

Strukturelle und elektronische
Zusammenhänge von
inversionsasymmetrischen Halbleitern
mit starker Spin-Bahn-Kopplung;
BiTeX ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)

Dissertation

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



vorgelegt von

Sebastian Fiedler

aus Hofstetten

Würzburg 2017

Eingereicht am: 01.08.2017
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Friedrich Reinert
2. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Jörg Schäfer
3. Gutachter:
der Dissertation

Vorsitzender:

1. Prüfer: Prof. Dr. Friedrich Reinert
2. Prüfer: Priv.-Doz. Dr. Jörg Schäfer
3. Prüfer:
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

“Fortes fortuna adiuvat”

Simonides von Keos

Gewidmet meiner Familie, meinen Verwandten und meinen Freunden,
ohne deren Unterstützung diese Dissertation nicht zustande gekommen wäre.

1 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung und Manipulation von Halbleitern, bei denen die Spin-Bahn-Kopplung (SBK) in Kombination mit einem Bruch der strukturellen Inversionssymmetrie zu einer impulsabhängigen Spinaufspaltung der Bandstruktur führt. Von besonderem Interesse ist hierbei der Zusammenhang zwischen der spinabhängigen elektronischen Struktur und der strukturellen Geometrie. Dieser wird durch eine Kombination komplementärer, oberflächensensitiver Messmethoden – insbesondere Rastertunnelmikroskopie (STM) und Photoelektronenspektroskopie (PES) – an geeigneten Modellsystemen untersucht. Der experimentelle Fokus liegt dabei auf den polaren Halbleitern BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$). Zusätzliche Experimente werden an dünnen Schichten der topologischen Isolatoren (TI) $\text{Bi}_{1,1-x}\text{Sb}_{0,9+x}\text{Se}_3$ ($x = 0 \dots 1,1$) und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ durchgeführt.

Die inversionsasymmetrische Kristallstruktur in BiTeX führt zur Existenz zweier nicht-äquivalenter Oberflächen mit unterschiedlicher Terminierung (Te oder X) und invertierter atomarer Stapelfolge. STM-Aufnahmen der Oberflächen gespaltener Einkristalle belegen für $\text{BiTeI}(0001)$ eine Koexistenz beider Terminierungen auf einer Längenskala von etwa 100 nm, die sich auf Stapelfehler im Kristallvolumen zurückführen lassen. Diese Domänen sind groß genug, um eine vollständig entwickelte Banddispersion auszubilden und erzeugen daher eine Kombination der Bandstrukturen beider Terminierungen bei räumlich integrierenden Messmethoden. $\text{BiTeBr}(0001)$ und $\text{BiTeCl}(0001)$ hingegen zeichnen sich durch homogene Terminierungen auf einer makroskopischen Längenskala aus. Atomar aufgelöste STM-Messungen zeigen für die drei Systeme unterschiedliche Defektdichten der einzelnen Lagen sowie verschiedene strukturelle Beeinflussungen durch die Halogene. PES-Messungen belegen einen starken Einfluss der Terminierung auf verschiedene Eigenschaften der Oberflächen, insbesondere auf die elektronische Bandstruktur, die Austrittsarbeit sowie auf die Wechselwirkung mit Adsorbaten. Die unterschiedliche Elektronegativität der Halogene resultiert in verschieden starken Ladungsübergängen innerhalb der kovalent-ionisch gebundenen $\text{BiTe}^+ X^-$ Einheitszelle. Eine erweiterte Analyse der Oberflächeneigenschaften ist durch die Bedampfung mit Cs möglich, wobei eine Änderung der elektronischen Struktur durch die Wechselwirkung mit dem Alkalimetall studiert wird.

Modifiziert man die Kristallstruktur sowie die chemische Zusammensetzung von $\text{BiTeI}(0001)$ nahe der Oberfläche durch Heizen im Vakuum, bewirkt dies eine Veränderung der Bandstruktur in zwei Schritten. So führt zunächst der Verlust von Iod zum Verlust der Rashba-Aufspaltung, was vermutlich durch eine Aufhebung der Inversionsasymmetrie in der Einheitszelle verursacht wird. Anschließend bildet sich eine neue Kristallstruktur, die topologisch nichttriviale Oberflächenzustände hervorbringt. Der Umordnungsprozess betrifft allerdings nur die Kristalloberfläche – im Volumen bleibt die inversionsasymmetrische Einheitszelle erhalten. Einem derartigen Hybridsystem werden bislang unbekannte elektronische Eigenschaften vorausgesagt. Eine systematische Untersuchung von Dünnschicht-TIs, die mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) erzeugt wurden, zeigt eine Veränderung der Morphologie und elektronischen Struktur in Abhängigkeit von Stöchiometrie und Substrat. Der Vergleich zwischen MBE und gewachsenen Einkristallen offenbart deutliche Unterschiede. Bei einem der Dünnschichtsysteme tritt sogar eine lokal inhomogene Zustandsdichte im Bindungsenergiebereich des topologischen Oberflächenzustands auf.

Abstract

This thesis is about the analysis and manipulation of semiconductor surfaces, for which Spin-Orbit-Coupling (SOC) in combination with a break of structural symmetry leads to a k -dependent spin separation in the electronic structure. Therefore, the relation between the spin-dependent electronic structure and the atomic geometry is of particular interest. Suitable model systems have been investigated by a combination of complementary surface-sensitive measuring methods, e.g. Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Photoelectron Spectroscopy (PES). In this work, the main experimental focus is on the BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) polar semiconductors. Additional experiments have been carried out on thin films of topological insulators (TI) $\text{Bi}_{1.1-x}\text{Sb}_{0.9+x}\text{Se}_3$ ($X = 0 \dots 1.1$) and $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$.

The non-centrosymmetric crystal structure of BiTeX results in two non-equivalent surfaces with different terminations (Te or X) and inverted layer structure. STM measurements of the surface of cleaved single crystals show a coexistence of both terminations for BiTeI(0001) on a length scale of around 100 nm, which is caused by bulk stacking faults. These domains are large enough to show a fully developed band dispersion and therefore yield a combined band structure of both terminations when investigated with spatially integrating methods. By contrast, BiTeBr(0001) and BiTeCl(0001) show homogeneous terminations on a macroscopic scale. Atomically resolved STM measurements on each of the three systems reveal different defect densities for each of the atomic layers as well as different structural influences of the halogens. PES measurements show a strong influence of the termination on several surface properties, e.g. electronic band structure, work function and adsorbate interaction. The different electronegativities of the halogens result in a varying degree of charge transfer within the covalently-ionically bonded BiTe^+X^- unit cell. A more detailed study of the surface properties has been facilitated by Cs deposition and the subsequent investigation of alterations of the electronic structure resulting from interactions with the alkali metal.

A surface modification of the crystal structure and chemical properties of BiTeI(0001) by vacuum annealing results in a variation of the band structure in two steps. At first, the loss of I causes a disappearance of the Rashba-splitting, which might be caused by the loss of non-centrosymmetry of the unit cell. In a second step, a new unit cell forms at the surface, which generates non-trivial topological surface states. This reordering only affects the surface while the unit cells of the crystal bulk remain non-centrosymmetric. Hybrid systems like this are expected to exhibit novel electronic properties.

A systematic analysis of thin film TIs grown by molecular beam epitaxy (MBE) shows changes in morphology and electronic structure as a function of stoichiometry and substrate. The comparison of MBE and grown single crystals reveals a considerable difference between sample properties. One particular system even shows a locally inhomogeneous density of states within the binding energy regime of the topological surface state.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
2	Einleitung	8
3	Theoretische Grundlagen	12
3.1	Elektronische Struktur von Festkörperkristallen	12
3.2	Spin-Bahn-Kopplung in Oberflächenzuständen	15
3.2.1	Rashba-Systeme	15
3.2.2	Topologische Isolatoren	17
4	Die BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) Halbleiter – Stand der Forschung	19
4.1	Folgen der Inversionsasymmetrie	19
4.2	Chemische Trends durch benachbarte Halogene	23
4.3	BiTeCl: Rashba-Halbleiter oder topologischer Isolator?	27
5	Messmethoden und Kalibrierung	30
5.1	LEED und SPA-LEED	30
5.2	XPS, ARPES und Austrittsarbeiten	32
5.3	STM, STS, dI/dV-Mapping und Defektidentifizierung	34
5.4	Kammeraufbau	42
5.5	Proben- und Spitzenpräparation	46
5.6	Demonstration kombinierter Messmethoden	50
5.6.1	Homogene Si/Au(111)-Oberfläche	50
5.6.2	Inhomogene Ce/Pd(100)-Oberfläche	52
5.7	Zusammenfassung: Messsystem	54
6	Die BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) Rashba-Halbleitersysteme	55
6.1	BiTeI	55
6.1.1	Oberflächenstruktur	56
6.1.2	Chemische Eigenschaften	61
6.1.3	Elektronische Eigenschaften	64
6.1.4	Zusammenfassung: BiTeI	70
6.2	BiTeBr	71
6.2.1	Oberflächenstruktur	72
6.2.2	Chemische Eigenschaften	76
6.2.3	Elektronische Eigenschaften	79
6.2.4	Zusammenfassung: BiTeBr	83
6.3	BiTeCl	84
6.3.1	Oberflächenstruktur	84
6.3.2	Chemische Eigenschaften	88
6.3.3	Elektronische Eigenschaften	90
6.3.4	Zusammenfassung: BiTeCl	95

6.4	Vergleich der elektronischen Eigenschaften von BiTeX	96
6.5	Symmetrische und asymmetrische Phasen in BiTeI	100
6.5.1	Phasen mit und ohne Rashba-Aufspaltung in BiTeI	104
6.5.2	Zusammenfassung: Verschiedenen Phasen in BiTeI	106
7	Phasenänderung vom Rashba-System zum TI	107
7.1	BiTeI Phasenänderung durch Heizen im Vakuum	107
7.1.1	Umorientierung der Oberfläche	107
7.1.2	Änderung der chemischen Eigenschaften	110
7.1.3	Topologisch nichttriviale Oberflächenzustände auf BiTeI	113
7.2	BiTeI Phasenänderung durch Sputtern plus Vakuumheizen	117
7.2.1	Struktureller Unterschied	117
7.2.2	Veränderte Stöchiometrie	118
7.2.3	Vergleich der Bandstrukturen	120
7.3	Zusammenfassung: Phasenänderung durch Vakuumheizen	124
8	MBE-erzeugte topologische Isolatoren	125
8.1	BiSbSe ₃ mit und ohne Cr-Dotierung	125
8.2	Bi _{1-x} Sb _{1+x} Se ₃ mit X=0, 0,2, 0,4 und 1	127
8.3	BiSbSe ₃ im Vergleich mit Bi _{1,1} Sb _{0,9} Se ₃	129
8.4	Vergleich von Bi ₂ Te ₂ Se als Einkristall und MBE-Probe	131
8.5	Zusammenfassung: MBE-erzeugte topologische Isolatoren	133
9	Diskussion	134
10	Literaturverzeichnis	145
11	Anhang	154
11.1	Publikationsliste	154
11.2	Danksagung	155

2 Einleitung

Die Spin-Bahn-Kopplung (SBK) verknüpft den Spin des Elektrons mit dessen Impuls sowie dem Gradienten des Kristallgitterpotenzials. In Festkörpersystemen mit gebrochener struktureller Inversionssymmetrie hat dies eine Aufhebung der Spinentartung in der elektronischen Struktur zur Folge. Diese Spinseparation ermöglicht eine Manipulation des Elektronenspins, was wiederum eine Grundvoraussetzung der Spintronik darstellt, bei der neben der Ladung auch das magnetische Moment des Elektrons zur Datenverarbeitung genutzt werden kann [1–6]. Um die Spinseparation für elektronische Bauteile zu nutzen, muss jedoch die Energieaufspaltung in diesen Materialien größer sein als die thermische Energieverbreiterung bei Raumtemperatur. Bei den sogenannten Rashba-Systemen [7] sowie den topologischen Isolatoren (TI) [8] handelt es sich um zwei Materialsysteme, in denen die SBK eine Spinaufspaltung der Bandstruktur hervorruft. Je schwerer die hierfür verwendeten Elemente sind (hohe Ordnungszahl Z), desto stärker fallen die SBK und typischerweise auch die Größe der Spinaufspaltung aus.

Bei Rashba-Systemen wird die Spinaufspaltung durch einen Bruch der strukturellen Inversionssymmetrie verursacht, der wiederum einen asymmetrischen Potenzialgradienten ∇V zur Folge hat. Ist die Symmetrie der Einheitszelle entlang der z -Achse gebrochen, resultiert daraus ein asymmetrisches elektrisches Feld (E_z) senkrecht zur x - y -Ebene des Kristalls. Die Größe der Rashba-Aufspaltung hängt somit von E_z und Z ab [9–11]. So ist zum Beispiel der Oberflächenzustand von Au(111) Rashba aufgespalten [12], da es sich bei Gold um ein schweres Element handelt und die Symmetrie des Kristalls durch die Oberfläche gebrochen wird. In den letzten Jahren haben umfangreiche Arbeiten an metallischen Oberflächensystemen gezeigt, dass die Spinaufspaltung neben der atomaren SBK stark von strukturellen Parametern abhängt, die das symmetriebrechende Feld E_z hervorrufen [13–16]. Der Zusammenhang zwischen der geometrischen und elektronischen Struktur ist daher ein zentraler Aspekt für ein grundlegendes Verständnis von SBK-Effekten in Festkörpern.

Ein für die Untersuchung derartiger Zusammenhänge geradezu prädestiniertes System sind die Rashba-Halbleiter BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$), bei denen das schwere Element Bismut ($Z = 83$) eine starke SBK verursacht [10, 17]. Da es sich bei der Einheitszelle um eine Tripellage aus drei verschiedenen Elementen handelt, ist die Volumeneinheitszelle inversionssymmetrisch, wodurch sich neue physikalische Aspekte gegenüber den oben genannten Oberflächensystemen ergeben. Das Spalten des Kristalls resultiert in zwei nichtäquivalenten Oberflächen mit unterschiedlicher Terminierung (Te und X) und invertierter atomarer Stapelfolge. Da die Einheitszelle eine gebrochene Symmetrie aufweist, sind in BiTeX auch die Volumenzustände Rashba aufgespalten [18, 19]. An der Oberfläche liegt somit der Symmetriebruch der Einheitszelle in Kombination mit der Oberflächenbarriere vor. Auf atomarer Ebene ist der Symmetriebruch in der Einheitszelle durch die kovalent-ionische Bindung von $\text{BiTe}^+ X^-$ charakterisiert [20], deren ionischer Anteil von der X -Spezies abhängt. Berechnungen zeigen, dass die Rashba-Aufspaltung in diesen Materialien durch die Interaktion des höchsten Valenzbands (Te 5p) und des niedrigsten Leitungsbands (Bi 6p) sowie durch die kleine Bandlücke ($E_G \approx 0,28 \text{ eV}$) sehr groß ausfällt [10]. Die BiTeX -Halbleiter erfüllen mit einer Rashba-Energie (E_R) $> 100 \text{ meV}$ und einem Rashba-

Parameter (α_R) $> 1 \text{ eV \AA}$ nicht nur die Voraussetzungen für Raumtemperaturanwendungen [21], sondern besitzen auch die derzeit größte bekannte Rashba-Aufspaltung [19]. Da elektrisch leitende Substrate für eine Nutzbarmachung des Elektronenspins von Nachteil sind, stellen Halbleitersysteme eine vielversprechende Alternative zu metallischen Oberflächensystemen dar. Die Spinpolarisation der Volumenzustände [17, 22] hat Auswirkungen auf die Transporteigenschaften des Kristalls, weshalb es Ansätze gibt, diese asymmetrischen Halbleiter auf der Oberfläche mit anderen SBK-Systemen zu kombinieren [23, 24].

Bei BiTeX handelt es sich um ein ideales Modellsystem, um den Einfluss der atomaren Struktur auf die SBK und die spinabhängige elektronische Struktur zu untersuchen, da drei benachbarte Halogene das für den Symmetriebruch verantwortliche Element bilden können ($X = \text{I, Br, Cl}$). Insbesondere ergeben sich folgende Fragestellungen in Bezug auf das Wechselspiel struktureller und elektronischer Aspekte: Welche Auswirkungen hat der kombinierte Symmetriebruch von Oberfläche und inversionsasymmetrischer Einheitszelle auf die Spinaufspaltung? Wie ändern sich die elektronischen Eigenschaften durch die Verwendung unterschiedlicher Halogene? Welchen Einfluss besitzen Terminierung und Stapelfolge auf den Dipol der Einheitszelle und wie wirkt sich dies wiederum auf die elektronische Struktur der Oberfläche aus – insbesondere in Bezug auf Bandverbiegung, Austrittsarbeit und die Ausbildung von Oberflächenzuständen? Welche Rolle spielen Kristallfehler in Kombination mit der strukturellen Inversionsasymmetrie? Angeblich kann BiTeI unter Druck in einen TI übergeführt werden [25, 26]. Gibt es topologische Aspekte in der Bandstruktur von BiTeX, die sich mit lagenartigen, jedoch inversionsymmetrischen Systemen wie zum Beispiel Bi_2Te_3 vergleichen lassen?

Aufgrund der Flüchtigkeit der Halogene handelt es sich beim Wachstum von BiTeX um einen aufwändigen mehrstufigen Prozess [27–29]. Die Herstellung dieser Rashba-Halbleiter ist, verglichen mit Bi_2Te_3 , kompliziert – und bereits minimale Abweichungen führen zur Koexistenz verschiedener Phasen [27]. Nahezu alle Arbeitsgruppen verwenden bei BiTeX nur eine Messmethode beziehungsweise präparieren die Proben zwischen den Messungen neu, was möglicherweise zu widersprüchlichen Auffassungen über das Materialsystem führt: Für BiTeI wurde ein lagenweises Wachstum beobachtet [17, 21], jedoch zeigt ein Großteil der Publikationen eine Koexistenz verschiedener Bandstrukturen [18, 30–33] mit bis dahin unbekanntem Ursprung. In BiTeBr durchmischen sich Te und Br [20, 34], jedoch ist auch ein geordnetes, lagenweises Wachstum möglich [19, 35] – mit einer optionalen Segregation von Bi in die Te-Oberfläche [21]. Bei BiTeCl könnte es sich um ein Rashba-System [19, 36] oder um einen inversionsasymmetrischen TI handeln [37, 38].

Als Methodik wurde daher eine Kombination aus lokalen strukturellen und elektronenspektroskopischen Analyseverfahren an den korrespondierenden Oberflächen eines gespaltenen Kristalls gewählt. Hierfür erfolgte als Teil der Dissertation der Aufbau eines Ultrahochvakuum-Kammersystems. Dies ermöglicht verschiedene Techniken zur Charakterisierung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften an einer Probenoberfläche, ohne dass diese neu präparieren werden muss – was eine methodenübergreifende Analyse erlaubt. Die Modifikation eines Probenhaltersystems eröffnet die Möglichkeit, Proben *in-situ* so zu spalten, dass beide Seiten gemessen werden können. Somit stellt die eine Seite der Präparation das exakte Gegenstück der anderen dar, wodurch sich die Eigenschaften der unterschiedlichen Oberflächenterminierungen miteinander verglichen lassen.

Die vorliegende Arbeit ist in insgesamt vier Teile untergliedert, deren Inhalte im Folgenden kurz umschrieben werden:

Der erste Teil beschäftigt sich mit den Grundlagen der Theorie, die die Entstehung von Banddispersionen und Oberflächenzuständen umfasst (Kapitel 3). Vorgestellt werden die SBK, der Rashba-Effekt sowie die TIs. Im Anschluss ein Überblick über den Stand der Forschung sowie eine ausführliche Beschreibung der drei Halbleitersysteme (Kapitel 4). In Kapitel 5 werden die Messmethoden anhand von Abbildungen beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, weshalb ein gesondertes Kapitel über die Gerätekalibrierung obsolet wird. Mithilfe der ausführlichen Bildunterschriften lassen sich die zentralen Sachverhalte bereits anhand der Abbildungen nachvollziehen. Anschließend werden der Aufbau des Kammerversbands sowie die Proben- und Spitzenpräparation näher betrachtet.

Daraufhin werden der im Rahmen dieser Dissertation entwickelte kombinierte Kammerversband und die dadurch ermöglichte methodenübergreifende Materialanalyse an zwei Modellsystemen getestet: Silizium führt auf der in Kapitel 5 ausführlich analysierten Au(111)-Oberfläche zu einer homogenen Rekonstruktion. An diesem Modell wird überprüft, wie sich die Veränderung der bekannten Eigenschaften in der jeweiligen Messmethode darstellen. Die Oberfläche von Ce/Pd(100) zeigt ein Inselwachstum und daher räumlich inhomogene Strukturen. Mit diesem Modellsystem soll untersucht werden, wie sich lokal inhomogene Oberflächeneigenschaften in räumlich integrierenden Messverfahren abbilden.

Teil zwei beleuchtet die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Halbleiteroberflächen von BiTeX(0001). Hierfür werden in Kapitel 6 strukturanalytische Studien an den Oberflächen durchgeführt und miteinander verglichen. Für BiTeI(0001) konnte im STM eine Koexistenz von etwa 100 nm großen Te- und I-Domänen festgestellt werden; BiTeBr(0001) und BiTeCl(0001) zeichnen sich hingegen durch homogene Terminierungen auf einer makroskopischen Längenskala aus. Im Fall von BiTeI sorgt diese gemischte Oberfläche nicht nur für eine Kombination beider Bandstrukturen; zwischen Te und I wurde zudem ein p-n-Übergang festgestellt, weshalb eine Auswirkung auf die Transporteigenschaften des Halbleiters zu erwarten ist. Die Kristalle zeigen eine starke Variation der Defektdichten, zudem treten Defekte je nach Element unterschiedlich häufig auf, wobei die für den Symmetriebruch verantwortlichen Halogene am stärksten betroffen sind. Die Messung der Austrittsarbeiten weist auf einen Dipol entlang der Einheitszelle hin, der mit steigender Elektronegativität des Halogens zunimmt. Winkelabhängige Bindungsenergiemessungen der Rumpfniveaus deuten auf ein lagenweises Wachstum hin. Darüber hinaus konnte ein Ladungstransfer von Bi auf Te und X festgestellt werden, der das Modell der kovalent-ionischen Einheitszelle von $\text{BiTe}^+ \text{X}^-$ ergänzt. Durch die Kombination von PES und STM war es möglich, die Bandstruktur der Halbleiter zu analysieren und den Oberflächen lokal zuzuordnen. Auf der Halogenid-Seite wurde eine Verschiebung der Zustände zu höheren Bindungsenergien durch Restgasadsorption beobachtet. Die chemischen Eigenschaften wurden durch Cs-Deposition überprüft. Hier führt Cs auf der X-Terminierung zu einer Verschiebung zu höheren, auf der Te-Terminierung hingegen zu einer Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien der Zustände. Die Ergebnisse werden am Ende des jeweiligen Unterkapitels zusammengefasst und die Unterschiede der verschiedenen Halogene in BiTeX diskutiert.

Anschließend wird nach der Ursache geforscht, die zu einer so deutlichen Variation der Erkenntnisse über BiTeX führt. Das flüchtige Halogen kann beim Wachstum der Probe lokal unterschiedliche Stöchiometrie verursachen. Hierdurch können im Volumen des Kristalls verschiedene Phasen entstehen, die die Oberfläche nach dem Spalten der Probe repräsentieren [27]. Am Beispiel BiTeI ließ sich feststellen, dass neben inversionsasymmetrischen Tripellagen (TL) auch symmetrische Quintupellagen (QL) entstehen und nach der Präparation beide Phasen auf einer Oberfläche koexistieren können. Da die QL nicht mehr inversionsasymmetrisch sind, weist diese Struktur keine Rashba-Aufspaltung mehr auf. Weiterhin wird ausgeführt, dass es sich bei den QL nicht nur um Bi_2Te_3 handeln muss, sondern sich auch halogenhaltige Phasen mit den Merkmalen eines TI bilden können.

Im dritten Teil werden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von BiTeI(0001) durch das Heizen im Vakuum gezielt verändert. Hierbei verliert die Oberfläche des Halbleiters Iod, wobei vermutlich die Aufhebung der Inversionsasymmetrie zum Verlust der Rashba-Aufspaltung der Zustände führt. Anschließend findet eine Umordnung der Einheitszelle statt, was die TL in eine dreikomponentige QL überführt und eine topologisch nichttriviale Bandstruktur ausbildet. Messungen bestätigen, dass diese topologische Phase ausschließlich nahe der Oberfläche entsteht und das Volumen des Halbleiters weiterhin ein Rashba-System bleibt. Solchen Hybridsystemen werden neue elektronische Zustände vorausgesagt [23, 24].

Der vierte Teil befasst sich mit der Frage, ob eine Kombination von inversionsasymmetrischen Rashba-Halbleitern und TIs durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) möglich ist. Hierfür werden die Zusammenhänge der Morphologie und elektronischen Struktur an mittels MBE-hergestellten Dünnschicht-TIs auf Bi_2Se_3 -Basis untersucht. Elektronenbeugungsexperimente bestätigen, dass die Systeme unterschiedlich gut geordnet auf den Substraten InP(111) und Si(111) aufwachsen. Weiterhin stellte sich heraus, dass bereits geringe Änderungen in der Stöchiometrie – bei nur schwer erkennbaren Unterschieden der elektronischen Eigenschaften – zu verschiedenen Oberflächenstrukturen führen können. Die abweichende Stöchiometrie kann bereits lokal auf einem Substrat oder zwischen zwei Wachstumsversuchen des gleichen Halbleiters auftreten und ist daher generell zu berücksichtigen. Eine Wachstumsstudie von $\text{Bi}_{1,1-x}\text{Sb}_{1,1+x}\text{Se}_3$ ($x = 0 \dots 1,1$) ergab, dass bei steigender Antimon-Konzentration eine Phasentrennung stattfindet. Der Vergleich von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ als durch MBE-erzeugte Probe und als gewachsener Einkristall verdeutlicht gravierende Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit, der chemischen Zusammensetzung sowie der langreichweitigen Ordnung beider Wachstumsverfahren. Durch die Kombination von PES und STM konnte bei BiSbSe_3 eine lokal inhomogene Verteilung der Zustandsdichte festgestellt werden, die innerhalb des Bindungsenergiebereichs des topologischen Zustands auftritt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden auszugsweise bereits in Fachzeitschriften publiziert, ein weiterer Teil wird aktuell für die Veröffentlichung vorbereitet. Die Analyse der BiTeI(0001)-Oberfläche mit kombinierten Real- und Reziprokraummethoden sind in Ref. [39] zu finden. Die Untersuchung aller BiTeX-Systeme sowie deren Vergleich ist in Ref. [40] veröffentlicht. Das System $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ wird in Ref. [41] behandelt. Weitere Publikationen zu anderen Themengebieten sind im Anhang C aufgelistet.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Elektronische Struktur von Festkörperkristallen

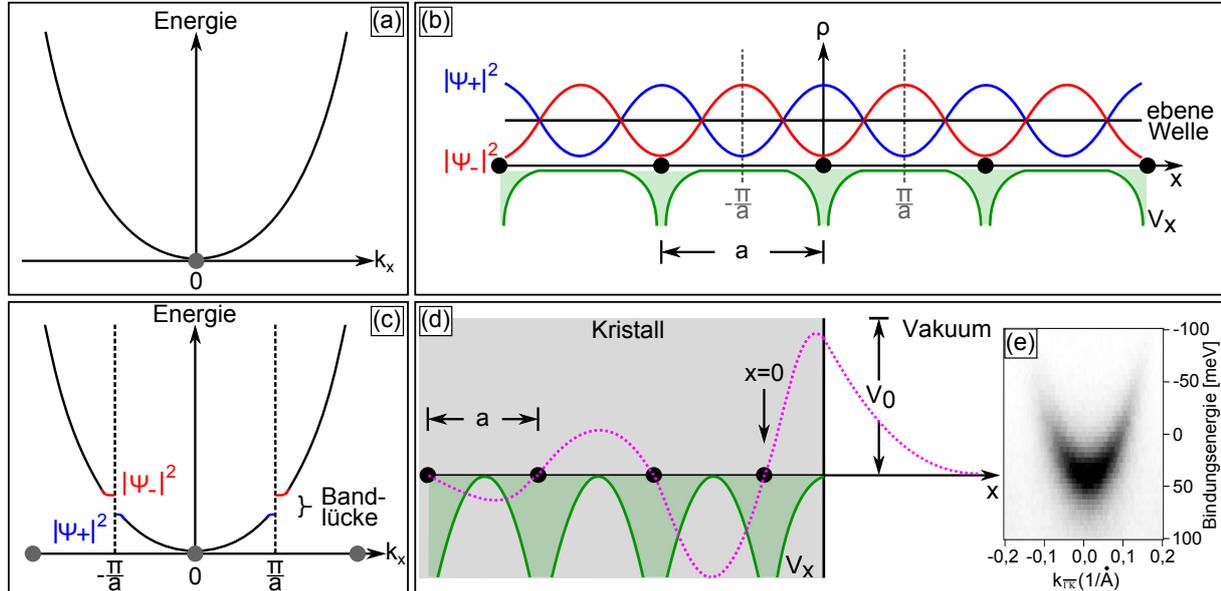


Abbildung 1: Entstehung von Banddispersionen und Oberflächenzuständen. a) Energiedispersionsdiagramm $E(k)$ des freien Elektrons. b) Ebene Welle (schwarze Linie) des freien Elektrons. Gitterpotenziale (grün) an den periodisch angeordneten Atomrümpfen (schwarze Punkte) im Abstand a . Durch Bragg-Reflexion wird die ebene Welle in zwei stehende Wellen (blau und rot) aufgeteilt, mit unterschiedlichen Elektronendichten am Gitterpotential (adaptiert aus Ref. [42]). c) An der Grenze der 1. Brillouin-Zone bei $\pm\frac{\pi}{a}$ (schwarze gestrichelte Linien) entsteht dadurch eine Bandlücke, also ein energetisch verbotener Bereich, an dem sich die Elektronen nicht mehr aufhalten können. d) Eine Oberfläche verursacht einen Überlapp der Wellenfunktion (pink) in das Vakuum, hierbei kommt es zu Oberflächenzuständen innerhalb der Bandlücke (adaptiert aus Ref. [43]). e) Der Ag(111)-Oberflächenzustand, gemessen mit ARPES bei einer Anregungsenergie von 21,2 eV (He 1), ist das Resultat eines periodisch angeordneten Gitters, einer Bandlücke und einer aus der Oberfläche herausragenden Welle.

In dieser Dissertation werden Halbleiter untersucht, bei denen die Periodizität der Atome genauso wichtig ist wie der Bruch der Symmetrie. Einerseits ermöglicht die periodische Anordnung der Atome überhaupt erst die Entstehung von Bändern, andererseits kann nur der Bruch der vorhandenen Symmetrie die Effekte hervorrufen, die hier beobachtet werden sollen. Daher werden in diesem Kapitel kurz die fundamentalen Grundlagen diskutiert, die zur Entstehung von elektronischen Bandstrukturen führen und welchen Einfluss dabei Oberflächen spielen.

Hierfür soll mit dem Modell des freien Elektrons begonnen werden, das für die Beschreibung von Metallen Verwendung findet. Das am schwächsten gebundene Elektron (Valenzelektron) wird zum Leitungselektron und der Atomrumpf bleibt als positiv geladenes Ion zurück. Die Wellenfunktion $\psi(x)$ ist eine Lösung der zeitunabhängigen Schrö-

dingergleichung $H\psi=E\psi$ mit $E=E_{kin}+E_{pot}$ [42]. Da das Modell im Wesentlichen auf den kinetischen Eigenschaften der Leitungselektronen basiert, wird zunächst die potenzielle Energie E_{pot} vernachlässigt, übrig bleibt $E_{kin}=\frac{mv^2}{2}$. Aus dem Impuls $p=mv$ resultiert $E=\frac{p^2}{2m}$. In der Quantenmechanik ist $p=\frac{-i\hbar d}{dx}$, somit ergibt sich für den eindimensionalen Fall:

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (1)$$

mit \hbar dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum und m_e der Masse des freien Elektrons. Unter der Voraussetzung $\psi(0)=0$, $\psi(L)=0$ und $\psi=A\sin(\frac{x\pi}{L})$ ergibt sich daraus:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (2)$$

mit dem reziproken Gittervektor $k = \frac{2\pi}{L}$. Das Resultat ist eine ebene Welle mit $\psi_k(x)=e^{ikx}$. Die Dispersionsrelation ist in Abbildung 1(a) dargestellt und zeigt $E(k)$ als freie Elektron-Parabel.

Für ein periodisches Gitter aus Atomen, wie es im Einkristall vorkommt, muss das Modell des freien Elektrons auf das quasifreie Elektron erweitert werden. Hierfür werden Atome im Abstand a aneinandergereiht, ihre Valenzelektronen werden wieder zu Leitungselektronen und die Ionenrümpfe bleiben zurück. Jedes Ion hat ein Potenzial, das einerseits mit den anderen Ionenrümpfen wechselwirkt, andererseits die Leitungselektronen beeinflusst. Abbildung 1(b) zeigt ein solches Potenzial $V(x)$ (grün) in Abhängigkeit der positiv geladenen Atomrümpfe (schwarz). Die Bragg-Reflexion ist charakteristisch für die Ausbreitung von Wellen in einem Kristall mit der Bedingung $k' = (k + G)$ [42]. Im eindimensionalen Fall gilt $k = \pm \frac{\pi}{a}$ wobei $G = \frac{2\pi}{a}$ der reziproke Gittervektor ist. Beim freien Elektron ist die Lösung eine ebene Welle (schwarze Linie). Beim quasifreien Elektron treten zwei zusätzliche Fälle auf: Erfüllt eine nach rechts laufende Welle die Bragg-Bedingung $k = \frac{\pi}{a}$, wird sie nach links zurück reflektiert. Beide Wellen haben unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an der Position der Gitterionen, wodurch eine lokale Ladungstrennung eintritt. $|\Psi_+|^2$ (blaue Welle) zeigt eine Häufung von Elektronen an der Position des Gitterions, während $|\Psi_-|^2$ (rote Welle) die Elektronen zwischen den Gitterionen anhäuft. Elektronen zwischen den Gitterionen besitzen eine höhere potenzielle Energie. Im Gegensatz zum Modell der freien Elektronen kann der potenzielle Anteil der Energie beim quasifreien Elektron nicht vernachlässigt werden. Somit ergeben sich an der Position $\pm \frac{\pi}{a}$ (Grenze der 1. Brillouin-Zone / gestrichelte vertikale Linien) zwei stehende Wellen mit unterschiedlich hohen potenziellen Energien. Die Wellenfunktion setzt sich aus der Wellenfunktion für das freie Elektron und einem periodischem Potenzial zusammen:

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (3)$$

Das Resultat ist in Abbildung 1(c) dargestellt. Die ursprüngliche Dispersionsrelation der freien Elektronen aus Abbildung 1(a) ist an den Grenzen der 1. Brillouin-Zone bei $\pm \frac{\pi}{a}$

– also an der Position der stehenden Wellen mit unterschiedlichen potenziellen Energien aus Abbildung 1(b) – unterbrochen. Diese Bandlücke stellt nun einen verbotenen elektronischen Zustand dar, in dem sich die Elektronen nicht mehr aufhalten können. Der obere Teil der Bandlücke resultiert aus $|\Psi_-|^2$ (rot) und der untere Teil aus $|\Psi_+|^2$ (blau).

Formel 3 kann vereinfacht werden zu:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (4)$$

wobei die Wechselwirkung des freien Elektrons m_e mit dem periodischen Gitterpotenzial in der effektiven Masse m^* berücksichtigt wird. Die effektive Masse ist die modifizierte Elektronenmasse innerhalb des Gitterpotenzials, sie kann größer oder kleiner als m_e werden und sogar negativ.

Wird jetzt in das Modell des quasifreien Elektrons eine Oberfläche eingeführt – wie es bei realen Einkristallen der Fall ist – kann die Wellenfunktion aus dem Festkörper herausragen [43]. Abbildung 1(d) zeigt schematisch den Festkörper nahe der Oberfläche. Wieder sorgen periodisch angeordnete Gitterionen (schwarze Kugeln) für ein Potenzial (grün). Der Oberflächenzustand (lila) ist das Resultat aus Formel 3 und einem Potenzial $V(x) = -V_0 + 2V_g \cos(gx)$ mit V_g dem Potenzial resultierend aus dem Ansatz des quasifreien Elektrons, dem reziproken Gittervektor $G = \frac{\pi}{a}$ und V_0 dem Vakuumpotenzial. Zu erkennen ist die exponentielle Dämpfung des Oberflächenzustands im Volumen des Kristalls sowie im Vakuum. Formel 3 kann vereinfacht werden zu:

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (5)$$

mit der Bandeinsatzkante E_0 .

In Abbildung 1(e) wird die Dispersionsrelation einer Ag(111)-Oberfläche gezeigt. Hierfür wurde eine ARPES-Messung entlang $\bar{\Gamma K}$ mit einer nicht-monochromatisierten Lichtquelle (Anregungsenergie 21,2 eV / He 1) aufgenommen. E_0 befindet sich bei circa 60 meV und m^* entspricht etwa $0,4 m_e$, in guter Übereinstimmung mit der Literatur [44]. Der Oberflächenzustand befindet sich energetisch in einer Bandlücke und ragt aus der Oberfläche heraus. An diesem Beispiel werden die zuvor angesprochenen Voraussetzungen illustriert:

Zuerst kommt es durch die periodische Anordnung von Atomen zur Ausbildung einer Banddispersion. Die Einführung einer Oberfläche verursacht einen Oberflächenzustand, der sich energetisch in einer Bandlücke befindet. Der Einfluss des Gitterpotenzial auf die quasifreien Elektronen spiegelt sich in der Krümmung des Bands wieder.

3.2 Spin-Bahn-Kopplung in Oberflächenzuständen

3.2.1 Rashba-Systeme

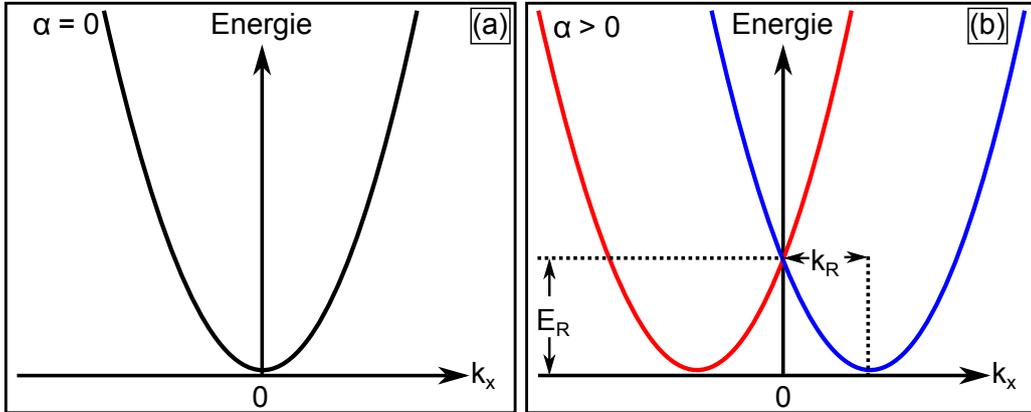


Abbildung 2: Spinpolarisation (rot und blau) bei einem Rashba-System. a) Dispersion $E(k)$ eines freien Elektronengases ohne Rashba-Kopplung ($\alpha = 0$), analog zu Abbildung 1(a). b) Bei $\alpha > 0$ spaltet das zweidimensionale Elektronengas in zwei unterschiedlich polarisierte Zustände auf. Je weiter hierbei beide Parabeln voneinander verschoben sind (k_R) desto größer fällt die Rashba-Energie (E_R) aus.

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, wie durch die periodische Anordnung von Atomen Bandstrukturen entstehen und welche Auswirkungen ein Symmetriebruch durch die Einführung einer Oberfläche hat. Im nun folgenden Kapitel soll kurz beschrieben werden, welchen Einfluss Oberflächen und Symmetriebrüche auf Spin-Bahn-gekoppelte (SBK) Systeme haben.

Die SBK beschreibt eine Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen, sie kann allgemein als relativistischer Korrekturterm des Hamiltonoperators verstanden werden [45, 46]:

$$H_{SBK} = -\frac{\hbar}{4m_e^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla}V \times \vec{p}) \quad (6)$$

mit \hbar dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum, m_e der Masse des freien Elektrons, c der Lichtgeschwindigkeit sowie $\vec{\sigma}$ dem Spin- und \vec{p} dem Impulsoperator. Die SBK skaliert mit dem Potenzialgradienten $\vec{\nabla}V$, der mit steigender Nähe zum Atomkern zunimmt. Anschaulich betrachtet wirkt auf ein Elektron, das im elektrischen Feld eines Atomkerns kreist, ein magnetisches Feld. Im Ruhesystem des Elektrons kreist der Kern um das Elektron und erzeugt dabei einen Kreisstrom und somit ein Magnetfeld, welches parallel zum Bahndrehimpulsvektor steht [47]. Da das magnetische Moment des Elektrons antiparallel zu dessen Spin orientiert ist, führt dies durch das Magnetfeld des Kerns zu einer energetischen Aufspaltung. Bei einer antiparallelen Ausrichtung des Spins zum Magnetfeld des Kerns wird das Energieniveau erniedrigt und bei einer parallelen Ausrichtung erhöht. In der atomaren Betrachtung der SBK gilt [48]:

$$H_{SBK} = \frac{Ze^2\mu_0}{8\pi m_e^2 r^3} \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (7)$$

mit der Kernladungszahl Z , der Elementarladung e , dem Bohrschen Magneton μ_0 , dem Abstand des Elektrons vom Atomkern r , dem Bahndrehimpuls \vec{l} und dem Spin \vec{s} , wird deutlich, wieso diese auch L-S-Kopplung genannt wird. Diese skaliert mit Z^4 und wird daher mit zunehmender Atommasse größer.

Ein weiteres Phänomen der SBK ist die Spinpolarisation (P) [46], gezeigt am Beispiel eines nicht-magnetischen Systems mit räumlicher Inversionssymmetrie. Aus der Zeitumkehrsymmetrie folgt $E(\mathbf{k})=E(-\mathbf{k})$ für die Energie und $\vec{P}(\mathbf{k})=-\vec{P}(-\mathbf{k})$ für die Spinpolarisation elektronischer Zustände. Zusätzlich resultiert aus der Inversionssymmetrie $\vec{P}(\mathbf{k})=\vec{P}(-\mathbf{k})$. Folglich tritt keine Spinpolarisation für diese Systeme auf. Findet jedoch ein Bruch der räumlichen Inversionssymmetrie statt, wie zum Beispiel durch die Einführung einer Oberfläche, ist eine Spinpolarisation möglich. Zusätzlich existieren Systeme mit einer gebrochenen Inversionssymmetrie im Volumen [18, 27], wodurch die Volumenbänder ebenfalls eine Spinpolarisation aufweisen [17].

Im Rashba-Modell führt die SBK zu einer Spinseparation der Elektronen, wobei die elektronischen Zustände an einer Grenzschicht als freies, zweidimensionales Elektronengas (2DEG) beschrieben werden [7]. Das 2DEG befindet sich parallel zur Grenzfläche in der x - y -Richtung, in z -Richtung befindet sich wiederum ein Potenzial $V(z)$. Dadurch vereinfacht sich Gleichung 6 zu:

$$H_R = -\frac{\alpha}{\hbar} \vec{\sigma} \cdot (\vec{e} \times \vec{p}) \quad (8)$$

mit dem sogenannten Rashba-Parameter $\alpha = -\frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \cdot \frac{dV}{dz}$, der die Stärke der SBK angibt [5, 9]. Somit resultiert ein ideales 2DEG unter Berücksichtigung von H_R in einer Aufspaltung der Bänder in E_+ und E_- :

$$E_{\pm}(k_x) = E_0 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} \pm \alpha |k_x| \quad (9)$$

diese Formel enthält die Bandeinsatzkante E_0 , die Wechselwirkung des quasifreien Elektrons mit dem periodischen Gitterpotenzial durch m^* sowie die Bandaufspaltung über den Rashba-Parameter α . Abbildung 2(a) zeigt eine quasifreie Elektronenparabel bei $\alpha = 0$, also ein System, das nicht der SBK unterliegt (analog zu Abbildung 1). Wird der Rashba-Parameter α größer Null, resultiert dies in der Aufspaltung der Dispersionsrelation in zwei separate Parabeln. E_R ist die Rashba-Energie, die größer wird, je weiter beide Parabeln voneinander verschoben sind (k_R).

Der Rashba-Effekt nimmt mit dem Potenzialgradienten (Gleichung 6) und der Ordnungszahl der Elemente (Gleichung 7) zu. In Kapitel 5 wird die Gerätekalibrierung an einer Au(111)-Oberfläche durchgeführt. Das schwere Element ($Z = 79$) und der Symmetriebruch an der Oberfläche führen zu einer Rashba-Aufspaltung der Bandstruktur [12].

Bei den in dieser Dissertation untersuchten BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) Halbleitern kann eine sehr große Rashba-Aufspaltung beobachtet werden [10, 19, 34]. In diesen Systemen wird das schwerste nichtradioaktive Element Bismut ($Z = 83$) verwendet. Durch die Einbringung elektronegativer Halogene findet innerhalb der Einheitszelle eine Ladungstrennung

statt, was zur Ausbildung eines Dipols führt. Entlang der (0001)-Richtung verläuft dieser Dipol parallel zur Probenoberfläche und somit zum Oberflächenpotenzial. Bei BiTeX ist die Einheitszelle inversionsasymmetrisch, was zusätzlich zu einem Bruch der Symmetrie im Volumen des Halbleiters führt. Neben den Oberflächenzuständen sind daher auch die Volumenbänder Rashba aufgespalten [17].

Eine ausführliche Erläuterung der BiTeX Rashba-Halbleiter findet in Kapitel 4 statt.

3.2.2 Topologische Isolatoren

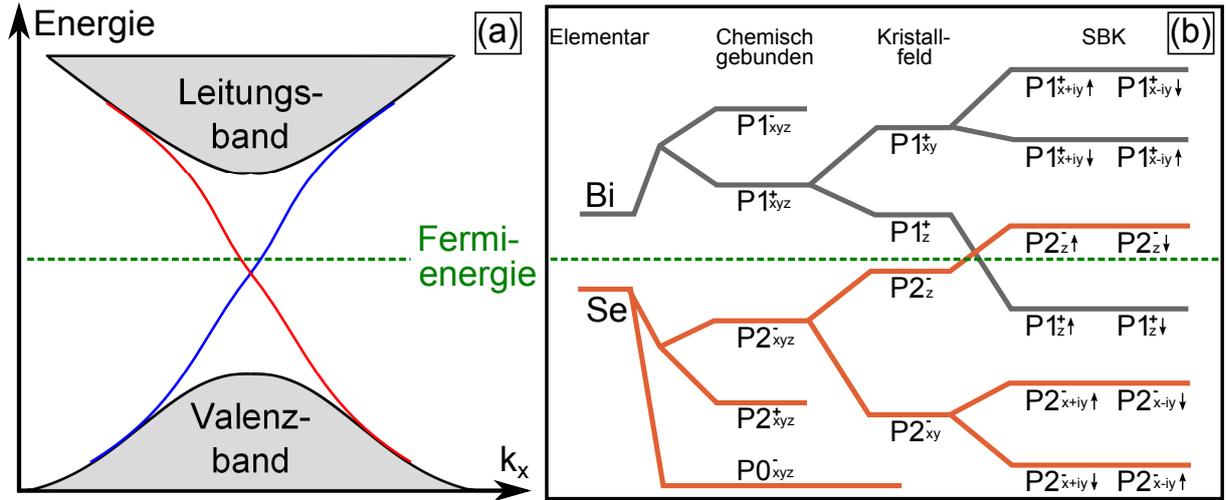


Abbildung 3: Entstehung topologisch nichttrivialer Banddispersionen. a) Modell eines topologischen Isolatoren; die Fermienergie befindet sich zwischen Leitungs- und Valenzband, das Material ist demnach ein Halbleiter oder Isolator. Zwei spinpolarisierte Oberflächenzustände (rot und blau) bilden den Dirac-Kegel. b) Die chemische Bindung von elementarem Bi und Se führt zu einer Hybridisierung der Zustände. Die Kristallfeldaufspaltung (verursacht durch die Bildung von Bi^+Se^-) führt zur Abspaltung der P_z - von den P_{xy} -Orbitalen. Schließlich ruft die SBK eine energetische Verschiebung der Zustände hervor, wobei es zur Bandinversion kommen kann (adaptiert aus Ref. [49]).

Ein weiteres System, bei dem eine Polarisierung des Elektronenspins durch die SBK hervorgerufen wird, sind topologische Isolatoren (TI) [8]. Die Topologie beschreibt bestimmte mathematische Eigenschaften von Systemen. Betrachtet man beispielsweise einen Würfel, eine Kugel, eine Kaffeetasse mit Henkel und einen Doughnut, dann sind Würfel und Kugel topologisch verwandt, da beide – im Gegensatz zu der Kaffeetasse und dem Doughnut – kein Loch aufweisen [50]. TIs verhalten sich im Volumen des Kristalls isolierend (Halbleiter oder Isolator), die Fermienergie befindet sich also zwischen Leitungs- und Valenzband, wie in Abbildung 3(a) dargestellt ist. Die Oberflächen hingegen bilden metallisch leitende Zustände aus, Leitungs- und Valenzband sind durch spinpolarisierte Oberflächenbänder (rot und blau) miteinander verbunden. Der Verlauf der Dispersion der topologischen Oberflächenzustände ist nahezu linear, weshalb sie auch als Dirac-Kegel (Dirac Cone) bezeichnet werden. Dies geschieht, wenn es sich um masselose Teilchen handelt, also bei $m^* = 0$, somit reduziert sich Gleichung 9 auf $D_{\pm}(k_x) = E_0 \pm \alpha|k|$ [51]. Diese elektrisch leitenden Zustände

werden durch die Zeitumkehrsymmetrie geschützt; zwei Elektronen mit unterschiedlichen Spins können aneinander nicht streuen, ohne dass eines seinen Spin umkehrt.

Erklären lässt sich der TI anhand des Randkanalmodells [52]. Ein Magnetfeld senkrecht zu einem 2DEG zwingt die Elektronen auf eine gekrümmte Bahn. Im Inneren der Probe entspricht die Bewegung der Elektronen einer Kreisbahn. Am Rand der Probe werden die Elektronen jedoch reflektiert, die Bahn wird unterbrochen. Dadurch entsteht eine Nettobewegung der Ladungsträger entlang der Ränder, wobei die Stromrichtung der jeweils gegenüberliegenden Ränder entgegengesetzt verläuft. Hieraus resultiert eine räumliche Trennung von Ladungsträgern mit unterschiedlichen Ausbreitungsrichtungen, weshalb die Streuung unterbunden wird und die Leitung als annähernd widerstandslos betrachtet werden kann. Diese Randzustände unterscheiden sich durch wenigstens eine topologische Invariante von anderen Zuständen und werden daher als "topologisch geschützt" oder "topologisch nichttrivial" bezeichnet. Solche Randzustände können zum Beispiel beim Quanten-Hall-Effekt beobachtet werden [53]. Bei zweidimensionalen TIs wie Bi_2Te_3 oder Bi_2Se_3 sind hingegen die Oberflächen leitend (beide Systeme wurden ebenfalls in dieser Arbeit analysiert). In einem TI findet die Spinseparation jedoch durch intrinsische Effekte und ohne externes Magnetfeld statt.

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, kann die Verwendung schwerer Elemente in Gegenwart eines Symmetriebruchs, wie zum Beispiel einer Oberfläche, zu einer Rashba-Aufspaltung der Bandstruktur führen. Bei topologischen Isolatoren können daher auch Rashba aufgespaltene Zustände beobachtet werden [54]. Die treibende Kraft topologisch nichttrivialer Oberflächenzustände liegt jedoch in der nichttrivialen Volumenbandstruktur, weshalb diese Zustände auch weitestgehend unempfindlich gegenüber Verunreinigungen der Oberfläche sind [8]. Der Mechanismus, der zu einer topologisch geschützten Banddispersion führt, soll am Beispiel von Bi_2Se_3 in Abbildung 3(b) gezeigt werden [49]. Durch die chemische Bindung der Elemente tritt eine Hybridisierung ein, was zu einer Anhebung der Bi- und einer Absenkung der Se-Zustände führt. Die Parität der P-Orbitale ist mit + für gerade und - für ungerade gekennzeichnet. In Bi_2Se_3 findet eine ionische Bindung (Bi^+Se^-) statt. Die Kationen führen zu einer Abspaltung der P_z - von den P_{xy} -Orbitalen durch die sogenannte Kristallfeldaufspaltung. Hierbei wird nur die Entartung für das P_z -Orbital aufgehoben. Schließlich führt die SBK zu einer Abstoßung der Zustände, wie zum Beispiel zwischen $|P1_z^+ \uparrow\rangle$ und $|P1_{x+iy}^+ \downarrow\rangle$. Ist die SBK stark genug, wird das $P1_z^+$ -Orbital energetisch so weit angehoben und das $P2_z^-$ -Orbital so weit abgesenkt, dass es zu einer Bandinversion zwischen Bändern unterschiedlicher Parität kommen kann, wodurch sich eine topologisch nichttriviale Phase ausbildet [analog zu Abbildung 3(a)].

Bei Systemen mit starker SBK kann also eine Spinpolarisation durch den Rashba-Effekt oder eine topologisch nichttriviale Volumenbandstruktur entstehen. Der grundlegende Unterschied der beiden Systeme liegt in ihrer Symmetrie. Durch die Inversionssymmetrie ist die Parität der Zustände von topologischen Isolatoren genau definiert [49]. Eine topologisch nichttriviale Phase setzt eine ungerade Anzahl von Dirac-Fermionen auf der Oberfläche eines TIs voraus. Im späteren Verlauf dieser Dissertation soll gezeigt werden, dass bei zunehmender Symmetrisierung von inversionsasymmetrischen Systemen die Spinpolarisation nicht mehr vom Rashba-Effekt, sondern durch eine topologisch nichttriviale Bandstruktur verursacht wird.

4 Die BiTeX ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) Halbleiter – Stand der Forschung

4.1 Folgen der Inversionsasymmetrie

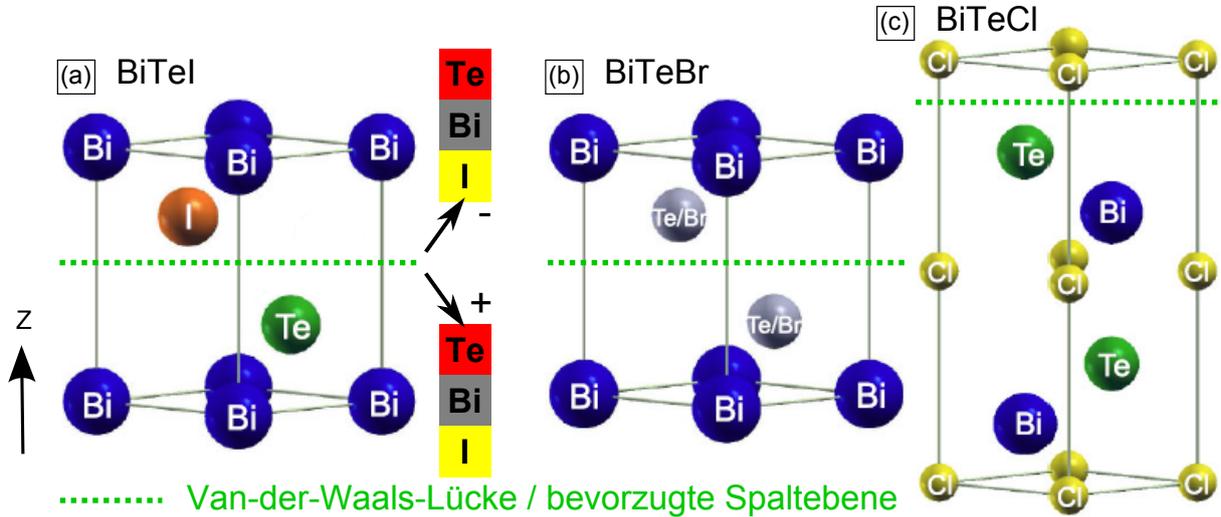


Abbildung 4: Die atomare Kristallstruktur der BiTeX ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) Einheitszellen; die DFT-Berechnungen (adaptiert aus Ref. [34]) basieren auf XRD-Messungen [20]. a) Demnach wächst BiTeI lagenweise und weist nach dem Spalten an der Van-der-Waals-Lücke (grün) eine Te und eine I terminierte Oberfläche auf. b) Bei BiTeBr ist nur die Bi-Lage geordnet, Te und Br sind durchmischt. c) BiTeCl wächst, wie auch BiTeI, in geordneten Lagen, jedoch ist die Einheitszelle entlang der z -Achse doppelt so hoch.

Im vorhergegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die Rashba-Aufspaltung einer Bandstruktur vom Atomgewicht des Elements sowie von einem Potenzialgradienten [7] abhängt. Eine solche Aufspaltung zeigt beispielsweise der Oberflächenzustand von Au(111), da Gold ein schweres Element ($Z = 79$) ist und durch die Einführung der Oberfläche eine Änderung des Kristallpotenzials stattfindet [12]. Die Au(111)-Oberfläche wird im nächsten Kapitel ausführlich behandelt und anhand verschiedener Messmethoden analysiert.

Bei den BiTeX ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) Halbleitern tritt der Rashba-Effekt noch stärker hervor. Zum einen wird das schwerste nichtradioaktive Element Bismut ($Z = 83$) verwendet. Zum anderen entsteht durch das elektronegative Halogen ein zusätzlicher Potenzialgradient in Form eines Dipols parallel zur Oberfläche [10].

In Abbildung 4 sind die drei Kristallstrukturen von BiTeX veranschaulicht. Die Anordnung der einzelnen Atome wurde durch DFT-Berechnungen ermittelt [34] und stimmt mit XRD-Messungen überein [20]. BiTeI bildet geordnete Lagen von Bi, Te und I aus; die Van-der-Waals-Lücke [VdW-Lücke / (grüne gestrichelte Linie)], welche sich zwischen Te und dem Halogenid befindet, stellt die bevorzugte Spaltposition des Kristalls in (0001)-Richtung dar. Die kovalent-ionisch gebundenen $\text{BiTe}^+ \text{X}^-$ Einheitszelle zeigt nach dem Spalten eine Te^+ und eine I^- terminierte Oberfläche [20], der Dipol bildet sich daher entlang der z -Achse aus.

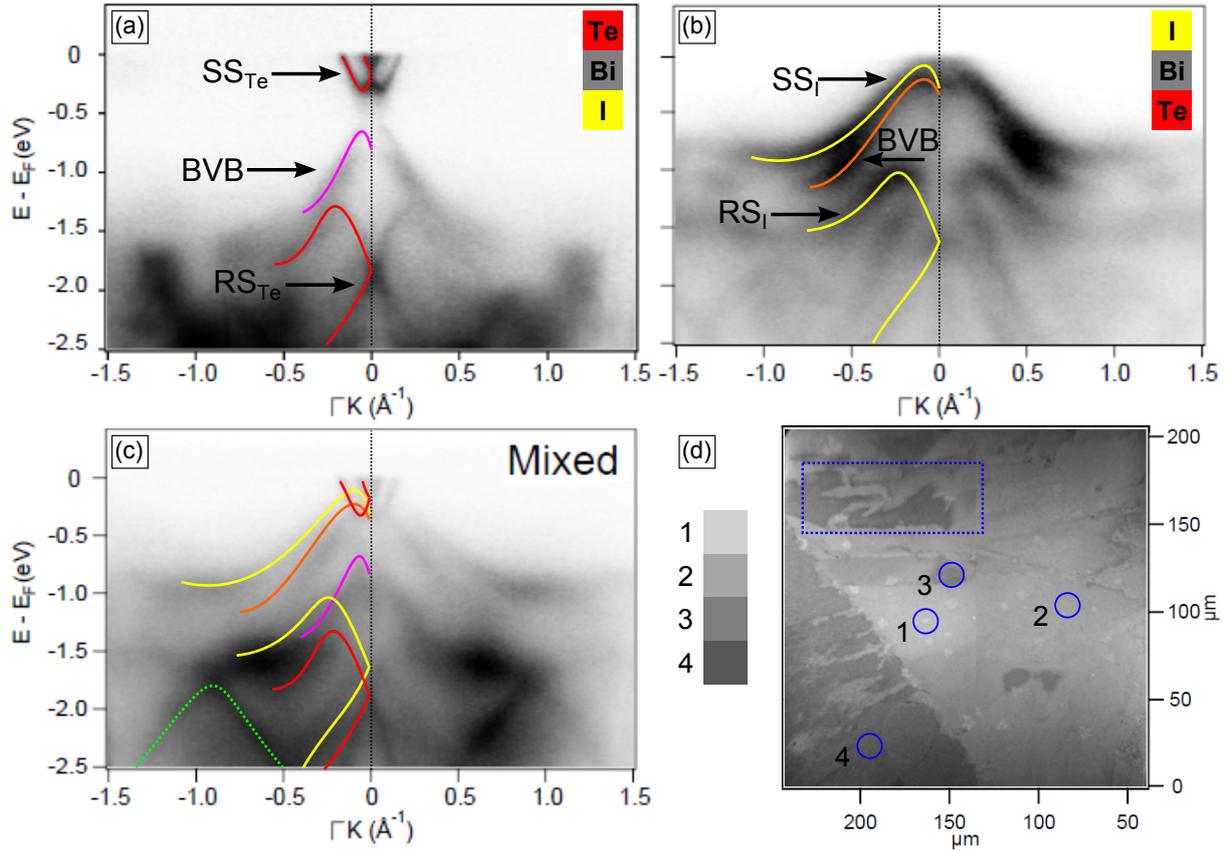


Abbildung 5: ARPES-Messungen einer BiTeI(0001)-Oberfläche (adaptiert aus Ref. [17]). a) Auf der Te-Terminierung ist bei 93 eV Anregungsenergie neben dem Oberflächenzustand (SS) und dem Rashba-Zustand (RS) auch das Volumenvaleanzband (BVB) erkennbar. b) Durch die Rotation der Einheitszelle wird die Oberfläche I terminiert, im ARPES bleibt das Rashba aufgespaltene Leitungsband aus. c) Gelegentlich zeigen Messungen Charakteristika beider Terminierungen. d) Die BiTeI(0001)-Probe zeigt im PEEM eine inhomogene Oberfläche, die als Ursache für die in (c) abgebildete Bandstruktur vermutet wird [17]. Der blaue Kasten entspricht der Strahlgröße der ARPES-Messungen von (a)-(c). Bei genauerer Betrachtung können jedoch vier verschiedene Oberflächenterminierungen (blaue Kreise 1-4) identifiziert werden. Zudem zeigt die Bandstruktur in (c) keine qualitative Übereinstimmung mit den Dispersionen aus (a) und (b).

