristall ( $E_{\vec{k},\uparrow} = E_{\vec{k},\downarrow}$ ). In nicht-magnetischen Systemen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, ist Zeitinversionssymmetrie für alle Zustände erfüllt, wohingegen die Kristalloberfläche die Rauminversionssymmetrie bricht.

## 2.2 Einflüsse der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf Oberflächenzustände

Die in Gleichung 2.1 gewählte Bloch-Darstellung der Wellenfunktionen für elektronische Volumenzustände gilt nur im Fall unendlicher Kristalle. Oberflächen, wie sie in realen Systemen vorkommen, stellen starke Störungen dieses idealen Systems dar und erlauben dadurch eine neue Art von Zustand in den zuvor unbesetzten Bandlücken der elektronischen Struktur. Diese Oberflächenzustände sind, vereinfacht gesagt, durch die verbotene Energielücke der Volumenbandstruktur einerseits und das Vakuum andererseits an der Kristalloberfläche lokalisiert. Die einhüllende Amplitude der Wellenfunktion und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi|^2$  der Elektronen dieser Zustände fällt sowohl ins Kristallvolumen als auch ins Vakuum ab. Mathematisch wird diese Lokalisierung durch die Wahl eines komplexen  $k_{\perp}$  (senkrecht zur Oberflächenebene) realisiert [28, 29, 30] (vgl. Gleichung 2.1).

Durch die weiterhin gebrochene Rauminversionssymmetrie (Gleichung 2.4) an Kristalloberflächen ergeben sich neue Möglichkeiten für die Dispersionen von Oberflächenzuständen. Die vorhandene Spin-Bahn-Wechselwirkung kann die zweifache Entartung elektronischer Zustände aufheben. Dies ist allerdings nicht für alle Wellenvektoren möglich. Es entstehen ausgezeichnete Wellenvektoren im  $k$ -Raum, an welchen durch die vorhandene Zeitinversionssymmetrie immer noch eine zweifache Zustandsentartung vorliegt. Diese werden TRIM (engl. **t**ime **r**eversal **i**nvariant **m**omenta) genannt. Zu diesen TRIM gehören ausgewählte Hochsymmetriepunkte der Brillouinzone, zu denen insbesondere auch der  $\Gamma$ -Punkt zählt (vgl. Gleichung 2.3 mit  $\vec{k} = 0$ ). Der Hamiltonoperator, welcher die Spin-Bahn-Kopplung beschreibt, nimmt folgende Form an [27]:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \times \vec{p}), \quad (2.5)$$

wobei  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum,  $m_e$  die effektive Elektronenmasse,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\vec{\sigma}$  den Vektor der Pauli-Matrizen,  $\vec{p}$  den Impulsoperator und  $\vec{\nabla} V$  einen Potentialgradienten wiedergibt. Dadurch ergeben sich charakteristische Spinaufspaltungen aller Zustände, welche einem Potentialgradienten ausgesetzt sind. Dazu gehören nicht nur Oberflächenzustände, sondern in Materialien mit anisotroper bzw. nicht-zentralsymmetrischer Einheitszelle auch Volumenzustände, wie es beispielsweise für BiTeI der Fall ist [31].

Die einfachste Folge einer solchen Spin-Bahn-Wechselwirkung für in einer Ebene lokalisierte Zustände (zwei dimensionales Elektronengas - kurz 2DEG) ist die Rashba-Aufspaltung [32, 33, 34, 35]. Diese hebt die energetische Entartung zweier Spinzustände dahingehend auf, dass diese eine linear in  $k_{||}$  ansteigende Energieseparation  $\Delta E = 2\alpha|k_{||}|$  aufweisen, wobei  $\alpha$  den von der Stärke des Potentialgradienten abhängigen Rashbaparameter bezeichnet. Die Energiedispersion eines vorher spinentarteten Zustands  $E(k_{||})$  verändert sich dann zu:

$$E_{\pm}(k_{||}) = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} k_{||}^2 \pm \alpha|k_{||}|. \quad (2.6)$$

Als direkte Folge dieser  $k_{||}$ -abhängigen Energieaufspaltung bleibt der Zustand an TRIMs weiterhin spinentartet. Abseits dieser Punkte richtet sich der Elektronenspin des Zustands so aus, dass er in der Zustandsebene und senkrecht zu  $k_{||}$  liegt. Das Ergebnis ist eine tangential an der Dispersion anliegende Spinstruktur, welche für  $E_+$  bzw.  $E_-$  eine unterschiedliche Helizität aufweist.

## 2.3 Topologische Isolatoren

Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung in das Feld der topologischen Isolatoren. Dabei wird sich auf die für diese experimentelle Dissertation relevanten Gebiete beschränkt. Für einen didaktischen Einstieg und umfassende und weiterführende Literatur wird auf [36] bzw. [37, 38] und die darin enthaltenen Literaturangaben verwiesen. Für einen theoretischen Zugang zu topologischen Isolatoren wird auf Fu et al. [5, 39] verwiesen.

Charakterisiert wird die Topologiekategorie von Isolatoren durch die sogenannte  $Z_2$  topologische Invariante [5]. Dadurch kann jeder Isolator klassifiziert werden, was eine direkte Unterscheidung in triviale und topologische Isolatoren ermöglicht. Diese etwas abstrakte Klassifizierung von Isolatoren ist notwendig, da sich die einzelnen Arten von Isolatoren in ihren physikalischen Eigenschaften enorm unterscheiden. Isolierende Materialien werden dann als triviale Isolatoren bezeichnet, wenn deren elektronische Struktur sich durch adiabatische Transformation in die eines atomaren Isolators überführen lässt, ohne dabei die Topologiekategorie zu wechseln [5]. Im Gegensatz dazu werden Materialien als topologische

Isolatoren bezeichnet, in welchen die Volumenbandlücke der elektronischen Struktur so beschaffen ist, dass eine solche Transformation bei gleichbleibender Energie nicht durchgeführt werden kann, ohne die globale Energielücke zu schließen. Als Konsequenz dieser Topologie der Volumenbandlücke ergeben sich an Grenzflächen zwischen trivialen Phasen und topologischen Isolatoren charakteristische elektronische Zustände. Diese überspannen die globale Energielücke und verbinden dadurch Leitungsband und Valenzband [40]. Diese Verbindung führt zu einem metallischen Charakter der lokalen elektronischen Zustände an der Phasengrenze. Das Materialinnere bleibt dabei weiterhin elektrisch isolierend. Da das Vakuum zur Klasse der trivialen Isolatoren gezählt werden kann, treten die beschriebenen Zustände auch an allen Oberflächen dieser Materialklasse auf. Daher bezeichnet man diese auch als topologische Oberflächenzustände.

Topologische Isolatoren wurden 2005 vorhergesagt [1] und 2007 erstmals durch König et al. experimentell nachgewiesen [2]. Im Gegensatz zu nicht-topologischen Oberflächenzuständen, wie man sie bspw. auf Edelmetallen wie Gold, Silber oder Kupfer findet [7], entstehen topologische Oberflächenzustände nicht als Konsequenz der Oberfläche selbst. Ihr Ursprung ist vielmehr der direkte Zusammenhang von Oberfläche und Volumen. Dabei resultiert die Existenz der metallisch leitenden Zustände an Phasengrenzflächen zu nicht-topologischen Phasen unmittelbar aus der Volumenbandstruktur des Materialinneren. Diese ist so beschaffen, dass die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung eine einzigartige Inversion von Volumenbändern nahe der Fermienergie hervorruft [5].

Interessanterweise ergibt sich als Konsequenz eine natürliche Robustheit dieser Oberflächenzustände. Schließlich müssen etwaige Einflüsse von Defekten oder Störatomen die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Volumenbandstruktur übertreffen, um diese dahingehend zu beeinflussen, dass die Topologie des Materials gestört wird. Somit sind topologische Oberflächenzustände robust gegenüber Defekten und nicht-magnetischen Adsorbaten an der Kristalloberfläche [6]. Das bedeutet, dass sie zwar durch gezielte Adsorption in spektralen Details wie Dispersion oder Bindungsenergie manipuliert werden können [24, 41, 42], ihre Existenz an sich jedoch durch die Volumenbandstruktur geschützt bleibt. Da magnetische Störstellen die Zeitinversionssymmetrie des Systems lokal aufheben stellen diese eine Besonderheit dar auf die topologische Isolatoren sensibel reagieren.

Als eine weitere Eigenschaft von topologischen Oberflächenzuständen kann die in ihnen unterdrückte direkte Rückstreuung genannt werden [43, 44]. Intrinsisch ist diese aufgrund der einzigartigen Zustandsdispersion verboten. Die wirkende Zeitinversion (vgl. Gl. 2.3) verhindert die direkte Rückstreuung ohne eine gleichzeitige durch den Streuprozess hervorgerufene Spinrotation. Streuprozesse an magnetischen Störstellen ermöglichen solche Spinrotationen, wodurch die direkte Rückstreuung an diesen weiterhin möglich bleibt.

Die charakteristisch invertierte, globale Energielücke ist weiterhin für die Namensgebung dieser Materialklasse verantwortlich. Es handelt sich bei einem idealen topologischen Isolator also um einen Volumenisolator, dessen Bandstruktur eine charakteristische Topologie mit invertierter Bandlücke an der Fermienergie aufweist. Es sei allerdings zu be-

achten, dass es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten starken topologischen Isolatoren nicht um Volumenisolatoren im Sinne einer großen Bandlücke ( $E_g \gg 4k_B T$ ) handelt, sondern vielmehr um Halbleiter ( $E_g \approx 300$  meV) derselben Topologiekategorie. Trotz des Halbleitercharakters der Volumenbandstruktur behält der Begriff der Fermienergie aufgrund der metallischen Oberflächenzustände für topologische Isolatoren seine Gültigkeit.

## Elektronische Signaturen

Die für topologische Oberflächenzustände typische Dispersion gleicht zwei Kegeln, welche mit den Spitzen zueinander aufeinanderstehen. Den Punkt, an welchem sich die Spitzen berühren, nennt man Dirac-Punkt. Allgemein werden dabei Punkte im reziproken Raum, an welchen sich zwei Zustände mit linearer gegengleicher Steigung treffen, als Dirac-Punkte bezeichnet. Der Name resultiert daraus, dass die Schrödinger-Gleichung zur Beschreibung der Zustände in unmittelbarer Nähe dieser Punkte der Dirac-Weyl-Gleichung für masselose Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen entspricht [45]. Diese charakteristische Dispersion weist, ähnlich der in Graphen [8, 9], ein pseudo-relativistisches Verhalten auf. Dieses führt zu einer linearen Energie-Impuls-Beziehung der Elektronen in der Nähe des Dirac-Punktes. Die Lage des Dirac-Punktes in der Bandlücke hängt dabei individuell von Systemdetails ab. Neben dem topologischen Oberflächenzustand können in weiteren projizierten Bandlücken auch triviale Oberflächenzustände existieren, welche durch starke Spin-Bahn-Wechselwirkung eine deutliche Rashbaaufspaltung zeigen. Wie auch diese weisen topologische Oberflächenzustände eine helikale Spinstruktur auf, jedoch ergeben sich enorme Auswirkungen auf die Physik dieser Zustände. So besitzt der Elektronenspin im Zustandskegel oberhalb bzw. unterhalb des Dirac-Punktes gegengleichen Drehsinn. Daraus ergeben sich charakteristische Spineigenschaften dieser Oberflächenzustände. Aufgrund der erhaltenen Zeitinversionssymmetrie (Gleichung 2.3) findet man für jeden Zustand  $E(k)$  einen Zustand bei  $E(-k)$  mit gegengleicher Spinausrichtung, welcher durch die kegelförmige Dispersion gleichzeitig die gegengleiche Gruppengeschwindigkeit ( $v_g = \frac{\delta E}{\delta k}$ ) aufweist. Dieser Zusammenhang ermöglicht es, einem entlang der Oberfläche propagierenden Elektron (Ladungstransport) direkt einen Spin (Spintransport) zuzuordnen. Die einzigartige Spinseparation weckt großes Interesse an der Materialklasse der topologischen Isolatoren (SFB 1143, SFB 1170, DFG-SPP 1666).

Für komplexere Systeme, wie es bspw. für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  der Fall ist, kann die Kegelform dahingehend deformiert werden, dass die zuvor isotrope Struktur die Symmetrie des Kristallgitters annimmt. Dabei führen Beiträge höherer Ordnung zu richtungsabhängigen Energiekorrekturen der Dispersion [46]. Zusätzlich beeinflussen diese auch die Spinpolarisation der Zustände, wodurch sich der Spinvektor aus der Ebene herausdrehen kann. Weiterhin liegt in topologischen Isolatoren eine komplexe, orbitalabhängige Spinstruktur vor. Die oben genannte helikale Spinstruktur der Zustandskegel ist als Summe der Helizitäten der einzelnen Wellenfunktionsanteile zu verstehen. Dabei unterscheiden sich die jeweiligen

Drehsinne der Elektronenspins der Wellenfunktionsanteile mit  $p_x$ -,  $p_y$ - bzw.  $p_z$ -Charakter [47, 48, 49]. Hinzu kommt, dass die Spintextur der einzelnen Wellenfunktionsanteile zusätzlich eine Lagenabhängigkeit dahingehend aufweisen kann, dass sich der Spindreh Sinn der Wellenfunktion der zum Vakuum hin terminierenden Atomlage gegengleich zu den tieferliegenden ausrichtet [50].

## 3 Methodik

Ein zentrales Element bei der experimentellen Erforschung der Auswirkungen von starker Spin-Bahn-Wechselwirkung ist die Messmethode. Da diese durch die gebrochene Rauminversionssymmetrie an Kristalloberflächen (wellenvektorabhängig) auftreten, ist eine grundlegende Voraussetzung aller Messmethoden die Oberflächensensitivität. Das folgende Kapitel stellt daher eine kurze Einführung der experimentellen Messmethoden dar, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kommen. Zuerst wird allgemein die Photoelektronenspektroskopie erklärt und ihre unterschiedlichen Anwendungsgebiete eingeführt. Anschließend wird auf den Aufbau der verwendeten Messanlagen eingegangen. Abschließend befasst sich dieses Kapitel kurz mit der Kristallpräparation und der Datenaufbereitung.

### 3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die elektronische Struktur von Festkörpern bildet die Basis vieler makroskopischer Eigenschaften. Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine spektroskopische Messmethode und ermöglicht die Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörperoberflächen. Dabei werden Elektronen durch den äußeren Fotoeffekt von Photonen aus dem zu untersuchenden Feststoff herausgelöst, woraufhin sie in einem Spektrometer in Bezug auf ihre kinetische Energie analysiert werden können. Für einen historischen Überblick wird auf [51, 52] verwiesen. Die PES bildet aufgrund ihrer Oberflächensensitivität und der sehr direkten Abbildung der elektronischen Struktur die zentrale Schlüsseltechnologie zur Identifikation von topologischen Isolatoren und stellt somit die wichtigste Messmethode dieser Arbeit dar.

#### 3.1.1 Chemische Analyse

Elektronen besetzen aufgrund ihres fermionischen Charakters für jedes Element individuelle Energieniveaus die sich in der Bindungsenergie unterscheiden. Dadurch besitzt jedes Element einen einzigartigen spektroskopischen Fingerabdruck, der zusätzliche Informationen über die chemische Umgebung beinhaltet. Die Photoelektronenspektroskopie mit hochenergetischer Röntgenstrahlung ist daher eine Messmethode für die Analyse von Materialzusammensetzungen (ESCA - engl. **E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis) [53, 54, 55]. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge zwischen zwei inelastischen Stößen  $\lambda$  (IMFP - engl. **I**nelastic **M**ean **F**ree **P**ath) von Elektronen im Festkörper ist diese Art der Festkörperspektroskopie sehr oberflächensensitiv [56]. Für die gemessene kinetische Energie der Photoelektronen ergibt sich folgende Beziehung:

$$E_{kin} = E_{photon} - \Phi - E_B, \quad (3.1)$$

wobei  $E_{kin}$  mit dem Spektrometer im Messprozess bestimmt wird.  $E_{photon}$  wird durch die Wahl der Energie der Photonen durch den Monochromator vorgegeben. Im Fall von polychromatischer Strahlung verwendet man den intensivitätsstärksten Beitrag der Lichtquelle (He  $I_\alpha$ , Al  $K_\alpha$ , Mg  $K_\alpha$  etc.).  $\Phi$  gibt die Austrittsarbeit des Analysators an. Bei Messungen ohne Monochromator entstehen allerdings Artefaktsatelliten durch Beiträge unterschiedlicher Anregungsenergien. Jedoch kommt es durch die Verwendung von Monochromatoren (beispielsweise bei Synchrotronstrahlung und je nach Polarisation der anregenden Strahlung und Messaufbau) zu Signalen höherer harmonischer Ordnungen der gewählten Energie. Die Informationstiefe des Photoemissionsexperiments kann durch zwei Effekte verändert werden. Zum einen ist der gemessene Emissionswinkel der Photoelektronen eine entscheidende Größe. Beträgt dieser beispielsweise  $60^\circ$ , so halbiert sich die effektive Tiefe, aus der Elektronen den Festkörper verlassen. Zum anderen spielt die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Medium eine Rolle, welche durch die Wahl der kinetischen Energie beeinflusst werden kann. Bei der Winkelvariation muss beachtet werden, dass es bei hohen Emissionswinkeln zu Beugungseffekten der Photoelektronen (engl. **X-ray Photoelectron Diffraction**) kommen kann, wobei bei der Energievariation eine Veränderung der Wirkungsquerschnitte und Matrixelemente beachtet werden muss.

Um zwei in der untersuchten Probe vorkommende Elementmengen  $N_x$  und  $N_y$  quantitativ zu vergleichen, müssen deren Messintensität  $I_{x,y}$ , die Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{x,y}(O, E)$  der jeweiligen Orbitale  $O$ , die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{x,y}(E)$  und die energieabhängige Transmissionsfunktion (nur im  $E_{pass} = const.$  Modus des Analysators) des Spektrometers  $T_{x,y}(E)$  hinzugezogen werden. Es ergibt sich:

$$\frac{N_x}{N_y} = \frac{I_x \sigma_y(O, E) \lambda_y(E) T_y(E)}{I_y \sigma_x(O, E) \lambda_x(E) T_x(E)}. \quad (3.2)$$

### 3.1.2 Winkelaufgelöste Photoemission

Im Allgemeinen wird der Photoemissionsprozess durch Fermis „goldene Regel“ beschrieben. Diese gibt die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit ( $\frac{d\omega}{dt}$ ) an, um von einem Ausgangszustand  $|\Psi_i\rangle$ , durch eine Wechselwirkung mit dem Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes  $\vec{A}$ , in einen Endzustand  $|\Psi_f\rangle$  anzuregen.

$$\frac{d\omega}{dt} \propto \left| \langle \Psi_f | \hat{H}_{int} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (3.3)$$

mit dem Hamiltonoperator der Wechselwirkung

$$\hat{H}_{int} = \frac{-e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (3.4)$$

mit der Elementarladung  $e$ , der effektiven Elektronenmasse  $m$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Die Delta-Funktion stellt dabei die Energieerhaltung des Prozesses sicher.

Durch die zusätzliche Messung des Austrittswinkels der Photoelektronen und dessen Umrechnung in den Kristallimpuls  $\vec{k}$  mit [57]

$$k_{||,x} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin}} \sin(\theta) \sin(\phi), \quad (3.5)$$

$$k_{||,y} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin}} \sin(\theta) \cos(\phi), \quad (3.6)$$

$$k_{\perp} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin} \cos^2(\theta) + V_0}, \quad (3.7)$$

ist es durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (engl. **A**ngle **R**esolved **P**hoto**E**lectron**S**pectroscopy - ARPES) möglich, die Spektralfunktion  $A(\vec{k}, E)$  der besetzten Zustände unterhalb  $E_F$  von Kristallen sehr direkt zu messen. Die Spektralfunktion  $A(\vec{k}, E)$  gibt an, wie ein System auf das plötzliche Fehlen eines einzelnen Elektrons reagiert, wobei das herausgelöste Elektron keine Informationen über das zurückgelassene System enthält (engl. sudden approximation).  $A(\vec{k}, E)$  kann durch den folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$A(\vec{k}, E) = -\frac{1}{\pi} \frac{Im\Sigma(\vec{k}, E)}{(E - \epsilon_{\vec{k}} - Re\Sigma(\vec{k}, E))^2 + Im\Sigma(\vec{k}, E)^2}. \quad (3.8)$$

Dabei ist  $\Sigma(\vec{k}, E)$  die komplexe Selbstenergie des mit dem Restsystem wechselwirkenden Photolochs. Deren Realteil  $Re\Sigma(\vec{k}, E)$  beschreibt eine Renormalisierung der Einteilchendispersion  $\epsilon_{\vec{k}}$ , wohingegen ihr Imaginärteil  $Im\Sigma(\vec{k}, E)$  eine Linienbreitenkorrektur zur Folge hat. Realteil und Imaginärteil der Selbstenergie stehen durch die Kramers-Kronig-Beziehung in Relation zueinander [58, 59]. Durch diesen Zugang zur elektronischen Struktur von Festkörpern repräsentiert die Photoelektronenspektroskopie eine der zentralen Untersuchungsmethoden für zukünftige Festkörperforschung. ARPES findet hauptsächlich Anwendung unter der Verwendung von niederenergetischer Strahlung ( $h\nu < 50$  eV) als Anregungsquelle. Diese ermöglicht bei gleichbleibendem, abgebildeten Winkelakzeptanzfenster des Analysators eine höhere Auflösung der Abbildung der parallelen Wellenvektoren  $k_{||}$  (vgl. Gleichung 3.5). Um die vollständige Spektralfunktion zu messen bedarf es einer Energievariation der Strahlungsquelle (vgl. Gleichung 3.7), da nur so in Abhängigkeit von  $k_{\perp}$  gemessen werden kann. Für diese ist es heutzutage notwendig, Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen durchzuführen.

### 3.1.3 Spindetektion von Photoelektronen

Zur Detektion von Photoelektronenspins wird im Allgemeinen ein spinabhängiges Streuexperiment durchgeführt. Anschließend wird von der detektierten Intensitätsasymmetrie der gestreuten Elektronen auf deren Polarisation  $P(E, \vec{k})$  geschlossen [60, 61]:

$$P(E, \vec{k}) = \frac{1}{S(\theta)} \frac{I_{\uparrow}(E, \vec{k}) - I_{\downarrow}(E, \vec{k})}{I_{\uparrow}(E, \vec{k}) + I_{\downarrow}(E, \vec{k})}. \quad (3.9)$$

Hierbei stellt  $I_{\uparrow,\downarrow}(E, \vec{k})$  die um den Messuntergrund korrigierte Elektronenintensität für eine Spinquantisierungsachse bei festgehaltener Messgeometrie dar. Um die reale Polarisation zu ermitteln, muss die gemessene Spinasymmetrie durch die für jeden Detektor spezifische Shermanfunktion  $S(\theta)$  normiert werden. Die Shermanfunktion ist dementsprechend ein Indikator der Effizienz des Streutargets und etwaiger apparativer Asymmetrien. Die Abhängigkeit der Shermanfunktion vom Streuwinkel hat in der Regel keinen weiteren Einfluss auf die Messung, da die Detektorgeometrie nur zu Justagezwecken verändert wird. Die Shermanfunktion ist meist ein experimentell ermittelter Parameter, der sich durch Kalibrationsmessungen an einem Elektronenstrahl bekannter Spinpolarisation ermitteln lässt. Experimentell ermittelte Shermanfunktionen liegen im Bereich von  $S \approx 0,3$ . Auf die unterschiedliche Physik hinter den verwendeten Streuprozessen wird im Folgenden kurz eingegangen.

## Mottstreuung

Mottstreuung wird der physikalische Prozess genannt, bei welchem Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen (z.B. Elektronen) an Teilchen ohne Spin (bspw. Atomkernen) streuen. Im Fall von Mott-Detektoren streuen die Photoelektronen bei hohen kinetischen Energien am Feldgradienten des Kernpotentials eines unmagnetischen schweren Streumaterials. Die Streuwahrscheinlichkeit ist proportional zur Kernladungszahl  $Z$  des Targetmaterials und der Energie des gestreuten Elektrons. Die Spinasymmetrie basiert weiterhin auf der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Der wirkende Spin-Bahn-Wechselwirkungsoperator ist in Gleichung 2.5 gegeben. Dabei unterscheidet sich der Impulsoperator  $\vec{p}$ , der in unterschiedliche Richtungen abgelenkten Elektronen. Im Fall eines spinpolarisierten Eingangsstrahls kommt es, durch den Feldgradienten des wechselwirkenden Kernpotentials, zu einer Streuasymmetrie der beteiligten Elektronen der jeweiligen Ausgangsstrahlen. Ein unpolarisierter Eingangsstrahl führt hingegen zu zwei spinpolarisierten Ausgangsstrahlen deren Intensität räumlich symmetrisch verteilt ist. Da für diese Art der Elektronenstreuung die Energie des Teilchens eine große Rolle spielt, werden in heutigen Mott-Detektoren Beschleunigungsspannungen von ca. 25 kV verwendet.

## Streuung an dünnen magnetischen Schichten

Eine weitere Art der Spindetektion basiert auf der Reflektion von Elektronen niedriger kinetischer Energie an einem dünnen magnetischen Film. Die zugrundeliegende Physik ist dabei eine Kombination der magnetischen Austauschspaltung im Streumaterial mit Elektronenbeugung niederenergetischer Elektronen (engl. **L**ow **E**nergy **E**lectron

Diffraction) [62]. Ist die Energie der Elektronen so gewählt, dass keine Beugungsreflexe höherer Ordnungen auftreten, bleibt für eintreffende Elektronen nur die elastische Spekularreflektion oder die Absorption. Dabei kann allerdings ein Elektron vom Streumaterial nur dann absorbiert werden, wenn in der elektronischen Struktur des Streukristalls bei dieser Energie und entsprechendem Wellenvektor freie Zustände vorhanden sind. Die Reflektion von Elektronen ist immer dann stark erhöht, wenn die Energie der Eingangselektronen so gewählt wird, dass diese in einer Bandlücke des Streumaterials liegt. In ferromagnetischen Materialien bilden sich zwei gleiche elektronische Strukturen aus, die relativ zueinander energetisch verschoben sind. Diese unterscheiden sich durch die Ausrichtung der magnetischen Momente der Elektronen parallel (Majorität) und antiparallel (Minorität) zu einer externen Magnetisierungsrichtung. Es folgt, dass an magnetischen Materialien die Reflektion von niederenergetischen Elektronen spinabhängig ist. Diesen Effekt macht man sich im sogenannten Sp-VLEED (engl. **S**pin resolved **V**ery **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) zunutze [63]. Dabei ist es zudem noch von praktischer Bedeutung, dass das Streuziel aus einem dünnen Film ferromagnetischen Materials besteht, um Streufelder zu vermeiden. Um Zugang zu unterschiedlichen Komponenten des Polarisationsvektors der Photoelektronenspins zu erhalten, reicht es, das Streuziel entlang der verschiedenen Raumrichtungen zu magnetisieren. Weiterhin ist zu beachten, dass aufgrund der niedrigen Elektronenenergien etwaige Adsorbate auf der Streuzieloberfläche eine große Rolle für das spätere Messsignal spielen [64].

### 3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen

Zur Bestimmung der geometrischen Struktur der Kristalle wurden Beugungsexperimente mit niederenergetischen Elektronen (engl. **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction - LEED) durchgeführt [65]. Diese wurden zur Probenjustage und der Überprüfung langreichweitiger Ordnung der Probenoberflächen eingesetzt. Die dabei gemessene Intensitätsverteilung der gebeugten Elektronen enthält Informationen über die Ausrichtung und Symmetrien des reziproken Gitters des untersuchten Kristalls.

Die auf die Probenoberfläche beschleunigten Elektronen (ca. 10 – 180 eV) werden an den Gitterebenen des Kristalls elastisch gestreut. Die auslaufenden Elektronenwellen interferieren miteinander, wobei der Streuvektor  $\Delta\vec{K} = \vec{K}_{aus} - \vec{K}_{ein}$  als Differenz von einlaufendem ( $\vec{K}_{ein}$ ) und auslaufendem Wellenvektor ( $\vec{K}_{aus}$ ) geschrieben werden kann. Als Bedingung konstruktiver Interferenz muss dieser genau einem reziproken Gittervektor  $\vec{G} = \Delta\vec{K}$  entsprechen (Laue Bedingung [66]). Die Elektronenstrahlen konstruktiver Interferenz erzeugen auf einem Fluoreszenzschirm sichtbare Reflexe, wodurch ein Beugungsmuster entsteht. Dieses stellt eine direkte Abbildung der reziproken Gitterstruktur der Kristalloberfläche dar. Neben dieser Basisanwendung von niederenergetischen Elektronenbeugungsexperimenten ermöglichen systematische Analysen von Intensität und Reflexprofil des Beugungsmusters weitergehende Informationen über die Beschaffenheit der Probenoberfläche wie beispielsweise Terrassengrößen [67].

### 3.3 Experimenteller Aufbau

Resultierend aus der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper ist die Photoelektronenspektroskopie eine oberflächensensitive Messmethode. Verlässliche Informationen über Bandstruktur und Probenbeschaffenheit erhält man daher nur von mikroskopisch sauberen Oberflächen. Um diese zu präparieren und weiterhin frei von Störadsorbaten zu halten, ist es von großer Bedeutung, Photoemissionsexperimente unter **UltraHochVakuum** (UHV) Bedingungen durchzuführen. Im folgenden Kapitel wird die experimentelle Laboranlage in Würzburg sowie die verwendeten UHV-Anlagen an Synchrotronstrahlungsquellen beschrieben, an denen die gezeigten und diskutierten Datensätze entstanden sind.

#### 3.3.1 Ultrahochvakuumlabor in Würzburg

Die im Spektroskopielabor der experimentellen Physik 7 unter der Leitung von Prof. Reinert an der Universität Würzburg aufgenommenen Daten entstanden aus technischen Gründen ausschließlich an einer der verfügbaren UHV-Anlagen. Daher beschränkt sich die folgende Anlagenbeschreibung auf die verwendete UHV-Apparatur.

Die UHV-Anlage unterteilt sich in drei (zeitweise vier) voneinander durch Ventile getrennte Bereiche:

1. die Analysekammer (AK)
2. die Präparationskammer (PK1)
3. eine zweite Präparationskammer (PK2) (nur zeitweise)
4. die Schleusenkammer (ES).

Der Transport des zu untersuchenden Kristalls von einer Kammer in eine der angrenzenden Kammern ist dabei durch Transferstangen gewährleistet. Die Analysekammer weist einen Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar auf. An dieser befinden sich das verwendete Elektronenspektrometer der Firma Scienta vom Typ SES200, eine monochromatisierte Helium Gasentladungslampe der Firma Gammadata vom Typ VUV 5050 und eine unmonochromatisierte Quelle für Röntgenstrahlen der Firma Specs vom Typ XRC 1000. Beide Strahlungsquellen sind so angebaut, dass ein Lichteinfallswinkel von  $45^\circ$  relativ zur Probenoberfläche realisiert ist. Der Elektronenanalysator weist bei den verwendeten Einstellungen ein Auflösungsvermögen von  $\Delta E(E_{pass} = 5 \text{ eV}) \approx 5 \text{ meV}$  und eine Winkelauflösung von  $\Delta\theta \approx 0.3^\circ$  auf. Weiterhin enthält sie einen Probenaufnehmer am Ende eines Durchflusskryostaten für flüssiges Helium (LHe), welcher mittels eines sogenannten Positionsmanipulators vor dem Analysator ausgerichtet werden kann. Dieser Manipulator setzt sich aus einer Drehdurchführung mit Drehachse parallel zum Analysatoreintrittspalt, einem X-Y-Tisch für vertikale und horizontale (senkrecht der Analysatoreintritts-

spaltachse) Positionsoptimierung und einer Lineardurchführung (parallel der Analysetoreintrittsspaltachse) zusammen. Dieser Aufbau erlaubt es, die Probenposition durch Mikrometerschrauben entlang der genannten Freiheitsgerade anzupassen. Weiterhin verfügt die Analysechamber über eine Diamantfeile, welche sich am Ende eines sogenannten Wobble-Sticks befindet.

Die an die Analysechamber angeschlossene Präparationschamber (PK1) dient der Reinigung, Lagerung und Bedampfung von Probenoberflächen. Sie weist einen Basisdruck von ca.  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar auf. Die Probenreinigung im UHV besteht aus zwei Prozessen. Zuerst werden  $\text{Ar}^+$ -Ionen auf die Probenoberfläche beschleunigt um Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wird die Probenoberfläche, zur Wiederherstellung der langreichweitigen Ordnung oberflächennaher Atome, erhitzt. Der Erfolg der Reinigung der Oberflächen kann durch eine LEED-Apparatur der Firma Specs vom Typ „ErLEED Digital“ überprüft werden. Weiterhin dient die LEED-Apparatur der Bestimmung der Probengeometrie. Zum Erhitzen der Proben stehen, je nach Kristall und Anwendung, zwei Möglichkeiten zur Auswahl. Einerseits steht ein temperaturgesteuerter Heizstand zur Verfügung, an welchen durch Kontaktwärme von einem stromdurchflossenen Draht Wärme abgegeben wird. Diese Art der Heizung ermöglicht eine kontrollierte Temperaturregelung der Probe im Bereich  $T \leq 600$  °C. Andererseits besteht die Möglichkeit der Probenerhitzung im Temperaturbereich von ca.  $T = 500 - 1500$  °C, durch Beschuss der Kristallunterseite (bzw. des Probenhalters) mit Elektronen. Zusätzlich stehen ein Quadrupolmassenspektrometer vom Typ QME 200 der Firma Balzers zur Restgasanalyse, ein Anschluss für Laborgase (bspw.  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Xe}$ ) und wechselnde Verdampferquellen (bspw.  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ce}$ ) der Firmen Focus und Tectra an dieser Kammer zur Verfügung.

Zeitweise war eine zweite Präparationschamber PK2 mit einem Basisdruck von ca.  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar mit der PK1-Kammer verbunden. Diese wurde verwendet um organische Moleküle und Alkalimetalle auf die Probenoberflächen zu dampfen. Für die Caesium-Adsorption wurde in der Kammer PK2 eine mit Direktstrom betriebene Verdampferquelle der Firma SAES Getters eingesetzt. Die Schleusenkammer stellt das Verbindungsglied von UHV und Normaldruck dar. Sie besteht aus einem kleinen Volumen, welches schnell abgepumpt werden kann. Beispielsweise wird sie immer dann separat von allen anderen Kammern belüftet, wenn ein neuer Kristall in die UHV-Kammern eingeschleust werden soll. Darüber hinaus wird sie als Puffervolumen genutzt, um Gasleitungen (bspw.  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ) abzupumpen und diese so vor ihrer Verwendung zu reinigen.

Allen beschriebenen Kammern ist gemein, dass sie mit je einer Heißkathodendruckmessung vom Typ Bayard-Alpert und je einer Turbomolekularpumpe ausgestattet sind. Deren Vordruck wird jeweils durch die Kombination einer weiteren Turbomolekularpumpe und einer Membranpumpe erreicht. Zusätzlich befinden sich drei Turbomolekularpumpen mit Vordrucksystem an der He-Gasentladungslampe bzw. am He-Monochromator.

### 3.3.2 Synchrotronstrahlungsquellen

#### Deutsches Elektronen Synchrotron in Hamburg

Die verwendete Photoelektronenspektroskopieanlage ASPHERE III (engl. **A**ngular **S**pectrometer for **P**hotoelectrons with **H**igh **E**nergy **R**esolution) am DESY (**D**eutsches **E**lektronen **S**ynchrotron) in Hamburg bietet die Möglichkeit der Datenaufnahme bei gleichzeitiger Bedampfung der Probenoberfläche. Die parallel mit der Bedampfung durchgeführten Messungen werden durch einen Scienta R4000 Halbkugelanalysator mit speziell verlängerter Fokallänge ermöglicht. Der Elektronenanalysator ist mit Mott-Detektoren ausgestattet, welche die Analyse des vollständigen dreidimensionalen Photoelektronenspinvektors ermöglichen. Ein, an einem mit flüssigem Helium betriebenen Kryostat angeschlossener, Probenmanipulator mit sechs Freiheitsgraden (3 Translation, 3 Rotation) ermöglicht weiterhin die Untersuchung von Temperaturabhängigkeiten bzw. das Aufdampfen bei variabler Temperatur ( $T = 30 - 400$  K). Eine weitere Besonderheit bietet die spezielle, rotierbare Hauptkammer. Diese erlaubt Messungen entlang unterschiedlicher Austrittswinkel der Elektronen bei festgehaltener Synchrotronstrahlungs- bzw. Probengeometrie. Eine MBS Scientific T-1 Helium Gasentladungslampe mit Monochromator ermöglicht Photoemissionsmessungen außerhalb von Synchrotronstrahlzeiten. Die Analysechamber der ASPHERE III Anlage verfügt zusätzlich über eine LEED-Apparatur und diverse Verdampferquellen (bspw. Fe, Ni, Rb).

Undulator und Monochromator der Experimentierstation P04 des PETRA III Speicherrings (engl. **P**ositron-**E**lectron **T**andem **R**ing **A**ccelerator) sind auf Photonenenergien im Bereich von  $h\nu = 200 - 3000$  eV bei variabel wählbarer Polarisation ausgelegt. Die hohe Energieauflösung der Strahlung  $\frac{\Delta E}{E} = 10000$  ermöglicht Photoelektronenspektroskopiemessungen von Valenzbändern sowie Volumenzuständen im XUV Bereich (engl. **eX**treme **U**ltra **V**iolet). Zusätzlich kann zwischen links- und rechtszirkular polarisierter Strahlung gewählt werden (ein Upgrade für lineare Polarisation ist in Planung).

Wie auch die Laboranlage in Würzburg ist die gesamte UHV-Anlage modular durch einzelne voneinander durch Ventile getrennte Kammern aufgebaut. Da diese im Rahmen dieser Arbeit keine nennenswerte Anwendung fanden, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet.

#### Zentrum für Synchrotronstrahlung, Universität Hiroshima, Japan

Das Zentrum für Synchrotronstrahlung der Universität Hiroshima (engl. Hiroshima synchrotron radiation center) verfügt über 14 Experimentierstationen (engl. **B**eam **L**ine, BL) für experimentelle Forschungszwecke. Die Experimentierstationen BL-9A und BL-9B teilen sich denselben Undulator. Dieser bietet die Möglichkeit der linear polarisierten Strahlung in der Vertikalebene und in der Horizontalebene. Der prinzipielle Aufbau der beiden Messapparaturen der Experimentierstation BL-9 ist identisch. Beide Anlagen verfügen über je einen Scienta R4000 Halbkugelanalysator und einen Probenmanipulator mit fünf

Bewegungsfreiheitsgraden (drei Translationsfreiheitsgrade und zwei Rotationsfreiheitsgrade). Die Probenpositionsmanipulatoren sind jeweils mit einem LHe-Kryostat verbunden und erreichen Probentemperaturen von bis zu  $T \approx 8$  K. Weiterhin sind beide Anlagen mit LEED-Apparaturen, Schleusenkammern und Präparationskammern zur Reinigung und Bedampfung von Probenoberflächen ausgestattet. Die unterschiedlichen Spezifikationen der Anlagen zeigen sich im Anwendungsbereich.

Experimentierstation BL-9A ist auf höchstauflösende, winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie ausgelegt. Dafür steht ein Energiebereich der niederenergetischen Strahlung von  $h\nu = 4 - 40$  eV zur Verfügung. Experimentierstation BL-9B, welche auch unter dem Namen ESPRESSO (engl. **E**fficient **SP**in **RE**solved **S**pectro**S**cropy **O**bservation) [68] bekannt ist, ist im Gegensatz zu BL-9A hauptsächlich darauf ausgelegt Photoelektronen spinaufgelöst zu messen. Dabei kommt eine Kombination aus zwei orthogonal zueinander ausgerichteten dünnen magnetischen Filmen als Elektronenstreuer zum Einsatz. Diese ermöglichen die Detektion der drei Raumkomponenten des Spinvektors der Photoelektronen mit hoher Energie- bzw. Winkelauflösung ( $\Delta E = 7.5$  meV und  $\Delta\theta = \pm 0.18^\circ$ ). Es stehen Anregungsenergien von ca.  $h\nu = 14 - 100$  eV zur Verfügung.

### 3.4 Kristallstruktur und Präparation

Die topologischen Isolatoren  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sind aus aufeinanderliegenden dünnen Schichten aufgebaut, welche durch Van-der-Waals Lücken voneinander separiert sind. Diese zueinander schwach gebundenen Schichten bestehen jeweils aus fünf atomaren Lagen. Daher werden sie auch Quintupellagen genannt. Die Quintupellagen werden wiederum aus sich abwechselnden unterschiedlichen Elementatomen gebildet. Dabei bilden die Elemente der sechsten Hauptgruppe (Chalkogene: bspw. Te, Se) die äußeren sowie die mittlere atomare Lage, wohingegen die Elemente der fünften Hauptgruppe (Pniktide: bspw. Bi, Sb) die zweite sowie die vierte Lage bilden. Die atomaren Lagen bilden eine ABC-Stapelfolge. Das bedeutet, dass jede dritte atomare Lage deckungsgleich angeordnet ist. Abbildung 3.1 zeigt dazu die Gitterstruktur aus drei unterschiedlichen Perspektiven. Die rhomboedrische Einheitszelle von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit der Seitenlänge  $a_0 = 10,47 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 24^\circ 10'$  ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ :  $a_0 = 9,84 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 24^\circ 16'$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ :  $a_0 = 10,43 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 23^\circ 31'$ ) [69] übersetzt sich zu einer Brillouinzone, die der eines fcc-Gitters (engl. face centered cubic - flächenzentriert kubisch) gleicht [66, 70]. Die resultierende zweidimensionale Oberflächenbrillouinzone besitzt sechsfache Rotationssymmetrie, wohingegen die Brillouinzone des Volumens nur eine dreizählige Rotationssymmetrie aufweist. Dadurch ergibt sich, dass nur eine der beiden Hochsymmetrierichtungen der Oberflächenbrillouinzone eine Spiegelachse bildet ( $\overline{\Gamma\text{M}}$ ). Gleichzeitig resultiert, dass nur die  $\overline{\text{M}}$ -Punkte der Oberflächenbrillouinzone durch die Projektion von Hochsymmetriepunkten der Volumenbrillouinzone entstehen, wohingegen die  $\overline{\text{K}}$ -Punkte keinen Hochsymmetriepunkten der Volumenbrillouinzone zugeordnet werden können.

Die untersuchten topologischen Isolatoren waren intrinsisch stark dotiert. Die dadurch ausbleibenden Aufladungseffekte stellen für den Messprozess eine Vereinfachung dar. Im Fall der untersuchten intrinsisch n-dotierten  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$  Oberfläche befindet sich der Dirac-Punkt des topologischen Oberflächenzustands unterhalb der Fermi-Energie. Im Gegensatz dazu liegt er für die intrinsisch p-dotierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Kristalle oberhalb der Fermi-Energie und damit außerhalb des mit ARPES erreichbaren Messbereichs. Weiterhin zeigen die untersuchten Kristalle zeitabhängige Dotierungseffekte der Bandstruktur, welche auf Alterungsprozesse durch Störstellenbildung bzw. Restgasadsorption zurückzuführen sind.