Bei BiTeBr wurde zwar eine geordnete Bi-Lage festgestellt, allerdings durchmischen sich Te und Br. Dadurch ist der Kristall inversionssymmetrisch und bringt keinen Dipol hervor – weshalb DFT-Berechnungen Bandstrukturen ohne Rashba-Aufspaltung zeigen [34]. BiTeCl wiederum wächst in geordneten Lagen, jedoch mit einer doppelt so hohen Einheitszelle.

Abbildung 5(a) zeigt die ARPES-Messung einer Te terminierten BiTeI(0001)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie ($h\nu$) von 93 eV. Bei dieser Photonenenergie ist neben dem Rashba aufgespaltenen Oberflächenzustand (SS) und dem Rashba-Zustand (RS) auch das Valenzband des Volumens (BVB) erkennbar. Zur besseren Visualisierung wurden die Bänder auf der negativen k -Achse – analog zum Zusatzmaterial aus [17] – farblich markiert. Auf der I terminierten Oberfläche in Abbildung 5(b) ist kein Leitungsbandzustand direkt unterhalb der Fermienergie erkennbar; verglichen mit SS_{Te} liegt der Oberflächenzustand

(SS_I) bei höheren Bindungsenergien und ist valenzbandartig. Da zwischen Abbildung 5(a) und (b) lediglich eine Rotation der Einheitszelle entlang der z -Achse stattgefunden hat, erkennt man auf der I-Terminierung ebenfalls das Valenzband des Volumens (BVB). Die Aufnahmen zeigen, dass BiTeI in geordneten Lagen wächst und die Einheitszelle inversionssymmetrisch ist.

Gelegentlich lassen sich in ARPES Charakteristika beider Oberflächen beobachten [siehe Abbildung 5(c)], was sich in einer Koexistenz beider Oberflächenzustände (SS_{Te} und SS_I) äußert. Der Grund hierfür wird in der Gegenwart beider Terminierungen nach dem Spalten der Probe vermutet [17]. Abbildung 5(d) zeigt eine Photoemissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahme (PEEM) der Probe – die Grautöne repräsentieren verschiedene Austrittsarbeiten. Die typische Größe des Photonenstrahls wurde als blauer Kasten eingezeichnet und beträgt $40 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Es ist also möglich, dass eine Messung verschiedene Regionen erfasst und somit auch verschiedene Bandstrukturen abbildet. Bei genauerer Betrachtung erkennt man jedoch, dass insgesamt vier verschiedene Graustufen (1-4) aus Abbildung 5(d) extrahiert werden können. Somit ist es unwahrscheinlich, dass lediglich eine Te- sowie eine I-Terminierung vorliegen. Weiterhin weichen die Bandstrukturen in Abbildung 5(c) von denen in Abbildung 5(a) und (b) ab, was dadurch erklärt wird, dass eventuell doch nicht nur eine simple Kombination zweier Oberflächen vorliegt [17].

Verschiedene Modelle, die zu einer solchen kombinierten Bandstruktur führen können, zeigt Abbildung 6. Abbildung 6(a) wird als Auslöser für die in Abbildung 5(c) und (d) beobachtete Oberfläche vermutet [17] (Zusatzmaterial). Hierbei handelt es sich um zwei verschiedene Einheitszellen, die übereinander aufwachsen und nach der Spaltung des Kristalls zu einer Te sowie zu einer I terminierten Oberfläche führen. Allerdings handelt es sich bei der Te terminierten Einheitszelle um eine inversionssymmetrische Quintupellage ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$). Durch das Fehlen der Inversionsasymmetrie sollte sich in dieser Kristallstruktur keinen Dipol ausbilden können. Auf der Te-Terminierung wäre vermutlich kein Rashba aufgespaltener Oberflächenzustand (SS_{Te}) sowie – im Widerspruch zu ARPES in Abbildung 5(c) – kein Rashba aufgespaltenes Valenzband des Volumens (BVB) erkennbar.

Abbildung 6(b) zeigt ein Modell, das auf Grundlage von LT-STM-Messungen entstanden ist [31]. Dabei werden einzelne Domänen vermutet, die – in z -Richtung um 180° zueinander rotiert – eine Te und eine I terminierte Oberfläche ergeben. Bei der Messung ließen sich zwei verschiedene Stufenkantenhöhen identifizieren, wobei die Größere der Höhe einer BiTeI-Einheitszelle zugeordnet wird. Aufgrund der kleineren Stufenkantenhöhe wird vermutet, dass Te- und I-Lagen zueinander um eine atomare Lage versetzt wachsen. Das Resultat wäre eine Unterbrechung der Bi-Lagen an jeder Domänengrenze und somit eine starke Entkopplung der einzelnen Domänen untereinander. Dies könnte vermutlich dazu führen, dass die einzelnen Domänen nicht mehr zueinander geordnet wachsen, was sich jedoch in ARPES-Messungen nicht beobachten ließ.

Abbildung 6(c) zeigt ein weiteres Modell für die mögliche Entstehung einer Oberfläche mit zwei Terminierungen [30]. Die Einheitszellen sind ebenfalls um 180° zueinander in z -Richtung rotiert – jedoch befinden sich I- und Te-Lagen auf der gleichen Höhe. Im Gegensatz zu Abbildung 6(b) resultiert das in einer nicht-unterbrochenen Bi-Lage. In diesem Modell wird angenommen, dass die einzelnen Domänen in periodisch angeordneten rotierten Einheitszellen gleicher Größe wachsen.

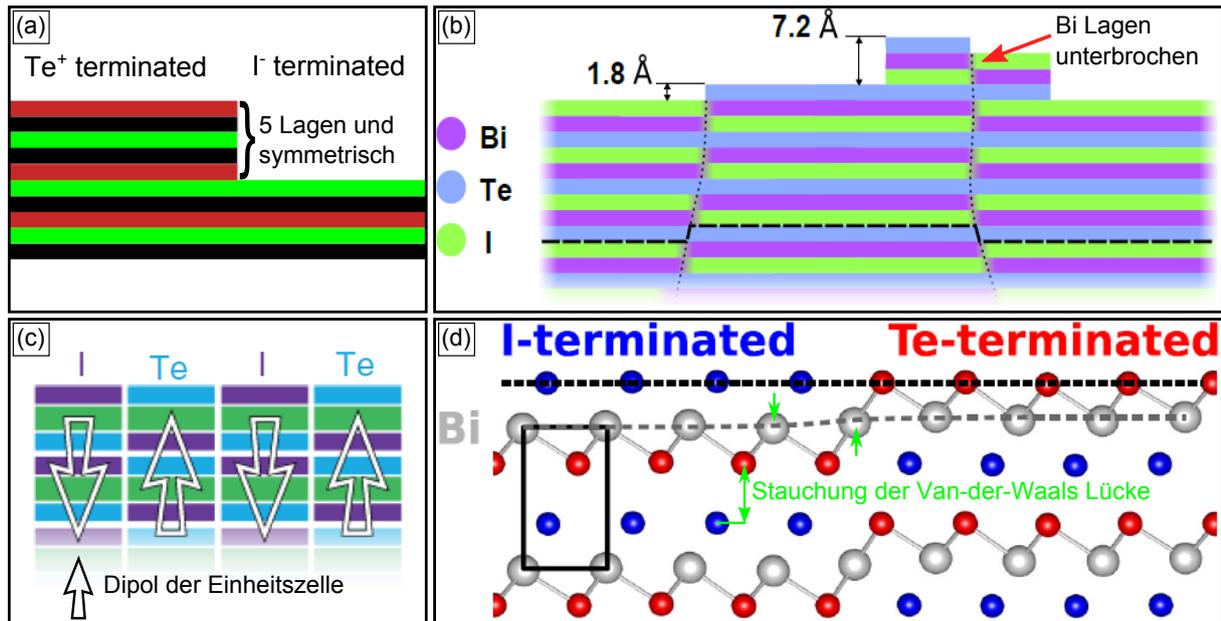


Abbildung 6: Verschiedene Modellvorschläge für eine kombinierte Te- und I-Oberfläche (adaptiert aus Ref. [17, 30–32]). a) Die in Abbildung 5(c) gezeigte Bandstruktur [17] soll durch eine I-Terminierung zustande kommen, auf der sich eine Te terminierte Quintupellage befindet. Diese wäre jedoch inversionssymmetrisch und sollte daher keine Rashba-Aufspaltung ausbilden. b) Hier werden zueinander rotierte und versetzte Te und I terminierte Domänen als Ursprung vermutet [31]. Die Bi-Lagen wären dadurch jedoch an jeder Domänengrenze unterbrochen. c) Dieses Modell schlägt periodisch wiederholende, gegeneinander rotierte Einheitszellen gleicher Größe vor [30]. Die Ausbildung eines langreichweitigen Dipols wäre dann jedoch unwahrscheinlich. d) Zeigt direkt aneinandergrenzende Te- und I-Domänen. Durch einen Relaxationsprozess an der Oberfläche würden sich die I-Terminierungen absenken [32]. Die Absenkung der Bi-Lagen unterhalb der I-Terminierungen sollte zu einer Stauchung der VdW-Lücke führen.

Werden die Domänen beliebig klein, wie am Beispiel BiTeBr [Abbildung 4(b)] gezeigt [34], sollte sich kein Dipol mehr ausbilden können. Eine Rashba-Aufspaltung der Bandstruktur wäre hierbei unwahrscheinlich [10].

Abbildung 6(d) zeigt – wie auch Abbildung 6(b) – zueinander rotierte Einheitszellen verschiedener Größen, jedoch mit Te- und I-Terminierungen auf gleicher Höhe. Hier wird ein Relaxationsprozess in der Oberfläche vermutet, der nach dem Spalten der Probe eintritt [32]. Die Relaxation soll durch eine Verbiegung der ersten Bi-Lage verursacht werden, woraufhin sich die I terminierte Oberfläche absenkt und somit auf gleicher Höhe wie die Te-Terminierung befindet. Durch den Prozess wäre eine Stauchung der VdW-Lücken unterhalb der I-Terminierung zu erwarten, die Lücken fielen somit an der Oberfläche für Te und I-Terminierungen unterschiedlich groß aus. Zudem wäre an den Domänengrenzen mit einer Verspannung des Kristalls zu rechnen, die bei kleinen Domänen dementsprechend stark ausfallen müsste. Welcher Prozess genau für die Koexistenz beider Bandstrukturen (Te und I) verantwortlich ist, war daher aktuell noch unklar. Entspricht die Oberfläche der in Abbildung 5(d) gezeigten PEEM-Messung, muss es sich um sehr große Domänen handeln, im Widerspruch zu [31, 32]. Zusätzlich können bei der Herstellung von BiTeI verschiedene Kristallstrukturen innerhalb einer Probe entstehen [27].

4.2 Chemische Trends durch benachbarte Halogene

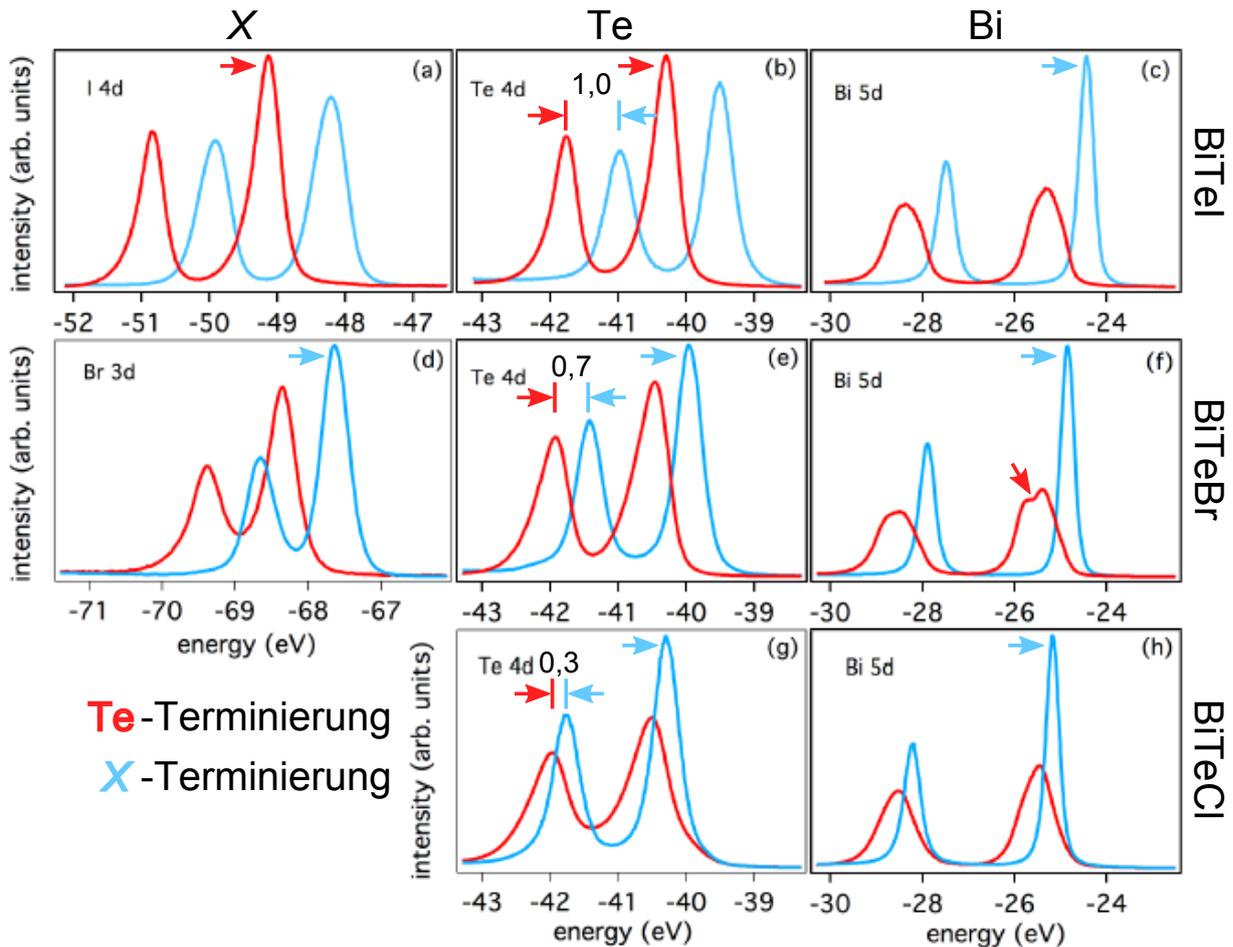


Abbildung 7: XPS-Messungen ($h\nu = 120$ eV) der Te (rot) und X (blau) terminierten $\text{BiTeX}(0001)$ -Oberflächen (adaptiert aus Ref. [21]). a) bis c) zeigen BiTeI . Beide Spektren sind aufgrund der Bandverbiegung um $1,0$ eV gegeneinander verschoben. Auf der Te-Terminierung erscheint das I 4d-Signal höher als auf der I-Terminierung. d) bis f) zeigen Messungen an BiTeBr . Die Spektren sind um $0,7$ eV gegeneinander verschoben. Hier ist das Te 4d-Signal auf der Br-Terminierung intensiver, Bi 5d zeigt eine zweite Br-Spezies. g) und h) stammen von BiTeCl , die Spektren sind nur noch um $0,3$ eV gegeneinander verschoben. Auch hier ist das Te 4d-Signal auf der X-Terminierung intensiver. Bei allen Messungen zeigen die Bi 5d-Signale zwischen Te- und X-Terminierungen systematische Abweichungen der Intensität und Linienbreite. Eine Zuordnung der Terminierung anhand der Signalintensität ist nicht möglich. Zudem wäre bei steigender Elektronegativität des Halogens eine Zunahme der Bandverbiegung zu erwarten [35].

Die erste vollständige XPS-Messreihe aller drei BiTeX Halbleiter ist in Ref. [21] zu finden. Hier wurden zusätzlich zu ARPES-Messungen ($h\nu = 93$ eV) jeweils beide Oberflächen von BiTeI , BiTeBr und BiTeCl mit XPS ($h\nu = 120$ eV) aufgenommen (siehe Abbildung 7). Zunächst wurde die Terminierung der Oberfläche anhand ihrer elektronischen Bandstruktur verifiziert und anschließend deren chemische Eigenschaften untersucht. Die Abbildungen 7(a)-(c) zeigen die XPS-Aufnahmen der Te- (rot) und der I-Terminierung (blau) einer $\text{BiTeI}(0001)$ -Probe. Aufgrund der Bandverbiegung sind beide Spektren um etwa

1,0 eV gegeneinander verschoben, was auf die Polarität des Halbleiters zurückgeführt wird [35, 81]. Die zugehörigen ARPES-Messungen stimmen mit denen in Abbildung 5(a) und (b) überein und verdeutlichen, dass BiTeI mit jeweils nur einer Oberflächenterminierung vorliegt.

Die Abbildungen 7(d)-(f) zeigen XPS-Messungen der BiTeBr(0001)-Oberflächen. Sowohl die ARPES-Aufnahmen als auch XPS deuten auf eine geordnete Kristallstruktur hin, im Widerspruch zu Abbildung 4(b). Die Bandverbiegung verursacht hier eine Verschiebung beider Spektren um etwa 0,7 eV. Die Linienbreite des Bi 5d-Signals lässt eine zweite Bi-Spezies vermuten (diagonaler roter Pfeil) und wird durch eine Segregation von Bi-Atomen in die Te-Oberfläche begründet, die bei der Br-Oberfläche nicht eintritt. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 7(d) wäre jedoch eine Br-Segregation wahrscheinlicher. Während die I 4d-Signale in Abbildung 7(a) für beide Oberflächen ein ähnliches Erscheinungsbild zeigen, besitzt das Br 3d-Signal der Te-Terminierung einen höheren Untergrund. Da diese Segregation nur bei BiTeBr beobachtet wurde, wäre in Übereinstimmung mit Abbildung 4(b) eine geringere atomare Ordnung (verglichen mit BiTeI und BiTeCl) möglich.

In den Abbildungen 7(g)-(h) sind die XPS-Messungen von BiTeCl dargestellt. Wiederum deuten ARPES und XPS durch Bandstruktur beziehungsweise Bandverbiegung auf eine lagenweise Ordnung des Kristalls sowie eine homogen terminierte Oberfläche hin. Beide Spektren sind nur noch um 0,3 eV zueinander verschoben. Die Autoren machen darauf aufmerksam, dass die Messung der Bandverbiegung der Cl-Terminierung aufgrund der hohen chemischen Reaktivität des Halogenids fehlerbehaftet sei [36], da ein photochemischer Effekt zu einer Verschiebung der Spektren zu höheren Bindungsenergien führe.

Eine XPS-Messung bei 120 eV ist sehr oberflächensensitiv [64]. Ist das Modell von Abbildung 4(a) korrekt (und die ARPES-Messungen sprechen dafür), sollte eine Zuordnung der Terminierungen anhand der Signalintensitäten möglich sein. In Abbildung 7(a) kann dies jedoch nicht beobachtet werden. Zwar ist das Te 4d-Signal auf der Te-Oberfläche höher, jedoch zeigt auch I 4d für die Te-Terminierung eine höhere Intensität. Ein ähnliches Verhalten kann bei den XPS-Messungen von BiTeBr und BiTeCl beobachtet werden; dort sind die Te 4d-Signale auf den X-Terminierungen intensiver.

Befindet sich Bi in der zweiten Lage, sollte die Bi 5d-Intensität für beide Terminierungen vergleichbar sein. Bei allen Messungen zeigen die Bi 5d-Signale auf der X-Terminierung eine hohe Intensität und einen scharfen Linienverlauf, während sie für die Te-Terminierungen weniger intensiv und breiter abgebildet werden. Dieser Sachverhalt kann in Abbildung 7 systematisch bei allen drei BiTeX-Halbleitern beobachtet werden und sollte nicht durch die Rotation der Einheitszelle zustande kommen.

BiTeCl wird für eine Analyse der Bandverbiegung aufgrund der hohen chemischen Reaktivität von Chlor ausgenommen [21], jedoch nimmt die Bandverbiegung von BiTeI (1,0 eV) zu BiTeBr (0,7 eV) bereits ab. Bei steigender Elektronegativität des Halogens wäre hingegen eine Zunahme der Bandverbiegung zu erwarten [35]. Die asymmetrische Linienform der Te-Terminierung lässt sich auf den metallischen Charakter von Te zurückführen [21], jedoch ist diese bei BiTeBr [Abbildung 7(b)] stärker ausgeprägt als bei BiTeI [Abbildung 7(a)]. Da das Cl 2p-Signal bei 197 eV Bindungsenergie lokalisiert ist, konnte es bei der hier verwendeten Anregungsenergie ($h\nu = 120$ eV) nicht aufgenommen werden.

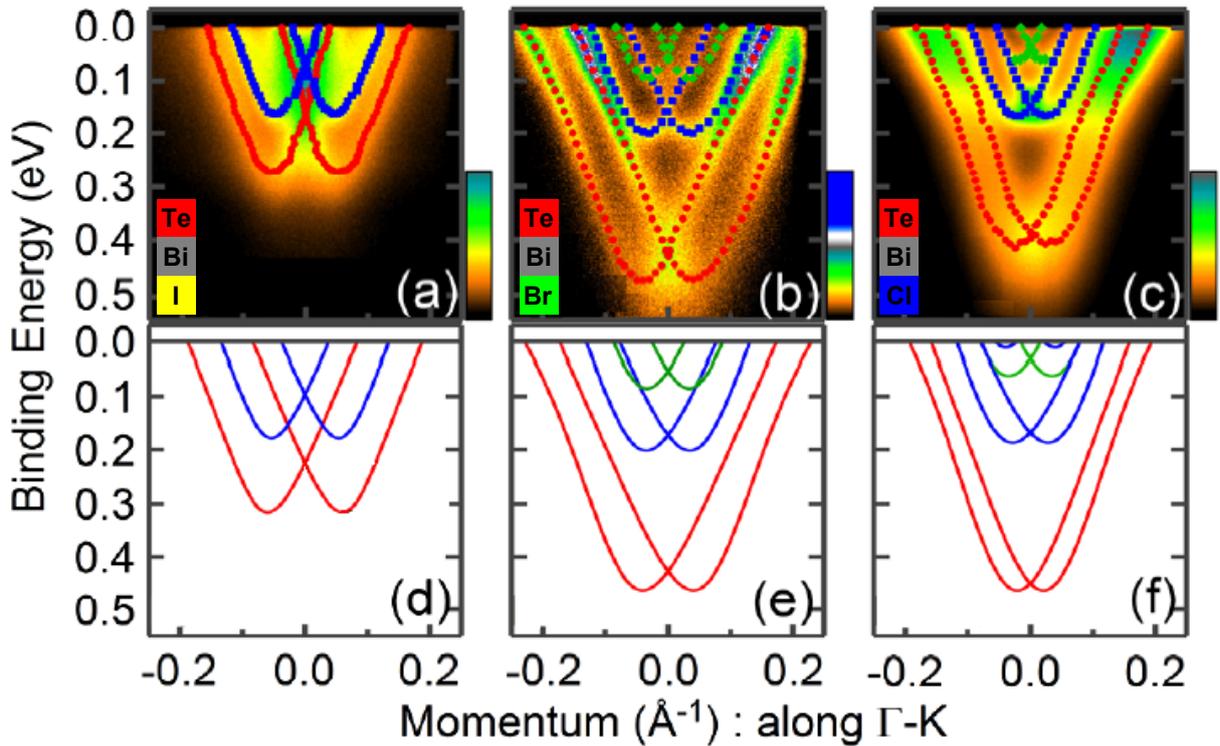


Abbildung 8: Laser-ARPES-Messungen ($h\nu = 7 \text{ eV}$) und DFT-Berechnungen der Te terminierten $\text{BiTeX}(0001)$ -Oberflächen (adaptiert aus Ref. [19]). Subbänder ($n = 1, 2$ und 3) sind rot, blau und grün dargestellt. a) und d) zeigen die ARPES-Messung sowie die dazugehörige DFT-Berechnung der Te-Oberfläche von $\text{BiTeI}(0001)$. b) und e) stammen von einer $\text{BiTeBr}(0001)$ -Probe. Die Abbildungen c) und f) gehören zu der Te-Terminierung einer $\text{BiTeCl}(0001)$ -Oberfläche. Hier befindet sich die Bandeinsatzkante von BiTeI bei der niedrigsten und BiTeBr bei der höchsten Bindungsenergie, ein chemischer Trend ist nicht erkennbar. Die Rashba-Energie von BiTeI unterscheidet sich um den Faktor zwei zu BiTeBr und den Faktor vier zu BiTeCl .

Da ARPES- und XPS-Messungen in Ref. [21] bei unterschiedlichen Anregungsenergien aufgenommen wurden (93 eV und 120 eV), könnten sie von verschiedenen Regionen auf der Probenoberfläche stammen. Bei selbst durchgeführten Messungen am Synchrotron (BESSY II Berlin) wurde festgestellt, dass eine Variation der Anregungsenergie häufig zu einer Positionsänderung des Strahls auf der Probe führt.

Die ARPES-Messungen in Ref. [21] geben einen guten Überblick über die elektronische Struktur der jeweiligen Terminierung von BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$). Die Oberflächenzustände der Te-Terminierung von BiTeBr und BiTeCl sind jedoch unscharf, was vermutlich durch die Probenqualität verursacht wird. In Abbildung 7 ist das an der Verbreiterung der Bi 5d-Signale der Te-Terminierungen erkennbar. Der Oberflächenzustand der Te-Terminierung von BiTeI ist hingegen sehr scharf, im Widerspruch zu den breiten Bi 5d-Signalen der zugehörigen XPS-Messung. Die Autoren weisen in der Publikation darauf hin, dass BiTeI bereits für Ref. [17] gemessen wurde – was die Vermutung nahe legt, dass diese Aufnahmen bei einer anderen Messung entstanden sind. Zudem zeigen die XPS-Messungen in Ref. [17] keine unterschiedlichen Linienformen des Bi 5d-Signals zwischen der Te- und I-Oberfläche.

Die Oberflächenzustände der Te terminierten BiTeX-Halbleiter sind zudem von anderen Arbeitsgruppen analysiert worden. Die in Abbildung 8 gezeigten Laser-ARPES-Messungen sind bei einer Anregungsenergie von nur $h\nu = 7\text{ eV}$ entstanden [19], weshalb die Volumenbandzustände nicht abgebildet werden [17]. Zusätzlich zeigt die Abbildung DFT-Berechnungen der jeweiligen Oberfläche, die jeweiligen Subbänder sind rot, blau und grün ($n = 1, 2$ und 3) markiert.

Abbildung 8(a) zeigt die Te-Terminierung einer BiTeI(0001)-Oberfläche. Das erste und zweite Subband sind rot beziehungsweise blau markiert. Erkennbar ist ein Rashba aufgespaltener Oberflächenzustand mit einer Bandeinsatzkante (E_B) bei $0,27\text{ eV}$, die Rashba-Energie (E_R) beträgt 108 meV [19]. Ob es sich hierbei um eine reine Te terminierte Oberfläche handelt, ist unklar, da der I-Oberflächenzustand durch Alterung zu höheren Bindungsenergien verschoben wird und daher außerhalb des Messbereichs liegen könnte [39]. Bei der Messung einer BiTeI(0001)-Oberfläche mit höheren Anregungsenergien kann innerhalb des hier gezeigten Energiebereichs ein drittes Rashba aufgespaltenes Band festgestellt werden, das seinen Ursprung im Kristallvolumen hat [17].

Abbildung 8(b) zeigt die Te-Terminierung einer BiTeBr(0001)-Oberfläche. Hier ist ein drittes Subband (grün) markiert, im Vergleich zu BiTeI liegt die Bandeinsatzkante bei höheren Bindungsenergien ($E_B = 0,47\text{ eV}$) und die Rashba-Energie ist kleiner ($E_R = 42\text{ meV}$). Auch diese Messung zeigt, dass BiTeBr in geordneten Lagen aufwächst. Die Bänder sind schärfer verglichen mit Ref. [21], weshalb hier keine Bi-Segregation in die Te-Oberfläche vermutet wird.

Abbildung 8(c) zeigt eine ARPES-Messung auf BiTeCl. Analog zu BiTeBr sind auch hier drei Subbänder erkennbar. Die Bandeinsatzkante liegt bei $0,41\text{ eV}$, die Rashba-Energie beträgt 25 meV . Vergleicht man alle drei ARPES-Messungen miteinander, ist ein Trend erkennbar: die Zunahme der Rashba-Energie mit der Ordnungszahl des Halogens. Lediglich die Bindungsenergie der Bandeinsatzkante folgt keinem erkennbaren Trend. In Ref. [21] wird ebenfalls von einem chemischen Trend berichtet, wonach mit steigender Ordnungszahl des Halogens die Rashba-Aufspaltung zu- und die Größe der Bandlücke abnimmt.

Die hier zitierten Publikationen beschreiben den Aufbau der Einheitszellen von BiTeI und BiTeBr als identisch, es konnten geordnete Lagen aller drei Elemente festgestellt werden. Durch das lagenweise Wachstum ist die Kristallstruktur inversionsasymmetrisch, was zur Ausbildung eines Dipols führt; die Rashba-Aufspaltung der Bandstrukturen wurde daher sowohl bei BiTeI als auch bei BiTeBr beobachtet [17, 19, 21]. Der Rashba-Charakter für BiTeCl konnte ebenfalls festgestellt werden [19, 21], die in DFT-Berechnungen [34] und XRD-Messungen [20] ermittelte doppelte Höhe der Einheitszelle wurde noch nicht bestätigt.

Bei den XPS-Messungen in Abbildung 7 bleiben viele Fragen offen: Weshalb kann die Terminierung nicht anhand der Signalintensitäten zugeordnet werden? Wodurch wird die systematische Abweichung der Bi-Signale für beide Terminierungen verursacht? Was verursacht die Abnahme der Bandverbiegung, obwohl mit einer Zunahme zu rechnen ist? Nimmt der Dipol tatsächlich wie erwartet mit der Elektronegativität der Halogene zu? Wieso folgt die Bandlücke in Abbildung 8 keinem chemischen Trend?

4.3 BiTeCl: Rashba-Halbleiter oder topologischer Isolator?

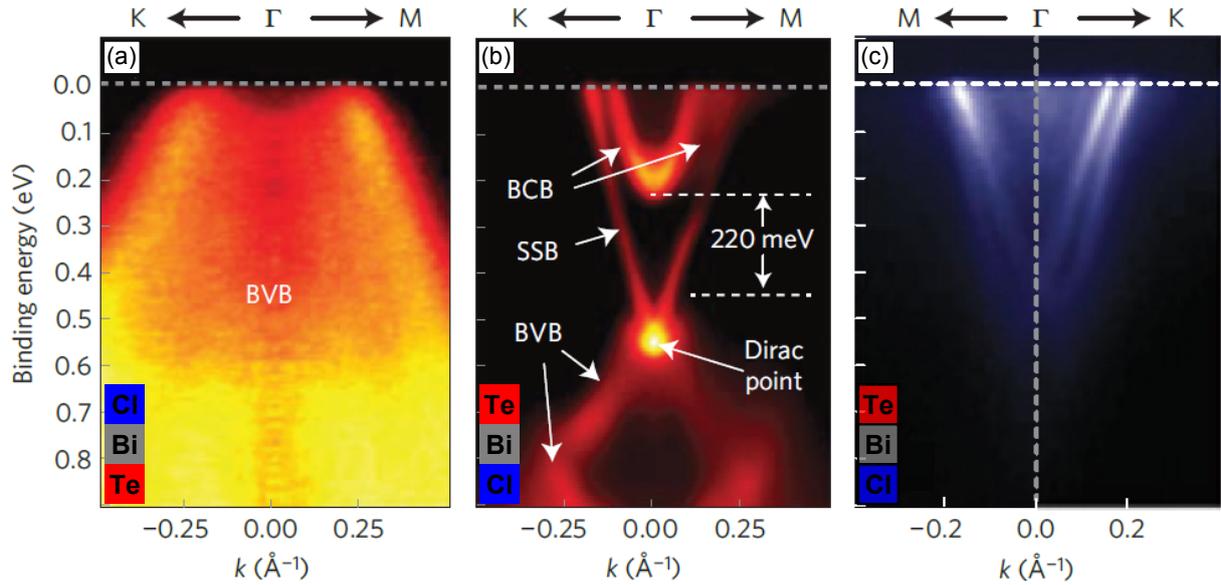


Abbildung 9: ARPES ($h\nu = 20$ eV) der Cl- und Te-Terminierung einer BiTeCl(0001)-Oberfläche (adaptiert aus Ref. [37]). a) Die Cl-Terminierung zeigt ein Rashba förmig verlaufendes Band, jedoch befindet sich die Bandeinsatzkante vergleichsweise nahe an der Fermienergie [21, 36]. b) Auf der Te-Oberfläche wird ein Dirac-Kegel (Dirac point) beobachtet, charakteristisch für einen topologischen Isolator. c) Bei erneutem Spalten der Te-Terminierung zeigt sich gelegentlich ein Rashba aufgespaltenen Oberflächenzustand. Würde eine lose BiTeCl-Einheitszelle auf der Oberfläche des TIs zurückbleiben, würde diese eine Rashba-Aufspaltung ausbilden.

Abbildung 9 zeigt ARPES-Messungen ($h\nu = 20$ eV) an beiden Terminierungen von BiTeCl(0001) [37]. Abbildung 9(a) ist die Cl terminierte Seite. Hier ist ein Rashba förmiges Valenzband erkennbar, dass sich bis zur Fermienergie erstreckt. Der Bandverlauf stimmt weitestgehend mit DFT-Berechnungen überein [21, 36], jedoch finden andere ARPES-Messungen die Bandeinsatzkante bei etwa 1eV Bindungsenergie, was einem photoinduzierten chemischen Alterungsprozess zugeschrieben wird [21, 36].

Abbildung 9(b) zeigt die Te terminierte Oberfläche der Probe. Interessanterweise konnte hier ein Dirac-Kegel (Dirac point) festgestellt werden, wie er bei topologischen Isolatoren (TI) zu finden ist [8]. Markiert sind das Leitungsband des Volumens (BCB), der Oberflächenzustand (SSB) und das Valenzband des Volumens (BVB). Die Vermutung liegt nahe, dass beim Wachstum der Probe das Halogen verfliegen ist und es sich bei der beobachteten Phase um Bi_2Te_3 handelt, wie es bereits für das weniger flüchtige Iod festgestellt werden konnte [27]. Die zugehörigen XPS-Messungen weisen jedoch das Halogen in der Probe nach, weshalb ein zweikomponentiges System wie Bi_2Te_3 ausgeschlossen werden kann [37].

Bei wiederholtem Spalten der Probe konnten auf der Te-Terminierung eine Rashba förmige Bandstruktur festgestellt werden, wie sie in Abbildung 9(c) zu sehen ist. Die Autoren erklären die Veränderung der Banddispersion von Abbildung 9(b) zu (c) wie folgt: Bei BiTeCl handelt es sich um einen inversionsasymmetrischen TI [37].

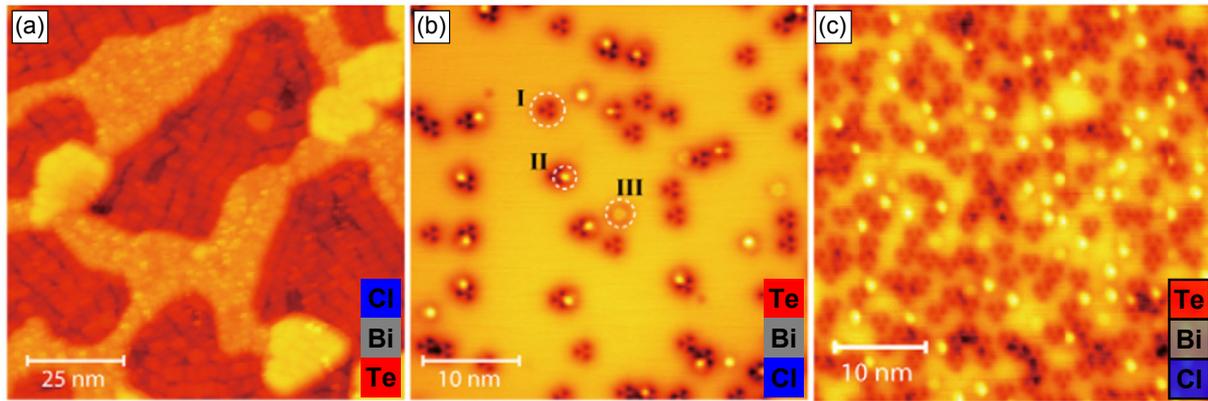


Abbildung 10: LT-STM-Messungen ($T = 4,5 \text{ K}$) verschiedener $\text{BiTeCl}(0001)$ -Oberflächen (adaptiert aus Ref. [38]). a) Hierbei soll es sich um die Cl-Terminierung handeln, zu erkennen sind drei Kontraste, die Oberfläche ist demnach inhomogen. b) Auf der Te-Terminierung sind drei Defekte gekennzeichnet. Laut Quasiteilcheninterferenz (QPI) entspricht die Bandstruktur der eines TI. c) Die Oberfläche aus (b) nach erneutem Spalten. Hier wird im QPI eine Bandstruktur beobachtet, die einen Rashba-Charakter aufweist, jedoch mit deutlich mehr Defekten im Vergleich zu (b).

Gelegentlich bleibt nach dem Spaltvorgang jedoch eine BiTeCl -Einheitszelle lose auf der Oberfläche zurück, die eine Rashba aufgespaltene Bandstruktur ausbildet. Generell handelt es sich also bei dem System um einen TI; eine einzelne Lage bringt jedoch den Rashba-Charakter zum Vorschein, der auch in anderen Publikationen beobachtet wurde [19, 21].

Sind die Annahmen korrekt, dass nur eine einzelne, Te terminierte $\text{BiTeCl}(0001)$ Einheitszelle einen Rashba-Zustand ausbildet, sollte der Sachverhalt durch STM bestätigt werden können. Abbildung 10(a) zeigt eine STM-Messung der Cl-Terminierung [38]. Die hier beobachtete Oberfläche weist eine inhomogene Struktur mit drei verschiedenen Terminierungen auf. ARPES-Messungen der Cl-Terminierung zeigen eine homogen terminierte Oberfläche [21], ähnlich der in Abbildung 9(a) und somit Widerspruch zu der hier gezeigten Messung.

Die Te-Terminierung ist in Abbildung 10(b) zu sehen. Die Messung zeigt im Gegensatz zu Abbildung 10(a) eine homogene Oberfläche mit niedriger Defektdichte, die drei verschiedenen Defekte werden ohne weitere Angaben mit I, II und III gekennzeichnet. Mit Ref. [76] kann I als Defekt in der dritten Lage identifiziert werden, II als ein identischer Defekt mit einem Adsorbat auf der Oberfläche und III als Defekt in der ersten Lage. Die zweite atomare Lage (Bi) erscheint defektfrei. Quasiteilcheninterferenz-Messungen (QPI) der Oberfläche zeigen einen Bandverlauf, welcher mit der ARPES-Messung in Abbildung 9(b) übereinstimmt, demnach wäre BiTeCl ein inversionsasymmetrischer TI.

Analog zu Abbildung 9(c) konnten die Autoren bei verschiedenen Präparationen unterschiedliche Oberflächen feststellen, wie hier in Abbildung 10(c) gezeigt. Im STM sind deutlich mehr Defekte erkennbar, die als Drittlagen- und Erstlagendefekte identifiziert werden können. QPI-Messungen dieser Oberfläche zeigen einen Rashba-Charakter, wie er ebenfalls in Abbildung 9(c) gefunden werden konnte. Leider werden keine Messungen von Stufenkanten abgebildet, es kann also nicht geklärt werden, ob die Einheitszelle eine

Tripel- oder Quintupellage ist. Inversionssymmetrische Quintupellagen sind exemplarisch für TIs wie zum Beispiel BI_2Te_3 . Zudem sind die Aufnahmen von Ref. [37] und Ref. [38] an verschiedenen Kristallpräparationen entstanden. Es ist nicht gewährleistet, dass die Bandstrukturen von Abbildung 9 mit denen in Abbildung 10 übereinstimmen.

Für die hier gezeigten Ergebnisse wurden zwei etablierte Präparationsmethoden angewendet. Eine der Methoden ist es, den Kristall nach der Messung auszuschleusen, ihn vom Probenhalter zu lösen, zu wenden, wieder einzuschleusen und erneut zu präparieren, um so Zugriff zur anderen Terminierung zu erhalten. Für die andere Methode wird der Kristall bereits *ex-situ* gespalten, beide Probenhälften eingeschleust und *in-situ* präpariert, wonach eine Te und eine X terminierte Oberfläche vorhanden ist. Bei keiner der beiden Präparationsmethoden ist jedoch mit zwei korrespondierenden Oberflächen zu rechnen. Verschiedene Messmethoden wie ARPES und STM waren an einer Kristallpräparation nicht möglich, weshalb auch hier Messungen an unterschiedlichen Präparationen durchgeführt werden mussten. Durch die Flüchtigkeit des Halogens sowie mehrerer möglicher Kristallphasen [27] sind unterschiedliche Präparationen eines Kristalls nicht uneingeschränkt miteinander vergleichbar.

Für eine zuverlässige Identifikation aller Eigenschaften der Halbleiterfamilie wären Vergleiche von Real- und Reziprokraummessungen an einer Oberflächenpräparation erforderlich. Eine qualitative Aussage über die Eigenschaften der beiden verschiedenen Terminierungen des inversionsasymmetrischen Systems wäre dann gewährleistet, wenn beide Oberflächen einer Probe aus einer Präparation stammten. Die Anforderungen wären demnach; methodenübergreifende Messungen an beiden Oberflächen einer *in-situ* gespaltenen Probe. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein kombinierter UHV-Kammervereinigt geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen, der diese Anforderungen erfüllt. Das System wird im nächsten Kapitel ausführlich erläutert.

5 Messmethoden und Kalibrierung

Für die Kalibrierung der Messsysteme wurde eine Au(111)-Oberfläche verwendet, da diese ganz spezielle strukturelle und elektronische Eigenschaften besitzt. Die Stufenkanten haben die charakteristische Höhe einer atomaren Lage Gold. Zudem wird die Oberfläche von der Herringbone-Rekonstruktion bedeckt, einer kleinen Korrugation, die lokal unterschiedliche Zustandsdichten aufweist. Au(111) zeigt einen Oberflächenzustand, der bei genauerer Betrachtung Rashba-aufgespalten ist. Die Probe ist chemisch inert und kann daher über längere Zeiträume gemessen werden, ohne ihre Eigenschaften zu verändern.

5.1 LEED und SPA-LEED

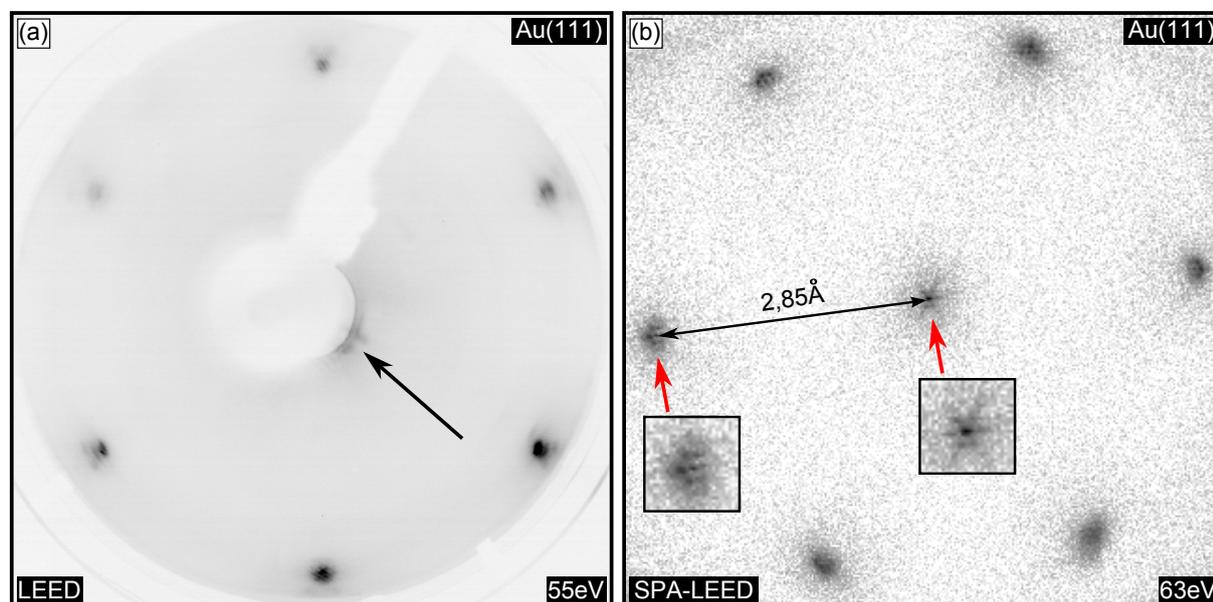


Abbildung 11: Vergleich von konventionellem LEED und SPA-LEED an einer Au(111)-Oberfläche. (a) LEED-Aufnahme bei 55 eV Elektronenenergie, der Beugungsreflex 0. Ordnung wird von der Elektronenkanone überdeckt (schwarzer Pfeil). (b) Die gleiche Oberfläche im SPA-LEED bei 63 eV Elektronenenergie, im Zentrum ist der Beugungsreflex 0. Ordnung erkennbar. Das sternförmige Muster wird durch die für diese Oberfläche typische Herringbone-Rekonstruktion verursacht. Durch die vergleichsweise hohe Ortsauflösung gegenüber dem LEED (siehe Vergrößerungen / rote Pfeile) kann die Oberflächeneinheit zelle auf $(2,85 \pm 0,05 \text{ \AA})$ bestimmt werden.

Die Abkürzung LEED steht für Low-Energy-Electron-Diffraction, also eine niederenergetische Elektronenbeugung. Grundvoraussetzung ist die Interferenz von Wellen, wobei eine Welle an einer periodischen Anordnung von Objekten der gleichen Größenordnung gebeugt wird [55]. Bei Einkristallen sind Atome in Abständen von etwa 1 \AA diese periodischen Objekte, weshalb sich auch die Wellenlänge λ der Elektronen in derselben Größenordnung befinden muss:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}} \quad (10)$$

mit h dem Planckschen Wirkungsquantum und m_e der Elektronenmasse ist dies bei einer kinetischen Energie E_{kin} von etwa 100 eV der Fall.

Beim LEED setzt ein Wolframfilament Elektronen mittels Glühemission frei. Diese Elektronen werden durch ein elektrisches Feld auf die Probenoberfläche beschleunigt, dort interferiert der Elektronenstrahl an den Gitterebenen und wird zurückgeworfen. Die reflektierten Elektronen treffen auf einen lumineszierenden Schirm und das Beugungsmuster wird erkennbar. Die LEED-Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche ist in Abbildung 11(a) gezeigt, man erkennt die sechs Beugungsreflexe, die für diese Oberfläche charakteristisch sind [56]. Eine Symmetrie wird als sechszählig bezeichnet, wenn das Bild um $360^\circ/6$ rotiert werden kann, ohne dass sich dadurch dessen Darstellung ändert und als dreizählig, wenn eine Drehung von $360^\circ/3$ erfolgen muss [57]. Der Beugungsreflex 0. Ordnung wird hier von der Elektronenkanone überdeckt (schwarzer Pfeil).

Beim SPA-LEED werden die Elektronen durch ein LaB₆ Filament emittiert und der erzeugte Elektronenstrahl ebenfalls durch eine Spannung beschleunigt. Der Strahl wird jedoch durch Oktopolplatten gerastert über die Probenoberfläche geführt [58]. Die reflektierten Elektronen werden anschließend über ein Channeltron aufgenommen und digitalisiert. Beim SPA-LEED findet kein Schattenwurf durch eine Elektronenkanone statt, wie es beim LEED der Fall ist. Die Kohärenzlänge des Elektronenstrahls beim SPA-LEED ist wesentlich größer als beim traditionellen LEED (etwa Faktor 1000), was für die Spot-Profil-Analyse wichtig ist, die jedoch in dieser Doktorarbeit nicht verwendet wurde. Abbildung 11(b) zeigt eine SPA-LEED-Messung der Au(111)-Oberfläche, aufgenommen bei 63 eV Elektronenenergie. Um den Beugungsreflexe 0. Ordnung (Mitte) ist ein sternförmig verlaufendes Muster erkennbar, das typisch für die Herringbone-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche ist [59].

Die Auswertung der Oberflächeneinheitenzellen erfolgte mit dem Programm SpotPlotter von Patrick Bayersdorfer [60]. Das LEED-Bild wird in das Programm geladen, bekannt sein muss die Symmetrie der Oberfläche, Strahlenergie und Größe des Bildausschnitts. Mit diesen Parametern wird ein Beugungsmuster erstellt und über die Messung gelegt, stimmen die Positionen der Reflexe überein, kann der Wert abgelesen werden. Abbildung 11(b) wurde bei 63 eV Strahlenergie und einem Bildausschnitt von 100 V aufgenommen, die Symmetrie der Au(111)-Oberfläche ist eine p3m1, das ergibt eine Oberflächeneinheit zelle von $(2,85 \pm 0,05) \text{ \AA}$ – in guter Übereinstimmung mit der Literatur [59].

SPA-LEED wurde als hochauflösendes LEED verwendet, um kleinste Unterschiede zwischen den BiTeX-Oberflächen abbilden zu können. Die Ortsauflösung beim SPA-LEED ist im Vergleich zum LEED deutlich höher, aufgrund der schwierigen Probenpositionierung und der hohen Integrationszeit ist die Messung jedoch zeitaufwändig. Der Fehler der Messung spiegelt sich direkt in der Breite der Beugungsreflexe wieder und kann daher leicht abgeschätzt werden. Mit dem LEED wurden hauptsächlich Probenpräparationen überprüft. Die Beugungsreflexe sind vergleichsweise breit und der Abstand zwischen Probenoberfläche und LEED-Schirm kann nur schwer abgeschätzt werden, was zu einer hohen Ungenauigkeit in der Bestimmung der Größe des Bildausschnitts führt.

5.2 XPS, ARPES und Austrittsarbeiten

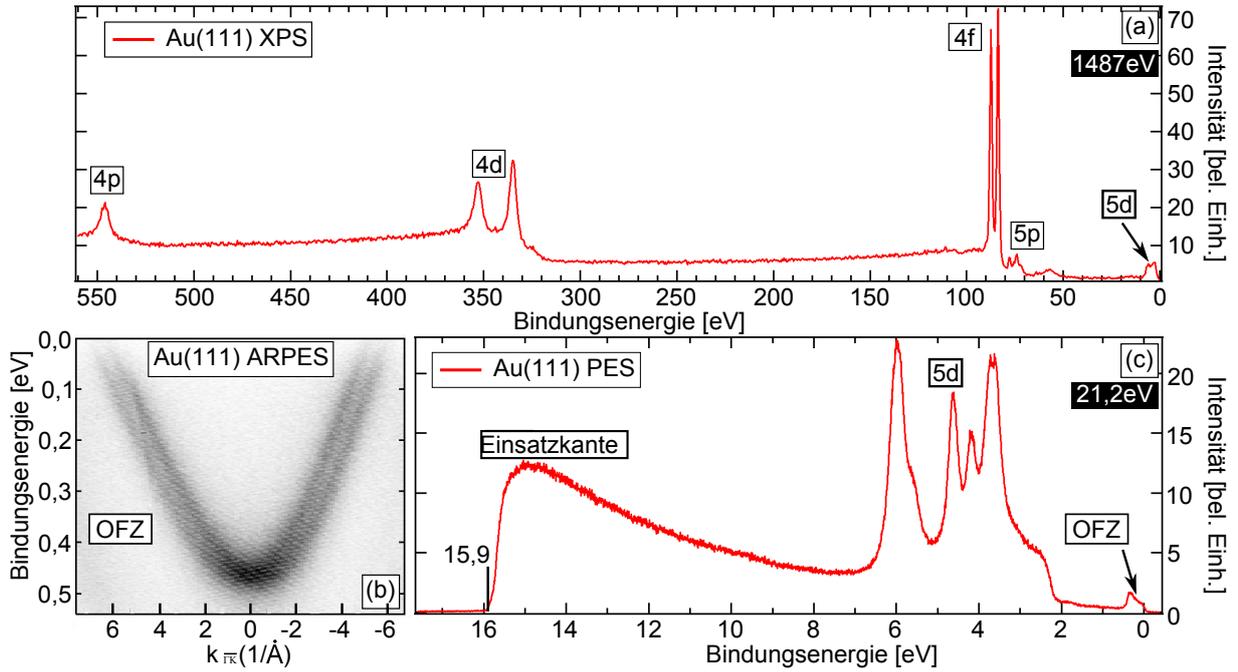


Abbildung 12: Photoelektronenspektroskopie an Au(111): XPS, ARPES und PES zur Bestimmung der Austrittsarbeit. (a) Die XPS-Messung an einer Au(111)-Oberfläche zeigt lediglich die elementspezifischen Intensitäten der Rumpfniveaus, es sind keine anderen Elemente festzustellen. (b) ARPES-Messung derselben Probe. Zu sehen ist der Rashba aufgespaltene Oberflächenzustand (OFZ) mit Scheitelpunkt bei etwa 0,5 eV Bindungsenergie. (c) Für die Bestimmung der Austrittsarbeit wird die Probe auf 9 V Potenzial gelegt und der Valenzbandbereich gemessen. Anschließend wird das Spektrum entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ winkelintegriert. Die Austrittsarbeit des Materials (5,3 eV) ergibt sich durch die Anregungsenergie (21,2 eV) abzüglich der Position der Einsatzkante (15,9 eV). In (c) erkennt man zudem die 5d-Bänder aus (a) und den Oberflächenzustand aus (b).

Bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) unterscheidet man zwischen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), bei der Elektronen der Rumpfniveaus untersucht werden und der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARPES) für Elektronen des Valenzbereiches. Der zu Grunde liegende Effekt ist der äußere Photoeffekt [61–63]:

$$E_{kin} = E_{h\nu} - E_B - \Phi \quad (11)$$

Wird ein Photon der Energie $h\nu$ auf einen Festkörper eingestrahlt, löst es dort ein Elektron mit einer charakteristischen Bindungsenergie E_B heraus. Unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit des Analysators Φ , kann die kinetische Energie E_{kin} Rückschlüsse auf chemische oder elektronische Eigenschaften des Festkörpers liefern [64].

Abbildung 12(a) zeigt die XPS-Messung einer Au(111)-Oberfläche. Die Energieachse wurde von E_{kin} auf Bindungsenergie reskaliert, die Fermienergie (E_F) befindet sich bei 0 eV. Aus der Intensität und elementspezifischen Energieposition – wie hier des Au 4p-, 4d-, 4f- und 5p-Signals – kann die Zusammensetzung und Reinheit der Probe bestimmt

werden. Kommt es zu Stoffgemischen, können anhand der Signalpositionen zusätzlich chemische Verbindungen nachgewiesen werden, die Signalhöhe lässt Rückschlüsse auf die Stöchiometrie zu. Bei XPS wurde eine nicht-monochromatisierte Röntgenquelle (Al $K\alpha = 1487\text{ eV}$ / Specs XR 50) verwendet, die dadurch entstehenden Satelliten können jedoch anschließend korrigiert werden [65]. Die energetische Breite dieser Röntgenquelle beträgt etwa $0,7\text{ eV}$. Bei geeigneten Analysatoreinstellungen (verwendet wurde ein VG Scienta R3000) sind jedoch Signalpositionen bis etwa $0,1\text{ eV}$ unterscheidbar.

Die Heliumlampe für die ARPES-Aufnahmen war ebenfalls nicht-monochromatisiert (He $I\alpha = 21,2\text{ eV}$ / Gasentladungslampe Hersteller unbekannt), die Energieauflösung beträgt etwa 25 meV . Die Anregungsenergie ist im Vergleich zu XPS deutlich geringer, wodurch die Messmethode oberflächensensitiver wird [64]. Zusätzlich zur Energie des Photoelektrons wird beim ARPES der Winkel gemessen, unter dem dieses die Probe verlässt. Diese Bestimmung der Energie-Impuls-Beziehung des Elektrons im Festkörper lässt Rückschlüsse auf die Bandstruktur zu. Abbildung 12(b) zeigt eine solche Messung, bei der der Oberflächenzustand einer Au(111)-Probe aufgenommen wurde. Zu erkennen ist die freie Elektronenparabel mit Scheitelpunkt bei $0,5\text{ eV}$, in guter Übereinstimmung mit der Literatur [44]. Die ursprüngliche Winkelabhängigkeit der x -Achse lässt sich wie folgt umrechnen [64]:

$$|\vec{k}_{\parallel}| = \sin\Theta \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar^2} \quad (12)$$

mit Θ dem Emissionswinkel, der Elektronenmasse m_e , der kinetischen Energie des Photoelektrons E_{kin} und \hbar dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum. Durch den Übergang der Probenoberfläche zum Vakuum ist das System in senkrechter Richtung translationsvariant, der Impulsanteil k_{\perp} wird daher nicht gemessen. Der Impulsanteil parallel zur Oberfläche (k_{\parallel}) bleibt jedoch erhalten und gilt als exemplarisch für die Eigenschaften der Probe [64]. Mit ARPES können elektronische Eigenschaften des Valenzbereiches analysieren und die Bandstruktur abgebildet werden. Bei ausreichend guter Impulsauflösung ist die Rashba-Aufspaltung der Au(111)-Oberfläche [12] erkennbar, wie es in Abbildung 12(b) zu sehen ist.

Wird die Probenaufnahme isoliert und eine Spannung zwischen der Aufnahme und der Analysatoreintrittslinse angelegt, kann die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden. Eine Batterie ist gut geeignet, da zum Beispiel am Stromnetz betriebene Spannungsquellen externen Störungen wie Netzschwankungen unterliegen können. ARPES wird über einen größeren Energiebereich gemessen, der sowohl E_F als auch die Einsatzkante der Sekundärelektronen abdeckt. Diese Einsatzkante repräsentiert die Mindestenergie, die aufgebracht werden muss, dass ein Elektron noch den Festkörper verlassen kann [66]. Anschließend wird der ARPES-Datensatz entlang $\overline{\Gamma K}$ winkelintegriert, was in Abbildung 12(c) zu sehen ist. E_F befindet sich wieder bei 0 eV Bindungsenergie, somit entspricht die Austrittsarbeit der Anregungsenergie ($21,2\text{ eV}$) abzüglich der Energieposition der Einsatzkante ($15,9\text{ eV}$). Für diese Au(111)-Probe ergibt sich eine Austrittsarbeit von $5,3\text{ eV}$, in Übereinstimmung mit der Literatur [66].

5.3 STM, STS, dI/dV-Mapping und Defektidentifizierung

Scanning Tunneling Microscopy

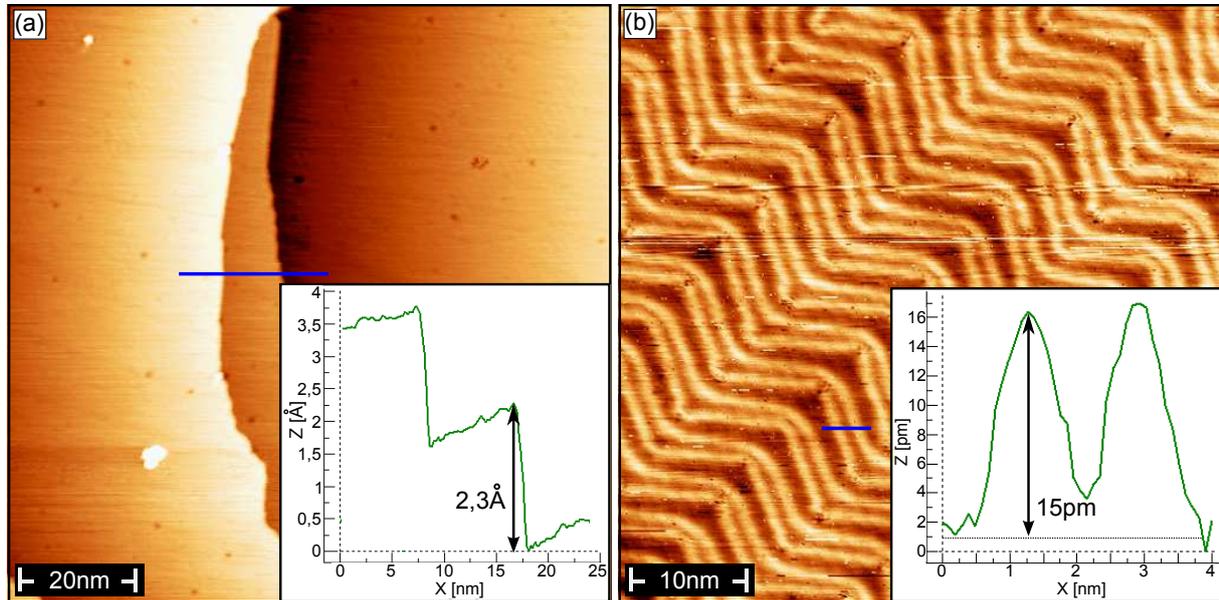


Abbildung 13: STM-Aufnahmen einer Au(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Höhenprofile entsprechen dem Oberflächenverlauf entlang der blauen Linien. (a) 100 nm × 100 nm Bildausschnitt bei -0,3 V Tunnelspannung und 1 nA Tunnelstrom. Die Stufenkanten sind etwa 2,3 Å hoch. Messartefakte, wie zum Beispiel ein durch eine Doppelspitze verursachter Schattenwurf, sind nicht vorhanden. (b) 50 nm × 50 nm Messung bei -0,3 V und 0,3 nA. Die Herringbone-Rekonstruktion, die bereits im SPA-LEED in Abbildung 11(b) gezeigt wurde, ist hier im Realraum deutlich erkennbar. Die Korrugation beträgt etwa 15 pm, es sind nur wenig horizontal verlaufende Linien vorhanden, die durch Instabilitäten des Versuchsaufbaus zu Stande kommen können.

Die Rastertunnelmikroskopie (STM = Scanning Tunelling Microscopy) ist ein Verfahren, bei dem der Tunneleffekt genutzt wird, um die Zustandsdichte einer leitenden Oberfläche abzubilden [67]. Die Ortsinformation wird über den Tunnelstrom I ermittelt [68, 69]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{S,P} [f(E_S)(1 - f(E_P + eU)) - f(E_P + eU)(1 - f(E_S))] \cdot |M_{SP}|^2 \delta(E_S - E_P) \quad (13)$$

mit $f(E)$ der Fermiverteilung, der Elementarladung e , der Tunnelspannung U , dem Matrixübergangselement M und den Indizes S für Spitze und P für Probe. Ein Elektron tunnelt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch eine endliche Barriere. Beim STM ist die Barriere das nichtleitende Vakuum zwischen leitfähiger Probe und metallischer Spitze. Die Spitze wird durch Piezoaktoren im Subnanometer-Bereich kontaktlos über die Probe gerastert. Dabei wird eine Tunnelspannung U angelegt und der Tunnelstrom I gemessen. Alle in dieser Dissertation gezeigten Aufnahmen wurden im Constant-Current-Mode aufgenommen, das heißt, dass der Spitzenabstand über eine Regelschleife so nachjustiert

wird, dass sich ein konstanter Tunnelstrom einstellt. Die dabei auftretenden Abstandsänderungen werden aufgezeichnet.

Abbildung 13(a) zeigt eine $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ VT-STM [70] Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche, gemessen bei $U = -0,3\text{ V}$ und $I = 1\text{ nA}$. Zu sehen sind neben einigen dunklen punktförmigen Defekten vor allem die Stufenkanten, die mit circa $2,3\text{ \AA}$ der Höhe einer Monolage Gold entsprechen [71]. Der Kontrast vom höchsten Punkt (hell) zum niedrigsten Punkt (dunkel) beträgt etwa 4 \AA , was unter Berücksichtigung der Verkippung der Probe zwei atomaren Lagen entspricht. Die Stufenkanten sind deutlich abgebildet und werfen keinen Schatten, die Spitze ist daher scharf und kann für weitere Messungen verwendet werden.

Abbildung 13(b) zeigt eine $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ Vergrößerung der Oberfläche, aufgenommen bei $-0,3\text{ V}$ und $0,3\text{ nA}$. Der Kontrastbereich vom niedrigsten zum höchsten Punkt wurde auf 25 pm verringert, wodurch die Herringbone-Rekonstruktion sichtbar wird [71]. Die Korrugation der Struktur beträgt etwa 15 pm , die Rekonstruktion ist deutlich erkennbar, die Auflösung der Anlage ist für weitere Experimente gut geeignet. Es sind nur wenige horizontal verlaufende Linien zu sehen, was für eine ausreichend gute Stabilität des Versuchsaufbaus spricht. Diese können beispielsweise durch Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe oder durch Vibrationen entstehen.

Ausgewertet wurden die Messungen mit der Software WSxM [72]. Hierfür wurde ein linearer Untergrund abgezogen um die Verkippung der Probe relativ zur Spitze herausrechnen zu können und anschließend der Kontrast angepasst. Bei dI/dV -Maps wurde lediglich der Kontrast angepasst, da in diesen Karten keine Höheninformationen enthalten sind.

Scanning Tunneling Spectroscopy

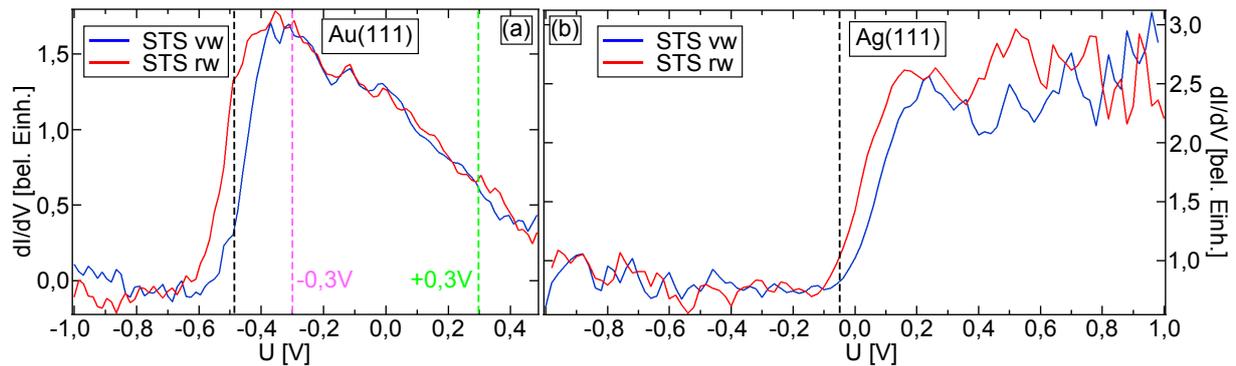


Abbildung 14: Raumtemperatur STS-Messung einer Au(111)- und Ag(111)-Oberfläche. Die schwarzen gestrichelten Linien markieren die Bandeinsatzkanten der jeweiligen Oberflächenzustände im ARPES aus Abbildung 1(e) beziehungsweise 12(b). Die blaue Linie ist die Vorwärtsmessung von negativer zu positiver Spannung (STs vw), die rote Linie die anschließende Rückwärtsmessung von positiver zu negativer Spannung (STs rw). Geringe Abweichungen zwischen STs vw und rw können unter anderem durch Drift entstehen. (a) STS der Au(111)-Oberfläche von -1,0 bis 0,5 V. Die Einsatzkante stimmt gut mit der Position des Oberflächenzustands überein, die Leitfähigkeit der Spitze ist metallisch. Die Probe zeigt bei -0,3 V (lila) eine höhere Zustandsdichte als bei 0,3 V (grün), was im nächsten Kapitel näher untersucht wird. (b) STS der Ag(111)-Probe. Im Vergleich zu (a) befindet sich der Anstieg in dI/dV bei einer anderen Spannung, auch hier wieder in guter Übereinstimmung mit der Bandeinsatzkante, die zuvor in ARPES aufgenommen wurde.

STs (Scanning Tunneling Spectroscopy) ist eine Methode, um die Zustandsdichte (Density Of States; DOS) einer Probe im STM bestimmen zu können [73]. Dazu wird die Spitze über der Probe in Position gebracht, die Regelschleife, welche den Tunnelstrom konstant hält, abgeschaltet, die Spannung variiert und der dabei resultierende Tunnelstrom aufgezeichnet. Meist wird zusätzlich ein Lock-In-Verstärker verwendet, der eine modulierte Spannung anlegt, den Strom misst und die Ableitung dI/dV bildet, was ein besseres Signal-zu-Rausch (SNR) Verhältnis ergibt [74].

Abbildung 14(a) zeigt die STs-Messung einer Au(111)-Oberfläche mit einem Messbereich von -1,0 V bis 0,5 V und der Ableitung des Tunnelstroms dI/dV . Die blaue Linie (STs vw) ist die gemessene Zustandsänderung von -1,0 V bis 0,5 V, also in "vorwärts-Richtung". Die rote Linie (STs rw) zeigt die "rückwärts-Richtung", also die direkte Anschlussmessung von 0,5 V bis -1,0 V. Beide Kurven werden in einem Messzyklus aufgenommen, da die Änderung der Zustandsdichte nicht von der Richtung der Messung abhängt, ist die Deckungsgleichheit ein Maß für die Stabilität des Experiments. Die Diskrepanz beider Linien wird hauptsächlich von Drifts verursacht, denen das System unterliegt und die nicht kompensiert werden können, während die Regelschleife inaktiv ist. Ist während der STs-Messung die Position von Spitze und Probe nicht konstant, würde zum Beispiel thermischer Drift – der den Abstand zwischen Spitze und Probe verringert – zu einer Zunahme der Zustandsdichte führen (Gleichung 13). Da die Spektren in Abbildung 14 jedoch eine

systematische Verschiebung der Energieposition zeigen, kann auch eine Abweichung in der Kompensationseinstellung des äußeren Verstärkers vorliegen [70].

Die Bandeinsatzkante verursacht eine Änderung in der Zustandsdichte und ist im STS durch einen Anstieg in dI/dV erkennbar [75]. In der Abbildung ist ein Anstieg der Zustandsdichte bei circa -0.5 eV zu sehen. Die schwarze gestrichelte Linie zeigt die Bandeinsatzkante der ARPES-Messung der gleichen Probe aus Abbildung 12(b), die Energiepositionen der beiden Messmethoden stimmen gut überein. Das Experiment zeigt, dass der Vergleich von ARPES- und STS-Messungen legitim ist, es konnten keine Energieoffsets festgestellt werden.

Abbildung 14(b) zeigt eine STS-Messung an einer Ag(111)-Oberfläche. Der Messbereich wurde von -1 V auf 1 V erweitert, ebenfalls zeigt die Vorwärts- und Rückwärtsmessung nur eine geringfügige Abweichung. Die Einsatzkante des Oberflächenzustands stimmt etwa mit der Bandeinsatzkante des Ag(111)-Oberflächenzustands (schwarze gestrichelte Linie) von Abbildung 1(e) überein. Die Energiepositionen der Oberflächenzustände der Ag(111)- und Au(111)-Probe sind demnach in ARPES und STM identisch. Hierdurch steht die Möglichkeit zur Verfügung, die elektronische Eigenschaften einer Oberfläche in einer integrierenden und einer lokal auflösenden Messmethode miteinander vergleichen zu können.

Mit STS bei Raumtemperatur wurde die Leitfähigkeit der Spitze überprüft. Ausschlaggebend ist das für dI/dV -Mapping bei variabler Tunnelspannung, wodurch der Verlauf von Zustandsdichten abgebildet wird. Befinden sich zum Beispiel halbleitende Oxide an der Spitze, entspricht die Messung nicht der Zustandsdichte der Probe, da die Leitfähigkeit der Spitze dann von der angelegten Spannung abhängt. Durch die Messungen und den Vergleich mit ARPES kann gezeigt werden, dass die elektronischen Eigenschaften einer Probe in beiden Messmethoden identische Charakteristika aufweisen und zuverlässig identifiziert werden können.

dI/dV-Mapping

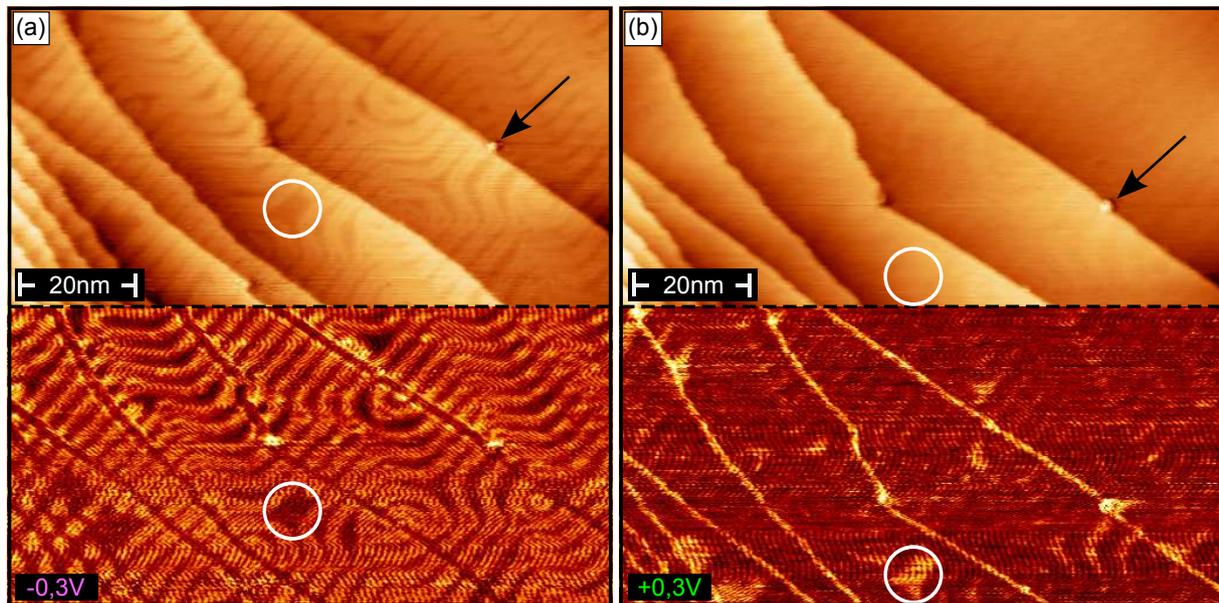


Abbildung 15: STM-Messungen (obere Bildhälfte) mit zugehörigen dI/dV-Maps (untere Bildhälfte) einer Au(111)-Oberfläche. (a) Aufnahme bei -0,3 V und 1 nA. In der STM-Messung ist deutlich die Herringbone-Rekonstruktion erkennbar. (b) Gleiche Oberfläche (schwarzer Pfeil) unter identischen Messbedingungen, jedoch bei 0,3 V Tunnelspannung. Die Rekonstruktion ist kaum noch erkennbar. In Abbildung 14(a) ist gezeigt (lila und grüne Linie), dass die Zustandsdichten von Au(111) bei diesen Energien verschieden sind. Die Kontraste der beiden dI/dV-Maps verhalten sich gegensätzlich (weiße Kreise): Bei (a) ist die Zustandsdichte an der Position der Rekonstruktion hoch, während sie bei (b) dazwischen liegt. Da es sich bei STM um eine Kombination aus Höhenprofil und Zustandsdichte handelt, ist die Herringbone-Rekonstruktion in der STM-Messung von (a) deutlich erkennbar, während sie in (b) nahezu verschwindet.

Eine Erweiterung zum STM stellt das dI/dV-Mapping dar, da dies parallel zur eigentlichen Messung durchgeführt werden kann. Es wird wiederum die Regelschleife deaktiviert, die Tunnelspannung variiert und die Änderung des Tunnelstroms detektiert. Die Bezeichnung "Map" (Karte) resultiert daraus, dass die lokale Zustandsdichte (LDOS) zusammen mit einem topographischen STM-Bild aufgenommen wird. Der Lock-In-Verstärker legt eine modulierte Spannung auf die Spitze (± 25 meV), detektiert den Tunnelstrom und bildet die Ableitung. Wird also zum Beispiel eine Probenoberfläche bei -0.3 V gemessen, zeigt die zugehörige dI/dV-Map die Änderung der Zustandsdichte zwischen -0,275 V und -0,325 V.

Abbildung 15(a) zeigt die Messung an einer Au(111)-Probe bei -0,3 V und 1 nA. Die obere Bildhälfte ist die STM-Messung, welche der Topographie der Oberfläche entspricht, die untere Bildhälfte die zugehörige dI/dV-Map. Zwischen jedem aufgenommenen dI/dV Messpunkt wird der Tunnelstrom auf den Sollwert eingestellt, anschließend die Regelschleife abgeschaltet, die Spannung variiert und die Ableitung des Tunnelstroms aufgezeichnet. Daher befinden sich in der dI/dV-Map nur Informationen über die lokale Zustandsdichte, während es sich bei einer STM-Messung um eine Kombination aus Hö-

henprofil und Zustandsdichte handelt.

Die gleiche Oberfläche wurde anschließend noch einmal aufgenommen (zu sehen an dem Defekt / schwarzer Pfeil), diesmal jedoch bei einer positiven Tunnelspannung von 0,3 V. Wie in Abbildung 14(a) (gestrichelte Linien; lila / grün) zu sehen ist, sind die Zustandsdichten von Au(111) bei den beiden hier verwendeten Spannungen unterschiedlich. Das Resultat ist in Abbildung 15(b) zu sehen. In dieser STM-Messung ist die Herringbone-Rekonstruktion weniger deutlich erkennbar. Die Ursache findet sich in der dazugehörigen dI/dV -Map. Die Messung zeigt eine schwächer ausgeprägte elektronische Struktur der Rekonstruktion. Beim direkten Vergleich von Abbildung 15(a) und (b) fällt auf, dass Regionen, die bei -0,3 V dunkel erscheinen, bei 0,3 V Tunnelspannung hell sind (weiße Kreise). Während der resultierende Kontrast in der STM-Messung bei Abbildung 15(a) noch zu erkennen ist, ist er bei Abbildung 15(b) nahezu verschwunden. Die Darstellung der Oberfläche hängt somit stark von der Wahl der Messparameter über die Zustandsdichte des zu untersuchten Systems ab.

STS-Messungen sind generell aufschlussreich, um die Zustandsdichte einer Probe lokal über einen großen Energiebereich bestimmen zu können, jedoch muss das System hierfür äußerst stabil sein. Thermischer Drift könnte die Messung verfälschen, da zum Beispiel eine Erhöhung der Zustandsdichte gemessen wird, wenn sich die Spitze während der Messung auf die Probe zubewegt. Zudem können sich, speziell bei Raumtemperaturmessungen, Partikel von der Oberfläche lösen und an der Spitze haften bleiben, was deren Leitfähigkeit verändert. Die Spitze muss anschließend auf einer metallischen Oberfläche neu gereinigt und überprüft werden. Dies ist zum einen sehr zeitaufwändig, zum anderen geht die zuvor gemessene Position auf der Probe verloren.

dI/dV -Messungen leiden aufgrund der wesentlich geringeren Zeit, in der die Regelschleife deaktiviert wird (Millisekunden statt Sekunden), deutlich weniger unter Drift, weshalb die Spitze auch seltener Fremdpartikel von der Probe aufnimmt. Die Energievariation ist jedoch kleiner (Millivolt statt Volt) was nur einen sehr kleinen Ausschnitt der Zustandsdichte zeigt. Der Vorteil hierbei ist, dass man zusätzlich zur Topographie der Probenoberfläche die lokale Zustandsdichte aufnehmen und anschließend zuordnen kann. Das SNR beider Messungen lässt sich durch einen Lock-In-Verstärker verbessern. Bei dem verwendeten Omicron VT-STM [70] konnte STS auch ohne Lock-In gemessen werden, jedoch mit deutlich schlechten Resultaten. Eine dI/dV -Map war jedoch ohne den Verstärker nicht möglich, da die kleinen Modulationen und die niedrigen Schaltzeiten nicht angesteuert werden konnten.

Um bei Raumtemperatur (RT) Zustandsdichten über einen größeren Bereich aufnehmen zu können, wurden dI/dV -Maps erstellt, während der Energiebereich der Messung in -0,05 V Schritten kontinuierlich verringert wurde [39]. Somit erhält man eine dI/dV -Map mit vertikalem Energieverlauf. Diese kann anschließend der Bandstruktur einer ARPES-Messung zugeordnet werden und erlaubt eine lokale Zuordnung der DOS, wie später in Abbildung 26 zu sehen ist. Zusätzlich können die Energiebereiche zu einem Linienprofil zusammengefasst werden, was ebenfalls später in Abbildung 38 gezeigt wird. Die Bandensatzkanten von dI/dV und ARPES stimmen gut überein, wodurch das dI/dV -Mapping mit veränderten Tunnelspannungen zu einer zuverlässigen Alternative zu RT-STS wird.

Defektidentifizierung

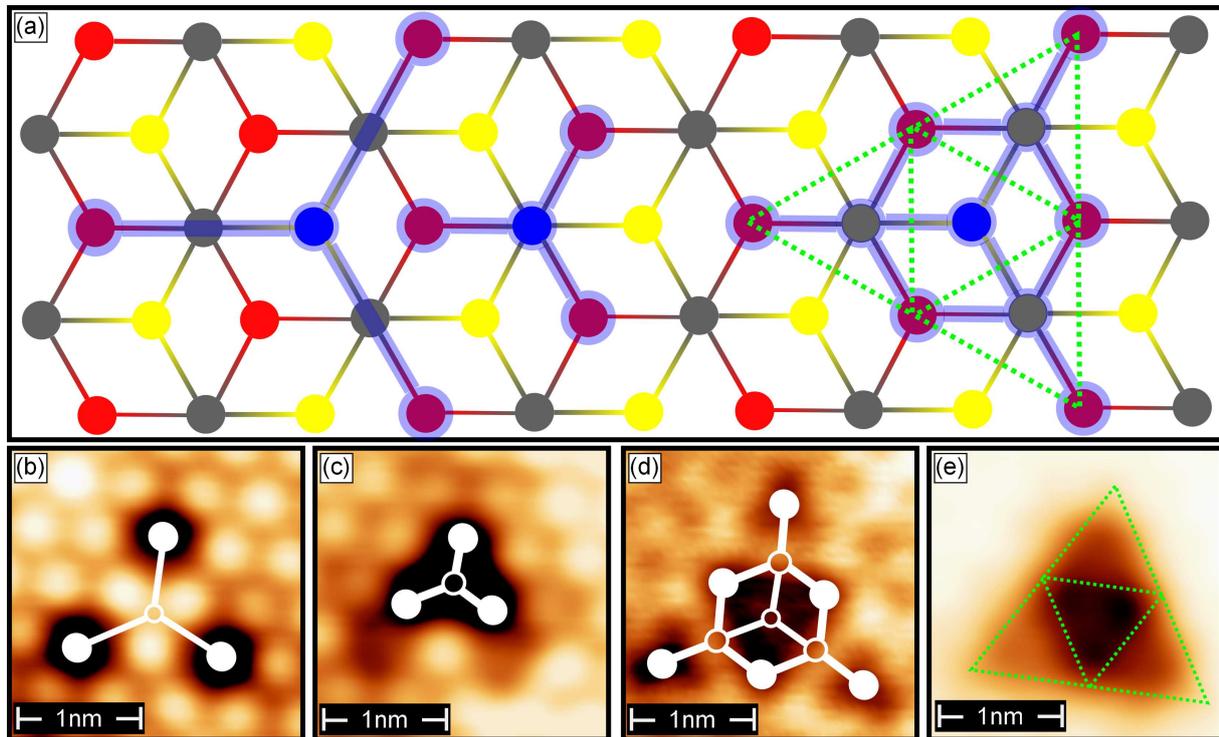


Abbildung 16: Defektabbildung im STM. (a) Schematische Darstellung einer BiTeX(0001)-Oberfläche mit Te (rot / 1. Lage), Bi (grau / 2. Lage) und dem Halogen (gelb / 3. Lage). Abhängig von der Tunnelspannung, Lage und Art des Defekts, erscheint dieser auf der Oberfläche unterschiedlich. (b) Ein Defekt in der dritten Lage führt auf der Oberfläche zu drei dunklen Te-Atomen in einem charakteristischen Abstand zueinander. In dem Schema handelt es sich um den linken Defekt, der sich linear über die Bi-Atome der zweiten Lage ausbreitet. (c) Befindet sich der Defekt in der zweiten Lage, erscheinen auf der Oberfläche wieder drei Te-Atome dunkel, jedoch befinden sich diese direkt nebeneinander. In (a) ist es der mittlere Defekt. Da die Größe der Defekte (d) und (e) ähnlich dem Defekt (b) sind, handelt es sich ebenfalls um Defekte in der dritten Lage. Neben einer Fehlstelle (fehlendes Atom) können in einem System aus drei Elementen zusätzlich zwei verschiedenen Substitutionen (zum Beispiel Bi oder Te in X) auftreten. Wie in Abbildung 15 gezeigt, ist die Oberflächendarstellung im STM eine Kombination aus Topographie und Zustandsdichte. Verschiedene Defekte in der selben Lage erscheinen aufgrund ihrer elektronischen Nichtäquivalenz unterschiedlich auf der Oberfläche.

Im STM können neben der Oberflächenbeschaffenheit und lokaler Zustandsdichte durch Defektanalysen Informationen über ein System erhalten werden. Abbildung 16 zeigt wie sich Fehler auf der Oberfläche abbilden, in welcher Lage sich dieser befindet und um was für einen Defekt (Fehlstelle oder Substitutionen) es sich handeln kann [76]. Abbildung 16(a) ist die schematische Darstellung einer BiTeX(0001)-Oberfläche mit der 1. Lage Tellur (rot), der 2. Lage Bismut (grau) und der 3. Lage dem Halogen (gelb).

Abbildung 16(b) illustriert einen Defekt in der 3. Lage. Hier erscheinen auf der Oberfläche drei Te-Atome dunkel, die nicht direkt nebeneinander liegen. Die Ausdehnung eines

Defekts ist charakteristisch für die Lage, in der sich dieser befindet. Je tiefer ein Defekt liegt, desto größer erscheint er auf der Oberfläche [76]. In Abbildung 16(a) ist das der linke Defekt. Er wechselwirkt in gerader Linie über die nächsten Nachbarn der zweiten Lage und diese wiederum mit den nächsten Nachbarn in der Oberfläche.

Abbildung 16(c) verdeutlicht, wie ein Defekt in der zweiten Lage auf der Oberfläche erscheint. Wiederum sind drei Te-Atome dunkler, jedoch grenzen diese direkt aneinander. In der Skizze handelt es sich um den mittleren Defekt, ein Bi-Atom in der zweiten Lage beeinflusst direkt die drei nächsten Nachbarn.

Der Defekt in Abbildung 16(d) ist von seiner Ausdehnung auf der Oberfläche ähnlich dem Defekt in Abbildung 16(b), daher liegt der Ursprung wiederum in der dritten Lage. In der Skizze handelt es sich um den rechten Defekt. In Abbildung 16(e) zeigt die Oberfläche eine zusätzliche Abbildungsmöglichkeit eines Drittlagendefektes. In der schematischen Darstellung ist der Defekt grün nachgezeichnet.

In einem System wie BiTeX mit drei verschiedenen Elementen können theoretisch drei unterschiedliche Fehler in derselben Lage auftreten; eine Fehlstelle (fehlendes Atom) oder eine von zwei möglichen Substitutionen (zum Beispiel ein Bi- oder Te-Atom in der X-Lage). Zwar befinden sich alle Defekte in der gleichen Lage, aufgrund ihrer unterschiedlichen Elektronegativität ist jedoch die Darstellung im STM auf der Oberfläche verschieden [76]. Unter der Annahme, dass sich die Atomradien der drei Elemente wie folgt verhalten: $\text{Bi} > \text{Te} > \text{X}$ und deren Elektronegativität gegenteilig, $\text{Bi} < \text{Te} < \text{X}$, können über die Darstellung des Defekts auf der Oberfläche weitere Rückschlüsse gezogen werden [40]. So könnte eine Fehlstelle leichter durch ein Atom mit gleichem oder kleinerem Durchmesser besetzt werden, was dazu führt, dass unterschiedliche Defekte verschieden häufig auftreten.

Bei negativer Spannung tunneln die Elektronen von besetzten Zuständen der Probe in die Spitze. Hierbei zeigen Defekte mit hoher Elektronegativität einen hellen Kontrast, da ein Übergang wahrscheinlicher ist, wenn sich lokal viele Ladungsträger aufhalten [76]. Bei positiver Spannung werden die Elektronen von der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe getunnelt. Hierbei zeigen Akzeptoren einen niedrigen Kontrast, da die Tunnelwahrscheinlichkeit sinkt, wenn lokal mehr Ladungsträger vorhanden sind.

Das für diese Dissertation verwendete Verfahren wurde etwas modifiziert. Anstatt wie bei Ref. [76] nur von absoluten Kontrastunterschieden auszugehen, wurden hier die Elektronegativitäten zwischen den drei Elementen betrachtet. Am Beispiel der Te-Lage würde das bedeuten, dass eine I-Substitution eine höhere und eine Bi-Substitution eine niedrigere Elektronegativität aufweist da es dementsprechend Ladung aufnimmt beziehungsweise an die Umgebung abgibt. Somit ist es möglich, die relative Kontraständerung zwischen Substitut und Umgebung in die Bewertung des Defektes einfließen zu lassen.

Die in dieser Dissertation gezeigten LT-STM-Messungen wurden am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II der Universität Würzburg an einem separaten Omicron LT-STM [77] durchgeführt. BiTeI wurden mit Hilfe von Lydia El-Kareh gemessen, an den Aufnahmen von BiTeBr und BiTeCl waren Thomas Bathon und Paolo Sessi beteiligt. Da die Probenaufnahme, Spitzen und Ansteuerelektronik identisch sind zum Omicron VT-STM, wird das LT-SMT nicht näher beschrieben, die Aufnahmeparameter sind bei den jeweiligen Messungen angegeben.

5.4 Kammeraufbau

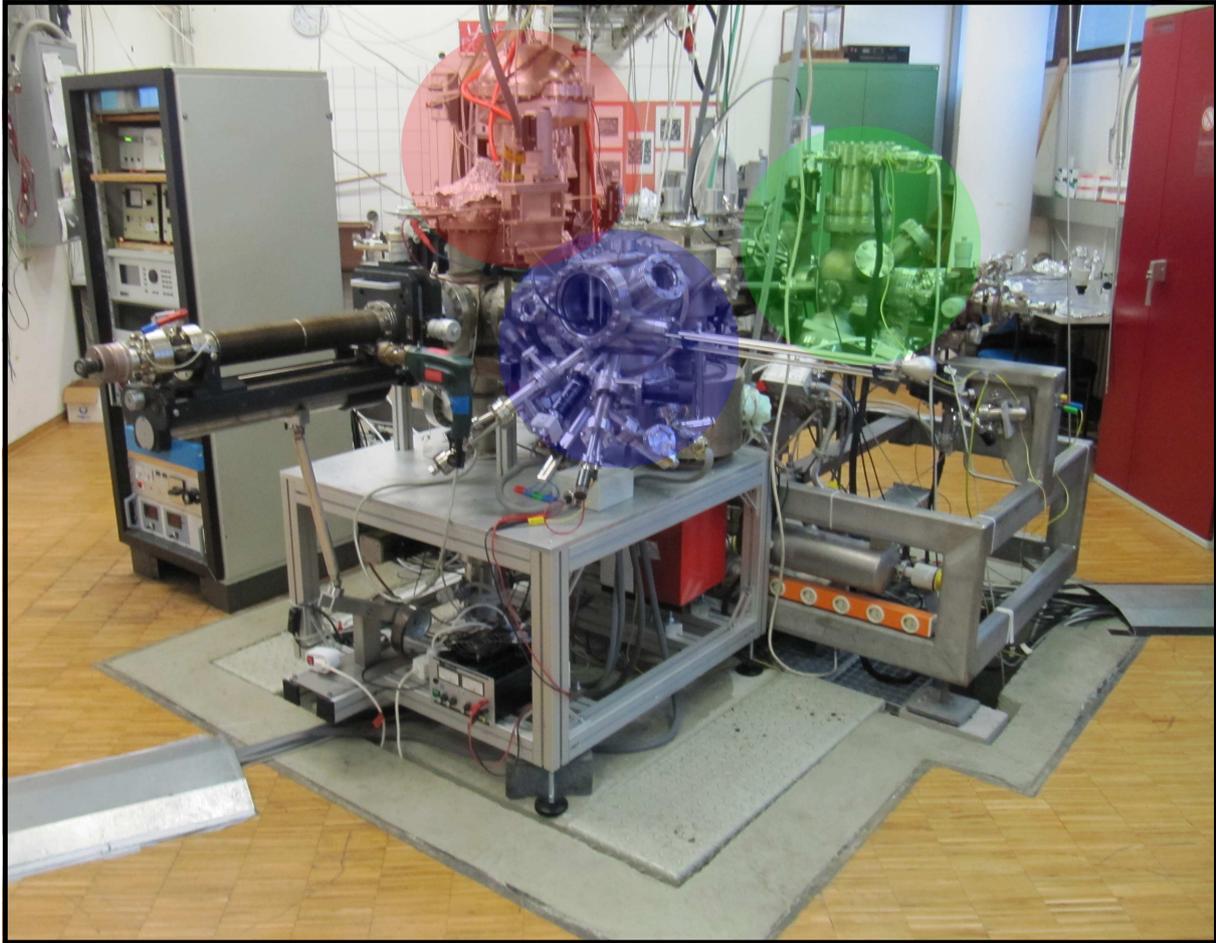


Abbildung 17: Kammerverbund mit STM (blau), SPA-LEED (grün) und dem Elektronenanalysator (rot) für PES. Die einzelnen Messkammern sind mit einem Schleusensystem über die Transferkammer miteinander verbunden. Um Gebäudeschwingungen zu minimieren, sitzt das STM auf einem eigenen Fundament. Zur Verringerung von Vibrationen bei hochauflösenden Messungen können alle rotierenden Pumpen ausgeschaltet werden.

Für die hier untersuchten Halbleitersysteme war die Konstruktion eines Kammerverbunds notwendig, der Messmethoden im Real- und Reziprokraum an einer Probenoberfläche ermöglicht. Besonders gut eignet sich das Kammersystem zur Charakterisierung neuer und unbekannter Proben, bei denen die Änderung struktureller, chemischer und elektronischer Eigenschaften innerhalb verschiedener Präparationen nicht ausgeschlossen werden kann (siehe Kapitel 4). Im Rahmen dieser Promotion wurde mit Hilfe von Holger Wetzstein und anderen Kollegen sowie der wissenschaftlichen Werkstatt von mir ein System geplant, gebaut und in Betrieb genommen, das sowohl Realraummessungen wie AFM, STM, STS und LDOS (via dI/dV -Mapping) als auch Messungen im Reziprokraum wie SPA-LEED, LEED, XPS, ARPES und die Messung der Austrittsarbeit, ermöglicht. Alle Messmethoden können an beiden Seiten einer *in-situ* gespaltenen Probe durchgeführt werden, ein Bruch des Vakuums oder die erneute Präparation der Probe ist nicht nötig.

Schleuse

Die Schleuse dient dazu, die Proben aus der Atmosphäre in das Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) zu transferieren. Hierfür wurde ein kleines Volumen verwendet, das durch ein Ventil von der Transferkammer getrennt ist. Gepumpt wird die Kammer durch eine großzügig ausgelegte Drehschieber- und eine Turbomolekularpumpe (TMP). Die Belüftung erfolgt mittels flüssigem Stickstoff (LN₂), eine eingebaute Halogenlampe (35 W) lässt ein internes Ausheizen zu und sorgt so für ein schnelles Erreichen niedriger Drücke. Die Schleuse kann wahlweise mit einem Elektronenstoßheizer, einem Direktstromheizer einer Probengarage oder einer Präparationsplattform bestückt werden. Die eingebaute Sputterquelle ermöglicht die Probenpräparation mittels Argon-Ion-Sputtern, der Enddruck der Kammer liegt bei etwa 3×10^{-10} mbar. Durch die kleinen Kammermaße, die große Pumpleistung sowie die Möglichkeit mit LN₂ zu belüften und die Kammer von innen auszuheizen, kann ein mittlerer 10^{-10} mbar Druck in weniger als 20 Stunden erreicht werden. Wichtig war dies für die Analyse der Rashba-Halbleitersysteme, da diese aufgrund der komplexen Probenpräparation (siehe Kapitel 5.5) erst nach dem Spaltprozess auf der Präparationsplattform an die Transferkammer übergeben werden konnten.

Transferkammer

Die Transferkammer ist das zentrale Element des Kammerverbunds und verbindet die Schleuse mit der Analyse- und der STM-Präparationskammer sowie dem SPA-LEED. Die Kammer ist ein geschlossenes System, gepumpt durch eine Titan-Sublimationspumpe (TSP) und eine Iongetterpumpe (IG). Diese Pumpen erreichen zwar niedrige Drücke, haben aber eine schwache Pumpleistung, weshalb Wert auf einen möglichst guten Druck in der Schleuse gelegt wurde, um die Transferkammer nicht zu verschmutzen. Der Druck liegt bei circa 1×10^{-11} mbar, weshalb die Transferkammer auch als Probengarage für bis zu sieben Proben verwendet wird.

Analysekammer

Die Analysekammer ermöglicht die chemische und elektronische Analyse mittels PES bei einer Auflösung von circa 25 meV für ARPES / Austrittsarbeiten und 0,1 eV für XPS. Die Kammer besteht aus Mümetall, um den Einfluss externer Magnetfelder möglichst gering zu halten. Ausgestattet ist sie mit einem Halbkugelanalysator (R3000) des Herstellers Scienta, einer Specs Röntgenröhre (XR 50) mit Al- und Mg-K α -Anode sowie einer Helium-Gasentladungslampe (Hersteller unbekannt). Gepumpt wird über zwei voneinander getrennte Systeme aus je einer Drehschieber- und einer TMP. Auf IGs wurde verzichtet, da die Permanentmagnete bei ARPES-Messungen Bildverzerrungen verursachen. Der Manipulator kann mit Helium gekühlt werden, die Probenaufnahme ist für die Messung von Austrittsarbeiten elektrisch isoliert und erreicht eine Temperatur von circa 30 K. Der Enddruck der Kammer liegt bei etwa 1×10^{-10} mbar. An den Manipulator angebracht ist eine Aufnahme für zwei Proben; die zweite Probenposition kann bei temperaturabhängigen Messungen für ein Referenzsystem verwendet werden (um gegebenenfalls Energieverschiebungen feststellen zu können).

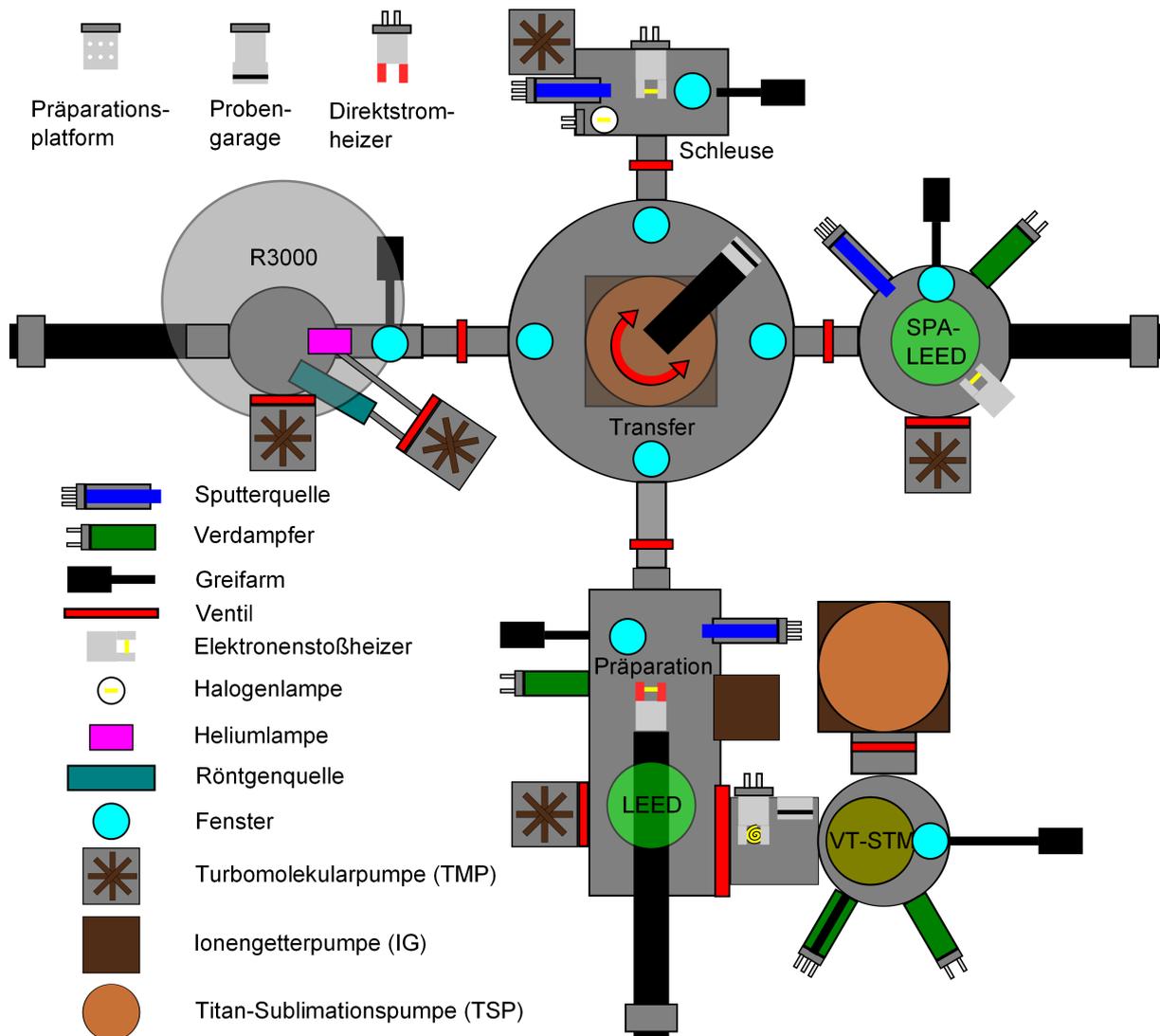


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Kammervverbands aus Abbildung 17. Am R3000 und SPA-LEED werden Elektronen spektroskopiert, daher sind ausschließlich TMPs angebracht, um Störfelder der Permanentmagnete von IGs zu vermeiden. Das STM, das sensibel auf Erschütterungen reagiert, wird vibrationsfrei mit einer IG und einer TSP betrieben. Um Vibrationen nicht zu übertragen, befinden sich alle Vorpumpen in einer Grube unter der Anlage und sind mit langen, weichen Kunststoffschläuchen angeschlossen. Es sind keine Lüfter verbaut, alle TMPs werden wassergekühlt. Bei Bedarf können alle rotierenden Pumpen ausgeschaltet werden, die komplette Anlage wird dann ausschließlich über Vordruckbehälter sowie die IGs und TSPs betrieben. An der STM-Kammer befindet sich ein Cs- sowie ein Na- & K-Verdampfer, Proben können damit direkt im VT-STM mit Alkalimetallen bedampft werden. Der Si-Verdampfer ist an der Präparations-, der Cer-Verdampfer an der SPA-LEED Kammer angebaut. Jede Analyse-kammer hat eine eigene Probenpräparation mit Sputterquelle und Elektronenstoßheizung, somit können alle Messkammern autark arbeiten. Ein Direktstromheizer ermöglicht zudem die Präparation von Siliziumsubstraten. Der Manipulator unter dem LEED kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, alle anderen Messpositionen sind zusätzlich heliumkühlbar.

SPA-LEED

Das Omicron SPA-LEED ist für die Analyse von Oberflächenmorphologien vorgesehen, in dieser Dissertation wurden damit hochauflösende LEED-Aufnahmen angefertigt. Ebenfalls wurde hier auf IGs verzichtet, da die Kammer nicht aus Mümetall besteht und die permanenten Magnetfelder starke Verzerrungen bei der Bildgebung verursachten. Gepumpt wird über eine Drehschieber- und eine Turbomolekularpumpe, der Enddruck liegt bei etwa 1×10^{-10} mbar. Ausgestattet ist die Kammer mit einer Sputterquelle, einem Elektronenstoßheizgeräts sowie einem Wechselofensystem und einem Shutter. Die Kammer kann somit ebenfalls zur Präparation von Proben verwendet werden. Der Manipulator ist heliumkühlbar. Da die Probenaufnahme nicht elektrisch isoliert ist, erreicht sie eine Temperatur von circa 15 K. Es können ebenfalls zwei Proben auf den Manipulator befestigt werden. Auf der zweiten Probenaufnahme befindet sich ein Referenzsystem [zum Beispiel Si(111)], um die Systemkalibrierung direkt vor der Messung überprüfen zu können.

STM-Präparation

An der STM-Präparation (hier Präparation genannt) befindet sich ein stickstoffkühlbarer Manipulator mit Elektronenstoßheizung, was eine Probenpräparation von -140 °C bis plus mehreren hundert Grad Celsius ermöglicht. Angebaut ist neben einem Wechselofensystem auch eine Sputterquelle, es können also nicht nur Proben bei verschiedenen Temperaturen bedampft, sondern auch gereinigt werden. Das LEED ermöglicht anschließend eine direkte Überprüfung der Probenpräparation. Neben einer Turbomolekular- mit zugehöriger Drehschieberpumpe wird das System über eine IG versorgt, was für den vibrationsfreien Betrieb des STM nötig ist. Die Kammer erreicht einen Enddruck von etwa 1×10^{-10} mbar. Die STM-Präparation kann, wie die Schleuse und das SPA-LEED, als autonome Präparationskammer verwendet werden. Jede Messkammer (SPA-LEED, Analyse- und STM) bietet somit die Möglichkeit der Probenpräparation.

STM

Das Omicron VT-STM beinhaltet zusätzlich ein Q+ AFM zur Messung elektrisch nichtleitender Oberflächen im Realraum. Das System wird mittels TSP und IG gepumpt, was sowohl vibrationsfreie Messungen als auch einen niedrigen Enddruck von circa 1×10^{-11} mbar ermöglicht. Das eingebaute Tip-Präp-Tool reinigt Wolframspitzen durch Elektronenbeschuss und entfernt nichtleitende Oxide, die nach dem Ätzvorgang zurückbleiben können. Zudem ist die Kammer mit einer Probengarage für bis zu 12 Proben ausgestattet. Um das STM mit einer möglichst hohen Auflösung betreiben zu können, sind an dem Kammerkomplex (Abbildung 18) alle Vor- und Turbomolekularpumpen abstellbar. Hierzu werden verschiedene Ventile geschlossen, Vordruckbehälter zugeschaltet und mittels TSPs und IGs der Druck konstant niedrig gehalten. Zusätzlich befindet sich das STM auf einem eigenen Fundament und wurde schwingungsgedämpft an den Kammerverbund angekoppelt. Um bei Normalbetrieb die Vibrationen möglichst gering zu halten, wurden alle Lüfter an den Turbopumpen durch Wasserkühlungen ersetzt. Die Vorpumpen befinden sich in einer Gruppe unter der Kammer und sind mit weichen Kunststoffschläuchen angeschlossen.

5.5 Proben- und Spitzenpräparation

Probenpräparation

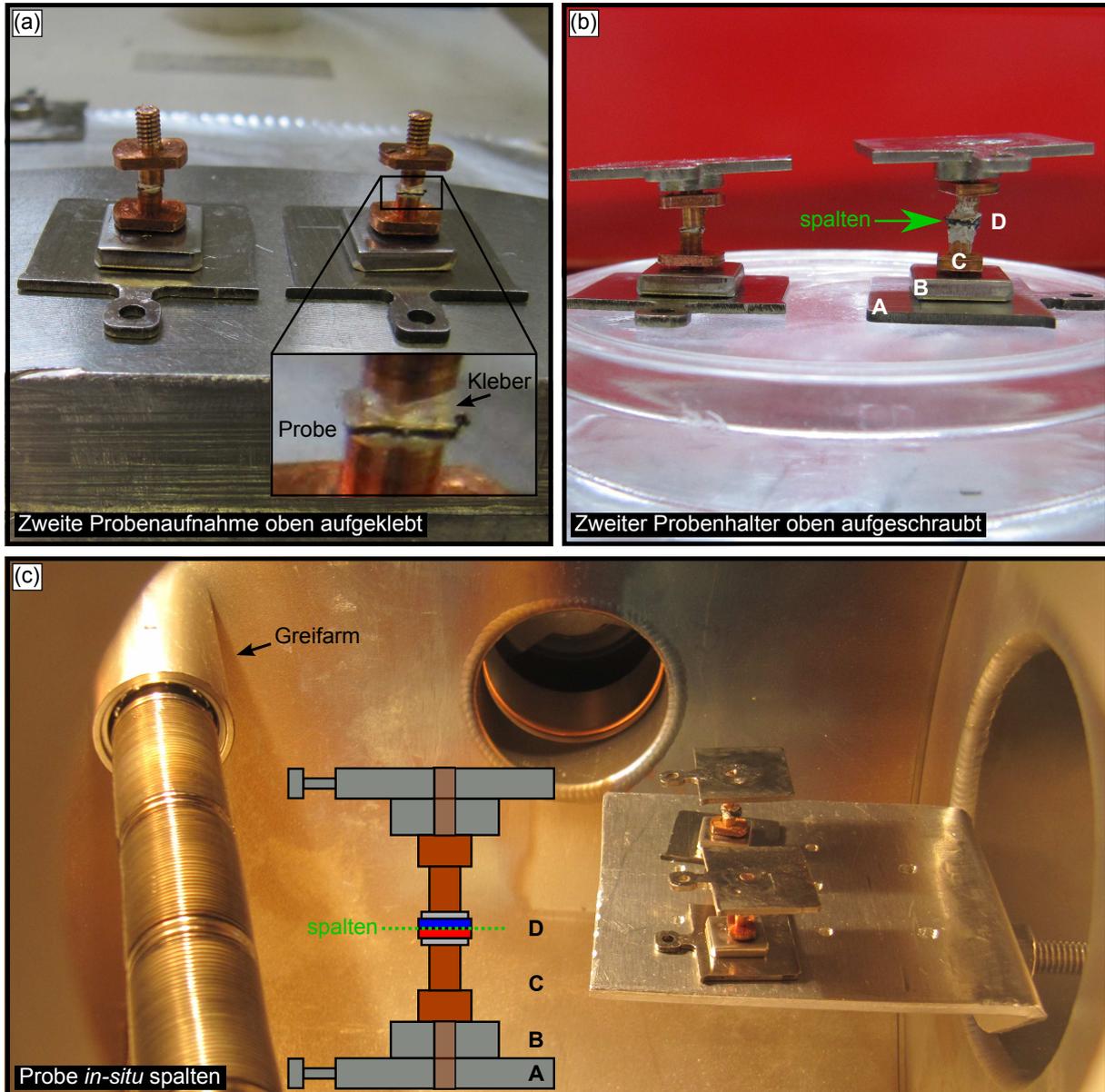


Abbildung 19: Präparation inversionsasymmetrischer Proben. (a) Modifizierter Probenhalter (Edelstahl) und mittels M2-Gewinde eingeschraubte Probenaufnahme (Kupfer). Die Probe wird mit leitfähigem Silber Epoxy aufgeklebt und eine weitere Probenaufnahme mit demselben Kleber oben darauf befestigt. (b) Nachdem der Kleber ausgehärtet ist, muss die obere Probenaufnahme fixiert und der zweite Probenhalter aufgeschraubt werden. (c) Probenhalter im Vakuum. Nach dem Ausheizen der Schleuse (100 °C über Nacht / Enddruck Kammer Kalt $\approx 5 \times 10^{-10}$ mbar), kann mit dem Greifarm (links im Bild) die Probe gespalten werden. Die schematische Darstellung zeigt nochmal den modifizierten Probenhalter (A), Edelstahlauflauf mit M2-Gewinde (B), Kupfer Probenaufnahme (C) und inversionsasymmetrische Probe (D). Das Spalten inversionsasymmetrischer Proben (grün) resultiert in zwei verschieden terminierte Oberflächen (rot / blau).

Alle BiTeX Halbleiter wurden von Konstantin A. Kokh hergestellt und anschließend von Oleg E. Tereshchenko überprüft und an uns weitergegeben. Die DFT-Berechnungen stammen von Sergey V. Eremeev, unter Leitung von Evgueni V. Chulkov [39, 40].

Synthese und Wachstum von BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) wurden in derselben Quarzampulle vorgenommen. Da die Halogene sehr flüchtig sind, wurde zuerst BiX₃ hergestellt. Hierfür werden Bi und X im Verhältnis von etwa 1:5 gemischt und bei circa 350 °C erhitzt [27, 28]. Die Überdosierung des Halogens dient dazu, die bei der Evakuierung der Quarzampulle entstehenden Verluste zu kompensieren. Sollte dennoch zu viel Halogen enthalten sein, kann dieses am kalten Ende der Ampulle kondensieren. Für die Herstellung von BiTeI wird Bi, Te und BiI₃ im Verhältnis von 2:3:1 gemischt, es schmilzt bei 560 °C. BiTeBr wird hergestellt, indem Bi₂Te₃ und BiBr₃ im Verhältnis 1:1 gemischt werden, die Schmelztemperatur liegt bei 526 °C. Für BiTeCl wurden 11 mol.% Bi₂Te₃ und 89 mol.% BiCl₃ vermengt und bei 430 °C geschmolzen [28]. Im Gegensatz zu BiTeI und BiTeBr zeigt BiTeCl ein inkongruentes Schmelzverhalten, weshalb ein Verhältnis von Bi₂Te₃:BiCl₃ 1:9 verwendet wird. Die Synthese aller drei Halbleiter erfolgt direkt in der Quarzampulle bei 20 °C oberhalb der jeweiligen Schmelztemperatur durch die modifizierte Bridgman Methode mit rotierenden Heizfeldern [29]. Anschließend wird die Quarzampulle durch einen vertikal verlaufenden Temperaturgradienten von 15 °C/cm mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/Tag gezogen und der Ofen danach abgeschaltet.

Diese inversionsasymmetrischen Proben zeigen nach dem Spalten zwei unterschiedliche Oberflächenterminierungen. Die Modifizierung eines Probenhalters ermöglicht es, die kleinen Proben zu präparieren und im Anschluss beide Seiten messen zu können. Hierzu wurde auf einen Omicron Probenhalter [Flag-Style-18 / (A)] ein Aufsatz aus 2 mm Edelstahl (B) geschweißt und anschließend ein M2-Gewinde durch Aufsatz und Probenhalter geschnitten. In das Gewinde wird eine Probenaufnahme aus Kupfer (C) eingeschraubt und die Probe (D) darauf mit leitfähigem Silber Epoxy (Zweikomponenten Expoidharz, Hersteller epotec) befestigt. Nachdem der Kleber ausgehärtet ist, wird mit demselben Kleber eine weitere Probenaufnahme mit Gewinde nach oben auf die Probe aufgeklebt [siehe Abbildung 19(a)]. Sind alle Klebestellen ausgehärtet, wird der zweite Probenhalter auf die obere Probenaufnahme aufgeschraubt [Abbildung 19(b)]. Hierzu muss die obere Probeaufnahme mit einer Pinzette fixiert werden, um die Probe nicht beim Aufschrauben des Probenhalters zu spalten. Das M2-Gewinde darf nicht über die Unterseiten der Probenhalter überstehen, da diese sonst nicht auf die Manipulatoren geschoben werden können.

Die Probenaufnahmen werden anschließend mittels Präparationsplattform in die Schleuse gebracht [Abbildung 19(c)], diese evakuiert und über Nacht bei circa 100 °C ausgeheizt um einen Enddruck von $\approx 5 \times 10^{-10}$ mbar (kalt) erreichen zu können. Nun wird mit dem Greifarm der obere Probenhalter vorsichtig abgebrochen und zusammen mit dem unteren Gegenstück in die Transferkammer geschleust. Die Proben können aufgrund der komplexen Geometrie des doppelten Probenhalters erst nach dem Spalten transferiert werden, weshalb für die Präparation ein niedriger Druck in der Schleuse erforderlich ist. Die Prozedur ist deshalb notwendig, da man nur so zwei korrespondierenden Seiten einer Probe erhält.

Spitzenpräparation

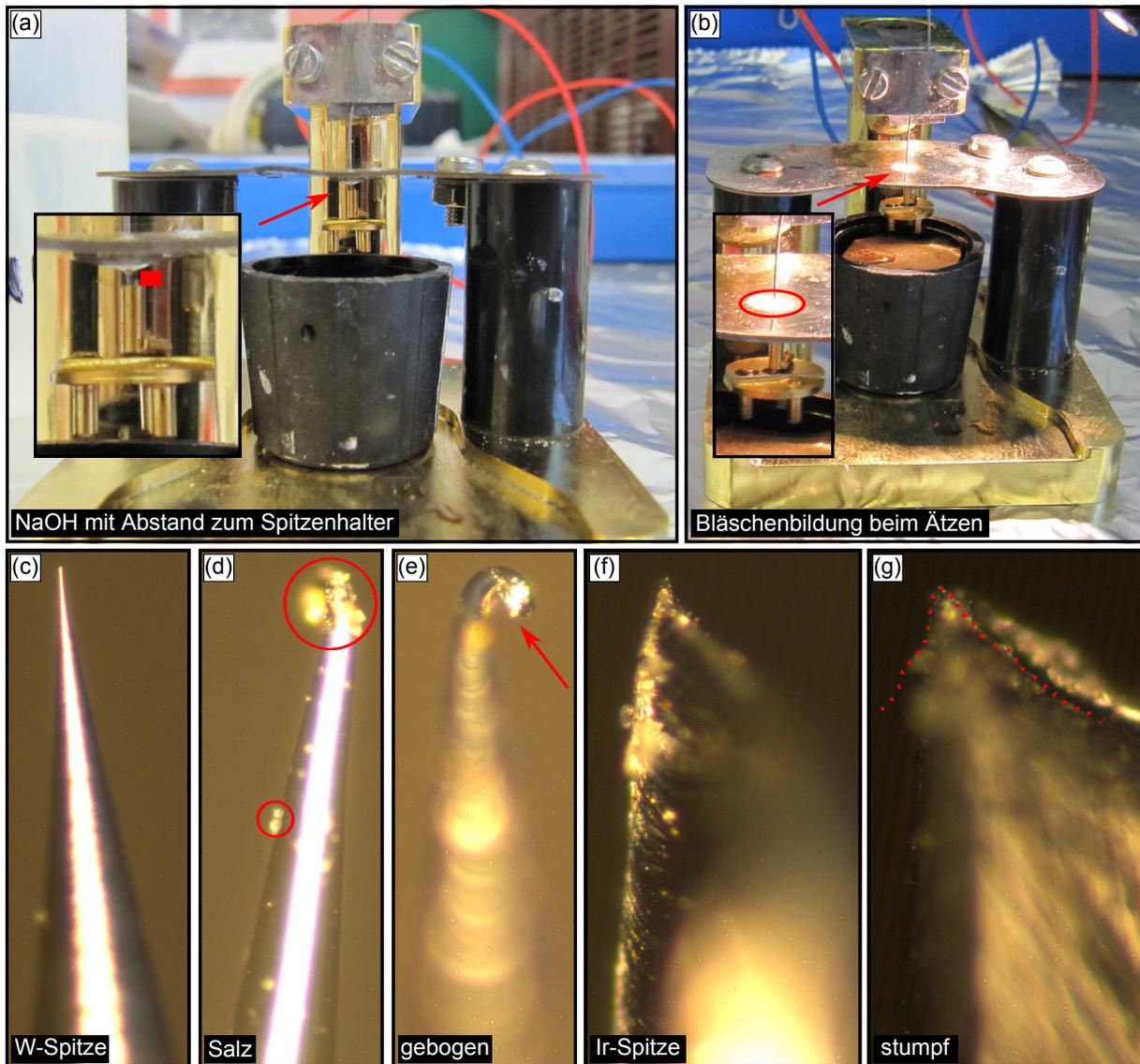


Abbildung 20: Spitzenätzgerät, Wolfram- und Iridiumspitzen. (a) Der Wolframdraht wird mit Schmirgelpapier von der Oxidschicht befreit, in den Spitzenhalter geklemmt und in genau definiertem Abstand in das Spitzenätzgerät gespannt. Der NaOH-Miniskus darf beim Ätzen keinen Kontakt zum Spitzenhalter haben. (b) Aufsteigenden Wasserstoffbläschen zeigen, ob der Ätzvorgang korrekt abläuft. Durch das Gewicht des Spitzenhalters reißt das letzte Stück vom Wolframdraht ab und wird nicht geätzt, dadurch bleibt die Spitze weitestgehend frei von Oxiden und zudem gerade. Bei dieser Präparationsmethode muss die Spitze anschließend nicht *in-situ* mit der Spitzenpräparation durch Elektronenbeschuss gesputtert werden und bleibt daher schärfer. (c) Lichtmikroskopaufnahme einer idealen Wolframspitze nach erfolgreichem Ätzvorgang. (d) Eine Wolframspitze mit nichtleitenden Salzurückständen. (e) Die Spitze hatte Kontakt bevor sie sicher in den Spitzenträger eingebracht werden konnte. Spitzen aus Iridium oder Platin-Iridium können nicht mit NaOH geätzt, sondern müssen mit speziellen Zangen gerissen werden. (f) Eine erfolgreich gerissene Iridiumspitze, das obere Ende läuft scharf und schmal zu. (g) Eine stumpfe Iridiumspitze mit breitem Ende.