Die Kristallstruktur des Rashbasystems Bismut-Tellurid-Iodid ( $\text{BiTeI}$ ) wird ebenfalls aus einzelnen Schichten gebildet (gezeigt in Abb. 3.2). Im Gegensatz zu den beschriebenen Quintupellagen sind die untersuchten  $\text{BiTeI}$ -Kristalle aus sogenannten Tripellagen aufgebaut. Die zugrundeliegenden Gitterstrukturparameter des hexagonalen Gitters werden mit  $\tilde{a}_0 = (4.31 \pm 0.03) \text{ \AA}$  und  $\tilde{c}_0 = (6.83 \pm 0.02) \text{ \AA}$  angegeben [72, 73]. Jede Tripellage besteht wiederum aus je einer atomaren Lage der drei vorkommenden Elemente, wodurch sich eine Inversionsasymmetrie der dreiatomigen Einheitszelle ergibt. Dies hat zur Folge, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung die Spinentartung aller dispergierender Bänder aufhebt [74]. Die aufeinandergestapelten Tripellagen sind ebenfalls nur durch Van-der-Waals-Kräfte aneinander gebunden. Da die chemische Bindung zwischen Tellur und Iod die schwächste

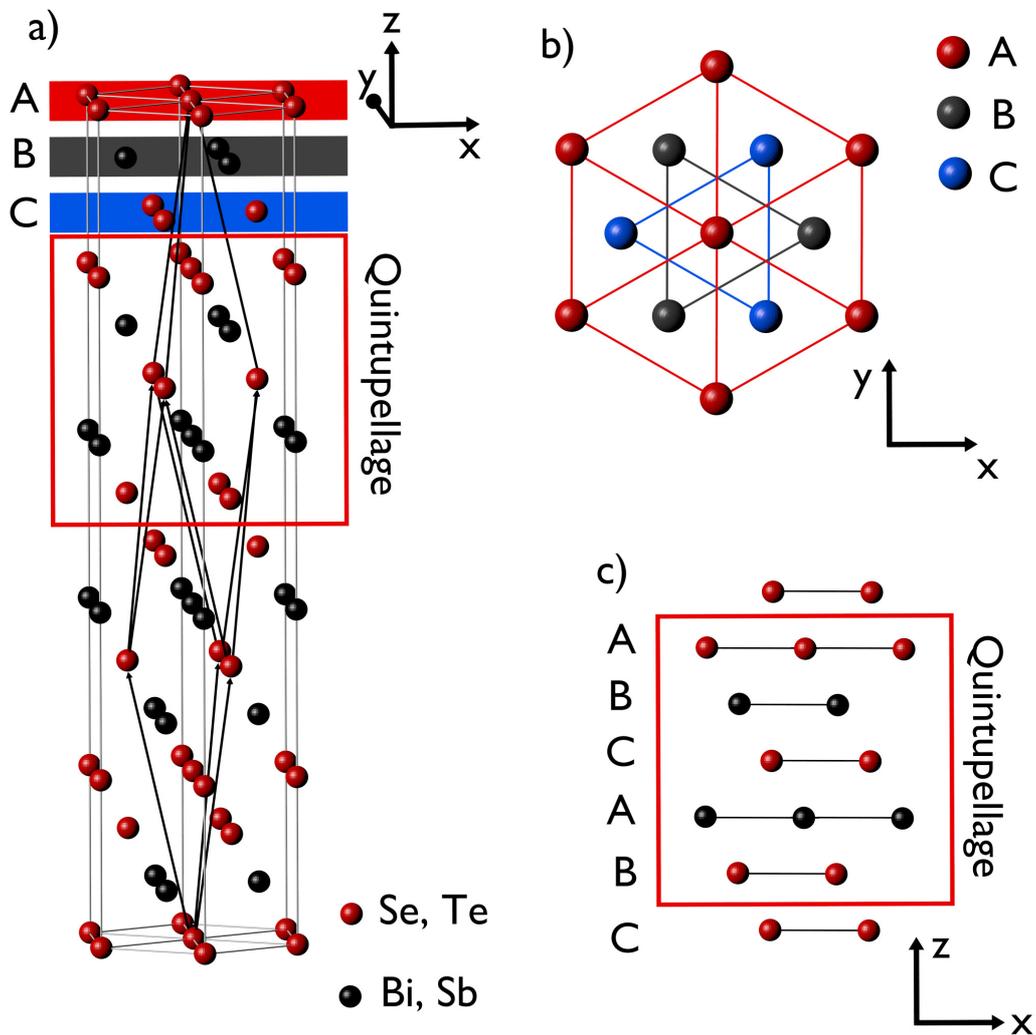


Abbildung 3.1: Realraumgitter der verwendeten topologischen Isolatoren (bspw.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ). a) Orthografische Projektion des Kristallgitters mit Einheitsvektoren (schwarze Pfeile). Schwarze (rote) Kugeln symbolisieren atomare Positionen der Elemente der fünften (sechsten) Hauptgruppe. Die farbige unterlegte Ebenen markieren die in b) gezeigten Atompositionen. b) Atomare Anordnung der Kristallstruktur in der Draufsicht entlang der z-Achse. c) Seitenansicht der Kristallstruktur entlang der y-Achse (Legende siehe a)). Rote Rechtecke umranden jeweils eine Quintupellage. Grafik übernommen aus Zhang et al. [71].

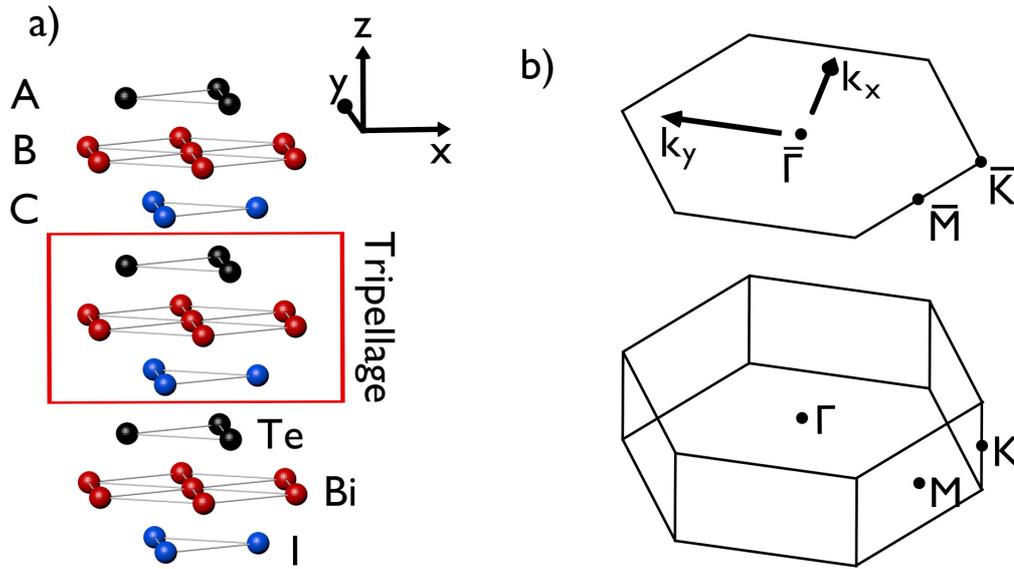


Abbildung 3.2: Realraumgitter eines BiTeI-Kristalls. a) Orthografische Projektion des Kristallgitters mit Stapelfolge und Markierung der Tripellage. b) Hexagonale Brillouinzone und deren Projektion in die Oberfläche. Grafik adaptiert aus Ishizaka et al. [31].

der drei ist, werden die Spaltebenen durch Iod bzw. Tellur gebildet. Bismut bildet dabei die zentrale Atomlage innerhalb der Tripellagen, wodurch sich je nach Stapelfolge zwei mögliche terminierende Lagen ergeben. Tellur- bzw. Iod-terminierte Bereiche bilden unterschiedliche, charakteristische Oberflächenzustände aus [75]. Diese können durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie direkt detektiert werden, was es ermöglicht, die oberste Lage zu identifizieren und Rückschlüsse auf die Orientierung der Kristalle zu ziehen. Auch in BiTeI findet man die oben beschriebene ABC-Stapelfolge der drei Kristallelemente wieder (vgl. Abb. 3.2 a). Abbildung 3.2 b) zeigt die Brillouinzone des Volumens bzw. deren Projektion in die (0001)-Oberfläche von BiTeI. Auch für BiTeI lässt sich eine sechszählige Symmetrie der Oberflächenbrillouinzone beobachten. Jedoch ist auch im Fall von BiTeI aufgrund der ABC-Stapelfolge (vgl. Abb. 3.1 b) nur die Ebene entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Hochsymmetrierichtung eine Spiegelebene.

Bei den verwendeten Kristallen handelt es sich um gemischtterminierte Kristalle. Dies führt dazu, dass die durchgeführten Photoemissionsmessungen Signaturen beider Terminierungen beinhalten (vgl. [76]). Die Spaltungen wurden bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt, um etwaige Abhängigkeiten von Temperatur oder Spalttechnik auszuschließen. Dabei stellte sich heraus, dass sich im Valenzband keine Einflüsse der Spalttechnik bzw. Spalttemperatur feststellen ließen.

Durch die Ablösung der oberen Schichten von den darunterliegenden entstehen im Idealfall atomar saubere Spaltflächen. Für die Ablösung dieser Schichten kamen zwei

Techniken zum Einsatz. Die Abblättertechnik, bei welcher ein Streifen Klebeband auf die Probenoberfläche geklebt wurde, hat sich als vorteilhaft erwiesen. Durch Abziehen des Klebestreifens innerhalb der UHV-Kammer wurde eine dünne Lage des Schichtkristalls, durch Aufbrechen der Van-der-Waals-Bindungen der Schichten untereinander, abgespalten und eine saubere tieferliegende Lage freigelegt. Die zweite etwas kompliziertere Methode unterscheidet sich im Aufbau. Bei ihr wurde ein starrer Stempel auf die Probenoberfläche geklebt und im UHV mit samt der beklebten Schicht heruntergebrochen, um saubere Schichten freizulegen. Die Kristalle selbst wurden entweder durch einen zwei-komponentigen Silber-Epoxidharz-Kleber auf dem Probenhalter festgeklebt oder durch eine spezielle Schraub- bzw. Klemmvorrichtung an diesem befestigt.

### 3.5 Datenanalyse und Darstellung

Die gemessenen Photoemissionsdatensätze  $I(E_{kin}, \theta)$  wurden vor der Auswertung von etwaigen Messartefakten bereinigt (vgl. Kapitel 3.1 und [77]). Die quantitative Auswertung der Datensätze wurde mittels Schnitten konstanter Energie (engl. **M**omentum **D**istribution **C**urve - MDC) bzw. konstantem, parallelem Wellenvektor (engl. **E**nergy **D**istribution **C**urve - EDC) durchgeführt. Diese Art der Auswertung ist unumgänglich, da für quantitative Detailanalysen der Photoemissionsuntergrund berücksichtigt werden muss.

Die Farbskalen der gezeigten Farbdarstellungen  $I(E_B, k_{||})$  wurden aufgrund der subjektiven Farbwahrnehmung so gewählt, dass ein möglichst intuitiver Zugang zu den Daten ermöglicht und relevante Strukturen deutlicher hervorgehoben werden. Um kontrastschwache Signaturen der Datensätze hervorzuheben, wird in manchen Fällen die zweite Ableitung (Krümmung) der gemessenen Intensitäten als Darstellung verwendet. Hierzu wird der Datensatz  $f$  (unter der Annahme kontinuierlicher Randbedingungen) mit der zweiten Ableitung eines zweidimensionalen Gaußprofils  $g''$  gefaltet:

$$F((f'') * g) = (2\pi)^{\frac{n}{2}} F(f) \cdot F(g''). \quad (3.10)$$

$F(f)$  stellt die Fouriertransformierte der Funktion  $f$  dar. Diese Methode der Bildung der zweiten Ableitung impliziert eine Verschlechterung der Auflösung der Datensätze. Weiterhin kann diese noch durch Division der ersten Ableitung erweitert werden [78]:

$$C(x) \propto \frac{f''(x)}{(c_0 + f'(x)^2)^{\frac{3}{2}}}. \quad (3.11)$$

Die resultierende Signalform ( $C(x)$ ) hängt dadurch von der willkürlichen Konstante  $c_0$  ab. Wird diese groß gewählt ( $c_0 \rightarrow \infty$ ), erhält man als Ergebnis die Form der zweiten Ableitung ( $C(x) \rightarrow f''(x)$ ). Wird  $c_0 \rightarrow 0$  gewählt, so ist in den Datensätzen näherungsweise nur der Verlauf der Signalmaxima zu sehen. Es sei angemerkt, dass diese Verfahren nur zur Verbesserung der visuellen Darstellung der Datensätze eingesetzt wurden und kei-

ne Anwendung bei quantitativen Auswertungen fanden. In vielen Fällen sind gestrichelte Führungslinien in die präsentierten Datensätze eingezeichnet. Diese dienen ausschließlich der Verdeutlichung des Verlaufs von intensitäts- bzw. kontrastschwachen Signaturen.

## 4 Kopplung von Oberfläche und Volumen

Der Inhalt des folgenden Kapitels befasst sich mit elektronischen Signaturen der Valenzbänder topologischer Isolatoren. Dabei werden insbesondere die auftretenden Oberflächenzustände analysiert. Nach einer kurzen Einleitung wird im ersten Teil durch gezielte Variation der Energie der anregenden Strahlung der Charakter der Wellenfunktion des topologischen Oberflächenzustands der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche sowie dessen Wechselwirkung mit anderen Zuständen untersucht. Die beobachteten Merkmale werden durch Photoemissionsrechnungen erklärt und schließlich mit Messungen an Oberflächen anderer topologischer Isolatoren verglichen. Im zweiten Teil wird ein nicht-topologischer Oberflächenzustand der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche charakterisiert, welcher eine Spin-Bahnaufspaltung vom Typ Rashba aufweist.

### 4.1 Valenzbandstruktur des topologischen Isolators $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Antimontellurid ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) wurde zusammen mit den beiden Bismutverbindungen  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  als topologischer Isolator identifiziert [71, 79] und auf seine elektronischen Eigenschaften hin untersucht [24, 80, 81, 82].  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - bzw.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Kristalle sind typischerweise intrinsisch n-dotiert. Im Gegensatz dazu weist Antimontellurid eine intrinsische p-Dotierung auf. In beiden Fällen führt die Dotierung zu freien Valenzzuständen an der Fermienergie, welche Volumenleitung ermöglichen [83]. Jedoch hat die p-Dotierung zur Folge, dass sich der Dirac-Punkt des topologischen Oberflächenzustands der (0001)-Oberfläche oberhalb der Fermienergie  $E_F$  befindet und damit im unbesetzten Bereich der Bandstruktur. Bevor sich dieses Kapitel mit den auftretenden Oberflächenzuständen befasst, wird im Folgenden zuerst auf die Valenzbandstruktur der Volumenbänder eingegangen. Dabei geht es um Dispersion und Anordnung der Bänder sowie um Lage und Charakter der auftretenden Energielücken.

In Abbildung 4.1(a) ist dazu eine Farbdarstellung einer winkelaufgelösten Photoemissionsmessung der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche ( $h\nu = 12$  eV) gezeigt. Die gemessenen Wellenvektoren liegen entlang der  $\overline{\Gamma\text{K}}$ -Hochsymmetrierichtung der Oberflächenbrillouinzone. Abbildung 4.1(b) zeigt vergleichend dazu die simulierte, auf die Messrichtung projizierte Bandstruktur der Volumenzustände. Hierbei kennzeichnen schwarze Flächen besetzte Zustände, wohingegen Bandlücken durch die dazwischenliegenden weißen Bereiche dargestellt sind. Die M-förmige mit BVB1 (engl. **B**ulk **V**alence **B**and) beschriftete Signatur stellt das Valenzband höchster Energie dar und bildet die untere Begrenzung der globalen Energielücke. Das V-förmige Valenzband BVB2 schließt, zusammen mit BVB1, eine weitere lokale Energielücke um den  $\overline{\Gamma}$ -Punkt ein. Das mit BVB3 beschriftete Valenzband schließt zusammen mit BVB2 eine kleinere Energielücke bei Wellenvektoren von ca.  $\pm 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  ein. Diese schließt im berechneten Datensatz sogar den  $\overline{\Gamma}$ -Punkt ein.

Durch die Photoemissionsmessungen werden Oberflächenzustände identifiziert, die in

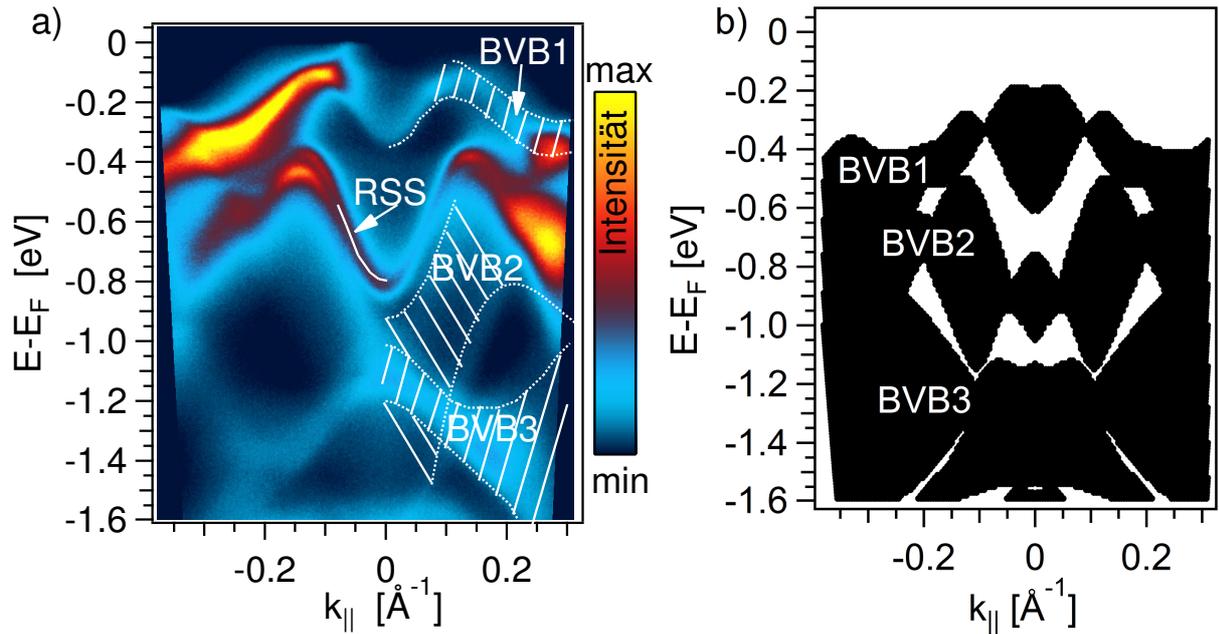


Abbildung 4.1: Übersichtsdatensatz ( $h\nu = 12$  eV) des Valenzbandes (a) und Projektion der Volumenbandstruktur (b) der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$  Oberfläche entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  Richtung der Oberflächenbrillouinzone. Schraffierte Flächen für  $k_{\parallel} > 0$  in (a) markieren Volumenbänder (BVB 1-3), die weiße Linie hebt einen Spin-Bahn-aufgespaltenen Oberflächenzustand (RSS) hervor. Schwarze (weiße) Bereiche in (b) symbolisieren Volumenzustände (Energie-lücken). Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [23].

der Simulation der Volumenbandstruktur nicht enthalten sind. Die globale Energielücke an der Fermienergie enthält, aufgrund der charakteristischen Topologie der Materialklasse, den topologischen Oberflächenzustand. Dieser ist allerdings nur schwach in Abb. 4.1(a) bei negativem Wellenvektor an der Fermienergie zu erkennen. Er überspannt die Bandlücke und verbindet das Valenzband mit einem oberhalb der Fermienergie liegenden unbesetzten Leitungsband. Weiterhin kann in der zwischen BVB1 und BVB2 liegenden Energielücke die Existenz eines Oberflächenzustands (RSS) mit einer Bindungsenergie von ca. 800 meV bestätigt werden. Wie sich später herausstellen wird, weist dieser in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes eine Rashba-artige Energieaufspaltung aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkung auf (engl. **R**ashba type **S**urface **S**tate - RSS). In Kapitel 4.2 wird auf die Charakteristika dieses tieferliegenden Oberflächenzustandes genauer eingegangen. Die sich zwischen BVB2 und BVB3 befindende Energielücke beinhaltet keinen Oberflächenzustand und ist damit für die weiteren Betrachtungen nicht von Bedeutung.

## 4.2 Die Kopplung des topologischen Oberflächenzustands an Valenzbandstrukturen in $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Ausgehend von der vorgestellten Valenzbandstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$  beschäftigt sich der folgende Abschnitt mit dem topologischen Oberflächenzustand. Zuerst werden dazu hochauflösende Messungen vorgestellt, Besonderheiten aufgezeigt und die daraus resultierenden Eigenschaften diskutiert. Die aus der Analyse der Daten ersichtlichen Ergebnisse bringen in Kombination mit Photoemissionsrechnungen neue Erkenntnisse über die Kopplung von Oberfläche und Volumen und deren Wechselwirkungsmechanismen. Insbesondere werden hierbei charakteristische spektrale Signaturen beobachtet, wie bspw. ein Abknicken der Dispersion oder eine abrupte Intensitätsänderung im Zustandsverlauf. Im Anschluss befasst sich Kapitel 4.3 damit, inwieweit die Ergebnisse und Charakteristiken auf andere isostrukturelle topologische Isolatoren übertragbar sind und ob es sich hierbei um einen allgemeingültigen Mechanismus handelt.

### Beschreibung und Analyse der Daten

Abbildung 4.2 zeigt Farbdarstellungen winkelaufgelöster Photoemissionsdatensätze der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche, gemessen entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  Hochsymmetrierichtung mit Photonenenergien von (a)  $h\nu = 12$  eV, (b)  $h\nu = 10$  eV und (c)  $h\nu = 8$  eV bei Proben Temperaturen von ca. 12 K. Der gezeigte Bereich beinhaltet zwei Volumenbänder (BVB1 und BVB2), einen Oberflächenzustand mit Rashbaaufspaltung (RSS) sowie den Ansatz des unteren Dirac-Kegels des topologischen Oberflächenzustands (engl. **Topological Surface State** - TSS). Aus Abbildung 4.2 (a) lässt sich bei negativen Wellenvektoren ein Wert von  $k_F = -0.063 \text{ \AA}^{-1}$  für den Fermivektor des topologischen Oberflächenzustandes ablesen. Als Fermivektor wird in diesem Fall der Wellenvektor des Schnittpunktes der TSS-Dispersion mit der Fermienergie bezeichnet. In der Literatur wurde dieser bereits mit  $k_F \approx 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  angegeben [24, 81, 82]. Die spektrale Intensität für positive Wellenvektoren erscheint hingegen asymmetrisch unterdrückt. Die lineare Dispersion des topologischen Oberflächenzustands bleibt bis zu ca. 100 meV unterhalb der Fermienergie erhalten. Dort trifft der Oberflächenzustand auf das M-förmige Valenzband BVB1, wodurch dessen spektrales Gewicht stark modifiziert wird. Bei höheren Bindungsenergien befindet sich der mit RSS beschriftete triviale Oberflächenzustand, welcher durch die Spin-Bahn-Kopplung eine Energieaufspaltung vom Typ Rashba um den  $\bar{\Gamma}$  Punkt aufweist. Am unteren Ende des Datensatzes bildet BVB2 die untere Begrenzung der lokalen Energielücke. Die Abbildungen 4.2(b) und 4.2(c) zeigen durch die verwendeten Photonenenergien von  $h\nu = 10$  eV (b) und  $h\nu = 8$  eV (c) jeweils Datensätze mit kleinerem  $k_{\parallel}$  Ausschnitt, gemessen an der identischen Kristalloberfläche. Die Änderung der Energie der anregenden Strahlung führt in diesem Fall neben der veränderten Erscheinung der Volumenbänder durch deren  $k_{\perp}$ -Dispersion auch zu deutlichen Unterschieden des spektralen Gewichts der Zustände. Insbesondere im Fall des BVB1 wird dies deutlich. Einerseits wird die hohe Intensität bei negativen

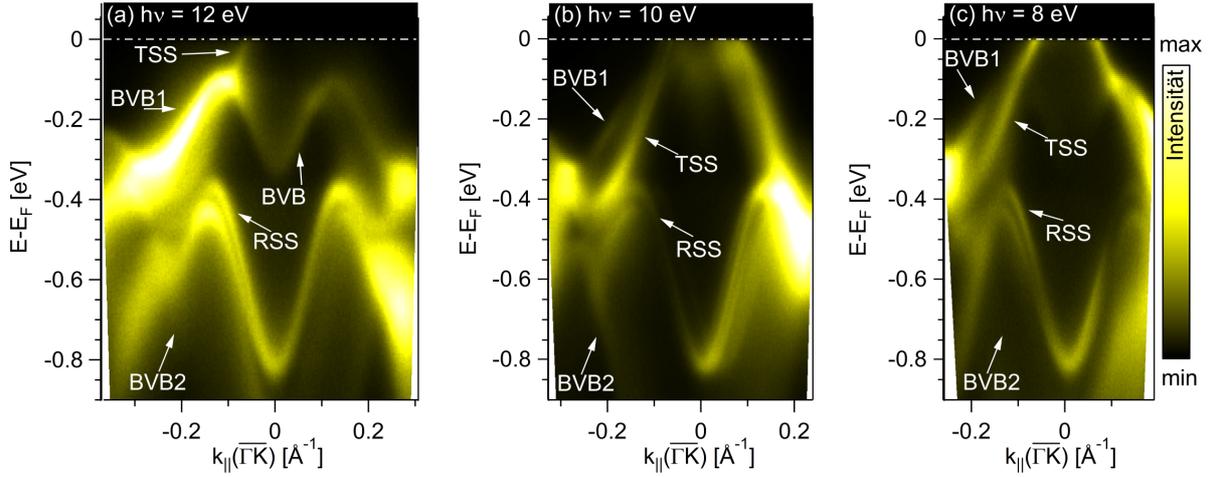


Abbildung 4.2: Winkelaufgelöste Photoemissionsdatensätze in Farbdarstellungen für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ , gemessen entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  Hochsymmetrierichtung mit Photonenenergie von (a)  $h\nu = 12$  eV, (b)  $h\nu = 10$  eV und (c)  $h\nu = 8$  eV, bei Probentemperaturen von ca. 12 K. Zu sehen sind der topologische Oberflächenzustand (TSS), ein Oberflächenzustand mit Rashba-artiger Spin-Bahn-Aufspaltung (RSS) und zwei Valenzstrukturen (BVB1, BVB2), die jeweils als solche beschriftet sind. Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [22].

Wellenvektoren bei der Verwendung von niedrigeren Photonenenergien unterdrückt. Andererseits geht die mit  $h\nu = 12$  eV gemessene M-Form mit niedrigeren Photonenenergien kontinuierlich in eine nach unten offene Parabelform über. In Abbildung 4.2(c) ist schließlich keine Intensität der Volumenstruktur BVB1 im Inneren des unteren Dirac-Kegels des topologischen Oberflächenzustands zu erkennen. Beide Effekte führen dazu, dass die spektrale Signatur des topologischen Oberflächenzustands deutlicher erkennbar wird. In der Farbdarstellung des mit  $h\nu = 8$  eV gemessenen Datensatzes 4.2(c) lässt sich bei negativen Wellenvektoren erkennen, dass die Dispersion des unteren Dirac-Kegels am Kreuzungspunkt mit BVB1 unter einem stumpfen Winkel leicht abknickt. Unterhalb dieses Knicks hält der topologische Oberflächenzustand seine lineare Dispersion bis zu einer Energie von etwa 300 meV unterhalb der Fermienergie aufrecht. Insbesondere in Abbildung 4.2 (b) ist diese Abweichung der Linearität der Dispersion erkennbar.

Eine detaillierte Auswertung der durch Variation der Photonenenergie induzierten Effekte ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Dabei zeigt sich in Abbildung 4.3 (a), in welcher die Intensitätsmaxima der Dispersion des topologischen Oberflächenzustands dargestellt sind, dass innerhalb des experimentellen Fehlerbalkens keine Änderung der Zustandsdispersion erkennbar ist. Diese Unabhängigkeit der Dispersion von der Photonenenergie ist ein Zeichen für die Abwesenheit einer Wellenvektorkomponente senkrecht zur Oberfläche ( $k_{\perp}$ ) und damit für den zweidimensionalen Charakter dieser elektronischen Signatur

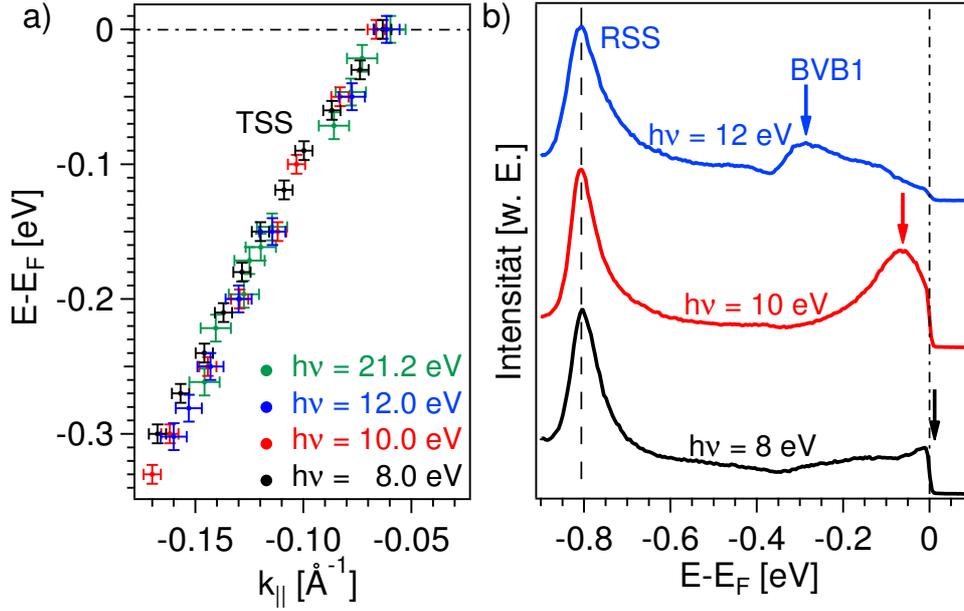


Abbildung 4.3: Analyse der elektronischen Struktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ . (a) Photonenenergieabhängigkeit der Signalmaxima des topologischen Oberflächenzustands. (b) Photonenenergieabhängigkeit der Photoemissionsintensität am  $\bar{\Gamma}$  Punkt. Die Signalmaxima der beschrifteten Signaturen sind durch die gestrichelte Linie (RSS) bzw. durch Pfeile (BVB1) markiert. Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [22].

(vgl. Gleichung 3.7). Diese Beobachtung gilt sowohl für den Energiebereich oberhalb als auch unterhalb des Valenzbandmaximums. Daher ist zu folgern, dass sich der zweidimensionale Charakter der TSS-Wellenfunktion am Kreuzungspunkt der beiden Strukturen nicht ändert.

In Abbildung 4.3(b) sind EDC-Schnitte am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der in Abbildung 4.2 gezeigten Datensätze dargestellt. Die gestrichelte Linie bei ca. 800 meV unterhalb der Fermienergie markiert die energetische Position des Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustands RSS. Diese verdeutlicht, dass die Zustandsenergie des RSS, wie auch die des TSS, keine Abhängigkeit von der Photonenenergie aufweist und belegt damit den zweidimensionalen Charakter der Wellenfunktion. Die energetischen Positionen der Valenzstruktur BVB1 sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die deutliche Variation der Position mit der Photonenenergie beweist eine nicht-verschwindene  $k_{\perp}$ -Dispersion und damit den Volumencharakter dieses Bandes. Verfolgt man die Banddispersion von BVB1, so fällt auf, dass sich die starke  $k_{\perp}$ -Abhängigkeit der Dispersion auf den vom unteren Dirac-Kegel eingeschlossenen Bereich beschränkt und zu höheren  $k_{\parallel}$ -Werten verschwindet (vgl. Abb. 4.2). Diese Beobachtung deutet abermals auf eine Änderung des Charakters dieses Bandes von volumenartig für  $k_{\parallel} < k_{\text{KP}}$  zu oberflächenartig für  $k_{\parallel} > k_{\text{KP}}$  hin. Dabei steht  $k_{\text{KP}}$  für den Wellenvektor des Kreuzungspunktes der Dispersionen von BVB1 und TSS.

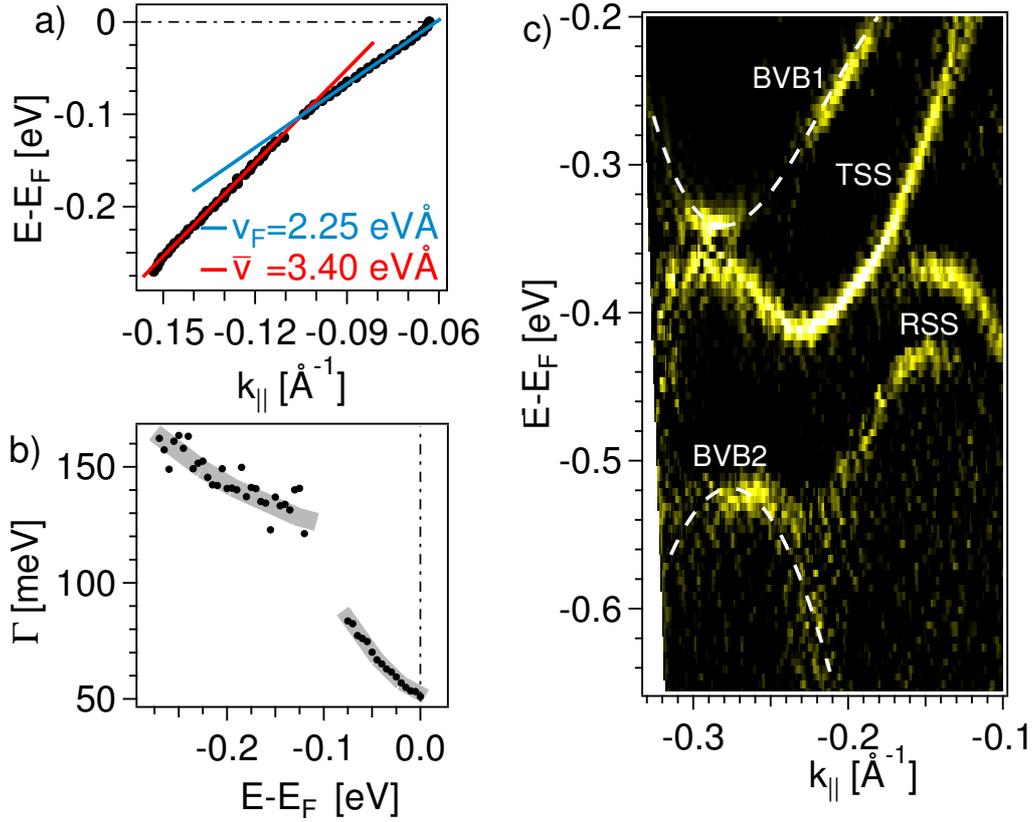


Abbildung 4.4: Wechselwirkungscharakteristik des topologischen Oberflächenzustands (TSS) mit Valenzzuständen in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ . Signalmaxima bzw. Linienbreiten des TSS sind in (a) bzw. (b) dargestellt und unterlegt. Die sich aus den Geraden ergebenden Gruppengeschwindigkeiten sind angegeben. (c) Krümmung der Photoemissionsintensität des in Abbildung 4.2(b) dargestellten Datensatzes ( $h\nu = 10$  eV). Der Verlauf der Volumenbänder ist durch jeweils eine gestrichelte Linie unterlegt (BVB1-2). Die Oberflächenzustände sind als solche gekennzeichnet (TSS, RSS). Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [22].

Um die Auswirkungen der am Kreuzungspunkt stattfindenden Wechselwirkung auf die TSS Dispersion quantitativ zu untersuchen, sind dessen Intensitätsmaxima bzw. Linienbreiten  $\Gamma$  bis zu einer Bindungsenergie von ca. 260 meV in Abbildung 4.4 (a) bzw. 4.4 (b) aufgetragen. Die gezeigten Werte wurden EDC- bzw. MDC-Schnitten des in Abbildung 4.2 (c) gezeigten Datensatzes entnommen. Es fällt auf, dass sich der Dispersionsverlauf in den Bereichen oberhalb bzw. unterhalb des Kreuzungspunktes durch zwei Geraden unterschiedlicher Steigung ausdrücken lässt. Die Steigung der Geraden gibt dabei die Gruppengeschwindigkeit des Zustands wieder. Die Gruppengeschwindigkeit an der Fermienergie wird Fermigeschwindigkeit  $v_F$  genannt. Es ergeben sich Werte für  $v_F = 2.25$  eVÅ oberhalb des Kreuzungspunktes und  $\bar{v} = 3.40$  eVÅ unterhalb des Kreuzungspunktes. Auch in der

in Abbildung 4.4 (b) gezeigten Auswertung der Linienbreiten lässt sich eine plötzliche Änderung erkennen. Dabei ändert sich die Steigung der monoton ansteigenden Linienbreite im Bereich um 100 meV unterhalb der Fermienergie. Der Anstieg des Fehlerbalkens bzw. der Streuung der Messwerte geht auf die Nähe zum Valenzband BVB1 zurück, welches die Auswertung der Linienbreite oberhalb des Valenzbandmaximums nahe der Fermienergie nicht beeinflusst.

Um den Dispersionsverlauf des topologischen Oberflächenzustands zu höheren Bindungsenergien zu verfolgen, ist in Abbildung 4.4 (c) die mit der ersten Ableitung gewichtete zweite Ableitung (vgl. Gleichung 3.11) eines Ausschnitts des in Abbildung 4.2 (b) gezeigten Datensatzes ( $h\nu = 10$  eV) dargestellt. Diese Art der Darstellung verdeutlicht das Abweichen von einer linearen Dispersion des TSS unterhalb einer Bindungsenergie von ca. 300 meV. Dabei wird die Dispersion zunehmend flacher, bis sich bei etwa 410 meV unterhalb der Fermienergie ein lokales Minimum bei  $k_{\parallel} \approx -0.23 \text{ \AA}^{-1}$  ausbildet. Unklar bleibt, welche Rolle der im selben Bereich auf den TSS treffende obere Zweig des RSS bei der Ausbildung des Minimums einnimmt und ob eine Wechselwirkung stattfindet. Im weiteren Verlauf wird ein lokales Maximum der TSS-Dispersion bei  $k_{\parallel} \approx -0.28 \text{ \AA}^{-1}$  beobachtet wodurch ein zweiter Kreuzungspunkt der beiden Strukturen ausbleibt. Durch die gestrichelten Linien sind die Verläufe der Volumenbänder BVB1 und BVB2 hervorgehoben. Deren Dispersionen weisen bei  $k_{\parallel} = -0.28 \text{ \AA}^{-1}$  jeweils Extremstellen auf. Ein solches Charakteristikum deutet auf die Bildung einer Energielücke durch hybridisierende Bänder hin. Diese Beobachtung stimmt mit Rechnungen der Volumenbandstruktur überein [80, 84].

## Diskussion der Photoemissionsrechnungen

Für das bessere Verständnis und zur Deutung der gemessenen Datensätze wurden theoretische Photoemissionsrechnungen von der Gruppe um Prof. Hubert Ebert, insbesondere von Dr. Jürgen Braun und Dr. Jan Minár angefertigt. Diese sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Dabei zeigen Abbildung 4.5 (a) bzw. (b) die berechnete Photoemissionsintensität für s-polarisierte bzw. p-polarisierte Strahlung der Energie  $h\nu = 10$  eV (vgl. Abb. 4.2 b). Die Rechnungen beschränken sich auf den Energie- bzw. Wellenvektorbereich, in dem der TSS sichtbar ist. Weiterhin ist dessen Dispersion durch eine rote, gestrichelte Linie hervorgehoben, wohingegen der Verlauf des Volumenbands BVB1 durch eine weiße, gestrichelte Linie gekennzeichnet ist. Trotz des eingeschränkten Wellenvektorbereichs ist zu erkennen, dass für die Photoemissionsrechnung mit p-polarisierter Strahlung qualitativ eine starke Intensitätsanisotropie des TSS auftritt. Diese ist für die symmetrische s-polarisierte Strahlung nicht erkennbar. Weiterhin fällt auf, dass der TSS, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, seine lineare Dispersion unterhalb des Schnittpunktes, ungeachtet des Kreuzungspunktes mit der Volumensignatur bei  $E - E_F = -0.2$  eV, nahezu beibehält. Dabei ist die Dispersion des TSS bis zu einer Energie von ca. 400 meV unterhalb der berechneten Fermienergie beobachtbar. Zusätzlich wurde der Oberflächencha-

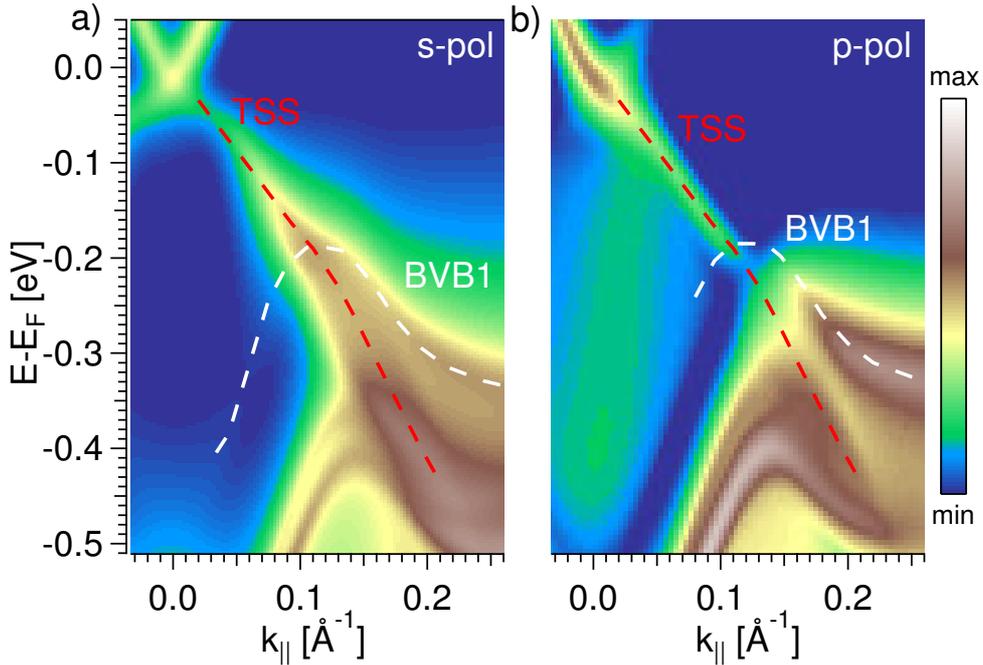


Abbildung 4.5: Photoemissionsrechnungen der elektronischen Struktur nahe der Fermienergie von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$  entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  Hochsymmetrierichtung für  $h\nu = 10$  eV. Die Dispersion des topologischen Oberflächenzustands TSS (Volumenbandes BVB1) ist in rot (weiß) hervorgehoben. (a) zeigt die Rechnung für s-polarisierte Strahlung, (b) für p-polarisierte Strahlung. Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [22].

rakter dieser Signatur durch theoretische Analysen (Determinanten-Kriterium) bestätigt [85]. Eine identische Analyse des Valenzbandes BVB1 ergab einen mit steigender Bindungsenergie anwachsenden Oberflächenresonanzcharakter. Bei genauer Betrachtung des TSS fällt auch die im Zusammenhang mit Abbildung 4.4 (a) beschriebene Änderung der Gruppengeschwindigkeit und des dadurch auftretenden Knicks in der Dispersion bei einer Bindungsenergie von etwa 220 meV auf. Damit bestätigen die Photoemissionsrechnungen qualitativ alle in den gemessenen Datensätzen beobachteten Merkmale beider Strukturen.