Die Spitzen für das STM wurden selbst hergestellt. Hierfür wurden entweder Spitzen aus Wolframdraht (Durchmesser 0,25 mm) mittels zweimolarer NaOH-Lösung geätzt oder aus Iridiumdraht des selben Durchmessers mit einer scharfen Zange gerissen. Abbildung 20(a) zeigt das Spitzenätzgerät, mit dem die Wolframspitzen gefertigt wurden. Der Wolframdraht wird mit Schmirgelpapier vom Oxid befreit und in den Spitzenhalter (siehe Vergrößerung) geklemmt. Anschließend wird der Spitzenhalter mit einer Schablone in einem experimentell ermittelten Abstand unterhalb der Platte befestigt, in die der NaOH-Miniskus eingeträufelt wird. Abbildung 20(b) zeigt den Ätzvorgang; bei korrekter Polung steigen Wasserstoffbläschen aus der Ätzflüssigkeit auf. Die Flüssigkeit darf den Spitzenhalter nicht berühren, da sonst der Ätzprozess nicht korrekt ablaufen kann.

Abbildung 20(c) zeigt eine erfolgreich geätzte Wolframspitze unter dem Lichtmikroskop. Nach dem Ätzen sollte der Spitzenhalter im Spitzenträger fixiert werden, bevor er mit destilliertem Wasser gereinigt wird. Typisch auftretende Probleme sind zum Beispiel in Abbildung 20(d) gezeigt – eine Spitze an welcher Salzreste zurückgeblieben sind (rote Kreise). Diese Salze sind nichtleitend und die Spitze würde beim Annähern an die Probe in die Oberfläche stoßen oder diese verschmutzen. Abbildung 20(e) zeigt ein anderes Problem – eine Wolframspitze die nach dem Ätzen Kontakt hatte. Das obere Ende ist verbogen (roter Pfeil), was nur unter dem Mikroskop erkennbar ist.

Das Besondere bei dieser Art der Spitzenpräparation ist zum Einen, dass der Wolframdraht vor dem Ätzen in den Spitzenhalter eingebracht wird, um Beschädigungen durch das nachträgliche Festklemmen der Spitze in dem Halter zu vermeiden. Zum Anderen wird die Spitze mit dem Spitzenhalter nach-unten-hängend geätzt. Durch das zusätzliche Gewicht reißt der Draht ab und zeigt somit seltener Oxide an der Spitze. Bei konventionellen Ätzmethoden bilden sich Oxide an den Wolframspitzen. Bei der Reinigung durch Elektronenbeschuss in der Spitzenpräparation wird die Spitze anschließend zwar leitfähig, jedoch auch stumpf. Zudem wird durch das Kopf-über-Hängen des Spitzenhalters der oberste Teil der Spitze immer gerade; durch die Verwendung der Schablone sind alle Spitzen gleich lang.

Iridium oder Platin-Iridium Spitzen können nicht geätzt, sondern müssen in einem Abrissverfahren hergestellt werden. Der Iridiumdraht wird mit einer Zange gehalten, ein Seitenschneider unter einem spitzen Winkel angesetzt, zu circa $2/3$ durchgeschnitten und letztendlich mit einem festen Ruck der Rest des Drahtes abgerissen. Eine gerade und spitze Kante wie in Abbildung 20(f) ist erstrebenswert. Ist die Abrisskante hingegen stumpf, wie in Abbildung 20(g) und breit (rote gepunktete Linie), sollte der Prozess wiederholt werden. Die Spitze wird anschließend auf die korrekte Länge abgeschnitten, im Spitzenhalter verklemmt und vor dem Einschleusen nochmals unter dem Mikroskop begutachtet.

5.6 Demonstration kombinierter Messmethoden

5.6.1 Homogene Si/Au(111)-Oberfläche

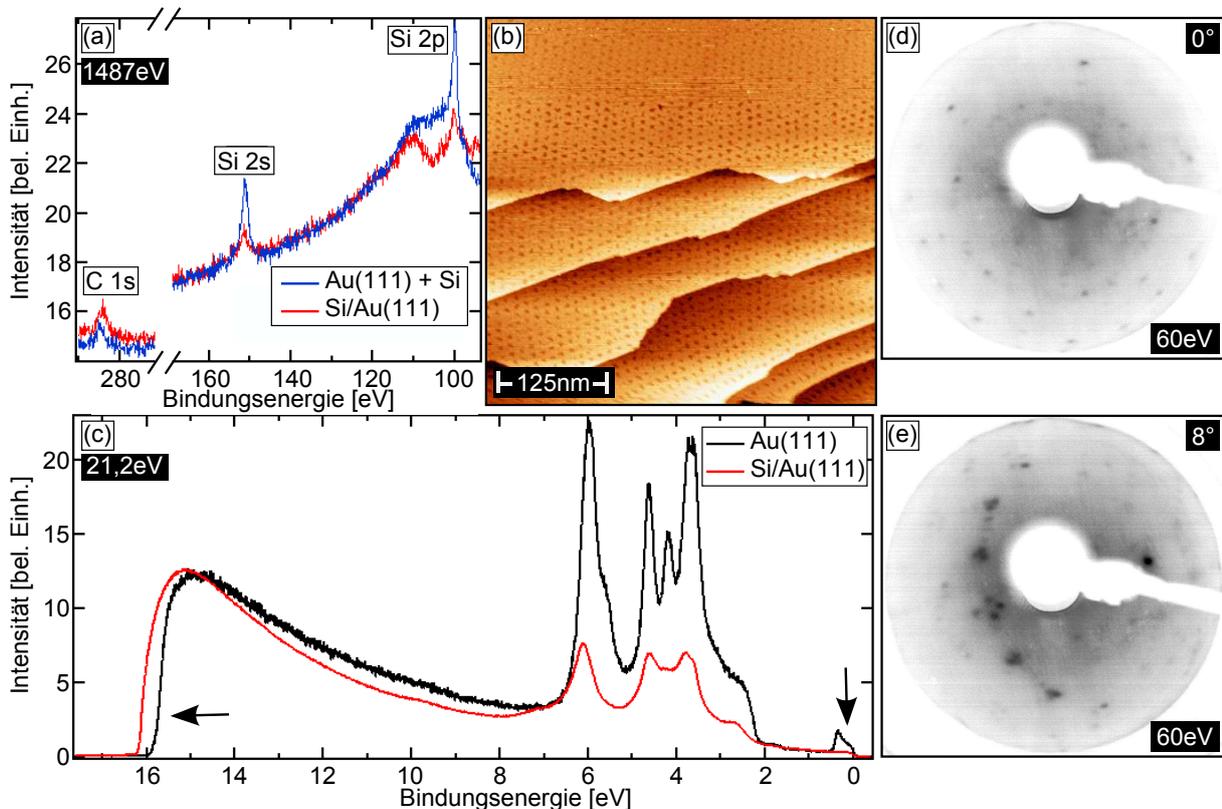


Abbildung 21: Kombination verschiedener Messmethoden am Beispiel einer Silizium-Rekonstruktion auf einer Au(111)-Oberfläche. a) XPS des Au(111)-Einkristalls nach Bedampfen mit Si (blau) zeigt sowohl Silizium (Si 2s/2p) als auch Kohlenstoff (C 1s). Nach dem Heizen (rot) verschieben sich die Intensitäten zu niedrigeren Bindungsenergien, was ein Hinweis auf die Änderung ihrer chemischen Umgebung ist. b) Eine $350 \text{ nm} \times 350 \text{ nm}$ STM-Aufnahme der Oberfläche bei $0,3 \text{ nA}$ und $-0,9 \text{ V}$. Zu erkennen sind hexagonal angeordnete „Löcher“ anstelle der Herringbone-Rekonstruktion. c) Winkelintegriertes Valenzbandspektrum der Probe (rot) verglichen mit einer reinen Au(111)-Oberfläche (schwarz). Erkennbar ist das Fehlen des Oberflächenzustands (vertikaler Pfeil). Zudem hat sich die Austrittsarbeit von $5,3 \text{ eV}$ auf 5 eV verringert (horizontaler Pfeil). d) LEED-Aufnahme bei 60 eV Energie. e) Unter 8° Emissionswinkel zeigt eine Vielzahl von Beugungsreflexen, dass es sich um (b) wahrscheinlich um eine Rekonstruktion handelt.

In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass die Präparation der BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) Halbleiter zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. Die Analyse und Interpretation der Messdaten wird zusätzlich erschwert, da das leicht flüchtige Halogen eine Phasentrennung im Kristall verursachen kann. Die untersuchten Eigenschaften der Kristalle variieren also je nach Herstellung [17], Präparation [37, 38], Terminierung [21] und Position auf der Probenoberfläche [27].

Um die Eigenschaften dieser Halbleiterfamilie eindeutig charakterisieren zu können, wurde der in Kapitel 5 vorgestellte Kammervorbund aus Real- und Reziprokrummetho-

den entwickelt. Die erfolgreiche Kalibrierung des Systems wurde in den Unterkapiteln 5.1 bis 5.3 anhand der Au(111)-Oberfläche gezeigt.

Da der UHV-Kammervereinbarung für die Identifikation unbekannter Oberflächen anhand der Kombination verschiedener Messmethoden entwickelt worden ist, wurde nun überprüft, ob eine Identifikation struktureller, chemischer und elektronischer Eigenschaften einer unbekanntes Oberfläche durch die Kombination verschiedener Messmethoden möglich ist. Die beiden folgenden Beispiele entstanden in Nebenprojekten und sollen die Leistungsfähigkeit der UHV-Anlage testen.

Da Gold reaktionsträge ist, bleiben die charakteristischen Merkmale einer Präparation im UHV mehrere Stunden unverändert. Diese Trägheit bringt jedoch auch Probleme mit sich, wenn beispielsweise die Eigenschaften der Probe modifiziert und anschließend mit der sauberen Oberfläche verglichen werden sollen. Um eine Modifikation der Oberfläche herbeizuführen, deren Eigenschaften im UHV mehrere Stunden erhalten bleiben, wurde eine Submonolage Silizium aufgedampft und die Probe anschließend für 15 Minuten bei 530°C erhitzt. Die hierbei erhaltene Probe zeigt deutlich verschiedene Eigenschaften von Au(111), die über die gesamte Messdauer konstant blieben.

Nach der Bedampfung der Au(111)-Oberfläche konnten sowohl Silizium als auch Kohlenstoff im XPS nachgewiesen werden, wie die blaue Kurve in Abbildung 21(a) zeigt. Diese beiden Elemente wurden auf der sauberen Au(111)-Oberfläche [Abbildung 12(a)] nicht beobachtet. Nach dem Heizen (rote Kurve) hat sich zwar die Menge an Si und C verringert, jedoch konnte ebenfalls eine Verschiebung der Bindungsenergien festgestellt werden. Das C 1s-Signal wurde um 0,7 eV und Si 2s sowie Si 2p um je 0,2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die Energieverschiebung ist ein Hinweis auf eine Veränderung der chemischen Umgebung der Elemente [64].

Die anschließende Überprüfung im STM [Abbildung 21(b)] zeigte einen deutlichen Unterschied zu der charakteristischen Herringbone-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche in Abbildung 13(b). Es sind hexagonal angeordnete "Löcher" in einem periodischen Abstand von circa 8 nm auf der Probenoberfläche zu erkennen, die Stufenkantenhöhe stimmt mit der von Au(111) überein.

Abbildung 21(c) vergleicht das winkelintegrierte Valenzbandspektrum (rot) mit der sauberen Au(111)-Oberfläche (schwarz) aus Abbildung 12(c). Die Au(111)-Austrittsarbeit beträgt 5,3 eV und hat sich bei dieser Probe auf 5 eV verringert (horizontaler Pfeil). Die Gold-4f-Bänder sind noch erkennbar, wenn auch modifiziert. Der deutlichste Unterschied besteht im Fehlen des Au(111)-Oberflächenzustands nahe E_F (vertikaler Pfeil).

Im LEED sind bei 60 eV Strahlenergie zahlreiche Beugungsreflexe erkennbar [Abbildung 21(d)]. Unter einem Emissionswinkel von 8° wird deutlich, dass es sich um eine Rekonstruktion handelt [Abbildung 21(e)]. Auf der sauberen Au(111)-Probe konnten hingegen nur die hexagonal angeordneten Beugungsreflexe der Oberfläche und die Herringbone-Rekonstruktion beobachtet werden [siehe Abbildung 11(b)].

Alle vier Messmethoden zeigen deutliche Unterschiede zur sauberen Au(111)-Oberfläche in Bezug auf Struktur, chemische Zusammensetzung und elektronische Eigenschaften. Was genau die Oberflächenmodifikation verursacht, ist noch unklar. Ähnliche STM-Aufnahmen sind jedoch für Au auf Si(111) beobachtet worden [78], was vermuten lässt, dass eine Oberflächenlegierung aus Au und Si entsteht.

5.6.2 Inhomogene Ce/Pd(100)-Oberfläche

Si auf Au(111) zeigt eine homogene Rekonstruktion über die gesamte Probe – lokale und globale Eigenschaften sind daher vergleichbar. Für die spätere Analyse der BiTeX-Halbleiter muss jedoch gewährleistet sein, dass sich auch lokal inhomogene Merkmale einer Probe in einer integrierten Messmethode identifizieren lassen. Dies soll durch die Kombination von Real- und Reziprokrummessungen realisiert werden.

Bei der Untersuchung des Schwere-Fermionen-Systems CePd₇ hat sich gezeigt, dass das System sehr sensibel auf kleinste Abweichungen der Präparationsparameter bezüglich Temperatur, Heizdauer und Ce-Konzentration reagiert [79]. Nach dem Sputtern konnte im XPS kein Cer auf der Probe nachgewiesen werden, jedoch nach dem Heizen. Diese Veränderung der Lanthanoidkonzentration deutet auf eine Segregation des Ce in den Pd(100)-Einkristall hin, was die Reproduzierbarkeit der Präparation zusätzlich erschwert. Abbildung 22 zeigt vier verschiedene STM-Aufnahmen mit den zugehörigen dI/dV-Maps sowie den LEED-Bildern der jeweiligen Oberfläche, indiziert mit einem '. Die Proben wurden nach dem Bedampfen jeweils für 15 Minuten bei unterschiedlichen Temperaturen geheizt, bevor die Aufnahmen erstellt wurden. Teilweise sind die angegebenen Heiztemperaturen nahezu identisch, die daraus resultierenden Oberflächen unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander. Ein Grund hierfür kann die angesprochene effektive Lanthanoidkonzentration sein, da sich Cer bereits ab der ersten Präparation im Volumen des Pd(100)-Kristalls anreicherte [79].

Abbildung 22(a) zeigt die Oberfläche der Probe nach einer Heiztemperatur von 345 °C. Im STM sind verschiedene quadratische und rechteckige Strukturen erkennbar, die relativ zum Untergrund heller oder dunkler erscheinen (weiße Pfeile). In der dI/dV-Map bei -0,3 V wird deutlich, dass alle Strukturen die gleiche Zustandsdichte aufweisen und sich von der Umgebung unterscheiden. Demnach bestehen diese Inseln alle aus demselben Material – unabhängig davon, ob es sich um Erhebungen oder Vertiefungen handelt. Interessanterweise wachsen die Inseln in unterschiedlichen Richtungen auf dem Substrat auf: Erhebungen horizontal, Vertiefungen diagonal. Das zugehörige LEED-Bild in Abbildung 22(a') zeigt außen die vier Beugungsreflexe der (100)-Substratoberfläche sowie innen einen Ring aus 12 Reflexen unterschiedlicher Intensität. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Inseln um eine Legierung, während die vier schwächeren Reflexe von den horizontal und die acht intensiveren Reflexe von den diagonal verlaufenden Inseln stammen [79].

Die Probe mit 270 °C Präparationstemperatur ist in Abbildung 22(b) zu sehen. In der dI/dV-Map bei -0,5 V sind drei unterschiedliche Zustandsdichten erkennbar; der Untergrund ist dunkel abgebildet, die Inseln liegen in zwei verschiedenen Helligkeitsstufen vor (weiße Pfeile). Das LEED-Bild in Abbildung 22(b') zeigt wiederum einen Ring mit zwölf Beugungsreflexen (die jedoch diesmal alle gleich intensiv erscheinen) sowie einen zweiten Ring innerhalb des ersten. Die Beugungsreflexe des Substrats befinden sich weiter außen, wurden jedoch zu Gunsten einer deutlicheren Darstellung der kontrastarmen inneren Ringstrukturen bei der Vergrößerung des Bildes abgeschnitten. Auf Grundlage der Daten ist anzunehmen, dass das Substrat im dI/dV dunkel erscheint, während die hellere, einen größeren Teil der Oberfläche bedeckende Insel die zwölf helleren Beugungsreflexe beziehungsweise die dunklere Insel den weniger intensiven innenliegenden Ring verursacht.

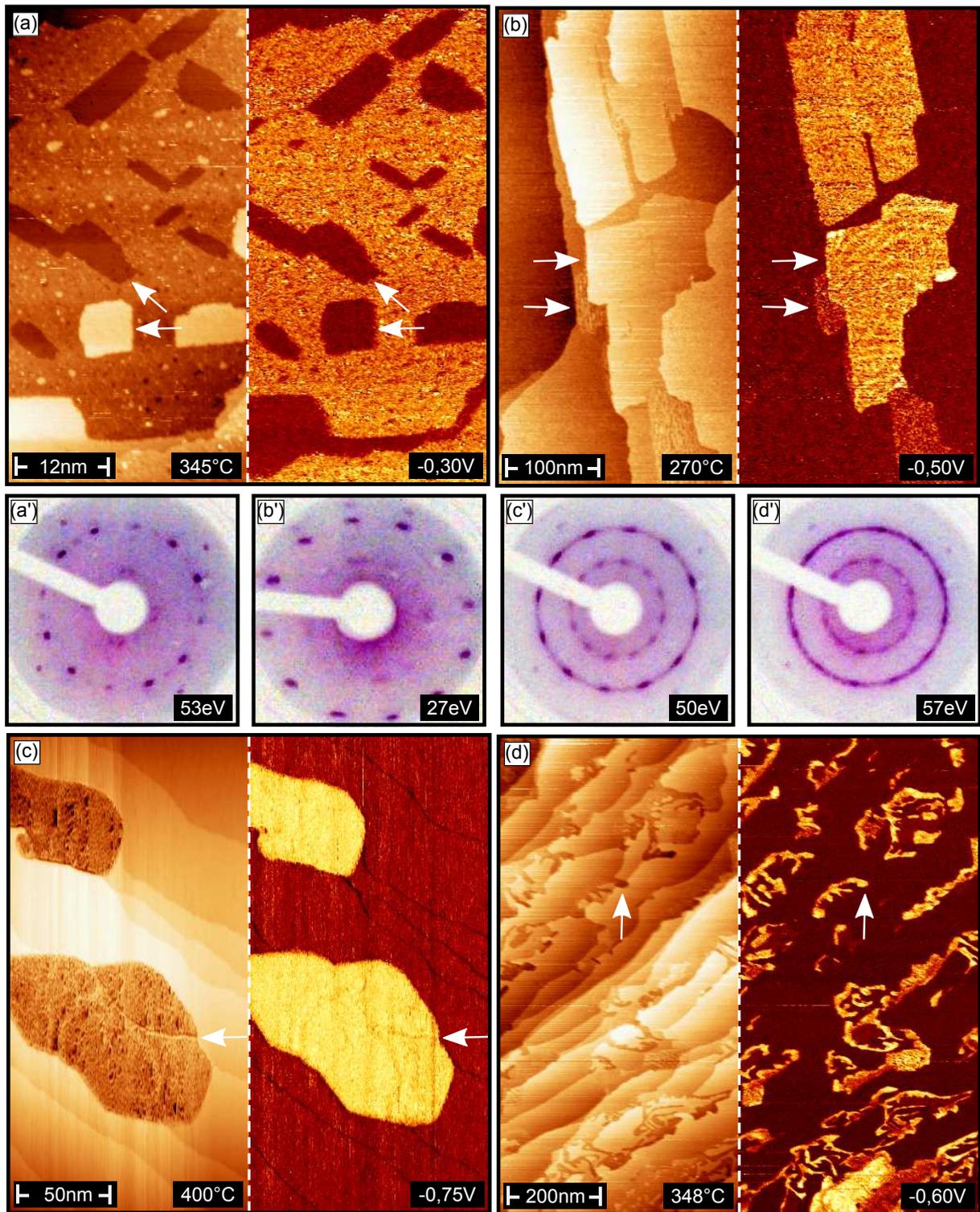


Abbildung 22: CePd-Legierungen bei verschiedenen Präparationsparametern. Die Abbildungen (a)–(d) zeigen STM-Messungen (linke Bildhälfte) sowie die entsprechenden dI/dV -Maps (rechte Bildhälfte). Die jeweils zugehörigen LEED-Aufnahmen sind mit einem ' ' indiziert. Die Legierungen zeigen, je nach Präparation, unterschiedliche Strukturen auf. Im STM wird die lokale Struktur der Oberfläche genauer analysiert. Durch die Kombination von STM und LEED können Strukturen im Reziprokraum lokal zugeordnet werden.

Abbildung 22(c) zeigt die Probe mit einer Heiztemperatur von 400 °C. Im STM sind die Stufenkanten des Substrats deutlich erkennbar, die Legierung hat eine große Insel mit einer inneren Struktur gebildet. Die dI/dV -Map zeigt bei -0,75 V eine hohe Zustandsdichte für die Legierung und eine niedrige für das Substrat. Die Insel wächst über die Stufenkanten hinweg (weißer Pfeil). Im Gegensatz zu den beiden ersten Proben [Abbildungen 22(a) und (b)] ist die Orientierung der Legierungsinseln nicht mehr auf die drei Raumrichtungen beschränkt, weshalb in Abbildung 22(c') zwar noch die zwölf Beugungsreflexe zu sehen sind, jedoch als Bestandteil einer durchgehenden Ringstruktur auftreten.

Bei der Probe mit der Heiztemperatur 348 °C in Abbildung 22(d) weisen die Stufenkanten des Substrats unregelmäßige Einbuchtungen auf. Die dI/dV -Map bei -0.6 eV lässt eine Ablagerung des Cers an den Kanten erkennen – ausgehend von den Stufenkanten zu den Terrassen (weißer Pfeil). Die LEED-Aufnahme in Abbildung 22(d') zeigt eine noch deutlicher ausgeprägte Ringstruktur aller Reflexe, die Substratreflexe sind jedoch noch erkennbar.

Durch die Kombination von STM mit dI/dV -Mapping und LEED können Beugungsreflexe dem Substrat beziehungsweise der Legierung lokal zugeordnet werden. Eine detaillierte Auswertung der Legierungen, eine Diskussion sowie weitere mittels STM, dI/dV -Mapping, LEED und XPS analysierte Phasen sind in Ref. [79] zu finden. Zudem konnte im XPS anhand der $4f^0$ -Intensität gezeigt werden, dass bei geeigneter Probenpräparation eine Hybridisierung auftritt, wie sie bei einem Schwere-Fermionen-System erwartet wird.

5.7 Zusammenfassung: Messsystem

Speziell bei der Analyse neuer Materialsysteme ist es sinnvoll, verschiedene Messmethoden zu kombinieren, um einen vollständigen Überblick über deren Eigenschaften zu erhalten. Anhand der beiden Beispiele Si/Au(111) und Ce/Pd(100) wurde gezeigt, dass manche Systeme komplexe Oberflächenstrukturen bilden können. Unterschiedliche Stöchiometrie und Präparationen können zu verschiedenen elektronischen Strukturen führen. Speziell wenn die Systeme nicht exakt vergleichbar zu präparieren sind oder davon ausgegangen werden muss, dass die Probe nicht wieder in ihren Ausgangszustand zurückgeführt werden kann, ist es sinnvoll, Reziprok- und Realraummessungen an einer Oberfläche zu kombinieren. In dieser Doktorarbeit wurden Systeme analysiert, bei denen diese Fälle auftreten und eine zuverlässige Analyse nur mit kombinierten Messmethoden gewährleistet ist.

Hierzu gehören zum einen die BiTeX-Halbleiter, bei denen die Präparation der inversionsasymmetrischen Kristallstruktur zu zwei unterschiedlich terminierten Oberflächen führt. Zudem können die flüchtigen Halogene Inhomogenitäten verursachen, was darin resultiert, dass verschiedene Präparationen untereinander nicht vergleichbar sind. Weiterhin wurden durch MBE erzeugte TIs analysiert, die durch eine abschließende Selenschicht vor der Atmosphäre geschützt werden. Diese kann nur einmal im UHV entfernt und danach nicht wieder aufgebracht werden, ohne die Eigenschaften der Probe zu verändern.

Um die strukturellen, chemischen und elektronischen Eigenschaften der hier genannten und im folgenden analysierten Halbleiter untereinander vergleichen und lokal sowie global zuordnen zu können, erwies sich die kombinierte Messung verschiedener Methoden als unumgänglich.

6 Die BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) Rashba-Halbleitersysteme

Das herausragendste Merkmal der BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) Halbleiterfamilie ist der große Rashba aufgespaltene Oberflächenzustand, welcher durch den Dipol der inversionsasymmetrischen Einheitszelle hervorgerufen wird [18, 19, 25]. Aufgrund dieser Asymmetrie zeigen zudem die Volumenbänder eine Rashba-Aufspaltung [17], was wiederum die Transporteigenschaften der Halbleiter beeinflusst [25]. Die verschiedenen Halogene resultieren in unterschiedlich großen Bandlücken und Rashba-Aufspaltungen [19], jedoch beeinflusst deren Flüchtigkeit auch das Probenwachstum [27–29].

Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, stellt das Probensystem BiTeX eine Herausforderung dar. Neben der inversionsasymmetrischen Einheitszelle des Kristalls und der damit verbundenen physikalischen Nichtäquivalenz und verschiedenen starken chemischen Reaktivität beider Oberflächen, führt die Flüchtigkeit der Halogene zu unterschiedlichen Stöchiometrien, sowohl zwischen verschiedenen Wachstumsversuchen [17, 21, 31] als auch innerhalb eines Halbleiters [27, 37, 38]. Daher müssen zuerst die Merkmale aller drei Rashba-Halbleitersysteme eindeutig analysiert werden, was in dieser Dissertation mit dem neu entwickelten kombinierten Kammervorbund und der *in-situ* Probenspaltung geschehen soll. Kann hierbei zum Beispiel eine Te-Oberfläche identifiziert werden, die mit der Literatur übereinstimmt, sollte die Halogenid-Terminierung ebenfalls nicht von einer fehlerhaften Präparation oder Inhomogenitäten beeinflusst worden sein. Somit lägen zwei korrespondierende Oberflächen vor, deren Eigenschaften methodenübergreifend miteinander verglichen werden können, im Widerspruch mit zum Beispiel Abbildung 7 [21].

Ein Teil der hier gezeigten Ergebnisse ist bereits in Ref. [39] und Ref. [40] veröffentlicht.

6.1 BiTeI

BiTeI ist der am meisten untersuchte Halbleiter der BiTeX-Familie [10, 11, 17–21, 23–27, 30–32, 34, 80, 81]. Die Bandlücke von 0,36 eV [19] wäre für elektronische Bauteile bei Raumtemperatur ausreichend groß [42]. Das System hat infolge einer starken SBK von Bi und Te sowie dem Symmetriebruch und dem daraus resultierenden Dipol [10, 11] mit $k_R = 4,3 \text{ eV\AA}$ die derzeit größte bekannte Rashba-Aufspaltung [19], ebenfalls ausreichend für spintronische Anwendungen [1–3]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das System unter Druck vom Rashba-Halbleiter zum topologischen Isolator übergeht [25, 26]. Zudem gilt BiTeI als Kandidat für den intrinsischen Spin-Hall-Effekt [82] sowie nicht-rotationssymmetrische exotische Supraleitung [83]. Berechnungen zufolge zeichnet sich der Halbleiter durch ein lagenweises Wachstum aus [20, 34] was auch durch ARPES bestätigt werden konnte [17, 21]. Bei einem Großteil der Messungen lag jedoch eine Koexistenz der Bandstrukturen beider Terminierungen vor [30–32, 39, 40].

Hieraus ergeben sich folgende Fragestellungen: Wieso zeigt BiTeI manchmal eine Kombination beider Oberflächenzustände und welcher Mechanismus ist dafür verantwortlich? Wird dieser Effekt durch das Wachstum und/oder die Präparation der Proben verursacht? Ist die Oberfläche mit beiden Zuständen (Te und I) eine simple Kombination beider Dispersionsrelationen [17] oder treten noch andere physikalische Effekte auf?

6.1.1 Oberflächenstruktur

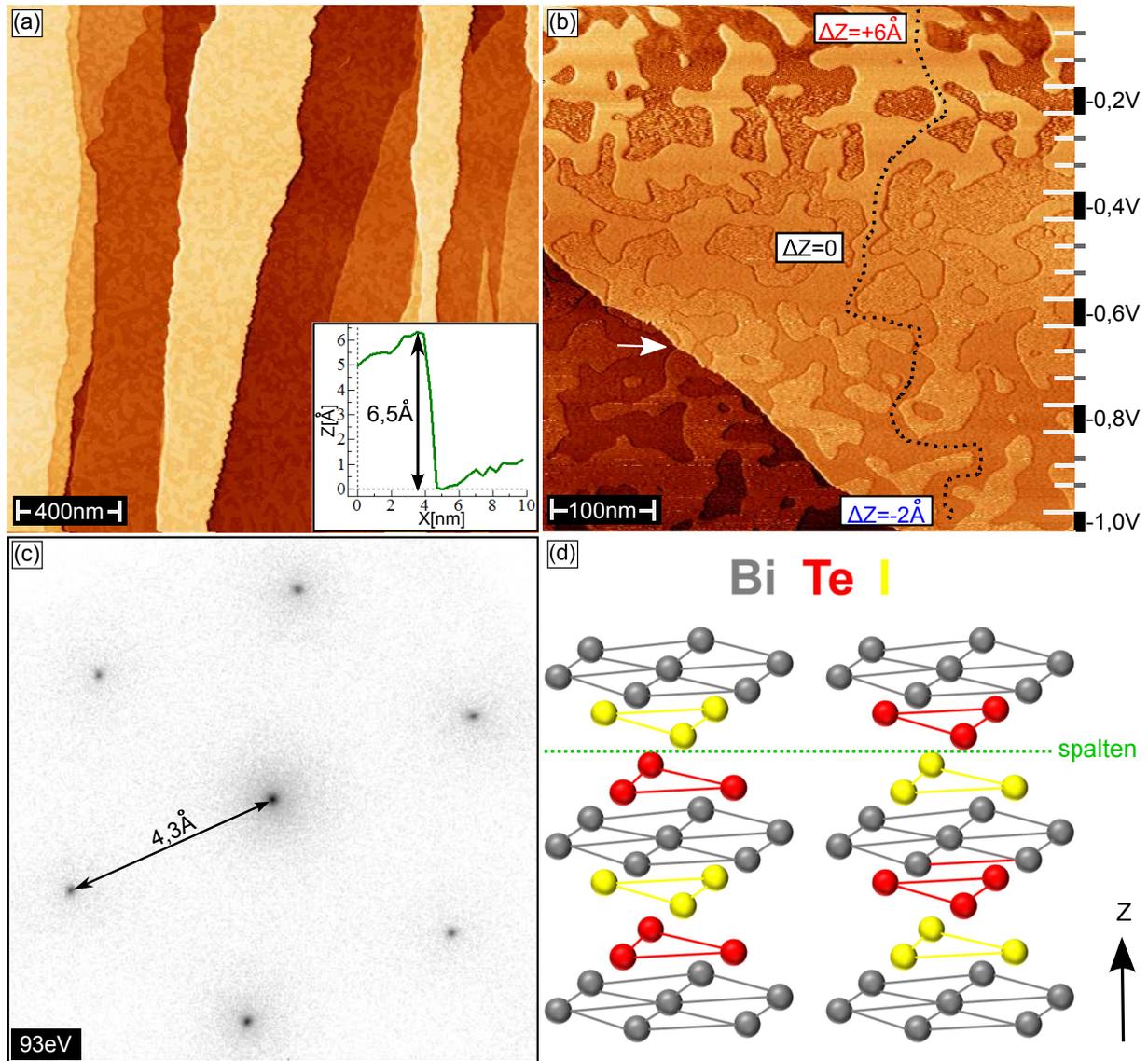


Abbildung 23: VT-STM und LEED-Aufnahmen der BiTeI(0001)-Oberfläche sowie die schematische Darstellung der Einheitszelle. (a) Im STM sind mehrere hundert nm große Terrassen mit gemusterter Oberfläche erkennbar. Die Stufenkantenhöhe innerhalb desselben Musters beträgt $(6,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$, was der z -Ausdehnung der Einheitszelle entspricht [20]. (b) Die Vergrößerung zeigt eine Fortsetzung der Maserung über die Stufenkanten hinweg (weißer Pfeil). Die Ursache der Struktur ist somit intrinsisch und wird nicht durch das Spalten der Probe verursacht. Der relative Kontrast der Maserung ändert sich mit der Tunnelspannung (entlang der schwarzen gestrichelten Linie), also haben beide Strukturen unterschiedliche Zustandsdichten. (c) Im SPA-LEED ist nur ein hexagonales Beugungsbild erkennbar, demnach haben beide Strukturen dieselbe Ausrichtung. Die ermittelte Oberflächeneinheitszelle beträgt $(4,3 \pm 0,1) \text{ \AA}$, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Literatur [20]. (d) Zwei um 180° in z -Richtung gegeneinander rotierte Einheitszellen resultieren nach dem Spalten (grüne gestrichelte Linie) in einer glatten Oberfläche mit Te- und I-Terminierung. Die unterschiedliche Zustandsdichte beider Terminierungen würde den Höhenunterschied bei der Variation der Tunnelspannung in (b) erklären.

Da die hier verwendeten BiTeI Einkristalle wesentlich größer waren als die BiTeBr und BiTeCl Proben, wurde eine klassische Spaltmethode zur Präparation verwendet. Hierfür wurde die Probe mit dem selben leitfähigen Silber Epoxid (siehe Probenpräparation) auf einen Omicron Probenhalter aufgeklebt und anschließend mit einem Stempel auf der Oberfläche versehen, wobei die Größe des Stempels der Probe angepasst werden konnte. Das Resultat nach dem *in-situ* Spalten waren bis zu $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ große und plane Oberflächen. Die Probenoberfläche war somit größer als der Analysatorfokus und garantiert daher neben der Maximierung des Messsignals den Ausschluss von Probenhalter oder Kleber bei der Messung. Ist bei einer Messung keine Temperatur angegeben, sind die Aufnahmen bei Raumtemperatur entstanden.

ARPES-Messungen zeigten für BiTeI(0001) eine Koexistenz von Te- und I-Oberflächenzuständen [18, 19, 30]. Eine AFM-Untersuchung der Probe konnte keinen Hinweis auf die Ursache dieser Koexistenz liefern [84]. Da noch keine STM-Aufnahmen von BiTeI existierten, um die Struktur des Halbleiters zu analysieren, wurde die Probe nach dem Spalten zuerst in das VT-STM transferiert. Abbildung 23(a) zeigt eine $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ VT-STM-Aufnahme, gemessen bei $0,1\text{ nA}$ Tunnelstrom und $-0,4\text{ V}$ Tunnelspannung. Mehrere hundert nm große Terrassen sind erkennbar, die eine gemusterte Oberfläche zeigen. Die Stufenkantenhöhe innerhalb desselben Musters beträgt etwa $(6,5 \pm 0,5)\text{ \AA}$ und passt somit zur Höhe der BiTeI Einheitszelle [18–20, 34]. Abbildung 23(b) ist eine vergrößerte Aufnahme, der Bildausschnitt beträgt $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$, gemessen bei $0,5\text{ nA}$. Die Tunnelspannung wurde in äquidistanten Schritten von $-0,05\text{ V}$ (oben) bis $-1,0\text{ V}$ (unten) abgesenkt. Das Muster setzt sich auch über Stufenkanten hinweg fort (weißer Pfeil) und deutet daher auf einen intrinsischen Defekt hin, der nicht durch das Spalten der Probe verursacht wird. An der oberen Bildhälfte hat das Muster einen hell-dunkel Kontrast ($\Delta z = +6\text{ \AA}$). Durch die Variation der Tunnelspannung (entlang der schwarzen gestrichelten Linie) verändert sich dieser Kontrast; bei etwa $-0,5\text{ V}$ nimmt er stark ab ($\Delta z = 0$) während bei noch niedrigeren Tunnelspannungen eine Inversion beobachtet werden kann ($\Delta z = -2\text{ \AA}$). Dieses Verhalten deutet auf zwei unterschiedliche Elemente hin, da bei STM eine Kombination aus Höhenprofil und Zustandsdichte abgebildet wird.

Abbildung 23(c) zeigt ein LEED-Bild, aufgenommen im SPA-LEED bei 93 eV Elektronenenergie. Da nur ein hexagonales Beugungsmuster erkennbar ist, müssen beide Maserungen in der selben Ausrichtung vorliegen. Die ermittelte Oberflächeneinheitszelle beträgt $(4,3 \pm 0,1)\text{ \AA}$, was wiederum gut mit der Literatur übereinstimmt [20]. Die im Vergleich zu Au(111) [Abbildung 11(b)] relativ breiten LEED-Reflexe können durch verschiedene Austrittsarbeiten verursacht werden [85, 86], falls, wie durch die STM-Messung vermutet werden kann, verschiedene Elemente auf der Oberfläche vorliegen. Abbildung 23(d) zeigt die schematische Einheitszelle von BiTeI. Wird eine weitere Einheitszelle um 180° entlang der z -Achse rotiert und daneben gesetzt, resultiert daraus nach dem Spalten (split / grün) eine Te und I terminierte Oberfläche. Da die Bismut-Lagen direkt darunter miteinander verbunden sind, müssten beide Oberflächen gleich hoch sein.

Dieses Modell erklärt die Beobachtungen in Abbildung 23(a)-(c). Durch die Rotation der Einheitszelle entsteht nach dem Spalten von BiTeI in (0001)-Richtung eine gemischt terminierte Oberfläche. Der Kontrastunterschied beider Terminierungen im STM ist ein Resultat der unterschiedlichen Zustandsdichten und deshalb im AFM nicht erkennbar.

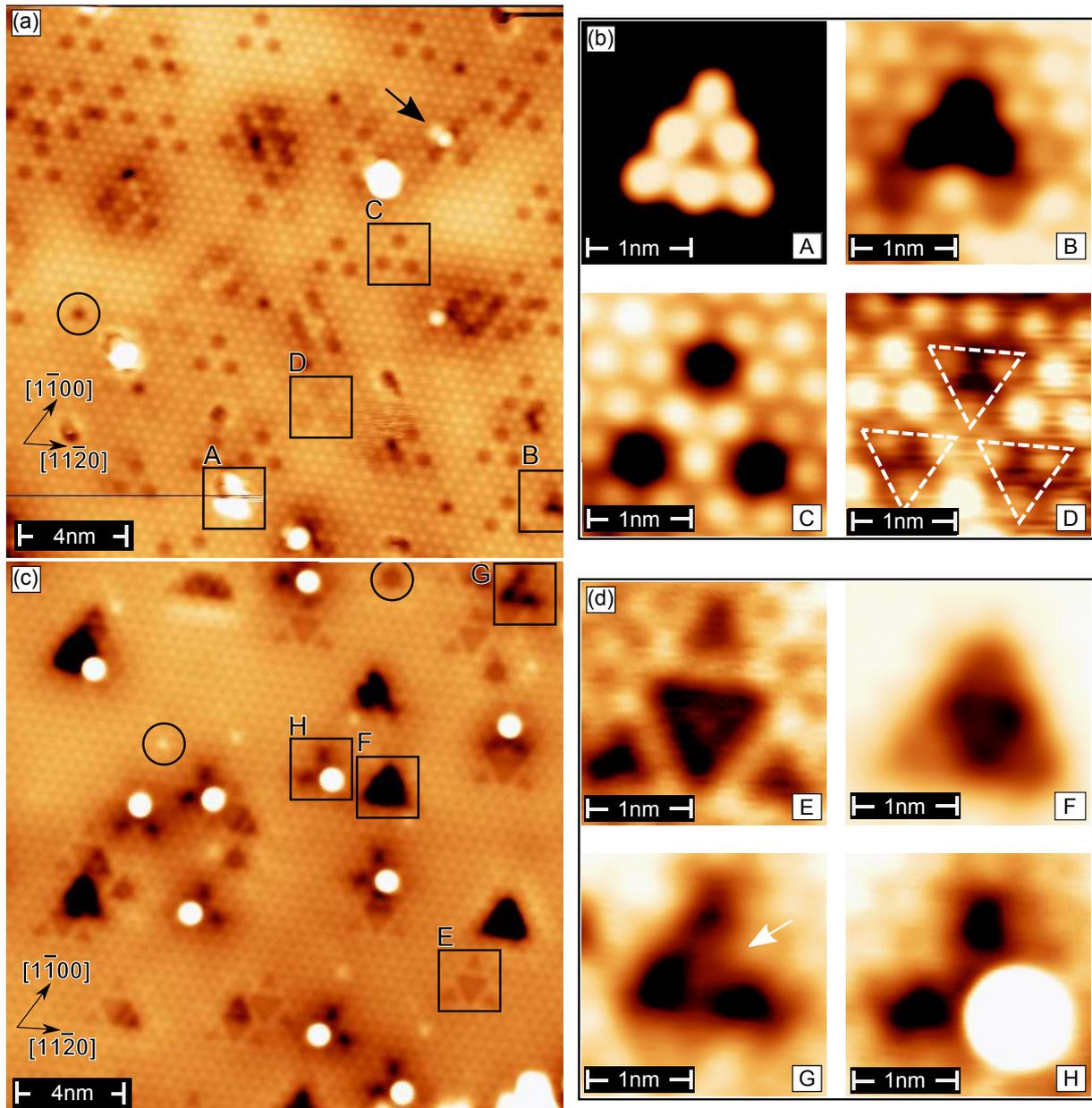


Abbildung 24: LT-STM-Aufnahmen ($T=5\text{ K}$) der I- und Te-Terminierung von $\text{BiTeI}(0001)$. Defekte in der Oberfläche sind durch einen schwarzen Kreis gekennzeichnet. (a) I-Terminierung, aufgenommen bei $-1,1\text{ V}$. Da Iod das elektronegativste Element in BiTeI ist, zeigen bei negativer Tunnelspannung alle Oberflächendefekte einen dunklen Kontrast, lediglich Adsorbate (schwarzer Pfeil) erscheinen aufgrund ihrer Höhe hell. (b) Vergrößerung verschiedener Defekte von (a). A ist ein Cluster auf der Oberfläche, B ein Defekt in der zweiten Lage (Bi), vermutlich ist C eine Fehlstelle und D eine I-Substitution in der dritten Lage (Te). (c) Te-Terminierung, gemessen bei $1,1\text{ V}$. Defekte in der Oberfläche zeigen diesmal hellere und dunklere Kontraste, der hellere ist daher wahrscheinlich eine Bi-Substitution. (d) Vergrößerung verschiedener Defekte von (c), alle befinden sich in der dritten Lage (I). E ist möglicherweise eine Bi- und F eine Te-Substitution. Die Asymmetrie in der Fehlstelle G (weißer Pfeil) wird wahrscheinlich durch eine Wechselwirkung mit der zweiten Lage (Bi) verursacht. H ist ein Adsorbat, das sich bevorzugt auf diese Sorte Defekt abgelagert. Die Bi-Lage weist kaum Defekte auf.

Die LT-STM-Messungen wurden zuletzt an einem separaten Omicron LT-STM am Lehrstuhl für Experimentelle Physik 2 durchgeführt, nachdem alle anderen Messungen abgeschlossen waren. Hierfür wurde die Probe wieder mit einem Stempel versehen, in das Gerät eingeschleust und dort erneut gespalten.

Abbildung 24(a) zeigt eine $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ Aufnahme bei $T=5\text{ K}$ der I-Terminierung, gemessen bei $0,2\text{ nA}$ und $-1,1\text{ V}$. Da die Atome deutlich erkennbar sind, kann nach einer Fouriertransformation der STM-Aufnahme [72] die Oberflächeneinheit zelle auf $(4,84 \pm 0,03)\text{ \AA}$ bestimmt werden. Sie ist damit etwas größer als die im SPA-LEED gemessene $[(4,3 \pm 0,1)\text{ \AA}]$ und somit auch etwas oberhalb der Literatur [20]. Eine mögliche Ursache kann die Gerätekalibrierung sein.

Die Defektanalyse wurde analog zu Abbildung 16 vorgenommen. Um die Defekte identifizieren zu können, wird vorausgesetzt, dass die Probe nur aus den drei Elementen Bismut, Tellur und Iod besteht. Dadurch sind drei unterschiedliche Defekte möglich, eine Fehlstelle – also ein fehlendes Atom im Gitter – oder eine von zwei möglichen Substitutionen, wie zum Beispiel ein I- oder Bi-Atom in der Te-Lage. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die Atomradien der drei Elemente sich wie folgt verhalten: $\text{Bi} > \text{Te} > \text{I}$ und deren Elektronegativität: $\text{Bi} < \text{Te} < \text{I}$. Unter dieser Annahme kann eine Fehlstelle leichter durch ein Atom mit gleichem oder kleinerem Durchmesser besetzt werden. Bei negativer Tunnelspannung [Abbildung 24(a) und (b)] zeigt ein Atom einen niedrigeren Kontrast, wenn lokal weniger Elektronen vorhanden sind, die zur Spitze tunneln können [76]. Im Gegensatz dazu zeigen Messungen mit positiver Tunnelspannung [Abbildung 24(c) und (d)] einen hohen Kontrast bei einer lokalen Ladungsträgerverarmung, da hier die Tunnelwahrscheinlichkeit von der Spitze in die Probe steigt.

Da es sich in Abbildung 24(a) um die I-Terminierung handelt und Iod in BiTeI das elektronegativste Element ist, müssten alle Defekte in der ersten Lage (Fehlotope oder Substitutionen) bei negativer Tunnelspannung einen Kontrast zeigen, der im Vergleich zur Oberfläche dunkler erscheint [76]. Ein solcher Erstlagendefekt ist durch einen schwarzen Kreis gekennzeichnet, er erscheint circa 80 pm tief. Bei den hellen, punktförmigen Defekten, markiert mit einem schwarzen Pfeil, handelt es sich um Adsorbate, da sie 120 pm höher sind als die Oberfläche und zudem einen Materialtransport zeigen (wie an dem Schweif links oben erkennbar ist). Defekt A war ein Cluster, das nach dem Spalten der Probe auf der Oberfläche zurück blieb, es handelt sich daher vermutlich um Tellur. Die Höhe beträgt 2 \AA und der Materialtransport ist deutlich erkennbar. Offensichtlich ist das Te auf dem I nur relativ schwach gebunden, in Übereinstimmung mit der Ladung der beiden Elemente (Kapitel 6.2.1). Defekt B beeinflusst drei direkt benachbarte Atome und hat daher seinen Ursprung in der zweiten Atomlage (Bi). Er ist 1 \AA tief und tritt nur sehr selten auf, die Bismut-Lagen sind nahezu defektfrei. Defekt C zeigt drei Atome, die nicht direkt benachbart sind, weshalb ihr Ursprung auf einen Defekt in der dritten Lage (Te) zurückgeführt werden kann. Er ist 40 pm tief und häufig zu finden, wahrscheinlich ist eine Fehlstelle. Defekt D ist wegen seiner Ausdehnung auf der Oberfläche ebenfalls in der dritten Lage lokalisiert, jedoch unterscheidet sich die Darstellung zu Defekt C, weiterhin zeigt D einen schwächeren Kontrast. Die abgebildete Tiefe beträgt nur 10 pm , vermutlich handelt es sich um eine I-Substitution in der Te-Lage, da Tellur zu Iod chemisch ähnlicher ist als zu Bismut. Alle Defekte sind in Abbildung 24(b) nochmal vergrößert dargestellt.

Abbildung 24(c) zeigt eine $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ Abbildung der Te-Terminierung, gemessen bei $0,2\text{ nA}$ und $1,1\text{ V}$. Die Oberflächeneinheit zelle wurde nach einer Fouriertransformation der STM-Daten mit $(4,78 \pm 0,03)\text{ \AA}$ ermittelt und erscheint damit etwas kleiner als die I-Terminierung $[(4,84 \pm 0,03)\text{ \AA}]$. Da beide Messungen in einer Aufnahme entstanden sind, ist eine fehlerhafte Kalibrierung unwahrscheinlich. Der Unterschied der Oberflächeneinheit zelle zwischen STM und XRD ($4,34\text{ \AA}$) [20] oder SPA-LEED $[(4,3 \pm 0,1)\text{ \AA}]$ kann durch die Gerätekalibrierung verursacht worden sein. Bei den hier beobachteten Abweichungen zwischen der I- und Te-Terminierung wäre ein atomarer Parameter möglich.

Es sind zwei verschiedene Defekte in der ersten Lage erkennbar, markiert durch schwarze Kreise. Da diesmal bei positiver Tunnelspannung gemessen wurde, fließt der Tunnelstrom von der Spitze zur Probe. Ein heller Kontrast entspricht daher einer hohen Tunnelwahrscheinlichkeit in die Probe, was zutrifft, wenn lokal wenig Ladungsträger vorhanden sind [76]. Der helle Erstlagendefekt (linke Bildmitte mit etwa 10 pm Höhe) ist deshalb vermutlich eine Bi-Substitution. Der dunkle hingegen (obere Bildkante mit einer Tiefe von etwa 15 pm) kann durch eine Fehlstelle oder eine I-Substitution verursacht werden.

Es sind drei verschiedene Defekte in der dritten Lage erkennbar, wobei G eine Fehlstelle ist, die zusätzlich mit der zweiten Lage wechselwirkt. In Abbildung 24(c) hat H, ohne das zusätzliche Adsorbat oben auf dem Defekt, den stärksten und E den niedrigsten Kontrast relativ zur Umgebung. Hier wäre bei einer positiven Tunnelspannung und Iod in der dritten Lage denkbar, dass es sich bei Defekt H um eine Fehlstelle handelt, Defekt E durch eine Bi- und F durch eine Te-Substitution verursacht wird. Der Defekt E wird etwa 8 pm tief abgebildet, Defekt F 60 pm und Defekt G 20 pm . Auf Defekt H befindet sich zusätzlich ein Atom – wahrscheinlich Iod – das beim Spalten der Probe zurück bleibt (eventuell da dort die energetisch günstigste Position vorliegt). Dies könnte auch erklären, wieso immer nur ein I-Atom auf dem Defekt sitzt, da sich zwei lose gebundene Ionen voneinander abstoßen würden. Die Atome erscheinen $1,4\text{ \AA}$ hoch. In Abbildung 24(d) sind nochmal alle Defekte in $2,2\text{ nm} \times 2,2\text{ nm}$ Abbildungen gezeigt.

Die STM-Messungen haben ergeben, dass durch eine Rotation der Einheit zelle sowohl Te- als auch I-Terminierungen auf der BiTeI(0001)-Oberfläche entstehen können, die Domänen sind typischerweise etwa 100 nm groß. Die Probenoberfläche ist glatt, der Höhenunterschied zwischen den Terminierungen wird durch unterschiedliche Zustandsdichten verursacht und ist daher abhängig von der Wahl der Tunnelspannung. Die Bismut-Lage ist nahezu defektfrei, Defekte in der Iod-Lage treten dreimal häufiger auf als in der Tellur-Lage (I: $7,5/100\text{ nm}^2$ und Te: $2,5/100\text{ nm}^2$) – was durch die Flüchtigkeit des Elements verursacht werden kann [27]. Die ermittelte Stufenkantenhöhe passt mit $(6,5 \pm 0,5)\text{ \AA}$ zur z -Ausdehnung der Einheit zelle, die im SPA-LEED ermittelte Oberflächeneinheit zelle von $(4,3 \pm 0,1)\text{ \AA}$ ebenfalls zur x - y -Ausdehnung.

Im VT-STM kann anhand von Adsorbatdichten bereits die Te- und I-Terminierung zugeordnet werden, da das chemisch reaktivere Halogen mehr Ablagerungen auf der Oberfläche aufweist. Der Höhenunterschied zwischen den Terminierungen bei bekannter Bandstruktur des Systems lässt eine eindeutige Identifizierung der Oberflächen zu. Bei atomarer Auflösung kann die Zuordnung der Oberflächen durch die Defektabbildung erfolgen.

6.1.2 Chemische Eigenschaften

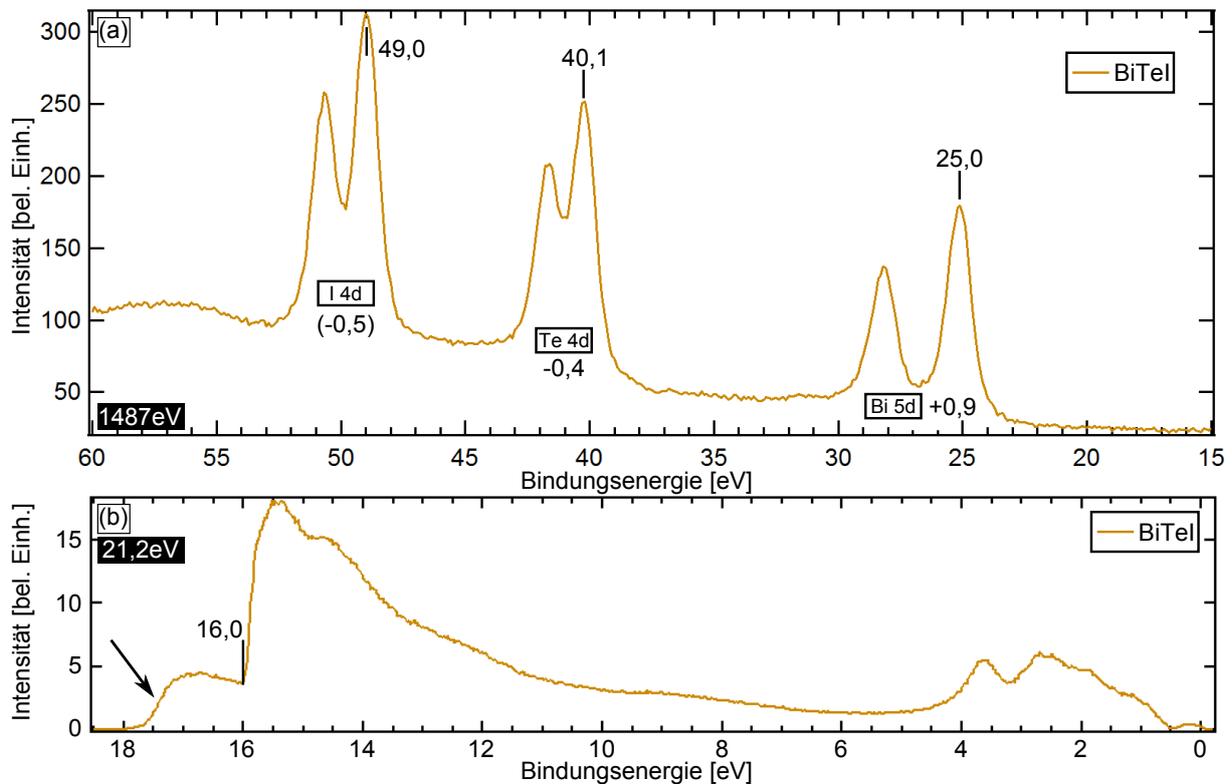


Abbildung 25: XPS sowie die Valenzbandmessung zur Bestimmung der Austrittsarbeit von BiTeI(0001). (a) XPS zeigt die I 4d-, Te 4d- und Bi 5d-Intensitäten. Verglichen mit den Energiepositionen der reinen Elemente [87] ist Bi um 0,9 eV zu höheren und Te um -0,4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, ein Hinweis auf einen Ladungstransfer von Bi zu Te aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten. (b) Die Einsatzkante der Sekundärelektronen bei etwa 16 eV ergibt für BiTeI eine Austrittsarbeit von 5,2 eV, ähnlich der für Bi_2Te_3 (5,1 eV). Da nur eine Einsatzkante zu sehen ist, sind die Domänen wahrscheinlich zu klein, um die Austrittsarbeiten von Te und I mit dieser Messmethode getrennt aufnehmen zu können. Wie später gezeigt wird, liegt die Ursache für das zweite kleinere Merkmal (schwarzer Pfeil) wahrscheinlich in einem p-n-Übergang, der an den Domänengrenzen zwischen der Te- und I-Terminierung entsteht. Die gemessene Austrittsarbeit für BiTeI variiert je nach Te zu I Oberflächenverhältnis und Alter der Probe. Das kleinere Merkmal ändert sich mit der Größe der Domänen und daher mit der Anzahl an p-n-Übergängen.

Da BiTeI ein polarer Halbleiter ist [18–20, 27], soll durch die Bestimmung der Austrittsarbeit der Dipol genauer untersucht werden. Zudem wird bei dem System von einer Bandverbiegung berichtet, die sich mit der Oberflächenterminierung ändert [17]. Abbildung 25(a) zeigt die XPS-Messung der BiTeI(0001)-Oberfläche, zu erkennen sind die I 4d-, Te 4d- und Bi 5d-Intensitäten. Es konnten keine Verunreinigungen der Probe festgestellt werden (hier nicht gezeigt) und auch die Gewichtung der Intensitäten zeigt eine mit anderen Veröffentlichungen vergleichbare Stöchiometrie [17].

	Elem. [eV]	Bi ₂ Te ₃ [eV]	BiTeI [eV]	Exp. [eV]	Ber. [e]
Bi 5d _{5/2}	24,1	24,6	25,0	+0,9	(-0,91)
Te 4d _{5/2}	40,5	39,9	40,1	-0,4	(+0,44)
I 4d _{5/2}			49,0	(-0,5)	(+0,47)
Austrittsarbeit		5,1	5,2		

Tabelle 1: Bindungsenergien und Austrittsarbeiten von BiTeI, Bi₂Te₃ und den reinen Elementen [87]. Der Vergleich der Bindungsenergien von BiTeI mit den reinen Elementen (Exp.) zeigt, dass Bi 5d um 0,9 eV zu höheren und Te 4d um -0,4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Demnach müsste I 4d um -0,5 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben sein. Der berechnete Ladungsübergang (Ber.) verdeutlicht, dass im Fall von BiTeI etwa ein Elektron vom Bismut zu nahezu gleichen Teilen auf Tellur und Iod übergeht. Generell findet ein Ladungstransfer von Bi auf Te statt, der jedoch abnimmt, wenn ein Halogen in das Material eingebracht wird. Die Austrittsarbeit von BiTeI(0001) entspricht dem Mittelwert, der durch STM-Messungen der jeweiligen Terminierungen festgestellt wurde (Te = 4,5 eV und I = 6,0 eV) [88].

Eine doppelte Signalstruktur, verursacht durch unterschiedliche Bandverbiegungen der beiden Terminierungen von BiTeI(0001) ($\Delta E = 0,9$ eV bei 120 eV Anregungsenergie [17]) konnte nicht festgestellt werden, weder bei einer Anregungsenergie von 1487 eV im Labor noch bei 100 eV am Synchrotron (hier nicht gezeigt). Wahrscheinlich sind die Domänen, die zu dieser doppelten Signalstruktur führen [Abbildung 5(d)], deutlich größer als diejenigen, die hier beobachtet werden konnten [Abbildung 23(b)].

Beim Vergleich der Bindungsenergien von Bi und Te in Bi₂Te₃ sowie den reinen Elementen [87], ist die Bi 5d-Intensität zu höheren und die Te 4d-Intensität zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Der Grund hierfür ist ein Ladungstransfer von Bismut zu Tellur. Wird zusätzlich ein Halogen in das System eingebracht, fallen die Energieverschiebungen von sowohl Bi als auch Te gegenüber Bi₂Te₃ geringer aus, folglich geht ein Teil der Ladung auf das elektronegativere Iod über.

Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks sind keine XPS-Messungen an elementarem Iod möglich [64]. Wird die Differenz der Bindungsenergien zwischen den reinen Elementen und BiTeI gebildet (Exp.), verschiebt Bi 5d um +0,9 eV zu höheren und Te 4d nur um -0,4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien – somit müsste I 4d um ebenfalls -0,5 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben sein.

Alle für diese Dissertation erstellten DFT-Kalkulationen wurden von Sergey Eremeev angefertigt. Hierbei werden im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie Näherungslösungen erstellt. Diese Näherungen können beispielsweise eine Vereinfachung der Wellenfunktion in der Nähe des Kerns darstellen [90, 91] – wodurch die Rechenzeit stark verkürzt wird, das Ergebnis jedoch für eine qualitative Aussage hinreichend genau ist. Wenn nötig, werden generelle Wechselwirkungen – wie zum Beispiel der Ladungsträger – berücksichtigt [92, 93] und in den VASP-Code implementiert [94, 95] ebenso wie relaxierte Parameter des Kristallvolumens [40].

Tatsächlich zeigt die DFT-Berechnung (Ber.) in Tabelle 1, dass -0,91 Elektronen von Bi zu Te (+0,44 Elektronen) und I (+0,47 Elektronen) übergehen. Der berechnete Ladungstransfer stimmt anteilig mit der Verschiebung der Bindungsenergien überein und ist zudem in Übereinstimmung mit der Elektronegativität des jeweiligen Elements [89].

Durch den Vergleich von XPS-Messungen in Normalemission und unter einem Emissionswinkel von 60° kann das Wachstum der Probe überprüft werden [40, 64]. Hierbei wurde für BiTeI bei einer Normierung auf Te eine Dämpfung der Bi 5d-Intensität von 10% festgestellt, was möglich ist, wenn sich Bi in der zweiten Lage befindet [64]. Das lagenweise Wachstum der Probe [20] kann somit bestätigt werden. Normiert auf I 4d beträgt die Dämpfung von Bi 5d jedoch nur 5%, was wahrscheinlich durch die höhere Adsorbatsammlung auf der I-Terminierung verursacht wird – in Übereinstimmung mit der höheren chemischen Reaktivität von Iod gegenüber zu Tellur.

Um die Austrittsarbeit zu bestimmen, wurde die Probe elektrisch isoliert, mit einer Batterie auf 9 V Potenzial gelegt, die komplette Bandstruktur von der Fermienergie bis zur Einsatzkante der Sekundärelektronen gemessen und ein winkelintegriertes Valenzbandspektrum entlang $\overline{\Gamma K}$ entnommen. Diese Messung für BiTeI(0001) ist in Abbildung 25(b) gezeigt und ergibt eine Austrittsarbeit von etwa 5,2 eV [Anregungsenergie He1 (21,2 eV) abzüglich Position der Einsatzkante (16,0 eV) normiert auf E_F]. Dieser liegt exakt zwischen den Werten, die durch STM auf den einzelnen Terminierungen ermittelt wurden (Te = 4,5 eV und I = 6,0 eV) [88]. Vermutlich ist die Domänengröße von etwa 100 nm zu klein, um die Austrittsarbeiten beider Terminierungen mit räumlich integrierenden Messmethoden separat auflösen zu können und es bildet sich ein Mittelwert. Dies würde auch erklären, wieso die Austrittsarbeiten von BiTeI und Bi_2Te_3 nahezu identisch sind: Während es sich bei Bi_2Te_3 um einen unpolaren Halbleiter handelt, wird bei BiTeI die Ladung entlang der Einheitszelle des Kristalls getrennt und führt zu unterschiedlichen Austrittsarbeiten auf der jeweiligen Terminierung, was einen Dipol verursacht.

Sowohl in XPS als auch bei der Messung der Austrittsarbeit sind die Mittelwerte der Literaturangaben für die jeweiligen Terminierungen festgestellt worden [17]. Wie durch den Vergleich verschiedener Messungen gezeigt werden konnte, ändert sich die Position der Einsatzkante für BiTeI mit dem Alter der Probe und dem Oberflächenverhältnis von Te zu I (Vergleich XPS und Austrittsarbeit). Das zweite kleine Merkmal (schwarzer Pfeil) kommt, wie im späteren Verlauf gezeigt wird, vermutlich durch einen p-n-Übergang zwischen der Te- und I-Terminierung zustande. Somit sind bei einer frischen Probe die energetische Position und Intensität der Einsatzkante ein Indiz für das Verhältnis von Te zu I sowie das kleinere Merkmal für die Größe der Domänen.

Die hier beobachtete Ladungsverteilung zwischen Te und I fällt gering aus, weshalb auch der kovalent-ionische Bindungscharakter von BiTe^+ und I^- vergleichsweise schwach ausgeprägt sein muss [40]. Jedoch wären die im STM beobachteten deutlich unterschiedlichen Austrittsarbeiten (Te = 4,5 eV und I = 6,0 eV) [88] nur durch den berechneten Ladungsübergang von Te (+0,44 Elektronen) und I (+0,47 Elektronen) kaum zu erklären. Der im XPS gemessene Ladungsübergang ist hingegen etwas deutlicher ausgeprägt (siehe Tabelle 1). Der Dipol des Halbleiters konnte hier durch die räumlich integrierende Messmethode nicht nachgewiesen werden. Zwar entspricht die gemessene Austrittsarbeit von BiTeI der des unpolaren Halbleiters Bi_2Te_3 , jedoch ist dass das Resultat des Te zu I Oberflächenverhältnisses von 50:50 [siehe Abbildung 23(a) und (b)]. Im XPS konnte sowohl das lagenweise Wachstum von BiTeI als auch der Ladungsübergang von Bi auf Te und I festgestellt werden, weshalb der Halbleiter einen Dipol ausbilden muss.

6.1.3 Elektronische Eigenschaften

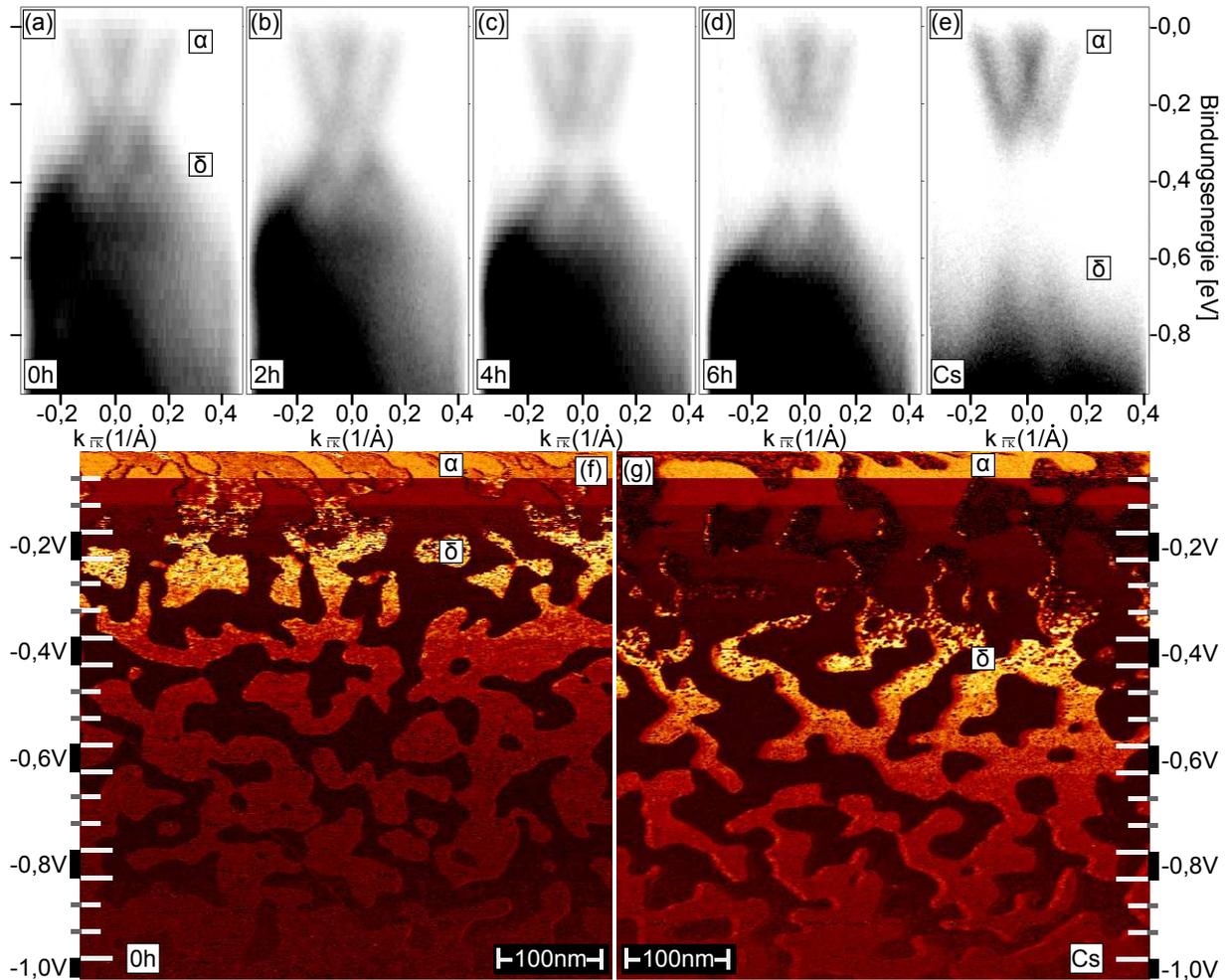


Abbildung 26: Vergleich der globalen und lokalen elektronischen Eigenschaften von BiTeI mittels ARPES und dI/dV -Mapping. (a) Die frisch präparierte BiTeI(0001)-Oberfläche zeigt gleichzeitig den Rashba aufgespaltenen Oberflächenzustand der Te- (α / elektronartig) und I-Terminierung (δ / lochartig). (b) Nach 2 Stunden im UHV schiebt der I-Zustand zu höheren Bindungsenergien. (c) Nach 4 Stunden sind beide Bänder deutlich voneinander getrennt, das Minimum des Te-Zustands liegt bei etwa 0,3 eV. (d) Nach 6 Stunden ist der I-Zustand noch weiter verschoben, Te hingegen zeigt keine Veränderung. (e) Mit einer Submonolage Cs verschiebt die I-Bandstruktur zu noch höheren Energien, Te hingegen zeigt keine Reaktion. (f) dI/dV -Map der frischen Probe. Nahe der Fermienergie zeigt nur eine Terminierung einen höheren Kontrast, bei dieser Energie liegt ausschließlich der Te-Oberflächenzustand vor. Ab etwa -0,2 V (Bandeinsatzkante des I-Oberflächenzustands) nimmt die Intensität der Iod-Terminierung deutlich zu, in Übereinstimmung mit (a). Das zugehörige STM-Bild ist in Abbildung 23(b) zu finden. (g) Zeigt die Oberfläche nach der Cs-Bedampfung, analog zu Abbildung 26(e). Durch die Verschiebung der I-Bandstruktur zu höheren Bindungsenergien tritt der Te-Kontrast nahe E_F noch deutlicher hervor.

Um sicherzustellen, dass die im STM ermittelte gemischt terminierte Te- und I-Oberfläche die Ursache der Koexistenz beider Bandstrukturen ist [18, 19, 30], wurde die Probe zudem in ARPES untersucht. Abbildung 26(a) zeigt eine ARPES-Messung der BiTeI(0001)-

Oberfläche direkt nach der Präparation. Deutlich zu erkennen ist der elektronartige Rashba aufgespaltene Oberflächenzustand der Te-Terminierung (α) [18, 19]. Der lochartige Rashba-Zustand der I-Terminierung (δ) ist ebenfalls vorhanden, beide Zustände überlappen bei etwa 0,25 eV Bindungsenergie. Nach etwa 2 Stunden im UHV – bei circa 1×10^{-10} mbar – kann eine Verschiebung des I-Zustands zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden [wie in Abbildung 26(b) erkennbar ist]. Hier berühren sich die Bandstrukturen zwar noch bei etwa 0,3 eV, überlappen jedoch nicht mehr. Nach 4 Stunden [Abbildung 26(c)] ist δ bereits so weit zu höheren Bindungsenergien verschoben, dass beide Zustände deutlich voneinander getrennt sind, das Minimum von α liegt bei etwa -0,3 eV. Abbildung 26(d) zeigt die Probe nach 6 Stunden im UHV, der valenzbandartige Rashba aufgespaltene Zustand der I-Terminierung ist noch weiter zu höheren Bindungsenergien verschoben, der Oberflächenzustand der Te-Terminierung hingegen zeigt keine Veränderung. Abbildung 26(e) ist die gleiche Probe nach der Bedampfung mit einer Submonolage Cs. Die Banddispersion der I-Terminierung wurde zu noch niedrigeren Bindungsenergien verschoben, die Te-Terminierung hingegen zeigte keine Reaktion nach der Alkalimetallbedampfung.

Nachdem im ARPES die Veränderung nur einer Banddispersion beobachtet werden konnte, sollte dieser Sachverhalt auch im STM festzustellen sein. Kommt die Tunnelspannung in den Bereich einer Bandeinsatzkante, führt das zu einer Erhöhung der Zustandsdichte (DOS) [75]. Abbildung 26(f) ist eine $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ dI/dV -Map, aufgenommen bei 0,5 nA und -0,05 V bis -1 V. Nahe der Fermienergie ist der Kontrast einer der beiden Terminierungen höher. Da bei dieser Energie lediglich der Te-Oberflächenzustand vorliegt [Abbildung 26(a)-(d)], muss es sich hierbei um die Te-Terminierung handeln. Ab etwa -0,2 V zeigt der Kontrast der anderen Terminierung eine Intensitätszunahme, bei dieser Energie setzt der Oberflächenzustand der I-Terminierung ein. Die Oberfläche zu dieser dI/dV -Map wurde bereits in Abbildung 23(b) gezeigt, dort wurde der wechselnde Höhenunterschied beider Terminierungen bei einer Veränderung der Tunnelspannung festgestellt. Anhand der Höhenunterschiede im STM kann bei bekanntem Bandverlauf auch ohne dI/dV -Mapping eine Zuordnung der Terminierungen erfolgen. Nach der Bedampfung mit Cs [wie in Abbildung 26(g) zu sehen ist] ist nahe E_F immer noch der Kontrast von Te höher als der von I, jedoch hat sich die Bandeinsatzkante der I-Terminierung auf -0,4 V verschoben. Wie später in Abbildung 38(c) gezeigt wird, entsteht der energetische Unterschied der Bandpositionen zwischen dI/dV -Mapping und ARPES für die Halogenid-Terminierungen durch einen zusätzlichen Alterungsprozess beim Betrieb der Heliumlampe. Durch die lokale Auflösung der Zustandsdichte (LDOS) und die inhomogene Alterung der Probe können durch die Kombination von dI/dV -Mapping und ARPES eindeutig die Terminierungen identifiziert werden.

Da Alkalimetalle für gewöhnlich zu einer Verschiebung der Bandstruktur zu höheren Bindungsenergien führen [96], sollte untersucht werden, wieso die Te-Terminierung nach der Bedampfung mit Cs unverändert bleibt. Abbildung 27(a) zeigt einen $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ Ausschnitt der Probenoberfläche aus Abbildung 26(g), aufgenommen bei identischen Tunnelparametern. Abbildung 27(b) ist die dazugehörige dI/dV -Map, deutlich zu erkennen ist der höhere Kontrast der Te-Terminierung nahe der Fermienergie am oberen Bildrand.

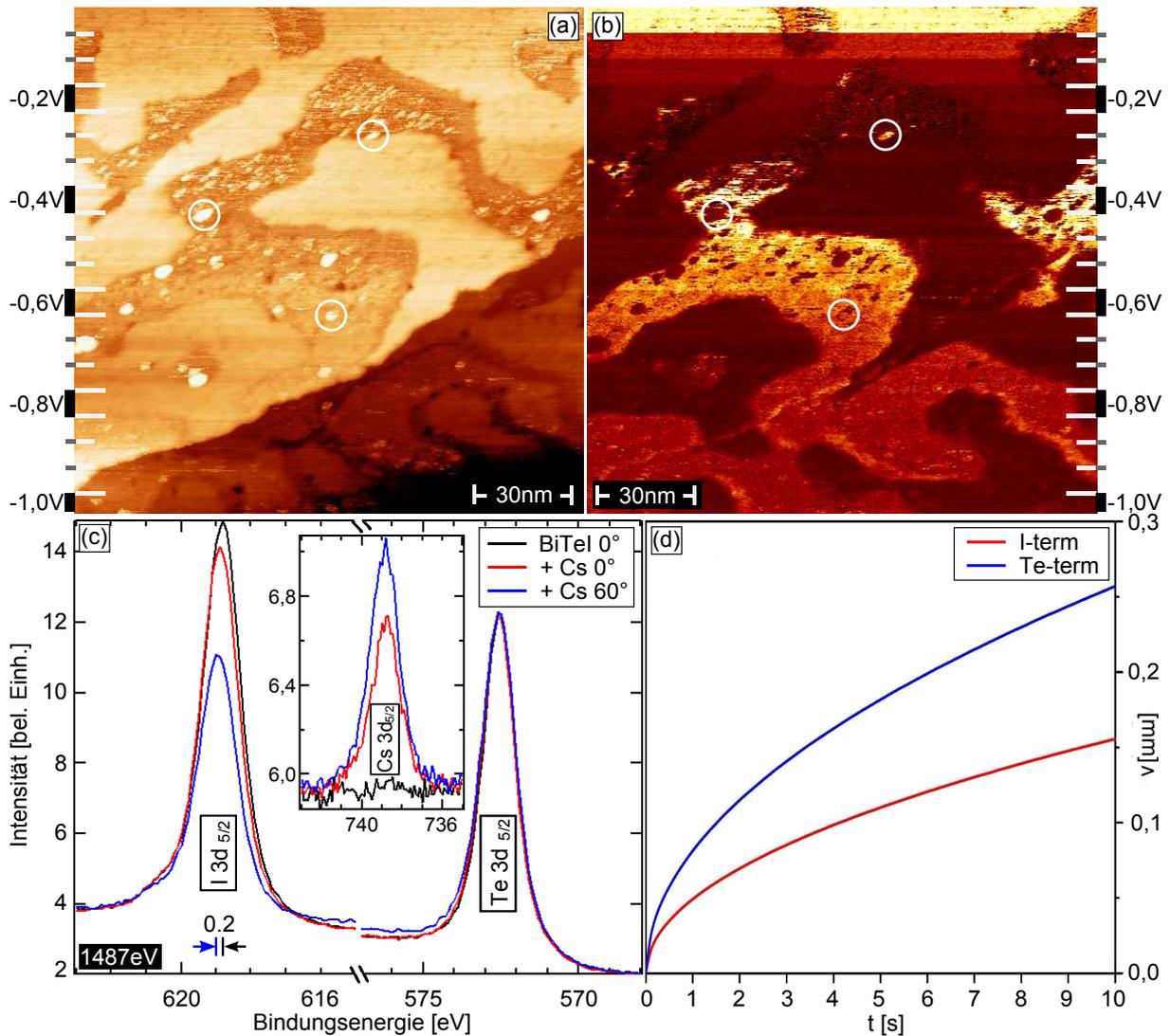


Abbildung 27: BiTeI(0001)-Oberfläche nach der Cs-Bedampfung. (a) Cs bildet Cluster auf der I-Terminierung (weiße Kreise). (b) dI/dV -Map zu (a), die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit der Tunnelspannungen verhält sich analog zu Abbildung 26(g). Die Cs-Cluster zeigen bei verschiedenen Spannungen unterschiedliche Zustandsdichten. (c) XPS-Messung von BiTeI vor (schwarz) und nach der Bedampfung mit Cs (rot), sowie zusätzlich unter einem Emissionswinkel von 60° (blau). Nach der Bedampfung verschiebt das $I\ 3d_{5/2}$ -Signal um $0,2\text{ eV}$ zu höheren Bindungsenergien auf 619 eV und wird zudem gedämpft. $Te\ 3d_{5/2}$ zeigt keine Veränderung, das Cs lagert sich demnach ausschließlich auf Iod terminierten Oberflächen ab. (d) Berechnungen zeigen, dass die mittlere Diffusionslänge von Cs auf I (rot) und Te (blau) höher ist als die Größe der Terminierungen. Zudem ist der Energiegewinn auf I größer als auf Te ($0,81$ zu $0,76$ Elektronen) [39]. Sobald also Cs von Te herunter diffundiert, wird es stärker an die I-Oberfläche gebunden und sammelt sich dort wahrscheinlich vorwiegend an einer bestimmten Defektart.

Das Cs befindet sich ausschließlich auf der I-Terminierung und bildet dort Cluster, auf der Te-Oberfläche konnte das Alkalimetall nicht nachgewiesen werden. Abbildung 27(c) zeigt die XPS-Aufnahmen der Probe vor und nach der Cs-Bedampfung, zu sehen sind die $I\ 3d_{5/2}$ -, $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cs\ 3d_{5/2}$ -Intensitäten. Vor der Bedampfung (schwarz) ist auf der Probe kein Cs erkennbar. Die Intensität von $I\ 3d$ ist leicht höher verglichen mit der von

Te 3d – analog zu Abbildung 25(a). Nach der Bedampfung mit Cs (rot) ist das Cs 3d-Signal deutlich erkennbar, die Intensität von Iod nimmt leicht ab, während die von Tellur unverändert bleibt. Von Normalemission (rot) auf 60 ° Probenwinkel (blau) ist eine deutliche Zunahme des Cs- und eine Abnahme des I-Signals erkennbar – wieder bleibt das Te 3d-Signal unverändert. Folglich lagert sich Cäsium nach der Bedampfung der Probe bei Raumtemperatur ausschließlich auf der I-Terminierung ab, wahrscheinlich an einem energetisch bevorzugtem Defekt [Abbildung 24(a)] [39].

Abbildung 27(d) zeigt eine Rechnung der mittleren Diffusionslänge von Cs auf der I-Terminierung (rot) und der Te-Terminierung (blau) [39]. Cs auf Te zeigt eine deutlich höhere Mobilität verglichen mit I, zudem ist die Diffusionslänge größer als die durchschnittliche Größe der einzelnen Terminierungen – wodurch das Alkalimetall nach dem Bedampfen komplett von der Te-Terminierung herunter diffundieren kann. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der beiden Oberflächenmaterialien gibt Cs auf Tellur etwa 0,76 Elektronen und auf Iod 0,81 Elektronen ab [39], weshalb die I-Terminierung die energetisch günstigere Position darstellt.

Die Austrittsarbeit von BiTeI verringert sich durch Cs-Bedampfung um bis zu 0,7 eV (hier nicht gezeigt). Die Ursache liegt wahrscheinlich in der selektiven Cs-Adsorption auf der I-Terminierung und der damit verbundenen Überdeckung der elektronischen Zustände. Der nach der Bedampfung erhaltene Wert von 4,5 eV ist identisch zu demjenigen, der bei STM-Messungen für die Te-Terminierung festgestellt wurde [88].

Da selbst nach der Cs-Bedampfung das Valenzband der Te-Terminierung im ARPES noch vom Valenzband der I-Terminierung überdeckt wird [Abbildung 26(e) mit Bezug auf (g)], wurden weitere Messungen an einer frisch präparierten BiTeI(0001)-Oberfläche durchgeführt, um mehr über die Valenzbandstruktur der Te-Terminierung zu erfahren. Abbildung 28(a) ist eine 300 nm × 300 nm LT-STM-Messung (T=5 K), aufgenommen bei 20 pA und -1 V, mit dazugehöriger dI/dV-Map [Abbildung 28(b)]. Die chemisch reaktivere I-Terminierung ist anhand von Adsorbaten erkennbar, zudem erscheint sie bei dieser Tunnelspannung in der dI/dV-Map heller [in Übereinstimmung mit Abbildung 26(f)]. Am Übergang zwischen den Terminierungen (schwarze Pfeile) ist eine zusätzliche Zunahme des Kontrastes erkennbar [39]. Dieser Zustand wurde später als p-n-Übergang identifiziert [31]. Da die gemischt terminierte Oberfläche durch die Rotation der Einheitszelle zu Stande kommt, sind auch im Volumen des Kristalls zwischen den Te- und I-Domänen solche p-n-Übergänge vorhanden, was wiederum Auswirkungen auf die Leitfähigkeit haben sollte.

Abbildung 28(c) zeigt die LT-STS-Messungen der I-Terminierung (links) und der Te-Terminierung (rechts). Die Position der Fermienergie ist jeweils mit einer schwarzen gestrichelten Linie eingezeichnet. STS in vorwärts-Richtung (grün) und in rückwärts-Richtung (rot) zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit. Auf der I-Terminierung sind direkt oberhalb von E_F keine Zustände erkennbar, eine Intensitätszunahme kann erst ab etwa 0,8 V festgestellt werden. Die Te-Terminierung hingegen zeigt bei positiven Spannungen einen schmalen Bereich ohne Zustände und bereits eine Zunahme der Intensität ab 0,4 V. Unterhalb der Fermienergie wird auf I ein Anstieg der Zustandsdichte ab circa -0,2 V verzeichnet, in Übereinstimmung mit der dI/dV-Map in Abbildung 26(f). Die Intensität nimmt bis -1 V weiter zu, ebenfalls in Übereinstimmung mit Abbildung 26(a).

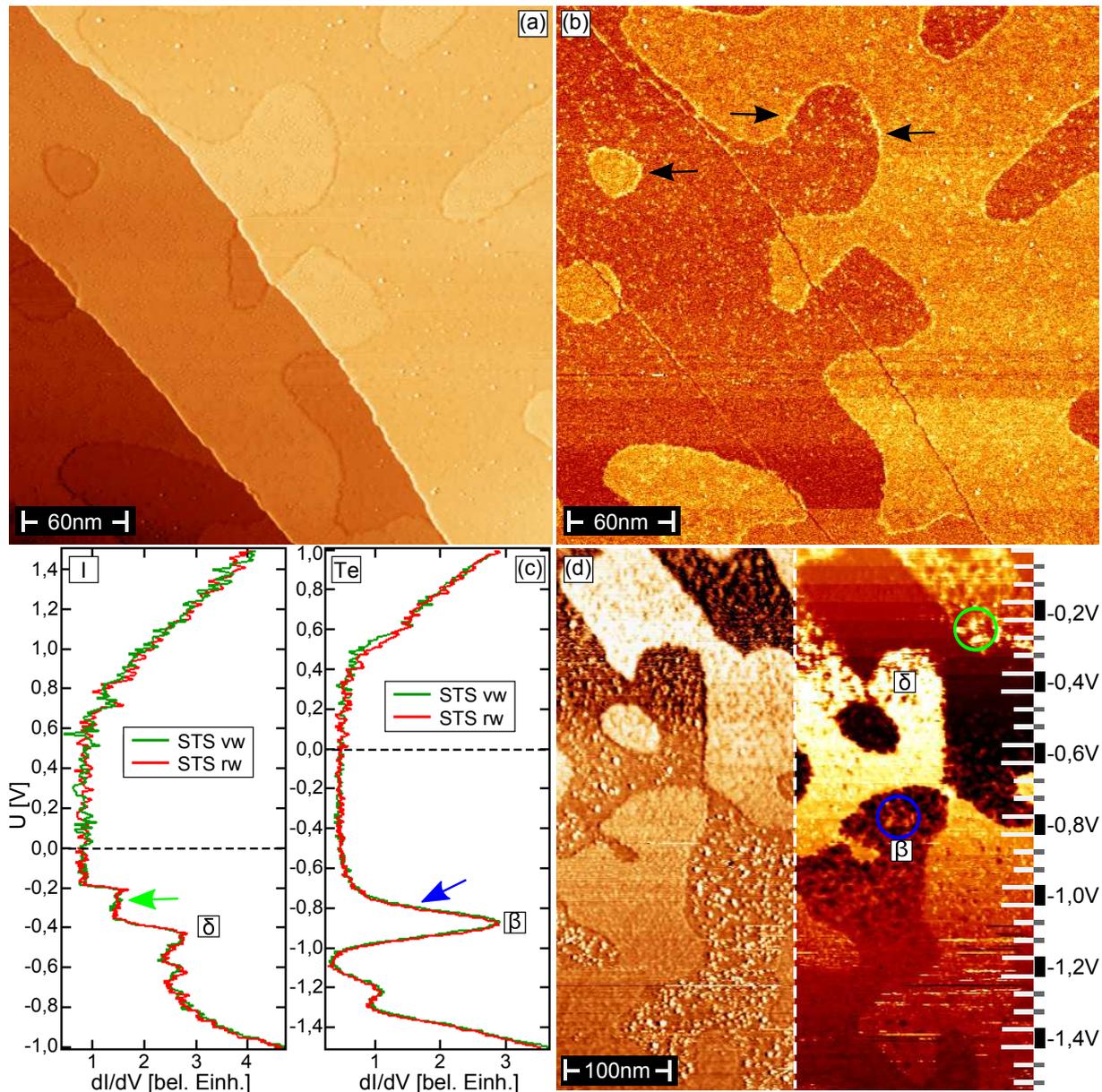


Abbildung 28: Vergleich der elektronischen Eigenschaften von BiTeI durch STS und dI/dV-Mapping. (a) LT-STM-Messung bei -1 V. Die I-Terminierung kann bereits durch die stärkere Ansammlung von Adsorbaten aufgrund der höheren chemischen Reaktivität identifiziert werden. (b) dI/dV-Map zu (a). Die Intensität von I ist höher, zusätzlich ist eine "leuchtende Kante" an den Übergängen zwischen der Te- und I-Terminierung erkennbar (schwarze Pfeile), welche von einem p-n-Übergang verursacht wird. (c) LT-STSMessung der I- (links) und Te-Terminierung (rechts). Während die Positionierungen der Zustände unterhalb der Fermienergie für die I-Terminierung gut mit Raumtemperaturmessungen übereinstimmen, fehlt bei der Te-Terminierung der Oberflächenzustand nahe E_F . (d) Raumtemperatur VT-STM-Messung mit erweitertem Messbereich bis -1,55 V und dI/dV-Map. Die I-Terminierung zeigt eine Zunahme der DOS ab -0,2 V in Übereinstimmung mit der STS-Messung in (c) (grün). Die beginnende Zunahme der DOS für Te ab circa -0,8 V (blau) konnte ebenfalls verifiziert werden [verursacht durch das Valenzband (β).]

Auf der Te-Oberfläche ist im ARPES knapp unterhalb der Fermienergie der Rashba-Oberflächenzustand lokalisiert, dieser Zustand konnte bei der STS-Messung nicht festgestellt werden. Ab etwa $-0,8\text{ V}$ zeigt die Te-Terminierung eine ansteigende Zustandsdichte, die bei -1 V wieder ab- und bei höheren Spannungen wieder zunimmt. Hierbei handelt es sich um das Valenzband der Te-Terminierung (β), dessen Position im Vergleich zum Valenzband der I-Terminierung (δ) bei deutlich höheren Bindungsenergien liegt.

Abbildung 28(d) zeigt eine BiTeI(0001)-Oberfläche, gemessen im VT-STM bei Raumtemperatur mit $0,5\text{ nA}$ und erweitertem Messbereich von $-0,05\text{ V}$ bis $-1,55\text{ V}$. Wie in den STS-Messungen von Abbildung 28(c) ist für die I-Terminierung bei etwa $-0,2\text{ V}$ eine erhöhte Zustandsdichte erkennbar, die keine Abnahme bis $-1,55\text{ V}$ zeigt, es ändert sich lediglich der relative Kontrast zwischen der I- und der Te-Terminierung. Hierbei handelt es sich um das Valenzband der I-Oberfläche (δ), das in Abbildung 26(a)-(e) zu sehen ist. Die Te-Oberfläche zeigt von E_F bis etwa $-0,25\text{ eV}$ eine abnehmende Zustandsdichte und erst wieder ab circa $-0,8\text{ eV}$ Zustände. Ab dieser Energie setzt das Valenzband der Te-Terminierung (β) ein, das im ARPES vom Valenzband der I-Terminierung (δ) überdeckt wird (siehe Abbildung 26). Bei genauerer Betrachtung ist zudem erkennbar, dass die Zustandsdichten nahe der Fermienergie und bei etwa $-0,8\text{ eV}$ lokal unterschiedlich in Erscheinung treten. Während der Kontrast in der dI/dV -Map im Energiebereich nahe des Te-Oberflächenzustands homogen verläuft, tritt dieser in der Nähe der Einsatzkante des Te-Valenzbands zunächst punktförmig in Erscheinung. Eventuell tritt dort die LDOS bestimmter Defekte oder Adsorbate zuerst in den Vordergrund.

Die Zunahme der Intensität beziehungsweise die Abnahme des relativen Kontrasts zwischen Te und I ist auch bereits in Abbildung 26(g) erkennbar, jedoch aufgrund von Bildgröße, Kontrast und Messbereich weniger deutlich. Die Erweiterung des Messbereichs (Begrenzung der Tunnelspannung von -1 V bis 1 V auf -10 V bis 10 V) hat zudem den Nachteil, dass die Tunnelspannung nicht mehr so präzise geregelt werden kann und das Experiment instabil wird [was an den horizontal verlaufenden Linien in der dI/dV -Map unterhalb von -1 V erkennbar ist]. Daher wurde bei den anderen STM-Aufnahmen zu Gunsten von Stabilität und Auflösung des Experimentes auf die Erweiterung des Messbereichs verzichtet.

Bandpositionen von STS, gemessen bei $T=5\text{ K}$ und dI/dV -Map bei Raumtemperatur, stimmen somit für die I-Terminierung weitgehend überein. Auf der Te-Terminierung fehlt jedoch bei der STS-Messung die Intensität des Te-Oberflächenzustands – bei E_F und auf der dI/dV -Map ist die Abnahme der Intensität nach -1 V nicht erkennbar. Für die Halogenid-Terminierung wurde eine durch die STM-Spitze induzierte Bandverbiegung vorhergesagt, die speziell bei tiefen Temperaturen zum Tragen kommt [32]. Der Unterschied zwischen STS bei tiefen Temperaturen und dI/dV -Mapping bei Raumtemperatur für die Te-Terminierung hingegen ist noch unklar. Möglicherweise tritt auch eine Verringerung der Ladungsträgerdichte auf [27]. Beide Effekte konnten bereits auf Halbleitern bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden.

Die hier durchgeführten Messungen zeigen, dass bei räumlich integrierenden Messmethoden eine Überlagerung des Te- und I-Valenzbands abgebildet wird. Da jedoch die Veränderung der elektronischen Eigenschaften der I-Terminierung keinen Einfluss auf die Banddispersion der Te-Oberfläche zeigt, ist eine Hybridisierung unwahrscheinlich.

6.1.4 Zusammenfassung: BiTeI

Alle hier analysierten BiTeI(0001)-Proben zeigten eine gemischt terminierte Oberfläche mit typischerweise 100 nm großen Domänen. Innerhalb der gleichen Terminierung wurden etwa $(6,5 \pm 0,5)$ Å hohe Stufenkanten gemessen – in Übereinstimmung mit der z -Ausdehnung der BiTeI-Einheitszelle [20]. Der im STM abgebildete Höhenunterschied zwischen verschiedenen Domänen ändert sich relativ zur Tunnelspannung mit der Zustandsdichte und deutet daher auf einen elektronischen Ursprung hin. SPA-LEED-Aufnahmen zeigen nur ein hexagonales Beugungsbild; die Domänen sind untereinander geordnet. Die hier ermittelte Oberflächeneinheitszelle ($4,3$ Å) stimmt mit XRD-Messungen überein [20].

Die im LT-STM ermittelten x -, y - und z -Gitterparameter der Te- und I-Terminierung stimmen ebenfalls mit Literaturwerten der BiTeI-Oberflächeneinheitszelle überein, zudem wird die im SPA-LEED festgestellte parallele Ausrichtung der Domänen untereinander bestätigt. Defekte konnten bis in die dritte Lage aufgelöst werden, wo sich die Van-der-Waals-Lücke befindet [20]. Die Bi-Lage ist nahezu defektfrei, Defekte in Te treten nur ein Drittel so häufig auf wie in I. Te-Substitutionen in I ($Z = 53$) und I-Substitutionen in Te ($Z = 52$) kommen gleich häufig vor – die Domänenbildung wird daher vermutlich durch die chemische Ähnlichkeit der beiden Elemente begünstigt.

Winkelabhängige XPS-Messungen bestätigen ein schichtweises Wachstum mit Bi in der zweiten Lage. Der Ladungstransfer von Bi zu I ist nur minimal höher als von Bi zu Te, alle Elementintensitäten liegen ohne erkennbare Aufspaltung vor. Die Messung der Austrittsarbeit zeigt mit $5,2$ eV einen Mittelwert zwischen der Te- ($4,5$ eV) und der I-Terminierung ($6,0$ eV) [88]. Ein zweites Merkmal – eine Einsatzkante bei höheren Bindungsenergien – konnte ausschließlich bei der gemischt terminierten Oberfläche festgestellt werden.

Die Banddispersion von BiTeI(0001) zeigt eine Verschiebung der I-Zustände durch Restgasadsorption, jedoch ohne erkennbare Veränderung der Te-Bandstruktur. Durch lokales dI/dV -Mapping und die Alterung nur eines Zustands konnten die Terminierungen den Banddispersionen zugeordnet werden. Durch Cs-Bedampfung der Probe bei Raumtemperatur findet eine Akkumulation des Alkalimetalls ausschließlich auf der I-Terminierung statt und führt dazu, dass sich ausschließlich diese Bandstruktur zu höheren Bindungsenergien verschiebt. Rechnungen zeigen, dass die mittlere Diffusionslänge des Alkalimetalls auf BiTeI größer ist als die durchschnittliche Ausdehnung der Domänen, zudem fällt der Energiegewinn von Cs auf I im Vergleich zu Te höher aus [39]. Hierdurch findet eine selektive Cs-Akkumulation ausschließlich auf der Halogenid-Terminierung statt, wodurch ausschließlich die elektronischen Eigenschaften dieser Bandstruktur verändert werden.

Im LT-STM konnte durch dI/dV -Mapping eine Zustandsdichte zwischen den Domänen identifiziert werden, die weder mit der Zustandsdichte von Te noch mit der von I übereinstimmt. Der hier ermittelte p-n-Übergang [31] ist vermutlich auch für das zusätzliche Merkmal verantwortlich, das bei der Messung der Austrittsarbeit festgestellt wurde. LT-STSMessungen zeigen, dass im ARPES die Valenzbandstruktur von Te selbst nach Cs-Bedampfung noch vom I-Valenzband überdeckt wird. Die ermittelten Bandpositionen im LT-STSMessungen konnten im VT-STM durch eine dI/dV -Map mit erweitertem Messbereich verifiziert werden.

6.2 BiTeBr

Die strukturelle Ordnung von BiTeBr war zum aktuellen Zeitpunkt noch umstritten. Publikationen berichten von einer geordneten Bi-Lage, jedoch einer Durchmischung von Te und Br [20]. Anhand von Kalkulationen konnte belegt werden, dass es sich hierbei um die energetisch günstigste Wachstumsvariante handelt [34]. Anschließend wurden jedoch geordnete Schichten für alle drei Elemente gemessen [19, 81] und das lagenweise Wachstum als das energetisch bevorzugt bestätigt [35]. Eine Publikation stellte eine durch die Präparation induzierte Durchmischung von Te und Bi fest, was jedoch nur bei der Terminierten Oberfläche eintritt [21].

BiTeBr ist das am wenigsten studierte System der BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) Halbleiterfamilie, weshalb dessen Untersuchung möglicherweise essenzielle Lücken im Bezug auf chemische Trends zwischen den drei Rashba-Systemen schließen könnte. Das System ist daher interessant, da die Rashba-Aufspaltung im Vergleich zu BiTeI zwar kleiner, die Bandlücke des Halbleiters jedoch größer ist [19]. Würden sich belastbare Daten generieren lassen, könnte man im direkten Vergleich von BiTeBr mit BiTeI die Auswirkung auf die Rashba-Eigenschaften und die Struktur durch den Austausch des Halogens beobachten.

Die erste BiTeBr Charge war amorph. Selbst die hier verwendeten Kristalle zeigen nach dem Spalten immer eine unebene Oberfläche, was die Untersuchungen sehr zeitaufwändig machte (im Schnitt konnte nur jede fünfte Probenpräparation verwendet werden). Zudem deuteten erste Kelvin-Sonden AFM-Messungen auf μm große Te- und Br-Domänen hin [84], was angesichts der hier analysierten BiTeI Oberflächen plausibel erscheint [Änderung der Domänengröße durch den Austausch von I ($Z = 53$) zu Br ($Z = 35$) und somit größerem chemischen Unterschied zu Te ($Z = 52$)]. Da die Kristalle mit circa $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ wesentlich kleiner waren als die BiTeI Einkristalle, wurden die modifizierte Probenpräparation aus Kapitel 5.5 verwendet. Hierbei können nach dem Spalten der Probe beide korrespondierenden Seiten direkt miteinander verglichen werden. Durch das Podest wird verhindert, dass bei Strahldurchmessern, die größer sind als die Probenoberfläche, der Probenhalter mitgemessen wird.

Ein Teil der hier gezeigten Ergebnisse ist bereits in Ref. [40] veröffentlicht.

6.2.1 Oberflächenstruktur

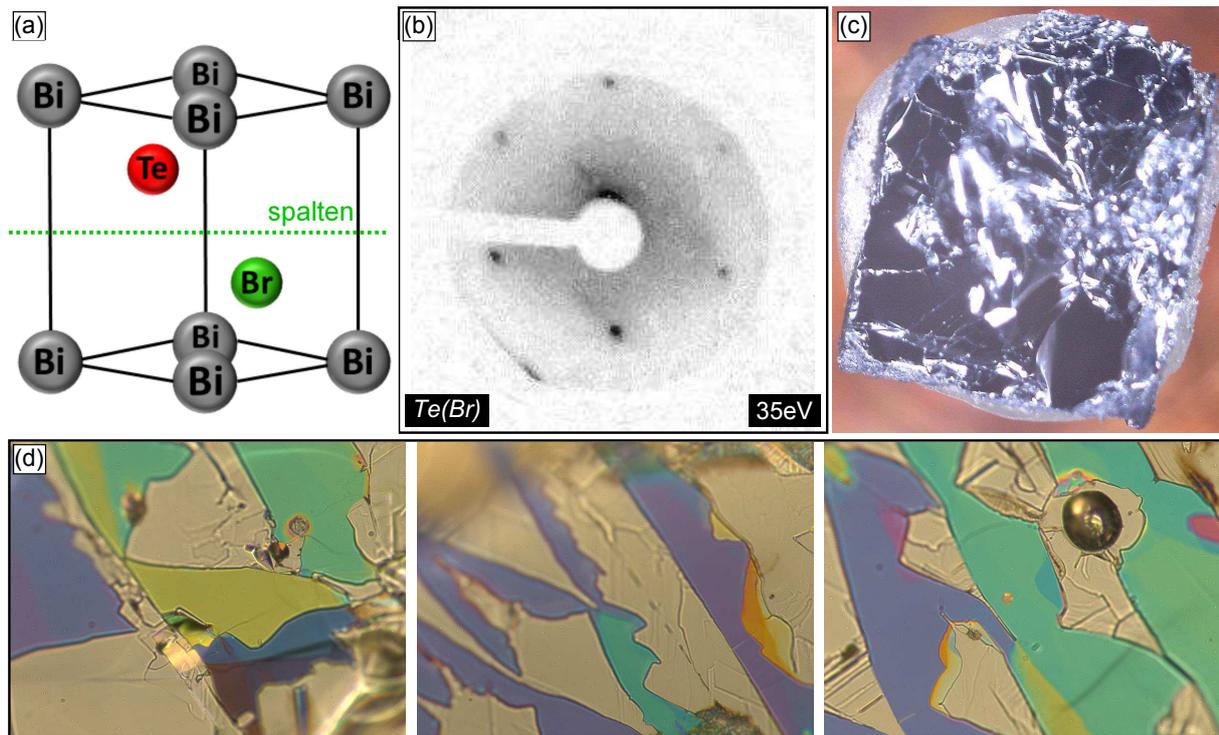


Abbildung 29: BiTeBr Einheitszelle, LEED- und Lichtmikroskopaufnahmen der Oberfläche. (a) Die Einheitszelle von BiTeBr umfasst drei atomare Lagen, das Kristallsystem ist inversionsasymmetrisch und spaltet entlang der Van-der-Waals-Lücke zwischen Te und Br (grüne Linie). (b) LEED zeigt bei 35 eV Elektronenenergie eine hexagonal angeordnete Oberfläche. (c) 2 mm×2 mm BiTeBr Kristall nach dem Spalten. Die Probe besteht makroskopisch aus vielen in z -Richtung verkippten Bereichen, was eine Analyse mit großen Strahldurchmessern erschwert. (d) Lichtmikroskopaufnahmen von BiTeBr. Die farbigen Schichten entstehen beim Wachstum der Probe und sind wahrscheinlich Bismutoxide unterschiedlicher Dicke.

Die Einheitszelle von BiTeBr, wie sie in Abbildung 29(a) dargestellt ist, besteht aus drei atomaren Lagen und spaltet zwischen Tellur und Brom, was ebenfalls in einer Te und einer Halogenid terminierten Oberfläche resultiert [19]. Abbildung 29(b) zeigt eine LEED-Aufnahme der Te-Terminierung bei 35 eV Elektronenenergie, ein hexagonales Beugungsbild ist erkennbar. SPA-LEED-Aufnahmen konnten aufgrund der unebenen Oberfläche – wie in Abbildung 29(c) zu erkennen ist – nicht durchgeführt werden. Zudem wurde durch LEED-Messungen festgestellt, dass die einzelnen Regionen zueinander in z -Richtung verkippt und in xy -Richtung rotiert sind (hier nicht gezeigt) – jedoch alle eine langreichweitige Ordnung zeigen. Demnach resultiert die Oberfläche nicht aus einer missglückten Präparation, sondern ist wachstumsbedingt. Die einzelnen nicht zueinander geordneten Bereiche erschwerten die Untersuchung mit großen Strahldurchmessern bei räumlich integrierenden Messmethoden.

Abbildung 29(d) zeigt drei verschiedene Lichtmikroskopaufnahmen von BiTeBr nach dem Spalten. Die farbigen Schichten sind vermutlich Bismutoxide [97], die beim Wachs-

tum der Probe entstehen. Da die STM-Spitze beim Annähern auf diese Bereiche in die Probe stößt, sind sie elektrisch nichtleitend. Ebenfalls lassen Reflexion und Farbverlauf Rückschlüsse auf die elektrischen Eigenschaften zu: Die Transparenz spricht ebenfalls für ein elektrisch nichtleitendes Medium und das Farbspektrum von Rot bis Blau für eine Dicke zwischen 650 nm und 450 nm [98] – was bis zu 100 Einheitszellen entspricht [20]. Der Verlauf zwischen Bismutoxid und BiTeBr beziehungsweise die scharfe Unterteilung der einzelnen Oxidschichten deuten auf abrupt verlaufende Grenzen hin.

Nach der Untersuchung der Oberfläche im LEED wurde die Probe im VT-STM im Hinblick auf ein mögliches Domänenwachstum analysiert. Die Realraumstruktur von BiTeBr könnte Aufschluss darüber geben, ob die Mischstruktur ein generelles Phänomen von BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) darstellt oder speziell bei den Elementen der benachbarten Hauptgruppe und gleichen Periode Te ($Z = 52$) und I ($Z = 53$) auftritt. Abbildung 30(a) zeigt eine $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ Aufnahme bei 0,2 nA und -0,2 V. Trotz der makroskopisch inhomogenen Oberfläche sind die einzelnen Regionen geordnet. Die Probe zeigt eine homogene Terminierung und große, flache Bereiche von mehreren μm (die weißen Punkte sind vermutlich Adsorbate). Die Stufenkanten sind, wie auch bei BiTeI, etwa $(6,5 \pm 0,5)\ \text{\AA}$ hoch, was einer Tripellage entspricht [19, 20, 35]. In der oberen Bildhälfte sind großflächige dunkle und helle Areale erkennbar, wahrscheinlich handelt es sich hier um Verwerfungen im Kristall, die sich dann makroskopisch fortpflanzen und in der unebenen Oberfläche von Abbildung 29(c) resultieren. Diese mikroskopischen und makroskopischen Verwerfungen konnten nur bei BiTeBr beobachtet werden und treten immer gemeinsam auf.

Abbildung 30(b) stammt vom Gegenstück der gespaltenen Probe, gemessen wurde bei einem Tunnelstrom von 0,3 nA und einer Tunnelspannung von -0,05 V bis -1 V. Die Adsorbatdichte ist – verglichen mit Abbildung 29(a) – deutlich höher, was für eine höhere chemische Reaktivität spricht. Analog zu Abbildung 28(d) ändert sich die Darstellung der Probenoberfläche mit der Tunnelspannung, was bereits jetzt auf Bänder innerhalb des Messbereichs schließen lässt [75]. Die Stufenkanten sind ebenfalls circa $(6,5 \pm 0,5)\ \text{\AA}$ hoch und die Oberfläche zeigt nur eine Terminierung. Die Zuordnung der beiden Oberflächen ist bereits jetzt anhand der Adsorbatdichte möglich: Demnach stammt Abbildung 30(a) von der Te- und Abbildung 30(b) von der Br-Terminierung. Die Oberflächen werden wie folgt indiziert: $Te(Br)$ für die Tellur und Br für die Halogenid terminierte Seite von BiTeBr.

Zur Bestimmung der Defektdichte wurde $Te(Br)$ zuletzt in das LT-STM ($T=5\ \text{K}$) geschleust, dort neu präpariert und bei 10 pA und 1 V gemessen. Ist die Schichtfolge innerhalb des Kristalls konstant, sollte nach erneuter Präparation ebenfalls wieder $Te(Br)$ als Oberfläche vorliegen. Abbildung 30(c) zeigt einen $75\ \text{nm} \times 75\ \text{nm}$ Ausschnitt – die wellenförmigen Verwerfungen von Abbildung 30(a) sind ebenfalls an den dunklen und hellen Arealen unten im Bild erkennbar. Die Defektdichte ist im Vergleich zu BiTeI niedriger, es konnten auf $100\ \text{nm}^2$ etwa 1,3 Defekte in der ersten (Te) und 2,5 Defekte in der dritten Lage (Br) identifiziert werden, die zweite Lage (Bi) zeigt keine Defekte. Defekte in oder auf der ersten Lage zeigen sich kugelsymmetrisch, Adsorbate sind 2,5 nm hoch und variieren im Durchmesser (schwarzer Pfeil). Die Adsorbatdichte stimmt mit Abbildung 30(a) überein, was die Vermutung bestätigt, dass es sich um die Tellur-Terminierung handelt und sich die Schichtfolge nach dem erneuten Spalten der Probe nicht geändert hat.

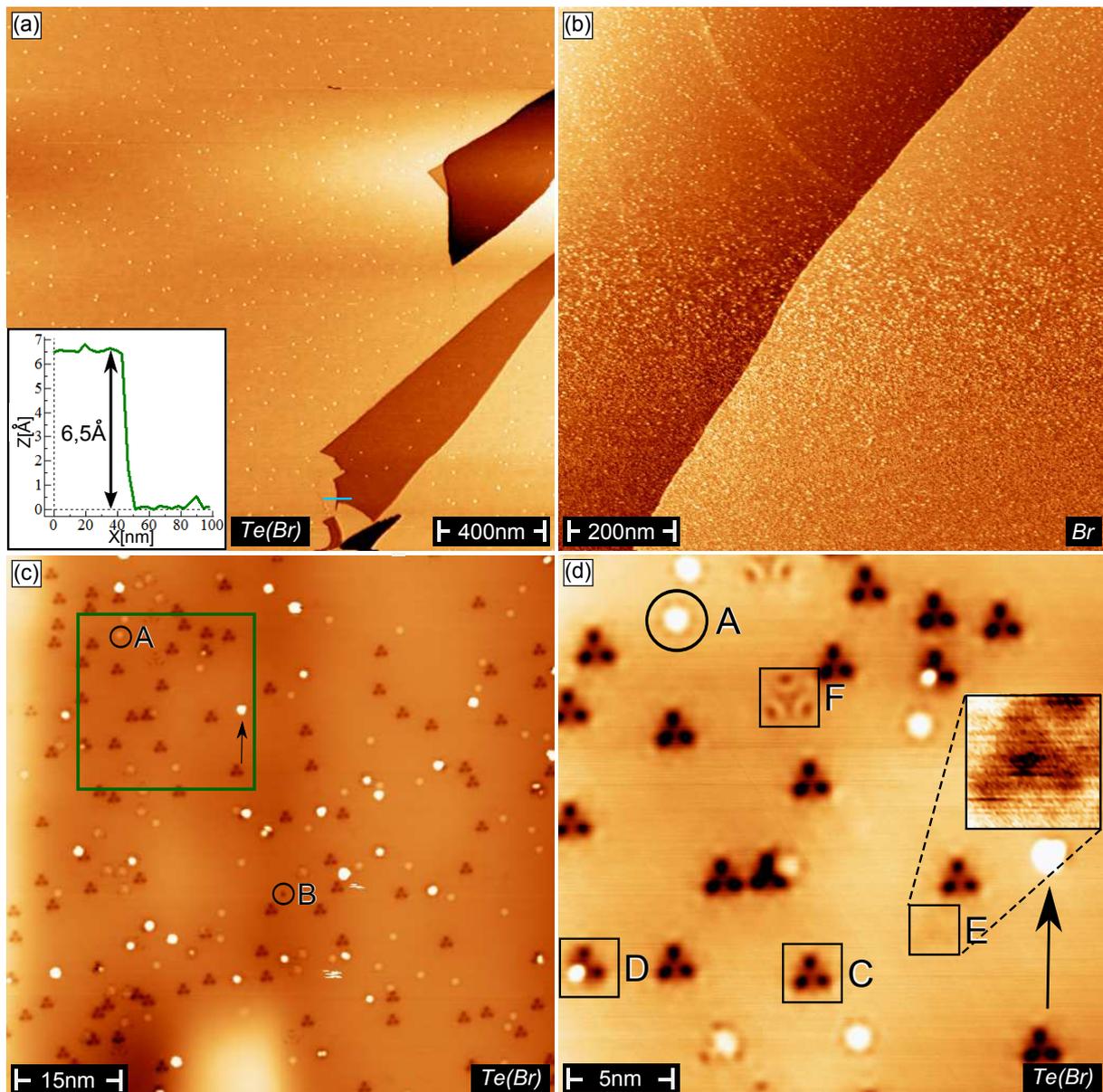


Abbildung 30: VT- und LT-STM-Aufnahmen von BiTeBr(0001). (a) Die Terrassen auf $Te(Br)$ sind mehrere μm groß. Verwerfungen im Kristall (helle und dunkle Areale in der oberen Bildhälfte) führen wahrscheinlich zu der unebenen Oberfläche [Abbildung 29(c)]. Stufenkanten sind circa $(6,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$ hoch, was wiederum mit der z -Ausdehnung der Einheitszelle übereinstimmt [20]. (b) Auch die Brom terminierte Seite (Br) zeigt eine homogene Terminierung, jedoch aufgrund der höheren chemischen Reaktivität deutlich mehr Adsorbate. (c) LT-STM-Aufnahme von $Te(Br)$ bei 1 V. Wieder sind die Verwerfungen im Kristall an den hellen und dunklen Arealen im unteren Bildbereich erkennbar. A ist vermutlich ein Bi-Atom in der Oberfläche, B eine Fehlstelle oder Br-Substitut. Adsorbate (schwarzer Pfeil) erscheinen höher und in unterschiedlichen Durchmessern. (d) Drittlagendefekte (C - F) in der Vergrößerung des Bildausschnitts [grüner Kasten in (c)]. C ist vermutlich eine Fehlstelle, D der Defekt C mit einem Atom auf der Oberfläche. Defekt E wahrscheinlich eine Te- und F eine Bi-Substitution.

Die Defektidentifikation wurde analog zu Abbildung 16 (Kapitel 5.3) und den Annahmen für BiTeI (Abbildung 24) vorgenommen. Besteht die Probe lediglich aus Bi, Te und dem Halogen, sind drei Arten von Defekten möglich: Eine Fehlstelle oder eine von zwei Substitutionen. Für die Atomradien der drei Elemente wird angenommen: $\text{Bi} > \text{Te} > \text{Br}$, für deren Elektronegativität: $\text{Bi} < \text{Te} < \text{Br}$ [89]. Gemessen wurde bei positiver Tunnelspannung (Stromfluss von Spitze zur Probe), somit zeigt eine lokale Ladungsanhäufung eine niedrige Intensität (dunkel) [76].

Die meisten Defekte in der ersten Lage sind wahrscheinlich Bi-Substitutionen (A), da sie einen hohen Kontrast zeigen. Ein Defekt mit niedrigerem Kontrast (B) konnte gefunden werden, es kann sich hierbei um eine Fehlstelle oder eine Br-Substitution handeln. Abbildung 30(d) zeigt die Vergrößerung des grünen Kastens aus Abbildung 30(c). Bei genauerer Betrachtung ist um Defekt A eine dunkle Struktur erkennbar, die auf einen Ladungsübergang hinweist [76]. Es konnten drei Arten von Defekten mit dreizähliger Symmetrie gefunden werden, deren Ursprung aufgrund ihrer Darstellung auf der Oberfläche auf die dritte atomare Lage zurückzuführen ist.

Am häufigsten tritt Defekt C auf, zudem zeigt er den deutlichsten Kontrast der Drittlagendefekte. Da von den drei Elementen Br am elektronegativsten ist, müsste es sich bei (C) um eine Fehlstelle handeln. Bei (D) handelt es sich wahrscheinlich um Defekt C mit einem Atom auf der Oberfläche. Der Defekt E tritt im Vergleich zu (C) seltener auf und hat einen schwächeren Kontrast. Der Atomradius von Br ist dem von Te ähnlicher als von Bi, daher wäre eine Te-Substitution in der Br-Lage denkbar. Das würde auch den schwächeren Kontrast erklären, da sich die Elektronegativitäten von Te und Br weniger deutlich unterscheiden als zwischen Te und Bi [89]. Der seltenste Defekt ist F, daher könnte es sich um ein Bi-Substitut handeln. Der stärkere Kontrast von F im Vergleich zu E würde gegen das Argument sprechen, jedoch fällt auf, dass die Kontrastverläufe von (C) und (F) invertiert sind: Während das Zentrum von (C) eine höhere DOS als die Umgebung zeigt, hat (F) eine niedrige Intensität im Zentrum, umgeben von einer höheren. Befindet sich ein Bi-Atom in der Br-Lage, würde dieses sein Elektron abgeben, was die Invertierung des Kontrasts verursachen könnte. Analog zu dieser Beobachtung ist das Zentrum in (E) ebenfalls dunkel mit einem höheren umliegenden Kontrast. Da Brom elektronegativer ist als Bismut und Tellur, würde auch das Te-Atom in der Br-Lage Ladung abgeben. Es konnten, wie auch bei BiTeI, keine Defekte unterhalb der dritten Atomlage gefunden werden, was wahrscheinlich mit der Größe der Van-der-Waals Lücke zusammen hängt [20].

BiTeBr weist weniger Defekte auf als BiTeI. Auf BiTeI(0001) beträgt die Defektdichte etwa $2,5/(100 \text{ nm}^2)$ in der ersten (Te) und $7,5/(100 \text{ nm}^2)$ in der dritten Lage (I) [39]. Bei $\text{Te}(\text{Br})$ wurde lediglich eine Defektdichte von $1,3/(100 \text{ nm}^2)$ in der ersten und $2,5/(100 \text{ nm}^2)$ in der dritten Lage festgestellt [40], die Bi-Lage ist defektfrei. Dadurch, dass sich Br zu Te chemisch deutlicher unterscheidet als I zu Te, könnte der Austausch einzelner Atome in den beiden Lagen erschwert werden – was wiederum die niedrigere Defektdichte erklären könnte. In BiTeI sind Te und I Substitutionen im Verhältnis von $\approx 1:1$ beobachtet worden [39], in BiTeBr wird deutlich seltener eine Fehlstelle in der Halogenid-Lage durch Te ersetzt. Der Vergleich der STM-Messungen von BiTeI und BiTeBr zeigt, dass die Domänenbildung bei BiTeI wahrscheinlich ein Resultat der chemischen Ähnlichkeit von Te und I ist (benachbart in der fünften Periode).