Analysen bezüglich der beteiligten Symmetrien der Wellenfunktionsanteile des topologischen Oberflächenzustands ergaben, dass die Wellenfunktion größtenteils p-Orbitalcharakter aufweist [86, 87]. Andererseits kann im relevanten Energiebereich keine Änderung des Orbitalcharakters der Wellenfunktion festgestellt werden. Letzteres deutet darauf hin, dass durch die Wechselwirkung der Zustände keine Änderung der Zusammensetzung der TSS-Wellenfunktion stattfindet. Dieser Sachverhalt ermöglicht die weitergehende theoretische Analyse durch selektive Orbitalanregung. Dazu liefert der in Abbildung 4.5 dargestellte Vergleich von Rechnungen mit s- bzw. p-polarisierter Strahlung weitergehende Informationen über den Orbitalcharakter der Wellenfunktion der Zustände. Dabei werden Photoemissionsintensitäten simuliert, wobei die s-polarisierte Strah-

lung ausschließlich Wellenfunktionsanteile mit  $p_{x,y}$ -Charakter anregt, wohingegen durch p-polarisierte Strahlung zusätzlich dazu Wellenfunktionsanteile mit  $p_z$ -Charakter anregt werden. Die dadurch erreichte gezielte Auswahl von Anteilen der Wellenfunktion mit bestimmten Orbitalcharakteren äußert sich in der Verteilung des spektralen Gewichts der berechneten Photoemissionsintensität [88]. Als ein erstes Ergebnis ist die Beteiligung aller p-Orbitalsymmetrien zur Gesamtwellenfunktion des TSS zu nennen, wobei deren unterschiedliche Beiträge zur spektralen Intensitätsverteilung vor allem unterhalb des Kreuzungspunktes von BVB1 und TSS auffallen. Insbesondere in Abbildung 4.5 (b) für p-polarisierte Strahlung verliert der TSS jenseits des Kreuzungspunktes an spektralem Gewicht. Im Gegensatz dazu scheint in der Photoemissionsrechnung für s-polarisierte Strahlung (Abb. 4.5 a) der TSS im selben Bereich an spektralem Gewicht zu gewinnen. Somit bestätigt diese experimentelle Beobachtung abermals die Wechselwirkung der beteiligten Zustände.

## Interpretation und Diskussion

Wechselwirkende Zustände sind nichts Ungewöhnliches und in der Literatur für andere zweidimensionale Elektronensysteme, wie bspw. Bi-Ag-Au Heterostrukturen, bekannt [89]. Das Besondere im hier beschriebenen Fall ist die direkte, experimentelle Beobachtung des Zusammentreffens eines spinentarteten Volumenbandes mit einem einzelnen, spinpolarisierten, topologischen Oberflächenzustand. Eine solche Art der Wechselwirkung wurde bereits theoretisch von König et.al. beschrieben [90]. In dieser Veröffentlichung steht, dass die gegensätzlichen Spinpolarisationen der Oberflächenzustände gegenüberliegender Oberflächen miteinander ein spinentartetes Band bilden könnten, um so mit den Volumenbändern zu hybridisieren. Dies scheint an dem hier beschriebenen Kreuzungspunkt nicht stattzufinden. Ein derartiger Prozess hätte eine starke Intensitätsmodulation des topologischen Oberflächenzustands zur Folge. In den berechneten Photoemissionsintensitäten ist zwar eine leichte Intensitätsmodulation beobachtbar, jedoch stellt dies eine Abweichung zu den experimentellen Daten mit derselben Polarisation dar. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die Wechselwirkung der Zustände in den Bandstrukturechnungen überschätzt wird, welche den Photoemissionsrechnungen zugrunde liegen. Eine derartige Hybridisierung eines Oberflächenzustands mit Volumenzuständen wurde bereits für Oberflächenzustände der Oberflächenlegierungen Bi/Cu(111) bzw. Bi/Ag(111) bestätigt [91, 92]. Der topologische Oberflächenzustand scheint durch seinen Ursprung aus anderen Volumenbändern an dieser Stelle vor starken Wechselwirkungen geschützt zu sein. Dadurch sind nur schwache Änderungen seiner spektralen Signatur erkennbar.

Die beschriebenen Änderungen der Dispersion und Linienbreite (vgl. Abb. 4.4) können in Photoemissionsmessungen auch durch Quasiteilchenwechselwirkungen, wie z.B. Elektron-Phonon-Kopplung, hervorgerufen werden [93]. Dabei können Debyeenergien, an welchen ein vergleichbarer Knick in Zustandsverläufen beobachtet werden kann, in einem vergleichbaren Energiebereich von wenigen bis zu hunderten meV liegen [94, 95, 96, 97].

Die simultane Änderung der Zustandsdispersion und der Linienbreite könnte auf deren Ursprung zurückzuführen sein. Dabei wird die Änderung der Einteilchendisersion durch den Realteil der Selbstenergie beschrieben, wohingegen die Linienbreite durch ihren Imaginärteil wiedergegeben wird. Beide sind durch die Kramers-Kronig-Beziehungen miteinander verbunden und tragen gleichermaßen zur Spektralfunktion bei (vgl. Gleichung 3.8). Die Kopplung zwischen topologischen Oberflächenzuständen und Valenzbändern im Hinblick auf Änderungen ihrer spektroskopischen Signatur wurde bereits auf theoretischer Basis untersucht [98]. Dabei wurde eine Renormalisierung der Zustandsdispersion sowie ein Anwachsen der Linienbreite vorhergesagt. Zwar stehen beide Beobachtungen in qualitativer Übereinstimmung mit den genannten Merkmalen der experimentellen Photoemissionsdatensätzen, jedoch deutet die Koinzidenz des Kreuzungspunktes der Dispersionen der beiden Zustände (BVB1 und TSS) mit den beschriebenen Änderungen des spektralen Gewichtes der BVB1-Signatur und der Dispersion des TSS darauf hin, dass beide Zustände in diesem Bereich miteinander wechselwirken. Im Falle des Valenzbandes wird dies alleine aus den experimentellen Messdaten heraus deutlich. Im Falle des TSS bringt der direkte Vergleich zu Photoemissionsrechnungen insofern Aufklärung, dass insbesondere auch das Abknicken der Zustandsdispersion auf die Wechselwirkung mit Volumenzuständen zurückgeführt werden kann. Der leichte Knick der TSS-Dispersion lässt allerdings nur eine schwache Wechselwirkung vermuten. Daher lässt sich schlussfolgern, dass die gegenseitigen Einflüsse des topologischen Oberflächenzustands TSS und des Volumenbandes BVB1 zu beidseitigen Änderungen der jeweiligen Wellenfunktionen führen.

Vergleichbare charakteristische Merkmale sind in der Literatur für die Dispersion trivialer Oberflächensignaturen zu finden [99]. Daher wird vermutet, dass ein solcher durch eine Wechselwirkung induzierter Knick in der Dispersion an Verknüpfungspunkten von Oberflächen- zu Volumenstrukturen ein allgemein auftretender Effekt sein könnte. Demnach könnte er insbesondere auch in anderen topologischen Isolatoren auftreten. Weiterhin könnte die Beobachtung des verstärkten Charakters des Volumenbandes BVB1 einer Oberflächenresonanz zu höheren Wellenvektoren ebenfalls ein genereller Effekt sein, welcher die Wechselwirkungen zwischen Volumenzuständen und Oberflächenzuständen erst ermöglicht bzw. vermittelt. Damit widersprechen die beschriebenen Merkmale anderen berechneten, elektronischen Strukturen [79], welche eine rapide Transformation des Oberflächencharakters zu Volumenbändern am Überlagerungspunkt der Dispersionen vorhersagen. Die hier präsentierte Auswertung und Diskussion der gemessenen Daten lässt vielmehr eine komplexe Koexistenz von an der Oberfläche lokalisierten, resonanzartigen sowie vom Volumen herrührenden Zuständen vermuten [98].

Der Nachweis einer solchen Koexistenz in anderen, vergleichbaren topologischen Isolatoren wie  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  oder  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  stellt sich als schwierig heraus, da sich in diesen die spektrale Signatur des topologischen Oberflächenzustands mit der des obersten Valenzbandes überlagert [100, 101, 102, 103]. Die im Rahmen dieser Arbeit erreichte experimentelle Auflösung in Kombination mit Kristallqualität und Wahl der Photonenenergie scheint bislang

aufgrund der noch enger aneinanderliegenden Strukturen in Bi-haltigen topologischen Isolatoren ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) nicht auszureichen. Allerdings wurde in *ab initio* Photoemissionsrechnungen zu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  eine Struktur oberhalb der Fermienergie mit Oberflächenresonanzcharakter vorhergesagt, aus welcher sich sogar Einflüsse auf den Elektronenspin ableiten [104].

Die auftretende Abweichung der Linearität der TSS-Zustandsdispersion bei höheren Bindungsenergien deutet auf weitere Wechselwirkungen hin. Die Energielücke der Volumenbänder BVB1 und BVB2 von etwa 180 meV im  $k_{\parallel}$ -Bereich von ca.  $-0.24 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $-0.31 \text{ \AA}^{-1}$  zeigt deutliche Auswirkungen auf die spektrale Signatur des topologischen Oberflächenzustands. Dabei könnte das Bandminimum bei  $k_{\parallel} = -0.23 \text{ \AA}^{-1}$  auf eine Wechselwirkung mit BVB2 zurückzuführen sein, wohingegen das Bandmaximum und die dadurch entstehende Hybridisierungslücke bei  $k_{\parallel} = -0.29 \text{ \AA}^{-1}$  auf eine erneute Wechselwirkung mit BVB1 hindeutet. In diesem Fall wird ein zweiter Kreuzungspunkt der Zustände durch die auftretende Energielücke verhindert. Dieses veränderte Verhalten könnte in Zusammenhang mit dem zunehmenden oberflächenresonanzartigen Charakter der Wellenfunktion von BVB1 stehen. Unklar bleibt bei dieser Betrachtung, ob und wie genau sich die beschriebenen Merkmale auf die Eindringtiefe und Lokalisierung der TSS-Wellenfunktion im Realraum auswirken.

Die geringe Abweichung der Werte der ermittelten Fermivektoren zu Literaturangaben könnte auf unterschiedliche Dotierungsgrade der verwendeten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Kristalle zurückzuführen sein. Dabei ist die intrinsische Dotierung aus der Kristallzucht nicht der einzige Faktor. Zeiteffekte durch Defektbildung bzw. Restgasadsorption können ebenfalls Verschiebungen von elektronischen Signaturen, bspw. durch Bandverbiegungen, hervorrufen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch für die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche keine signifikanten Alterungseffekte festgestellt werden, wie sie bspw. für  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$  in der Literatur zu finden sind [105, 106, 107].

### 4.3 Analyse der isostrukturellen topologischen Isolatoren $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$

Um auf die Fragestellung einzugehen, ob die in Kapitel 4.2 diskutierten Beobachtungen der Hybridisierung des topologischen Oberflächenzustands mit Volumenzuständen des Valenzbands auch in anderen topologischen Isolatoren auftreten, werden in diesem Kapitel Messungen an  $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$  (mit  $x = 0, 2, 3$ ) Kristallen vorgestellt und diesbezüglich diskutiert.

#### Präsentation und Analyse der Daten

In Abbildung 4.6 a) und b) sind Messungen der Valenzbandstrukturen der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche bei Temperaturen von ca. 12 K dargestellt. Dabei zeigt Abbildung 4.6 a) ( $h\nu = 23$  eV) eine Übersicht der komplexen Valenzbandstrukturen bei höheren Bindungsenergien. Da das relative spektrale Gewicht des topologischen Oberflächenzustands im Vergleich zu Valenzstrukturen schwach ist, ist in Abbildung 4.6 b) ein Messdatensatz ( $h\nu = 8$  eV) im Energie- und Wellenvektorbereich des topologischen Oberflächenzustands vergrößert dargestellt. Man erkennt, dass der Dirac-Punkt in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  unterhalb des Valenzbandmaximums liegt. Es sei angemerkt, dass die  $k_{\perp}$ -Dispersion des Volumenleitungsbandes dazu führt, dass dieses trotz intrinsischer n-Dotierung in Abbildung 4.6 b) nicht sichtbar ist. Eine quantitative experimentelle Einordnung der Photoemissionssphäre ( $k_{\perp}$ ) innerhalb der Volumenbrillouinzone gestaltet sich für die wenigen verwendeten Photonenenergien bei dieser Art von Material schwierig. Die aus der Ungenauigkeit des inneren Potentials in Kombination mit der reduzierten Brillouinzonenhöhe entstehenden Fehler relativieren jede Art von quantitativen Aussagen [100, 108, 109, 110, 111]. Ein qualitativer Vergleich zu berechneten Bandstrukturen bestätigt jedoch die Ausbildung eines Bandminimums des Leitungsbandes zwischen  $\Gamma$ - und Z-Punkt der Volumenbrillouinzone und damit die starke Dispersion des Leitungsbandes entlang senkrechter Wellenvektoren ( $k_{\perp}$ ) [111, 112].

Im Vergleich dazu zeigen Abbildung 4.7 (a) und (b) Photoemissionsmessungen an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bei  $h\nu = 24$  eV (a) und  $h\nu = 8$  eV (b). In den Valenzstrukturen lassen sich ähnliche Charakteristiken beobachten wie für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (vgl. Abb. 4.6 a). Auch hier ist das relative spektrale Gewicht des topologischen Oberflächenzustands geringer als das der Valenzstrukturen. In Abbildung 4.7 (b) liegt der Dirac-Punkt oberhalb des Valenzbandmaximums und befindet sich damit inmitten der globalen Energielücke. Weiterhin lässt sich die intrinsische n-Dotierung des Kristalls direkt an der Intensität innerhalb des oberen Dirac-Kegels an der Fermienergie erkennen. Diese wird durch das Leitungsband verursacht, welches teilweise besetzt ist und dadurch die Fermienergie schneidet.

Die Übersichtsdatensätze der Valenzstrukturen (Abb. 4.6 a und 4.7 a) machen deutlich, dass auch bei etwas höheren Bindungsenergien scharfe elektronische Bänder existieren und aufgelöst werden können. Im Gegensatz dazu fällt auf, dass die oberhalb des Dirac-

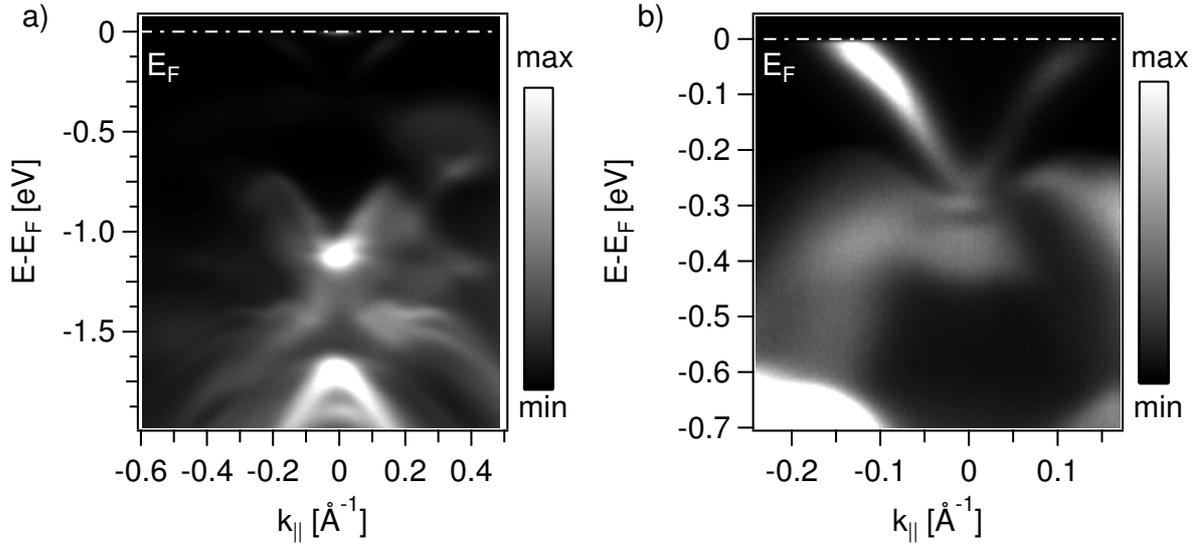


Abbildung 4.6: (a) Schwarz-Weiß-Darstellung der winkelaufgelösten Photoemissionsintensität von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(0001) entlang der  $\overline{\Gamma M}$ -Hochsymmetrierichtung bei ca.  $T = 12$  K und  $h\nu = 23$  eV (a) bzw.  $h\nu = 8$  eV (b). Gezeigt ist eine Übersicht über die Valenzstrukturen bis 2 eV Bindungsenergie (a) und der Detailbereich des Dirac-Zustands (b).

Punktes scharf definierte Abgrenzung des TSS zu höheren Bindungsenergien aufweicht und dessen spektrales Gewicht sich mit dem des obersten Valenzbandes (BVB1) überlagert. Insbesondere in den mit  $h\nu = 8$  eV (Abb. 4.7 b) aufgenommenen hochauflösenden Datensätzen wird deutlich, dass eine Separation der spektralen Signaturen von TSS und BVB1 unmöglich erscheint. Die Intensitäten der spektralen Signaturen vermischen sich zu einer einzigen, überlagerten Struktur.

Bei den in Abbildung 4.8 gezeigten Messungen handelt es sich um Valenzbandaufnahmen des ternären topologischen Isolators Bi<sub>2</sub>Te<sub>1</sub>Se<sub>2</sub> mit (a)  $h\nu = 265$  eV bzw. (b)  $h\nu = 465$  eV. Bi<sub>2</sub>Te<sub>1</sub>Se<sub>2</sub> kann dabei als Mischung aus Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> verstanden werden, bei der im Idealfall die gewünschten Eigenschaften (wie beispielsweise die Lage des Dirac-Punktes oder zeitliche Stabilität) beider Kristalle kombiniert werden. Gemessen wurde entlang der  $\overline{\Gamma M}$ -Hochsymmetrierichtung der Oberflächenbrillouinzone. Am Rand der Messungen (bei  $k_{||} \approx (1.8 \pm 0.1) \text{ \AA}^{-1}$ ) ist aufgrund der hohen Photonenenergien der  $\overline{\Gamma}$ -Punkt der angrenzenden Oberflächenbrillouinzone erkennbar. Daher lässt sich der reziproke Abstand von  $\overline{\Gamma}$  zum Zonenrand in diese Richtung aus den Messungen ermitteln (ca.  $(0.90 \pm 0.05) \text{ \AA}^{-1}$ ). Dieser Wert liegt im Bereich der für die Kristalle Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> in der Literatur angegebenen Abstände zum Zonenrand ( $\Delta(\Gamma Z)_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} \approx 0.83 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $\Delta(\Gamma Z)_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} \approx 0.88 \text{ \AA}^{-1}$ ) [69]. Durch den höheren Selenanteil des Kristalls liegt auch der ermittelte Abstand zum Zonenrand näher an dem für Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> erhaltenen Wert. Abbildung

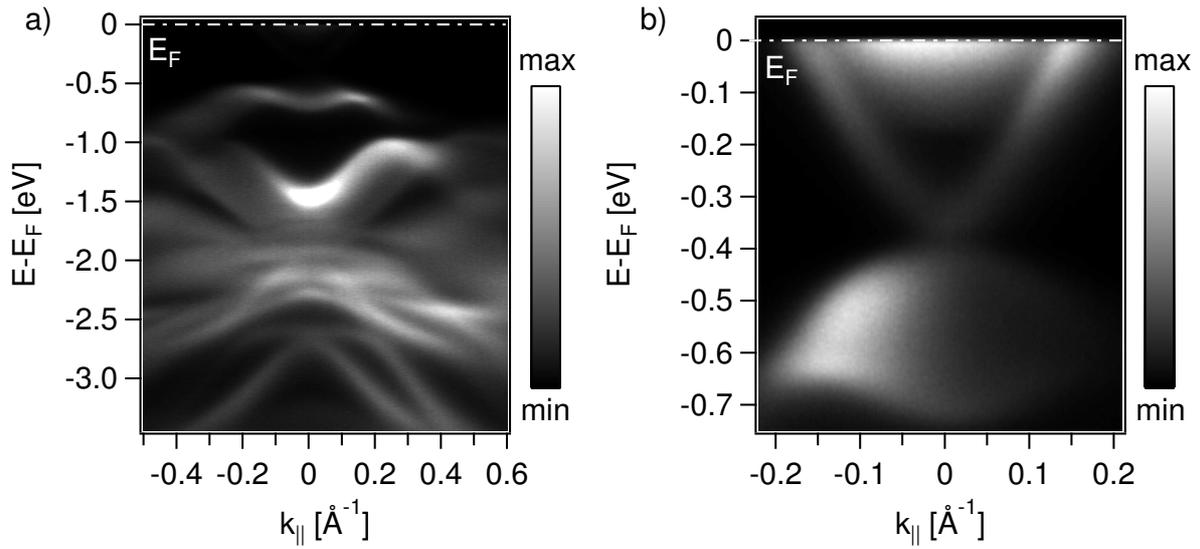


Abbildung 4.7: (a) Schwarz-Weiß-Darstellung der winkelaufgelösten Photoemissionsintensität von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$  mit  $h\nu = 24$  eV (a) bzw.  $h\nu = 8$  eV (b) bei ca.  $T = 12$  K Proben­temperatur (keine Hochsymmetrierichtung). Der Datensatz in (a) zeigt Valenzbandstrukturen bis zu einer Bindungsenergie von ca. 3.5 eV. (b) zeigt den Energiebereich, in welchem der Dirac-Zustand deutlich sichtbar ist.

4.8 (c) und (d) zeigen jeweils einen vergrößerten Ausschnitt der in (a) und (b) gezeigten Datensätze, um die Dispersion des topologischen Oberflächenzustands deutlicher darzustellen. Bei einem Vergleich der beiden Messungen fällt auf, dass das Valenzband, welches sein Maximum in etwa bei der Energie hat, bei welcher auch der Dirac-Punkt liegt, bei der Messung mit  $h\nu = 265$  eV (a und c) noch sehr gut sichtbar ist, wohingegen es bei der Messung mit  $h\nu = 465$  eV (b und d) kaum zu sehen ist. Dies könnte einerseits eine Konsequenz der energieabhängigen Matrixelemente sein, andererseits spielt die  $k_{\perp}$ -Dispersion des Volumenbandes eine Rolle. Der Vergleich der Zustandsverläufe der gemessenen Datensätze mit einer in beide Abbildungen identisch eingezeichneten Referenzlinie (rot) macht deutlich, dass die Dispersion des topologischen Oberflächenzustands (TSS) oberhalb des Dirac-Punktes unabhängig von der Energie der anregenden Strahlung ist. Daraus kann der zweidimensionale Charakter der Wellenfunktion dieses Zustands abgeleitet werden. Weiterhin scheinen sich in (c) die Strukturen unterhalb des Dirac-Punktes zu überlagern, ähnlich der Beobachtung für  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bzw.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (vgl. Abb. 4.7 und 4.6). Im Gegensatz dazu ist in der Messung mit  $h\nu = 465$  eV (Abb. 4.8 d), insbesondere bei negativen Wellenvektoren, ein deutlicher Zustandsverlauf entlang der Referenzlinie erkennbar.

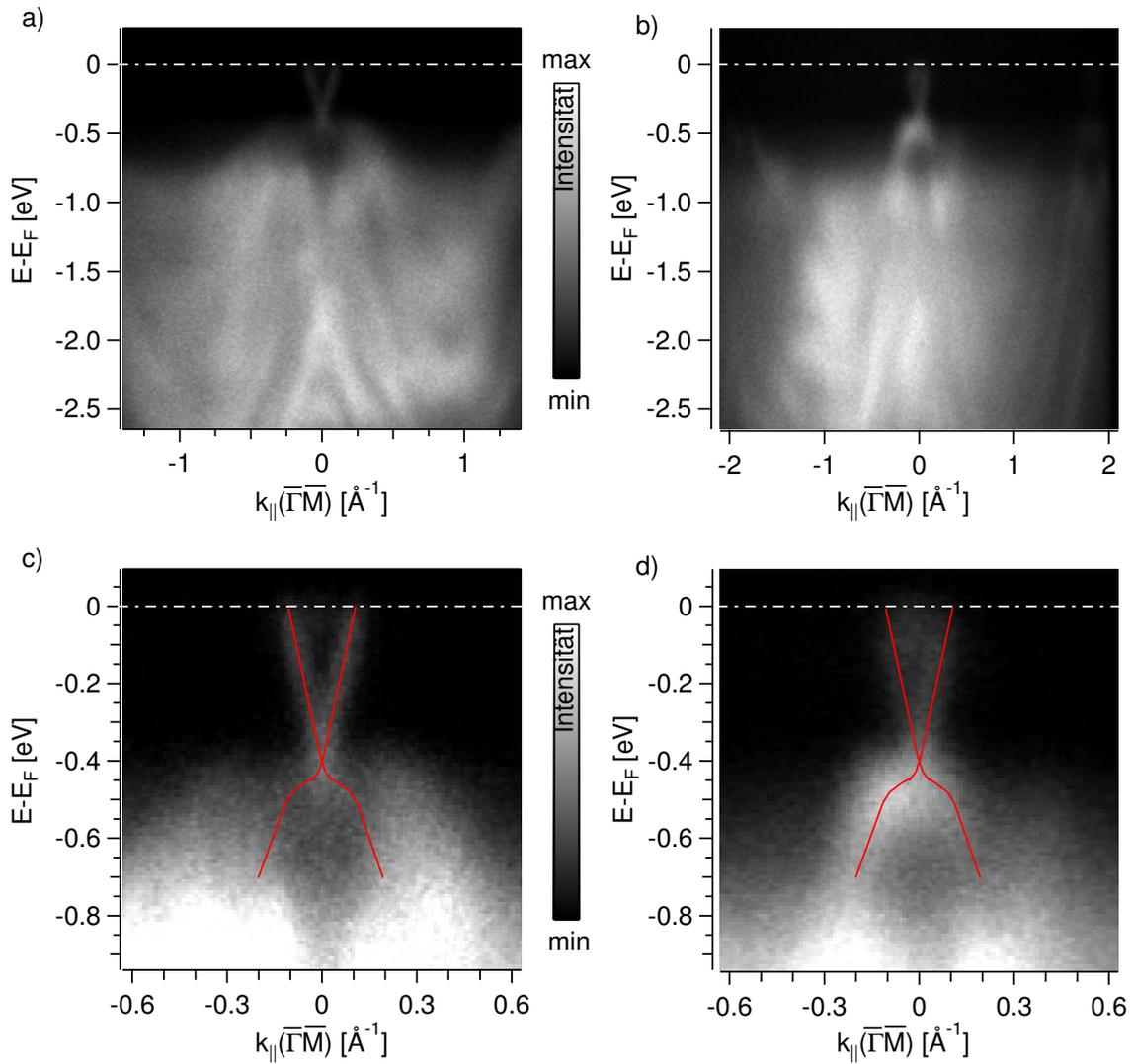


Abbildung 4.8: Schwarz-Weiß-Darstellung der summierten Photoemissionsintensitäten von links und rechts zirkular polarisierter Strahlung mit  $h\nu = 265$  eV (a) bzw.  $h\nu = 465$  eV (b) an  $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}_1$ . (c) bzw. (d) zeigen eine Vergrößerung von (a) bzw. (b) mit angepasster Farbskala des Bereichs, in welchem der Dirac-Kegel erkennbar ist. Die in (c) und (d) identisch eingezeichneten roten Linien dienen dem Leser als Vergleichshilfe des Dispersionsverlaufs.

## Diskussion und Interpretation

Bei keinem der gezeigten Datensätze können zwei voneinander getrennte Signaturen beobachtet werden. Daher kann keine abschließende Erklärung dazu geliefert werden, ob es sich bei den beobachteten Signaturen des Mischkristalls um ähnliche Effekte handelt, wie sie für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  beschrieben wurden (vgl. Kapitel 4.2). Im Folgenden werden zwei mögliche Szenarien diskutiert.

Der Annahme, dass die in Abbildung 4.8 (d) zu höheren Bindungsenergien dispergierende Signatur zum topologischen Oberflächenzustand gehört, folgt, dass sich in Abbildung 4.8 (c) dieser klar definierte Zustand mit geringem spektralen Gewicht mit dem Valenzband überlagert. Aufgrund des Verlaufs des obersten Valenzbandes käme es demzufolge zu einem Kreuzungspunkt der beiden Strukturen bei  $|k_{\parallel}| \approx 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  und ca. 500 meV unterhalb der Fermienergie. Eine detaillierte Betrachtung erweckt den Eindruck, dass das Valenzband im Inneren dieses Bereichs ( $|k_{\parallel}| < 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ ) an Intensität verliert. Dies führt dazu, dass in unmittelbarer Nähe um den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt insgesamt nur geringe spektrale Intensität unterhalb des Dirac-Punktes (bei ca. 400 meV) zu finden ist. Derselbe Effekt wurde bereits in Kapitel 4.2 für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  beobachtet und beschrieben. Es scheint auch hier, als ob am Kreuzungspunkt von TSS und BVB1 Hybridisierungseffekte auftreten, die die spektrale Intensität des Valenzbandes verringern. Da es sich bei dem gemessenen Kristall um  $\text{Bi}_2\text{Te}_1\text{Se}_2$  handelt, ließe die obige Annahme folgern, dass die hier beobachtete Wechselwirkung zwischen Volumenband und topologischem Oberflächenzustand ein allgemein beobachtbarer Effekt in topologischen Isolatoren sein könnte. Dabei koexistiert einerseits der topologische Oberflächenzustand mit Volumenzuständen des Valenzbandes, andererseits verliert dieses an spektralem Gewicht, was auf eine starke Änderung des Charakters der Wellenfunktion hinweist.

Im Gegensatz zur obigen Annahme lässt sich argumentieren, dass das reduzierte Verhältnis von Signal zu Rauschen in dem in Abbildung 4.8 (b) gezeigten Datensatz auf eine stark gealterte Kristalloberfläche zurückzuführen ist. Diese wurde aus messtechnischen Gründen ca. vier Stunden später gemessen, was einer Restgasdosis von ca. 10 Langmuir entspricht. Oberflächenstrukturen werden im Allgemeinen stärker durch Alterungsprozesse der Kristalloberfläche beeinflusst als Volumenbänder. Einer daraus folgenden Zuordnung der in Abbildung 4.8 (d) unterhalb des Dirac-Punktes dispergierenden Struktur zu einem Volumenband würde eine unmittelbare Änderung des Zustandscharakters des TSS bedeuten. Der TSS müsste unmittelbar am Schnittpunkt mit dem Volumenband seinen Oberflächencharakter verlieren, um vollständig mit Volumenzuständen zu hybridisieren. Eine solche starke Änderung des Zustandscharakters wird insbesondere für die topologischen Oberflächenzustände in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  durch Rechnungen vorhergesagt [79]. Demnach ändert der TSS direkt unterhalb des Dirac-Punktes seinen Wellenfunktionscharakter, wohingegen der Charakter der Valenzbandzustände unbeeinflusst bleibt. Diese mit der Theorie übereinstimmende Interpretation würde gleichermaßen erklären, warum in den Abbildungen 4.6 und 4.7 kein Unterschied zwischen Oberflächenzustand und Volumenband unterhalb des Dirac-Punktes feststellbar ist.

## 4.4 Spin-Bahn-Aufspaltung des topologisch trivialen Oberflächenzustands in $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Nachdem in den vorigen Kapiteln das Verhalten topologischer Oberflächenzustände diskutiert wurde, befasst sich dieses Kapitel mit einem topologisch-trivialen Oberflächenzustand in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Dieser liegt bei höheren Bindungsenergien und weist eine Spin-Bahn-Aufspaltung vom Typ Rashba auf. Neben der detaillierten Analyse der Dispersion des Zustands wird auch dessen Spincharakter thematisiert. Die mit zunehmenden Wellenvektor auftretenden Abweichungen vom einfachen Rashba-Modell deuten auf eine Kopplung zu Volumenzuständen des Valenzbandes hin.

### Beschreibung und Analyse der Daten

In Abbildung 4.9 (a) ist erneut der ARPES-Datensatz der mit  $h\nu = 12$  eV aufgenommenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche gezeigt (vgl. Abb. 4.2 a). Die durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgehobene Spinentartung zeigt sich in den mit  $E_-$  bzw.  $E_+$  beschrifteten Signaturen des Oberflächenzustands (vgl. Gleichung 2.6). Zwar erscheint der Oberflächenzustand bei geringen Wellenvektoren mit  $|k_{\parallel}| < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  als ein entarteter, parabolischer Zustand, jedoch zeigt sich die charakteristische, energetische Aufspaltung in Übereinstimmung mit dem Rashba-Modell bei größeren Wellenvektoren ( $|k_{\parallel}| > 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ). Dadurch werden die energetisch aufgespaltenen Zustände insbesondere bei negativen Wellenvektoren getrennt voneinander aufgelöst. Der Nachweis, dass es sich bei diesem Zustand um einen spinaufgespaltenen Oberflächenzustand handelt, wurde zuvor schon in der Literatur durch spinaufgelöste Messungen erbracht [113]. Eine experimentelle Analyse des Verlaufs der Dispersionen von  $E_{\pm}$  stand dabei noch aus und wird durch die hier gezeigten Messungen ermöglicht [23]. Dass diese Messungen neue und interessante Erkenntnisse aufdecken, zeigt sich bei der Betrachtung der Dispersionsverläufe der Rashbazweige bei Wellenvektoren von ca.  $|k_{\parallel}| > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Hier weicht der Zustandsverlauf deutlich von seiner ursprünglichen Parabelform (nahe dem  $\bar{\Gamma}$ -Punkt) ab und bildet ein energetisches Maximum aus. Ein Vergleich von positiven und negativen Wellenvektoren macht deutlich, dass die spektralen Intensitäten der jeweiligen Rashbazweige sich durch auftretende Matrixelementeffekte voneinander unterscheiden. Dadurch ist  $E_+$  bei positiven Wellenvektoren deutlicher zu erkennen, wohingegen dessen Intensität bei negativem  $k_{\parallel}$  unterdrückt erscheint, sodass die Dispersion von  $E_-$  besser verfolgt werden kann. Die maximale Energie von  $E_{\pm}$  tritt bei einem Wellenvektor von ca.  $0.13 \text{ \AA}^{-1}$  auf. Mit wachsendem Wellenvektor dispergiert  $E_-$  entlang der gemessenen Hochsymmetrierichtung zu höheren Bindungsenergien, bis es schließlich zu einer Mischung mit der spektralen Signatur von BVB2 im durch den Pfeil markierten Bereich bei  $k_{\parallel} = -0.23 \text{ \AA}^{-1}$  kommt. Im Gegensatz dazu ändert  $E_+$  ein weiteres Mal seinen Verlauf und bildet ein lokales Zustandsminimum bei etwa  $k_{\parallel} = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$  aus. Die durch einen Pfeil gekennzeichnete, lokal erhöhte spektrale Intensität bei  $k_{\parallel} = 0.26 \text{ \AA}^{-1}$  lässt sich als die Mischung von  $E_+$  und BVB1 verstehen. Dadurch ergeben sich zwei Bereiche in-

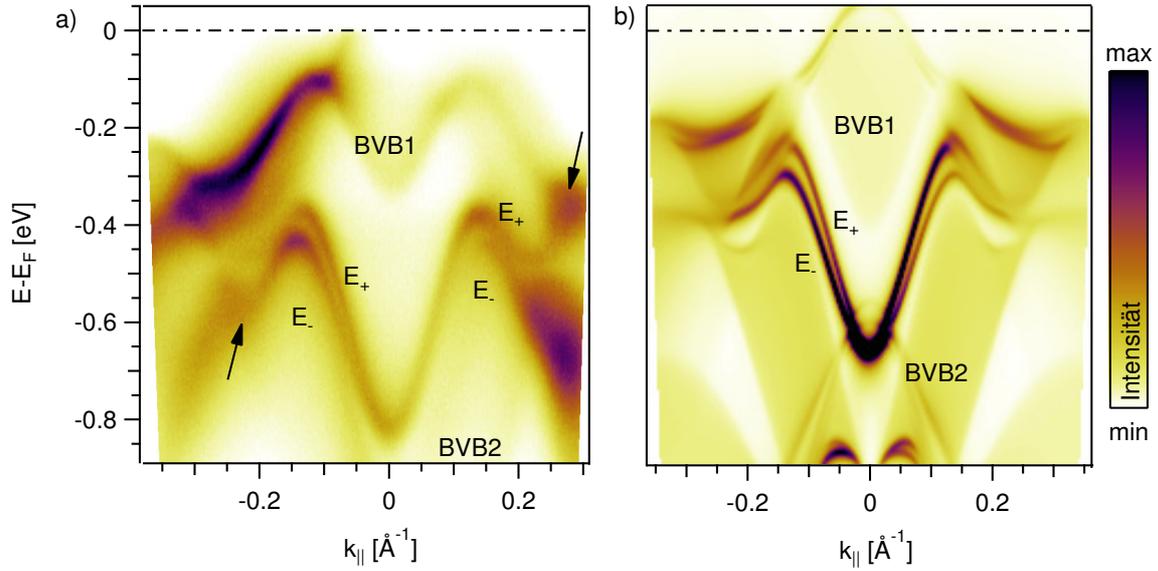


Abbildung 4.9: Farbdarstellung einer Photoemissionsmessung (a) (vgl. Abb. 4.2a) in Gegenüberstellung mit dem berechneten Photoemissionsdatensatz (b) für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$  entlang der  $\overline{\Gamma\text{K}}$ -Hochsymmetrierichtung der Oberflächenbrillouinzone. Die Messung ist mit  $h\nu = 12$  eV bei ca. 12 K aufgenommen worden. Die aufgehobene Spinartung führt zu einer energetischen Separation von  $E_+$  bzw.  $E_-$ , welche sich mit den Volumenbändern BVB1 bzw. BVB2 überlagern. Schwarze Pfeile markieren die jeweiligen Verknüpfungspunkte des Oberflächenzustands mit den Volumenbändern. Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [23].

nerhalb dieser Energielücke, in welchen sich spinpolarisierte Zustände mit spinentarteten Volumenbändern vermischen. Der beschriebene Zustandsverlauf lässt vermuten, dass es sich hier, ähnlich dem Verlauf des TSS, um eine nicht-triviale Verknüpfung von Volumenbändern der oberen (BVB1) und unteren (BVB2) Begrenzung der lokalen Energielücke handelt.

Die in Abbildung 4.9 (b) gezeigte Photoemissionsrechnung (relativistisches 1-Schritt-Modell) ermöglicht einen direkten Vergleich der Rechnung mit den experimentellen Ergebnissen. Dabei wird die experimentell aufgelöste Energieaufspaltung des Oberflächenzustands mit guter Übereinstimmung wiedergegeben. Der Verlauf der Dispersion der Zustände  $E_{\pm}$  ist in allen beschriebenen Details auch in den Rechnungen zu erkennen. Die Maximalstelle des Zustandsverlaufs wird ebenso wiedergegeben wie das erneute Minimum von  $E_+$  bei ca.  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ , ab welchem die Energieaufspaltung erneut ansteigt. Die in der Messung stark ausgeprägte Intensitätsanisotropie ist in der Berechnung zwar schwächer, aber qualitativ vorhanden. Allein die Bindungsenergie des Oberflächenzustands am  $\overline{\Gamma}$ -Punkt wird im berechneten Photoemissionsdatensatz mit ca. 650 meV als zu niedrig wiedergegeben.

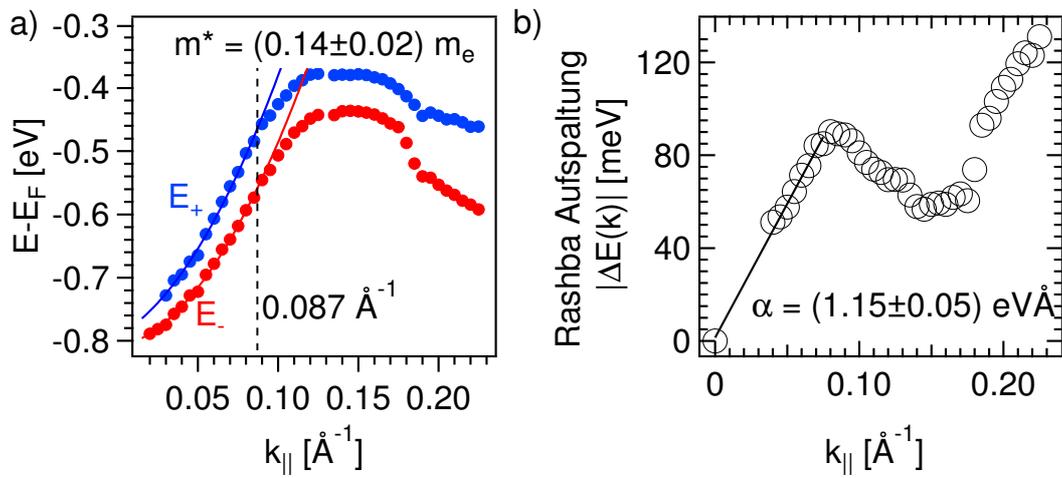


Abbildung 4.10: Einzelpunktauswertung der Dispersion (a) und der Spinaufspaltung  $\Delta E$  (b) des Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustands der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$  Oberfläche. Die Linien in (a) sind an die Datenpunkte angelegte Parabelkurven, welche den Dispersionsverlauf nahe  $\bar{\Gamma}$  wiedergeben. Die schwarze gestrichelte Linie markiert den Wellenvektor ab welchem die Zustandsdispersion nicht länger durch eine Parabelform beschrieben werden kann. Die in (b) gezeigte Energieaufspaltung entspricht für kleine Wellenvektoren dem linearen Verlauf des Rashba-Modells (vgl. Gleichung 2.6) mit  $\alpha_{\text{Rashba}} = (1.15 \pm 0.05) \text{ eV\AA}$ . Für  $k_{\parallel} \gtrsim 0.09 \text{ \AA}^{-1}$  werden nicht-monotone Abweichungen beobachtet. Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [23].

Eine detaillierte quantitative Auswertung der Zustandsdispersion der Rashbazweige  $E_{\pm}$  ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Dazu wurden die Datenpunkte in 4.10 (a) aus EDC- und MDC-Kurven des in Abbildung 4.9 (a) gezeigten Datensatzes extrahiert. Die roten bzw. blauen Linien stellen Parabelkurven dar, welche an die Datenpunkte angelegt wurden. Es ergibt sich eine effektive Elektronenmasse von  $m^* = 0.14(2) m_e$ , was ungefähr der Hälfte des für den Oberflächenzustand der Au(111)-Oberfläche ermittelten Wertes entspricht [7]. Die resultierende Energieaufspaltung ist in 4.10 (b) dargestellt. Der Verlauf der Energieaufspaltung im Bereich kleiner Wellenvektoren bis  $k_{\parallel} < (0.087 \pm 0.010) \text{ \AA}^{-1}$  gibt die, für das Rashba-Modell typische, lineare Abhängigkeit der Energieaufspaltung in  $k$  mit einem Rashbaparameter von  $\alpha = 1.15(5) \text{ eV\AA}$  wieder (vgl. Gleichung 2.6). Dieser Wert liegt etwa um das Dreifache höher als der für den Au(111)-Oberflächenzustand ermittelte Wert [114]. Rashbaparameter ähnlicher Größenordnung findet man hingegen für Oberflächenzustände in Ir(111) [115] und in der Oberflächenlegierung Bi/Cu(111) [91, 116]. Bei einem Wellenvektor von etwa  $(0.085 \pm 0.010) \text{ \AA}^{-1}$  bildet sich ein lokales Maximum der Energieaufspaltung  $\Delta E$  aus, ab welchem der Verlauf der Aufspaltung nicht länger durch das Rashba-Modell beschrieben werden kann. Dabei kann eine Reduktion der Aufspaltung beobachtet werden, bis ein lokales Minimum um  $k_{\parallel} = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  erreicht wird. Zum Rand der projizierten Bandlücke hin steigt die Aufspaltung von  $E_{\pm}$  erneut an, bis diese sich mit Volumenstrukturen überlagern.

## Spineigenschaften des RSS

Um Einflüsse der Volumenstrukturen auf die Spinpolarisation des Oberflächenzustands zu untersuchen, sind in Abbildung 4.11 (a) und (b) spinaufgelöste Messungen dargestellt, die im Rahmen der Masterarbeit von Henriette Maaß [117] entstanden sind. Dabei zeigen die EDCs spinaufgelöste Spektren entlang eines konstanten Emissionswinkels, welcher im relevanten Energiebereich in etwa einem Wellenvektor von  $k_{\parallel}(\overline{\Gamma K}) = \pm 0.18 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht. Der gewählte Wellenvektor liegt damit in einem Bereich, in dem der Zustandsverlauf nicht durch das Rashbamodell beschrieben werden kann.

Die in den Abbildungen enthaltenen EDCs weisen jeweils ein deutliches Signalmaximum auf, welches dem Oberflächenzustand zugeordnet werden kann. Dabei zeigen die spinaufgelösten Messdaten eine Separation der Intensitätsmaxima zwischen  $I(E, \uparrow)$  bzw.  $I(E, \downarrow)$ . Das Signalmaximum, welches sich näher an der Fermienergie befindet, wird dabei dem Rashba-Zweig  $E_+$  zugeordnet, wohingegen das tieferliegende Maximum  $E_-$  zugeordnet werden kann. Die durch die Zeitinversionssymmetrie (vgl. Gleichung 2.3) erwartete Umkehr der Spinpolarisation bei entgegengesetzten Wellenvektoren wird durch die Messdaten bestätigt. Die gezeigten Messungen weisen darauf hin, dass die Spinpolarisation trotz des Einflusses der angrenzenden Volumenbänder in diesem Wellenvektorbereich erhalten bleibt. Es sei angemerkt, dass durch die gegebene Energieauflösung der Messdaten und der

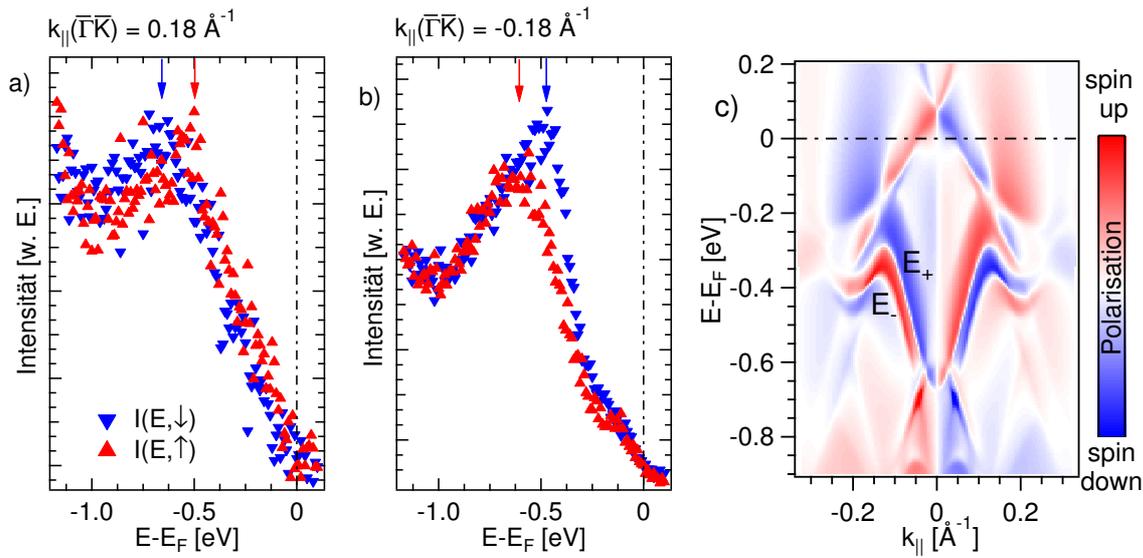


Abbildung 4.11: (a) und (b) zeigen spinaufgelöste Intensitätsverläufe von EDCs bei einem Emissionswinkel von  $\pm 5^\circ$  entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche, gemessen mit  $h\nu = 21.2 \text{ eV}$  ( $\text{He I}_\alpha$ ). Die Energien der jeweiligen Intensitätsmaxima der spinaufgelösten EDCs sind durch Pfeile gleicher Farbe gekennzeichnet (rot entspricht  $I(E, \downarrow)$ ; blau entspricht  $I(E, \uparrow)$ ). (c) zeigt die  $k_{||}$ -aufgelöste, berechnete Spinpolarisation der Photoelektronen und stimmt mit der experimentellen Beobachtung überein. Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [23] und in [117].

sich daraus ergebenden Vermischung verschiedener Valenzstrukturen auf eine quantitative Auswertung der Spinpolarisation verzichtet und sich auf qualitative Aussagen beschränkt wird.

Abbildung 4.11 (c) zeigt die dazugehörigen Photoemissionsrechnungen bis zu einer Bindungsenergie von ca.  $0.9 \text{ eV}$  unterhalb der Fermienergie. Verglichen mit der gemessenen Spinpolarisation zeigt die Rechnung zusätzliche spinpolarisierte Strukturen bei anderen Energien. Diese werden durch den topologischen Oberflächenzustand und auftretende Photoemissionseffekte verursacht. Bei näherer Betrachtung der RSS-Dispersion fällt auf, dass sich die Polarisation von  $E_+$  bzw.  $E_-$  erst bei Wellenvektoren von  $|k_{||}| > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  signifikant verringert. Diese Beobachtung bestätigt die Folgerung aus den Messdaten, dass die Wechselwirkung zu Volumenzuständen in diesem Wellenvektorbereich nur geringen Einfluss auf die Spinpolarisation der Zweige des Oberflächenzustands hat.

## Interpretation und Diskussion

Der Vergleich von Experiment und Simulation in Kombination mit der detaillierten Verlaufsanalyse lässt vermuten, dass der Charakter der Wellenfunktion des Oberflächenzustands sich ähnlich dem des TSS ändert. Der in Abbildung 4.10 gezeigte parabelförmige Verlauf der Zustandsdispersion und die lineare Spinaufspaltung sind die charak-

teristischen Signaturen eines zweidimensionalen Elektronensystems. Damit erscheint der Oberflächenzustand entkoppelt von der Volumenbandstruktur und könnte als Shockley-Oberflächenzustand bezeichnet werden, welche man auch auf Metalloberflächen finden kann [7, 29]. In Übereinstimmung mit dem Rashbamodell ergibt sich die Stärke der Energieaufspaltung in diesem Bereich vollständig aus dem Feldgradienten des Oberflächenpotentials. Der Wendepunkt der Dispersion und das ausgeprägte Maximum der Energieaufspaltung bei Wellenvektoren um  $0.087 \text{ \AA}^{-1}$  lassen sich durch den zunehmenden Einfluss der angrenzenden Volumenzustände erklären. Dies ist insbesondere auch daran zu erkennen, dass die Zustandsdispersion den Verlauf der energielückenbegrenzenden Bänder annimmt (vgl. Abb. 4.1 (b) und [80]).

Das Verhalten von  $E_+$  könnte als ein schrittweiser Übergang von Oberflächencharakter zu Volumencharakter über die Zwischenstufe einer Oberflächenresonanz interpretiert werden. Dies wird zusätzlich in der Photoemissionsrechnung in Abbildung 4.9 (b) angedeutet. Bei Wellenvektoren von ca.  $k_{\parallel} = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$  ist eine Unstetigkeit des Zustandsverlaufs von  $E_+$  zu erkennen. Bei höheren Wellenvektoren verliert  $E_+$  deutlich an spektralem Gewicht, was auf eine Hybridisierung mit Volumenzuständen hinweist [89, 91, 118]. Im Gegensatz dazu scheint die spektrale Intensität von  $E_-$  in diesem Bereich nur wenig beeinflusst. Diese bleibt bis zu Wellenvektoren von ca.  $0.23 \text{ \AA}^{-1}$  erhalten, ab welcher sie sich inkohärent mit der des Volumenbandes BVB2 überlagert. Der Dispersionsverlauf von  $E_+$  hingegen ist als schwache Oberflächenresonanz bis zum Verknüpfungspunkt mit BVB1 bei ca.  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$  verfolgbar. Die stufenweise Reduktion der spektralen Intensität von  $E_+$  steht im Kontrast zu dem plötzlichen Verlust an spektralem Gewicht von  $E_-$ . Verstehen lässt sich das durch unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen der jeweiligen Oberflächenzustandszweige  $E_{\pm}$  mit unterschiedlichen Volumenbändern (BVB1 bzw. BVB2). Hierbei lässt sich für  $E_-$  am Verknüpfungspunkt mit BVB2 eine direkte Änderung des Wellenfunktionscharakters, anhand der Änderungen der spektroskopischen Signatur, beobachten. Im Gegensatz dazu koexistiert  $E_+$  in der Zwischenstufe einer Oberflächenresonanz mit Volumenzuständen von BVB1, bis diese sich schließlich vermischen. Trotz der beschriebenen Wechselwirkung zwischen Oberflächenzustand und Volumenbändern zeigt sich dadurch nur ein ungewöhnlich geringer Einfluss auf die Spinpolarisation der Rashba-Zweige. Diese bleibt auch in Bereichen erhalten, in welchen sich der Dispersionsverlauf nicht länger durch das Rashbamodell beschreiben lässt.

Im Gegensatz zur Spinstruktur des Oberflächenzustands der Au(111)-Oberfläche, für welche eine Reduktion der Spin-Bahn-Aufspaltung am Rand der Energielücke beobachtet wurde [119], zeigt der hier beschriebene Oberflächenzustand eine anwachsende Energieaufspaltung. Zusätzlich scheint dieser zwei unterschiedliche Volumenbänder miteinander zu verbinden, indem sich  $E_+$  mit BVB1 bzw.  $E_-$  mit BVB2 überlagert. Ähnliches wird auch für den Oberflächenzustand der Ir(111)-Oberfläche beobachtet [115]. Diese Verbindung zweier Volumenstrukturen könnte ein Hinweis auf einen topologischen Ursprung dieses Zustands sein [120]. Beschränkt man sich bei der Betrachtung dieses Oberflächen-

zustands auf den Wellenvektorbereich der Energielücke, so ergeben sich charakteristische Merkmale die den Eigenschaften topologischer Oberflächenzustände gleichen. Jedoch kann die Topologie eines Systems ausschließlich innerhalb globaler Energielücken nachgewiesen werden.

Ob eine Wechselwirkung zwischen TSS und RSS innerhalb der projizierten Energielücke zwischen BVB1 und BVB2 stattfindet, kann anhand der vorliegenden Datenlage (vgl. Kapitel 4.2) nicht abschließend geklärt werden. Weitere hochauflösende Experimente im genannten Bereich, insbesondere mit Spinauflösung, könnten hier neue Erkenntnisse über das Wechselspiel dieser Oberflächenzustände liefern. Dabei ist gleichermaßen von Interesse, wie und ob sich die Hybridisierung des TSS am Kreuzungspunkt mit BVB1 auf die Spinpolarisation des TSS auswirkt.

## 4.5 Zusammenfassung: Eigenschaften und Wechselwirkungen der Wellenfunktionen

Die folgende Zusammenfassung gibt einen Überblick über Kapitel 4 im Hinblick auf die im Einführungskapitel formulierten Fragestellungen nach den topologischen Eigenschaften der untersuchten Materialien. Im Fall der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche werden insgesamt drei Arten der Wechselwirkungen zwischen spinpolarisierten Oberflächenzuständen und spinentarteten Volumenstrukturen beobachtet und beschrieben. Diese zeichnen sich durch charakteristische spektroskopische Signaturen aus und ermöglichen dadurch eine Unterscheidung der Mechanismen. Die beobachteten Wechselwirkungsprozesse zwischen topologischen bzw. nicht-topologischen Oberflächenzuständen und Volumenbändern geben neue Einblicke in das Wechselspiel der jeweiligen Zustände.

Als Folge der in Kapitel 4.2 diskutierten Wechselwirkung zwischen Oberflächenzustand und Volumenband zeigen die dargestellten hochauflösenden Datensätze ein leichtes Abknicken des Dispersionsverlaufs des topologischen Oberflächenzustandes am Kreuzungspunkt mit dem energetisch am höchsten liegenden Valenzband der Volumenbandstruktur. Diese plötzliche Änderung der Gruppengeschwindigkeit des in diesem Bereich ansonsten linearen Dispersionsverlaufs wird durch die Wechselwirkung der elektronischen Zustände miteinander hervorgerufen. Des Weiteren wird der abrupte Abfall des spektralen Gewichts des Volumenbandes an diesem Kreuzungspunkt als charakteristisches Merkmal der Wechselwirkung identifiziert. Es ist daher davon auszugehen, dass sich als Folge der in diesem Bereich stattfindenden Wechselwirkung sowohl der Charakter der Wellenfunktion des topologischen Oberflächenzustandes als auch der des Volumenbandes ändert, wobei sich die jeweiligen Änderungen durch unterschiedliche spektroskopische Merkmale auszeichnen.

Das Merkmal der abknickenden, linearen Dispersion für topologische Oberflächenzustände könnte weiterhin ein allgemeines Charakteristikum dieser Materialklasse sein. Um herauszufinden, ob ähnliche Signaturen in weiteren topologischen Isolatoren auftreten, werden den Beobachtungen an  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in Kapitel 4.3 Messungen anderer topologischer

Isolatoren gegenübergestellt. Dabei wird für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  deutlich, dass der Überlapp der spektralen Intensitäten eine davon ausgehende Verallgemeinerung dieses Merkmals und damit Rückschlüsse auf einen allgemeinen Wechselwirkungsmechanismus nicht zulässt. Ein Vergleich zu  $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}_1$  zeigt jedoch eine ähnliche abknickende Struktur. Deren möglicher Ursprung könnte auf dieselbe Wechselwirkung zurückzuführen sein. Da es sich bei  $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}_1$  um eine Kombination der isostrukturellen Kristalle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  handelt, gibt der vorgestellte Vergleich der Materialien erste Hinweise darauf, dass es sich bei den beobachteten Phänomenen um allgemeine Effekte handeln könnte, welche auf die gesamte Materialklasse übertragbar sein könnten. Jedoch konnten diese an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bislang spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Als Konsequenz ergäbe sich eine in diesem Bereich stärkere Entkopplung von Oberfläche und Volumenstruktur als es theoretische Berechnungen vorhersagen [79].

Ein nächster Wechselwirkungsmechanismus wird durch die Analyse des weiteren Dispersionsverlaufs des topologischen Oberflächenzustands deutlich. Bei höheren Bindungsenergien sowie größeren Wellenvektoren treffen die sich kreuzenden Zustände erneut aufeinander. Diese zweite Wechselwirkung der Zustände manifestiert sich in einer auftretenden Energielücke zwischen den beiden Dispersionsverläufen. Die entstehende Hybridisierungslücke verhindert ein erneutes Überlagern der Zustände, wodurch ein weiterer Kreuzungspunkt vermieden wird. Hierbei sind die beiden beteiligten Zustände gleichermaßen betroffen, sodass die auftretende Hybridisierungslücke und die damit einhergehenden Änderungen der Dispersion beider Zustände das Resultat der beidseitigen Änderungen der Wellenfunktionen ist. Weiterhin wird durch Photoemissionsrechnungen gezeigt, dass der Wechselwirkungsmechanismus erst über das Auftreten einer Oberflächenresonanz ermöglicht wird. Es wird deutlich, dass sich die zweite Wechselwirkung dadurch von der am Kreuzungspunkt der beiden Signale stattfindenden unterscheidet, dass sich die Charaktere der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände wellenvektorabhängig verändern. Wäre dies nicht der Fall, würden in beiden Bereichen dieselben Merkmale der Wechselwirkung beobachtet werden.

Die Zwischenstufe einer Oberflächenresonanz könnte auch für die Wechselwirkung zwischen dem Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustand in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$  und Volumenzuständen eine Rolle spielen. Dies wird in Kapitel 4.4 diskutiert. Hier kann anhand des Dispersionsverlaufs des nicht-topologischen Oberflächenzustands ein schrittweise stattfindender Übergang identifiziert werden. In der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes der Oberflächenbrillouinzone entlang der gezeigten  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Hochsymmetrierichtung kann die auftretende Spin-Bahn-Aufspaltung des Zustands vollständig durch das Rashba-Modell beschrieben werden. Somit kann die Energieaufspaltung in diesem Bereich auf die Stärke des Gradienten des Oberflächenpotentials zurückgeführt werden. Der Zustand ist dadurch entkoppelt von Einflüssen der Volumenbandstruktur. Die bei größeren Wellenvektoren auftretenden Abweichungen des Dispersionsverlaufs vom Rashba-Modell können durch die Wechselwirkung zu Volumenzuständen am Rand der Energielücke verstanden werden. Die Zustandsdisper-

sion folgt dem Verlauf des Randes der Energielücke, wodurch eine Überlagerung der Intensität des Oberflächenzustands mit der des Kontinuums des Volumens stattfindet. Schließlich kommt es zur Mischung der spektralen Intensitäten, sodass diese ununterscheidbar werden. Allerdings besteht die Besonderheit, dass sich die Spin-Bahn-aufgespaltenen Zustände mit unterschiedlichen Volumenbändern verbinden. Der Übergang von Oberflächen- zu Volumencharakter der Wellenfunktion über die Zwischenstufe einer Oberflächenresonanz scheint sich auf die Signaturänderungen des Oberflächenzustands zu beschränken. Es werden keine Einflüsse auf die Volumenstrukturen nachgewiesen. Ebenso kann kein Einfluss der Änderung des Wellenfunktionscharakters auf die Spinpolarisation festgestellt werden. Diese wird in Kapitel 4.4 für Wellenvektoren im Bereich der Abweichungen vom Rashba-Modell nachgewiesen, wodurch gezeigt werden kann, dass diese trotz der Einflüsse der Volumenzustände intakt bleibt.

## 5 Spinstruktur trivialer und topologischer Oberflächenzustände

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Spinstruktur von Oberflächenzuständen. Hierzu werden im ersten Teil Ergebnisse von spinaufgelösten Photoemissionsexperimenten am topologischen Isolator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  vorgestellt. Die auftretenden Spinkomponenten parallel zum Wellenvektor, die eine Abweichung zu Grundzustandsrechnungen darstellen, werden diskutiert. Durch einen Vergleich zu Photoemissionsrechnungen kann diese Rotation des Spinvektors auf Matrixelemente zurückgeführt werden. Anschließend werden in Kapitel 5.2 Messungen an  $\text{BiTeI}$ -Kristallen vorgestellt. Bei  $\text{BiTeI}$  handelt es sich um einen topologisch trivialen Halbleiter mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die an  $\text{BiTeI}$ -Kristallen durchgeführten Messungen weisen vergleichbare Spinorientierungen auf, wie sie an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  beobachtet wurden. Durch den Vergleich der unterschiedlichen Materialklassen kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei den beschriebenen Spinrotationen um Effekte handelt, welche exklusiv in topologischen Materialien auftauchen. Die gemeinsame Ursache ist somit die Kombination aus starker Spin-Bahn-Kopplung und der gewählten Messgeometrie.

### 5.1 Rotation des Spinpolarisationsvektors des topologischen Oberflächenzustandes in $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Eine aktuelle Photoemissionsstudie zum topologischen Isolator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  zeigt neuartige Effekte hinsichtlich der gemessenen Spinpolarisation des topologischen Oberflächenzustands [47, 121]. Diese zeigen Komponenten des Polarisationsvektors parallel zum jeweiligen Wellenvektor und weichen dadurch von Grundzustandsrechnungen ab. Deren Ursache wird auf Interferenzeffekte von Photoelektronen aus unterschiedlichen atomaren Schichten bzw. unterschiedlichen Orbitalen zurückgeführt. Der vorgestellte Ansatz betrachtet dabei ausschließlich die Anregung in Endzustände freier Elektronen. Die Verknüpfung von Spin- und Bahnmoment der Elektronen im Grundzustand spielt demnach eine entscheidende Rolle. Weiterhin ist bekannt, dass Photoemissionseffekte zu einer Änderung der Orientierung des Polarisationsvektors der ausgelösten Elektronen führen können [122, 123]. Um diese sensiblen Effekte zu verstehen, bedarf es realistischer Photoemissionsrechnungen [124]. Diese ermöglichen einen quantitativen Einblick in die komplizierten Mechanismen hinter den gemessenen Spinstrukturen.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  stellt, aufgrund seiner isostrukturellen Ähnlichkeit zu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , ebenfalls ein Modellsystem zur Erforschung dieser Phänomene dar [125, 126]. Darüber hinaus könnten aufgrund seiner außergewöhnlichen Spintextur weitere Effekte, wie beispielsweise Lagenabhängigkeiten, auftauchen. Insbesondere könnte dabei die antizyklische Helizität der Spintextur der ersten atomaren Lage, im Vergleich zu allen darunterliegenden, eine entscheidende Rolle spielen [50].

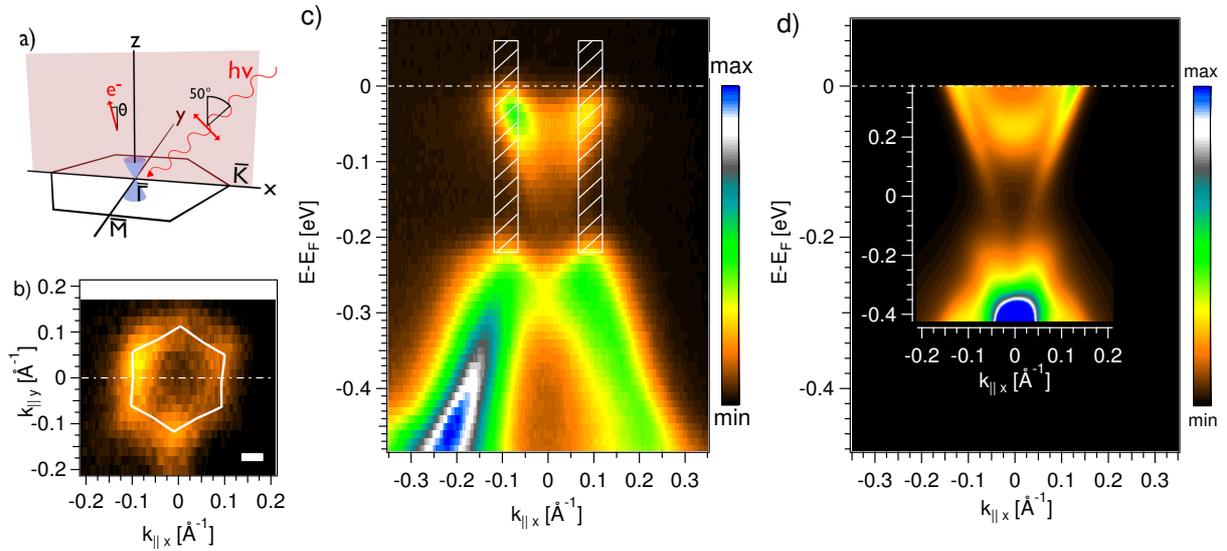


Abbildung 5.1: (a) Skizze des experimentellen Aufbaus mit Messgeometrie und Darstellung der Oberflächenbrillouinzone. Lichteinfall und Messrichtung liegen in der  $xz$ -Ebene. (b) zeigt die Farbdarstellung der Fermikontur mit hexagonaler Deformation des oberen Dirac-Kegels (weiße Hilfslinie) sowie die Messrichtung entlang der Horizontalen (gestrichelte Linie). Das weiße Rechteck verdeutlicht die experimentelle Auflösung entlang der jeweiligen Winkelachse. (c) Farbdarstellung der winkelaufgelösten Photoelektronenintensität entlang der Hochsymmetrierichtung  $\overline{\Gamma K}$  von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ , gemessen mit  $h\nu = 22$  eV bei 50 K. Die markierten Flächen geben Energiebereich und  $k_{\parallel}$ -Auflösung der spinauflösenden Messungen wieder (vgl. Abb. 5.2). (d) In der Energie gestauchte Photoemissionsrechnungen für identische Geometrie und Energie. Die weißen Achsenbeschriftungen beschreiben die Rechnung, die schwarzen sind der Messung zugehörig und ausschließlich zu Vergleichszwecken eingezeichnet um die Stauchung zu verdeutlichen. Abbildungen teilweise entnommen aus [127].

## Rotationen des Spinvektors in Experiment und Theorie

Der Messaufbau der durchgeführten Experimente ist in Skizzenform in Abbildung 5.1 (a) dargestellt. Diese zeigt den Lichteinfall der anregenden Strahlung in der  $xz$ -Ebene. Für die spinauflösenden Messungen wurde p-polarisierte Strahlung verwendet, sodass der Polarisationsvektor des Lichtfeldes ebenfalls in der  $xz$ -Ebene liegt. Durch die p-polarisierte Strahlung werden Wellenfunktionen mit  $p_x$ - als auch mit  $p_z$ -Charakter angeregt, wodurch sich Überlagerungen bilden und Interferenzeffekte entstehen können [47, 48]. Weiterhin ist die Ausrichtung des Kristalls durch die Oberflächenbrillouinzone der (0001)-Oberfläche dargestellt. Die  $\overline{\Gamma K}$ -Hochsymmetrierichtung wurde entlang der  $x$ -Achse optisch ausgerichtet. Die Spiegelebene der Brillouinzone wird durch die  $\overline{\Gamma M}$ -Hochsymmetrierichtung abgebildet ( $yz$ -Ebene) und liegt somit senkrecht zur Einfallsebene der anregenden Strahlung (vgl. Abb. 3.1).

Abbildung 5.1 (b) zeigt die Farbdarstellung des Winkelschnittes bei der Fermienergie. Die hexagonal deformierte Fermikontur des topologischen Oberflächenzustands ist deutlich ausgeprägt und wird durch die weiße Hilfslinie zusätzlich hervorgehoben. Die hexagonale Symmetrie der Fermikontur bestätigt die Ausrichtung des Kristalls in etwa entlang der  $\overline{\Gamma\text{K}}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone. Die geringe Intensität im Zentrum der Fermikontur deutet darauf hin, dass das Leitungsband auf Grund seiner intrinsischen  $k_{\perp}$ -Dispersion bei dieser Energie nur wenig Photoelektronenintensität zeigt (vgl. Abb. 5.4 b). Das Signal der spinaufgelösten Messungen lässt sich somit eindeutig dem Oberflächenzustand zuzuordnen. Das weiße Rechteck symbolisiert die  $k_{\parallel}$ -Auflösung der spinauflösenden Messungen. Die gestrichelte, horizontale Linie gibt den Schnitt der Messrichtung an, entlang welchem Abbildung 5.1 (c) aufgenommen wurde. Diese zeigt eine Farbdarstellung eines winkelaufgelösten Photoemissionsdatensatzes bei  $h\nu = 22$  eV entlang der  $\overline{\Gamma\text{K}}$ -Hochsymmetrierichtung. Zu erkennen ist die charakteristische Kegelform des topologischen Oberflächenzustands im Bereich von der Fermienergie bis zu Bindungsenergien von ca. 200 meV, bei der sich auch der Dirac-Punkt befindet. Das Maximum des Valenzbandes fällt energetisch in etwa mit dieser Energie zusammen. Es kann beobachtet werden, dass die Intensität des Signals des oberen Dirac-Kegels ausgehend von der Fermienergie zum Dirac-Punkt hin abnimmt. Weiterhin wird eine Intensitätsanisotropie deutlich. Für positive Wellenvektoren wird eine niedrigere Signalintensität beobachtet als für negative Wellenvektoren. Im Inneren des oberen Dirac-Kegels sind Beiträge des Leitungsbands zur Photoemissionsintensität zu erkennen. Diese nehmen, wie die Fermikontur deutlich zeigt, zur Fermienergie hin an Intensität ab. Die schraffierten Bereiche entsprechen den Regionen, in welchen die spinauflösenden Messungen (vgl. Abb. 5.2) durchgeführt wurden. Für die spinauflösten EDC-Messungen am Fermivektor für  $h\nu = 22$  eV bei ca.  $k_{\text{F},\pm}(\overline{\Gamma\text{K}}) \approx \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  wurde der Kristall um ca.  $\pm 2.5^{\circ}$  um die y-Achse gedreht (vgl. Abb. 5.1 a). In Teilabbildung (d) sind Photoemissionsrechnungen dargestellt. Die schwarz beschriftete Achse stellt die Maße des in (c) gezeigten Ausschnitts der Messdatensatzes dar. Nur die weiße Achsenbeschriftung gehört zur Photoemissionsrechnung. Neben der in dieser Darstellung um einen Faktor von ca. 2 stark skalierten Energieachse fällt als weitere Unstimmigkeit die berechnete Intensitätsanisotropie auf. Diese tritt verglichen mit der Messung umgekehrt auf, sodass die Intensität bei positiven Wellenvektoren gegenüber negativen  $k_{\parallel}$ -Werten erhöht ist. Als qualitative Übereinstimmungen sind die energetischen Intensitätsverläufe sowohl des Leitungsbandes als auch des topologischen Oberflächenzustands zu nennen. Die Projektion des Leitungsbandes zeigt erhöhte Intensität im Inneren des Dirac-Kegels, wohingegen es zu höheren Energien wieder an Intensität verliert. Das zum Dirac-Punkt hin stark abfallende spektrale Gewicht des topologischen Oberflächenzustands kann durch die berechnete Intensität auf den Photoemissionsprozess zurückgeführt werden.

Die grafische Tabelle in Abbildung 5.2 beinhaltet eine Übersicht der gemessenen spinaufgelösten Intensitäten für  $h\nu = 22$  eV (a) und  $h\nu = 27$  eV (b). Die gezeigten spinaufge-

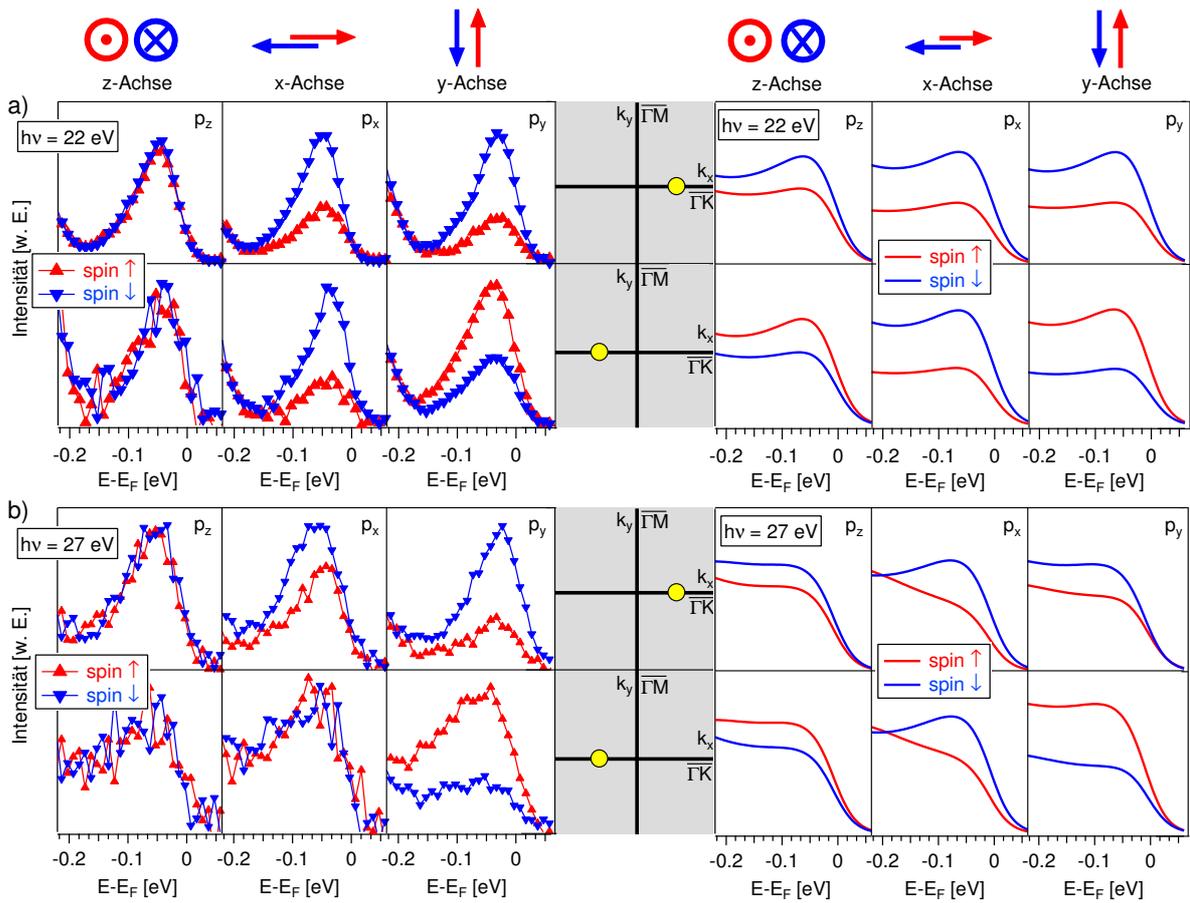


Abbildung 5.2: Tabellarische Zusammenstellung der experimentellen (links) und theoretischen (rechts) spinaufgelösten Photoemissionsintensitäten entlang der drei Raumachsen (Spalten) für unterschiedliche Wellenvektoren (Zeilen). Der Lichteinfall liegt in der  $xz$ -Ebene für p-polarisierte Strahlung mit  $h\nu = 22$  eV (a) bzw.  $h\nu = 27$  eV (b). Abbildung entnommen aus [127].

lösten Intensitätsverläufe  $Spin(\uparrow, \downarrow)$  wurden aus der ermittelten Spinpolarisation  $P(E, k)$  (vgl. Gl. 3.9) und den Messkurven  $I_{\uparrow, \downarrow}(E, k)$  durch

$$Spin(\uparrow) = (1 + P(E, k)) \frac{I_{\uparrow}(E, k) + I_{\downarrow}(E, k)}{2} \quad (5.1)$$

und

$$Spin(\downarrow) = (1 - P(E, k)) \frac{I_{\uparrow}(E, k) + I_{\downarrow}(E, k)}{2} \quad (5.2)$$

berechnet. Dadurch ist gewährleistet, dass die experimentelle Shermanfunktion des Detektors ( $S(\theta) = 0.3$ ) in den dargestellten EDC-Verläufen berücksichtigt ist ( $P(E, k) \propto \frac{1}{S(\theta)}$  vgl. Gleichung 3.9). Es ist weiterhin anzumerken, dass die gezeigten Messkurven direkt nacheinander aufgenommen wurden. Dadurch können Messartefakte ausgeschlossen werden, wie sie bspw. durch unterschiedliche Oberflächenqualität nach dem Spaltvorgang entstehen können. Die gezeigten Energieausschnitte beschränken sich auf den Bereich, in welchem der topologische Oberflächenzustand sichtbar ist. Ab Bindungsenergien von  $> 200$  meV ist der Ausläufer des Valenzbandmaximums zu erkennen. Dieser zeigt keine Spinpolarisation, da beide Intensitätsverläufe hier identisch sind (vgl. Abb. 5.1 b).

Bei der separaten Betrachtung der einzelnen Komponenten des Spinpolarisationsvektors fallen deutliche Unterschiede zwischen diesen auf. Zum Einen lässt sich innerhalb der Messgenauigkeit entlang der aus der Kristalloberfläche herauszeigenden z-Achse (erste Spalte) keine Spinpolarisation feststellen. Zum anderen zeigt die Polarisationskomponente entlang der x-Achse (zweite Spalte) eine deutliche Spinpolarisation im Falle der  $h\nu = 22$  eV Messung. Für beide Kristallimpulse ( $\pm k_{\parallel}$ ) kann hier eine starke Polarisation gleichen Vorzeichens parallel zum vorliegenden Wellenvektor entlang  $\overline{\Gamma K}$  beobachtet werden. Die Projektion des Elektronenspins auf die senkrecht zum Wellenvektor liegende y-Achse (dritte Spalte) ergibt deutliche Polarisierungen unterschiedlicher Vorzeichen für Wellenvektoren ungleicher Vorzeichen. Diese wird durch den helikalen Charakter des topologischen Oberflächenzustands verursacht. Dabei sei hervorgehoben, dass die gemessenen Polarisierungen entlang beider in der Oberfläche liegenden Achsen vergleichbare Werte annehmen. Die Messergebnisse für  $h\nu = 27$  eV (b) zeigen ebenfalls eine signifikante Spinpolarisation parallel zum Kristallimpuls. In diesem Fall allerdings mit verringerter Polarisation im Vergleich zur Tangentialkomponente entlang der y-Achse. Des Weiteren fällt auf, dass die Spinpolarisation entlang der x-Achse für positives  $k_{\parallel}$  deutlich erkennbar ist, wohingegen sie für negatives  $k_{\parallel}$  im Rahmen der Messgenauigkeit verschwindet.

Die rechte Seite in Abbildung 5.2 zeigt die, in Kooperation mit Dr. J. Braun, angefertigten Photoemissionsrechnungen ebenfalls in tabellarischer Darstellung. Es fällt auf, dass effektive Spinpolarisationen entlang aller drei Raumrichtungen beobachtet werden können. Dabei zeigen die Komponenten des Spinvektors entlang der y- bzw. z-Achse helikale Spinpolarisationen mit unterschiedlichem Vorzeichen für  $\pm k_{\parallel}$ . Im Kontrast dazu steht die Projektion auf die radial liegende x-Achse. Diese liefert in Übereinstimmung mit den experimentellen Polarisationsverläufen das gleiche Vorzeichen für beide Wellenvektoren.

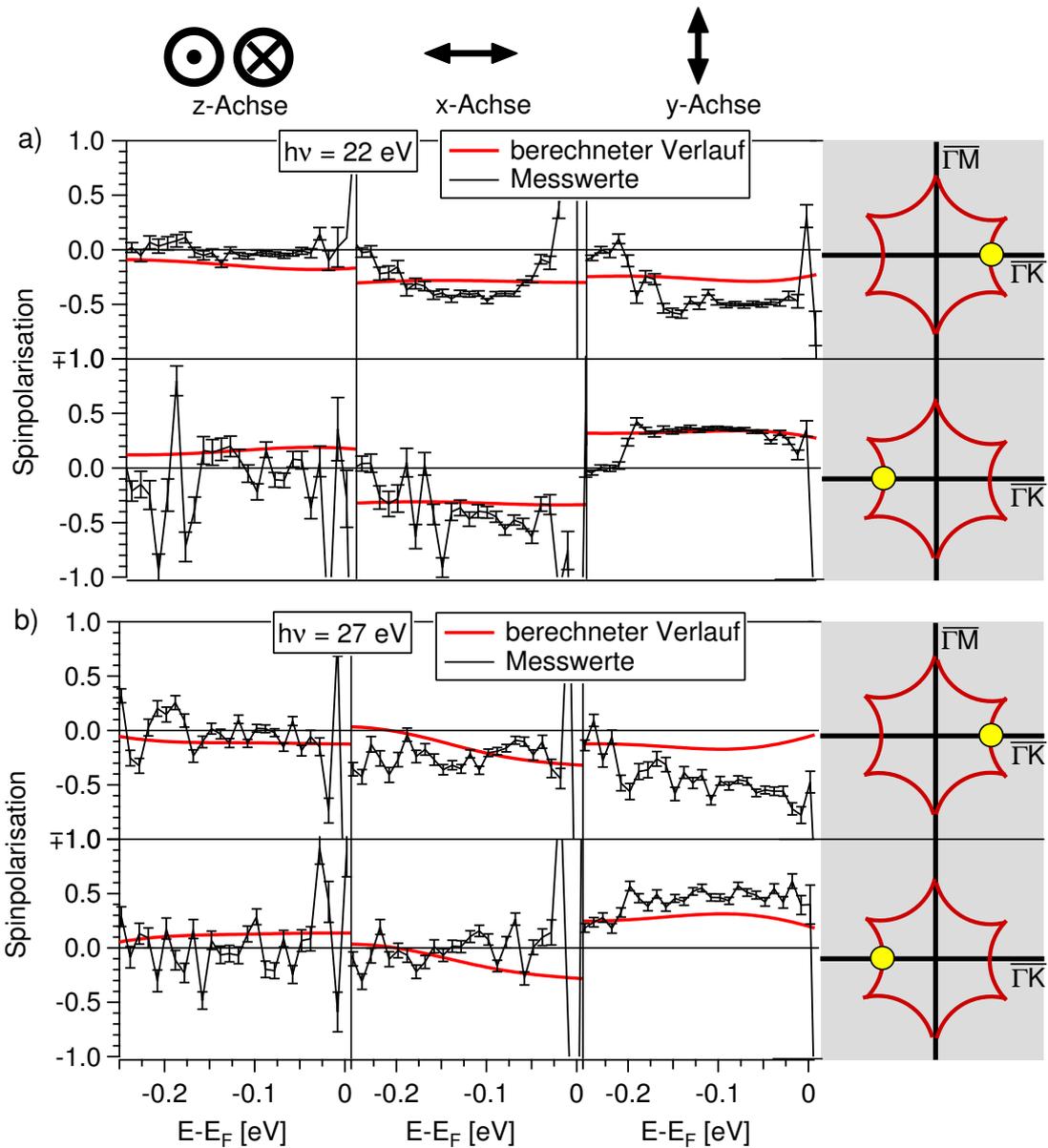


Abbildung 5.3: Tabellarische Zusammenstellung der ermittelten Spinpolarisationen entlang der drei Raumachsen (Spalten) für unterschiedliche Punkte in der Oberflächenbrillouinzone (Zeilen) für  $h\nu = 22$  eV (a) bzw.  $h\nu = 27$  eV (b). Die Messergebnisse (schwarz) sind mit einem statistischen Fehlerbalken dargestellt. Die roten Linien geben den theoretischen Verlauf wieder. Die gelben Punkte auf den grau hinterlegten Skizzen der Fermikontur geben die jeweilige Richtung des Wellenvektors an. Abbildung entnommen aus [127].

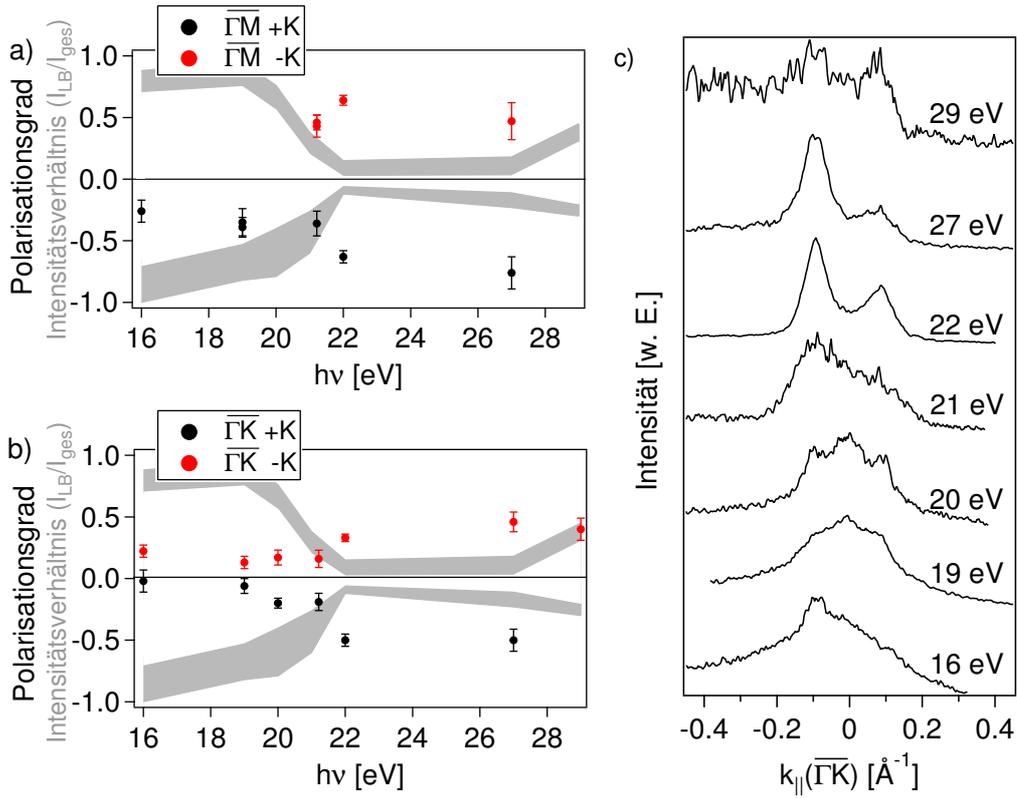


Abbildung 5.4: Tangentialkomponenten des Polarisationsvektors des TSS von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$  gemessen entlang der Hochsymmetrierichtung (a)  $\overline{\Gamma M}$  bzw. (b)  $\overline{\Gamma K}$  in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Strahlung. Die dunkelgrau unterlegten Bereiche in (a) bzw. (b) geben den Anteil des Leitungsbandes an der Gesamtintensität  $\left(\frac{I_{(LB, \pm k)}}{I_{(ges, \pm k)}}\right)$  wieder. Dazu wurden die Signale der in (c) gezeigten MDC-Verläufe an der Fermienergie ausgewertet. Die Breite der grauen Bereiche ist durch den Fehlerbalken bestimmt.