6.2.2 Chemische Eigenschaften

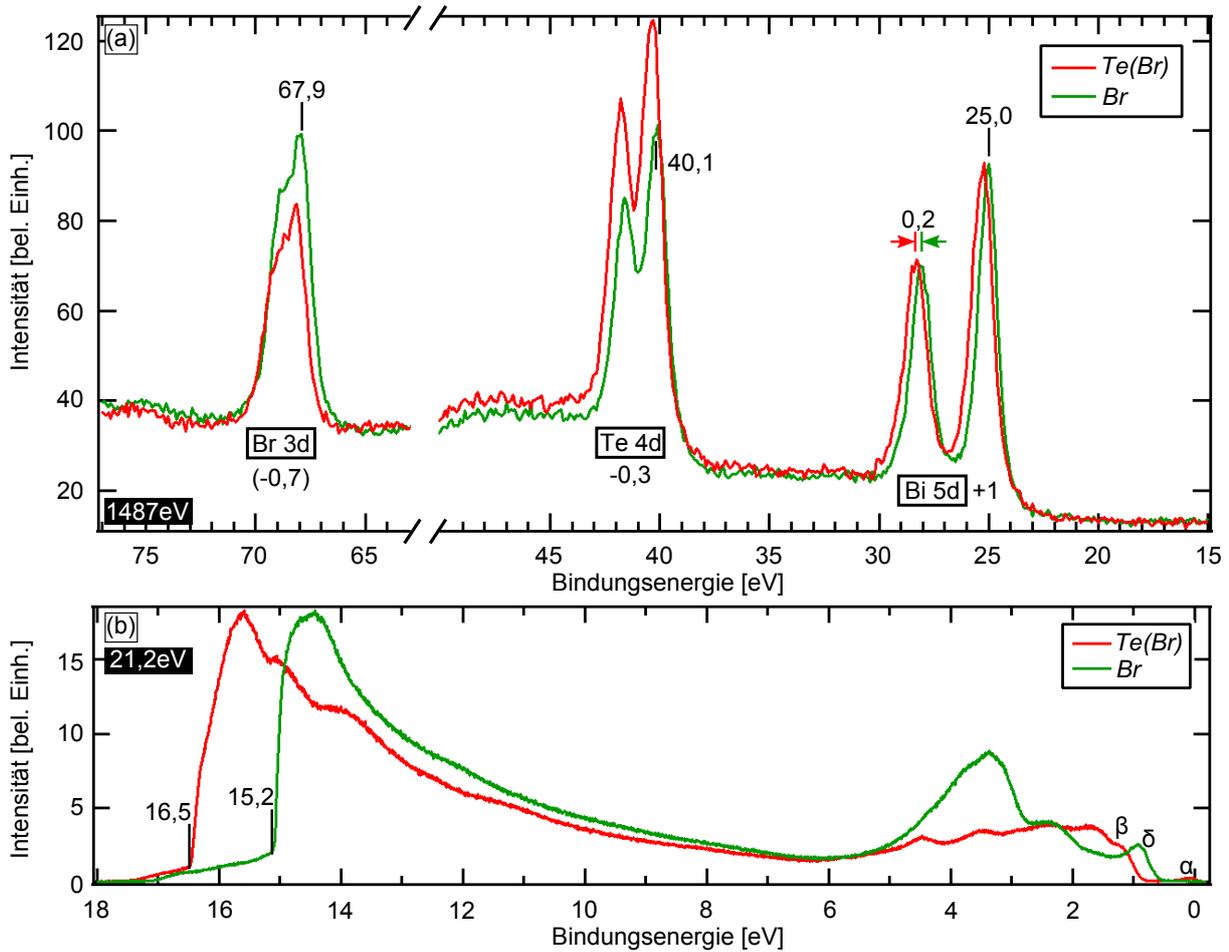


Abbildung 31: XPS und Valenzbandmessung der beiden BiTeBr(0001)-Oberflächen; *Te(Br)* rot und *Br* grün. (a) XPS ist aufgrund der Bandverbiegung um 0,2 eV gegeneinander verschoben. *Te(Br)* zeigt eine höhere Te 4d-Intensität, während Br 3d auf *Br* intensiver ist. Da sich Bi auf beiden Oberflächenterminierungen jeweils in der zweiten Lage befindet, ist das Bi 5d-Signal beider Messungen identisch. Die energetischen Positionen sind gegenüber den reinen Elementen [87] für Bi um +1 eV und für Te um -0,3 eV verschoben, wonach für Br 3d eine Verschiebung um -0,7 eV zu erwarten wäre. Verglichen mit BiTeI geht mehr Ladung von Bi auf das Halogen über, zugleich kommt weniger Ladung bei Te an. (b) Valenzbandmessung beider Oberflächen von E_F (0 eV) bis zu den Einsatzkanten [16,5 eV *Te(Br)* und 15,2 eV *Br*]. Ein zusätzliches Merkmal, wie es bei der gemischt terminierten BiTeI(0001)-Oberfläche festgestellt wurde [schwarzer Pfeil in Abbildung 25(b)], ist nicht vorhanden. Oberflächenzustand (α) und Valenzband (β) der Te- sowie das Valenzband (δ) der Br-Terminierung sind erkennbar.

Bei BiTeI konnte lediglich ein Mittelwert für die Austrittsarbeiten der Te- und I-Terminierung mit der Methode der Einsatzkantenbestimmung über die Sekundärelektronen gemessen werden – was vermutlich an der Domänengröße von circa 100 nm liegt. Da im STM für BiTeBr makroskopisch homogene Oberflächen festgestellt wurden, sollten sich sowohl XPS als auch das Valenzbandspektrum deutlich von dem für BiTeI unterscheiden.

Zur Bestimmung der chemischen Eigenschaften wurde XPS sowie die Austrittsarbeit beider Terminierungen gemessen. Abbildung 31(a) zeigt die XPS-Messungen der *Te(Br)* (rot) und der *Br* (grün) Oberfläche unter einem Probenwinkel von 60° . Die unterschiedlich hohen Intensitäten des Br 3d- und des Te 4d-Signals bestätigen die im STM beobachteten homogenen Terminierungen. Das Bi 5d-Signal zeigt hingegen bei beiden Messungen eine identische Linienform. Die Spektren sind um $0,2\text{ eV}$ gegeneinander verschoben, was vermutlich durch die Bandverbiegung verursacht wird [35, 81]: Bei Halbleitern befindet sich das Fermi-niveau innerhalb der Bandlücke. Die Elektronen aus dem höchsten besetzten Zustand weisen ebenfalls die höchste kinetische Energie auf. Durch die Bandverbiegung verschiebt das Fermi-niveau bei Halbleiteroberflächen innerhalb der Energielücke, wodurch sich die energetische Position des gesamten Photoelektronenspektrums verändert [99]. Die Bindungsenergien der Rumpfniveaus der Bi 5d- sowie der Te 4d-Intensitäten stimmen für die Br-Terminierung mit den Werten überein, die für BiTeI gemessen wurden. Wie später gezeigt wird, sind die energetischen Positionen von BiTeI identisch mit den Halogensseiten von BiTeBr und BiTeC – die Te-Terminierungen jedoch um den jeweiligen Betrag der Bandverbiegung zu höheren Bindungsenergien verschoben. Vermutlich wird hierbei die Bandverbiegung auf den chemisch reaktiveren Halogenid-Terminierungen durch eine Probenalterung gemindert, verursacht durch den Betrieb der Röntgenröhre.

Abbildung 31(b) zeigt die Valenzbandmessungen beider Terminierungen. Die Bandstrukturen unterscheiden sich zwischen E_F und 5 eV Bindungsenergie – zu erkennen sind der Oberflächenzustand (α) und das Valenzband (β) der Te-Terminierung sowie das Valenzband der Br-Terminierung (δ). Die ermittelten Austrittsarbeiten betragen für *Te(Br)* $4,7\text{ eV}$ und für *Br* $6,0\text{ eV}$. Der Unterschied in der Austrittsarbeit wird durch den Dipol der jeweiligen Terminierung hervorgerufen [18, 19], der durch die Rotation der inversionsasymmetrischen Einheitszelle seine Richtung umkehrt. Das Merkmal – das bei gemischt terminiertem BiTeI dem p-n-Übergang zugesprochen wird [Abbildung 25(b) / schwarzer Pfeil] – konnte auf keiner der beiden Oberflächen nachgewiesen werden, in Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen, die eine homogene Oberflächenterminierung bestätigen.

In Tabelle 2 sind die Bindungsenergien und Austrittsarbeiten der beiden unterschiedlich terminierten BiTeBr-Oberflächen zusammengefasst und werden mit Bi_2Te_3 und den reinen Elementen Bi und Te [87] verglichen. Der Ladungstransfer – wie bereits für BiTeI gezeigt – ist ebenfalls deutlich ausgeprägt. Bildet man den Mittelwert der Signalpositionen der einzelnen Elemente (um den Einfluss der Bandverbiegung zu berücksichtigen) und die Differenz zu den Energiepositionen der reinen Elemente (Exp.), verschieben die Bindungsenergien von Bi 5d um $+1\text{ eV}$ und Te 4d nur um $-0,3\text{ eV}$. Das Br 3d-Signal müsste demnach um $-0,7\text{ eV}$ zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben sein. DFT-Rechnungen (Ber.) in Tabelle 2 bestätigen, dass etwa ein Elektron von Bismut zum Tellur und Brom übergeht, wobei die Ladung überwiegend von Br aufgenommen wird [40]. Wie bereits bei BiTeI beobachtet, fällt der gemessene Ladungstransfer gegenüber der Kalkulation deutlich stärker aus.

	Elem. [eV]	Bi ₂ Te ₃ [eV]	<i>Te(Br)</i> [eV]	<i>Br</i> [eV]	Exp. [eV]	Ber. [e]
Bi 5d _{5/2}	24,1	24,6	25,2	25,0	+1,0	(-1,01)
Te 4d _{5/2}	40,5	39,9	40,3	40,1	-0,3	(+0,42)
Br 3d _{5/2}			68,1	67,9	(-0,7)	(+0,59)
Austrittsarbeit		5,1	4,7	6,0		

Tabelle 2: Bindungsenergien und Austrittsarbeiten von BiTeBr, Bi₂Te₃ sowie der reinen Elemente [87]. Beim Vergleich von Bi₂Te₃ mit den reinen Elementen verschieben die Rumpfniveaus für Bi zu höheren und für Te zu niedrigeren Bindungsenergien. Wird zusätzlich Br in das System eingebracht, fällt die Verschiebung für Bi stärker, die für Te jedoch schwächer aus. Beim Vergleich von BiTeBr mit den Elementen (Exp.) verschieben die Intensitäten von Bi 5d um +1 eV und Te 4d um -0,3 eV, daher müsste Br 3d um -0,7 eV verschoben sein. Der berechnete Ladungsübergang (Ber.) ergibt zwar, dass bei Bi etwa ein Elektron entnommen wird, jedoch fällt der Übergang auf Br geringer aus. Die Austrittsarbeiten sind für beide Terminierungen deutlich unterschiedlich und deuten auf einen Dipol entlang der z-Richtung der BiTeBr(0001)-Einheitszelle hin.

Zudem wurde anhand eines Modells geprüft, ob für BiTeBr das lagenweise Wachstum der einzelnen Elemente zutrifft. Hierfür wird angenommen, dass jedes Element eine geschlossene Lage bildet und je nach Ausrichtung des Kristalls entweder Te oder Br in der ersten Lage vorliegt und sich Bi daher immer in der zweiten Lage befindet. Vergleicht man nun zum Beispiel *Te(Br)* und *Br*, kommt das Te 4d-Signal für die Te-Terminierung von der Oberfläche und für die Br-Terminierung aus der dritten Lage. Unter einem Probenwinkel von 0° wird eine Dämpfung von 15% erwartet, bei 60° sind es 29% [64].

Gemittelt über vier Messungen ergibt sich unter einem Probenwinkel von 0° eine Dämpfung von (14±3)% für *Te(Br)* und (10±7)% für *Br*, bei 60° sind für *Te(Br)* (26±5)% und *Br* (19±6)% gemessen worden [40]. Der Fehler bezieht sich auf die Abweichung der einzelnen Messungen vom Mittelwert. Die starke Abweichung vom Modell für die Br-Oberfläche kann auf die hohe chemische Reaktivität der Halogenid-Terminierung zurückgeführt werden – und der damit verbundenen hohen Akkumulation von Adsorbaten [Abbildung 30(b)]. Vergleicht man die Dämpfung für die Br 3d-Intensität, kommt das Signal bei *Te(Br)* aus der dritten Lage und bei *Br* aus einer mit Adsorbaten bedeckten ersten Lage. Wie bereits im STM gezeigt, ist die Te-Oberfläche wesentlich inerte und daher weniger verschmutzt, der erhaltene Dämpfungswert stimmt besser mit dem Modell überein.

XPS sowie die Messung der Austrittsarbeit weisen makroskopisch auf eine homogene Terminierung der Oberflächen hin. XPS anhand der unterschiedlich hohen Rumpfniveauintensitäten von Te und Br sowie der Bandverbiegung (die bei BiTeI nicht beobachtet werden konnte). Das Valenzbandspektrum durch verschiedene Austrittsarbeiten, dem nicht-Vorhandensein des typischen Merkmals (welches den p-n-Übergängen zugeschrieben wird) sowie der Bandstrukturen nahe der Fermienergie. Die Messungen zeigen eindeutig, dass bei korrektem Wachstum und Präparation der Probe eine homogene Terminierung aus nur einem Element vorliegt und keine Segregation stattfindet, im Widerspruch zu Abbildung 7 [21]. Terminierungen können zweifelsfrei anhand der Signalintensitäten zugeordnet werden, die Rotation der Einheitszelle beeinflussen nicht die Darstellung des Bi-Signals, ebenfalls im Widerspruch zu Ref. [21].

6.2.3 Elektronische Eigenschaften

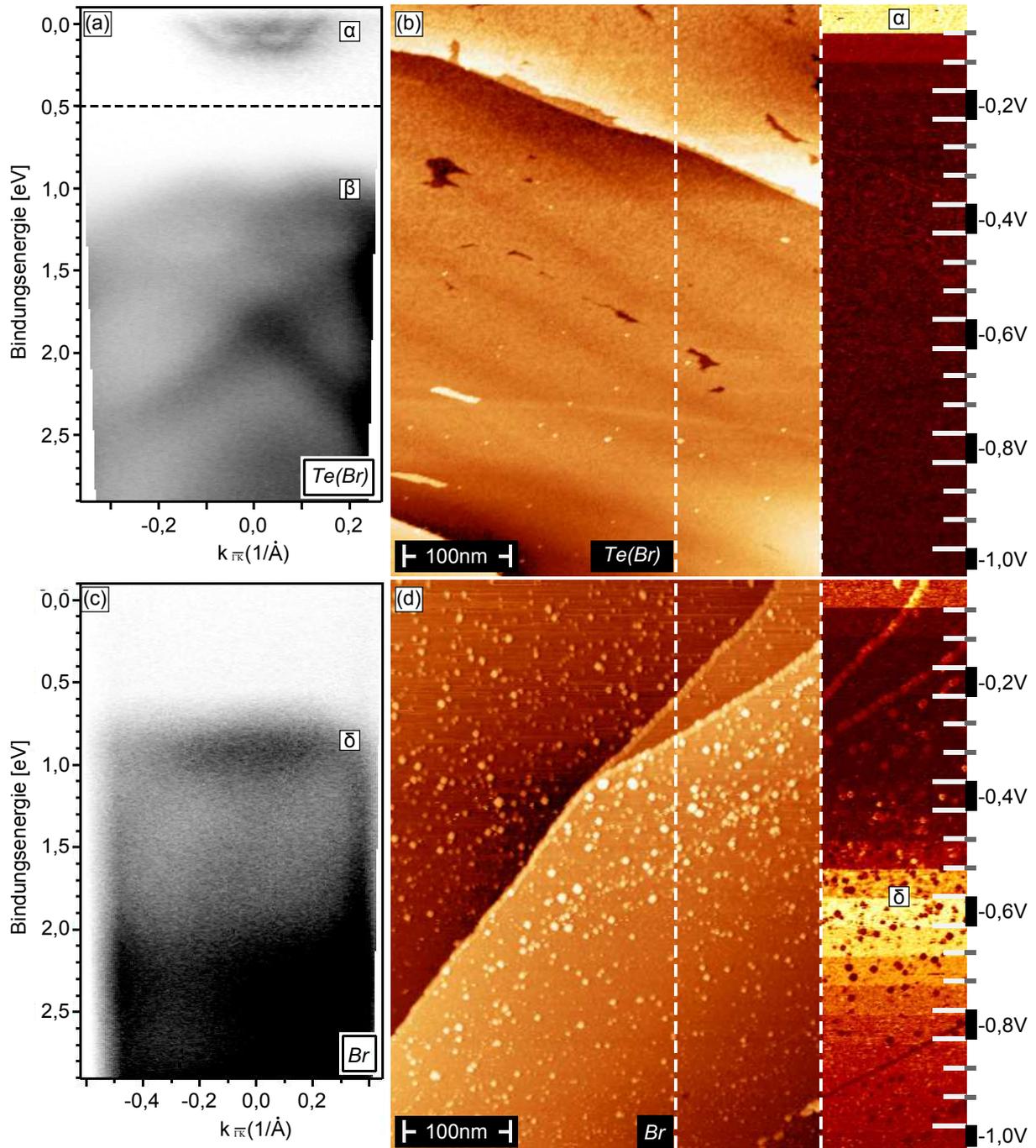


Abbildung 32: Der Vergleich von BiTeBr durch ARPES und STM dI/dV -Mapping. (a) $Te(Br)$ zeigt im ARPES nahe der Fermienergie einen Rashba aufgespaltenen Oberflächenzustand (α) sowie ein Rashba förmiges Valenzband (β) ab circa 0,85 eV Bindungsenergie (der Kontrast wurde oberhalb von 0,5 eV erhöht). (b) Die gleiche Oberfläche hat im dI/dV -Mapping eine hohe Intensität nahe E_F , analog zur energetischen Lage des Oberflächenzustands. (c) Die Br-Terminierung zeigt keinen Zustand nahe E_F , jedoch ein Band ab etwa 0,7 eV (δ). (d) Die dI/dV -Messung bestätigt die Abwesenheit eines Oberflächenzustands auf der Br-Terminierung, die hohe Intensität bei E_F entstammt den Adsorbaten. Die Bandeinsatzkante liegt in der dI/dV -Map jedoch bei -0,55 eV.

Im Kapitel 6.1.3 wurde für die gemischt terminierte BiTeI(0001)-Oberfläche gezeigt, dass bei der Bestimmung der Bandstruktur mit ARPES eine Überlagerung der Te- und I-Valenzbänder stattfindet. Daher konnte die tatsächliche Bandlücke der Oberflächen erst durch lokale LT-STIS-Messungen bestimmt werden. In Abbildung 31(b) ist erkennbar, dass für BiTeBr aufgrund der homogenen Terminierung keine Überlagerung der Banddispersionen stattfindet, was nun im Detail untersucht wird.

Die elektronischen Eigenschaften von BiTeBr wurden mit ARPES und STM dI/dV-Mapping analysiert. Abbildung 32(a) zeigt eine ARPES-Messung von $Te(Br)$, zu erkennen ist der Rashba aufgespaltene Oberflächenzustand (α) unterhalb der Fermienergie [19]. Der Kontrast zwischen 0 eV und 0,5 eV Bindungsenergie wurde erhöht, um den Oberflächenzustand hervorzuheben. Unterhalb des Zustands ist eine Bandlücke von circa 0,55 eV zu sehen, bevor bei einer Bindungsenergie ab etwa 0,85 eV das Valenzband (β) einsetzt. Bei der hier gezeigten ARPES-Aufnahme von $Te(Br)$ handelt es sich um eine Messung, die im Anschluss auf einer größeren und flacheren Probe wiederholt wurde. Die Banddispersionen und -positionen sind jedoch identisch mit der Originalaufnahme, lediglich deutlicher abgebildet. Die Oberfläche wurde ebenfalls im STM untersucht, Topographie und dI/dV-Map sind in Abbildung 32(b) gezeigt. Im Gegensatz zur STM-Messung von Abbildung 30(a) ist diese nicht bei konstanter Tunnelspannung entstanden, sondern von -0,05 V bis -1 V, wobei der Tunnelstrom konstant auf 0,1 nA gehalten wurde. Die STM-Messungen bei variabler Tunnelspannung zeigen eine veränderte Oberflächendarstellung aufgrund der unterschiedlichen Bandpositionen des Halbleiters. Der rechte Bildausschnitt entspricht der dI/dV-Map der Oberfläche zwischen den beiden weißen gestrichelten Linien. Zu erkennen ist eine hohe Intensität nahe der Fermikante, was einer hohen DOS entspricht [75] und sich mit der Position des Rashba aufgespaltenen Oberflächenzustand der ARPES-Messung deckt. Es sind keine weiteren Bandstrukturen zwischen dem Oberflächenzustand und -1 V erkennbar, die Stufenkantenhöhen sind identisch zu denen in Abbildung 30. Dass in ARPES bei etwa 0,85 eV bereits ganz schwach das Valenzband zu sehen ist, bei dI/dV jedoch noch nicht, kann an der unterschiedlichen Integrationszeit liegen und daher kontrastbedingt sein. In Abbildung 38 wird auch gezeigt, dass die Bandeinsatzkanten beider Messmethoden nicht exakt übereinstimmen.

Anschließend wurde die andere Seite der gespaltenen Probe bei identischen Messbedingungen untersucht. Abbildung 32(c) zeigt die ARPES-Aufnahme der Br-Terminierung. Beide Oberflächen unterscheiden sich deutlich direkt unterhalb der Fermienergie; Br hat keinen Oberflächenzustand unterhalb von E_F . Eine Bandlücke von E_F bis etwa 0,7 eV ist erkennbar, bevor das Valenzband (δ) einsetzt. Die gleiche Probe zeigt im STM eine hohe Zahl an Adsorbaten. Nahe der Fermienergie ist die Intensität ebenfalls hoch – doch bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Adsorbate eine hohe DOS aufweisen, nicht die Probenoberfläche. Die DOS ist niedrig bis etwa -0,5 V und ab -0,55 V setzt ein Band ein, was an einer hohen Intensität der Probenoberfläche in der dI/dV-Map zu sehen ist (die Adsorbate erscheinen dort dunkler). Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die Adsorbate vorzugsweise an den Stufenkanten absetzen und dann erst die Terrassen bedecken. Der Unterschied der Bandposition zwischen ARPES und dI/dV wird auf eine Alterung der Halogenid-Terminierung zurückgeführt – verursacht durch den Betrieb der Heliumlampe, wie später anhand von Abbildung 38(c) gezeigt wird.

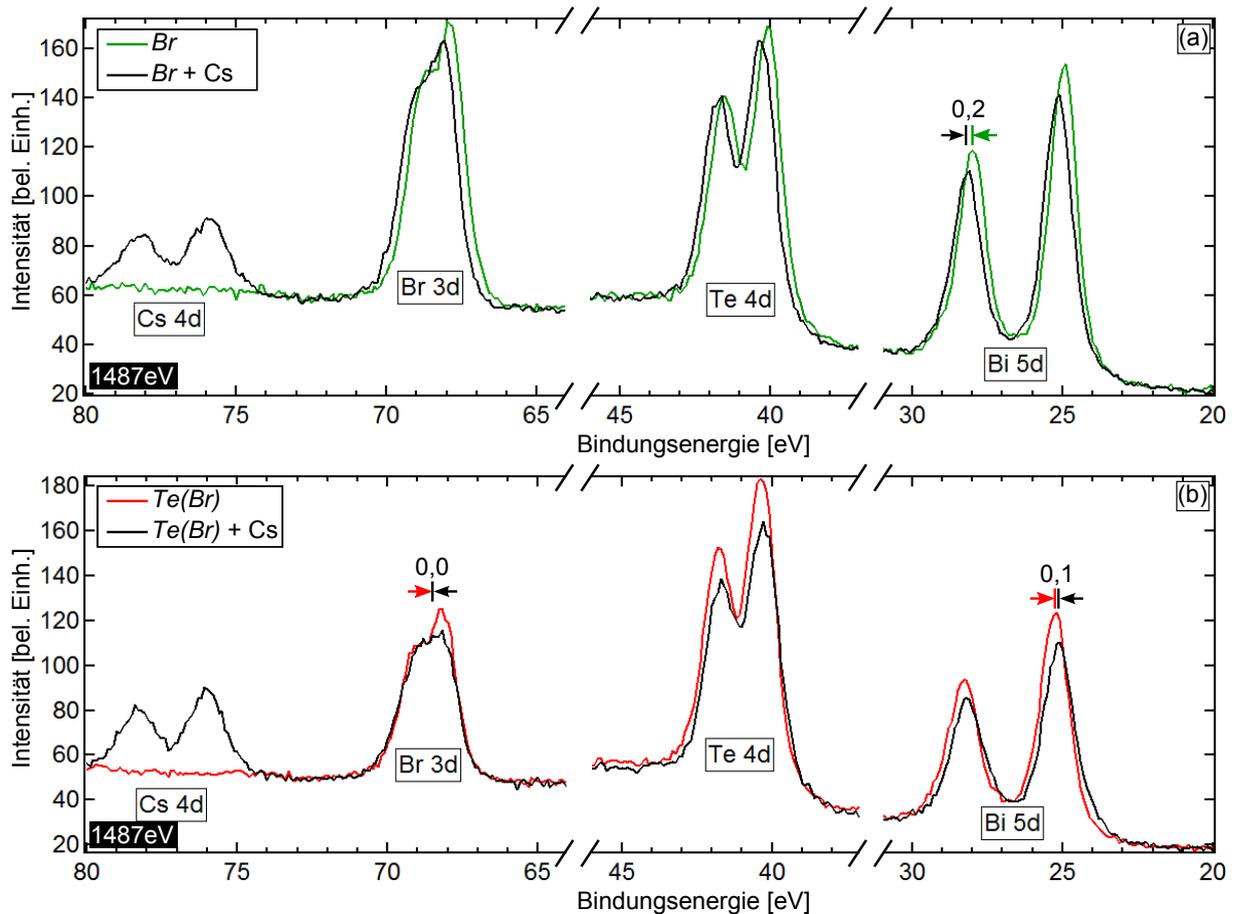


Abbildung 33: XPS unter 60° Probenwinkel von *Br* und *Te(Br)* vor und nach der Bedampfung mit Cs. (a) Die Br terminierte Oberfläche vor der Cs-Bedampfung (grün) und danach (schwarz). Die Intensitäten werden gedämpft und verschieben um circa 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien [analog zu Cs auf BiTeI in Abbildung 27(c)]. (b) Auf *Te(Br)* werden zwar ebenfalls alle Intensitäten gedämpft, jedoch verschieben nur Te 4d und Bi 5d, diesmal allerdings um -0,1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Die Energieposition des Br 3d-Signals bleibt unverändert. Eine Ursache könnte die kovalent-ionische Bindung von BiTe^+ und Br^- sein.

Auf BiTeI findet wegen der Domänengröße, der Diffusionslänge des Alkalimetalls bei Raumtemperatur und der unterschiedlich starken Bindung auf Te und I eine selektive Cs-Adsorption auf der I-Terminierung statt [39]. Da bei BiTeBr homogene Terminierungen vorliegen, wurden beide Oberflächen jeweils mit einer Submonolage Cäsium bedampft. Für die Br-Terminierung sollte das Resultat mit BiTeI vergleichbar sein – da dort das Alkalimetall ausschließlich mit dem Halogen reagieren kann. Durch die makroskopisch homogene Terminierung bietet sich die Möglichkeit, die Reaktion von Cs mit der Te-Oberfläche zu beobachten.

Für eine höhere Oberflächensensitivität sind die XPS-Messungen unter einem Probenwinkel von 60° zum Analysator entstanden. Abbildung 33(a) zeigt die Spektren der Br-Oberfläche vor (grün) und nach der Bedampfung mit einer Submonolage Cs (schwarz). Nach der Bedampfung ist die Cs 4d-Intensität erkennbar, Br 3d, Te 4d und Bi 5d sind leicht gedämpft und verschieben um circa 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien. Eine vergleichba-

re Dämpfung und Energieverschiebung konnte bereits bei der $I3d_{5/2}$ -Intensität auf BiTeI beobachtet werden [Abbildung 27(c)]. Die chemische Reaktion von $X = I$ und Br sind somit vergleichbar, es findet eine Energieverschiebung zu höheren Bindungsenergien statt, das Alkalimetall lagert sich auf der Oberfläche ab.

Abbildung 33(b) zeigt die Messung der anderen Seite der gespaltenen Probe. Nach dem Bedampfen ist ebenfalls das Cs 4d-Signal erkennbar, Br 3d, Te 4d und Bi 5d sind wieder etwas gedämpft. Diesmal verschieben jedoch die Te 4d- und Bi 5d-Intensitäten um $-0,1$ eV zu niedrigeren Bindungsenergien, Br 3d zeigt keine Energieverschiebung.

Unter der Annahme dass BiTeX kovalent-ionisch ($BiTe^+$ und X^-) gebunden ist [20], könnte für Br das Cs sein Elektron an das Halogen abgeben, wodurch die äußere Schale vollbesetzt wird. Dadurch würde Br kein Elektron mehr von Bi aufnehmen (siehe Kalkulation Tabelle 2) – in Übereinstimmung mit der Verschiebung der Bi 5d-Intensität zu höheren Bindungsenergien. Anschließend nimmt Tellur mehr Elektronen von Bismut auf, was wiederum das Te 4d-Signal zu höheren Bindungsenergien verschiebt.

Da die Cs-Bedampfung auf der Te-Oberfläche in einer Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien resultiert, müsste $BiTe^+$ ein Elektron an das Cäsium abgeben. In Anbetracht der Elektronegativitäten der jeweiligen Elemente erscheint dies jedoch als unwahrscheinlich (der hierfür verantwortliche Mechanismus ist daher noch unklar). Jedoch könnte das Cs seinerseits auf der Oberfläche einen Dipol induzieren, der lediglich die kovalent gebundene $BiTe^+$ Lage beeinflusst. Bei elementarem Cs befindet sich das Cs $4d_{5/2}$ -Signal bei 77,3 eV Bindungsenergie [100]. Das gleiche Signal findet sich hier bei Cs auf Br bei 75,9 eV und für $Te(Br)$ bei 76,1 eV. Die Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien ist ein Indiz, dass Cs in beiden Fällen Elektronen an BiTeBr abgibt, im Fall der Halogenid terminierten Oberfläche jedoch mehr. Die unterschiedlichen Energiepositionen des Alkalimetalls spiegeln die unterschiedlichen chemischen Bindungen mit dem Substrat wieder – das stärker gebundene Cs auf Br ist zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben – das Cs gibt erwartungsgemäß etwa ein Elektron ab. Die Bindungsenergie des Cs $4d_{5/2}$ -Signals für CsBr beträgt 73,1 eV [101]. Somit liegt die hier gemessene Bindungsenergie zwischen den beiden Werten für elementares Cs und CsBr, wahrscheinlich weil in BiTeBr das Br bereits Elektronen vom Bi aufnehmen kann und daher dem Cs weniger Ladung entzieht.

BiTeBr und BiTeCl zeigen ein vergleichbares Verhalten unter Cs-Deposition. Die Oberfläche von BiTeCl ist jedoch wesentlich flacher als die von BiTeBr, weshalb ARPES und STM inklusive dI/dV -Mapping nur für Cs bedampftes BiTeCl in Abbildung 39 gezeigt werden. Ebenfalls ist die hier gezeigte Abbildung 33 nur für BiTeBr hinterlegt, da sich die Energieverschiebungen im XPS bei BiTeCl vergleichbar verhält – bei BiTeBr jedoch alle relevanten Intensitäten (Cs 4d, Br 3d, Te 4d und Bi 5d) in einer Messung aufgenommen werden können. Dadurch werden eventuelle Normierungsfehler (die Cl 2p-Intensität muss in einem separaten Messzyklus aufgenommen werden) ausgeschlossen. Ebenfalls zeigt die Probenalterung von BiTeBr und BiTeCl ein ähnliches Verhalten, sowohl was die Restgasadsorption als auch die Alterung beim Betrieb der Heliumlampe betrifft, weshalb auf eine Abbildung 38 für BiTeBr verzichtet wurde. Die Messungen zeigen nicht nur deutlich unterschiedliche elektronische und chemische Eigenschaften der beiden Halbleiteroberflächen, auch das Modell der kovalent-ionischen-Bindung wird unterstützt.

6.2.4 Zusammenfassung: BiTeBr

BiTeBr zeigt zwar eine homogene Terminierung, jedoch führen vermutlich mikroskopische Verwerfungen im Kristall zu makroskopischen Unebenheiten auf der Oberfläche, die nach der Spaltung der Probe bereits mit bloßem Auge erkennbar sind. Durch diese Verkippen in z -Richtung werden Experimente mit großen Strahldurchmessern erschwert, trotzdem zeigt BiTeBr im LEED das erwartete hexagonale Beugungsbild. Im STM sind Stufenkanten mit einer Höhe von $(6,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$ erkennbar, die mit der z -Ausdehnung der Einheitszelle übereinstimmen [20]. Verglichen mit BiTeI ist die Anzahl an Defekten in BiTeBr sehr niedrig, eventuell sogar niedrig genug, um die Quasiteilcheninterferenz (QPI) an dem System messen zu können [102]. Es wurden keine Defekte in der Bismut-Lage gefunden, andere Defekte konnten durch die Erweiterung [40] eines bestehenden Modellsystems [76] identifiziert werden.

Mit XPS sind die beiden Oberflächenterminierungen anhand der Intensitäten des Te-4d- beziehungsweise des Br-3d-Signals eindeutig zuordenbar. Da sich Bi in der zweiten Lage befindet, ist für beide Terminierungen die Bi 5d-Intensität gleich stark. Bisherige XPS-Messungen, die eine Segregation der Elemente nach der Spaltung zeigen, konnten ebenso wie unterschiedliche Linienformen der Bi-Signale (abhängig von der vorliegenden Oberflächenterminierung, siehe Abbildung 7) widerlegt werden. Es wurde eine Energieverschiebung von 0,2 eV zwischen $Te(Br)$ und Br festgestellt, die durch Bandverbiegung verursacht wird [17, 35]. Winkelabhängige XPS-Messungen bestätigen makroskopisch sowohl die homogene Terminierung des Systems als auch das lagenweise Wachstum. Es wurde eine Verschiebung der Bindungsenergien der Rumpfniveaus von Bi und Te festgestellt, die auf einen Ladungstransfer hindeutet. Dieser Ladungsübergang konnte ebenfalls durch DFT-Berechnungen verifiziert werden [40]. Vom Bismut wird etwa ein Elektron abgezogen und vorwiegend auf das Brom übertragen, was das Modell des kovalent-ionischen Bindungscharakters des Halbleiters unterstützt. Die beiden Terminierungen zeigen bei der Messung der Austrittsarbeit deutlich unterschiedliche Werte, die auf den Dipolcharakter der Einheitszelle zurückgeführt werden können. Ebenfalls wurde kein Hinweis eines p-n-Übergangs auf der Oberfläche gefunden, wie er bei BiTeI auftrat.

ARPES und dI/dV -Mapping zeigen eine große Übereinstimmung der Bandpositionen. Bei der Brom-Oberfläche konnte jedoch – im Gegensatz zur Iod-Terminierung bei BiTeI(0001) – kein Rashba aufgespaltener Oberflächenzustand festgestellt werden, was eventuell an der höheren chemischen Reaktivität des Halogens liegt [21]. Nach der Cs-Bedampfung wurde auf Br eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien festgestellt. Auf die makroskopisch homogene Terminierung von BiTeBr konnte Cs bei Raumtemperatur auch auf die Telluroberfläche aufgebracht werden. In diesem Fall wurde eine Verschiebung der Rumpfniveaus zu niedrigeren Bindungsenergien beobachtet, was möglicherweise am unterschiedlichen Adsorptionscharakter der beiden Oberflächen liegt.

Durch die Analyse von BiTeBr und den Vergleich mit BiTeI konnte gezeigt werden, dass die Domänenbildung von BiTeI auf die nahe chemische Verwandtschaft von Te und I zurückzuführen ist. Die Defektdichte in BiTeBr ist nicht nur niedriger als in BiTeI – Te-Substitutionen in I und I-Substitutionen in Te sind bei BiTeI häufiger vorhanden als bei BiTeBr.

6.3 BiTeCl

BiTeCl hat in der BiTeX Halbleiterfamilie die größte Volumenbandlücke ($\approx 0,7$ eV), aber die kleinste Rashba-Aufspaltung [19, 36]. Diese ist jedoch noch groß genug, um für eventuelle spintronische Anwendungen bei Raumtemperatur Verwendung zu finden [1]. Eine Besonderheit von BiTeCl ist die im Vergleich zu BiTeI und BiTeBr doppelt so hohe Einheitszelle [20]. Die Ursache hierfür ist noch unklar, da der Verlauf der Schichten aller drei Systeme periodisch ist [20, 34]. Bei dem System soll es sich um einen inversionsasymmetrischen topologischen Isolator handeln [37, 38]. Eine Rashba-Aufspaltung der Bandstruktur [19, 21, 81] würde demnach nur dann eintreten, wenn nach der Probenpräparation eine Lage BiTeCl lose auf der Oberfläche zurück bliebe.

Von Interesse waren daher die strukturellen Eigenschaften von BiTeCl, auch im Hinblick auf einen kompletten Vergleich aller drei BiTeX Systeme. Könnte man im STM zweifelsfrei anhand aufeinanderfolgender Stufenkantenhöhen nachweisen, dass keine lose Lage auf der Oberfläche vorhanden ist, würden ARPES-Messungen den Ausschlag geben, um welches elektronische System es sich bei BiTeCl handelt. Sollte der Halbleiter ein Rashba-System sein, wäre ein Vergleich möglich, welche Auswirkungen die Halogene im System BiTeX verursachen.

Ein Teil der hier gezeigten Ergebnisse ist bereits in Ref. [40] veröffentlicht.

6.3.1 Oberflächenstruktur

Die Proben wurden analog zu BiTeBr präpariert und gespalten, mit dem in Kapitel 5.5 (Probenpräparation) vorgestellten Verfahren. Die hier verwendeten Kristalle hatten mit circa $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ eine mit BiTeBr vergleichbare Größe – zeigten jedoch nach dem Spalten eine glatte Oberfläche, wie sie auch bei BiTeI vorgefunden werden konnte.

Die Einheitszelle ist in Abbildung 34(a) dargestellt und entlang der z -Richtung doppelt so groß wie die von BiTeI oder BiTeBr [20]. Das Spalten der Probe (grüne Linie) resultiert in einer Te und einer Cl terminierten Oberfläche. An beiden Oberflächen wurde LEED bei 91 eV Energie gemessen, die Messungen wurden am SPA-LEED bei Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 34(b) zeigt die Te-Oberfläche der Probe [$Te(Cl)$]. Durch die scharfen Beugungsreflexe fällt der Fehler klein aus, die berechnete Oberflächeneinheitszelle beträgt $(4,37 \pm 0,04) \text{ \AA}$. Die gleiche Messung für die Cl-Oberfläche (Cl) ist in Abbildung 34(c) gezeigt. Die Beugungsreflexe sind ebenfalls scharf, die Einheitszelle der Oberfläche wurde mit $(4,27 \pm 0,03) \text{ \AA}$ ermittelt. Die Differenz zwischen den beiden Oberflächeneinheitszellen könnte auf unterschiedliche Oberflächenpotenziale zurückzuführen sein, die Einfluss auf die abgebildeten Beugungsreflexe haben [85, 86]. Wie bereits im letzten Kapitel diskutiert, haben die Te- und Halogenid-Oberflächen eine stark unterschiedliche Austrittsarbeit, zudem sind die Beugungsreflexe deutlich schärfer als bei der gemischt terminierten BiTeI(0001)-Oberfläche [Abbildung 23(c)]. Bereits jetzt liefern die unterschiedlichen Oberflächeneinheitszellen einen Hinweis auf eine vorliegende homogene Terminierung. Ebenfalls könnten tatsächlich unterschiedliche Oberflächeneinheitszellen vorliegen – es konnte bereits für BiTeI im LT-STM eine Abweichung der Oberflächeneinheitszellen zwischen Te [$(4,78 \pm 0,03 \text{ \AA})$] und I [$(4,84 \pm 0,03 \text{ \AA})$] festgestellt werden. Die hier gemessenen Werte stimmen jedoch gut mit der BiTeCl(0001)-Einheitszelle überein [20].

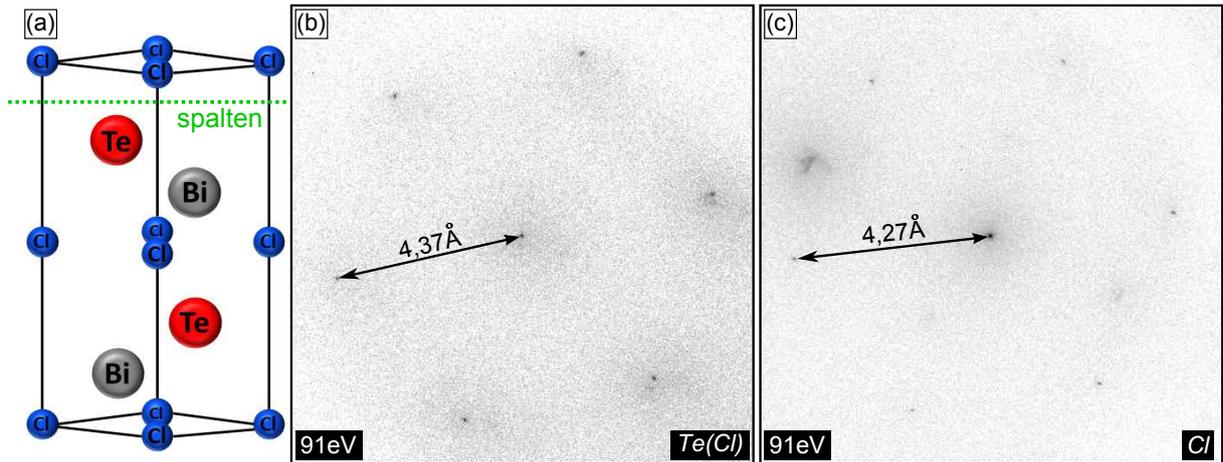


Abbildung 34: BiTeCl-Einheitszelle sowie LEED-Aufnahmen beider Terminierungen. (a) Verglichen mit BiTeI und BiTeBr ist die Einheitszelle von BiTeCl in z -Richtung doppelt so hoch [20]. Das Materialsystem spaltet wieder zwischen der Te- und Halogenid-Lage (grüne Linie). (b) Te-Oberfläche im SPA-LEED bei 91 eV Elektronenenergie. Zu sehen ist eine sechszählige Symmetrie mit scharfen Beugungsreflexen, die Oberflächeneinheitszelle ist etwa $(4.37 \pm 0.04) \text{ \AA}$ groß. (c) Die Messung der Cl-Oberfläche bei identischen Parametern zeigt eine Einheitszelle von circa $(4.27 \pm 0.03) \text{ \AA}$. Verschiedene Oberflächenpotenziale können die Darstellung der Beugungsreflexe beeinflussen, was bereits jetzt auf einen polaren Halbleiter schließen lässt.

Anschließend wurde die Probe im VT-STM untersucht. Wichtig war die Frage, welche tatsächliche Höhe die Einheitszelle aufweist und ob nach der Präparation eine lose Lage vorgefunden werden kann, die letztendlich den inversionsasymmetrischen TI in ein Rashba-System überführt (siehe Abbildung 9 und 10) [37, 38].

Abbildung 35(a) ist eine $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ Messung bei 0,3 nA und -1 V. Die Oberfläche zeigt eine homogene Terminierung und Stufenkanten von circa $(12,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$ Höhe, was der z -Ausdehnung der Einheitszelle entspricht [20]. Adsorbate oder Rückstände vom Spalten sind als kleine weiße Punkte erkennbar. Abbildung 35(b) zeigt die andere Seite der gespaltenen Probe, auch hier ist nur eine Terminierung erkennbar. Dass sich nach dem Spalten der Probe nur eine der beiden Oberflächen durch eine inhomogene Terminierung auszeichnet [Abbildung 10(a)] [38] kann somit ausgeschlossen werden. Vereinzelt wurden Stufenkanten mit einer Höhe von etwa $(6,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$ gefunden (siehe Linienprofil), wobei die gleiche Terminierung vorliegt, in Übereinstimmung mit dem Aufbau der Einheitszelle in Abbildung 34(a) [20]. Da die Adsorbatdichte in Abbildung 35 (b) – verglichen mit (a) – wesentlich höher ist, wird angenommen, dass es sich hierbei um die Cl- und bei Abbildung 35(a) um die Te-Terminierung handelt.

Bei BiTeCl ist keine Mischterminierung wie bei BiTeI erkennbar. Zudem konnten keine mikroskopischen oder makroskopischen Verwerfungen festgestellt werden, wie sie bei BiTeBr gefunden wurden. Die strukturellen Unterschiede aller drei BiTeX ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) sind bereits sowohl im hochauflösten SPA-LEED als auch im STM erkennbar.

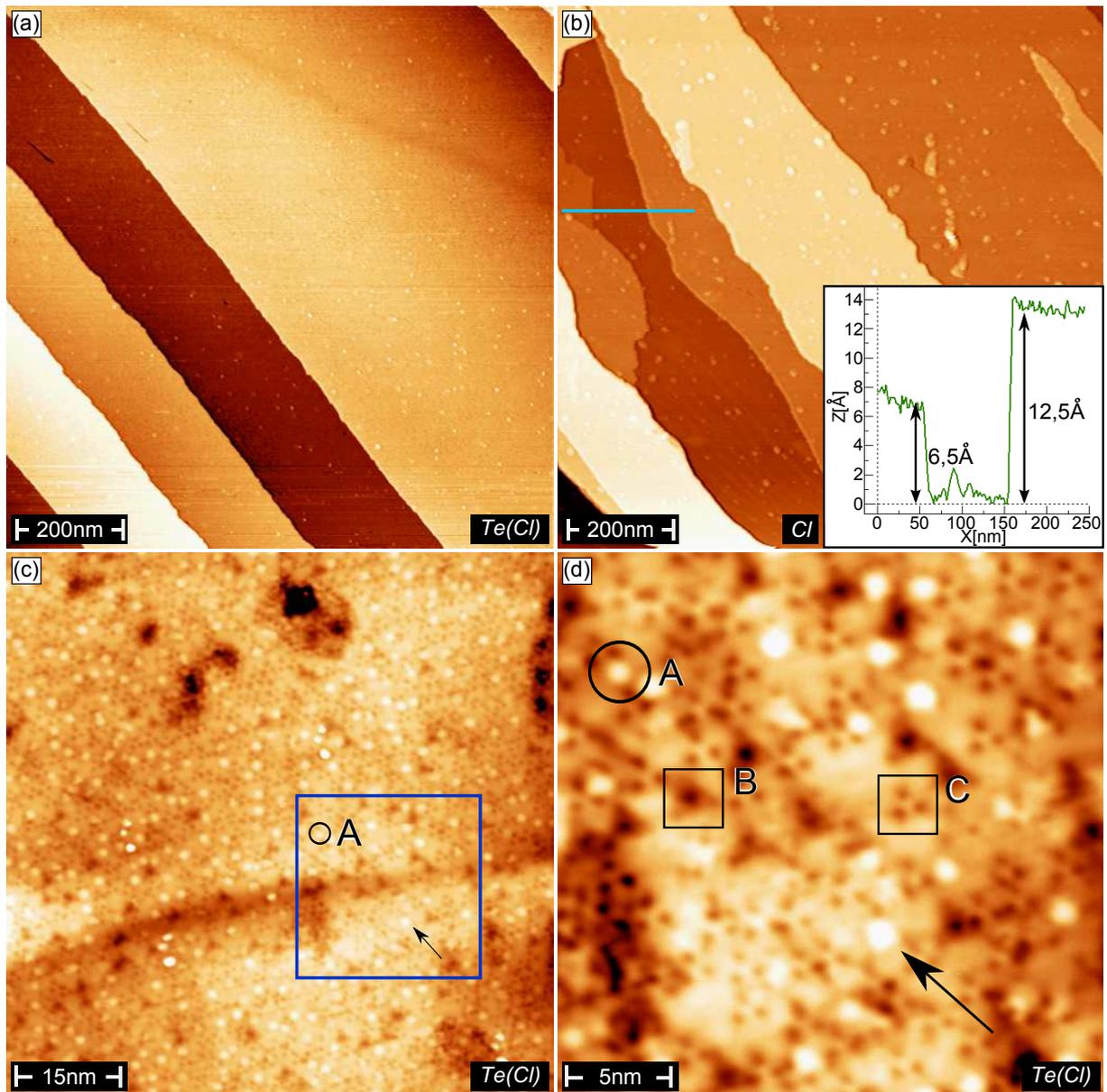


Abbildung 35: VT- und LT-STM-Aufnahmen von BiTeCl. (a) Die VT-STM-Messung der Te-Oberfläche zeigt eine homogene Terminierung mit Stufenkanten von $(12,5 \pm 0,5)$ Å Höhe. (b) Identische Messparameter auf der Cl-Oberfläche. Gelegentlich sind Stufenkanten mit nur halber Höhe zu finden (siehe Linienprofil), wobei die Terminierung erhalten bleibt, in Übereinstimmung mit dem Modell der Einheitszelle [Abbildung 34(a)]. (c) LT-STM-Messung ($T = 5$ K) bei 1 V Tunnelspannung, die Defektdichte der Probe ist (verglichen mit BiTeBr oder BiTeI) hoch. (d) Vergrößerung des blauen Ausschnitts aus (c). Neben Bi-Substitutionen in der Oberfläche (A) und Adsorbaten (schwarzer Pfeil) sind zwei verschiedene Defekte in der dritten Lage erkennbar – wahrscheinlich eine Te-Substitution (B) und eine Fehlstelle (C).

Die Te-Oberfläche wurde zuletzt zur Defektanalyse in das LT-STM gebracht und dort neu präpariert. Erweist sich die Schichtfolge als periodisch, sollte nach der erneuten Probenpräparation dieselbe Oberflächenterminierung vorhanden sein. Abbildung 35(c) zeigt eine $75 \text{ nm} \times 75 \text{ nm}$ LT-STM-Messung ($T=5$ K) bei einer Tunnelspannung von 1 V und

10 pA Tunnelstrom. Es sind deutlich mehr Defekte als auf BiTeI oder BiTeBr erkennbar. Die Adsorbate aus Abbildung 35(a) sind ebenfalls vorhanden und mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet, diese sind etwa 2,5 nm hoch und variieren im Durchmesser. Demnach sollte wiederum die Te-Terminierung vorliegen. Die Defektdichte ist vergleichbar mit der Te-Terminierung von BiTeCl(0001) aus Abbildung 10(c), bei der durch QPI ein Rashba-Charakter der Bandstrukturen festgestellt werden konnte [38]. Der Übergang von einem topologischen Isolator zu einem Rashba-System durch eine nach dem Spalten lose auf der Oberfläche zurückbleibende Einheitszelle [Abbildung 9] [37] sollte keinen Einfluss auf die Defektkonzentration haben, in Widerspruch mit Abbildung 10(b) und (c) [38]. Viel wahrscheinlicher ist es, dass bei der Messung in Ref. [38] zwei unterschiedliche Kristallphasen aufgenommen wurden: Bei einem System aus n Elementen sind prinzipiell n Kristallfehler möglich; Wie zum Beispiel bei BiTeX ($n = 3$) eine Fehlstelle und zwei Substitutionen. In Abbildung 10(b) jedoch sind nur die mit I und II markierten Fehler erkennbar, womöglich eine Fehlstelle und eine Bi-Substitution in der dritten Lage von Bi₂Te₃ ($n = 2$).

In Abbildung 35(c) erkennt man deutlich Substitutionen in der ersten Lage, gekennzeichnet mit A, mit einer Höhe von 25 pm und etwa 1 nm im Durchmesser. Im Gegensatz zu den Adsorbaten haben diese Substitutionen alle den gleichen Durchmesser und eine deutlich geringere Höhe. Aufgrund der positiven Tunnelspannung und des hellen Kontrastes handelt es sich wahrscheinlich um Bi-Atome in der Te-Oberfläche [76].

Abbildung 35(d) zeigt eine 25 nm × 25 nm Vergrößerung des blauen Bildausschnitts aus Abbildung 35(c) bei identischen Tunnelparametern. Neben den Adsorbaten und Substitutionen in der ersten Lage sind zwei verschiedene Defekte in der dritten Lage erkennbar: Defekt B ist seltener als Defekt C, somit wäre eine Te-Substitution in der Cl-Lage wahrscheinlich. Der Kontrast von B ist niedrig und spricht für einen Ladungstransfer des Atoms auf die Umgebung, was ebenfalls durch ein Te-Atom in der Cl-Lage verursacht werden kann. Defekt C tritt häufiger auf als B. Da Cl das kleinste Atom in BiTeCl ist, wäre daher eine Fehlstelle denkbar. Das Erscheinungsbild der Defekte B und C ist ebenfalls identisch zu den Te-Substitutionen und Fehlstellen in der Halogenid-Lage von BiTeBr(0001) aus Abbildung 30(d).

Bei BiTeI und BiTeBr konnten nur Defekte bis in die dritte Lage aufgelöst werden, vor der vierten Lage befindet sich die Van-der-Waals-Lücke. Bei BiTeCl mit der doppelt so hohen Einheitszelle wäre es interessant gewesen, ob Defekte unterhalb der dritten Lage festzustellen sind. Defekte aus der vierten Lage würden somit auf der Oberfläche größer erscheinen, jedoch mit geringerem Kontrast [76]. Bei der hier beobachteten Defektdichte ist eine eventuelle Identifikation eines Defektes der vierten Lage jedoch ausgeschlossen.

Es konnte kein Defekt in der zweiten Lage gefunden werden, was auf eine hohe Ordnung der Bismut-Lage hindeutet. Der Großteil der Defekte kann auf die dritte Lage zurückgeführt werden. Daher wäre bei BiTeCl (analog zu BiTeI und BiTeBr) die Bismut-Lage nahezu defektfrei, die Te-Lage zeigt nur wenige Defekte und der Großteil der Defekte befindet sich in der Halogenid-Lage. Ist tatsächlich die SBK von Bi und Te für die Ausbildung der Zustände verantwortlich und das Halogen für die Brechung der Symmetrie und den Potenzialgradienten [10, 11], würde das erklären, wieso bei einer derart defektbelasteten Probe wie BiTeCl trotzdem ARPES-Messungen von sehr hoher Qualität möglich sind [21, 36, 81].

6.3.2 Chemische Eigenschaften

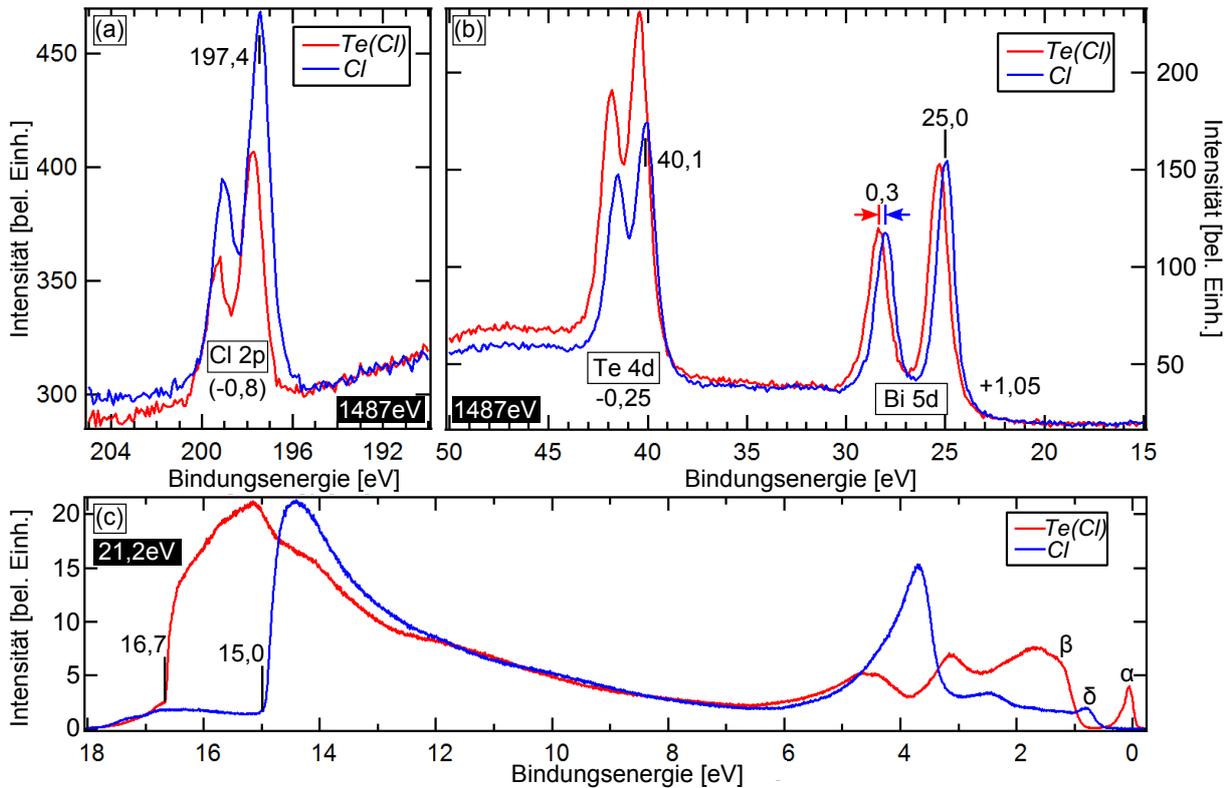


Abbildung 36: XPS bei 60° Probenwinkel und Valenzbandstruktur, gemessen an beiden Oberflächen von BiTeCl(0001). (a) Die Cl2p-Intensitäten der Cl (*Cl*/blau) und der Te terminierten Oberfläche [*Te(Cl)*/rot]. *Te(Cl)* zeigt eindeutig eine höhere Cl2p-Intensität. (b) Bi befindet sich bei *Cl* und *Te(Cl)* jeweils in der zweiten Lage, daher ist für beide Messungen das Bi5d-Signal gleich. Die Te4d-Intensität ist auf der Te terminierten Oberfläche höher. Die Spektren sind aufgrund der Bandverbiegung um 0,3 eV gegeneinander verschoben. (c) Die winkelintegrierten Valenzbandspektren beider Oberflächen zeigen eine Differenz der Einsatzkanten von 1,7 eV (16,7 eV und 15,0 eV). Im Vergleich zu BiTeBr sind die Unterschiede der Bandverbiegung und Austrittsarbeit noch stärker ausgeprägt, in Übereinstimmung mit der höheren Elektronegativität des Halogens. Auf *Te(Cl)* ist der Oberflächenzustand (α) bei E_F sowie das Valenzband (β) erkennbar, (δ) ist das Valenzband der Cl-Terminierung.

Mit XPS und der Messung des Valenzbands wurden die chemischen Eigenschaften überprüft. Abbildung 36(a) zeigt das Cl2p-Signal, es ist auf der Cl-Terminierung intensiver. Zudem ist eine Energieverschiebung von 0,3 eV zwischen der Cl2p-Intensität von *Cl* und *Te(Cl)* erkennbar – verursacht wird diese durch die Bandverbiegung [21, 36], die mit zunehmender Eindringtiefe abnimmt [35]. Abbildung 36(b) zeigt die Te 4d- und Bi 5d-Intensitäten der beiden Probenhälften, wiederum ist deutlich zu erkennen, dass das Te 4d-Signal der Te-Terminierung stärker ist. Da sich, unabhängig von der Oberfläche des Einkristalls, Bismut immer in der zweiten Atomlage befindet [19, 20, 34], sind die Intensitäten für Bi 5d bei beiden Terminierungen (analog zu BiTeBr) wieder gleich hoch.

	Elem. [eV]	Bi ₂ Te ₃ [eV]	Te(Cl) [eV]	Cl [eV]	Exp. [eV]	Ber. [e]
Bi 5d _{5/2}	24,1	24,6	25,3	25,0	+1,05	(-1,09)
Te 4d _{5/2}	40,5	39,9	40,4	40,1	-0,25	(+0,41)
Cl 2p _{3/2}			197,7	197,4	(-0,8)	(+0,68)
Austrittsarbeit		5,1	4,5	6,2		

Tabelle 3: Bindungsenergien und Austrittsarbeiten von BiTeCl, Bi₂Te₃ und den reinen Elementen [87] verdeutlichen einen Ladungstransfer von Bi auf Te. Der Vergleich der reinen Elemente mit BiTeCl (Exp.) zeigt eine Verschiebung der Bindungsenergie der Rumpfniveaus von Bi um +1,05 eV und Te um -0,25 eV, somit müsste Cl um -0,8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben sein. Bei den errechneten Werten (Ber.) ist dieser Trend ebenfalls erkennbar. Die Austrittsarbeiten beider Oberflächen sind im Vergleich zu BiTeBr noch deutlicher verschieden, in Übereinstimmung mit der höheren Elektronegativität von Cl gegenüber zu Br.

Abbildung 36(c) zeigt die winkelintegrierten Valenzbandspektren entlang $\overline{\Gamma K}$ der beiden unterschiedlich terminierten Oberflächen. Deutlich hebt sich der Oberflächenzustand (α) auf *Te(Cl)* ab, der auf *Cl* nicht vorhanden ist. Die Valenzbänder von *Te(Cl)* (β) und von *Cl* (δ) sind ebenfalls erkennbar. Die Austrittsarbeit für *Te(Cl)* beträgt 4,5 eV und für *Cl* 6,2 eV. Sowohl die Bandverbiegung als auch der Dipol im Vergleich zu BiTeBr sind stärker ausgeprägt, verursacht durch die stärkere Elektronegativität des Halogens.