Eine quantitative Auswertung der Polarisierungen ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Dabei wurden die experimentellen Ergebnisse (schwarz) zusammen mit den theoretischen Werten (rot) aufgetragen. Der eingezeichnete Fehlerbalken bezieht sich ausschließlich auf die sich aus der Messdauer ergebenden statistischen Fehler. Die absolute Unsicherheit ergibt sich hingegen aus der Streuung der Mittelwerte. Es wird deutlich, dass die berechneten Polarisierungen den Verlauf der Messergebnisse wiedergeben. Dabei ist die theoretische Spinpolarisation entlang der y-Achse vom Betrag her kleiner als die experimentellen Werte, wohingegen die theoretische Polarisation entlang der z-Achse stärker ausgeprägt ist als die des experimentellen Verlaufs.

Abbildung 5.4 zeigt die Photonenenergieabhängigkeit der experimentellen, tangentialen Spinpolarisationen entlang der Hochsymmetrierichtung der Oberflächenbrillouinzone (a)  $\overline{\Gamma M}$  bzw. (b)  $\overline{\Gamma K}$ . Zusätzlich ist der Anteil des Leitungsbandes an der Gesamtintensität  $\left(\frac{I_{(LB, \pm k)}}{I_{(ges, \pm k)}}\right)$  in grau dargestellt. Dieser wurde aus den in Abbildung 5.4 (c) gezeigten

MDC-Intensitätsverläufen an der Fermienergie ausgelesen. Die Breite der grau unterlegten Fläche spiegelt den Fehlerbalken des ermittelten Anteils des Leitungsbandes wieder. Es zeigt sich, dass die ermittelten Polarisationswerte ab einer Energie von ca.  $h\nu = 22$  eV anzusteigen scheinen. Dies wird jedoch, wie aus dem gegenläufigen Verlauf des Anteils des Leitungsbandes an der Gesamtintensität ersichtlich wird, nur verfälscht dargestellt. Der gegensätzliche Verlauf des Beitrags der Leitungsbandintensität und der Spinpolarisation des topologischen Oberflächenzustands führt zu dem Schluss, dass das Leitungsband keine signifikante Spinpolarisation aufweist, wodurch dessen Beitrag zur Photoemissionsintensität die ausgewertete Polarisation zu niedrig erscheinen lässt. Infolgedessen wurden für die Auswertungen und theoretischen Vergleiche ausschließlich die Messungen mit  $h\nu = 22$  eV bzw.  $h\nu = 27$  eV beachtet, da der Anteil des Leitungsbandes zur Gesamtsignalstärke für alle anderen Photonenenergien zu hoch ist um verlässliche Schlüsse zu ziehen (vgl. Abb. 5.2).

### Analyse des Grundzustands

Nachdem im vorherigen Abschnitt der Vergleich von experimentellen Ergebnissen und Photoemissionsrechnungen behandelt wurde, befasst sich der folgende Abschnitt mit der Frage nach der Rückführung der Ursachen der Spinrotation auf Grundzustandseffekte. Dazu werden Auswirkungen messgeometrischer Änderungen auf die berechneten, spin aufgelösten Intensitäten ausgewertet. Abbildung 5.5 greift hierzu zwei Aspekte heraus, welche aus dem veränderten Einfallswinkel der anregenden Strahlung hervorgehen. Die Abbildung zeigt jeweils repräsentativ die berechnete Spinpolarisation des Photoemissionssignals des topologischen Oberflächenzustands bei positiven Wellenvektoren. Die Auswirkungen auf die senkrecht zum Wellenvektor liegende y-Komponente für senkrechten bzw.  $45^\circ$ -Lichteinfall sind in (a) bzw. (b) dargestellt. Die spinaufgelösten Intensitäten mit Ausrichtung parallel zum Wellenvektor (entlang der x-Achse) sind für parallel zur Probeneroberfläche (c) und unter einem Winkel von  $45^\circ$  (d) einfallende Strahlung dargestellt.

Die Wahl des Einfallswinkels wirkt sich direkt auf die selektive Anregung von Wellenfunktionsanteilen mit unterschiedlichen Orbitalcharakteren aus. Beispielsweise werden durch vertikalen Lichteinfall (Abb. 5.5 a) ausschließlich Wellenfunktionen mit in der Ebene liegenden  $p_{x,y}$ -Orbitalcharakter angeregt, wohingegen sich bei  $45^\circ$  einfallender Strahlung (b und d) durch zusätzliche Anregung von Wellenfunktionsanteilen mit  $p_z$ -Charakter mehrere Beiträge überlagern. Für den theoretischen Fall der parallel zur Kristalloberfläche einfallenden Photonen (c) werden dementsprechend nur Grundzustandswellenfunktionen mit  $p_z$ -Orbitalcharakter angeregt.

Die Gegenüberstellung in (a) und (b) zeigt eine antiparallele Ausrichtung der y-Polarisationskomponente für senkrechten bzw. schrägen Lichteinfall. Da für senkrechten Lichteinfall nur Wellenfunktionsanteile mit  $p_{x,y}$ -Orbitalcharakter angeregt werden, kann man schlussfolgern, dass der für den  $45^\circ$ -Einfall hinzukommende  $p_z$ -Anteil eine, relativ zu in der Ebene liegenden Wellenfunktionsanteilen, invertierte Spinpolarisation im Grund-

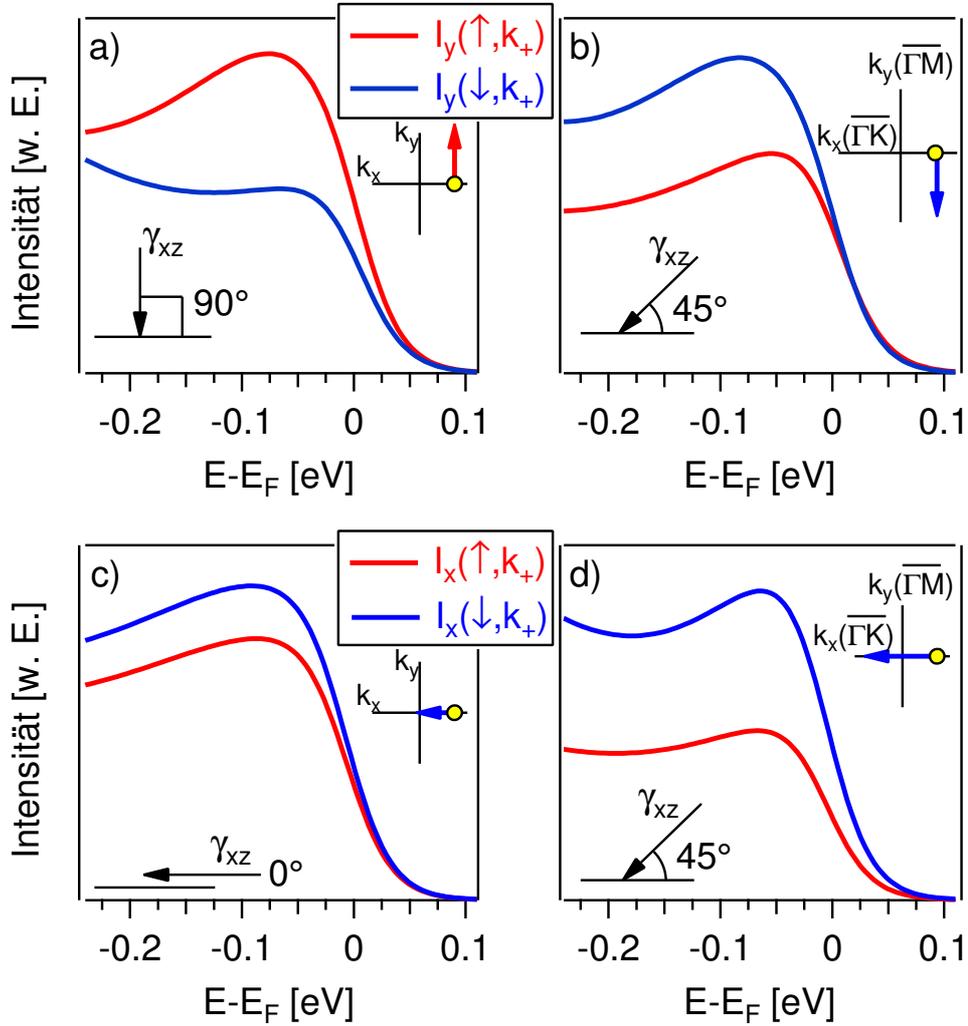


Abbildung 5.5: Berechnete spinaufgelöste Photoemissionsintensitäten entlang der y-Achse für  $h\nu = 22$  eV und positive Wellenvektoren für die Geometrien mit senkrechtem (a) und 45° (b) Lichteinfallswinkel. Der spinaufgelöste Intensitätsverlauf für negative Wellenvektoren bestätigt die helikale Spintextur entlang der y-Achse und wurde aus darstellerischen Gründen weggelassen. Weiterhin sind die spinaufgelösten Intensitätsverläufe entlang der x-Achse für parallel (c) und 45° (d) Lichteinfall dargestellt. Abbildung entnommen aus [127].

zustand aufweist. Diese Beobachtung bestätigt die experimentellen Ergebnisse der invertierten Spintextur für selektive Anregung von Wellenfunktionsanteilen unterschiedlichen Orbitalcharakters an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Kristallen [47, 128]. Darüber hinaus verdeutlicht Abbildung (c) und (d), wie sich der Anteil der Polarisationskomponente parallel zum Wellenvektor (entlang der x-Achse) von  $45^\circ$  zu parallel einfallender Strahlung verändert. Das Ergebnis zeigt in beiden Fällen eine endliche Spinpolarisation gleichen Vorzeichens der berechneten Photoelektronen. Jedoch ist als quantitativer Unterschied im Fall des parallelen Lichteinfalls eine deutlich schwächer ausgeprägte Spinpolarisation zu beobachten. Dieses Resultat gibt eindeutige Hinweise darauf, dass allein durch Photoelektronen aus Grundzustandswellenfunktionen mit  $p_z$ -Orbitalcharakter bereits Interferenzeffekte auftreten. Daraus lässt sich folgern, dass die zugrunde liegende Wellenfunktion sich bereits anteilig aus Spin  $\uparrow$  und Spin  $\downarrow$  zusammensetzt.

### Einflüsse realistischer Endzustände

In den bisherigen Analysen blieben Einflüsse realistischer Photoemissionsendzustände unbeachtet. Insbesondere im Bereich der experimentell gewählten Photonenenergien ( $h\nu = 16 - 30$  eV) kann diesen eine große Relevanz zukommen. Um ihren Beitrag zu untersuchen, wurden separate Photoemissionsrechnungen angefertigt mit selektiv ausgeschalteten Endzustandssymmetrien. Da es sich bei den Grundzuständen ausschließlich um Wellenfunktionen mit p-Orbitalcharakter handelt, stehen aufgrund der Dipolauswahlregeln für elektronische Übergänge ( $\Delta L = \pm 1$ ) insbesondere die Einflüsse von Endzuständen mit s- oder d-Orbitalcharakter im Vordergrund der Auswertungen.

Abbildung 5.6 zeigt dazu die berechneten spinaufgelösten Photoemissionsintensitäten des topologischen Oberflächenzustands bei positiven Wellenvektoren. Die Teilabbildungen 5.6 (a) und (b) beinhalten die Projektionen des berechneten Elektronenspins auf die x-Achse, wohingegen in (c) und (d) dessen Projektion entlang der y-Achse dargestellt wird. Die farbigen Linien enthalten keine Einschränkungen der Endzustände und stellen dadurch realistische Berechnungen der spinaufgelösten Intensitäten dar (vgl. Abb. 5.2).

Für beide Achsen, parallel und senkrecht zum Wellenvektor, lassen sich jeweils identische Systematiken beobachten. Dabei zeigen die berechneten Spin  $\uparrow$  Intensitäten (rote Linien in a und c) nur geringfügige Unterschiede zwischen den realistischen Endzuständen und der Berechnung ohne Endzustände mit s-Orbitalcharakter (schwarze, durchgezogene Linie). Die Beiträge der Endzustände ohne d-Orbitalcharakter (gestrichelte Linie) zeigen reduzierte Intensitäten. Insbesondere liegt die berechnete, realistische Spin  $\uparrow$  Intensität unterhalb der einfachen Summe der berechneten Intensitäten mit symmetriereduzierten Endzuständen. Betrachtet man die Spin  $\downarrow$  Intensitäten (b und d), kehrt sich die soeben beschriebene Situation um. Im diesem Fall liegen die realistischen, spinaufgelösten Intensitäten (blaue Linie) oberhalb der Summe der Einzelteile. Diese Systematik der berechneten Intensitäten lässt sich als spinabhängiges Interferenzverhalten der jeweiligen Endzustände interpretieren. Dabei zeigen die Spin  $\uparrow$  Intensitäten eine teilweise destruktive Interferenz,

welche eine gegenüber der Summe der Einzelkomponenten reduzierte Gesamtintensität zur Folge hat. Insbesondere in Abb. 5.6 (a) liegt diese sogar unterhalb des einzelnen dominanten Intensitätsbeitrags ohne Endzustände mit s-Orbitalcharakter. Im Gegensatz dazu zeigen die Spin  $\downarrow$  Intensitäten die Signatur konstruktiver Interferenz, sodass die Gesamtintensität der Berechnungen mit realistischen Endzuständen sogar oberhalb der Summe der Einzelkomponenten liegt.

Analysen hinsichtlich der Fragestellung, wie sich die Einflüsse der Endzustände bei hohen Energien und somit der Näherung für Endzustände freier Elektronen verändern, wurden durch weitere Photoemissionsrechnungen behandelt. Diese ergaben ebenfalls Spinpolarisationen entlang aller Raumrichtungen, was wiederum auf die Effekte des Grundzustands zurückgeführt werden kann.

## Diskussion

Die guten Übereinstimmungen der berechneten und gemessenen spinaufgelösten Daten bilden die Basis für tiefgehende Analysen der auftretenden Effekte durch theoretische Berechnungen. Die photoemissionstheoretischen Analysen ergeben als Gesamtbild der Ursachen der auftretenden Abweichung des experimentellen Elektronenspins der Photoemissionsmessungen von Grundzustandsrechnungen ein System unterschiedlicher Einflüsse. Diese lassen sich in zwei Kategorien unterteilen: Grundzustandseffekte und Endzustandseffekte. Die durch die Variation der theoretischen Messgeometrie untersuchten Grundzustandseffekte sind auf die Verknüpfung der Spin- und Bahnmomente der Wellenfunktionsanteile mit unterschiedlichem orbitalen Charakter zurückzuführen. Dabei kann sich die Kopplung von Spin- und Bahnmomenten zusätzlich mit der Lokalisierung der Wellenfunktion nahe der Kristalloberfläche ändern. Sowohl die diskutierten experimentellen Daten als auch die theoretischen Ergebnisse bestätigen die bisherigen Interpretationen einer resultierenden Interferenz von Photoelektronen [47]. Darüber hinaus geben die separaten Photoemissionsrechnungen, bei denen selektiv Endzustände mit bestimmten Symmetrien ausgeschaltet wurden, Einblicke in die bislang unbekanntenen Einflüsse realistischer Endzustände. Durch die diskutierte konstruktive bzw. destruktive Interferenz unterschiedlicher Endzustände ergeben sich zusätzliche Modulationen der Spinpolarisation des Messsignals.

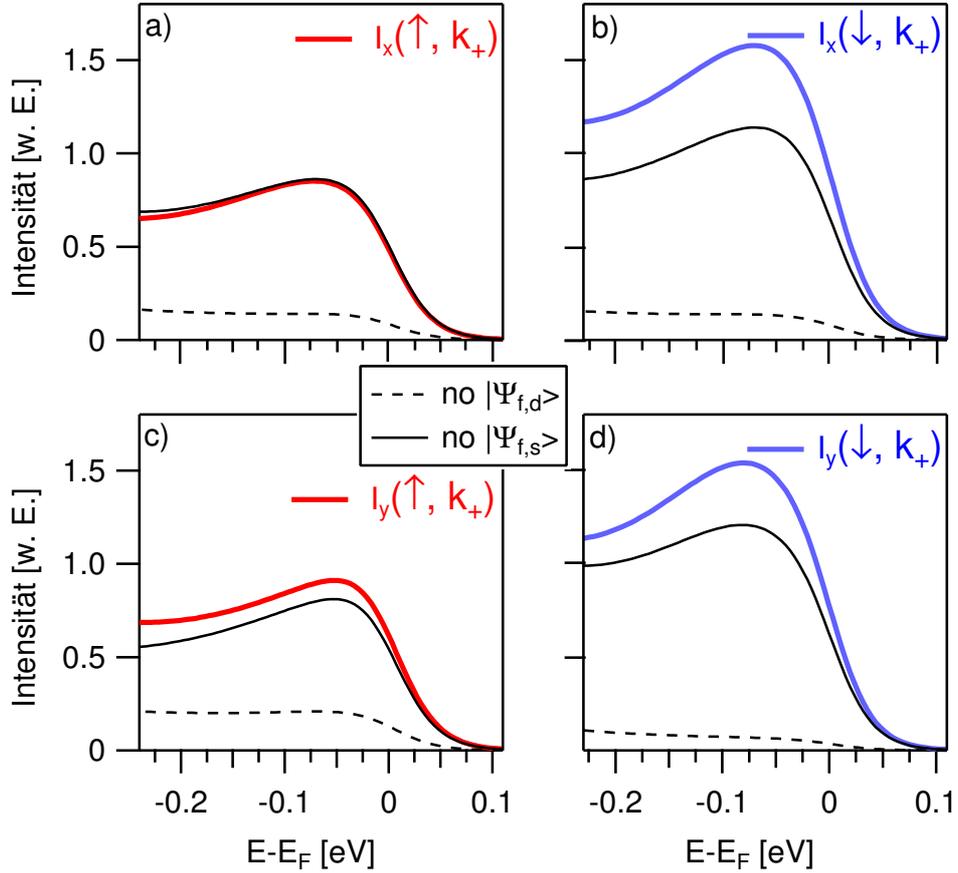


Abbildung 5.6: Berechnete spinaufgelöste Photoemissionsintensitäten entlang der x-Achse (a und b) und der y-Achse (c und d) für  $h\nu = 22$  eV und positive Wellenvektoren. Dargestellt sind die Einflüsse unterschiedlicher Endzustandssymmetrien durch Selektion ihrer Orbitalcharaktere. Die Intensitäten ohne Einschränkungen der Endzustände sind farbig durch rote und blaue Linien gezeigt. Die schwarze durchgezogene (gestrichelte) Linie entspricht dem Verlauf der Intensität ohne s-Orbitalcharaktere (ohne d-Orbitalcharaktere) im Endzustand. Abbildung entnommen aus [127].

## 5.2 Das Rashbasystem BiTeI

Um zu untersuchen, ob die in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  beobachteten Effekte auf andere Systeme übertragbar sind, werden im folgenden Kapitel Messungen an BiTeI-Kristallen vorgestellt. BiTeI wurde als Materialsystem ausgewählt, da es sich im Gegensatz zu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nicht um einen topologischen Isolator handelt. Dadurch lässt ein Vergleich der beiden Systeme Rückschlüsse darauf zu, inwieweit die Topologie für eine Modulation der Spinpolarisation von Bedeutung ist. Allerdings handelt es sich bei BiTeI dennoch um ein Materialsystem, in welchem die elektronische Struktur deutlich durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen beeinflusst wird. Das Kapitel führt zunächst in die Besonderheiten des Kristallsystems ein und stellt die verschiedenen Valenzstrukturen vor, bevor abschließend die Ergebnisse der spin aufgelösten Messungen am Oberflächenzustand der Tellurterminierung diskutiert werden.

### 5.2.1 Charakterisierung der Valenzstrukturen

Abbildung 5.7 a) zeigt die über den Emissionswinkel von  $\bar{\Gamma} \pm 1.5^\circ$  integrierte Photoemissionsintensität der Valenzbandstrukturen einer sauberen Kristalloberfläche im Vergleich zu einer im UHV gealterten Kristalloberfläche von BiTeI. Es sei angemerkt, dass die als sauber bezeichnete Oberfläche einer, aus Kalibrations- und Justagezwecken, bereits ca. 200 Minuten im UHV befindlichen Probe entspricht (ca. 2 Langmuir Restgasdosis). Die spektroskopischen Strukturen können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die bläulich unterlegten Strukturen zeigen nahezu keinen Einfluss der Alterung auf deren energetische Positionen. Im Gegensatz dazu verschieben sich die rötlich hervorgehobenen Signaturen gleichmäßig zu höheren Bindungsenergien. Aufgrund der unterschiedlichen zeitlichen Entwicklung können die farblich gekennzeichneten Strukturen den durch unterschiedliche Elemente terminierten Domänen zugeordnet werden. Die daraus folgende Vermutung einer einseitigen Alterung der durch Iod terminierten Kristalloberfläche konnte durch STM-Messungen [129] bestätigt werden [130].

Entsprechende winkelaufgelöste Photoemissionsdatensätze sind als Farbdarstellung in Abbildung 5.7 zu sehen. Auch hier fällt auf, dass fast ausschließlich die der Iodterminierung zugeordneten Strukturen starke zeitabhängige Einflüsse zeigen. Dabei verschieben sich die elektronischen Signaturen der Iodterminierung um ca. 500 meV zu höheren Bindungsenergien, wohingegen sich die Signatur der Telluroberfläche um ca. 50 meV der Fermienergie nähert. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer deutlichen Energielücke zwischen den im sauberen Fall überlappenden Zuständen.

Die blau bzw. rot unterlegten spektroskopischen Strukturen werden den Oberflächenzuständen der jeweiligen Terminierung Tellur bzw. Iod zugeordnet. Die Fermivektoren des Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustandes der Tellurterminierung entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung lassen sich zu  $v_{F,\Gamma M,E_-} = (\pm 0.131 \pm 0.005) \text{ \AA}^{-1}$  und  $v_{F,\Gamma M,E_+} = (\pm 0.032 \pm 0.005) \text{ \AA}^{-1}$  ablesen. Der sich aus der Energieaufspaltung der beiden Rashba-Zweige ergebende Rashbaparameter  $\alpha = (3.7 \pm 0.4) \text{ eV \AA}$  stimmt mit Literaturangaben gut

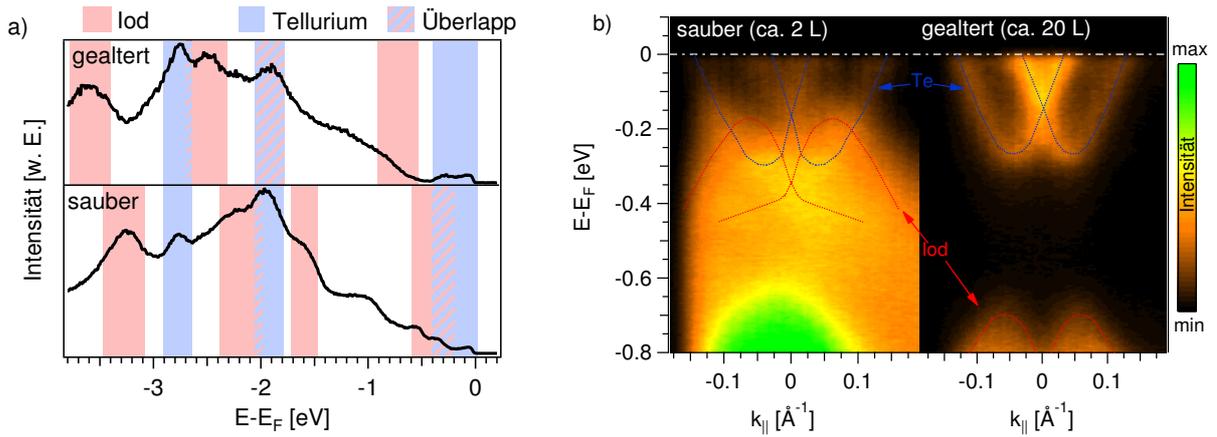


Abbildung 5.7: (a) Alterungsprozess innerhalb der ersten 330 Minuten nach dem Spaltvorgang. Für diese Darstellung wurde über ein Winkelfenster von  $\pm 1.5^\circ$  um Normalemission integriert. Farbige unterlegte Bereiche konnten aufgrund der Alterungscharakteristik einer Terminierung zugeordnet werden, weiße Bereiche konnten nicht eindeutig identifiziert werden. (b) Farbdarstellung einer winkelaufgelösten Photoemissionsmessung an BiTeI nahe der Fermienergie. Die Oberflächenzustände der jeweiligen terminierenden Lage sind als solche markiert und beschriftet. Die in (b) gezeigten Messungen mit  $h\nu = 21.2$  eV wurden bei ca. 40 K durchgeführt, wobei die Alterung der Probe über ca. 50 Stunden bei Raumtemperatur stattfand.

überein [31]. Der sich ergebende hohe relative Fehler des Rashbaparameters resultiert aus dem geringen Fermivektor von  $E_+$ . Die Intensität des sich im Inneren des Oberflächenzustands der Tellurterminierung befindlichen Spin-Bahn-aufgespaltenen Volumenbandes ist durch Wirkungsquerschnittseffekte bei der verwendeten Photonenenergie  $h\nu = 21.21$  eV unterdrückt [131].

## Interpretation und Diskussion

Der Effekt der unterschiedlichen Verschiebungsrichtungen der spektroskopischen Strukturen lässt sich durch die Betrachtung der Bandverbiegungen an der Oberfläche verstehen [75, 130]. Hierzu ist es zweckmäßig, die Tellur- bzw. Bismutlage durch die starke kovalente Bindung nicht länger als separat zu betrachten. Es kommt zur Ausbildung einer  $(\text{BiTe})^+$ -Doppellage und einer  $\text{I}^-$ -Lage [73]. Der relative Ladungstransfer der  $(\text{BiTe})^+$ -Doppellage zur  $\text{I}^-$ -Lage führt zur Ausbildung eines Dipols, welcher die Ursache der je nach terminierendem Element unterschiedlichen Bandverbiegung ist [132]. Die zeitabhängigen Auswirkungen lassen sich nun dadurch erklären, dass die jeweilige Bandverbiegung durch Restgasadsorption abgeschwächt bzw. der ausgebildete Dipol durch deren Ladung

kompensiert wird. Dabei fällt die resultierende Energieverschiebung der elektronischen Zustände, durch die unterschiedlichen Reaktivitäten und der daraus folgenden unterschiedlichen Menge an adsorbierten Restgas der Iod bzw. Tellurlage, unterschiedlich stark aus [130].

### 5.2.2 Spinvektor des Oberflächenzustands der Te-Terminierung

Die im Folgenden beschriebenen Messungen wurden an BiTeI-Kristallen durchgeführt, deren Oberfläche bereits hinreichend gealtert ist. Dadurch kann sichergestellt werden, dass die beschriebenen Effekte und Signaturen nahe der Fermienergie ausschließlich der Tellurterminierung zugeordnet werden können. Etwaige Einflüsse und Störeffekte der Iodterminierung können dementsprechend vernachlässigt werden.

#### Daten und Ergebnisse

Die an der an der ESPRESSO Experimentierstation (BL-9B) gemessenen spinaufgelösten Daten bei  $h\nu = 21.21$  eV zu BiTeI sind in Abbildung 5.8 zusammengefasst dargestellt. Die Messungen zeigen eine Übersicht über die bei verschiedenen Wellenvektoren aufgenommenen Datensätze entlang der  $\overline{\Gamma M}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone. Im Rahmen des Messfehlers zeigen die Spektren senkrecht zur Kristalloberfläche ( $z$ -Achse) keine signifikanten Abweichungen der beiden spinsensitiven Messungen zueinander. Im Gegensatz dazu weisen sowohl die auf die  $X$ -Achse als auch die auf die  $Y$ -Achse projizierten spinpolarisierten Signale teilweise deutliche Intensitätsunterschiede auf. Die gemessene Spinpolarisation liegt damit vollständig in der Oberflächenebene. Im Fall der Messungen entlang der  $Y$ -Achse (Tangentialkomponente) ist eine Umkehrung der relativen Intensitäten von positiven zu negativen Wellenvektoren zu beobachten. Dagegen findet für die  $X$ -Achse (Radialkomponente) ein solcher Intensitätswechsel nicht statt.

Die verschwindende Spinkomponente senkrecht zur Kristalloberfläche ermöglicht die Darstellung der Spinpolarisationsvektoren in 2D ohne Informationsverlust. Eine solche Darstellung ist in Abbildung 5.9 (b) und (c) zu sehen. Hierzu wurden Pfeile an die sich ergebende Dispersionskontur entlang der Schnitte konstanter Energie gelegt. Die Länge der Pfeile gibt Informationen über die Stärke der gemessenen Spinpolarisation am Pfeilursprung. Abbildung 5.9 (b) zeigt die gemessenen Polarisationsvektoren an der Fermienergie. Abbildung 5.9 (c) hingegen zeigt diese unterhalb des Entartungspunktes von  $E_-$  und  $E_+$  (vgl. Abb. 5.9 a). Es ergeben sich helikale Spinstrukturen für beide Dispersionskonturen. Dabei weisen der innere und äußere Ring der Fermikontur gegensätzliche Drehsinne auf. Die Tangentialkomponenten der Polarisationsvektoren des  $E_-$  Zweigs (roter äußerer Ring) der Dispersion des Oberflächenzustandes ordnen sich im Uhrzeigersinn an, wohingegen sich die Spinpolarisation von  $E_+$  (blauer innerer Ring) entgegen dem Uhrzeigersinn ausrichtet. Weiterhin fallen signifikante Radialkomponenten der Polarisationsvektoren auf. Betrachtet man in Abbildung 5.9 b) die horizontale  $\overline{\Gamma M}$ -Richtung, so fällt auf, dass für alle

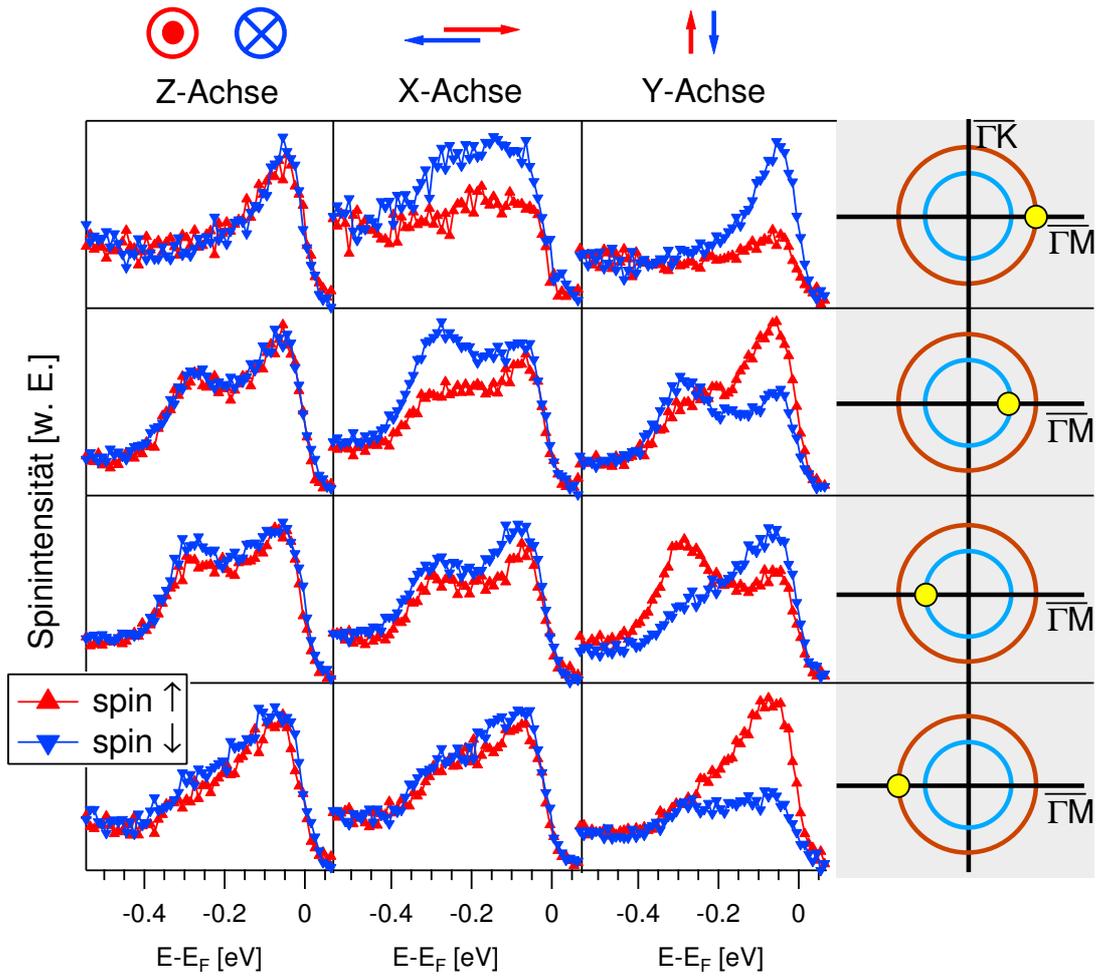


Abbildung 5.8: Übersicht der gemessenen spinaufgelösten Energiespektren entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Hochsymmetrierichtung eines BiTeI-Kristalls. Die Spalten trennen Messungen mit Magnetfeldrichtungen des Streuziels entlang der drei Raumrichtungen ( $z$ =aus der Ebene,  $x$ =radial,  $y$ =tangential). Die Zeilen zeigen jeweils die für einen konstanten  $k_{||}$ -Wert (gelber Punkt in Skizze rechts) die 3D-Spinintensitätsmessungen.

gemessenen  $k_{||}$ -Werte eine messbare Radialkomponente mit gleichem Vorzeichen auftritt. Für die unterschiedlichen Wellenvektoren prägt sich diese jedoch deutlich anisotrop aus. Entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung kann ebenfalls eine endliche Radialkomponente (Y-Achse) der Spinpolarisation beobachtet werden.

### Interpretation und Diskussion

Die verschwindende, gemessene Spinpolarisationskomponente aus der Kristalloberflächenebene heraus und die sich helikal anordnende, tangential Spinpolarisation können im Rahmen des Rashba-Modells verstanden werden. Demnach stehen bei einem an der Kris-

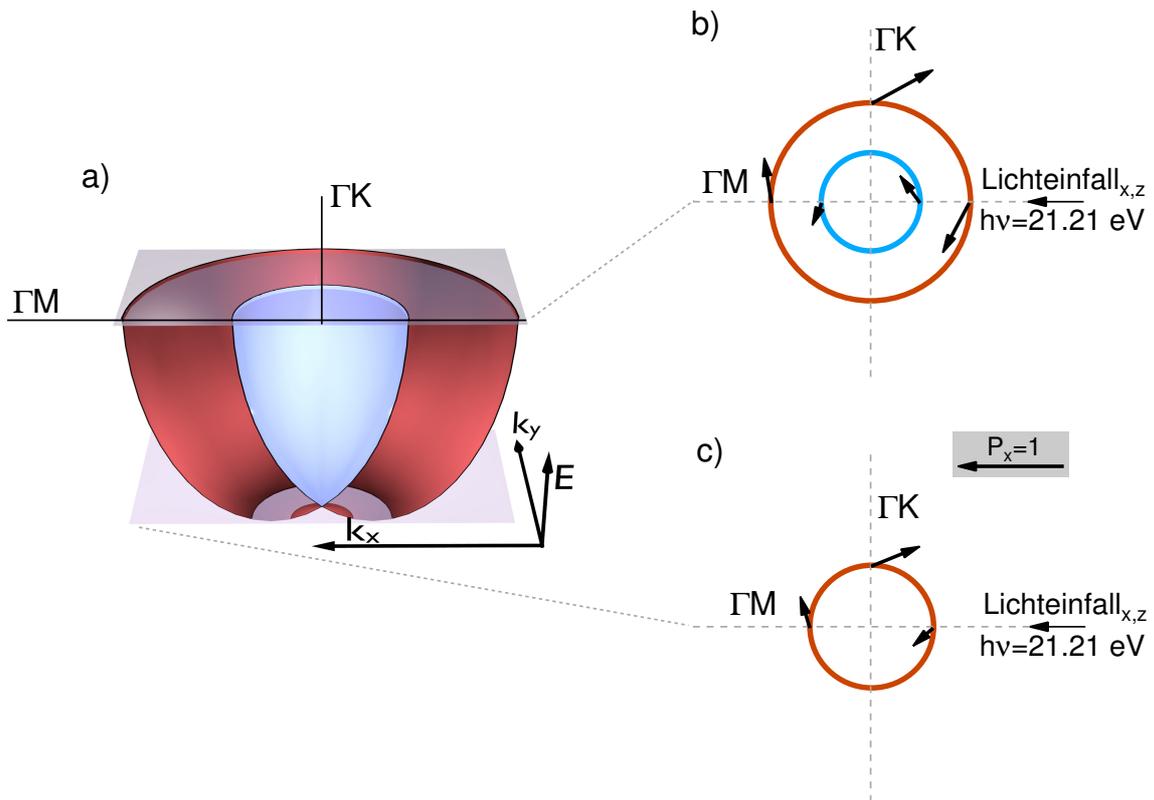


Abbildung 5.9: 2D-Projektion des gemessenen Polarisationsvektors in die  $k_{||}$ -Ebene. a) Skizze der Dispersion des Oberflächenzustands der Tellurterminierung mit Schnittflächen bei unterschiedlichen, konstanten Energien. Skizzierte Äquienergiekonturen des Oberflächenzustands mit eingezeichneten  $k_{||}$  Polarisationsvektoren an der Fermienergie b) bzw. bei niedrigerer Energie c).

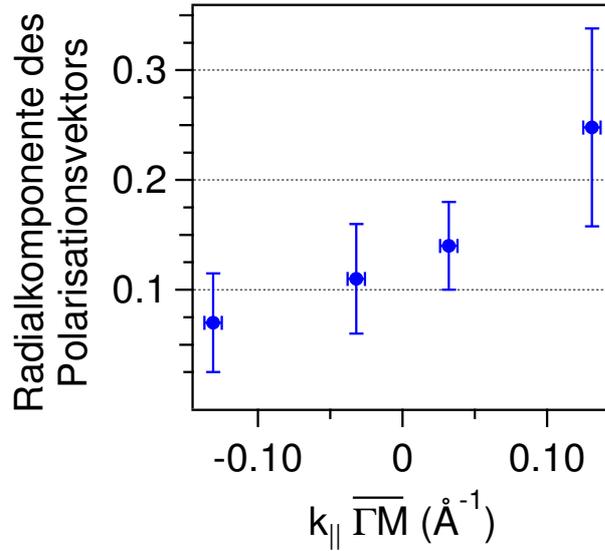


Abbildung 5.10: Betrag der Radialkomponente des Polarisationsvektors entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone

taloberfläche lokalisiertem Elektron Spin und Wellenvektor senkrecht aufeinander. Diese Spinstruktur erfüllt auch die Zeitinversionssymmetrie des Systems im Grundzustand. Jedoch weicht die in der Messung auftretende Radialkomponente von Grundzustandsrechnungen ab. Diese kann als Ergebnis des Photoemissionsprozesses verstanden werden, bei dem Übergangsmatrixelemente die Rotation der Spinorientierung der gemessenen Photoelektronen hervorrufen.

Als Ursache einer solchen Spinsignatur kann eine Dezentrierung des Neigungswinkels und dadurch eine Messung, die nicht durch den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone erfolgt, ausgeschlossen werden. Im Falle einer solchen Verkippung würden beide ringförmigen Fermikonturen zwar Radialkomponenten des Polarisationsvektors aufweisen, diese würden allerdings aufgrund der inversen Helizitäten mit unterschiedlichem Vorzeichen auftreten.

Eine Polarisation des extrinsischen Photoemissionsuntergrundes, z.B. durch apparative Detektorasymmetrie, kann nicht direkt ausgeschlossen werden. Allerdings lässt sich vermuten, dass eine solche extrinsische Spinsignatur homogen auftreten und dadurch keine Systematik, wie sie hier vorliegt, aufweisen würde. Ein solches Artefakt erscheint insbesondere deshalb unwahrscheinlich, da entlang beider zueinander senkrecht stehenden Hochsymmetrierichtungen Radialkomponenten auftreten.

Eine azimutale Fehlausrichtung der Kristalloberfläche (bei welcher die Messung nicht entlang der angegebenen Hochsymmetrierichtungen stattfände) wird als Hauptursache

angenommen. Diese Art der Fehlausrichtung führt nur bei anisotropen Strukturen (wie bspw.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) zu direkt erkennbaren Abweichungen der gemessenen Spinpolarisation von Grundzustandsrechnungen. Die Dispersion des hier betrachteten Oberflächenzustands der Tellur terminierten BiTeI Kristalloberfläche erweist sich allerdings als nahezu richtungsunabhängig [133]. Weiterhin erhärtet sich der Verdacht, dass die azimutale Fehlausrichtung ursächlich an der auftretenden radialen Spinpolarisation beteiligt ist, durch die Wahl der experimentellen Messgeometrie. Der Kristall wurde dahingehend ausgerichtet, dass die Messrichtung und die Einfallrichtung der anregenden Strahlung in der Spiegelebene ( $\overline{\Gamma\text{M}}$ ) der Oberflächenbrillouinzone liegen. Ein perfekt ausgerichteter Messaufbau dürfte aus Symmetriegründen keine Spinkomponenten parallel der Wellenvektoren entlang dieser Richtung aufweisen [134]. Demnach gilt eine azimutale Fehlausrichtung des Kristalls als wahrscheinlicher Ursprung der beobachteten spinaufgelösten Strukturen.

Abbildung 5.10 zeigt die Stärke der Radialkomponenten entlang der  $\overline{\Gamma\text{M}}$ -Hochsymmetrierichtung. Trotz des signifikanten Fehlerbalkens ist ein deutlicher Trend zu beobachten. Dabei zeigt sich von links nach rechts eine Zunahme der Spinpolarisation in der Radialkomponente. Dies stimmt mit der relativen Änderung des Einfallswinkels der p-polarisierten Strahlung auf die Kristalloberfläche qualitativ überein. Um die verschiedenen  $k_{\parallel}$ -Punkte anzusteuern, wurde der Kristall um eine senkrecht zur optischen Ebene stehende Achse, bei sonst gleichbleibender Messgeometrie, gedreht ( $\Delta\theta = \pm 5^\circ$ ). Der Einfallswinkel zur Probenormalen wird kleiner (steilerer Einfall), je weiter rechts in der Abbildung gemessen wurde (zu positiven Wellenvektoren). Dies hat direkte Auswirkungen auf die anteilig angeregten Wellenfunktionskomponenten. Je steiler der Einfallswinkel, desto mehr werden Wellenfunktionsanteile mit  $P_{x,y}$ -Charakter angeregt. Im konkreten Fall hier wurde für den steileren Einfall ein Winkel von  $\theta = 45^\circ$  eingestellt, bei welchem ein Gleichgewicht aus angeregten  $P_{x,y}$ - und  $P_z$ -Anteilen entsteht. Bei flacherem Strahlungseinfall hat der  $P_z$ -Charakter größeren Anteil am Messergebnis ( $\frac{P_{x,y}}{P_z}(\theta = 55^\circ) \approx \frac{41\%}{59\%}$ ). Die Radialkomponente des Spinvektors verhält sich demnach proportional zum Anteil der angeregten  $P_{x,y}$ -artigen Wellenfunktionsanteile. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Matrixelemente der Wellenfunktionsanteile mit  $P_{x,y}$ -Charakter die Spinrotation maßgeblich verursachen. Der Anregung  $P_z$ -artiger Wellenfunktionsanteile käme demnach ein untergeordneter Beitrag zur radialen Spinpolarisation zu.

### 5.3 Zusammenfassung: Spinstruktur in Experiment und Theorie

Die folgende Zusammenfassung gibt einen Überblick über Kapitel 5 im Hinblick auf die im Einführungskapitel formulierten Fragestellungen nach unterschiedlichen Einflüssen auf die gemessene Spinpolarisation von Oberflächenzuständen. Kapitel 5.1 gibt Aufschluss über die Verknüpfung von Spinerwartungswert und Orbitalcharakter der Wellenfunktion in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zu geben. Dabei werden in den Messung auftretende Radialkomponenten der Spinpolarisationsvektoren detektiert, die bereits vorhandenen Grundzustandsrechnungen widersprechen [50, 135]. Die Kombination aus spinaufgelösten Photoemissionsexperimenten und realistischen Photoemissionsrechnungen ermöglicht Einblicke in die Zusammenhänge zwischen Grundzustand und experimentellem Photoelektronenspin in Systemen großer Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die von Dr. J. Braun durchgeführte theoretische Photoemissionsstudie reproduziert die Abweichungen der gemessenen Spinpolarisation vom berechneten Grundzustand qualitativ, sodass deren Ursprung unter anderem auf Matrixelemente zurückgeführt werden kann. Rotationen des Erwartungswertes der Spinpolarisation sind bereits für den isostrukturellen topologischen Isolator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bekannt und können durch Interferenzeffekte der Photoelektronenspins unterschiedlicher Lagen und Orbitale erklärt werden [47, 121]. Ein weiterer Teilaspekt der theoretischen Studie ist, dass beide Spinkomponenten bereits in der Grundzustandswellenfunktion mit  $p_z$ -Orbitalcharakter enthalten sind. Des Weiteren ermöglicht sie erstmalige Einblicke in die Einflüsse von Endzustandseffekten. Die auftretenden Intensitätsunterschiede können durch eine spinabhängige Interferenz aufgeklärt werden. Es stellt sich heraus, dass die sich aus der optischen Dipolwahlregel  $\Delta L = \pm 1$  ergebenden Komponenten des Endzustands spinabhängig konstruktiv bzw. destruktiv miteinander interferieren, woraus eine zusätzliche Modulation des gemessenen Spinpolarisationsvektors resultiert. Die explizit auftretenden Endzustandsinterferenzen verdeutlichen, dass zum Verständnis der Messergebnisse an Materialien mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung realistische Photoemissionsrechnungen einen entscheidenden Beitrag liefern können. Es zeigt sich, dass vereinfachende Modelle zur Beschreibung komplexer Systeme Teilaspekte der zugrundeliegenden Physik gut geeignet sind, es für quantitative Analysen jedoch realistischer Berechnungen bedarf.

Um die Ursachen der auftretenden Radialkomponenten des Spinpolarisationsvektors, im Hinblick auf einen Zusammenhang zur Topologie des Kristallvolumens, zu erforschen, werden Experimente am nicht-topologischen Halbleiter  $\text{BiTeI}$  durchgeführt. Obwohl  $\text{BiTeI}$  zu einer anderen Topologiekategorie gehört, treten ebenfalls stark ausgeprägte Spin-Bahn-Wechselwirkungen auf. Die Basis der gemeinsamen, starken Spin-Bahn-Wechselwirkung ermöglicht es, die experimentellen Ergebnisse beider Materialien miteinander zu vergleichen. Die spinauflösenden Photoemissionsmessungen am Spin-Bahn-aufgespaltenen Oberflächenzustand der Te-terminierten Kristalloberfläche ergeben ebenfalls signifikante Radialkomponenten der Spinpolarisation. Da es sich bei der untersuchten Struktur in  $\text{BiTeI}$  um einen an der Kristalloberfläche lokalisierten Zustand handelt, kann in diesem Fall eine La-

genabhängigkeit als untergeordneter Effekt eingestuft werden. Dadurch sind Übergangsmatrixelementeffekte und Spin-Bahn-Kopplung als Hauptursachen zu nennen. Unterstützt wird diese These durch die sich ergebende Systematik der Ausprägung der Spinpolarisationskomponente entlang radialer Wellenvektoren. Hier kann eine direkte Abhängigkeit der radialen Spinkomponente zum Einfallswinkel der Strahlung zur Kristalloberfläche beobachtet werden. Dass die beobachteten Ergebnisse sich als Konsequenz der starken Spin-Bahn-Kopplung ergeben, lässt vermuten, dass ähnliche Effekte in allen Materialsystemen mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung auftreten. Es handelt sich bei den beobachteten Abweichungen des gemessenen Elektronenspins von Grundzustandsrechnungen demnach möglicherweise um einen allgemeinen Effekt.

## 6 Manipulation topologischer Oberflächenzustände

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wird aktuell bereits in technischen Anwendungen als Thermoelektrikum eingesetzt [136]. Bevor es auch als topologischer Isolator in unseren Alltag Einzug hält, müssen noch einige Eigenschaften verbessert werden. Insbesondere die ungewollte Volumenleitung und zeitliche Instabilität topologischer Isolatoren sind im Fokus intensiver Forschung. Auch die Lage des Dirac-Punktes ist für technische Anwendungen von großer Bedeutung, wie beispielsweise in Graphen. Weiterhin ist die Spinhelizität des topologischen Oberflächenzustands an der Fermienergie von der Lage des Dirac-Punktes abhängig, welche relevant für optospintronische Bauteile wäre. Darüber hinaus sind die teilweise hexagonal anisotrope Deformation der Fermikontur und die dadurch beeinflussten Streueigenschaften der Elektronen aktuelle Forschungsbereiche [137, 138]. Ein erster Ansatz die physikalischen Eigenschaften zu verändern ist die bestehenden zweikomponentigen topologischen Isolatoren zu kombinieren, um deren jeweilig gewünschten Eigenschaften zu verbinden und schließlich den gewünschten topologischen Isolator zu entwickeln. Die Manipulation dieser Eigenschaften steht im Vordergrund der angewandten Festkörperforschung an topologischen Isolatoren. Auch die Entdeckung neuer Materialien bzw. der Nachweis deren topologischen Ursprungs ist für die experimentelle Grundlagenforschung von großer Bedeutung.

Neben der Manipulation der Zusammensetzung des gesamten Kristalls beschäftigt sich dieses Kapitel damit, wie die elektronische Struktur von topologischen Isolatoren durch Adatome beeinflusst werden kann. Insbesondere die Kopplung von Volumen und Oberfläche steht hier im Vordergrund. Es wird untersucht, inwieweit der topologische Oberflächenzustand manipuliert werden kann, ohne die Bandstruktur des Volumens zu beeinflussen. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels geht ausblickend darauf ein, wie sich magnetische Adatome auf Oberflächen verschiedener topologischer Isolatoren anordnen und wie die Kristalle darauf reagieren. Dabei werden systematische Tendenzen aufgezeigt und Unterschiede hervorgehoben.

### 6.1 Manipulation des Kristallvolumens

Im folgenden Abschnitt werden anhand von zwei repräsentativen Beispielen Auswirkungen unterschiedlicher Kristallzusammensetzung diskutiert. In beiden Fällen handelt es sich um vierkomponentige topologische Isolatoren. Diese sind, isostrukturell zu  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (bzw.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), aus Quintupellagen aufgebaut, welche durch Van-der-Waals-Lücken voneinander getrennt sind. Durch diese Trennung der Schichten ergibt sich eine natürliche Spaltebene, die es ermöglicht, schnell und unkompliziert atomar saubere Oberflächen zu erhalten.

Für Kristalle vom Typ  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  wurde bereits eine hohe Flexibilität der Bandstruktur bezüglich der genannten Eigenschaften nachgewiesen. Daher bieten diese

einen optimalen Ausgangspunkt für die Suche nach dem alltagstauglichen topologischen Isolator. Dabei spielt die chemische Zusammensetzung durch die Wahl von „ $x$ “ und „ $y$ “ eine entscheidende Rolle [139, 140, 141, 142, 143].

Viele Versuche, topologische Isolatoren herzustellen, beschränken sich auf die folgenden vier Elemente: Bi, Sb, Te und Se. Vor allem aufgrund der zeitlichen Instabilität der Se-haltigen Kristalle stellt Kapitel 6.2.2 Messungen an Kristallen vor, in welchen Selen substituiert wurde. Als Substituent wurde das leichtere Element derselben Hauptgruppe gewählt: Schwefel. Insbesondere interessiert hierbei, ob der entstandene Kristall grundsätzlich topologische Eigenschaften ausbildet und welche Rolle der Schwefel einnimmt. Eine abschließende und vergleichende Diskussion der Ergebnisse findet anschließend in Kapitel 6.1.3 statt.

### 6.1.1 Der topologische Isolator $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$

Der in Abbildung 6.1 (a) dargestellte Photoemissionsdatensatz zeigt die besetzten Zustände nahe der Fermienergie einer im UHV gespaltenen  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ (0001)-Oberfläche. Die zugehörige Farbdarstellung der Fermioberfläche ist in Abbildung 6.1 (b) zu sehen. Die Messungen wurden bei Probertemperaturen von ca. 60 K unter der Verwendung von He  $I_{\alpha}$ -Strahlung ( $h\nu = 21.21$  eV) durchgeführt. Der gewählte Energiebereich beinhaltet den topologischen Oberflächenzustand. Die lineare Dispersion schneidet die Fermienergie bei einem Wellenvektor von  $k_F = \pm(0.070 \pm 0.010)$   $\text{\AA}^{-1}$ . Der Dirac-Punkt der spinpolarisierten Zweige befindet sich bei  $E_B(\text{DP}) = (230 \pm 10)$  meV. Die sich daraus ergebende Gruppengeschwindigkeit an der Fermienergie von  $v_F = (3.3 \pm 0.2)$  eV $\text{\AA}$  liegt im Bereich der zweikomponentigen topologischen Isolatoren  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bzw.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [101, 144, 145].

Die Kontur der Fermioberfläche lässt eine hexagonal-anisotrope Deformation der Zustandsdispersion erkennen. Die Verformung liegt im Bereich von ca.  $(10 \pm 5)$  %  $\left(\frac{k_F(\overline{\Gamma\text{K}})}{k_F(\overline{\Gamma\text{M}})} \approx 1.1\right)$  und hat sowohl Einfluss auf die Fermivektoren als auch auf die resultierenden Fermigeschwindigkeiten. Die intrinsische Symmetrie der Fermikontur lässt die Verkippung der Messebene entgegen der Hochsymmetrierichtung  $\overline{\Gamma\text{K}}$  der Oberflächenbrillouinzone um ca.  $20^\circ$  deutlich werden (ca.  $10^\circ$  gegen  $\overline{\Gamma\text{M}}$ ). Weiterhin zeigt Abbildung 6.1 (b) verringerte Photoemissionsintensität am zentralen  $\overline{\Gamma}$ -Punkt, sodass keine Signatur des Volumenleitungsbandes zu erkennen ist. Es sei allerdings angemerkt, dass aufgrund der fehlenden Informationen über die Wellenvektorabhängigkeit senkrecht zur Kristalloberfläche eine abschließende Aussage über eventuelle Schnittpunkte zwischen Leitungsband und Fermienergie auf Basis der vorliegenden Datenlage nicht möglich ist.

Bereits publizierte Messungen an Kristallen ähnlicher Kristallzusammensetzung zeigen, dass die lineare Dispersion auch oberhalb der Fermienergie erhalten bleibt [146]. Dabei stimmen die ermittelten Parameter des topologischen Oberflächenzustands mit den Werten der hier vorgestellten Kristalle überein.

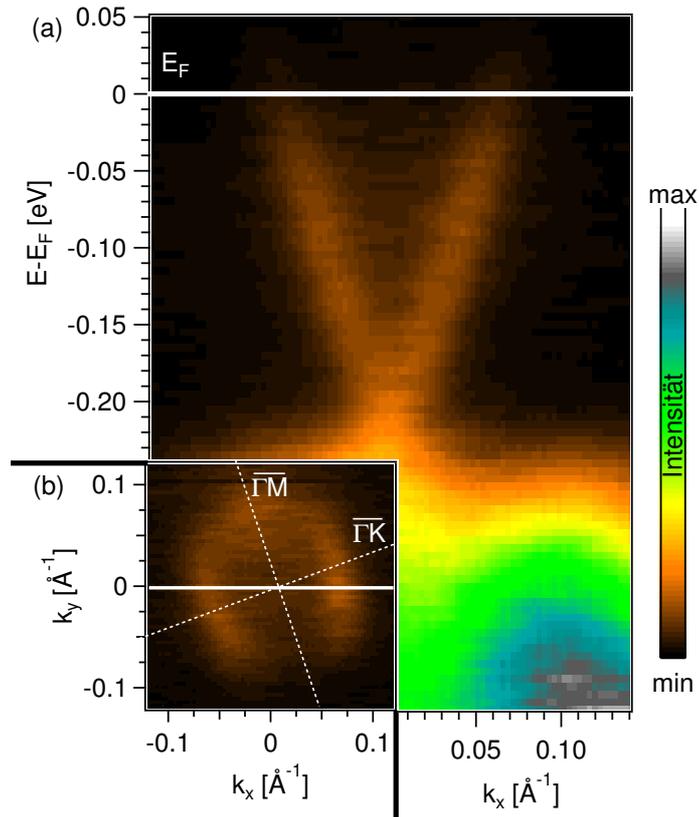


Abbildung 6.1: (a) Farbdarstellung einer winkelaufgelösten Photoemissionsmessung an  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$  mit  $h\nu = 21.1$  eV bei ca. 60 K Proben­temperatur. Im Einschub (b) ist die Fermikontur gezeigt. Durch die hexagonale Deformation von  $(10 \pm 5)\%$  ist die Mess­geometrie erkennbar. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Hochsymmetrierichtungen. Die weißen Linien innerhalb der Datensätze markieren die Schnitte, entlang welchen der jeweils andere Datensatz aufgenommen wurde.

### 6.1.2 Einflüsse von Schwefel in $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$

Abbildung 6.2 (a) zeigt die Farbdarstellung einer winkelaufgelösten Photoemissionsmessung der  $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}(0001)$ -Oberfläche. Die Messung wurde bei einer Kristalltemperatur von etwa 60 K mit monochromatisierter UV-Strahlung von  $h\nu = 21.21$  eV durchgeführt. Der dargestellte Energiebereich beschränkt sich auf den Bereich der Energielücke vom Valenzbandmaximum bis zur Fermienergie, innerhalb welcher sich der topologische Oberflächenzustand deutlich ausbildet. Der Dirac-Punkt befindet sich  $(230 \pm 20)$  meV unterhalb der Fermienergie. Der Fermivektor kann als  $k_F = (0.050 \pm 0.004) \text{ \AA}^{-1}$  abgelesen werden. Die Gruppengeschwindigkeit an der Fermienergie ergibt sich zu  $v_F = (6.5 \pm 1.5) \text{ eV\AA}$  und ist damit, verglichen mit den zweikomponentigen Bi-haltigen topologischen Isolatoren  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bzw.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , etwa doppelt so groß [101, 144, 145]. Fermigeschwindigkeiten vergleichbarer Größe von ca.  $5.6 \text{ eV\AA}$  wurden für freistehendes Graphen berechnet [147]. Im Vergleich dazu können die gemessenen Fermigeschwindigkeiten in Graphen durch Substrateinflüsse noch um das Dreifache höher liegen.

Die zugehörige in die Oberflächenbrillouinzone projizierte Fermifläche ist in Abbildung 6.2 (b) zu sehen. Man erkennt eine äußere ringförmige Intensität, welche dem topologischen Oberflächenzustand zugeordnet werden kann. Anisotrope Deformationen der Ringkontur, etwa durch Volumenbandeinflüsse, können nicht festgestellt werden. Im Inneren dieser Ringkontur befindet sich eine weitere kreisförmige Struktur. Diese wird durch das Leitungsband verursacht, welches sein Bandminimum am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt unterhalb der Fermienergie ausbildet.

Zur genauen Bestimmung der Kristallstöchiometrie wurden XPS Messungen mit  $h\nu = 1486.6$  eV durchgeführt (vgl. Gl. 3.2). Die Analyse wurde unter der Annahme einer Durchmischung von S und Te bzw. Bi und Sb durchgeführt. Man erhält die Summenformel der chemischen Zusammensetzung der Kristalloberfläche von  $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$ . Hierbei ist zu beachten, dass die verwendeten theoretischen atomaren Wirkungsquerschnitte [148, 149] für S eine Größenordnung kleiner als für die restlichen Elemente ausfallen. Daraus ergibt sich eine größere absolute Unsicherheit des Schwefelanteils an der Kristalloberfläche.

### 6.1.3 Diskussion

Die Tatsache, dass das Volumenleitungsband in  $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$  teilweise unterhalb der Fermienergie liegt, zeigt die intrinsische n-Dotierung des Kristalls. Diese lässt sich durch das Verhältnis der Elemente der fünften chemischen Hauptgruppe Bi und Sb erklären. Hierzu wird der Vergleich zu den bereits diskutierten topologischen Isolatoren  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  herangezogen. Trotz der identischen Anzahl der Valenzelektronen weisen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Kristalle typischerweise eine starke, intrinsische p-Dotierung auf. In  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Kristallen liegt hingegen typischerweise n-Dotierung vor. Der höhere relative Anteil an Bismutatomen in den untersuchten Kristallen könnte die Lage der Fermienergie hinsichtlich der n-Dotierung

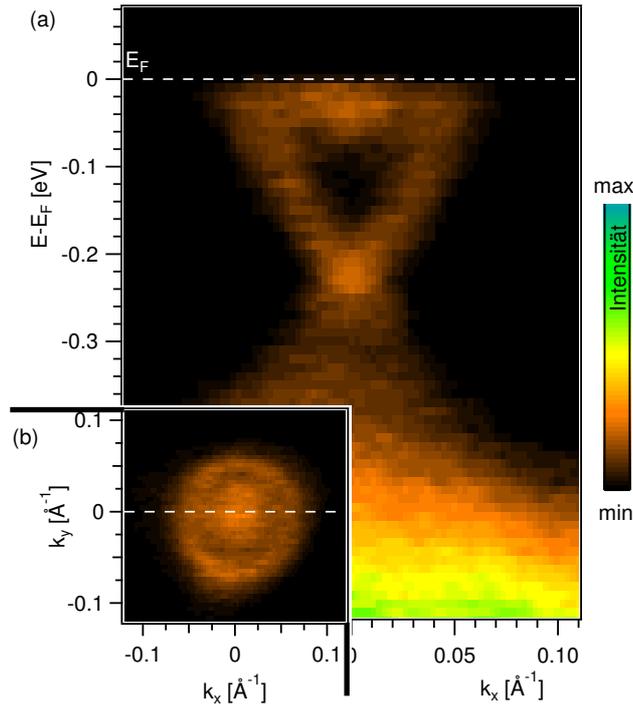


Abbildung 6.2: Datensatz einer ARPES-Messung (a), aufgenommen bei einer Proben-temperatur von ca. 60 K mit He  $I_{\alpha}$  Strahlung ( $h\nu = 21,2$  eV). Sie zeigt den Dirac-Zustand des  $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$ -Kristalls. Der Einschub (b) stellt den dazugehörigen Datensatz der Fermioberfläche dar. Die weißen gestrichelten Linien geben jeweils den Energie- bzw. Wellenvektorschnitt an, entlang welchem die jeweils andere Messung aufgenommen wurde.

erklären.

Die gemessene elektronische Valenzbandstruktur dieser Kristalloberfläche erweist sich unter UHV-Bedingungen als zeitlich stabil. Während der durchgeführten Experimente konnten keine zeitabhängigen Effekte, wie bspw. Verschiebungen der Bänder oder das Auftreten neuer Zustände festgestellt werden. Für beide Kristalle wurden jedoch *ex-situ* Alterungseffekte beobachtet. Diese äußerten sich dadurch, dass sich die elektronische Valenzbandstruktur zweier Spaltungen desselben Kristalls nur dann reproduzierbar messen ließ, wenn die Spaltungen „kurz“ nacheinander (z.B. in derselben Woche) stattfanden. Messungen desselben Kristalls, zwischen denen eine große Zeitspanne lag, führten jedoch zu Verschiebungen der Bandstruktur zu höheren Bindungsenergien. Dabei konnten, bspw. für  $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$ , Verschiebungen von ca.  $(300 \pm 50)$  meV innerhalb von neun Monaten beobachtet werden. Der Kristall wurde in der Zwischenzeit in einem versiegelten Glaszylinder unter Normalbedingungen (Normaldruck, Luft, Raumtemperatur) gelagert. Einen Hinweis auf die Ursache liefert die Analyse der Kristallzusammensetzungen. Diese ergab für den schwefelhaltigen Kristall einen vergleichsweise geringen Schwefelanteil. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich Schwefelatome während der Lagerung

verflüchtigt haben. Die genauere Betrachtung der Stöchiometrie liefert ein weiteres Indiz für den schleichenden Verlust an Schwefel im Kristall. Es fällt auf, dass durch die Normierung der elementaren Zusammensetzung auf fünf Atome pro Einheitszelle die ermittelten Verhältnisse nicht mit  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$  vereinbar sind. Vielmehr überrascht das Verhältnis der Elemente der fünften Hauptgruppe zu den Elementen der sechsten Hauptgruppe mit 1:1. Eine alternative Normierung der Summenformel auf das genannte Verhältnis von  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$  ergibt  $\text{Bi}_{1.12}\text{Sb}_{0.88}\text{Te}_{2.64}\text{S}_{0.36}$ . In diesem Fall wurde das Verhältnis von Pniktogenen (Elemente der Stickstoffgruppe) zu Chalkogenen (Elemente der Sauerstoffgruppe) auf 2:3 festgesetzt (ungeachtet der experimentellen Ergebnisse) und nur Elementverhältnisse derselben Gruppe beachtet. Unter der Annahme, dass sich ausschließlich Schwefelatome aus dem Kristallverbund verflüchtigt haben und das ursprüngliche Elementgruppenverhältnis 2:3 vorlag, kommt man zu folgender Summenformel:  $\text{Bi}_{1.12}\text{Sb}_{0.88}\text{Te}_{1.76}\text{S}_{1.24}$ , für den Ausgangskristall. In diesem Fall wurde das Verhältnis der Elemente Bi, Sb und Te aus den experimentellen Messungen übernommen und nur der als fehlend angenommene Schwefelanteil zugefügt um auf das Elementgruppenverhältnis 2:3 zu kommen. Aus diesem alternativen Ansatz ergäbe sich dementsprechend ein Verlust an Schwefel von etwas weniger als einem Atom pro Einheitszelle und somit etwa 75 % der ursprünglich im Kristall enthaltenen Schwefelmenge. Da es sich bei den untersuchten Oberflächen um gespaltene Kristalle handelt, ist davon auszugehen, dass die angegebenen Summenformeln der Volumenstöchiometrie entsprechen. Der Selen-Anteil des  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ -Kristalls könnte ebenfalls auf eine schleichende Verflüchtigung hinweisen. Insbesondere da, verglichen mit anderen Kristallen, für Se-haltige Kristalle eine erhöhte Reaktivität in Bezug auf die Stabilität spektroskopischer Signaturen beobachtet werden kann. Diese könnte einerseits durch einen erhöhten Haftkoeffizienten für Restgasadsorbate oder andererseits durch lokale Fehlstellenbildung verursacht werden. In diesem Fall spricht das exakte Verhältnis der Elemente unterschiedlicher Hauptgruppen allerdings gegen einen signifikanten Verlust an Selenatomen.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass durch die Schwefelsubstitution die Kristallqualität im Rahmen des Detektionslimits der spektroskopischen Methoden nicht beeinflusst wurde. Auch konnten keine Auswirkungen auf die Existenz des topologischen Oberflächenzustands festgestellt werden. Die beschriebenen Änderungen beschränken sich auf Details der Dispersion, wie z.B. die erhöhte Gruppengeschwindigkeit und die Lage des Dirac-Punktes in der Mitte der Energielücke. Deutlich wird der Einfluss der atomaren Masse auf die Spin-Bahn-Kopplung bei der Betrachtung der hexagonalen Verformung der Fermikonturen. Diese kann beispielsweise in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (vgl. Abb. 5.1 b) oder  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$  (vgl. Abb. 6.1) beobachtet werden. In den  $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$ -Kristallen (vgl. Abb. 6.2) kann hingegen keine Deformation des oberen Dirac-Kegels beobachtet werden. Der Einsatz von Schwefelatomen ( $Z = 16$ ), welche eine deutlich geringere Kernladungszahl haben als Selen ( $Z = 34$ ) und die dadurch verringerte Spin-Bahn-Kopplung des Kristalls, führt zu einer Veränderung der Dispersion des topologischen Oberflächenzu-

stands, ohne dabei die Topologie der Volumenbandstruktur zu beeinflussen. Weiterhin hat sich durch die Verwendung von Schwefel das zeitliche Verhalten unter UHV-Bedingungen dahingehend verbessert, dass der schwefelhaltige Kristall keine signifikante Alterung nach dem Spaltvorgang zeigt. Negativ ist anzuführen, dass weiterhin kein Volumenisolator vorliegt, was der Schnitt der Fermienergie durch das Volumenleitungsband bei dem untersuchten  $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$ -Kristall beweist.

## 6.2 Manipulation der Kristalloberfläche

Die Bedampfung von Kristalloberflächen durch Adsorbate stellt einen Zugang zur Kontrolle oberflächennaher elektronischer Strukturen dar. Der erste Teil des folgenden Kapitels befasst sich mit der grundlegenden Fragestellung, welche Veränderungen der elektronischen Signaturen des topologischen Isolators  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sich durch die Adsorption geringer Mengen Cs beobachten lassen. Dabei wird die eintretende Bandverbiegung ausgenutzt, um die elektronische Struktur nahe der Fermienergie zu charakterisieren. Darüber hinaus werden Effekte beobachtet, welche auf mögliche Einflüsse der Adatome auf die Wellenfunktionen der elektronischen Bänder hinweisen. Der zweite Abschnitt des Kapitels befasst sich ausblickend mit Auswirkungen magnetischer Adsorbate. Durch die systematische Studie der magnetischen Adatome Ni und Fe auf topologischen Isolatoren verschiedener Kristallzusammensetzungen lassen sich Unterschiede und Trends erkennen.

### 6.2.1 Auswirkungen von Caesium-Adatomen auf $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$

Die Auswirkungen von Caesium-Adatome auf der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Dabei zeigt Abbildung 6.3 (a) die elektronische Valenzbandstruktur im Ausgangszustand, wohingegen Abbildung 6.3 (b) vergleichend zeigt, wie diese nach der Bedampfung mit ca. 5 % einer monoatomaren Lage Caesium aussieht. Es sei angemerkt, dass die quantitative Auswertung der Bedeckung in dem Bereich weniger Prozente einer monoatomaren Lage anhand von Photoemissionsdaten stark fehlerbehaftet ist. Daher wurden für die quantitative Analyse der Bedeckungen Kalibrationsexperimente an einer anderen UHV-Anlage durchgeführt, welche durch STM-Messungen unterstützt wurden. Hierbei wurden Valenzbandverschiebungen in Photoemissionsmessungen quantitativ Referenzbedeckungen zugeordnet, welche mit STM-Messungen ermittelt wurden. Dieser Vergleich ermöglicht es, charakteristischen Verschiebungen direkt eine Bedeckungsmenge zuzuordnen bzw. umgekehrt.

In beiden Photoemissionsdatensätzen sind drei beschriftete spektroskopische Strukturen zu erkennen (vgl. Abb. 4.2). Hierbei bezeichnet TSS den unteren Dirac-Kegel des topologischen Oberflächenzustands, BVB1 das Valenzband der Volumenbandstruktur, welches der Fermienergie am nächsten liegt, und RSS den Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustand der etwas tiefer liegenden Energielücke. Für eine detaillierte Diskussion der Bandstruktur des sauberen Kristalls wird auf die Kapitel 4.2 und 4.4 verwiesen. Die direkte

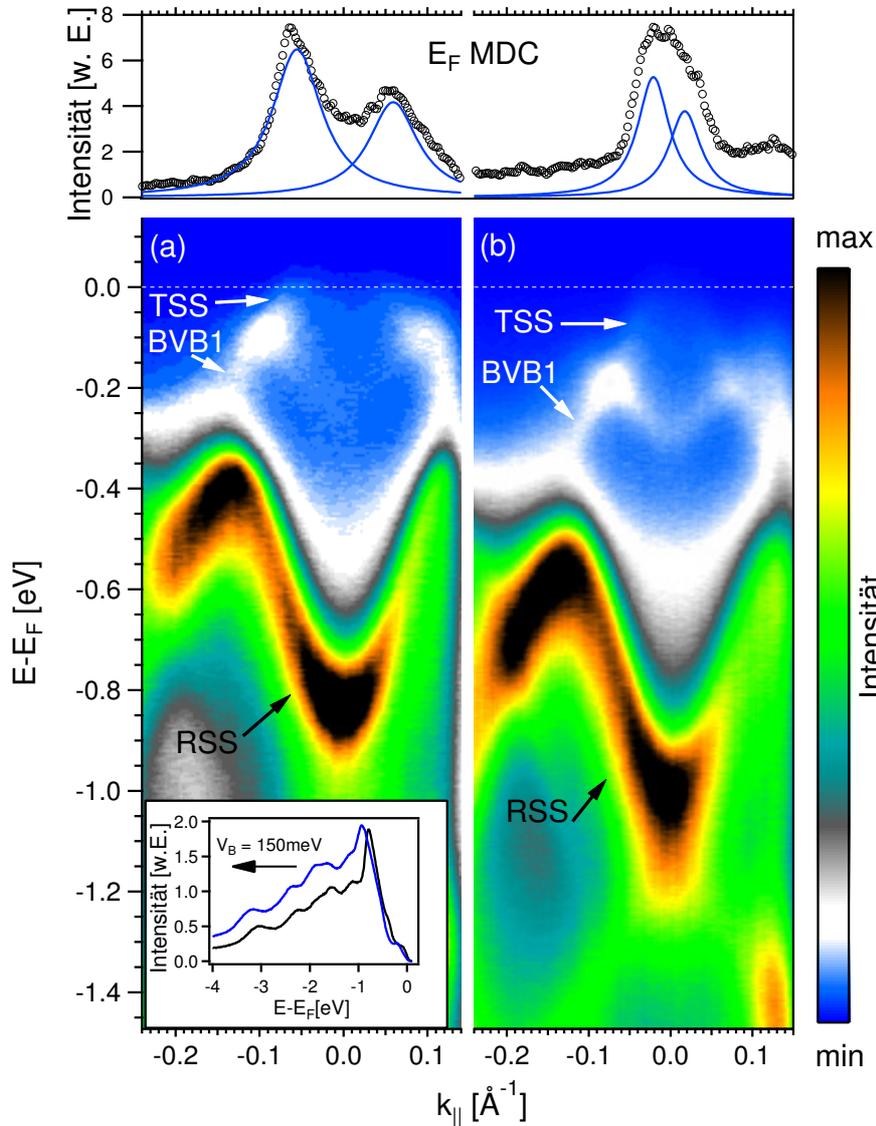


Abbildung 6.3: Farbdarstellungen winkelaufgelöster Photoemissionsdatensätze entlang  $\overline{\Gamma K}$  der (a) sauberen und (b) mit 0.05 monoatomaren Lagen Caesium (Cs) bedeckten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche. Die Daten wurden bei Raumtemperatur mit  $h\nu = 21.2$  eV aufgenommen. Der topologische Oberflächenzustand (TSS), das M-förmige Volumenband (BVB1) und ein weiterer Oberflächenzustand (RSS) sind als solche beschriftet. Der Intensitätsverlauf (MDC) entlang der Fermienergie ist jeweils oberhalb des Datensatzes gezeigt. Der Einschub in (a) zeigt den winkelintegrierten Valenzbandverlauf vor (schwarz) und nach der Cs-Bedampfung (blau). Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [24].

Gegenüberstellung beider Datensätze (vgl. Abb. 6.3 a und b) lässt die Auswirkungen der Caesium-Adsorption deutlich erkennen. Dabei fällt die allgemeine Verschiebung der spektroskopischen Strukturen zu höheren Bindungsenergien auf. Um diese auszuwerten, sind im Einschub in Abbildung 6.3 (a) unten die über den Emissionswinkel integrierten Valenzbandintensitäten im Energiebereich bis  $E_B = 4$  eV gezeigt. Die relative Verschiebung von ca. 150 meV lässt sich darauf zurückführen, dass die Adsorption der Caesium-Atome eine Bandverbiegung induziert. Eine solche adsorbatinduzierte Bandverbiegung ist ein bekannter Effekt [150] und lässt sich auch auf Oberflächen anderer topologischer Isolatoren, wie bspw.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ , beobachten [103, 105, 110, 151].

Darüber hinaus lässt sich die Annäherung der Fermivektoren zum  $\bar{\Gamma}$ -Punkt durch die Bandverbiegung verstehen. Diese wird aus dem Vergleich der an der Fermienergie extrahierten MDC-Verläufe deutlich. Der nach der Cs-Adsorption ermittelte Wert liegt bei  $k_F = (0.020 \pm 0.005) \text{ \AA}^{-1}$ . Der gesamte Dirac-Kegel verschiebt sich relativ zur Fermienergie (vgl. [81]), sodass deren Schnittpunkte näher zusammenliegen. Der Umkehrschluss erlaubt dadurch Aussagen über die Lage des Dirac-Punktes. Dieser befindet sich bei der gewählten Bedeckung weiterhin oberhalb der Fermienergie im unbesetzten Bereich der elektronischen Struktur. Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Strukturen fällt auf, dass sich nicht alle Signaturen um den gleichen Energiebetrag verschieben. Insbesondere der Kreuzungspunkt von TSS und BVB1 weicht ab. Dessen Verschiebung beläuft sich auf nur ca. 90 meV. Diese Diskrepanz der Verschiebungen lässt sich nicht durch eine reine Bandverbiegung erklären.

In Abbildung 6.4(a) ist die Intensitätsdarstellung der Fermienergie der unbehandelten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche gezeigt. In der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes der Oberflächenbrillouinzone wird die Fermifläche ausschließlich durch den topologischen Oberflächenzustand verursacht. Dessen Fermikontur ist zusätzlich durch den gestrichelten Ring hervorgehoben. Entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung lassen sich bei höheren Wellenvektoren Schnitte von Valenzzuständen mit der Fermienergie beobachten. Die somit unterhalb des Valenzbandmaximums der Volumenbandstruktur liegende Fermienergie deckt sich mit der bekannten, intrinsischen p-Dotierung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [152]. Weiterhin stimmt die Lokalisierung der Valenzbandmaxima entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung mit theoretischen Vorhersagen überein [71, 83, 153]. Die Fermifläche der mit ca. 7.5 % einer monoatomaren Lage Caesium bedeckten Oberfläche ist in Abbildung 6.4(b) gezeigt. Als deutlichster Unterschied fällt der kleinere Radius der durch den topologischen Oberflächenzustand verursachten Fermikontur auf. Diese ist soweit zusammengeschnürt, dass die in Abbildung 6.4(a) ringförmige Signatur nur noch als Kreisscheibe erscheint. Weiterhin sind die Valenzbandintensitäten zu höheren Wellenvektoren verschoben, sodass sich eine deutlichere Trennung der Valenz- und Oberflächenstrukturen ergibt.

Zur Quantifizierung der Auswirkungen der Caesium-Adsorption ist in Abbildung 6.5 dargestellt, wie sich die elektronische Struktur nahe der Fermienergie in Abhängigkeit der Bedeckung verändert. Abbildung 6.5(a) zeigt eine Serie winkelaufgelöster Messungen verschiedener Bedeckungen, um die Einflüsse auf den TSS im Detail zu untersuchen.

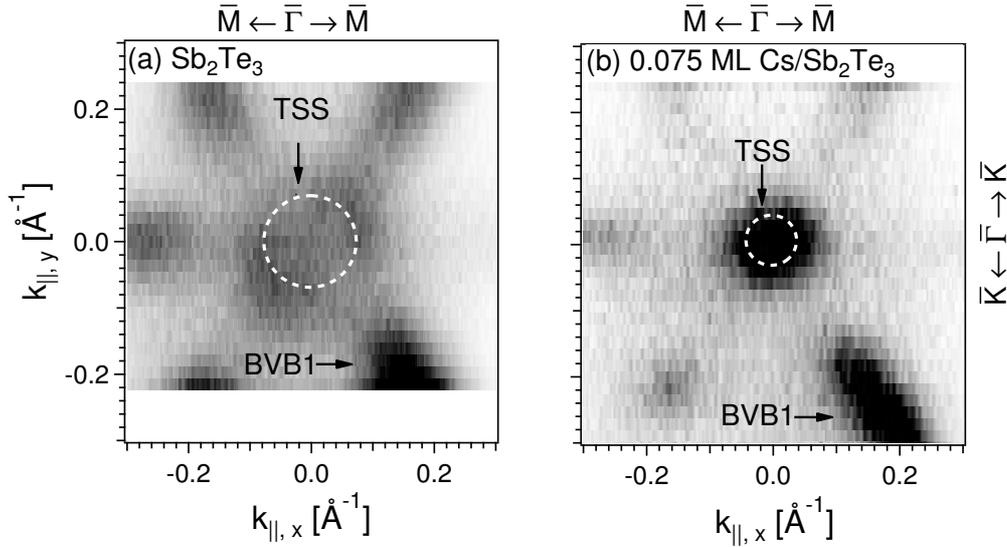


Abbildung 6.4: Schwarz-Weiß-Darstellung der Photoemissionsintensitäten an der Fermienergie für sauberes (a) bzw. mit 0.075 monoatomaren Lagen Caesium bedecktem (b)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ . Die Datensätze wurden mit  $\text{Xe I}_\alpha$  ( $h\nu = 8.44 \text{ eV}$ ) bei Raumtemperatur aufgenommen.  $k_{\parallel,x}$  (bzw.  $k_{\parallel,y}$ ) entspricht dabei der  $\overline{\Gamma\text{M}}$ - (bzw.  $\overline{\Gamma\text{K}}$ -) Hochsymmetrierichtung der Oberflächenbrillouinzone des Kristalls. Die durch die gestrichelten, weißen Kreise gekennzeichneten Konturen werden dem unteren Dirac-Kegel des topologischen Oberflächenzustands (TSS) zugeordnet. Die sich entlang  $\overline{\Gamma\text{M}}$  ausbildenden Strukturen werden dem Volumenvaleanzband (BVB1) zugeordnet. Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [24] und in [117].

Die aus MDC- bzw. EDC-Spektren extrahierten, eingezeichneten roten Kreuze geben den Verlauf des topologischen Oberflächenzustandes wieder. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 6.5(c) die Verschiebung von winkelintegrierten Valenzstrukturen in einem größeren Energiebereich. Abbildung 6.5(b) skizziert dabei, wie sich die Fermienergie durch die Bandverbiegung bedeckungsabhängig relativ zum Dirac-Kegel verschiebt und dem Dirac-Punkt nähert. Die mit Xe  $I_{\alpha}$ -Strahlung mit  $h\nu = 8.44$  eV aufgenommenen Datensätze [117] verdeutlichen erneut die graduelle Verschiebung der elektronischen Signaturen relativ zur Fermienergie. Dabei skaliert die Verschiebung direkt mit dem Bedeckungsgrad. Ab einer kritischen Bedeckung von ca. 7 – 8 % einer monoatomaren Lage Cs stellt sich eine Sättigung der Verschiebung mit ca. 200 meV ein. Zusätzliche Caesium-Adatome auf der Oberfläche zeigen keine weiteren Änderungen der Bandstruktur. Dies zeigt sich nicht nur anhand der winkelaufgelösten Messungen des TSS, sondern insbesondere auch in den integrierten Intensitätsverläufen in Abbildung 6.5(c). Die roten Linien markieren dabei die Energie des Signalmaximums des nicht-topologischen Oberflächenzustands. Die einzige signifikante Änderung ist hier der leichte Verlust an spektraler Intensität. Diese kann durch die erhöhte Anzahl ungeordneter Streuatome an der Oberfläche erklärt werden.

Die Bandverbiegung verschiebt den Dirac-Punkt des TSS bis ca.  $E_{DP} = (65 \pm 20)$  meV oberhalb der Fermienergie. Der in Abbildung 6.5(a) markierte Dirac-Punkt ist durch die thermische Anregung von Elektronen (Raumtemperatur) noch leicht erkennbar [154]. Die Dispersion des TSS kann trotz der Einflüsse der Cs-Adatome als linear beschrieben werden. Diese Beobachtung stimmt mit vergleichenden Messungen und theoretischen Vorhersagen der Literatur überein [80, 155].

## Diskussion

Als Vergleichsmaterial zu den für die  $Sb_2Te_3(0001)$ -Oberfläche beobachteten Auswirkungen von Cs-Adatomen, bietet sich der isostrukturelle topologische Isolator  $Bi_2Se_3(0001)$  an. Auch hier wurden Verschiebungen der Bandstruktur zu höheren Bindungsenergien durch Cs-Adatome gemessen [41]. Der direkte Vergleich lässt mehrere Unterschiede deutlich werden. Zum einen sind die Verschiebungen der elektronischen Signaturen durch die induzierte Bandverbiegung in  $Bi_2Se_3$  größer (ca. 400 meV), zum anderen entstehen durch die erhöhte Bandverbiegung neue Zustände nahe der Fermienergie [41]. Diese neuen Zustände, welche als zweidimensionales Elektronengas an der Oberfläche identifiziert werden können, induzieren OberflächenElektronen mit veränderten Eigenschaften gegenüber dem TSS. Dadurch stellt sich  $Bi_2Se_3$  für zukünftige Anwendungen als unvorteilhaft heraus.