In Tabelle 3 sind die Bindungsenergien und Austrittsarbeiten der beiden unterschiedlich terminierten BiTeCl-Oberflächen zusammengefasst und werden mit Bi₂Te₃ und den reinen Elementen Bi und Te [87] verglichen. Die Verschiebung der Bindungsenergie der Rumpfniveaus ist wiederum deutlich erkennbar und stärker ausgeprägt als bei BiTeBr. Der Vergleich der Mittelwerte von Bi 5d und Te 4d mit den reinen Elementen (Exp.) ergibt eine Energieverschiebung von Bi um +1,05 eV und Te um -0,25 eV. Das Cl 2p-Signal müsste demnach um -0,8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben sein. Die Rechnungen (Ber.) in Tabelle 3 zeigen, dass etwas mehr als ein Elektron von Bismut zu Tellur und Chlor übergeht, wobei der Großteil der Ladung vom elektronegativeren Cl aufgenommen wird. Die Abweichungen vom berechneten Ladungstransfer zur gemessenen Verschiebung der Bindungsenergie für Te und *X* fällt im Vergleich zu BiTeBr noch deutlicher aus.

Wieder wurde das lagenweise Wachstum der Probe analog zu BiTeBr überprüft. Unter einem Probenwinkel von 0° wird eine Dämpfung von 15% erwartet und bei 60° von 29% [64]. Gemittelt über vier Messungen ergibt sich bei 0° eine Dämpfung von (18±3)% für *Te(Cl)* und (2±3)% für *Cl*, bei 60° für *Te(Cl)* (32±3)% und *Cl* von (24±13)%. Die deutliche Abweichung der Cl-Oberfläche vom Modell kann unter anderem durch die hohe chemische Reaktivität von Chlor erklärt werden und der damit viel stärkeren Anhäufung von Adsorbaten (wie später im STM in Abbildung 37(d) gezeigt wird). XRD-Messungen zeigen, dass Cl nur 91% einer Lage ausbildet [38], was ebenfalls die niedrigere Dämpfung der Cl-Terminierung im Vergleich zu *Te(Cl)* erklären könnte.

Somit konnte auch für BiTeCl gezeigt werden, dass die Terminierungen durch die Signalintensitäten eindeutig zugeordnet werden können. Sowohl die Bandverbiegung als auch der Dipol nehmen mit steigender Elektronegativität des Halogens zu. Die Oberflächenterminierung hat keinen Einfluss auf das Erscheinungsbild des Bi 5d-Signals, im Widerspruch zu Abbildung 7.

6.3.3 Elektronische Eigenschaften

Letztendlich soll geklärt werden, ob es sich bei BiTeCl um ein Rashba-System [19, 21, 81] oder einen inversionsasymmetrischen TI [37, 38, 103] handelt. Zwar konnte bereits durch die Defektanalyse [Abbildung 35(c) und (d)] gezeigt werden, dass in Ref. [37, 38] vermutlich von BiTeCl verschiedene Kristallphasen gemessen wurden [siehe Abbildung 9 und 10], die Zuordnung der elektronischen Bandstruktur zur im STM gemessenen Oberfläche würde jedoch den eindeutigen Beweis liefern.

Die elektronischen Eigenschaften von BiTeCl wurden wieder mit der Kombination aus ARPES und STM dI/dV-Mapping untersucht. Abbildung 37(a) zeigt eine ARPES-Messung von $Te(Cl)$ – zu erkennen ist der Rashba aufgespaltene Oberflächenzustand (α) unterhalb von E_F [36], dessen Signatur bereits in Abbildung 36(b) identifiziert werden konnte. Zwischen Oberflächenzustand und Valenzband (β) (bei 0,9 eV Bindungsenergie) befindet sich eine Bandlücke von etwa 0,63 eV. Die selbe Probe wurde mit dem STM untersucht, die Oberflächenstruktur und dI/dV-Map sind in Abbildung 37(b) zu sehen. Die Messung zeigt einen $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ Bildausschnitt, aufgenommen bei 0,1 nA und von -0,05 V bis -1 V. Der Streifen rechts zeigt die dI/dV-Map der Oberfläche, die sich innerhalb der beiden weißen gestrichelten Linien befindet. Zu erkennen ist eine hohe Intensität nahe der Fermikante, was einer hohen DOS entspricht [75] und sich mit der Position des Rashba aufgespaltenen Oberflächenzustand der ARPES-Messung deckt. Wie auch in der ARPES-Messung sind keine weiteren Bandstrukturen zwischen dem Oberflächenzustand und -1 V erkennbar, die Stufenkantenhöhen sind mit $(12,5 \pm 0,5)\text{ \AA}$ identisch zu denen in Abbildung 35. Mehrere aufeinander folgende Stufenkanten legen nahe, dass es sich nicht um eine lose auf der Oberfläche liegende BiTeCl Einheitszelle handeln kann, welche die Rashba-Aufspaltung der elektronischen Zustände verursacht [37].

Anschließend wurde die andere Seite der gespaltenen Probe mit identischen Messparametern untersucht. Abbildung 37(c) zeigt die ARPES-Aufnahme der Cl terminierten Oberfläche. Wie bereits in Abbildung 36(c) gezeigt, unterscheiden sich beide Oberflächen deutlich direkt unterhalb der Fermienergie. Cl hat keinen Oberflächenzustand, das Valenzband (δ) ist ab etwa 0,7 eV erkennbar. Die gleiche Oberfläche zeigt im STM eine hohe Zahl an Adsorbaten, deren Darstellung sich durch die Variation der Tunnelspannung ändert. In der dI/dV-Map ist die Intensität auf dieser Probenhälfte nahe E_F ebenfalls hoch, jedoch hat die hohe DOS ihren Ursprung in den Adsorbaten und wird nicht (wie bei der Te-Terminierung) von der Oberfläche verursacht. Die DOS ist niedrig bis etwa -0.5 V und ab -0.55 V setzt ein Band ein, was an einer hohen Intensität der Probenoberfläche in der dI/dV-Map zu sehen ist (die Adsorbate erscheinen hier dunkel). Weiterhin ist zu erkennen, dass sich Adsorbate vermehrt an den Stufenkanten absetzen und anschließend die Terrassen bedecken. Diese Anordnung deutet auf eine gewisse Mobilität der Adsorbate auf der Probenoberfläche hin.

Elektronisch unterscheidet sich BiTeCl kaum von BiTeBr, die Rashba-Aufspaltung ist jedoch kleiner, die Lücke zwischen Leitungs- und Valenzband der Te-Terminierung etwas größer. Die stärkere chemische Reaktion von Cl im Vergleich zu Br ist an der höheren Adsorbatdichte erkennbar und eine Folge der stärkeren Elektronegativität des Halogens.

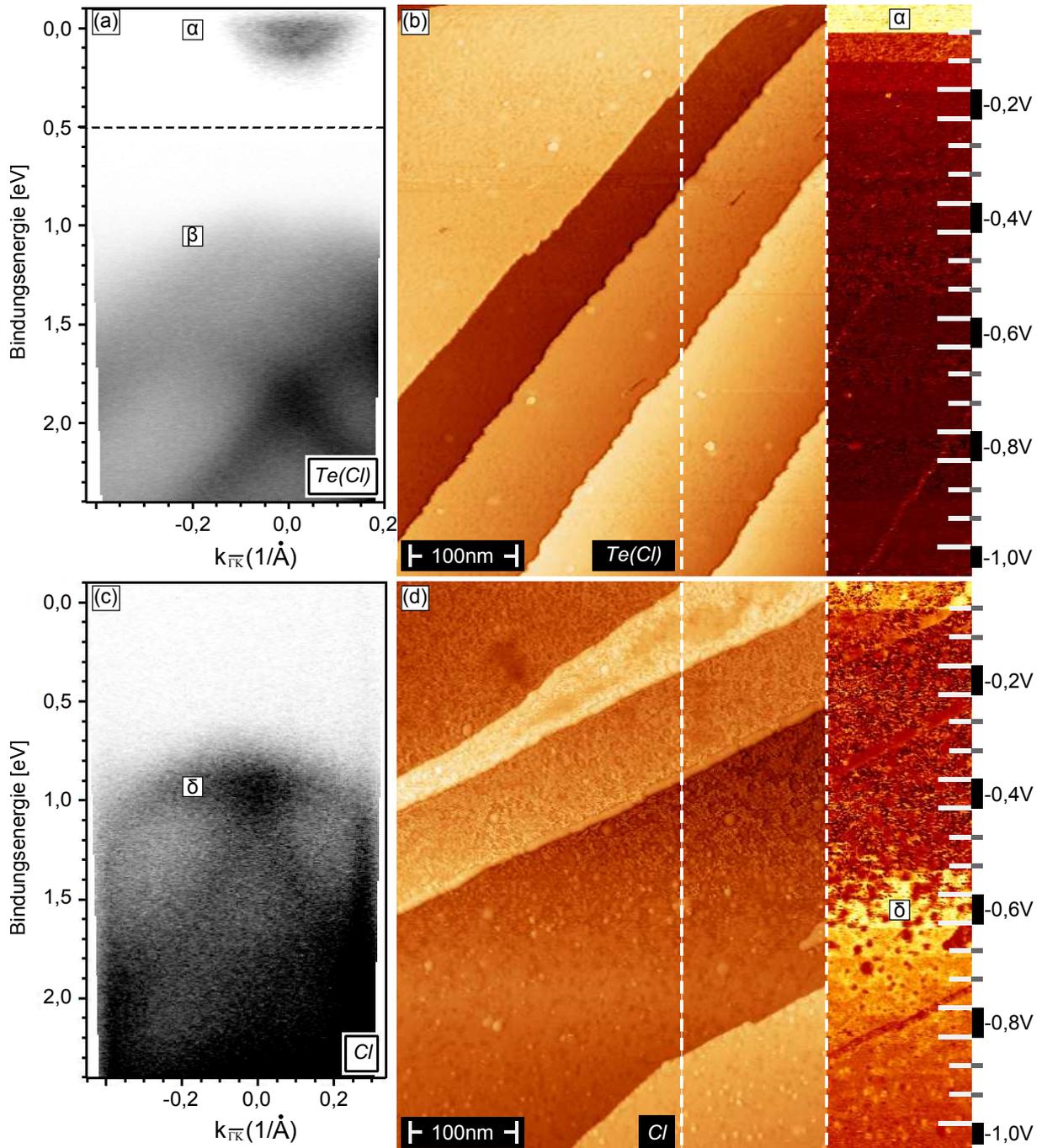


Abbildung 37: Elektronische Struktur von BiTeCl, gemessen mit ARPES und dI/dV -Mapping. (a) *Te(Cl)* besitzt einen Rashba aufgespaltenen Oberflächenzustand (α) nahe der Fermikante und ein Rashba förmiges Valenzband (β) bei etwa 0,9 eV Bindungsenergie (der Kontrast wurde oberhalb von 0,5 eV erhöht). (b) Die gleiche Probenoberfläche zeigt im STM eine hohe Intensität nahe E_F , verursacht durch die Bandeinsatzkante des Oberflächenzustands, (im Messbereich bis -1 V sind keine weiteren Bänder erkennbar). (c) Die Cl-Terminierung trägt keinen Oberflächenzustand, jedoch ein Band (δ) bei etwa 0,7 eV. Im Gegensatz zu *Te(Br)* ist eine Struktur erkennbar, was vermutlich mit der glatteren Oberfläche nach dem Spalten zusammen hängt. (d) Die dI/dV -Messung detektiert ebenfalls keinen Oberflächenzustand auf der Cl-Seite (die hohe Intensität bei E_F entspringt den Adsorbaten). Die Bandeinsatzkante liegt jedoch bei $\approx -0,55$ eV.

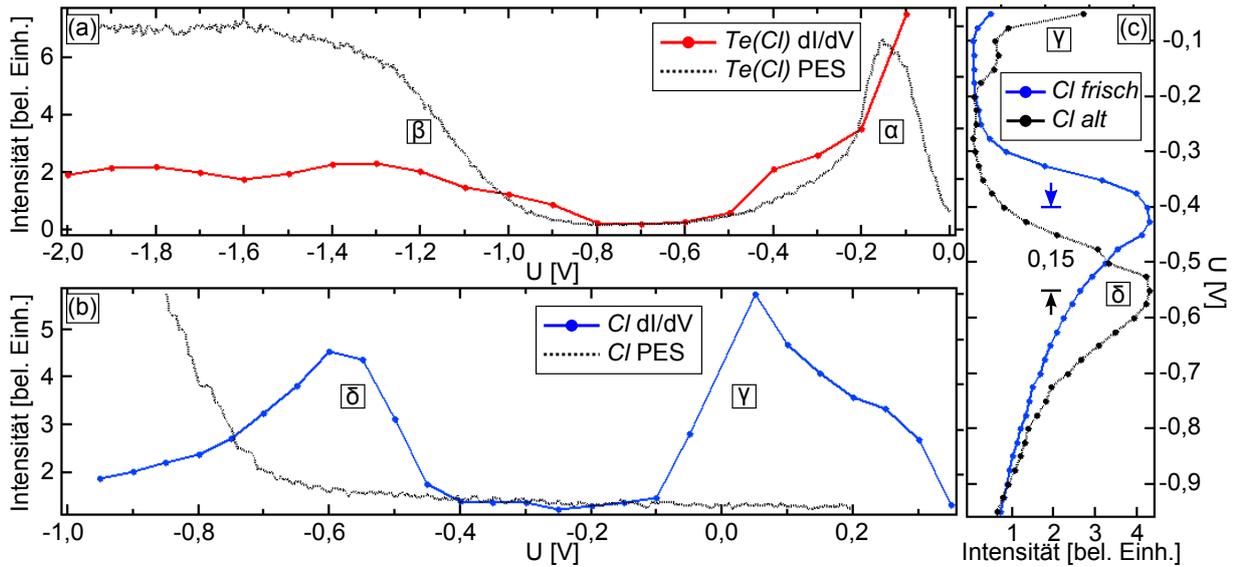


Abbildung 38: Vergleich zwischen ARPES und dI/dV-Maps aus Abbildung 37. (a) Bei $Te(Cl)$ stimmen die Positionen für Oberflächenzustand (α), Bandlücke sowie Valenzband (β) zwischen ARPES (rot) und dI/dV (schwarz) weitgehend überein. (b) Dieselbe Methode zeigt eine deutliche Abweichung der Valenzbandposition (δ) für der Cl-Oberfläche. Wie bereits in Abbildung 37(c) und (d) zu sehen ist, liegt das Band in ARPES etwa 0,15 eV niedriger. (c) Vor der ARPES-Messung (blau) befindet sich das Maximum des Valenzbands für Cl bei etwa -0,5 V und schiebt danach (schwarz) zu höheren Bindungsenergien. Auf der Halogenid-Seite führt der Betrieb der Heliumlampe (analog zur Alterung durch Restgasadsorption) zu einer Verschiebung der Zustände zu höheren Bindungsenergien. Die gealterte Probe zeigt zudem ein Leitungsband (γ) nahe E_F . Dieses Band liegt direkt oberhalb E_F und ist bereits in der dI/dV-Map von (b) erkennbar.

Um die Differenz der Bandpositionen zwischen ARPES und dI/dV-Mapping verstehen zu können, wurden aus den Messungen von Abbildung 37 winkelintegrierte Valenzbandspektren erstellt. Abbildung 38(a) ist ein Vergleich der Messungen aus Abbildung 37(a) und (b). Die Linienprofile der dI/dV-Map (rot) und der ARPES-Messung (schwarz) zeigen eine hohe Übereinstimmung der Positionen des Oberflächenzustands (α), der Bandlücke sowie der Einsatzkante des Valenzbands (β).

In Abbildung 38(b) wurde das selbe Verfahren für die Cl-Oberfläche angewandt. Die winkelintegrierte ARPES-Messung zeigt keinen Oberflächenzustand und den Einsatz des Valenzbands (δ) bei etwa 0,7 eV, analog zu Abbildung 37(c). In der dI/dV-Map ist jedoch die Einsatzkante des Valenzbands schon ab etwa -0,5 V erkennbar, im Vergleich zu $Te(Cl)$ stimmen beide Messmethoden bei Cl weniger gut überein.

Der Unterschied wird durch die Probenalterung der Halogenid-Terminierungen verursacht: Abbildung 38(c) zeigt ein dI/dV-Linienprofil einer frisch präparierten Cl-Terminierung vor (blau) und nach der ARPES-Messung (schwarz). Das Valenzband (δ) schiebt zu höheren Bindungsenergien, das Intensitätsmaximum (bevor die Probe der Heliumlampe ausgesetzt war) befindet sich bei etwa -0,4 V und danach bei circa -0,55 V. Zusätzlich ist nach der ARPES-Messung direkt unterhalb von E_F ein Band (γ) erkennbar, das zuvor oberhalb der Fermienergie positioniert war [siehe Abbildung 38(b)]. Der Betrieb der Heliumlampe verursacht auf der X-Terminierung eine rasante Probenalterung.

Um die Alterung der Probenoberflächen näher untersuchen und die Reaktion von BiTeX auf Alkalimetalle komplettieren zu können, wurden beide Terminierungen (analog zu Abbildung 33) mit einer Submonolage Cäsium bedampft. In Abbildung 39(a) ist die XPS-Messung von *Cl* unter einem Probenwinkel von 60° zum Analysator vor (blau) und nach dem Bedampfen mit Cs (schwarz) gezeigt. Das Cl 2p-Signal wird gedämpft, was dafür spricht, dass sich das Cs auf der Oberfläche ablagert. Weiterhin findet eine Verschiebung um $0,2\text{ eV}$ zu höheren Bindungsenergien statt. Die Beobachtungen im XPS bezüglich Dämpfung und Energieverschiebung stimmen mit denen für *Br* in Abbildung 33 überein. Abbildung 39(b) zeigt die winkelintegrierten Valenzbandspektren der ARPES-Messungen vor (blau) und nach der Bedampfung (schwarz). Ebenfalls ist die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien erkennbar. Bei E_F erscheint ein Zustand (γ), bei dem es sich um ein Band handelt, das oberhalb der Fermienergie liegt, wie in der dI/dV-Messung in Abbildung 38(b) zu sehen ist. Abbildung 39(c) ist eine VT-STM-Messung der Probenoberfläche nach der Bedampfung, gemessen bei $0,1\text{ nA}$ und $-0,05\text{ V}$ bis -1 V . Die dunklen Regionen auf der Probe zeigen das Cäsium. In der dI/dV-Map ist jetzt [im Gegensatz zu Abbildung 37(d)] eine hohe Zustandsdichte unterhalb von E_F erkennbar – in Übereinstimmung mit der ARPES-Messung aus Abbildung 39(b). Zudem ist das Valenzband (δ) nicht mehr in der dI/dV-Map zu sehen. Wie in Abbildung 39(b) ersichtlich ist, wurde dieses Band durch die Cs-Bedampfung so weit zu höheren Bindungsenergien verschoben, dass sich (δ) nicht mehr im Messbereich zwischen $-0,05\text{ V}$ und -1 V befindet.

Die gleiche Vorgehensweise wurde bei *Te(Cl)* angewandt. Abbildung 39(d) ist die XPS-Messung des Te 3d-Signals vor (rot) und nach der Cs-Bedampfung (schwarz). Die Intensität wird wieder gedämpft, also bleibt das Cs auf der Probenoberfläche. Das Signal schiebt um circa $-0,1\text{ eV}$ zu niedrigeren Bindungsenergien, wieder in Übereinstimmung mit der Reaktion von Cs auf *Te(Br)* aus Abbildung 33. Die ARPES-Messung in Abbildung 39(e) bestätigt diese Energieverschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien. Abbildung 39(f) zeigt das Cs als Cluster auf der Oberfläche, die Adsorbate scheinen demnach, verglichen mit *Cl*, schwächer gebunden zu sein. In der dI/dV-Map erscheint das Cs hell, während die Probenoberfläche erst ab circa $0,8\text{ V}$ eine höhere DOS aufweist [in Übereinstimmung mit der ARPES-Messung in Abbildung 39(e)]. Obwohl das Alkalimetall unterschiedlich auf den Terminierungen bindet, zeigen nach der Cs-Bedampfung beide Oberflächen von BiTeCl(0001) eine Austrittsarbeit von $4,4\text{ eV}$. Würde hier lediglich die Austrittsarbeit von Cäsium gemessen, sollten auch die Cs 4d-Signale identisch sein, was jedoch bereits in Abbildung 33 widerlegt wurde.

Analog zu Abbildung 33 verschieben bei der Cs-Bedampfung von *Cl* alle Intensitäten um etwa $0,2\text{ eV}$ zu höheren Bindungsenergien, bei *Te(Cl)* hingegen nur Te 4d und Bi 5d, jedoch um $-0,1\text{ eV}$ zu niedrigeren Bindungsenergien. Die Energieposition von Cl 2p bleibt unverändert. Vermutlich hängt dieses Verhalten mit der Bildung von BiTe^+ und X^- Blöcken zusammen, was bereits in Kapitel 6.2.3 für BiTeBr diskutiert wurde.

Die chemische Reaktion von Cs auf *Br* und *Cl* ist vergleichsweise stark, im STM sind "Löcher" auf der Oberfläche erkennbar. Auf den Te-Terminierungen hingegen bilden sich Cäsiumcluster, was auf eine höhere Mobilität und daher auf eine weniger starke chemische Anbindung an die Oberfläche schließen lässt. Bei BiTeI hingegen – bei dem Cs nur auf den I-Terminierungen zu finden ist – konnte ebenfalls eine Clusterbildung festgestellt werden.

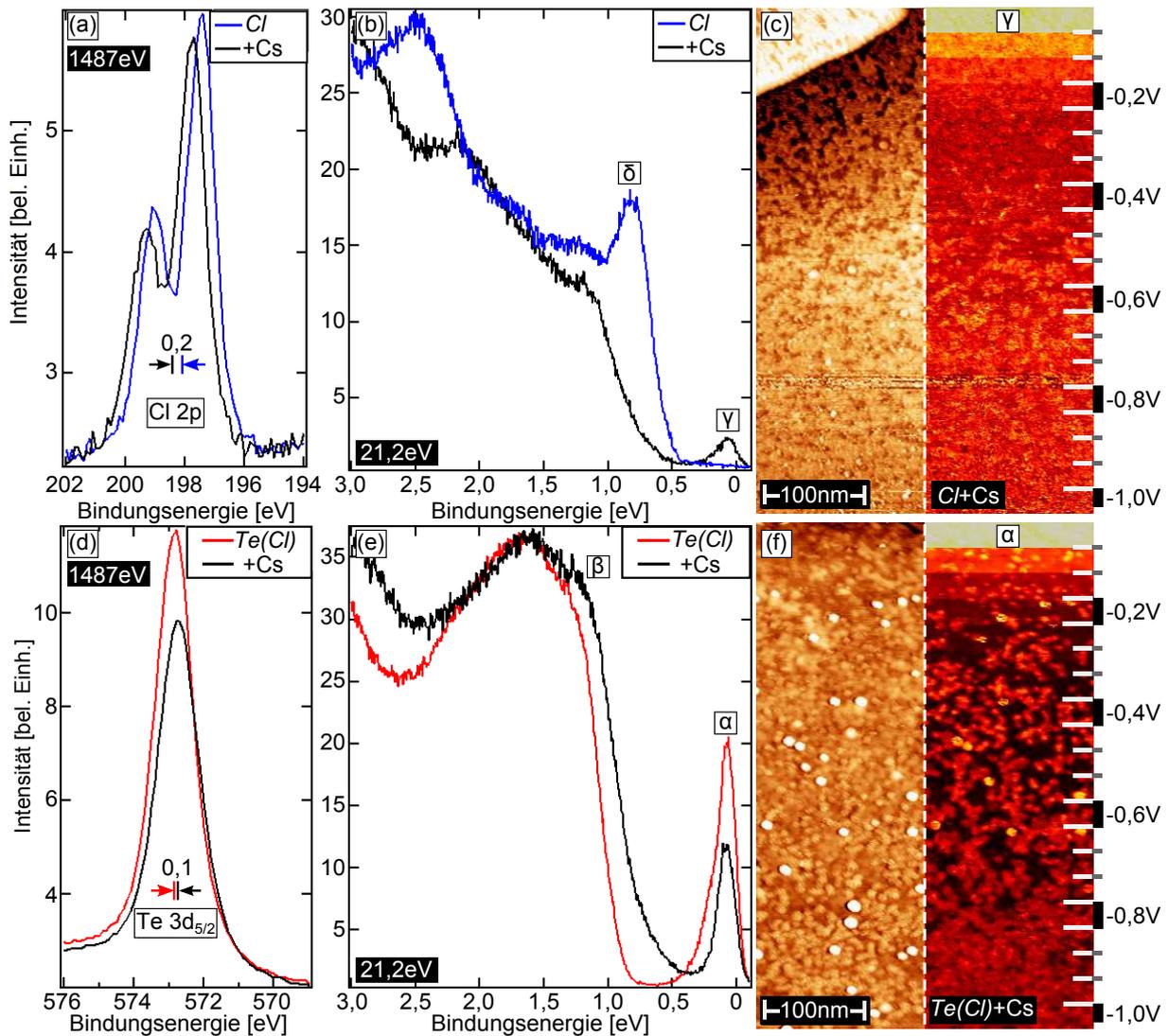


Abbildung 39: Vergleich von *Cl* und *Te(Cl)* vor und nach der Cs-Bedampfung in XPS, PES (winkelintegriertes ARPES) und STM. (a) Die Cl2p-Intensität in XPS von *Cl* vor (blau) und nach der Bedampfung mit Cs (schwarz) zeigt eine Dämpfung sowie eine Verschiebung von 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien. (b) PES bestätigt die Energieverschiebung zu höheren Bindungsenergien, zusätzlich erscheint ein Valenzband (γ) an der Fermikante analog zu Abbildung 38(b) und (c). (c) Das STM zeigt die Submonolage Cs und eine starke Reaktion von Cl und Cs auf der Oberfläche, die dI/dV-Map bestätigt das neue Band knapp unterhalb der Fermienergie. (d) *Te(Cl)* (rot) zeigt ebenfalls eine Dämpfung der Te3d-Intensität nach der Cs-Bedampfung (schwarz), jedoch eine Verschiebung um -0,1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. (e) Diese Energieverschiebung ist ebenfalls im PES erkennbar, der Oberflächenzustand (α) wird Richtung E_F verschoben. (f) Das Cs adsorbiert auf der Oberfläche in Clustern, ein Hinweis auf eine weniger starke chemische Bindung, verglichen mit der Cl-Oberfläche. Zudem erscheint es im dI/dV hell, während die Probe eine niedrigere DOS aufweist.

6.3.4 Zusammenfassung: BiTeCl

BiTeCl spaltet zwischen der Te- und Cl-Lage und zeigt nach der Präparation eine glatte Oberfläche. Im SPA-LEED sind für beide Seiten unterschiedlich große Oberflächeneinheitenzellen gemessen worden, die jedoch im Mittel mit Literaturwerten übereinstimmen [20]. Ebenso haben STM-Messungen die doppelt so hohe Einheitszelle in z -Richtung sowie eine homogene Terminierung der jeweiligen Oberfläche bestätigt. Vereinzelt treten halb so hohe Stufenkanten auf, die jedoch in Übereinstimmung mit dem Modell der Einheitszelle [20] die gleiche Oberflächenterminierung aufweisen. Die Defektdichte von BiTeCl liegt deutlich höher als die von BiTeI oder BiTeBr. Der Großteil der Defekte ist in der Cl-Lage angesiedelt. Aufgrund der hohen Defektkonzentration konnte nicht überprüft werden, zwischen welchen Lagen sich die Van-der-Waals-Lücke befindet.

Winkelabhängige XPS-Messungen bestätigen das lagenweise Wachstum des Halbleiters. Die Bandverbiegung sowie die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der beiden Terminierungen sind noch stärker ausgeprägt als bei BiTeBr, was mit der höheren Elektronegativität des Halogens konform geht. [89]. Demnach ist auch der Ladungstransfer vom Bi zum Halogen stärker als bei BiTeBr und es geht weniger Ladung auf Te über. Wie auch bei BiTeBr lassen sich keine Anzeichen für eine gemischt terminierte Oberfläche feststellen.

Im STM konnte eine lose auf der Oberfläche liegende BiTeCl-Einheitszelle als Ursache für eine Rashba-Aufspaltung der Bandstruktur [37] durch eine Abfolge mehrerer aufeinander folgender Stufenkanten ausgeschlossen werden. In der dI/dV -Map ist eine erhöhte Zustandsdichte nahe der Fermienergie festgestellt worden. ARPES-Messungen zeigen, dass bei dieser Energie ein Rashba aufgespaltener Oberflächenzustand vorliegt. Anzeichen für eine topologisch nichttriviale Bandstruktur wurden nicht gefunden.

Der Abgleich der Banddispersionen von ARPES und dI/dV -Mapping zeigt eine hohe Übereinstimmung für die Te terminierte Oberfläche, wodurch auch der direkte Vergleich beider Methoden als zulässig betrachtet werden kann. Bei Halogenid-Terminierungen hingegen sind die ARPES-Messungen gegenüber dI/dV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Diese Verschiebung der Bandstruktur ist ein Resultat der Alterung des hochreaktiven Halogens durch den Betrieb der Heliumlampe. Ein ähnlicher Effekt kann bei der Restgasadsorption beobachtet werden.

Durch Cs-Bedampfung werden die Zustände von Cl zu höheren Bindungsenergien verschoben. Hierbei konnte das Valenzband der Cl-Terminierung, welches knapp oberhalb von E_F lokalisiert ist, ausfindig gemacht werden. Cs führt auf dem Halogenid zu einer starken chemischen Reaktion, im STM ist anschließend eine löchrige Oberfläche erkennbar. Auf $Te(Cl)$ hingegen bewirkt Cs eine Verschiebung der Zustände zu niedrigeren Bindungsenergien, wie sie bereits für $Te(Br)$ festgestellt worden ist. Hierbei bildet das Cs Cluster auf der Oberfläche und unterscheidet sich daher in seinem Bindungscharakter deutlich von der Halogenid-Terminierung.

6.4 Vergleich der elektronischen Eigenschaften von BiTeX

	Bi ₂ Te ₃ [eV]	BiTeI [eV]	Te(Br) [eV]	Br [eV]	Te(Cl) [eV]	Cl [eV]
Bi 5d _{5/2}	24,6	25,0	25,2	25,0	25,3	25,0
Te 4d _{5/2}	39,9	40,1	40,3	40,1	40,4	40,1
X		49,0	68,1	67,9	197,7	197,4
Austrittsarbeit	5,1	5,2	4,7	6,0	4,5	6,2

Tabelle 4: Bindungsenergien und Austrittsarbeiten für Bi₂Te₃ und BiTeX, der Fehler beläuft sich auf circa $\pm 0,1$ eV [40]. Die homogenen Terminierungen zeigen zwischen Te und X eine Verschiebung der Bindungsenergie der Rumpfniveaus, welche auf die Bandverbiegung zurückgeführt werden kann [35]. Die Austrittsarbeiten derselben Oberflächen weisen zwischen den Te- und X-Terminierungen auf einen Dipol hin, der mit steigender Elektronegativität des Halogens zunimmt.

Nach einer umfassenden Analyse der chemischen und elektronischen Eigenschaften der drei BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) Halbleiter werden diese nun direkt miteinander verglichen. In Tabelle 4 sind die Bindungsenergien der Rumpfniveaus der drei genannten Systeme sowie von Bi₂Te₃ aufgeführt. Beim Vergleich der Bindungsenergien mit denen von elementarem Bi ($5d_{5/2} = 24,1$ eV) und Te ($4d_{5/2} = 40,5$ eV) [87] fällt bei Bi₂Te₃ auf, dass die von Bi zu höheren und die von Te zu niedrigeren Werten verschoben sind. Da die Elektronegativität von Bi geringer ausfällt als die von Te [89], liegt die Ursache für diese Verschiebung in einem Ladungstransfer [64]. Wird nun ein noch elektronegativeres Halogen in das System eingebracht, geht ein Teil der Ladung auf dieses über. Dadurch werden im Vergleich zu Bi₂Te₃ sowohl Bi als auch Te zu höheren Bindungsenergien verschoben, was sich ebenfalls im XPS feststellen lässt. Bei den homogenen Terminierungen von BiTeBr und BiTeCl werden unterschiedliche Bindungsenergien für die Te- beziehungsweise die X-Oberfläche gemessen, was durch die Bandverbiegung verursacht wird [35]. Die Bindungsenergien von Bi und Te für Br und Cl sind identisch mit der des gemischt terminierten BiTeI, während $Te(Br)$ und $Te(Cl)$ jeweils um den Betrag der Bandverbiegung zu höheren Energien verschoben sind. Vermutlich wird auf den Halogenid terminierten Oberflächen der Effekt der Bandverbiegung durch die Probenalterung gemindert. Sowohl die Bindungsenergien der Rumpfniveaus als auch die Austrittsarbeiten der Oberflächen folgen einem chemischen Trend, der durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Halogene verursacht wird.

Durch die Methode der Einsatzkantenbestimmung der Sekundärelektronen wird beim gemischt terminierten BiTeI(0001) ein Mittelwert zwischen den durch STM erhaltenen Werten der Te- (4,5 eV) und I-Oberfläche (6,0 eV) [88] gemessen. Der hierbei ermittelte Wert stimmt weitgehend mit dem des nichtpolaren Bi₂Te₃ überein. Das Halogenid verursacht demnach eine Trennung der Ladungen entlang der z -Achse der Einheitszelle, wodurch sich der Dipol ausbildet [20]. Dafür würde auch die Beobachtung sprechen, dass die jeweiligen homogenen Oberflächen von BiTeBr(0001) und BiTeCl(0001) zwar unterschiedliche Austrittsarbeiten zeigen, der zugehörige Mittelwert jedoch in der Nähe des Wertes für BiTeI(0001) liegt.

Ber.	BiTeI [e]	BiTeBr [e]	BiTeCl [e]
Bi	-0,91	-1,01	-1,09
Te	+0,44	+0,42	+0,41
X	+0,47	+0,59	+0,68
Exp.	[eV]	[eV]	[eV]
Bi	+0,9	+1	+1,05
Te	-0,4	-0,3	-0,25
X	(-0,5)	(-0,7)	(-0,8)

Tabelle 5: Berechneter Ladungstransfer (Ber.) für BiTeX (in Elektronen) [40]. Die Differenz der Bindungsenergien von BiTeX zu elementarem Bi $5d_{5/2}$ (24,1 eV) und Te $4d_{5/2}$ (40,5 eV) [87] (“Exp.” in Elektronenvolt). Der Wert für (X) resultiert aus der Verschiebung der Bindungsenergie zwischen Bi und Te. Für die homogenen Terminierungen wurde der Effekt der Bandverbiegung durch die Bildung des Mittelwerts herausgerechnet. Sowohl die DFT-Berechnungen als auch XPS zeigen einen Trend, der mit der Elektronegativität der Halogene übereinstimmt.

Je elektronegativer das Halogen ist ($I < Br < Cl$) [89], desto mehr verschoben die Bi- und Te-Rumpfniveaus zu höheren Bindungsenergien und desto deutlicher unterscheiden sich die Austrittsarbeiten der Te- und X -Terminierung. Um den Ladungstransfer innerhalb der BiTeX-Einheitszelle näher studieren zu können, wurden DFT-Berechnungen erstellt [40]. In Tabelle 5 ist der jeweilige Ladungstransfer der einzelnen Elemente (Ber.) für die drei Halbleitersysteme aufgeführt. So geht etwa bei BiTeI ein Elektron vom Bi zu nahezu gleichen Teilen auf Te und I über, wobei das Halogen etwas mehr Ladung aufnimmt – was in Übereinstimmung mit der höheren Elektronegativität von I gegenüber Te steht [89]. Insgesamt ist erkennbar, dass mit zunehmender Elektronegativität des Halogens mehr Ladung von Bi abgezogen wird und weniger Ladung bei Te ankommt. Da eine kovalent-ionische Bindung vorliegt, also $BiTe^+ X^-$ [20], resultieren die unterschiedlichen Austrittsarbeiten in Tabelle 4 aus dem Dipol der jeweiligen Einheitszelle.

Von elementarem I, Br oder Cl können keine XPS-Messungen aufgenommen werden, da die Halogene im Ultrahochvakuum in ihre Gasphase übergehen [64, 89]. Beim Vergleich der Bindungsenergien der Elemente Bi und Te mit BiTeI [87], kann abgeschätzt werden (Exp.), wie viel Ladung auf das Halogen übergeht. Das Bi $5d$ -Signal in BiTeI ist um 0,9 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, das Te $4d$ -Signal jedoch um nur -0,4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Der Tabellenwert in Klammern entspricht der Differenz der Verschiebungen der Bindungsenergien von Bi und Te und nimmt mit steigender Elektronegativität der Halogene zu. Diese Energieverschiebung stünde sowohl in Übereinstimmung mit dem berechneten Ladungstransfer als auch mit der leicht höheren Elektronegativität von I gegenüber zu Te. Das gleiche Verfahren wurde bei BiTeBr und BiTeCl angewandt. Zuvor wurde der Mittelwert der jeweiligen Te- und X -Terminierung gebildet, um die Energieverschiebung durch Bandverbiegung zu berücksichtigen. Die Verschiebungen des Bi-Signals stimmen weitestgehend mit dem berechneten Ladungstransfer überein. Die Werte für Te und X jedoch weichen mit zunehmender Elektronegativität immer stärker von den DFT-Berechnungen ab.

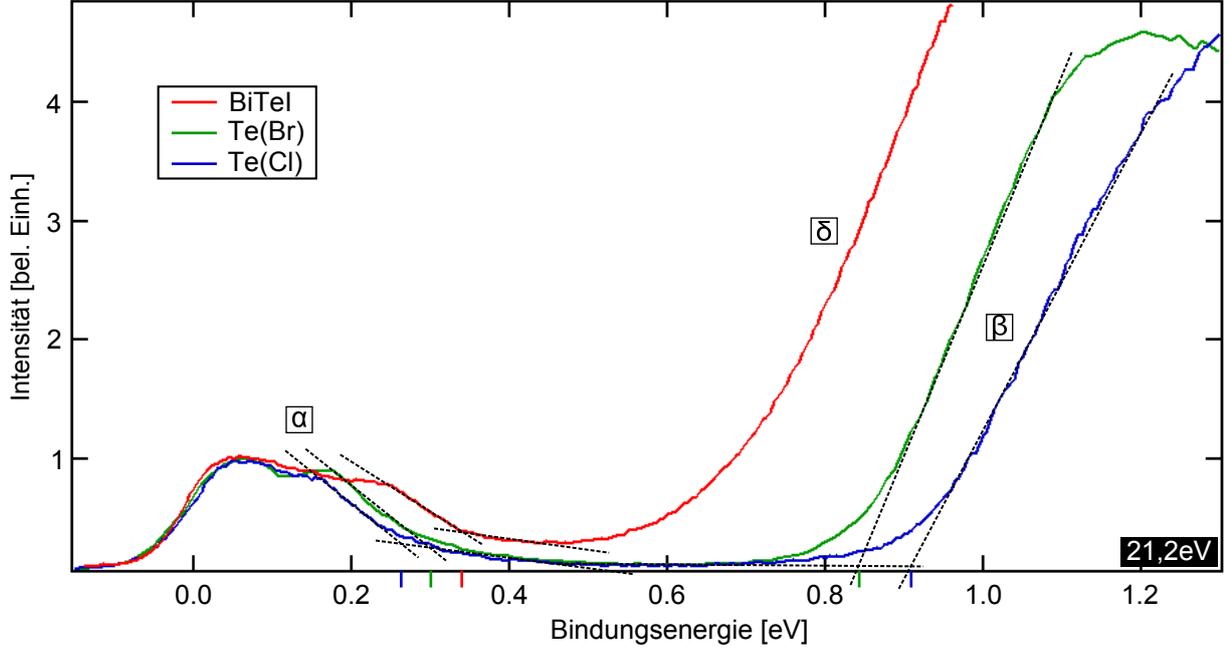


Abbildung 40: Winkelintegriertes Valenzbandspektrum entlang der $\overline{\Gamma K}$ -Richtung der Abbildungen 26(e), 32(a) und 37(a) zur Bestimmung der Einsatzkanten der Oberflächenzustände (α) sowie der Valenzbänder (β) der Te-Terminierungen von BiTeX. Bei δ handelt es sich um das Valenzband der I-Terminierung der gemischten BiTeI(0001)-Oberfläche (Abbildung 26). Da das Te- vom I-Valenzband überlagert wird, wurde die Einsatzkante des Te-Valenzbands (β) für BiTeI(0001) durch LT-STs ermittelt [Abbildung 28(c)].

Um herauszufinden, welchen Einfluss der Ladungstransfer innerhalb der Einheitszelle auf die elektronische Struktur besitzt, wurden in Abbildung 40 winkelintegrierte Valenzbandspektren entlang der $\overline{\Gamma K}$ -Richtung aus den Abbildungen 26(e), 32(a) und 37(a) zusammengestellt. Bei der gemischt terminierten BiTeI(0001)-Oberfläche ist neben dem Oberflächenzustand (α) auch das Valenzband der I-Terminierung (δ) erkennbar, wobei die Einsatzkante des Te-Valenzbands durch LT-STs bestimmt wurde [Abbildung 28(c)]. Die Te-Terminierungen von BiTeBr(0001) und BiTeCl(0001) zeigen neben dem Oberflächenzustand (α) nur das Valenzband der gleichen Terminierung (β). Die Auswertung der Einsatzkanten erfolgt analog zu Ref. [104]. In Tabelle 6 sind die Einsatzkanten der jeweiligen Zustände aufgeführt. Erkennbar ist eine Verschiebung der Oberflächenzustände zu höheren sowie eine Verschiebung der Valenzbänder zu niedrigeren Bindungsenergien (mit steigender Elektronegativität des Halogens).

Zudem wurden die Rashba-Energie (E_R) und die Rashba-Aufspaltung (k_R) analog zu Abbildung 2(b) aus den jeweiligen ARPES-Messungen abgelesen. Beide Werte nehmen in Übereinstimmung mit Ref. [19] mit steigender Elektronegativität ab. Die unterschiedlichen Elektronegativitäten der verschiedenen Halogene in BiTeX verursachen einen Ladungstransfer in der kovalent-ionischen Einheitszelle $\text{BiTe}^+ X^-$, was wiederum einen Dipol entlang der z -Achse zur Folge hat.

	α [eV]	β [eV]	Lücke [eV]	E_R [eV]	k_R [\AA^{-1}]
BiTeI	0,33	(0,80)	0,47	0,14	0,16
Te(Br)	0,30	0,85	0,55	0,10	0,11
Te(Cl)	0,27	0,90	0,63	0,07	0,09

Tabelle 6: Einsatzkanten der Oberflächenzustände (α) sowie der Valenzbänder (β) der Te-Terminierungen von BiTeX aus Abbildung 40. Durch die gemischt terminierte BiTeI(0001)-Oberfläche wird bei ARPES-Messungen das Te-Valenzband vom I-Valenzband überdeckt, daher erfolgte die Bestimmung der Bandeinsatzkante des Te-Valenzbands mittels LT-STs [Abbildung 28(c)]. Die Bestimmung der Rashba-Energie (E_R) beziehungsweise der Rashba-Aufspaltung (k_R) wurde analog zu Abbildung 2(b) vorgenommen.

Der Ladungstransfer spiegelt sich in den Bindungsenergien der Elemente wider. Der Dipol verändert die Austrittsarbeit der jeweiligen Oberflächen. Zudem befinden sich bei den drei Halbleitern die Einsatzkanten der Oberflächenzustände und der Valenzbänder der Te-Terminierungen an verschiedenen Energien. Die Rashba-Energie und die Rashba-Aufspaltung nehmen mit zunehmender Elektronegativität ab. Die Elektronegativität des Halogens beeinflusst die Bandlücke an der Oberfläche des Halbleiters und diese wiederum die Rashba-Aufspaltung.

Dass die Bandpositionen der Te-Terminierung – gemessen in ARPES und STM – vergleichbar sind, wurde durch Abbildung 28 und Abbildung 38 nachgewiesen. Die Ergänzung der Te-Valenzbandposition mittels STS für das gemischt Terminierte BiTeI (Tabelle 6) ist dahingehend legitim.

Durch die komplette Neumessung der strukturellen, chemischen und elektronischen Eigenschaften konnte eine Basis geschaffen werden, die es erlaubt, die Eigenschaften von BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) zuverlässig untereinander vergleichen zu können. Wie gezeigt werden konnte, sind komplementäre Messmethoden an beiden Oberflächen einer *in-situ* gespaltenen Probe ausschlaggebend. Hierbei konnten zweifelsfrei die chemischen Trends von I, Br und Cl festgestellt werden und die Art und Weise, wie diese sich auf die Eigenschaften des Halbleiters auswirken.

6.5 Symmetrische und asymmetrische Phasen in BiTeI

Publikationen weisen BiTeCl eine topologisch nichttriviale Banddispersion zu [37, 38], die lediglich in ein Rashba-System überführt werden kann, wenn präparationsbedingt eine lose Schicht BiTeCl(0001) auf der Oberfläche zurück bleibt [37]. Im letzten Kapitel konnte durch die Kombination von ARPES und STM mit dI/dV -Mapping gezeigt werden, dass es sich bei BiTeCl um einen Rashba-Halbleiter handelt, das Vorhandensein eines Rashba-Zustands bei mehreren Einheitszellen hohen Stufenkanten belegt das eindeutig. Dennoch existieren Messungen, die im ARPES einen Dirac-Kegel zeigen [siehe Abbildung 9(b)] und im XPS das Vorhandensein von Chlor bestätigen [37]. Eine Bi_2Te_3 Phase, wie sie bei nicht optimalem Wachstum von BiTeI auftreten kann [27], ist daher unwahrscheinlich. Dies führt zwangsläufig zu der Frage, ob eine Einheitszelle aus Bi, Te und X eine topologisch nichttriviale Bandstruktur hervorbringen kann.

Für einen Teil der hier gezeigten Ergebnisse wird aktuell eine Publikation vorbereitet.

Gelegentlich (etwa eine in 20 Präparationen) spaltet BiTeI in einer unebenen Oberfläche, wie sie in Abbildung 41(a) zu sehen ist. Auf dieser etwa $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ großen Probe sind viele einzelne Domänen anstatt der sonst üblichen glatten Oberfläche erkennbar. Bei einer solchen Probe sind im LEED oft mehrere hexagonale Beugungsmuster vorzufinden, die zueinander unterschiedlich orientiert sind. Die einzelnen Domänen sind somit zwar einkristallin, jedoch zueinander in z -Richtung verkippt und in x - y -Richtung rotiert. Im LEED kann also festgestellt werden, dass es sich bei der Oberfläche nicht um eine fehlerhafte Präparation handelt, sondern der Grund ein inhomogenes Probenwachstum sein muss. Davon, dass in BiTeI bei unpräzisem Wachstum mehrere Phasen koexistieren können, wird bereits in Ref. [27] berichtet. Auf der Oberfläche in Abbildung 41 werden zwei Regionen mit (A) und (B) markiert und näher untersucht.

Abbildung 41(b) zeigt XPS-Aufnahmen in der Nähe der beiden Regionen. Hierfür wurde der kleinste Analysatorschlitz verwendet ($0,2\text{ mm}$). Dennoch sind sowohl der Lichtkegel der Röntgenröhre als auch der Analysatorfokus größer als die beiden markierten Bereiche, weshalb im Labor die Regionen nicht separat voneinander analysiert werden konnten. Trotzdem sind Unterschiede erkennbar: Die Iod-Konzentration von Region (A) ist [im Vergleich zu Region (B)] höher – demnach unterscheiden sich nicht nur die Ausrichtungen der Domänen, sondern auch deren Zusammensetzung.

Mit Hilfe der Kamera am STM lassen sich die einzelnen Areale präzise ansteuern. Abbildung 41(c) zeigt eine $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ STM-Aufnahme der Region (A) bei $0,5\text{ nA}$ und von $-0,05\text{ V}$ bis -1 V . Zu erkennen ist die typische gemischte BiTeI(0001)-Oberfläche mit Te- und I-Terminierungen im Verhältnis von etwa 50:50. In der dI/dV -Map ist zu sehen, dass die Banddispersion der I-Domänen (Verglichen mit Abbildung 26) zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Bis $-0,3\text{ V}$ ist die Te-Terminierung im Kontrast heller und das Band der I-Terminierung setzt erst bei circa $-0,6\text{ V}$ ein – was sogar noch niedriger ist als bei Cs bedampftem BiTeI [Abbildung 26(e)]. Vermutlich handelt es sich hier um eine Dotierung der Probe, hervorgerufen durch eine lokale Variation der Stöchiometrie.

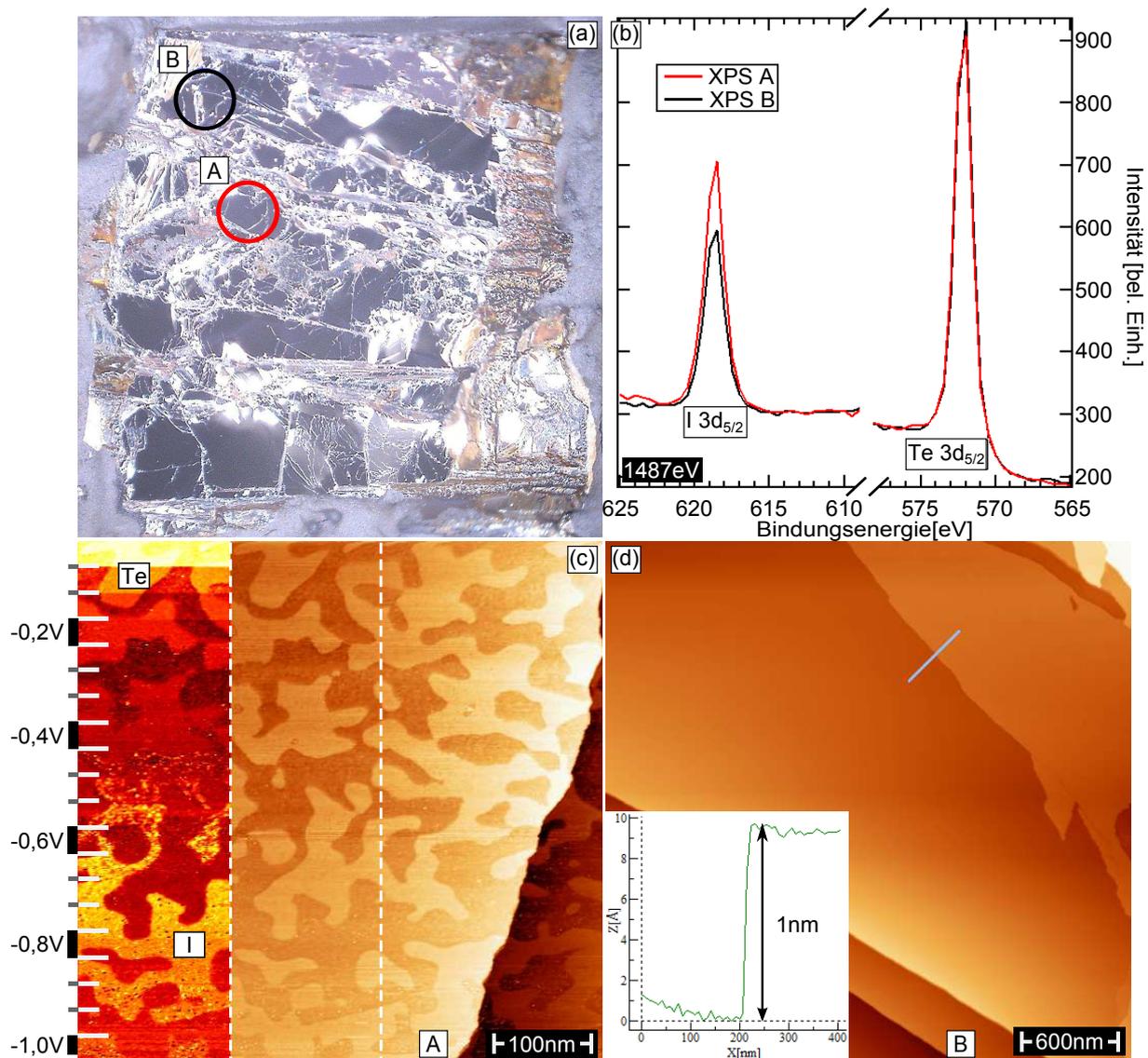


Abbildung 41: XPS- und STM-Aufnahmen einer makroskopisch inhomogenen BiTeI(0001)-Oberfläche. (a) Gelegentlich resultiert eine BiTeI-Präparation in einer unebenen Oberfläche, die im LEED verschieden orientierte Bereiche zeigt. (b) XPS nahe den Regionen (A) und (B) deutet zudem auf verschiedene Stöchiometrie hin. (c) STM zeigt bei (A) eine Oberfläche aus Te- und I-Domänen, jedoch ist das I-Band im Vergleich zu Abbildung 26 zu höheren Bindungsenergien verschoben. Da beide Terminierungen vorliegen und die Stufenkanten 0,7 nm hoch sind (hier nicht gezeigt), handelt es sich vermutlich um eine inversionsasymmetrische BiTeI Tripellage mit einer n-dotierten I-Oberfläche. (d) In (B) ist hingegen eine homogene Oberfläche erkennbar, die – in Hinblick auf (b) – wahrscheinlich Te-Terminiert ist. Die Stufenkanten sind 1 nm hoch; somit handelt es sich um keine großflächige Te-terminierte BiTeI Tripellage sondern eine Quintupellage.

Abbildung 41(d) zeigt eine $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ STM-Aufnahme der Region (B), aufgenommen bei 0,3 nA und -0,3 V. Zu erkennen ist eine homogene Terminierung mit 1 nm hohen Stufenkanten. Bei der Terminierung handelt es sich wahrscheinlich um Te, da auch durch XPS in Abbildung 41(b) für diesen Bereich eine niedrigere I $3d_{5/2}$ -Intensität festgestellt wurde. Aufgrund der Stufenkantenhöhe und der Tatsache, dass die Oberfläche nur eine

Terminierung aufweist, ist davon auszugehen, dass es sich bei der Kristallstruktur um eine inversionssymmetrische Quintupelage handelt. Zwischen Abbildung 41(c) und (d) hat demnach eine Umorientierung der Einheitszelle stattgefunden.

Während ein direkter Übergang von Region (A) auf (B) nicht gefunden werden konnte, zeigt Abbildung 42 weitere $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ Aufnahmen von Bereichen derselben Präparation. Abbildung 42(a) wurde bei $0,3\text{ nA}$ und einer variablen Tunnelspannung von $-0,05\text{ V}$ bis -1 V gemessen. Die dI/dV -Map verdeutlicht zwei Terminierungen mit den energetischen Positionen der Bänder entsprechend einer frischen BiTeI-Probe [analog zu Abbildung 26(f)], jedoch sind auf der Oberfläche punktförmige Vertiefungen erkennbar. Diese Löcher sind mindestens eine Tripellage tief (eventuell tiefer, jedoch ist die Messung durch den Radius der STM-Spitze limitiert). Es könnte sich um einen Relaxationsmechanismus handeln, der beim Wachstum des Kristalls im Volumen auftritt. Eine lokale Anhäufung eines fremden Materials beziehungsweise eine Verunreinigung ist unwahrscheinlich, da diese Defekte bei allen Tunnelspannungen identisch abgebildet werden, [was zum Beispiel für Cs auf BiTeX (Abbildung 27 und 39) nicht zutrifft].

Abbildung 42(b) zeigt die Aufnahme einer weiteren Region der Probe, gemessen bei $0,1\text{ nA}$ und ebenfalls variabler Tunnelspannung. Die Oberfläche ist rau und die Domänen sind im Vergleich zu (a) kleiner. In der dI/dV -Map zeigt sich, dass Iod deutlich mehr als die Hälfte der Probenoberfläche bedeckt. Das Verhältnis von Te zu I ist hier nicht mehr $50:50$. Eventuell waren die Wachstumsparameter an dieser Position der Probe so verschoben, dass die Oberfläche beinahe mit einer homogenen Terminierung gewachsen ist [17]. Möglich wäre jedoch auch eine lokal höhere Iod-Konzentration.

Abbildung 42(c) ist eine Messung bei $0,1\text{ nA}$ und $-0,4\text{ V}$. Sie zeigt eine Oberfläche, bei der sowohl die Stufenkanten als auch die Domänen abgerundet erscheinen. Beim Vergleich der Bereiche innerhalb der schwarzen und weißen Kreise wird deutlich, dass die lokale Zustandsdichte nicht mehr homogen verläuft. Auch innerhalb einer Terminierung ist in der dI/dV -Map eine Struktur erkennbar: Anstelle einer einheitlichen Farbe kann ein Farbverlauf beobachtet werden. Möglicherweise findet eine Durchmischung der Terminierungen an den Grenzen statt, was wiederum Auswirkungen auf die p-n-Übergänge zwischen den Te- und I-Domänen [Abbildung 28(b)] haben sollte.

Abbildung 42(d) ist bei $0,3\text{ nA}$ und $-0,3\text{ V}$ entstanden, hier sind einzelne Terminierungen nicht mehr klar unterscheidbar. Der Bereich – markiert mit der schwarzen Umrandung – zeigt zwei verschiedene Kontraste in der dI/dV -Map und könnte das Resultat einer Durchmischung von Te und I sein. Generell sind Terminierungen im dI/dV kaum noch unterscheidbar, im Gegensatz zu zum Beispiel (a) und (b). Eine Schraubenversetzung (schwarzer Pfeil) ist ein Indiz für eine zusätzliche Störung der Kristallsymmetrie entlang der z -Richtung.

Alle Aufnahmen unterscheiden sich zu denen, die bisher für BiTeI gezeigt wurden. Die Oberflächenterminierung weicht teilweise deutlich von dem I- zu Te-Verhältnis von $50:50$ ab, Bandeinsatzkanten befinden sich bei anderen Bindungsenergien, eine Durchmischung beider Elemente hat stattgefunden. Da alle Regionen räumlich nahe beieinander liegen, müssten die Unterschiede in den Wachstumsparameter der einzelnen Phasen gering gewesen sein. Denkbar wären ein Temperaturgradient und / oder lokal abweichende Mischungsverhältnisse von Bi_2Te_3 und BiI_3 [27].

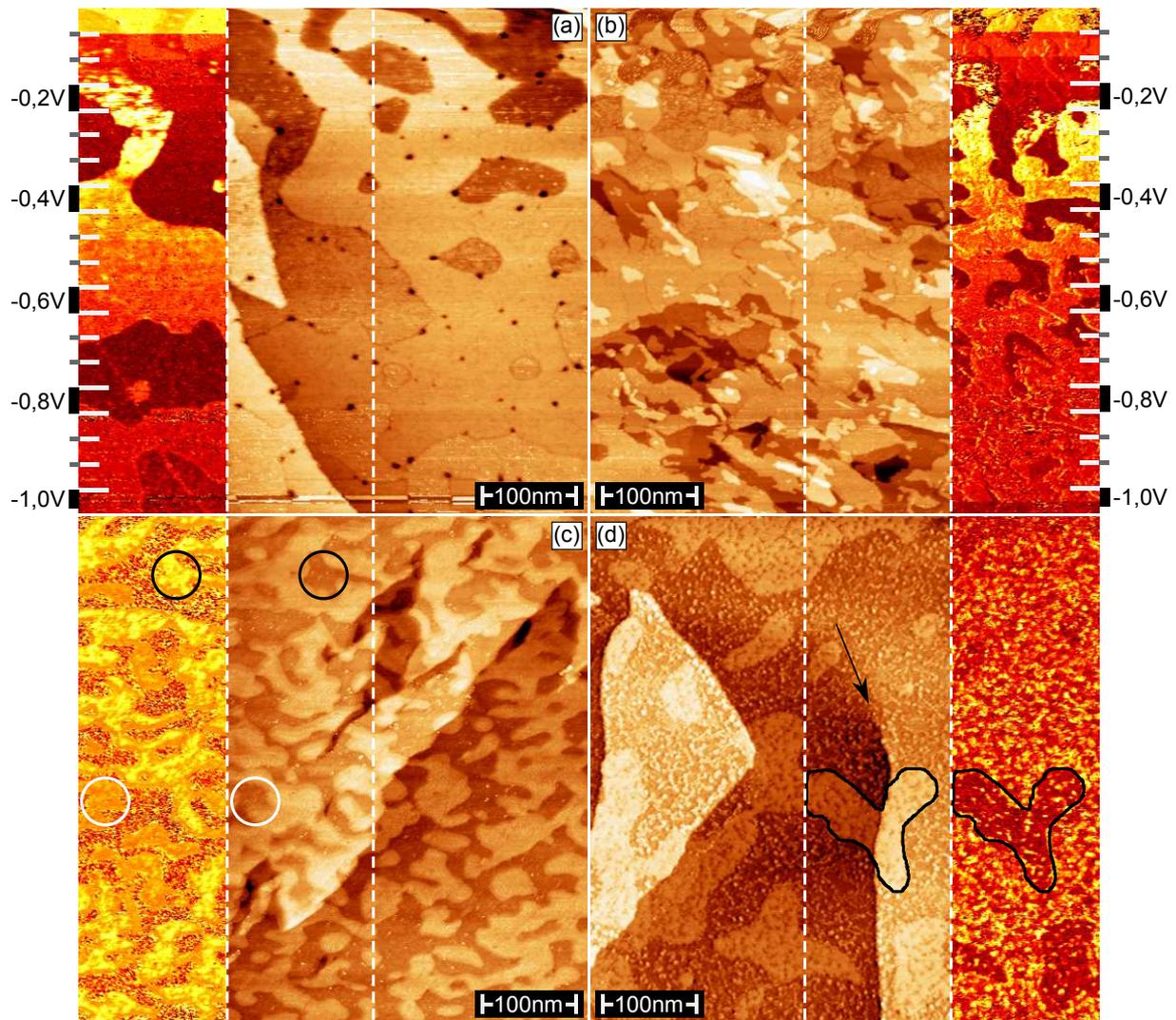


Abbildung 42: Weitere verschiedene Phasen auf BiTeI(0001), gemessen im VT-STM mit dI/dV -Map (außen) der Region innerhalb der weißen gestrichelten Linien. (a) Eine gemischt terminierte Oberfläche mit den für BiTeI üblichen Bandpositionen, jedoch befinden sich Löcher in der Probe – die von einem Relaxationsprozess während des Kristallwachstums stammen könnten. (b) Eine raue Oberfläche mit kleinen Domänen. In der dI/dV -Map ist erkennbar, dass dieser Teil der Probe überwiegend I terminiert ist. (c) Die Domänen zeigen abgerundete Kanten. In dI/dV ist ersichtlich, dass die Zustandsdichten nicht mehr homogen verlaufen (schwarze Kreise verglichen mit weißen Kreisen). Vermutlich findet eine Durchmischung der Elemente an den Domänengrenzen statt – was Auswirkungen auf die p-n-Übergänge haben sollte. (d) Die Te- und I-Domänen sind kaum mehr unterscheidbar. In der dI/dV -Map sind die Terminierungen nicht mehr eindeutig zuordenbar (schwarze Umrandung). Eine Schraubenversetzung (schwarzer Pfeil) lässt eine Störung der Kristallstruktur entlang der z -Achse vermuten. Die Phasen zeigen unterschiedliche Te- zu I-Verhältnisse, Domänengrößen, sowie verschieden starke Grade an Durchmischung.