Die bereits angemerkte ungleiche Verschiebung unterschiedlicher Strukturen wirft Fragen auf. Vergleicht man Bandverbiegungen unterschiedlicher Materialien, so zeigt sich, dass bspw. auf Metalloberflächen durch Cs-Adatome induzierte Bandverbiegungen durch freie Leitungselektronen abgeschirmt werden, sodass sich nur für Oberflächenzustände signifikante Effekte beobachten lassen [156]. Dadurch lassen sich in Metallen keine durch Bandverbiegungen induzierten Veränderungen an Volumenbändern erkennen. Ausgenom-

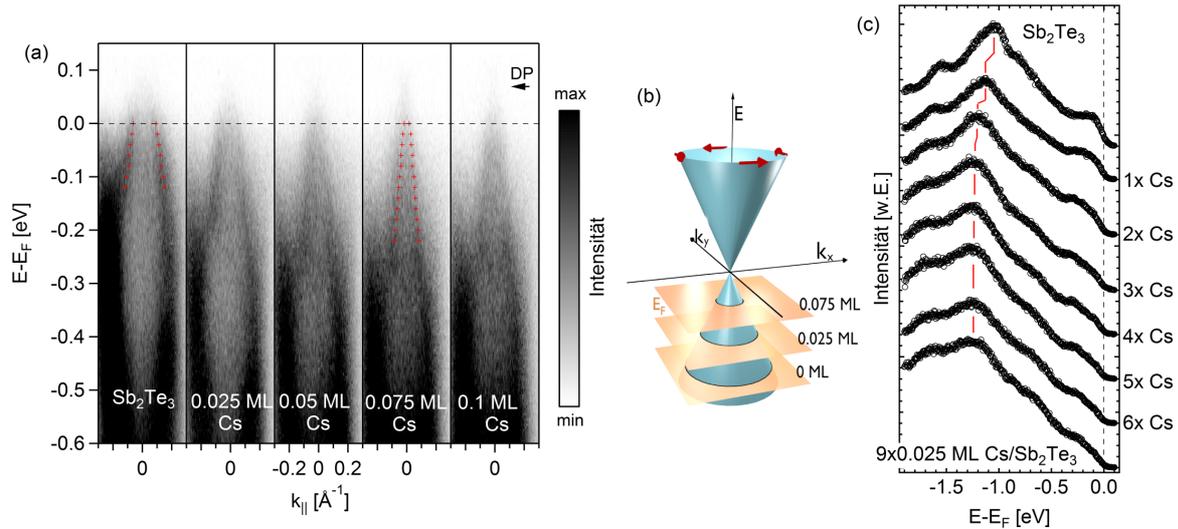


Abbildung 6.5: Bedeckungsabhängige Darstellung der Auswirkungen von Cs-Adatomen auf  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ . Die in (a) und (c) gezeigten Daten wurden mit  $\text{Xe I}_\alpha$  aufgenommen. (a) winkelaufgelöste Photoemissionsdatensätze mit ansteigender Cs-Bedeckung. Die roten Kreuze wurden aus MDC- bzw. EDC-Intensitäten ausgelesen und geben die Dispersion des topologischen Oberflächenzustands (TSS) wieder. Durch Extrapolation des Verlaufs wurde die Lage des Dirac-Punktes (DP) ermittelt. (b) Energie-Dispersions-Skizze der Verschiebung der Lage der Fermienergie relativ zum unten Dirac-Kegel. (c) Bedeckungsabhängige Darstellung des winkelintegrierten Valenzbandes nahe der Fermienergie. Die roten Linien verbinden die Intensitätsmaxima des stärksten Signals, welches dem Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustand zugeordnet wird (vgl. Kapitel 4.4). Abbildung bereits veröffentlicht in Seibel et al. [24] und in [117].

men sind bei dieser Aussage Verschiebungen von Volumenzuständen durch die veränderte chemische Umgebung der Oberflächenatome des Kristalls (engl. surface core level shift). In Halbleitern hingegen wird durch die geringere Anzahl freier Ladungsträger die Bandverbiegung im Allgemeinen erst innerhalb der ersten atomaren Lagen kontinuierlich abgebaut, sodass bspw. in Experimenten mit Na/*p*-GaAs(110) auch stark gebundene Volumenzustände in Photoemissionsmessungen verschoben erscheinen [157]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass elektronische Strukturen der Kristalloberfläche stärker durch Bandverbiegungen beeinflusst werden als Volumenstrukturen. Im Fall der hier beobachteten Cs-Adsorption wurde eine geringere Verschiebung des Kreuzungspunktes des topologischen Oberflächenzustands mit dem obersten Valenzband relativ zur restlichen Bandstruktur beobachtet. Im Hinblick auf die in Kapitel 4.2 diskutierten Veränderungen der Wellenfunktion des TSS und des BVB1 ist diese Beobachtung nicht mit gewöhnlichen Einflüssen durch Bandverbiegung zu erklären. Ein möglicher Erklärungsansatz könnte ein direkter Einfluss der Cs-Adatome auf die zugrunde liegenden Wellenfunktionen der Zustände sein. Diese Art der Einflüsse von Alkaliadatomen auf die charakteristischen Parameter (z.B. effektive Masse oder Spin-Bahn-Kopplung) elektronischer Oberflächenstrukturen ist bereits in der Oberflächenlegierung Bi/Cu(111) beobachtet worden [91]. Dadurch könnten sich die Übergangsmatrixelemente dahingehend verändern, dass der Kreuzungspunkt, welcher durch eine erhöhte spektrale Intensität identifiziert wird, an einer anderen Stelle erscheint. Unterstützt wird diese These durch den Vergleich der Wellenvektoren, bei denen die erhöhte Intensität sichtbar wird. Hier zeigt sich, dass die Kreuzungspunkte aneinanderrücken ( $\Delta k_{\parallel}(\text{Sb}_2\text{Te}_3) \approx 0.17 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\Delta k_{\parallel}(\text{Cs}/\text{Sb}_2\text{Te}_3) \approx 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ ). Die systematische Analyse der bedeckungsabhängigen Effekte (Abb. 6.5 a) lässt erkennen, dass die Fermigeschwindigkeit der TSS-Dispersion sich durch die Cs-Adatome von ca.  $v_F = 3.1(1.0) \cdot 10^5 \text{ m/s}$  der unbedampften Probenoberfläche zu  $v_F = 6.0(1.0) \cdot 10^5 \text{ m/s}$  vergrößert [117]. Unter der Annahme, dass der Dirac-Punkt des Oberflächenzustands seinen relativen Energieunterschied zur Valenzbandstruktur des Volumens beibehält, könnte der Einfluss der Cs-Adatome auf die Fermigeschwindigkeit das Aneinanderrücken des Kreuzungspunktes erklären. Die ungleiche energetische Verschiebung bleibt dadurch weiterhin ungeklärt. Diese deutet hingegen auf eine zusätzliche Veränderung der Zustandsdispersion des BVB1 hin. Hier könnte auch die in Kapitel 4.2 diskutierte Änderung des Wellenfunktionscharakters dieser Struktur eine Rolle spielen. Der Übergang von Volumencharakter zur Oberflächenresonanz könnte durch die Cs-Adatome dahingehend beeinflusst werden, dass auch das Band BVB1 seinen Bandverlauf ändert, wodurch die Punkte erhöhter spektraler Intensität sich relativ zur Valenzbandstruktur zu geringeren Bindungsenergien verschieben.

## 6.2.2 Untersuchungen magnetischer Adsorbate auf $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$

Enormes wissenschaftliches Interesse haben topologische Isolatoren dadurch auf sich gezogen, dass die in ihnen vorkommenden Oberflächenzustände durch die Topologie der Volumenbandstruktur und deren Symmetrieeigenschaften geschützt sind. Die gegenseitige

Bedingung von Volumen und Oberfläche führt dazu, dass die Symmetriebedingungen des Volumenkristalls verändert werden müssen, um die Existenz der metallischen Oberflächenzustände aufzuheben. Da die Kristallstruktur Zeitinversionssymmetrie aufweist, welche zu einer zweifachen Entartung aller Zustände an zeitinversionssymmetrischen Wellenvektoren (TRIM - engl. **T**ime **R**eversal **I**nvariant **M**omentum) führt, muss diese aufgehoben werden, damit der topologische Oberflächenzustand eine Energielücke aufweisen kann. Magnetfelder heben durch die magnetische Austauschspaltung die Zeitinversionssymmetrie auf. Die Auswirkungen magnetischer Adsorbate auf Oberflächen topologischer Isolatoren sind ein viel untersuchtes Forschungsgebiet [158, 159], insbesondere auch im Hinblick auf den quantisierten anomalen Hall Effekt - QAHE (engl. **Q**uantum **A**nomalous **H**all **E**ffect) [160, 161, 162, 163].

Im folgenden Kapitel wird ausblickend untersucht, wie sich Effekte und Unterschiede durch die Adsorption der ferromagnetischen Elemente Eisen (Fe) und Nickel (Ni) auf Oberflächen topologischer Isolatoren ( $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$  mit  $x = 0,1,2,3$ ; und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) auswirken. Dazu wurden die Adsorbate *in-situ* auf die Oberflächen verschiedener topologischer Isolatoren aufgedampft und gleichzeitig Photoemissionsmessungen durchgeführt. Die gezeigten Messungen sind am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) an der ASPHERE III Beamline P04 entstanden.

## Experiment und Datenanalyse

Abbildung 6.6 stellt einen vollständigen Messdatensatz dar, in dem bereits die wichtigsten Beobachtungen qualitativ feststellbar sind. Die Intensitätsdarstellung zeigt die zeitabhängige (Vertikalachse) Entwicklung der Bindungsenergien (Horizontalachse) verschiedener, stark gebundener, kernnaher Elektronen (Bi 4f, Se 3d). Weiterhin teilt sich das Experiment in zwei Abschnitte. Zuerst (unterer Bereich) wird die Kristalloberfläche bei gleichbleibender Temperatur von ca. 40 K mit ferromagnetischen Adatomen (Fe, Ni) bedampft. Im zweiten Schritt (oberer Bereich) wurde bei konstanter Bedeckung die Proben temperatur erhöht. Anfangs ist eine deutliche Verschiebung der Bindungsenergien der Signale zu beobachten. Diese wird, wie bereits in Kapitel 6.2.1 diskutiert, durch die einsetzende Bandverbiegung an der Kristalloberfläche verursacht. Dabei ergeben sich die in Abbildung 6.7 (a) und (b) dargestellten Systematiken (je nach Wahl des Substrats und Adsorbats). Es lässt sich erkennen, dass die relativen Bandverbiegungen ( $\Delta E_{\text{BV}}$ ) unterschiedlich stark ausgeprägt sind. So zeigt sich, dass sich für dasselbe Element der Kristallstruktur eine stärkere Verschiebung durch die Fe-Adatome ergibt als durch die Ni-Adatome ( $\Delta E_{\text{BV}}(\text{Fe}) > \Delta E_{\text{BV}}(\text{Ni})$ ). Weiterhin verschieben sich die Bindungsenergien der Elemente der zweiten atomaren Lage (Bi bzw. Sb) weniger, als die Bindungsenergien der Elemente der terminierenden Lagen (Se bzw. Te) ( $\Delta E_{\text{BV}}(\text{Bi, Sb}) < \Delta E_{\text{BV}}(\text{Se, Te})$ ). Dies ist möglicherweise auf die räumliche Trennung der jeweiligen Elemente zurückzuführen. Der graduell abnehmende Verlauf der Bandverbiegung hat somit einen abgeschwächten Effekt auf die Signaturen der Bi-Atome. Weiterhin sind die relativen Trends in Abhän-

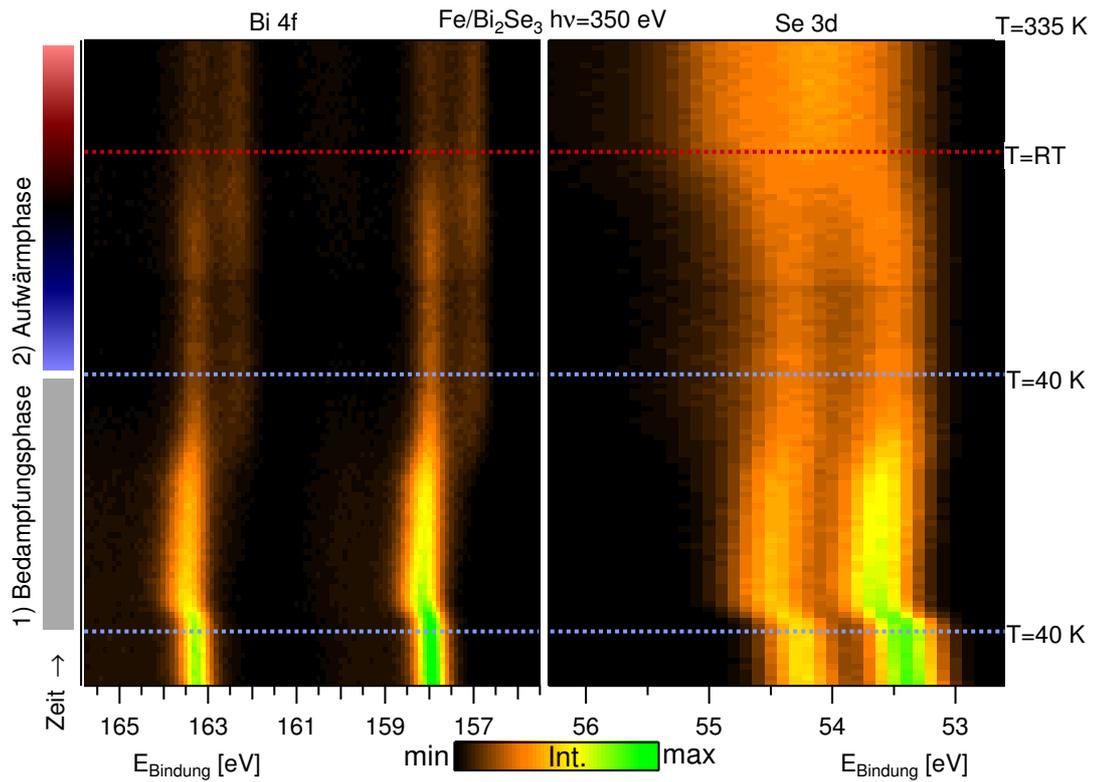


Abbildung 6.6: Farbdarstellung der Photoemissionsintensitäten eines zeitaufgelösten, zweigeteilten Experiments an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit  $h\nu = 350$  eV. In der ersten Phase wurde eine geringe Menge Eisenatome bei einer konstanten Kristalltemperatur von ca. 40 K auf den  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Kristall aufgedampft. In der zweiten Phase wurde der Kristall bei konstanter Bedeckung auf bis ca. 335 K (oberes Ende) aufgeheizt. Während der gesamten Zeit wurden gleichzeitig XPS-Datensätze der Rumpfniveaus Bi 4f bzw. Se 3d aufgenommen.

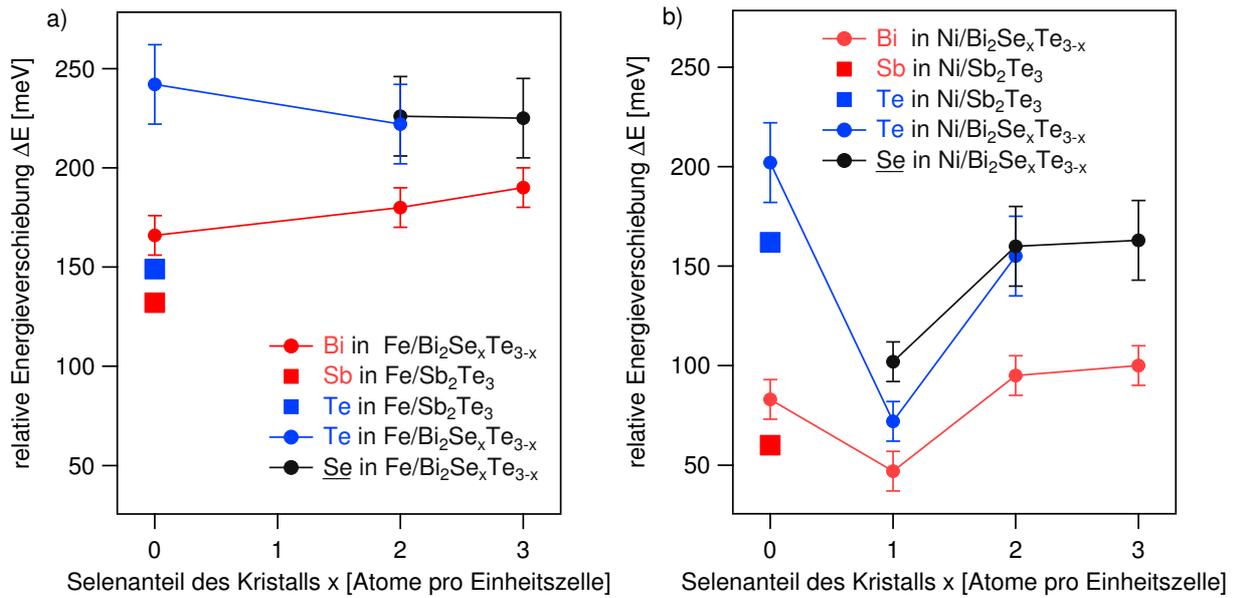


Abbildung 6.7: Elementaufgelöste, bandverbiegungsinduzierte Energieverschiebungen durch Adsorption von Eisen (a) bzw. Nickel Atomen (b) auf  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

gigkeit des Se-Anteils der Kristallzusammensetzung aufgrund des Fehlerbalkens als nicht signifikant einzuschätzen.

Als zweiter Effekt ist das Auftreten eines Signals geringerer Bindungsenergie als Bi 4f zu nennen. Dieses kann aufgrund der Korrelation zur bedampften Menge ferromagnetischer Adatome einer Oberflächensignatur zugeordnet werden. Da die untersuchten Kristalle durch Te bzw. Se terminiert werden, ist dies besonders ungewöhnlich, insbesondere da diese Elemente keine Schultern bzw. verschobene Signale ausbilden. Die Analyse der Oberflächenspezies des Bi-Signals ist in Abbildung 6.8 (a) und (b) quantitativ dargestellt. Abbildung 6.8 (a) zeigt die Energiedifferenz des Oberflächensignals relativ zur Volumenbindungsenergie des Ausgangssignals. Dabei lässt sich ein deutlicher Trend feststellen. Mit anwachsendem Se-Anteil in der Probe steigt auch die Energiedifferenz der beiden Bi-Signale, unabhängig vom adsorbierten Element. Zusätzlich kann im Fall der Fe-Adatome eine stärkere Verschiebung beobachtet werden als im Rahmen der Ni-Adsorption. Die Variation der Energie der verwendeten Strahlung und die sich ergebenden Auswirkungen auf die Intensitäten sind in Abbildung 6.8 (b) zu sehen. Die deutliche Intensitätsabnahme mit zunehmender Energie  $h\nu$  der anregenden Strahlung ist ein weiterer Indikator für die Lokalisierung der auftretenden Signatur an der Kristalloberfläche. Die Hauptursache der Intensitätsabnahme wird auf den höheren Volumenanteil der Messung mit höheren kinetischen Energien und damit größeren Informationstiefen zurückgeführt. Somit steigt der

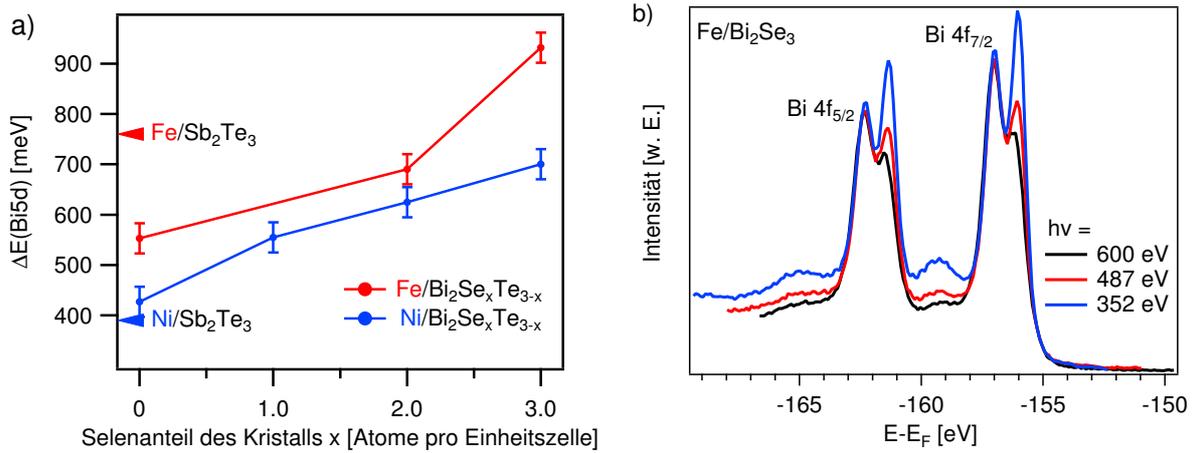


Abbildung 6.8: (a) Energetische Verschiebung der beim Bedampfungsprozess auftretenden Intensitätsschulter des Bi 5d Signals, das gegen den Selenanteil in  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  aufgetragen ist. (b) XPS-Messungen bei verschiedenen Photonenenergien, um die effektive Informationstiefe zu verändern. Dabei sind alle gezeigten Kurven auf die Intensität des Bi-Primärsignals normiert.

Oberflächenanteil mit geringeren Photonenenergien. Allerdings könnten auch energieabhängige Matrixelemente und Wirkungsquerschnitte eine Rolle spielen.

Für die in Abbildung 6.6 beobachtbare Verbreiterung der Se-Signale, bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, ist möglicherweise eine partielle, strukturelle Umordnung der Se-Atome verantwortlich. Dies kann allerdings anhand der vorliegenden Datenlage nicht abschließend belegt werden.

Die Intensitätsanalyse in Abbildung 6.9 (a) für Fe-Adatome und 6.9 (b) für Ni-Adatome zeigt den zeitlichen Verlauf der elementspezifischen Photoemissionsintensität am Beispiel von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  während der Bedampfung (grau hinterlegt) und der anschließenden Temperaturserie (Farbcodierung der Datenpunkte). Aufgrund der geringen Mengen der Adsorbatatome ist eine Auswertung deren Signalintensität nicht möglich. Der Verlauf der Fe-Adsorption in Abbildung 6.9 (a) zeigt während der Bedampfung bei ca. 40 K eine stärkere Abnahme des Bi-Signals im Vergleich zur gemessenen Te-Signalstärke. Im starken Kontrast dazu zeigt die Auswertung der Ni-Adsorption in Abbildung 6.9 (b) nur eine geringe Abschwächung der Bi-Signalintensität.

Das niedrigere Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Bi-Intensität in Abbildung 6.9 (b) ist direkt auf die Wirkungsquerschnitte der ausgewerteten Signale zurückzuführen ( $\sigma(\text{Bi } 5d, 360 \text{ eV}) = 0.18 \text{ Mbarn}$ ;  $\sigma(\text{Te } 4d, 360 \text{ eV}) = 0.73 \text{ Mbarn}$ ). Die dadurch größer erscheinende Streuung der Intensitätspunkte resultiert aus der darstellerischen Skalierung der Werte. Dieser Effekt tritt in Abbildung 6.9 (a) nur in abgeschwächter Form auf, da in

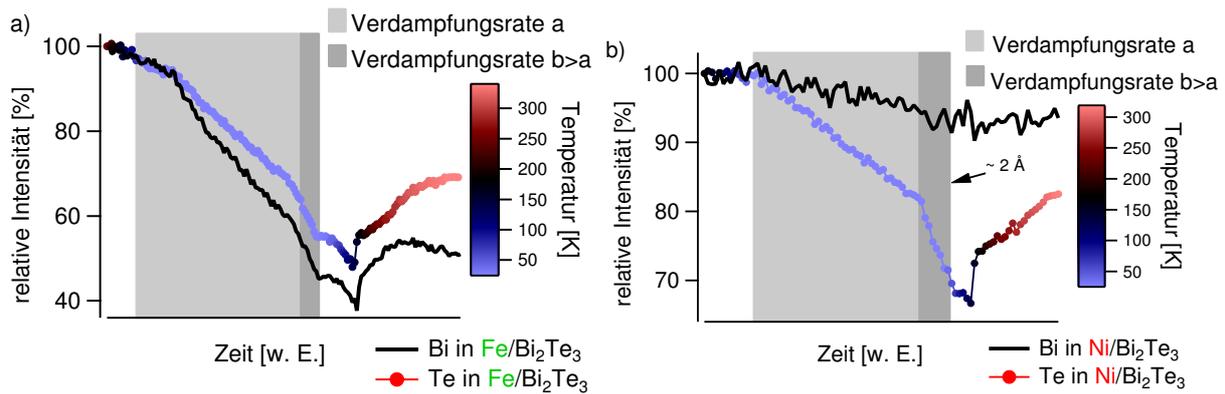


Abbildung 6.9: Zeitabhängiger Intensitätsverlauf der Rumpfniveaus der Kristallelemente in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  während und nach der Bedampfung mit Eisen- (a) bzw. Nickel-Adatomen (b). Die relativen Verdampfungsraten sind durch graue Flächen dargestellt. Die Temperaturskala ist zu Gunsten der Übersichtlichkeit nur an der Te-Intensitätsverlaufskurve dargestellt, gilt jedoch für beide Kristallelemente.

diesem Fall die Bi 4f Signale zur Auswertung herangezogen werden konnten. Die deutlich ausgeprägte Intensitätsanomalie im Temperaturbereich von 100–200 K ist wahrscheinlich auf die einsetzende Desorption von Wassermolekülen von der Kristalloberfläche zurückzuführen [164].

## Diskussion und Interpretation

Aus den in Abbildung 6.9 (a) gezeigten bedeckungsabhängigen Intensitätsverläufen lässt sich folgern, dass die aufgedampften Fe-Adatome bei Temperaturen von ca. 40 K Zwischenpositionen des Kristallgitters besetzen. Diese befinden sich zwischen der terminierenden Te-Lage und der darunterliegenden Bi-Lage, sodass die Intensität der terminierenden Schicht (Te) weniger Abschwächung erfährt als die darunterliegenden Bi-Atome. Eine solche Beobachtung stimmt mit STM-Studien an  $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$  überein [165]. Die Intensitätsanalyse der Ni-Adsorption in Abbildung 6.9 (b) lässt sich so verstehen, dass Ni-Adatome bei den gewählten Kristalltemperaturen von ca. 40 K die Bi-Atome des Kristallgitters substituieren und dadurch deren Plätze in der Quintupellage einnehmen. Die verdrängten Bi-Atome segregieren an die Kristalloberfläche, wodurch deren spektrale Intensität nicht abgeschwächt wird. Vergleichende Experimente bei Raumtemperatur ergeben für beide Kristallelemente (Bi und Te) eine identische Signalabschwächung. Diese lässt sich dadurch erklären, dass sowohl Ni- als auch Fe-Adatome auf der Kristalloberfläche adsorbieren. Es gelang nicht, die Charakteristik der Tieftemperaturbedampfung durch Aufheizen des Kristalls in die des Raumtemperaturperiments zu überführen. Beide Experimente stehen somit im Kontrast zueinander.

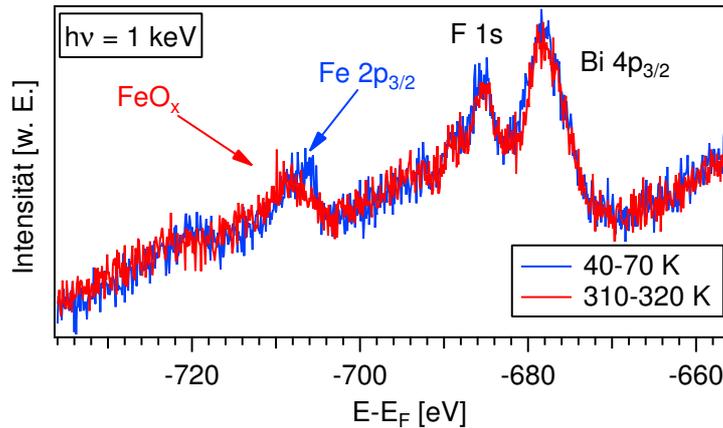


Abbildung 6.10: Zeit- und Temperaturabhängige XPS-Messung der Fe 2p Intensität nach Adsorption auf  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ . Trotz der geringen Signalintensität ist eine deutliche Oxidation des Eisens erkennbar.

Ein Erklärungsansatz auf Basis der Oberflächenenergie des Systems erscheint unwahrscheinlich, da sich der Unterschied der beobachteten Charakteristika durch die Bedampfung bei tiefen Temperaturen ergibt. Durch das anschließende Aufheizen der Probe wird den Adatomen Energie zugeführt, wodurch diese in der Lage sind, den energetisch günstigsten Platz einzunehmen. Ein möglicher Erklärungsansatz könnte sein, dass sich durch die extremen Temperaturen Verspannungen des Kristallgitters ergeben, wodurch sich Fehlstellen bzw. Vakanzen in der atomaren Struktur bilden. Diese könnten die stark anisotropen Diffusionsgeschwindigkeiten [152] der Adatome im Kristall dahingehend beeinflussen, dass Adsorbaten die Interkalation bzw. Segregation senkrecht zur Schichtebene ermöglicht wird.

Im Gegensatz zu den besprochenen, Bismut enthaltenden, topologischen Isolatoren zeigt  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$  unabhängig von Kristalltemperatur während der Bedampfung und der Wahl des Adsorbatelements reproduzierbar dasselbe Messergebnis. Sowohl bei Fe als auch bei Ni-Adatomen und sowohl bei 40 K als auch bei Raumtemperatur scheinen die Adsorbate Zwischengitterplätze unterhalb der terminierenden atomaren Te-Lage zu besetzen.

Abbildung 6.10 zeigt abschließend die Analyse des Fe 2p Signals einer etwas höheren Bedeckung Fe/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Die übereinandergelegten Energiespektren lassen eine Verschiebung der Bindungsenergie des Fe-Signals deutlich erkennen. Dabei kann die Bindungsenergie des Fe-Signals bei tiefen Temperaturen der von metallischem Eisen zugeordnet werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich aufgrund der erhöhten Bedeckung Fe-Cluster auf der Oberfläche bilden. Die um ca. 2 eV verschobene Bindungsenergie des Fe-Signals bei Raumtemperatur hingegen deutet auf eine Oxidation der Eisenschicht hin. Ob die maßgeblich beteiligte Ursache dafür die Zeit oder die Temperatur ist, kann nicht zweifelsfrei geklärt werden. Weiterhin fällt das Signal bei ca.  $E - E_F = -686$  eV auf. Dieses kann

eindeutig als F 1s Rumpfniveau identifiziert werden. Herkunft und Ursache der Fluorkontamination sind allerdings unklar.

### 6.3 Zusammenfassung: Manipulation elektronischer Eigenschaften

Die folgende Zusammenfassung gibt einen Überblick über Kapitel 6 im Hinblick auf die im Einführungskapitel formulierten Fragestellungen nach der Robustheit der topologischen Oberflächenzustände gegenüber Manipulationen des Kristallvolumens und dessen Oberfläche. Die sich als Folge des Zusammenhangs zwischen dem Kristallvolumen und der Kristalloberfläche ergebende Robustheit der topologischen Eigenschaften wird mittels Variation der Kristallstöchiometrie bzw. mittels Oberflächenadsorbaten untersucht. In beiden Fällen der Manipulation stehen deren Einflüsse auf die elektronische Struktur der Oberfläche im Vordergrund. Der Einfluss veränderter Kristallstöchiometrie auf elektronischen Eigenschaften zeigt positive Perspektiven für zukünftige Experimente hinsichtlich der Regulierung der Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Jedoch beweisen sie gleichzeitig, dass weitere Herausforderungen bewältigt werden müssen. Insbesondere die zeitliche Instabilität der Kristalle, welche selbst unter UHV-Bedingungen zu Veränderungen der elektronischen Eigenschaften führt, stellt weiterhin eine schwierige Aufgabe dar. Aktuell bieten mehrkomponentige Mischmaterialien das größte Potential, um einen topologischen Isolator ohne Volumenleitung zu realisieren. Die Manipulation der Zusammensetzung des Kristallvolumens wird anhand von zwei Beispielen diskutiert. Die Substitution von Selen durch Schwefel zeigt Einflüsse auf spektroskopische Details wie die Fermigeschwindigkeit und die Isotropie des topologischen Oberflächenzustands. Jedoch zeigen Eigenschaften wie die intrinsische n-Dotierung des Volumens und die zeitliche Stabilität keine signifikanten Veränderungen.

Der Ansatz geringer Mengen an Oberflächenadsorbaten wird im Fall der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Kristalle gewählt um der intrinsischen p-Dotierung entgegen zu wirken. Da dabei der Zusammenhang von Oberfläche zu Volumen unbeeinflusst bleibt, ermöglichen die durchgeführten Experimente Einblicke in die elektronische Struktur und deren Topologie. Mögliche Signaturänderungen lassen sich dadurch ausschließlich auf Details der Kristalloberfläche zurückführen. Dieser Ansatz wird in Kapitel 6.2.1 diskutiert. Hier werden Auswirkungen geringer Mengen an Caesium auf der Kristalloberfläche beschrieben. Die systematische Analyse bedeckungsabhängiger Energieverschiebungen, welche hauptsächlich auf die wirkende Bandverbiegung zurückzuführen sind, ergibt eine maximale Annäherung des Dirac-Punktes bis zu ca. 65 meV oberhalb der Fermienergie bei einer Sättigungsbedeckung von ca. 0.075 monoatomaren Lagen Caesium. Der intrinsischen p-Dotierung des Kristallvolumens kann an der Oberfläche durch die Verschiebung aller elektronischer Strukturen zu höheren Bindungsenergien zwar entgegengewirkt werden, jedoch ist es nicht gelungen sie vollständig aufzuheben. Die Ergebnisse dieser Pilotexperimente könnten großen Wert

für praktische Anwendung im Hinblick auf Kontaktierungen von Dünnschichtanwendungen topologischer Materialien in zukünftigen Bauteilen haben.

Die als wissenschaftlicher Ausblick zu verstehenden Experimente mit magnetischen Adsorbaten (Fe, Ni) dienen als Basis für zukünftige Fragestellungen und Experimente. Es werden magnetische Adsorbate auf die Kristalloberflächen verschiedener topologischer Isolatoren aufgebracht und parallel dazu Auswirkungen auf die Bindungsenergien der Substratelemente spektroskopiert. Hierbei wird wie bei der Caesium-Adsorption eine Bandverbiegung beobachtet, welche bei geringen Mengen an Adatomen auftritt. Die sich bei größeren Mengen magnetischen Adsorbatmaterials ergebenden Effekte deuten auf elementspezifische Reaktionen und strukturelle Umordnungen hin. Die dabei auftretenden Verschiebungen der Bindungsenergien der Signale bzw. das Auftreten neuer Signaturen wird im Zusammenhang mit Reaktionsstärken diskutiert. Die Analyse der Signalintensitäten ergibt unterschiedliche Verhalten der Adsorbatelemente. Dabei können die beobachteten Systematiken dadurch erklärt werden, dass Fe-Adatome Gitterzwischenpositionen besetzen, wohingegen Ni-Adatome mit Bi-Kristallatomen zu substituieren scheinen.

Im Gegensatz zu den anderen diskutierten Aspekten kann im Hinblick auf die Robustheit (abgesehen von Bandverbiegungen) kein allgemeiner Effekt beobachtet werden. Somit bleiben die Auswirkungen etwaiger Manipulationen auf elektronische Eigenschaften topologischer Isolatoren ein individuelles Forschungsgebiet der Zukunft, in welchen sich noch viele spannende Fragestellungen ergeben.

## 7 Schlussbetrachtung

### 7.1 Zusammenführende Diskussion

Die vorgestellten Materialien bieten aufgrund der enthaltenen schweren Elemente und der charakteristischen Oberflächenzustände ideale Voraussetzungen um Auswirkungen starker Spin-Bahn-Kopplung auf spektroskopische Strukturen zu untersuchen. Diese verbindet die ausgewählten Kristalle und ist für dispergierende Zustände immer dann direkt beobachtbar, wenn die Inversionssymmetrie am Ort der zugrundeliegenden Wellenfunktion gebrochen ist. Durch die gebrochene Inversionssymmetrie an Kristalloberflächen, bieten Oberflächenzustände Zugang zur charakteristischen Spin-Bahn-Kopplung der Kristalle. Daher hat sich diese Arbeit die Erforschung der Eigenschaften topologischer und nicht-topologischer Oberflächenzustände als wissenschaftlichen Schwerpunkt gesetzt. Die untersuchten topologischen Isolatoren bieten diesbezüglich ideale Modellsysteme und eröffnen zusätzliche Fragestellungen im Hinblick auf die Rolle der Topologie der Volumenbandstruktur.

Als Messmethode um die elektronische Struktur an Kristalloberflächen zu untersuchen wird die Photoelektronenspektroskopie gewählt. Durch Variation der anregenden Strahlung und die Möglichkeit, durch nachgeschaltete Streuexperimente, spinauflösend zu detektieren bildet die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie eine Schlüsseltechnologie zur Erforschung verschiedenster Aspekte der Bandstruktur. Die Oberflächensensitivität, bedingt durch die geringe mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern, stellt zudem einen entscheidenden Vorteil dar. Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie liefert durch Matrixelemente und die Spektralfunktion des Systems jedoch keinen direkten Zugang zur Wellenfunktion elektronischer Zustände. Allerdings ist es möglich, aus charakteristischen Signaturen (z.B. Dispersion, Intensität) Rückschlüsse auf spezifische Eigenschaften der Zustandswellenfunktionen (z.B. Oberflächen-, Volumen-, Orbitalcharakter) zu ziehen. Insbesondere bieten veränderte experimentelle Parameter (z.B. Photonenenergie, Polarisation) großes Potential, um aus dem Vergleich unterschiedlicher Datensätze Informationen auszulesen. Dabei kommt Matrixelementen eine entscheidende Rolle zu. Diese können, wie in Kapitel 4 für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  gezeigt wird, dazu beitragen die elektronische Struktur deutlicher abzubilden, wodurch Signaturen leichter zugeordnet werden können. Andererseits, wie in Kapitel 5 verdeutlicht wird, können sie die Datensätze dominieren und dadurch die Auswertung der Datensätze ohne unterstützende Berechnungen erschweren. Insbesondere wird auch die gemessene Spinpolarisation durch die auftretenden Matrixelemente beeinflusst. Diese Arbeit verdeutlicht daher, dass für zuverlässige Interpretationen der Messdaten an Halbleiteroberflächen mit starker Spin-Bahn-Kopplung realistische Photoemissionsrechnungen (relativistische 1-Schritt-Modell-Berechnungen) unerlässlich sind.

Obwohl sich die vorliegende Arbeit in drei getrennt erscheinende Abschnitte gliedert, verknüpfen sich diese im übergreifenden Kontext. Die mit Topologie, Spinpolarisation und

Robustheit betitelten Teilaspekte beschreiben jeweils direkte und indirekte Folgen starker Spin-Bahn-Wechselwirkungen. Diese bewirkt einerseits die Inversion der globalen Energielücke der Volumenbandstruktur, woraus sich die Topologie der elektronischen Struktur der Materialien ergibt. Andererseits verursacht sie die Spinstruktur der Wellenfunktionen und führt durch Spin-Bahn-Kopplung der Endzustände zu Abweichungen in Photoemissionsexperimenten. Aus der Topologie der Volumenbandstruktur folgt unmittelbar der dritte Aspekt: die Robustheit der resultierenden Oberflächenzustände. Gleichzeitig spiegeln sich die genannten Aspekte auch in den Eigenschaften der Wellenfunktionen wieder, welche den untersuchten Oberflächenzuständen zugrunde liegen. Eindrucksvoll zeigt sich der direkte Einfluss der Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Wellenfunktion des topologischen Oberflächenzustands durch die Verwendung des leichten Elements Schwefel in Kapitel 6.1. Die abgeschwächte Spin-Bahn-Kopplung beeinflusst die Dispersion des topologischen Oberflächenzustands, sodass dessen hexagonale Deformation der Fermikontur ausbleibt. Diese systematische Abhängigkeit der Dispersion des topologischen Oberflächenzustands von der Masse der Kristallelemente deckt sich mit Photoemissionsergebnissen an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - bzw.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Kristallen. Der Vergleich der Materialien zeigt, dass der topologische Oberflächenzustand der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche starke hexagonale Verformungen aufweist [101], wohingegen diese in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nur stark abgeschwächt auftritt [145].

Die Verbindung der Volumenbänder um die Fermienergie durch einen Oberflächenzustand stellt eine zentrale Eigenschaft topologischer Isolatoren dar und ist daher von besonderer Bedeutung. Das Zusammentreffen der elektronischen Strukturen stellt ebenfalls einen wichtigen Aspekt dieser Arbeit dar. Durch Ausnutzen von Matrixelementen ist es gelungen, die am Kreuzungspunkt des topologischen Oberflächenzustands mit einem Valenzband auftretenden Wechselwirkungen zu analysieren. Der topologische Oberflächenzustand von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  konnte somit auch unterhalb des Kreuzungspunktes mit dem Valenzband hinsichtlich seines Charakters untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass beide Zustände in ihren spektroskopischen Eigenschaften (z.B. Dispersion und Intensität) unterschiedlich auf das Zusammentreffen reagieren. Durch eine erneute Wechselwirkung der Zustände bei höheren Wellenvektoren konnten darüberhinaus Merkmale unterschiedlicher Wechselwirkungsmechanismen beobachtet werden. Diese wurden anhand eines Vergleiches zu Photoemissionsrechnungen auf teilweise veränderte Eigenschaften der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände zurückgeführt. Die Ergebnisse ermöglichen somit indirekte Einblicke hinsichtlich der Eigenschaften der Wellenfunktionen und deren gegenseitigen Einflüssen.

Der Elektronenspin stellt ein weiteres charakteristisches Merkmal der Wellenfunktion dar. Insbesondere konnte im Fall des Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustands der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche gezeigt werden, dass die Spinstruktur trotz deutlicher Einflüsse der Volumenbandstruktur auf dessen Dispersion intakt bleibt. Somit zeigt sich, dass die Wechselwirkung mit Volumenbändern in diesem Bereich nur Teilaspekte der Wellenfunk-

tion des Oberflächenzustands beeinflusst. Für die spinaufgelösten Messungen an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  konnte hingegen nur anhand von Photoemissionsrechnungen erklärt werden, dass die radialen Spinpolarisationen sowohl durch die lagenabhängige Grundzustandswellenfunktion als auch durch Endzustände des Photoemissionsprozesses verursacht werden.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen die Bedeutung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und ihren Einfluss auf die Eigenschaften der Wellenfunktionen von topologischen und nicht-topologischen Oberflächenzuständen. Die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung konnte als Ursache mehrerer Merkmale identifiziert werden, sodass beispielsweise die Beobachtungen der spinaufgelösten Messungen systemübergreifend auf andere Kristalloberflächen in denen starke Spin-Bahn-Wechselwirkungen auftreten übertragbar sein sollten.

## 7.2 Wissenschaftlicher Ausblick

Als wissenschaftlichen Ausblick bieten sich mehrere Fragestellungen an, für die in dieser Arbeit die Basis gelegt wurde. Vor allem weiterführende spinaufgelöste Messungen versprechen interessante Einblicke in die Wechselwirkung verschiedener elektronischer Strukturen. Die durchgeführten spinaufgelösten Messungen am Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustand der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ -Oberfläche zeigen, dass die separaten Zustände  $E_{\pm}$  ihre Spinpolarisation trotz starker Einflüsse der Volumenzustände auf ihre Dispersion erhalten. Eine ähnliche Fragestellung ergibt sich für den topologischen Oberflächenzustand. Dieser wurde als intensitätsstarke Signatur bei Messungen mit  $h\nu = 8$  eV oberhalb und unterhalb des Schnittpunktes mit dem Valenzband BVB1 beobachtet. Hochauflösende, spin- und winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen könnten Einblicke in die Auswirkungen der Wechselwirkung der Zustände auf die Spinpolarisation des topologischen Oberflächenzustandes ermöglichen.

Als ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit konnte die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung von  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$  durch die Substitution von Selen durch Schwefel in  $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3}$  reduziert werden. Als deutliches Merkmal zeigt sich die verringerte Spin-Bahn-Kopplung in der ausbleibenden hexagonalen Verformung der Fermikontur. Ein Vergleich von spinaufgelösten Messungen an beiden Systemen könnte Aufschluss darüber geben, inwiefern sich die veränderte Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung in den Endzuständen auswirkt. Dadurch könnten Abhängigkeiten der gemessenen Spinpolarisation von der Spin-Bahn-Kopplung genauer untersucht werden. Darüberhinaus legt der aufgezeigte experimentelle Zugang zur Manipulation der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung ebenfalls den Grundstein für Experimente hinsichtlich neuer Fragestellungen, bei denen die Eigenschaften von topologischen Isolatoren mit denen korrelierter Elektronensysteme kombiniert werden. Die Erforschung der Wechselwirkungen starker elektronischer Korrelationen und starker Spin-Bahn-Kopplung verspricht ein anspruchsvolles Feld der Grundlagenforschung zu werden. Auf den ersten Blick wirken die getrennt voneinander betrachteten Auswirkungen auf die elektronische Struktur gegensätzlich. So führen beispielsweise elektronische Korrelationen

in Kondosystemen zu schweren Fermionen, wohingegen die Topologie der Volumenbandstruktur ein pseudorelativistisches Verhalten der metallischen Oberflächenzustände zur Folge hat. Daher stellen insbesondere Systeme in welchen beide Effekte von konkurrierender Stärke sind große Herausforderungen für experimentelle und theoretische Physiker.

## A Danksagung

Da diese Dissertation nur dank der Hilfe vieler entstehen konnte, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank an alle aussprechen, die mich in den letzten Jahren begleitet haben und die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Friedrich Reinert für sein Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten, seine Betreuung und Beratung und nicht zuletzt für seine Förderung und akademische Führung. Dr. Jörg Schäfer gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit. Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Hendrik Bentmann für die gute und intensive Zusammenarbeit während unserer gemeinsamen Forschung bedanken. Ebenso danke ich Henriette Maaß für die enge Zusammenarbeit seit Beginn ihrer Masterarbeit. Dr. Tatyana Kuznetsova danke ich für die erfolgreiche Kooperation. Weiterhin fungierte Dr. Kuznesova als Schnittstelle für manche der verwendeten Kristalle, welche von Dr. Oleg E. Tereshchenko und Dr. Konstantin Kokh gezüchtet wurden. Beide durfte ich leider nie persönlich kennenlernen. Sebastian Fiedler danke ich für die gewinnbringenden Diskussionen und Absprachen bezüglich ergänzender Messungen an vergleichbaren Materialsystemen. Meinen engen Kooperationspartnern Dr. Jürgen Braun und Dr. Jan Minár danke ich für die vielen Besprechungen und unzähligen Photoemissionsrechnungen.

Mein Dank gilt auch denjenigen, die mit mir gemeinsam auf unzähligen Messzeiten waren: Sonja Schatz, Mohammed Al-Baidhani, Dr. Mattia Mulazzi und Dr. Thiago Peixoto. Für die angenehme Atmosphäre im Büro und viele interessante Diskussionen bedanke ich mich bei Christian Metzger. Für gute Zusammenarbeit abseits der für diese Promotion relevanten Gebieten in gemeinsamen Projekten und Messzeiten danke ich Dirk Hauschild, Dr. Matthias Kalläne, Arndt Quer, Lars Oloff und Dr. Erik Kröger. Den restlichen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der experimentellen Physik 7 danke ich für viel Freude bei der Arbeit und in der Freizeit. Dr. Andreas Nuber, Dr. Cornelius Thienel und Rene Reimann danke ich dafür, dass sie mich maßgeblich auf meinen Werdegang und insbesondere im Vorfeld dieser Promotion unterstützten.

Bedanken möchte ich auch bei den vielen Kooperationspartnern ohne die der Verlauf dieser Promotion sicherlich ein anderer gewesen wäre: Prof. Kenya Shimada, Dr. Taichi Okuda und Dr. Masashi Arita vom Hiroshima synchrotron radiation center, Dr. Jens Viefhaus vom DESY in Hamburg, Prof. Hubert Ebert aus München, Prof. Giorgio Sanguovanni aus Würzburg, Prof. Vladimir Grebennikov aus Jekaterinburg, Prof. Peter Blaha aus Wien, Dr. Mikael Yakushev aus Glasgow, Prof. Evguenie Chulkov aus San Sebastian, Dr. Kai Rossnagel und Prof. Lutz Kipp aus Kiel und Prof. Markus Donath aus Münster.

Für einen Blick vom wissenschaftlichen Tellerrand, welcher meinen Horizont erweiterte, bedanke ich mich bei der Astrium GmbH und vor allem bei Gerald Hechenblaikner, Nico Brandt und Tobias Ziegler für das interessante Projekt in Zusammenhang mit der LISA Pathfinder Mission, die am 3.12.2015 ins All startete. Franziska Warmuth danke ich

für interessante Einblicke in die Oberflächenphysik der Zahnmedizin. Hossein Mahmoudi danke ich für die Zusammenarbeit an oxidischen Nanopartikeln und Steffen Heyer für die Einblicke in die Physik funktionalisierter Nanodiamanten. Dr. Victor Aristov danke ich für die gemeinsame Messzeit an Graphen. Zu guter Letzt danke ich allen, die im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten und Auslandspraktika mit mir zusammengearbeitet haben: Joseph Crowley, Stanley Urbanek, Andreas Krönlein, Julian Münch, Martin Schmitt, Christian Jünger und Johannes Mahr.

## B Literatur

### Literatur

- [1] C. L. Kane und E. J. Mele, “*Z<sub>2</sub> Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect*,” *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 146802, Sept. 2005.
- [2] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, und S.-C. Zhang, “*Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells*,” *Science*, vol. 318, pp. 766–770, Nov. 2007.
- [3] M. Z. Hasan und C. L. Kane, “*Colloquium : Topological insulators*,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, pp. 3045–3067, Nov. 2010.
- [4] X.-L. Qi und S.-C. Zhang, “*Topological insulators and superconductors*,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, pp. 1057–1110, Okt. 2011.
- [5] L. Fu, C. L. Kane, und E. J. Mele, “*Topological Insulators in Three Dimensions*,” *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 106803, Mär. 2007.
- [6] C. Chen, S. He, H. Weng, W. Zhang, L. Zhao, H. Liu, X. Jia, D. Mou, S. Liu, J. He, Y. Peng, Y. Feng, Z. Xie, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, X. Wang, Q. Peng, Z. Wang, S. Zhang, F. Yang, C. Chen, Z. Xu, X. Dai, Z. Fang, und X. J. Zhou, “*Robustness of topological order and formation of quantum well states in topological insulators exposed to ambient environment*,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, pp. 3694–3698, Mär. 2012.
- [7] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, und S. Hüfner, “*Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy*,” *Physical Review B*, vol. 63, p. 115415, Mär. 2001.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, und A. A. Firsov, “*Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*,” *Nature*, vol. 438, pp. 197–200, Nov. 2005.
- [9] A. K. Geim, “*Graphene: Status and Prospects*,” *Science*, vol. 324, pp. 1530–1534, Juni 2009.
- [10] L. Fu und C. L. Kane, “*Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator*,” *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 096407, Mär. 2008.
- [11] X.-L. Qi, T. L. Hughes, und S.-C. Zhang, “*Topological field theory of time-reversal invariant insulators*,” *Physical Review B*, vol. 78, p. 195424, Nov. 2008.

- [12] X.-L. Qi, R. Li, J. Zang, und S.-C. Zhang, “*Inducing a Magnetic Monopole with Topological Surface States*,” *Science*, vol. 323, pp. 1184–1187, Feb. 2009.
- [13] V. Mourik, K. Zuo, S. M. Frolov, S. R. Plissard, E. P. a. M. Bakkers, und L. P. Kouwenhoven, “*Signatures of Majorana Fermions in Hybrid Superconductor-Semiconductor Nanowire Devices*,” *Science*, vol. 336, pp. 1003–1007, Mai 2012.
- [14] E. Majorana, “*Teoria simmetrica dell’elettrone e del positrone*,” *Il Nuovo Cimento*, vol. 14, pp. 171–184, Apr. 1937.
- [15] P. Curie, “*Sur la possibilité d’existence de la conductibilité magnétique et du magnétisme libre*,” *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, vol. 3, no. 1, pp. 415–417, 1894.
- [16] P. a. M. Dirac, “*Quantised Singularities in the Electromagnetic Field*,” *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 133, pp. 60–72, Sept. 1931.
- [17] P. D. S. Hüfner, “*Bandstructure and Angular-Resolved Photoelectron Spectra*,” in *Photoelectron Spectroscopy*, no. 82 in Springer Series in Solid-State Sciences, pp. 297–366, Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [18] S. Hüfner, *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy*. Springer Science & Business Media, Feb. 2007.
- [19] H. Hertz, “*Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*,” *Annalen der Physik*, vol. 267, pp. 983–1000, 1887.
- [20] W. Hallwachs, “*Über den Zusammenhang des Electricitätsverlustes durch Beleuchtung mit der Lichtabsorption*,” *Annalen der Physik*, vol. 273, pp. 666–675, Jan. 1889.
- [21] A. Einstein, “*Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*,” *Annalen der Physik*, vol. 322, pp. 132–148, Jan. 1905.
- [22] C. Seibel, H. Bentmann, J. Braun, J. Minár, H. Maaß, K. Sakamoto, M. Arita, K. Shimada, H. Ebert, und F. Reinert, “*Connection of a Topological Surface State with the Bulk Continuum in  $Sb_2Te_3(0001)$* ,” *Physical Review Letters*, vol. 114, p. 066802, Feb. 2015.
- [23] C. Seibel, H. Maaß, H. Bentmann, J. Braun, K. Sakamoto, M. Arita, K. Shimada, J. Minár, H. Ebert, und F. Reinert, “*The Rashba-split surface state of  $Sb_2Te_3(0001)$  and its interaction with bulk states*,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 201, pp. 110–114, Mai 2015.

- [24] C. Seibel, H. Maaß, M. Ohtaka, S. Fiedler, C. Jünger, C.-H. Min, H. Bentmann, K. Sakamoto, und F. Reinert, “*Single Dirac cone on the Cs-covered topological insulator surface  $Sb_2Te_3(0001)$* ,” *Physical Review B*, vol. 86, p. 161105, Okt. 2012.
- [25] F. Bloch, “*Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 52, pp. 555–600, Juli 1929.
- [26] E. Schrödinger, “*Quantisierung als Eigenwertproblem*,” *Annalen der Physik*, vol. 384, pp. 361–376, Jan. 1926.
- [27] R. Winkler, “*Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*,” vol. 191 der „Springer Tracts in Modern Physics“, Springer, Berlin / Heidelberg / New York, 2003. 10, 15.
- [28] I. Tamm, “*On the possible bound states of electrons on a crystal surface*,” *Phys. Z. Soviet Union*, vol. 1, p. 733, 1932.
- [29] W. Shockley, “*On the Surface States Associated with a Periodic Potential*,” *Physical Review*, vol. 56, pp. 317–323, Aug. 1939.
- [30] S. G. Davison und M. Steslicka, *Basic Theory of Surface States*. Clarendon Press | Monographs on the Physics and Chemistry of Materials 46, Mai 1996.
- [31] K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose, und Y. Tokura, “*Giant Rashba-type spin splitting in bulk  $BiTeI$* ,” *Nature Materials*, vol. 10, pp. 521–526, Juli 2011.
- [32] E. Rashba, “*Properties of semiconductors with an extremum loop. 1. Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop*,” *Sov. Phys. Solid State*, vol. 2, pp. 1109–1122, 1960.
- [33] Y. A. Bychkov und E. Rashba, “*Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy*,” *JETP Letters*, vol. 39, no. 2, p. 78, 1984.
- [34] M. Heide, G. Bihlmayer, P. Mavropoulos, A. Bringer, und S. Blügel, “*Spin Orbit Driven Physics at Surfaces*,” in *Psi-k.net*, Dez. 2006, [http://www.psi-k.org/newsletters/News\\_78/Highlight\\_78.pdf](http://www.psi-k.org/newsletters/News_78/Highlight_78.pdf), (zuletzt abgerufen 09:42 Uhr, 04.12.2015)
- [35] M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou, und T. Oguchi, “*A first-principles study on the Rashba effect in surface systems*,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 064239, Feb. 2009.

- [36] P. Hofmann, “*Synchrotron-Radiation Studies of Topological Insulators*,” in Magnetism and Synchrotron Radiation: Towards the Fourth Generation Light Sources (E. Beaurepaire, H. Bulou, L. Joly, and F. Scheurer, eds.), no. 151 in Springer Proceedings in Physics, pp. 211–238, Springer International Publishing, 2013.
- [37] M. Z. Hasan und J. E. Moore, “*Three-Dimensional Topological Insulators*,” Annual Review of Condensed Matter Physics, vol. 2, no. 1, pp. 55–78, 2011.
- [38] F. Ortmann, S. Roche, und S. O. Valenzuela, *Topological Insulators: Fundamentals and Perspectives*. John Wiley & Sons, 2015.
- [39] L. Fu und C. L. Kane, “*Topological insulators with inversion symmetry*,” Physical Review B, vol. 76, p. 045302, Juli 2007.
- [40] Y. Ando, “*Topological Insulator Materials*,” Journal of the Physical Society of Japan, vol. 82, p. 102001, Sept. 2013.
- [41] T. Valla, Z.-H. Pan, D. Gardner, Y. S. Lee, und S. Chu, “*Photoemission Spectroscopy of Magnetic and Nonmagnetic Impurities on the Surface of the  $Bi_2Se_3$  Topological Insulator*,” Physical Review Letters, vol. 108, p. 117601, Mär. 2012.
- [42] R. C. Hatch, M. Bianchi, D. Guan, S. Bao, J. Mi, B. B. Iversen, L. Nilsson, L. Hornekær, und P. Hofmann, “*Stability of the  $Bi_2Se_3(111)$  topological state: Electron-phonon and electron-defect scattering*,” Physical Review B, vol. 83, p. 241303, Juni 2011.
- [43] T. Hanaguri, K. Igarashi, M. Kawamura, H. Takagi, und T. Sasagawa, “*Momentum-resolved Landau-level spectroscopy of Dirac surface state in  $Bi_2Se_3$* ,” Physical Review B, vol. 82, p. 081305, Aug. 2010.
- [44] T. Zhang, P. Cheng, X. Chen, J.-F. Jia, X. Ma, K. He, L. Wang, H. Zhang, X. Dai, Z. Fang, X. Xie, und Q.-K. Xue, “*Experimental Demonstration of Topological Surface States Protected by Time-Reversal Symmetry*,” Physical Review Letters, vol. 103, p. 266803, Dez. 2009.
- [45] B. Trauzettel, “*Von Graphit zu Graphen*,” Physik Journal, vol. 6, no. 7, p. 39, 2007.
- [46] L. Fu, “*Hexagonal Warping Effects in the Surface States of the Topological Insulator  $Bi_2Te_3$* ,” Physical Review Letters, vol. 103, p. 266801, Dez. 2009.
- [47] Z.-H. Zhu, C. Veenstra, S. Zhdanovich, M. Schneider, T. Okuda, K. Miyamoto, S.-Y. Zhu, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Haverkort, I. Elfimov, und A. Damascelli, “*Photoelectron Spin-Polarization Control in the Topological Insulator  $Bi_2Se_3$* ,” Physical Review Letters, vol. 112, p. 076802, Feb. 2014.

- [48] Z. Xie, S. He, C. Chen, Y. Feng, H. Yi, A. Liang, L. Zhao, D. Mou, J. He, Y. Peng, X. Liu, Y. Liu, G. Liu, X. Dong, L. Yu, J. Zhang, S. Zhang, Z. Wang, F. Zhang, F. Yang, Q. Peng, X. Wang, C. Chen, Z. Xu, and X. J. Zhou, “*Orbital-selective spin texture und its manipulation in a topological insulator,*” Nature Communications, vol. 5, p. 3382, 2014.
- [49] H. Zhang, C.-X. Liu, und S.-C. Zhang, “*Spin-Orbital Texture in Topological Insulators,*” Physical Review Letters, vol. 111, p. 066801, Aug. 2013.
- [50] J. Henk, A. Ernst, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, I. V. Maznichenko, und I. Mertig, “*Complex Spin Texture in the Pure und Mn-Doped Topological Insulator  $Bi_2Te_3$ ,*” Physical Review Letters, vol. 108, p. 206801, Mai 2012.
- [51] H. P. Bonzel und C. Kleint, “*On the history of photoemission,*” Progress in Surface Science, vol. 49, pp. 107–153, Juni 1995.
- [52] F. Reinert und S. Hüfner, “*Photoemission spectroscopy – from early days to recent applications,*” New Journal of Physics, vol. 7, p. 97, Apr. 2005.
- [53] J. C. Vickerman und I. Gilmore, *Surface Analysis: The Principal Techniques*. 2nd edition ed., Mär. 2009.
- [54] M. Prutton, *Introduction to Surface Physics*. Clarendon Press, Mär. 1994.
- [55] D. P. Woodruff und T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press, Mär. 1994.
- [56] M. P. Seah und W. A. Dench, “*Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids,*” Surface and Interface Analysis, vol. 1, pp. 2–11, Feb. 1979.
- [57] T. C. Chiang, J. A. Knapp, M. Aono, und D. E. Eastman, “*Angle-resolved photoemission, valence-band dispersions  $E(\vec{k})$ , and electron and hole lifetimes for GaAs,*” Physical Review B, vol. 21, pp. 3513–3522, Apr. 1980.
- [58] R. D. L. Kronig, “*On the theory of dispersion of x-rays,*” Journal of the Optical Society of America, vol. 12, p. 547, Juni 1926.
- [59] H. A. Kramers, *La diffusion de la lumière par les atomes*. Atti del Congresso Internazionale dei Fisici 2, 545, 1927.
- [60] J. Osterwalder, “*Spin-Polarized Photoemission,*” in Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach (E. Beaurepaire, H. Bulou, F. Scheurer, und J.-P. Kappler, eds.), no. 697 in Lecture Notes in Physics, pp. 95–120, Springer Berlin Heidelberg, 2006.

- [61] P. D. Johnson, “*Spin-polarized photoemission,*” Reports on Progress in Physics, vol. 60, p. 1217, Nov. 1997.
- [62] F. U. Hillebrecht, R. M. Jungblut, L. Wiebusch, C. Roth, H. B. Rose, D. Knabben, C. Bethke, N. B. Weber, S. Manderla, U. Rosowski, und E. Kisker, “*High-efficiency spin polarimetry by very-low-energy electron scattering from Fe(100) for spin-resolved photoemission,*” Review of Scientific Instruments, vol. 73, pp. 1229–1234, Mär. 2002.
- [63] R. Feder, “*Spin-polarised low-energy electron diffraction,*” Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 14, p. 2049, Mai 1981.
- [64] D. Yu, C. Math, M. Meier, M. Escher, G. Rangelov, und M. Donath, “*Characterisation and application of a SPLEED-based spin polarisation analyser,*” Surface Science, vol. 601, pp. 5803–5808, Dez. 2007.
- [65] M. A. VanHove, W. H. Weinberg, und C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Surface Structure Determination*. Springer, softcover reprint of the original 1st ed. 1986 edition ed., Dez. 2011.
- [66] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin, *Festkörperphysik*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, verbesserte Auflage ed., Juni 2007.
- [67] M. Horn-von Hoegen, “*Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction–Part I,*” Zeitschrift für Kristallographie, vol. 214, no. 10, pp. 591–629 und 684–721, Jan 1999.
- [68] T. Okuda, K. Miyamaoto, H. Miyahara, K. Kuroda, A. Kimura, H. Namatame, and M. Taniguchi, “*Efficient spin resolved spectroscopy observation machine at Hiroshima Synchrotron Radiation Center,*” Review of Scientific Instruments, vol. 82, p. 103302, Okt. 2011.
- [69] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures. Vol. 2*. Malabar: Krieger, 1986.
- [70] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Berlin; Heidelberg: Springer, 5. erw. u. aktualisierte Aufl. ed., Sept. 1999.
- [71] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, und S.-C. Zhang, “*Topological insulators in  $Bi_2Se_3$ ,  $Bi_2Te_3$  and  $Sb_2Te_3$  with a single Dirac cone on the surface,*” Nature Physics, vol. 5, pp. 438–442, Juni 2009.
- [72] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [73] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, R. V. Shpanchenko, und B. A. Popovkin, “*Crystal Structures of Bismuth Tellurohalides  $BiTeX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) from X-Ray Powder*

- Diffraction Data*,” Journal of Solid State Chemistry, vol. 114, pp. 379–384, Feb. 1995.
- [74] M. Sakano, J. Miyawaki, A. Chainani, Y. Takata, T. Sonobe, T. Shimojima, M. Oura, S. Shin, M. S. Bahramy, R. Arita, N. Nagaosa, H. Murakawa, Y. Kaneko, Y. Tokura, und K. Ishizaka, “*Three-dimensional bulk band dispersion in polar BiTeI with giant Rashba-type spin splitting*,” Physical Review B, vol. 86, p. 085204, Aug. 2012.
- [75] A. Crepaldi, L. Moreschini, G. Autès, C. Tournier-Colletta, S. Moser, N. Virk, H. Berger, P. Bugnon, Y. J. Chang, K. Kern, A. Bostwick, E. Rotenberg, O. V. Yazyev, und M. Grioni, “*Giant Ambipolar Rashba Effect in the Semiconductor BiTeI*,” Physical Review Letters, vol. 109, p. 096803, Aug. 2012.
- [76] C. Tournier-Colletta, G. Autès, B. Kierren, P. Bugnon, H. Berger, Y. Fagot-Revurat, O. V. Yazyev, M. Grioni, und D. Malterre, “*Atomic and electronic structure of a Rashba  $p - n$  junction at the BiTeI surface*,” Physical Review B, vol. 89, p. 085402, Feb. 2014.
- [77] G. Nicolay, “*Vielteilchenanregungen nahe der Fermienergie am Beispielsystem der Shockley-Oberflächenzustände*,” Dissertation, Universität des Saarlandes 2002
- [78] P. Zhang, P. Richard, T. Qian, Y.-M. Xu, X. Dai, und H. Ding, “*A precise method for visualizing dispersive features in image plots*,” Review of Scientific Instruments, vol. 82, p. 043712, Apr. 2011.
- [79] W. Zhang, R. Yu, H.-J. Zhang, X. Dai, und Z. Fang, “*First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  and  $Sb_2Te_3$* ,” New Journal of Physics, vol. 12, p. 065013, Juni 2010.
- [80] C. Pauly, G. Bihlmayer, M. Liebmann, M. Grob, A. Georgi, D. Subramaniam, M. R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, S. Blügel, O. Rader, und M. Morgenstern, “*Probing two topological surface bands of  $Sb_2Te_3$  by spin-polarized photoemission spectroscopy*,” Physical Review B, vol. 86, p. 235106, Dez. 2012.
- [81] G. Wang, X. Zhu, J. Wen, X. Chen, K. He, L. Wang, X. Ma, Y. Liu, X. Dai, Z. Fang, J. Jia, und Q. Xue, “*Atomically smooth ultrathin films of topological insulator  $Sb_2Te_3$* ,” Nano Research, vol. 3, pp. 874–880, Nov. 2010.
- [82] L. Plucinski, A. Herdt, S. Fahrenndorf, G. Bihlmayer, G. Mussler, S. Döring, J. Kampmeier, F. Matthes, D. E. Bürgler, D. Grützmacher, S. Blügel, und C. M. Schneider, “*Electronic structure, surface morphology, and topologically protected surface states of  $Sb_2Te_3$  thin films grown on  $Si(111)$* ,” Journal of Applied Physics, vol. 113, p. 053706, Feb. 2013.

- [83] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, und M. Z. Hasan, “*Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators,*” *Science*, vol. 323, pp. 919–922, Feb. 2009.
- [84] I. Aguilera, C. Friedrich, G. Bihlmayer und S. Blügel “*GW study of topological insulators  $Bi_2Se_3$ ,  $Bi_2Te_3$ , and  $Sb_2Te_3$ : Beyond the perturbative one-shot approach,*” *Physical Review B*, vol. 88, no. 4, p. 045206, Juli 2013.
- [85] J. Braun und M. Donath, “*Contest between surface resonances und surface states at 3d ferromagnets,*” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 59, p. 592, Aug. 2002.
- [86] M. R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, J. Braun, D. Marchenko, A. Varykhalov, M. Lindroos, Y. J. Wang, H. Lin, A. Bansil, J. Minár, H. Ebert, A. Volykhov, L. V. Yashina, und O. Rader, “*Reversal of the Circular Dichroism in Angle-Resolved Photoemission from  $Bi_2Te_3$ ,*” *Physical Review Letters*, vol. 110, p. 216801, Mai 2013.
- [87] M. Ärrälä, J. Nieminen, J. Braun, H. Ebert und M. Lindroos, “*Photon energy dependence of circular dichroism of the  $Au(111)$  surface state,*” *Physical Review B*, vol. 88, no. 19, p. 195413, Nov. 2013.
- [88] J. Braun, K. Miyamoto, A. Kimura, T. Okuda, M. Donath, H. Ebert, und J. Minár, “*Exceptional behavior of d-like surface resonances on  $W(110)$ : the one-step model in its density matrix formulation,*” *New Journal of Physics*, vol. 16, p. 015005, Jan. 2014.
- [89] H. Bentmann, S. Abdelouahed, M. Mulazzi, J. Henk, und F. Reinert, “*Direct Observation of Interband Spin-Orbit Coupling in a Two-Dimensional Electron System,*” *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 196801, Mai 2012.
- [90] M. König, H. Buhmann, L. Molenkamp, T. Hughes, C.-X. Liu, X.-L. Qi und S.-C. Zhang, “*The Quantum Spin Hall Effect: Theory and Experiment,*” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 77, no. 3, p. 031007, März 2008.
- [91] H. Bentmann, F. Forster, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, L. Moreschini, M. Grioni, und F. Reinert, “*Origin and manipulation of the Rashba splitting in surface alloys,*” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 87, p. 37003, Aug. 2009.
- [92] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, und M. Grioni, “*Giant Spin Splitting through Surface Alloying,*” *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 186807, Mai 2007.
- [93] J. Schäfer, D. Schrupp, E. Rotenberg, K. Rossnagel, H. Koh, P. Blaha und R. Claessen “*Electronic Quasiparticle Renormalization on the Spin Wave Energy Scale,*” *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 9, p. 097205, März 2004.

- [94] M. Stoffel, Y. Fagot-Révurat, A. Tejada, B. Kierren, A. Nicolaou, P. Le Fèvre, F. Bertran, A. Taleb-Ibrahimi, and D. Malterre, “*Electron-phonon coupling on strained Ge/Si(111)-(5×5) surfaces,*” *Physical Review B*, vol. 86, p. 195438, Nov. 2012.
- [95] A. Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, S. Hüfner, and P. M. Echenique, “*Role of Bulk and Surface Phonons in the Decay of Metal Surface States,*” *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 066805, Jan. 2002.
- [96] F. Reinert, B. Eltner, G. Nicolay, D. Ehm, S. Schmidt und S. Hüfner “*Electron-Phonon Coupling and its Evidence in the Photoemission Spectra of Lead,*” *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 18, p. 186406, Okt. 2003.
- [97] C. Kittel, “*Einführung in die Festkörperphysik,*” Oldenbourg Verlag, 2006–Solid state physics–754 pages.
- [98] D. L. Bergman und G. Refael, “*Bulk metals with helical surface states,*” *Physical Review B*, vol. 82, p. 195417, Nov. 2010.
- [99] A.A. Ünal, C. Tusche, S. Ouazi, S. Wedekind, C.–T. Chiang, A. Winkelmann, D. Sander, J. Henk und J. Kirschner, “*Hybridization between the unoccupied Shockley surface state and bulk electronic states on Cu(111),*” *Physical Review B*, vol. 84, no. 7, p. 073107, Aug. 2011
- [100] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, und M. Z. Hasan, “*Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface,*” *Nature Physics*, vol. 5, pp. 398–402, Juni 2009.
- [101] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, und Z.-X. Shen, “*Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>,*” *Science*, vol. 325, pp. 178–181, Juli 2009.
- [102] Y. L. Chen, J.-H. Chu, J. G. Analytis, Z. K. Liu, K. Igarashi, H.-H. Kuo, X. L. Qi, S. K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, und Z. X. Shen, “*Massive Dirac Fermion on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator,*” *Science*, vol. 329, pp. 659–662, Aug. 2010.
- [103] M. Bianchi, D. Guan, S. Bao, J. Mi, B. B. Iversen, P. D. C. King, und P. Hofmann, “*Coexistence of the topological state und a two-dimensional electron gas on the surface of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,*” *Nature Communications*, vol. 1, p. 128, Nov. 2010.

- [104] C. Cacho, A. Crepaldi, M. Battiato, J. Braun, F. Cilento, M. Zacchigna, M.C. Richter, O. Heckmann, E. Springate, Y. Liu, S. S. Dhesi, H. Berger, Ph. Bugnon, K.Held, M. Grioni, H. Ebert, K. Hricovini, J. Minár und F. Parmigiani “*Momentum-Resolved Spin Dynamics of Bulk and Surface Excited States in the Topological Insulator  $Bi_2Se_3$* ,” Physical Review Letters vol. 114, no. 9, p. 097401 März 2015.
- [105] M. Bianchi, R. C. Hatch, J. Mi, B. B. Iversen, und P. Hofmann, “*Simultaneous Quantization of Bulk Conduction and Valence States through Adsorption of Non-magnetic Impurities on  $Bi_2Se_3$* ,” Physical Review Letters, vol. 107, p. 086802, Aug. 2011.
- [106] H. M. Benia, C. Lin, K. Kern, und C. R. Ast, “*Reactive Chemical Doping of the  $Bi_2Se_3$  Topological Insulator*,” Physical Review Letters, vol. 107, p. 177602, Okt. 2011.
- [107] H. Aramberri, J. I. Cerdá, und M. C. Muñoz, “*Tunable Dirac Electron and Hole Self-Doping of Topological Insulators Induced by Stacking Defects*,” Nano Letters, Mai 2015.
- [108] L. A. Wray, S.-Y. Xu, Y. Xia, Y. S. Hor, D. Qian, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, R. J. Cava, und M. Z. Hasan, “*Observation of topological order in a superconducting doped topological insulator*,” Nature Physics, vol. 6, pp. 855–859, Nov. 2010.
- [109] V. A. Greanya, W. C. Tonjes, R. Liu, C. G. Olson, D.-Y. Chung, und M. G. Kanatzidis, “*Electronic structure of  $Bi_2Te_3$  studied by angle-resolved photoemission*,” Physical Review B, vol. 62, pp. 16425–16429, Dez. 2000.
- [110] H.-J. Noh, H. Koh, S.-J. Oh, J.-H. Park, H.-D. Kim, J. D. Rameau, T. Valla, T. E. Kidd, P. D. Johnson, Y. Hu, und Q. Li, “*Spin-orbit interaction effect in the electronic structure of  $Bi_2Te_3$  observed by angle-resolved photoemission spectroscopy*,” EPL (Europhysics Letters), vol. 81, p. 57006, Mär. 2008.
- [111] M. Michiardi, I. Aguilera, M. Bianchi, V. E. de Carvalho, L. O. Ladeira, N. G. Teixeira, E. A. Soares, C. Friedrich, S. Blügel, und P. Hofmann, “*Bulk band structure of  $Bi_2Te_3$* ,” Physical Review B, vol. 90, p. 075105, Aug. 2014.
- [112] S. K. Mishra, S. Satpathy, und O. Jepsen, “*Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide*,” Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 9, p. 461, Jan. 1997.
- [113] C. Pauly, G. Bihlmayer, M. Liebmann, M. Grob, A. Georgi, D. Subramaniam, M. R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, S. Blügel, O. Rader und M. Morgenstern “*Probing two topological surface bands of  $Sb_2Te_3$  by spin-polarized photoemission spectroscopy*,” Phys. Rev. B vol. 86, p. 235106, Dez. 2012

- [114] H. Cercellier, C. Didiot, Y. Fagot-Révurat, B. Kierren, L. Moreau, D. Malterre, und F. Reinert, “*Interplay between structural, chemical, and spectroscopic properties of Ag/Au(111) epitaxial ultrathin films: A way to tune the Rashba coupling,*” Physical Review B, vol. 73, p. 195413, Mai 2006.
- [115] A. Varykhalov, D. Marchenko, M. R. Scholz, E. D. L. Rienks, T. K. Kim, G. Bihlmayer, J. Sánchez-Barriga, und O. Rader “*Ir(111) Surface State with Giant Rashba Splitting Persists under Graphene in Air,*” Phys. Rev. Lett. vol. 108, p. 066804 Feb. 2012.
- [116] L. Moreschini, A. Bendounan, H. Bentmann, M. Assig, K. Kern, F. Reinert, J. Henk, C. R. Ast, und M. Grioni, “*Influence of the substrate on the spin-orbit splitting in surface alloys on (111) noble-metal surfaces,*” Physical Review B, vol. 80, p. 035438, Juli 2009.
- [117] H. Maaß, “*Spinpolarisierte elektronische Struktur des topologischen Isolators  $Sb_2Te_3(0001)$  und der Grenzfläche  $Cs/Sb_2Te_3(0001)$ ,*” Masterarbeit, Universität Würzburg 2012.
- [118] S.N.P. Wissing, A.B. Schmidt, H. Mirhosseini, J. Henk, C.R. Ast, und M. Donath “*Ambiguity of Experimental Spin Information from States with Mixed Orbital Symmetries,*” Phys. Rev. Lett. vol. 113, p. 116402, Sep. 2014.
- [119] S. N. P. Wissing, C. Eibl, A. Zumbülte, A. B. Schmidt, J. Braun, J. Minár, H. Ebert, und M. Donath, “*Rashba-type spin splitting at Au(111) beyond the Fermi level: the other part of the story,*” New Journal of Physics, vol. 15, p. 105001, Okt. 2013.
- [120] M. Z. Hasan und C. L. Kane, “*Colloquium: Topological insulators ,*” Rev. Mod. Phys. 82, 3045 Nov. 2010.
- [121] Z.-H. Zhu, C. N. Veenstra, G. Levy, A. Ubaldini, P. Syers, N. P. Butch, J. Paglione, M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, und A. Damascelli, “*Layer-By-Layer Entangled Spin-Orbital Texture of the Topological Surface State in  $Bi_2Se_3$ ,*” Physical Review Letters, vol. 110, p. 216401, Mai 2013.
- [122] C.-H. Park und S. G. Louie, “*Spin Polarization of Photoelectrons from Topological Insulators,*” Physical Review Letters, vol. 109, p. 097601, Aug. 2012.
- [123] J. Henk, A. Ernst, und P. Bruno, “*Spin polarization of the L-gap surface states on Au(111),*” Physical Review B, vol. 68, p. 165416, Okt. 2003.
- [124] C. Jozwiak, Y. L. Chen, A. V. Fedorov, J. G. Analytis, C. R. Rotundu, A. K. Schmid, J. D. Denlinger, Y.-D. Chuang, D.-H. Lee, I. R. Fisher, R. J. Birgeneau, Z.-X. Shen, Z. Hussain, und A. Lanzara, “*Widespread spin polarization effects in*

- photoemission from topological insulators,*” Physical Review B, vol. 84, p. 165113, Okt. 2011.
- [125] A. Herdt, L. Plucinski, G. Bihlmayer, G. Mussler, S. Döring, J. Krumrain, D. Grützmacher, S. Blügel, und C. M. Schneider, “*Spin-polarization limit in  $Bi_2Te_3$  Dirac cone studied by angle- and spin-resolved photoemission experiments and ab initio calculations,*” Physical Review B, vol. 87, p. 035127, Jan. 2013.
- [126] M. Nomura, S. Souma, A. Takayama, T. Sato, T. Takahashi, K. Eto, K. Segawa, und Y. Ando, “*Relationship between Fermi surface warping and out-of-plane spin polarization in topological insulators: A view from spin- and angle-resolved photoemission,*” Physical Review B, vol. 89, p. 045134, Jan. 2014.
- [127] C. Seibel, J. Braun, H. Maaß, H. Bentmann, J. Minár, T. Kuznetsova, O. Tereshchenko, T. Okuda, H. Ebert und F. Reinert “*Photoemission effects on the experimental spin orientation in the topological insulator  $Bi_2Te_3(0001)$ ,*” to be published
- [128] C. Jozwiak, C.-H. Park, K. Gotlieb, C. Hwang, D.-H. Lee, S. G. Louie, J. D. Denlinger, C. R. Rotundu, R. J. Birgeneau, Z. Hussain, und A. Lanzara, “*Photoelectron spin-flipping und texture manipulation in a topological insulator,*” Nature Physics, vol. 9, pp. 293–298, Mai 2013.
- [129] R. Wiesendanger, “*Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications,*” Cambridge Univ. Press, 2001–XXII, 637 S.
- [130] S. Fiedler, L. El-Kareh, S. V. Ereemeev, O. E. Tereshchenko, C. Seibel, P. Lutz, K. A. Kokh, E. V. Chulkov, T. V. Kuznetsova, V. I. Grebennikov, H. Bentmann, M. Bode, und F. Reinert, “*Defect und structural imperfection effects on the electronic properties of  $BiTeI$  surfaces,*” New Journal of Physics, vol. 16, p. 075013, Juli 2014.
- [131] G. Landolt, S. V. Ereemeev, Y. M. Koroteev, B. Slomski, S. Muff, T. Neupert, M. Kobayashi, V. N. Strocov, T. Schmitt, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, I. R. Amiraslanov, E. V. Chulkov, J. Osterwalder, und J. H. Dil “*Disentanglement of Surface and Bulk Rashba Spin Splittings in Noncentrosymmetric  $BiTeI$ ,*” Phys. Rev. Lett. vol. 109, p. 116403, Sep. 2012.
- [132] C. J. Butler, H.-H. Yang, J.-Y. Hong, S.-H. Hsu, R. Sankar, C.-I. Lu, H.-Y. Lu, K.-H. O. Yang, H.-W. Shiu, C.-H. Chen, C.-C. Kaun, G.-J. Shu, F.-C. Chou, und M.-T. Lin, “*Mapping polarization induced surface band bending on the Rashba semiconductor  $BiTeI$ ,*” Nature Communications, vol. 5, p. 4066, Juni 2014.
- [133] S. V. Ereemeev, I. A. Nechaev, und E. V. Chulkov, “*Giant Rashba-type spin splitting at polar surfaces of  $BiTeI$ ,*” JETP Letters, vol. 96, pp. 437–444, Dez. 2012.

- [134] U. Heinzmann, und J. H. Dil, “*Spin-orbit-induced photoelectron spin polarization in angle-resolved photoemission from both atomic and condensed matter targets,*” J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 173001 (30pp)
- [135] S. V. Eremeev, G. Landolt, T. V. Menshchikova, B. Slomski, Y. M. Koroteev, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, J. Henk, A. Ernst, L. Patthey, A. Eich, A. A. Khajetoorians, J. Hagemeister, O. Pietzsch, J. Wiebe, R. Wiesendanger, P. M. Echenique, S. S. Tsirkin, I. R. Amiraslanov, J. H. Dil, und E. V. Chulkov, “*Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators,*” Nature Communications, vol. 3, p. 635, Jan. 2012.
- [136] X. Tang, W. Xie, H. Li, W. Zhao, Q. Zhang und M. Niino, “*Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type  $Bi_2Te_3$  with layered nanostructure ,*” Appl. Phys. Lett. vol. 90, p. 012102, 2007.
- [137] P. Sessi, F. Reis, T. Bathon, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, und M. Bode, “*Signatures of Dirac fermion-mediated magnetic order,*” Nature Communications, vol. 5, Okt. 2014.
- [138] J. Wang, W. Li, P. Cheng, C. Song, T. Zhang, P. Deng, X. Chen, X. Ma, K. He, J.-F. Jia, Q.-K. Xue, und B.-F. Zhu, “*Power-law decay of standing waves on the surface of topological insulators,*” Physical Review B, vol. 84, p. 235447, Dez. 2011.
- [139] W. Ko, I. Jeon, H. W. Kim, H. Kwon, S.-J. Kahng, J. Park, J. S. Kim, S. W. Hwang, und H. Suh, “*Atomic und electronic structure of an alloyed topological insulator,  $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.7}Se_{1.3}$ ,*” Scientific Reports, vol. 3, Sept. 2013.
- [140] T. Arakane, T. Sato, S. Souma, K. Kosaka, K. Nakayama, M. Komatsu, T. Takahashi, Z. Ren, K. Segawa, und Y. Ando, “*Tunable Dirac cone in the topological insulator  $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ ,*” Nature Communications, vol. 3, p. 636, Jan. 2012.
- [141] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, und Y. Ando, “*Optimizing  $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$  solid solutions to approach the intrinsic topological insulator regime,*” Physical Review B, vol. 84, p. 165311, Okt. 2011.
- [142] A. A. Taskin, Z. Ren, S. Sasaki, K. Segawa, und Y. Ando, “*Observation of Dirac Holes and Electrons in a Topological Insulator,*” Physical Review Letters, vol. 107, p. 016801, Juni 2011.
- [143] J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma, und Y. Wang, “*Band structure engineering in  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  ternary topological insulators,*” Nature Communications, vol. 2, p. 574, Dez. 2011.

- [144] D.-X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong, R. J. Cava, and N. P. Ong, “*Quantum Oscillations and Hall Anomaly of Surface States in the Topological Insulator  $Bi_2Te_3$* ,” *Science*, vol. 329, pp. 821–824, Aug. 2010.
- [145] K. Kuroda, M. Arita, K. Miyamoto, M. Ye, J. Jiang, A. Kimura, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, H. Iwasawa, T. Okuda, K. Shimada, Y. Ueda, H. Namatame, and M. Taniguchi, “*Hexagonally Deformed Fermi Surface of the 3D Topological Insulator  $Bi_2Se_3$* ,” *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 076802, Aug. 2010.
- [146] S. Kim, S. Yoshizawa, Y. Ishida, K. Eto, K. Segawa, Y. Ando, S. Shin, and F. Komori, “*Robust Protection from Backscattering in the Topological Insulator  $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.7}Se_{1.3}$* ,” *Physical Review Letters*, vol. 112, p. 136802, Apr. 2014.
- [147] C. Hwang, D. A. Siegel, S.-K. Mo, W. Regan, A. Ismach, Y. Zhang, A. Zettl, und A. Lanzara, “*Fermi velocity engineering in graphene by substrate modification*,” *Scientific Reports*, vol. 2, Aug. 2012.
- [148] J. J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections und Asymmetry Parameters*. Langhorne, PA: Routledge, har/dskt edition ed., Jan. 1993.
- [149] J. J. Yeh und I. Lindau, “*Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$* ,” *Atomic Data und Nuclear Data Tables*, vol. 32, pp. 1–155, Jan. 1985.
- [150] W. Mönch, “*Semiconductor Surfaces and Interfaces*,” *Springer Series in Surface Sciences* vol. 26, 2001.
- [151] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, und M. Z. Hasan, “*A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime*,” *Nature*, vol. 460, pp. 1101–1105, Aug. 2009.
- [152] D. M. S. Chizhikov, V. P., *Tellurium und The Tellurides*. Collers, 1974.
- [153] S. V. Ereameev, Y. M. Koroteev, und E. V. Chulkov, “*Effect of the atomic composition of the surface on the electron surface states in topological insulators  $A_2^V B_3^VI$* ,” *JETP Letters*, vol. 91, pp. 387–391, Juni 2010.
- [154] T. Greber, T. J. Kreuzt, und J. Osterwalder, “*Photoemission above the Fermi Level: The Top of the Minority d Band in Nickel*,” *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 4465–4468, Dez. 1997.
- [155] Y. Jiang, Y. Wang, M. Chen, Z. Li, C. Song, K. He, L. Wang, X. Chen, X. Ma, und Q.-K. Xue, “*Landau Quantization und the Thickness Limit of Topological Insulator Thin Films of  $Sb_2Te_3$* ,” *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 016401, Jan. 2012.

- [156] P. Soukiassian, R. Riwan, J. Lecante, E. Wimmer, S. R. Chubb, und A. J. Freeman, “*Adsorbate-induced shifts of electronic surface states: Cs on the (100) faces of tungsten, molybdenum, and tantalum,*” *Physical Review B*, vol. 31, pp. 4911–4923, Apr. 1985.
- [157] M. Prietsch, C. Laubschat, M. Domke, und G. Kaindl, “*Distinction of Band Bending Mechanisms at the Na/GaAs(110) Interface,*” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 6, p. 451, Juli 1988.
- [158] L. A. Wray, S.-Y. Xu, Y. Xia, D. Hsieh, A. V. Fedorov, Y. S. Hor, R. J. Cava, A. Bansil, H. Lin, und M. Z. Hasan, “*A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations,*” *Nature Physics*, vol. 7, pp. 32–37, Jan. 2011.
- [159] M. R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, D. Marchenko, A. Varykhalov, A. Volykhov, L. V. Yashina, und O. Rader, “*Tolerance of Topological Surface States towards Magnetic Moments: Fe on Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,*” *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 256810, Juni 2012.
- [160] C.-Z. Chang, J. Zhang, X. Feng, J. Shen, Z. Zhang, M. Guo, K. Li, Y. Ou, P. Wei, L.-L. Wang, Z.-Q. Ji, Y. Feng, S. Ji, X. Chen, J. Jia, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang, K. He, Y. Wang, L. Lu, X.-C. Ma, und Q.-K. Xue, “*Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator,*” *Science*, vol. 340, pp. 167–170, Apr. 2013.
- [161] J. Wang, B. Lian, und S.-C. Zhang, “*Quantum anomalous Hall effect in magnetic topological insulators,*” *Physica Scripta*, vol. 2015, Nr. T164, pp. 014003, Aug. 2015
- [162] X. Kou, Y. Fan, M. Lang, P. Upadhyaya, und K. L. Wang, “*Magnetic topological insulators and quantum anomalous hall effect,*” *Solid State Communications*, vol. 215–216, pp. 34–53, Juli 2015.
- [163] X. F. Kou, W. J. Jiang, M. R. Lang, F. X. Xiu, L. He, Y. Wang, Y. Wang, X. X. Yu, A. V. Fedorov, P. Zhang, und K. L. Wang, “*Magnetically doped semiconducting topological insulators,*” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 063912, Sept. 2012.
- [164] H. J. Fraser, M. P. Collings, M. R. S. McCoustra, und D. A. Williams, “*Thermal desorption of water ice in the interstellar medium,*” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 327, pp. 1165–1172, Nov. 2001.
- [165] T. Schlenk, M. Bianchi, M. Koleini, A. Eich, O. Pietzsch, T. O. Wehling, T. Frauenheim, A. Balatsky, J.-L. Mi, B. B. Iversen, J. Wiebe, A. A. Khajetoorians, P. Hofmann, und R. Wiesendanger, “*Controllable Magnetic Doping of the Surface State of a Topological Insulator,*” *Physical Review Letters*, vol. 110, p. 126804, Mar. 2013.