6.5.1 Phasen mit und ohne Rashba-Aufspaltung in BiTeI

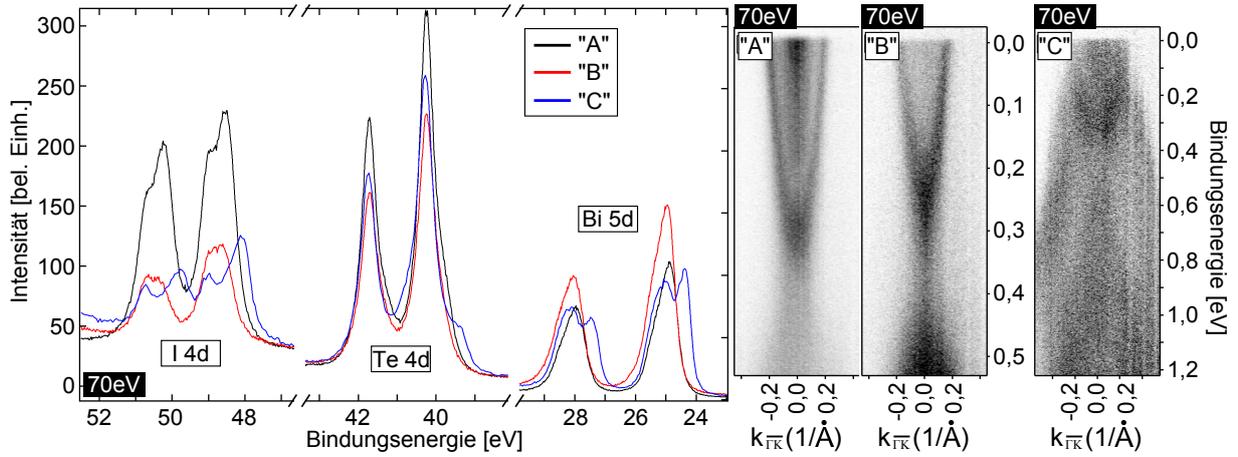


Abbildung 43: Verschiedene Phasen auf einer BiTeI(0001)-Oberfläche, gemessen am One-Cubed Synchrotron mit kleinem Strahldurchmesser ($50 \mu\text{m}$). “A” (schwarz) Iod zeigt eine doppelte Signalstruktur während Te und Bi nur eine Spezies vorweisen, im ARPES sind zwei elektronartige Parabeln zu sehen. “B” (rot) alle drei Elemente liegen in nur einer Verbindung vor, ARPES zeigt eine einzelne elektronartige Parabel, jedoch im Vergleich zu “A” mit höherer Intensität unterhalb von $0,35 \text{ eV}$. “C” (blau) weist in allen drei Elementen doppelte Signalstrukturen auf, der Bandverlauf ähnelt weder dem für “A” noch für “B”.

Die im STM beobachteten Phasen aus den Abbildungen 41 und 42 waren zu klein, um deren chemische Zusammensetzung und elektronische Eigenschaften im Labor mittels PES untersuchen zu können. Um diese individuell zu analysieren, wurden weitere Messungen an der One-Cubed Endstation am BESSY II Synchrotron in Berlin (Strahldurchmesser etwa $50 \mu\text{m}$ / Scienta R4000 Elektronenanalysator) bei einer Proben temperatur von etwa 3 K durchgeführt. Da sich die Position des Lichtstrahls bei der Variation der Photonenenergie minimal änderte, wurde eine Anregungsenergie von 70 eV gewählt, um sowohl die Rumpfniveaus als auch die Valenzbandstruktur messen zu können. Die Phasen wurden einzeln mit der Echtzeitmessung zur Positionsoptimierung selektiert. Die Probenposition wurde verändert und dabei zum Beispiel das I 4d-Signal betrachtet. Zeigte sich eine deutliche Änderung der Intensität und / oder Struktur, wurden die Messungen aufgezeichnet.

Abbildung 43 zeigt drei XPS- und ARPES-Messungen, die auf einer Probenoberfläche entstanden sind. Räumlich waren die Phasen weniger als 1 mm voneinander getrennt. Die Phase “A” hat im XPS (schwarz) eine hohe I 4d-Intensität. Da der Verlauf der Bindungsenergie nicht symmetrisch ist, liegt das Iod wahrscheinlich in zwei verschiedenen chemischen Verbindungen vor [64]. Das Te 4d-Signal zeigt hingegen keine doppelte Signalstruktur, somit ist Te wahrscheinlich gegenüber I nur in einer Spezies vorhanden. Bi 5d zeigt ebenfalls nur eine Spezies, sowie eine niedrige Intensität. Denkbar wäre zum Beispiel eine I und Te terminierte Oberfläche mit Bi in der dritten Lage. In der zugehörigen ARPES-Messung sind zwei separate elektronförmige Parabeln erkennbar mit einer niedrigen Intensität (oder sogar einer Bandlücke) unterhalb von $0,35 \text{ eV}$ Bindungsenergie.

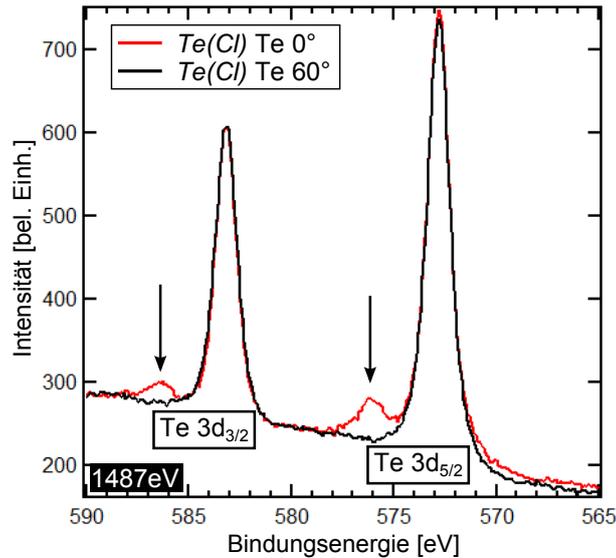


Abbildung 44: Verschiedene Tellur-Spezies in $Te(Cl)$. Der Vergleich einer XPS-Messung im Labor in Normalemission (rot) und unter 60° Probenwinkel zeigt eine zweite Tellur-Spezies unterhalb der Oberfläche (schwarze Pfeile). Somit konnten Inhomogenitäten im Volumen nicht nur bei $BiTeI$ nachgewiesen werden.

“B” (rot) hat im Vergleich zu “A” eine wesentlich geringere Iod-Konzentration, eine doppelte Signalstruktur ist bei keinem der drei Elemente erkennbar. Die $Te\ 4d$ -Intensität ist gering, das $Bi\ 5d$ -Signal hingegen vergleichsweise hoch. Die Einheitszelle könnte daher Te terminiert sein mit Bi in der zweiten und I in der dritten Lage. Im ARPES ist eine einzige elektronartige Parabel erkennbar, jedoch im Gegensatz zu “A” mit einer hohen Intensität unterhalb von $0,35\ eV$ Bindungsenergie. Der Verlauf ähnelt einem Dirac-Kegel.

In “C” sind im XPS (blau) zwei Iod-Spezies abgebildet, jedoch mit insgesamt niedrigerer Intensität. Die $Te\ 4d$ -Intensität befindet sich im Mittel zwischen den für “A” und “B” gemessenen Werten und hat eine Schulter zu niedrigeren Bindungsenergien – die eventuell auf eine zweite Tellur-Spezies hindeutet. Diesmal zeigt das $Bi\ 5d$ -Signal eine doppelte Signalstruktur, also sind bei dieser Phase wahrscheinlich alle drei Elemente in zwei Spezies vorhanden. Eine doppelte Signalstruktur konnte auch in Ref. [17] beobachtet werden, jedoch für alle drei Elemente gleich gewichtet. Der Messbereich für “C” wurde bis $1,2\ eV$ erweitert, der Bandverlauf ähnelt weder dem von “A” noch “B”.

Im Labor konnten auf einer Te -Terminierung von $BiTeCl$ ebenfalls Inhomogenitäten festgestellt werden. Abbildung 44 zeigt die XPS-Messung von $Te(Cl)$ unter Normalemission (rot) und unter 60° Probenwinkel (schwarz). Die Messung in Normalemission zeigt eine zweite Tellur-Spezies (gekennzeichnet durch die schwarzen Pfeile), welche bei 60° nicht erkennbar ist. Diese befindet sich demnach knapp unterhalb der Probenoberfläche und kann nicht nach dem Spalten durch Verunreinigungen entstanden sein. Was genau die Inhomogenität verursacht ist unklar. Wahrscheinlichster Auslöser ist jedoch Sauerstoff, der beim Wachstumsprozess in die Probe gelangt ist, [da das $O\ 1s$ -Signal unter Normalemission leicht höher war als unter 60° (hier nicht gezeigt)]. Generell sind also Wachstumsinhomogenitäten in $BiTeX$ möglich, die sich stöchiometrisch, strukturell und elektronisch von dem Rashba-Halbleitersystem unterscheiden.

6.5.2 Zusammenfassung: Verschiedenen Phasen in BiTeI

Gelegentlich wurden auf BiTeI nach dem Spalten inhomogene Probenoberflächen festgestellt. Auf solchen Oberflächen konnten im LEED mehrere untereinander nicht geordnete hexagonale Beugungsmuster beobachtet werden, was dafürspricht, dass die einzelnen Bereiche in unterschiedlichen Ausrichtungen vorliegen. Die Ursache liegt somit in einem polykristallinen Wachstum und nicht in einer missglückten Probenpräparation.

Mit XPS wurde ermittelt, dass sich auch die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Regionen unterscheiden. Bei einer genaueren Analyse im STM sind neben den bekannten BiTeI-Tripellagen auch Areale mit nur einer Oberflächenterminierung und Stufenkanten von 1 nm Höhe beobachtet worden - Merkmale, wie sie eine symmetrische Quintupellage aufweist. Ein direkter Übergang zwischen den beiden Strukturen konnte nicht gefunden werden. Weitere Oberflächenanalysen im VT-STM zeigen zusätzliche Variationen der Struktur. Hierbei konnten zum Beispiel Anzeichen für mögliche Relaxationsprozesse festgestellt werden, eine deutliche Abweichung des 50:50-Verhältnisses von Te zu I auf der Oberfläche oder sogar verschiedene Durchmischungsgrade beider Elemente.

Bei kleineren Strahldurchmessern am Synchrotron konnten die chemischen und elektronischen Eigenschaften der einzelnen Phasen getrennt voneinander untersucht werden. Drei deutlich voneinander abweichende Stöchiometrien zeigen verschiedene Banddispersionen und daher auch jeweils eine langreichweitige Ordnung. Alle drei Regionen beinhalten noch das Halogen; eine Bi_2Te_3 -Phase kann daher ausgeschlossen werden. In Ref. [27] wird beschrieben, dass auf BiTeI bei unpräzisem Wachstum sowohl BiTeI- als auch Bi_2Te_3 -Phasen entstehen können. Auf Grundlage der hier angestellten Beobachtungen sind jedoch noch andere Phasen in dem Diagramm denkbar. Die hier beobachteten Phasen liegen räumlich dicht beieinander, weshalb die Unterschiede in den Wachstumsparametern gering ausfallen sollten.

Auf BiTeCl wurden ebenfalls Abweichungen in der Stöchiometrie festgestellt. Prinzipiell sind daher Inhomogenitäten auch bei anderen BiTeX ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) Halbleitern möglich und könnten die TI-Bandstruktur auf BiTeCl erklären [37, 38].

Ein direkter Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung und der elektronischen Bandstruktur konnte nicht gefunden werden, jedoch weichen sowohl XPS als auch ARPES der hier beobachteten Phasen deutlich von dem bereits bekannten BiTeI-Halbleiter ab. Sobald jedoch bei mindestens einer Elementintensität eine doppelte Bandstruktur beobachtet werden konnte, war ebenfalls eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften erkennbar. In allen Messungen konnte das Halogen nachgewiesen werden, analog zu Ref. [37], wobei dort die Cl-Intensität unverhältnismäßig hoch erscheint (Cl-Intensität etwa viermal so hoch wie Bi und Te / gegebenenfalls durch Wirkungsquerschnitt).

Generell wäre es von Vorteil, beide Messungen bei gleicher Anregungsenergie durchzuführen, um eine Positionsänderung des Strahls auf der Probe zu vermeiden. Da in Ref. [37] bei verschiedenen Energien gemessen wurde, können XPS und ARPES von verschiedenen Regionen auf der Probe stammen.

Weiterhin zeigt dieses Ergebnis die unbedingte Notwendigkeit des hier durchgeführten Spaltens *in-situ* und die der methodenübergreifenden Analyse der Systeme, um die Eigenschaften zweier Oberflächen miteinander vergleichen zu können.

7 Phasenänderung vom Rashba-System zum TI

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden konnte, sind in BiTeI verschiedene Kristallphasen möglich. Diese Phasen unterscheiden sich in Struktur, Stöchiometrie und den elektronischen Eigenschaften von der bekannten BiTeI(0001)-Oberfläche. Es stellte sich die Frage, ob BiTeI in eine stabile und geordnete Phase übergehen kann, wenn das Iod gezielt aus dem System entfernt wird. Da das Halogen von den drei Elementen die niedrigste Verdampfungstemperatur besitzt, wurde der Kristall im Vakuum erhitzt, um die Iod-Konzentration zu verringern. Der Einkristall ist diesmal mit zwei Tantalblechen befestigt worden, da der Zweikomponenten-Epoxidkleber zwar bei den benötigten Temperaturen nicht degenerierte, jedoch stark ausgaste (bis etwa 1×10^{-5} mbar). Die Probenheizung wurde zuvor mit einem Temperatursensor auf einem Probenträger genau kalibriert.

Für einen Teil der hier gezeigten Ergebnisse wird aktuell eine Publikation vorbereitet.

7.1 BiTeI Phasenänderung durch Heizen im Vakuum

7.1.1 Umorientierung der Oberfläche

Alle relevanten Messungen wurden vor dem Heizen an der Probe durchgeführt (analog zu Kapitel 6.1), um sicherzustellen, dass eine fehlerfreie BiTeI(0001)-Oberfläche vorliegt. Abbildung 45(a) zeigt die LEED-Aufnahme vor dem Heizen im Vakuum. Bei 50 eV Elektronenenergie sind sechs Beugungsreflexe gleicher Intensität erkennbar (oberes Bild), beim Erhöhen der Strahlenergie auf 58 eV wird die Symmetrie dreizählig (unteres Bild).

Die Probe wird anschließend für 15 Minuten auf 200 °C geheizt, was zu keiner signifikanten Änderung des LEED-Bildes führt [die Beugungsreflexe werden lediglich etwas breiter (hier nicht gezeigt)]. Wird die Probe für weitere 15 Minuten bei 230 ° geheizt, ist anschließend im LEED bei 50 eV eine dreizählige und bei 58 eV eine sechszählige Symmetrie erkennbar [Abbildung 45(b)], was auf eine Veränderung der Probenoberfläche hindeutet.

Da sich bei Iod-Mangel Bi_2Te_3 -Phasen in BiTeI bilden können [27], wurde die geheizte Probe mit einer Bi_2Te_3 (0001)-Oberfläche verglichen. Abbildung 45(c) zeigt zwei LEED-Aufnahmen bei identischen Parametern. Zu sehen ist sowohl bei 50 eV als auch bei 58 eV eine sechszählige Symmetrie. Die LEED-Aufnahme der geheizten Probenoberfläche stimmt demnach weder mit BiTeI noch mit Bi_2Te_3 überein.

Das innere Potenzial hat Einfluss auf die Bildgebung bei Beugungsexperimenten mit niederenergetischen Elektronen [85, 86]. Da die Oberfläche von BiTeI(0001) je nach Terminierung unterschiedliche Austrittsarbeiten zeigt, könnte die Änderung der Beugungsreflexe durch ein verändertes Oberflächenpotenzial herbeigeführt worden sein. Wird die Änderung der Symmetrie der Beugungsreflexe im LEED jedoch durch einen Strukturwandel verursacht, sollte dies ebenfalls im STM erkennbar sein. Abbildung 46(a) zeigt die BiTeI(0001)-Oberfläche vor dem Vakuumheizen. Stufenkanten mit etwa 6,5 Å Höhe entstehen durch die Tripellage der Einheitszelle, bestehend aus Bi, Te und I. Das STM-Bild zeigt einen 500 nm × 500 nm großen Ausschnitt, aufgenommen bei 0,1 nA und -0,4 V. Die Tellur-Terminierung erscheint hell, während die Iod terminierte Oberfläche einen dunklen Kontrast vorweist. Zudem sind auf der I-Terminierung Adsorbate erkennbar.

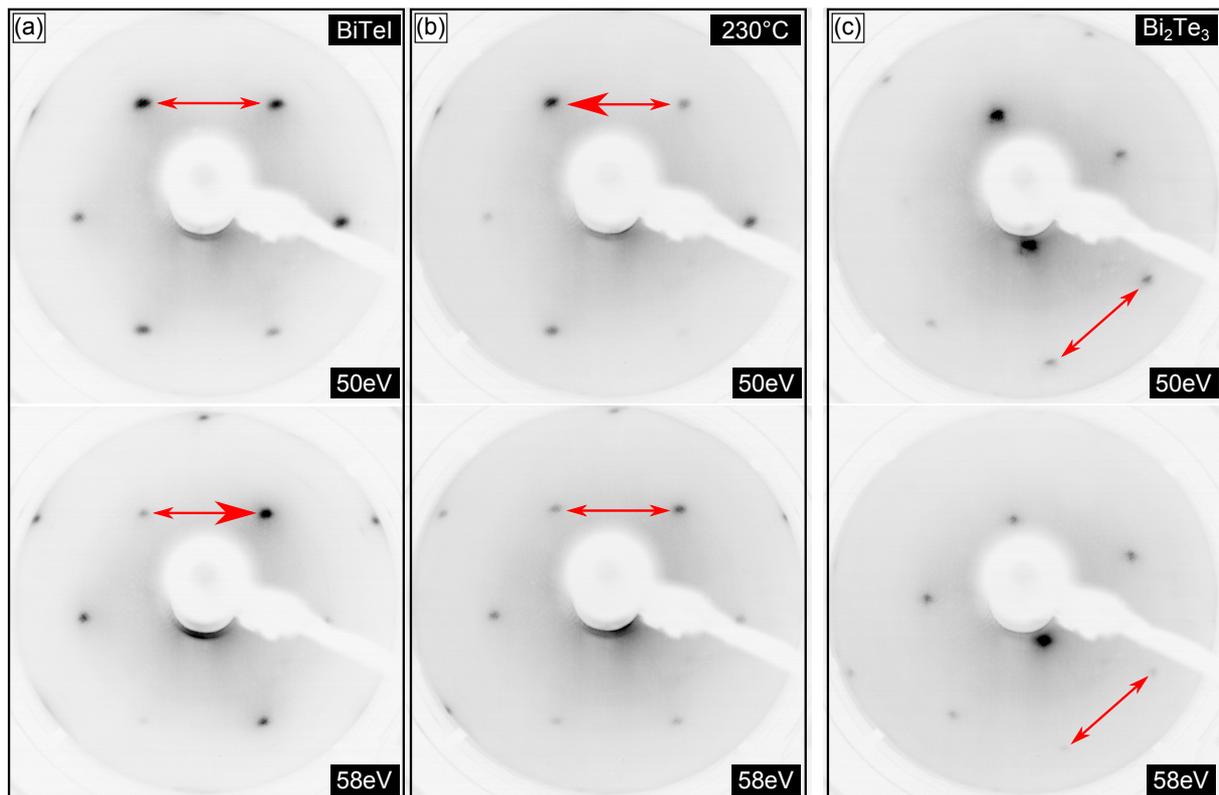


Abbildung 45: Der Strukturwechsel von $\text{BiTeI}(0001)$ durch Vakuumheizen, beobachtet im LEED. (a) BiTeI ist bei 50 eV sechs- und bei 58 eV dreifach symmetrisch. Nachdem die Probe für 15 Minuten auf 200°C geheizt wurde (hier nicht gezeigt) werden die Beugungsreflexe etwas breiter, verhalten sich jedoch analog zu (a). (b) Nach 15 minütigem Vakuumheizen bei 230°C ist die Symmetrie der Probe bei 50 eV drei- und bei 58 eV sechszählig. (c) $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ zeigt bei sowohl 50 eV als auch 58 eV eine sechszählige Symmetrie – die geheizte Oberfläche stimmt weder mit BiTeI noch mit Bi_2Te_3 überein.

Abbildung 46(b) zeigt eine $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ große STM-Aufnahme bei 0,2 nA und -0,1 V, nachdem BiTeI für 15 Minuten auf 200°C geheizt wurde. Diese Oberfläche wird fortan als “Zwischenphase” bezeichnet. Die zuvor I terminierten Regionen zeigen große Einbuchtungen von circa 0,5 nm Tiefe mit runden Erhebungen darin, die eine Höhe von 1,2 nm aufweisen. Die Löcher in der Te-Terminierung sind etwa 0,6 nm tief und könnten durch einen Materialtransport verursacht worden sein.

Abbildung 46(c) wurde mit zu (b) identischen Messparametern aufgenommen und zeigt die Probe, nachdem sie zusätzliche 15 Minuten bei 230°C geheizt wurde. Die Löcher in der Te-Terminierung sind verschwunden und die Oberfläche hat eine glattere Struktur, wird jedoch von Vertiefungen unterbrochen. Abbildung 46(d) entstand wiederum bei gleichen Messparametern nach nochmaligem Heizen bei 230°C für 15 Minuten; die Oberfläche ist noch glatter geworden. Die Stufenkanten sind nun 1 nm hoch, was auf eine Umordnung der Kristallstruktur von einer Tripellage in eine Quintupellage schließen lässt. Durch dI/dV -Mapping (hier nicht gezeigt) wurde festgestellt, dass die Oberfläche nur noch einen Kontrast aufweist. Da es sich um eine Quintupellage handelt, ist anzunehmen, dass diese inversionssymmetrisch ist.

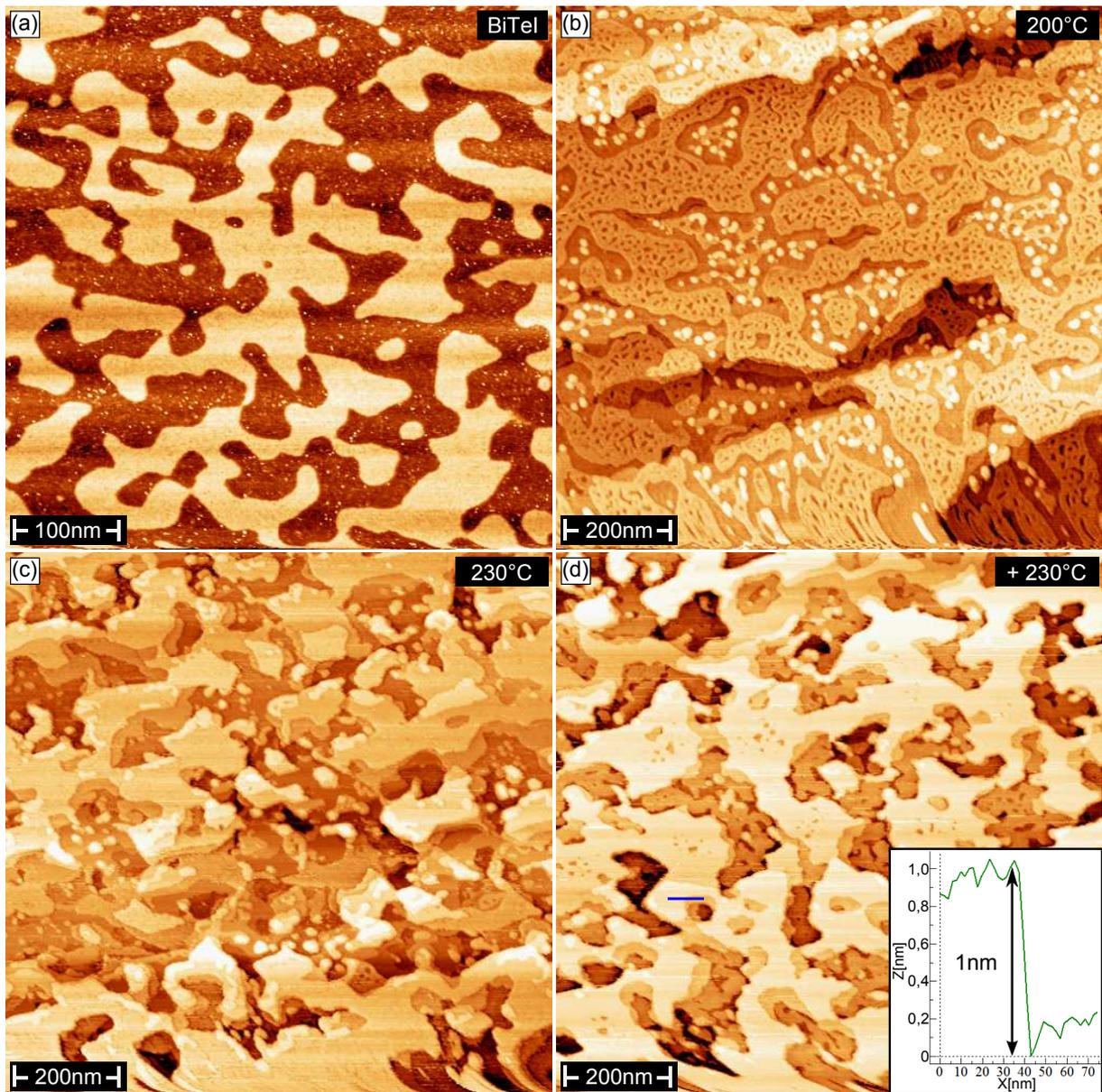


Abbildung 46: Oberflächenbeschaffenheit der vakuumgeheizten BiTeI(0001)-Probe im STM. (a) BiTeI vor dem Heizen. Zu erkennen sind die beiden Terminierungen: Te (hell) und I (dunkel), im Verhältnis von circa 50:50. Die Mischterminierung ist das typische Erscheinungsbild des inversionssymmetrischen Halbleiters, die Stufenkantenhöhe von $6,5 \text{ \AA}$ ist ein Resultat der Tripellage. (b) Ab 200°C sublimiert das Iod, es bleiben Vertiefungen mit runden Strukturen darin zurück. Die Löcher in den Te-Terminierungen deuten auf einen Materialtransport hin. (c) Bei 230°C verschwinden diese Löcher und die Oberfläche wird glatter. (d) Längeres Heizen bei 230°C glättet die Oberfläche weiter, zu erkennen ist eine geschlossene Lage und dazwischen Vertiefungen. Die Stufenkanten sind hier 1 nm hoch. Die homogene Terminierung und die veränderte Stufenkantenhöhe sind Anzeichen einer strukturelle Umordnung in eine inversionssymmetrische Quintupellage.

7.1.2 Änderung der chemischen Eigenschaften

Die einzelnen Phasen wurden ebenfalls mit XPS untersucht. Durch die Umorientierung der Tripel- in eine Quintupellage sollte eines der drei Elemente eine verringerte Konzentration aufweisen. Abbildung 47(a) zeigt XPS-Messungen von BiTeI (schwarz), der Zwischenphase (blau) sowie der geheizten Phase (rot) unter Normalemission. Zu erkennen ist eine Abnahme der I 4d-Intensität durch das Vakuumheizen. Te 4d nimmt hingegen sukzessiv zu während das Bi 5d-Signal nahezu unverändert bleibt. Eine mögliche Ursache wäre hierbei die Abnahme von Iod durch Sublimation und eine Verteilung von Tellur auf der Oberfläche, während das Bismut in der zweiten Lage unverändert bleibt.

XPS-Messungen derselben Probe unter einem Emissionswinkel von 60° sind in Abbildung 47(b) dargestellt. Das I 4d-Signal nimmt stärker ab, was darauf schließen lässt, dass die Phasenänderung nur an der Oberfläche stattfindet. Diese Vermutung konnte auch dadurch bestätigt werden, dass die Probe nach erneutem Spalten wieder die gemischt terminierte BiTeI(0001)-Oberfläche aufwies (hier nicht gezeigt). Weiterhin ist zu erkennen, dass Te 4d und Bi 5d um etwa $-0,1$ eV zu niedrigeren Bindungsenergien schieben, während bei I 4d keine Energieverschiebung erkennbar ist. Wie im Kapitel 6 durch Messungen und Kalkulationen belegt wurde, entzieht das Halogen dem BiTe^+ Ladung. Folglich könnte das Entfernen von Iod zu einer Verschiebung der Rumpfniveauspektren von Te und Bi zu niedrigeren Bindungsenergien führen. Bei Bi_2Te_3 befinden sich die Te 4d- und Bi 5d-Signale bei noch niedrigeren Bindungsenergien (da hier kein Halogen vorhanden ist). Die Signale der geheizten BiTeI-Phase befinden sich gegenüber Bi_2Te_3 um je $0,3$ eV bei höheren Bindungsenergien. Obwohl also im STM eine Quintupellage festgestellt wurde, deuten LEED-Messungen bei verschiedenen Energien sowie die Rumpfniveauspektren von Tellur und Bismut auf Unterschiede zu Bi_2Te_3 hin. Die Zunahme der Te 4d-Intensität kann demnach durch den im STM festgestellten Materialtransport verursacht worden sein.

Ebenfalls wurde in Kapitel 6 gezeigt, dass die Austrittsarbeiten von BiTeX stark von den Oberflächenterminierung abhängig sind. Zudem wurde für BiTeI ein Merkmal festgestellt [Abbildung 25(b)], welches vermutlich durch den p-n-Übergang zwischen den Te- und I-Domänen auf der Oberfläche verursacht wird. Nun besteht die Möglichkeit, durch Vakuumheizen gezielt Iod von der Probenoberfläche zu entfernen. In Abbildung 47(c) ist die Austrittsarbeit von BiTeI (schwarz) zu sehen, zusammen mit dem Merkmal, das dem p-n-Übergang zugeschrieben wird (schwarzer Pfeil), das bei homogenen Terminierungen nicht festgestellt werden konnte. Nach dem Vakuumheizen (rot) ist dieses Merkmal verschwunden, die Einsatzkante verschiebt um $0,8$ eV zu höheren Bindungsenergien und die neue Austrittsarbeit beträgt $4,4$ eV (was zudem gut mit STM-Messungen der Te-Terminierung von BiTeI übereinstimmt [88]). Wie im späteren Verlauf gezeigt wird, führt bereits der Verlust der I-Domänen in der Zwischenphase zu einem Verschwinden der p-n-Übergänge. Die Austrittsarbeit unterscheidet sich mit $4,5$ eV nur minimal von der geheizten Phase. Die Bandstruktur unterhalb von E_F zeigt eine deutliche Veränderung, da zusammen mit der I-Terminierung auch deren Zustände verloren gehen.

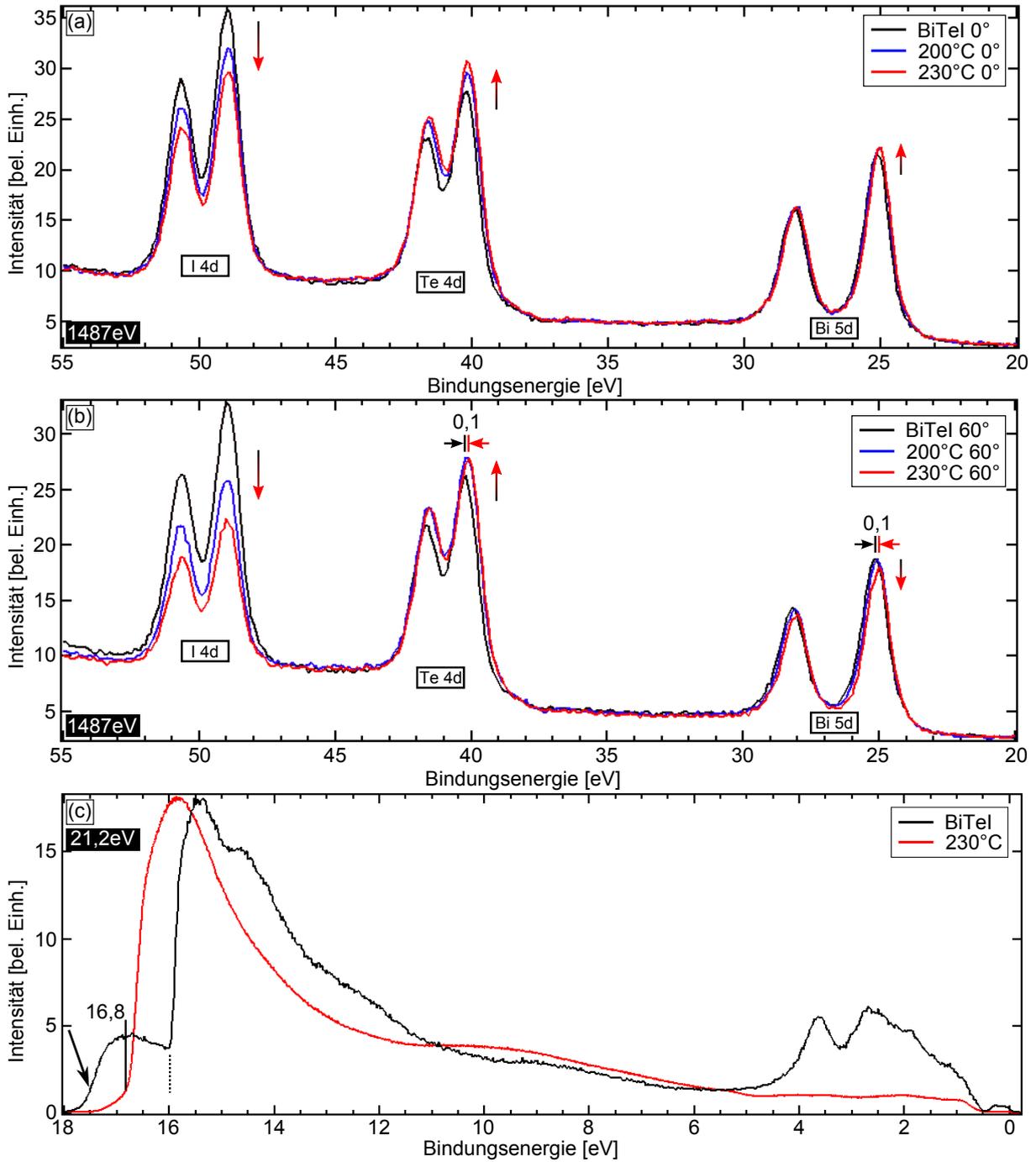


Abbildung 47: XPS-Messung unter 0° und 60° Probenwinkel der vakuumgeheizten BiTeI-Probe sowie das winkelintegrierte Valenzbandspektrum. (a) BiTeI (schwarz), die Zwischenphase (blau) und die geheizte Phase (rot) in Normalemission. Die I 4d-Intensität nimmt ab während Te 4d zunimmt. (b) Die gleiche Messung unter 60° Emissionswinkel zeigt eine wesentlich stärkere Abnahme des I 4d-Signals. Die Phasenänderung findet demnach nur an der Oberfläche statt – was durch erneutes Spalten der Probe bestätigt werden konnte. (c) BiTeI zeigt vor dem Heizen (schwarz) einen charakteristischen Bandverlauf direkt unterhalb von E_F sowie ein Merkmal (schwarzer Pfeil) bei etwa 17,5 eV Bindungsenergie, das nur bei der gemischt terminierten Oberfläche festgestellt werden konnte. Nach dem Heizen (rot) ist dieses Merkmal verschwunden. Die Austrittsarbeit beträgt nun 4,4 eV und stimmt weder mit BiTeI (5,2 eV) noch mit Bi_2Te_3 (5,1 eV) überein.

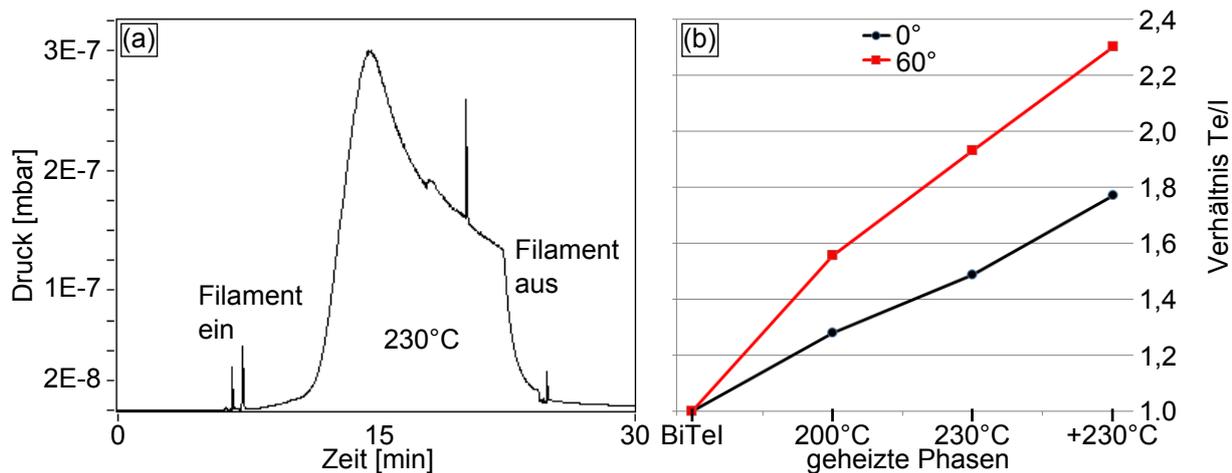


Abbildung 48: Druckkurve beim Vakuumheizen und Verhältnisse von Te zu I der einzelnen Phasen. (a) Druckkurve beim Heizen von BiTeI für 15 Minuten auf 230°C . Der starke Druckanstieg wird vermutlich durch die Sublimierung des Iods verursacht. Beim Abfall des Druckmaximums ist wahrscheinlich kein Iod mehr auf der Oberfläche vorhanden, da bei nochmaligem Heizen dieser charakteristische Druckverlauf ausbleibt. (b) Die Verhältnisse von Te zu I aus Abbildung 47(a) und (b) normiert auf Bi. Die unterschiedliche Te / I Konzentration zwischen 0° und 60° bestätigt die Vermutung, dass der Phasenwechsel nahe der Oberfläche stattfindet. Wird die Probe für längere Zeit auf 230°C geheizt ($+230^\circ\text{C}$), verändert sich das Te zu I Verhältnis zusätzlich – womöglich da die Schicht der geheizten Phase auf der Oberfläche dicker wird.

Abbildung 48(a) zeigt den Druckverlauf während des Vakuumheizens von BiTeI auf 230°C für 15 Minuten. Der erste Druckanstieg entsteht beim Einschalten des Filaments und zeigt zwei scharfe Spitzen, nach der zweiten Spitze ist das Filament bereits auf Betriebsspannung (3 V bei $3,5\text{ A}$), die Probe wird langsam warm. Ein starker Druckanstieg bis zum Maximum bei 3×10^{-7} mbar zeigt wahrscheinlich das Iod, wie es aus der Oberfläche sublimiert, danach fällt der Druck wieder ab. Die Probe wurde vor dem Spalten auf etwa 100°C geheizt, um Wasser zu desorbieren. Wie auch bei BiTeBr und BiTeCl zeigte BiTeI keine Unterschiede zu einer zuvor nicht erwärmten Probe, wenn diese erst nach dem Erhitzen ($< 130^\circ\text{C}$) gespalten wurde. Der zweite starke Druckabfall ist an dem Punkt erkennbar, an dem das Filament wieder abgeschaltet wurde, also hört der Prozess auf, sobald eine gewisse Temperatur unterschritten wird. Beim anschließenden Heizen der Probe bei identischen Parametern ist dieser charakteristische Druckverlauf nicht beobachtbar, vermutlich da das Iod bereits komplett von der Oberfläche sublimiert ist.

In Abbildung 48(b) ist das Verhältnis von Tellur zu Iod (normiert auf Bismut) der einzelnen Heizzyklen unter XPS-Normalemission (schwarz) und 60° Probenwinkel (rot) aufgetragen. Der Unterschied zwischen 0° und 60° bestätigt die Vermutung, dass der Phasenwechsel oberflächensensitiv ist. Wird die Probe für weitere 15 Minuten auf 230°C geheizt ($+230^\circ\text{C}$), verändert sich das Te- zu I-Verhältnis zusätzlich – da möglicherweise die Schicht der neuen Phase auf der Oberfläche dicker wird. Der erste Anstieg von BiTeI auf 200°C ist etwas steiler, da mehr Iod von der Probenoberfläche sublimieren kann.

7.1.3 Topologisch nichttriviale Oberflächenzustände auf BiTeI

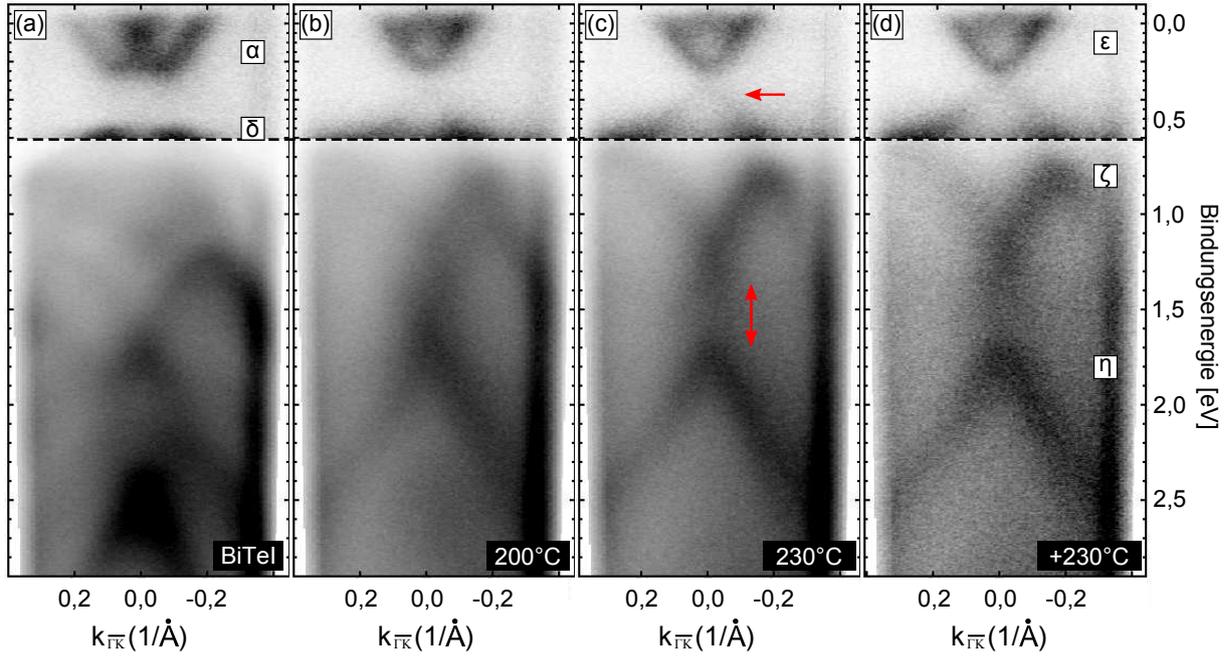


Abbildung 49: Veränderung der Banddispersion von BiTeI(0001) durch Vakuumheizen. Der Kontrast wurde zwischen E_F und 0,6 eV Bindungsenergie erhöht, um die Oberflächenzustände deutlicher hervorheben zu können. (a) Bandstruktur von BiTeI vor dem Heizen: Der Te-Oberflächenzustand (α) unterhalb von E_F und das I-Valenzband (δ) sind erkennbar. (b) Die Zwischenphase zeigt bereits den Verlust jeglicher Rashba-Aufspaltungen, ebenfalls ist die Valenzbandstruktur stark modifiziert. (c) Zwischen Valenz- und Leitungsband ist ein topologisch nichttriviale Zustand erkennbar (horizontaler Pfeil). Die Bandstruktur zeigt bei circa 1,5 eV Bindungsenergie eine Separierung der Bänder (vertikaler Doppelpfeil). (d) Nach längerem Heizen werden die Bänder (ϵ , ζ und η) etwas schärfer, was wahrscheinlich mit der verbesserten Oberflächenqualität zusammen hängt [analog zu Abbildung 46(d)].

Im folgenden Kapitel wird untersucht, welche Auswirkungen das Vakuumheizen auf die Rashba-Aufspaltung des Halbleiters hat. Abbildung 49(a) zeigt die Bandstruktur von BiTeI(0001) vor dem Heizen. Die Zustände verhalten sich analog zu Abbildung 26; von E_F bis circa 0,3 eV Bindungsenergie ist der elektronartige, Rashba aufgespaltene Oberflächenzustand der Tellur-Terminierung (α) erkennbar. Der lochartige Valenzbandzustand der Iod-Terminierung (δ) ist (wahrscheinlich verursacht durch die energetische Verschiebung durch Probenalterung) bei etwa 0,55 eV zu sehen. Die restlichen Bänder sind typisch für die BiTeI(0001)-Oberfläche bei 21,2 eV Photonenenergie und zeigen keine Auffälligkeiten.

Abbildung 49(b) zeigt dieselbe Probe, nachdem sie für 15 Minuten auf 200 °C geheizt wurde. Sowohl (α) als auch (γ) sind nicht mehr Rashba aufgespalten. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass die Einheitszelle ihre Asymmetrie verliert, was wiederum den Dipol beeinflusst. Das Leitungsband zeigt eine einzelne elektronartige Parabel mit zwei kleineren Merkmalen nahe der Fermienergie bei etwa $k = \pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Das Valenzbandspektrum ist ebenfalls stark modifiziert. Diese Phase wurde zuvor als "Zwischenphase"

bezeichnet. Sie zeigt einerseits keine Rashba-Aufspaltung mehr, andererseits auch noch keine topologisch nichttriviale Bandstruktur. Die Zwischenphase wurde bereits im STM und XPS analysiert. Hat sich bei dem Vakuumheizen tatsächlich nur die Oberfläche verändert, würde das die Vermutung bekräftigen, dass bereits eine BiTeI-Lage die Oberflächenzustände ausbilden kann [24]. Zusammen mit dem charakteristischen Druckanstieg beim ersten Heizzyklus ist davon auszugehen, dass die Iod-Oberfläche sublimiert. Dies sollte jedoch in einer Banddispersion resultieren, in welcher lediglich der Iod-Oberflächenzustand fehlt und der Te-Oberflächenzustand noch vorhanden ist. In Abbildung 46(b) ist zudem eine lochartige Struktur auf der Te-Terminierung erkennbar, die als Materialtransport identifiziert wurde. Womöglich tritt ebenfalls unterhalb der Te terminierten Oberfläche I aus, weshalb die Rashba-Aufspaltung beider Terminierungen verloren geht.

Abbildung 49(c) zeigt die Probe, nachdem sie für etwa 15 Minuten auf 230 °C geheizt wurde. Das Band unterhalb von E_F ist (im Vergleich zur Zwischenphase) leicht modifiziert. Ein Dirac ähnlicher Zustand (roter vertikaler Pfeil), der möglicherweise eine Bandlücke bei $k=0$ aufweist, ist erkennbar. Die beiden kleinen Merkmale bei E_F und $k=\pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ aus Abbildung 49(b) werden schwächer, die Bänder sind insgesamt schärfer. Die deutlichste Veränderung kann im Valenzband ausgemacht werden, da dort eine Bandlücke bei etwa 1,5 eV Bindungsenergie auftritt (roter vertikaler Doppelpfeil). Die Valenzbandstruktur sieht der für Bi_2Te_3 durchaus ähnlich [105].

Nachdem die Probe erneut auf 230 °C geheizt wurde [Abbildung 49(d)], sieht man im Vergleich zu Abbildung 49(c) keine Veränderungen in der Bandstruktur mehr (die Bänder werden lediglich etwas schärfer). Der Oberflächenzustand (ϵ) sowie das elektron- (ζ) und das lochartige Band (η) sind höchstwahrscheinlich Zustände, die sich erst bei mehreren Quintupellagen ausbilden [49].

Das Experiment zeigt nicht nur, dass auf BiTeI mehrere Phasen möglich sind (zu denen auch solche mit topologisch nichttriviale Bandstruktur gehören) sondern zudem, wie die Rashba-Aufspaltung in BiTeX mit der Symmetrie der Kristallstruktur zusammen hängt. Durch den Verlust der Inversionsasymmetrie und somit des Dipols entlang der Kristallachse verliert der Halbleiter seine Rashba-Aufspaltung (analog zu DFT-Berechnungen für BiTeBr, bei dem Te und Br keine geordneten Lagen ausbilden [34]). Sowohl BiTeI als auch Bi_2Te_3 sind Systeme mit starker Spin-Bahn-Kopplung, die sich jedoch hauptsächlich in ihrer Symmetrie unterscheiden. Bei zunehmender Symmetrisierung bildet sich auf BiTeI ein topologisch nichttriviale Oberflächenzustand aus, die Rashba-Aufspaltung geht hierbei (zusammen mit dem Dipol) verloren.

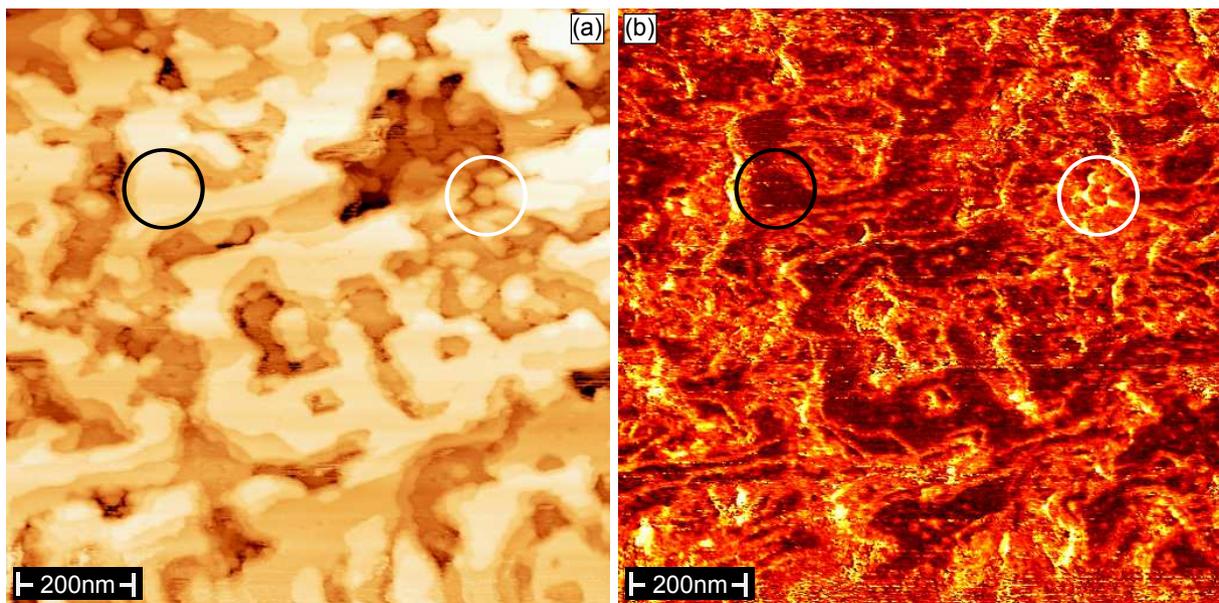


Abbildung 50: Auf 230 °C geheizte Phase nach der Bedampfung mit Cs. (a) Auf der STM-Aufnahme der mit Cs bedampften geheizten Phase ist keine Clusterbildung wie auf *Te(Cl)* [Abbildung 39(f)] erkennbar. (b) Die dI/dV -Map zeigt, dass sich das Cs nicht auf der Te-Oberfläche (schwarzer Kreis) sondern nur zwischen den Lagen (weißer Kreis) abgelagert.

In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass Cs auf Te oder X terminierten Oberflächen unterschiedliche chemische Bindungen eingeht und je nach Terminierung eine Verschiebung der Bandstruktur zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verursacht. Die geheizte BiTeI-Probe wurde daher mit einer Submonolage Cs bedampft, um die chemischen und elektronischen Eigenschaften der neu geformten Einheitszelle näher untersuchen zu können. Abbildung 50(a) zeigt einen $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ Ausschnitt der Oberfläche nach der Bedampfung mit einer Submonolage Cs. Die Aufnahme ist bei 0,2 nA und -0,2 V entstanden (da im Kapitel 6.1 gezeigt wurde, dass Cs bei dieser Tunnelspannung im dI/dV einen hohen Kontrast aufweist). Auf der Oberfläche ist keine Veränderung ersichtlich, die Stufenkanten sind 1 nm hoch, eine Clusterbildung ist nicht erkennbar. Abbildung 50(b) ist die dazu gehörige dI/dV -Map, die Regionen, an denen sich das Cs angelagert hat, erscheinen hell. Beim Vergleich von Abbildung 50(a) und (b) wird deutlich, dass sich kein Cs auf der Tellur-Oberfläche abgelagert (schwarzer Kreis) sondern nur zwischen den Schichten (weißer Kreis). Wahrscheinlich befindet sich noch Iod zwischen den Terrassen – in Übereinstimmung mit der starken Dämpfung des I 4d-Signals von Normalemission auf 60° Emissionswinkel.

Sollte sich Cs tatsächlich nur auf dem Halogen abgelagern, müsste dies auch im XPS erkennbar sein. Abbildung 51(a) zeigt XPS-Messungen der geheizten BiTeI-Probe vor (schwarz) und nach der Cs-Bedampfung (rot) in Normalemission. Die Cs 4d-Intensität ist vor der Bedampfung nicht vorhanden, danach kann das Cäsium im XPS nachgewiesen werden. Deutlich zu erkennen ist die Dämpfung des I 4d-Signals nach der Bedampfung, während sich die Te 4d-Intensität nicht verändert.

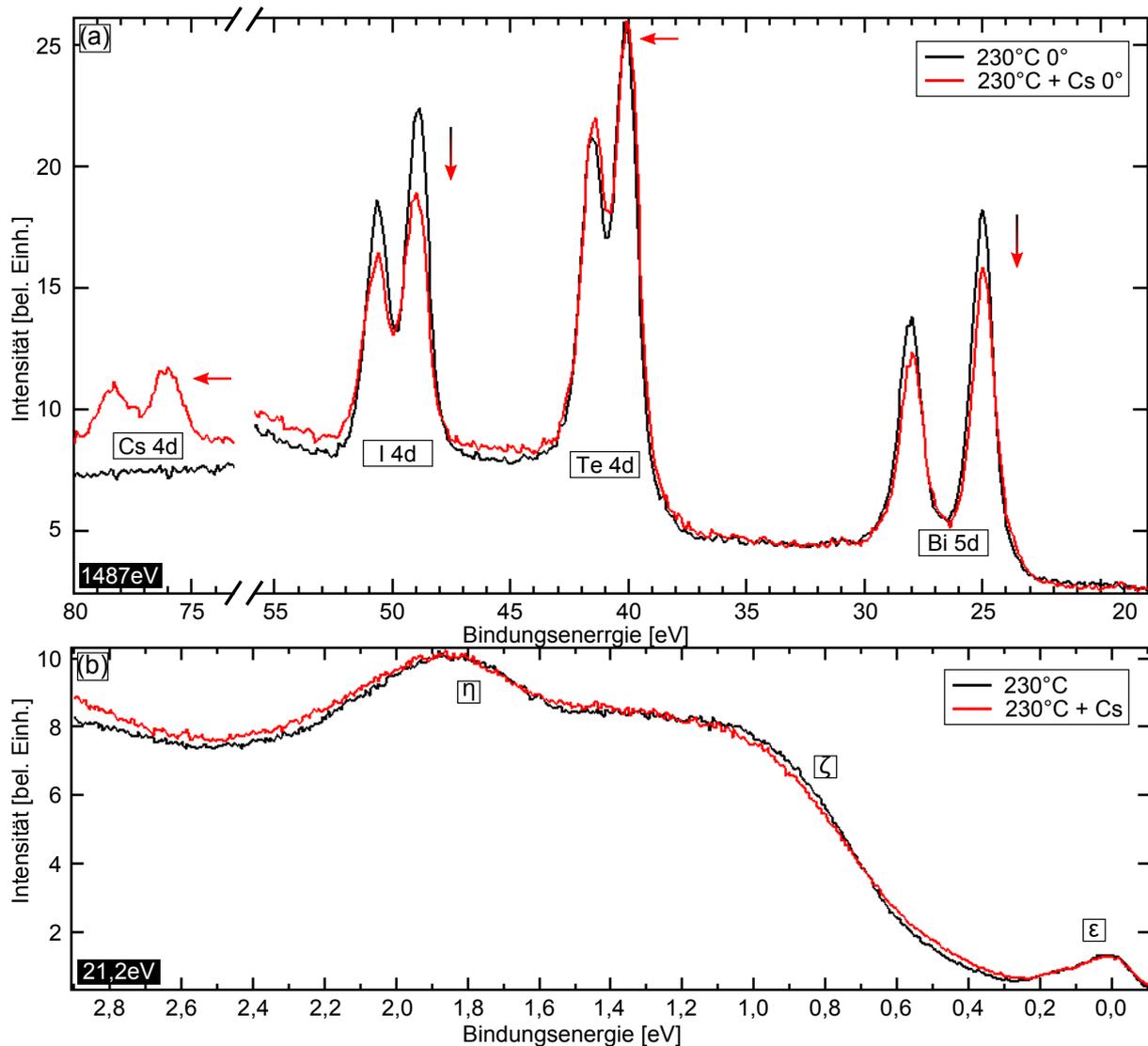


Abbildung 51: XPS sowie die Valenzbandmessung der geheizten BiTeI-Oberfläche nach Cs-Bedampfung. (a) Der Vergleich zwischen geheizter BiTeI-Phase in Normalemission (schwarz) und nach der Cs-Bedampfung (rot) zeigt, dass sich das Cs tatsächlich vorzugsweise auf dem Iod abgelagert – die Te 4d-Intensität bleibt unverändert. Bi 5d wird leicht gedämpft, da sich das Bismut unter sowohl Iod als auch Tellur befindet. (b) Winkelintegration der ARPES-Messung [Abbildung 49(c)] entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ vor der Cs-Bedampfung (schwarz) und danach (rot). Es ist keine Modifikation der Banddispersion erkennbar (verglichen mit zum Beispiel Abbildung 39). Demnach resultiert die Bandstruktur aus der Te terminierten Oberfläche (analog zu Cs auf BiTeI).

Nach der Cs-Bedampfung wird I 4d um 26 % gedämpft, Bi 5d nur um 13 %, vermutlich da sich Bi in der zweiten Lage unter sowohl I also auch T befindet. Die Beobachtungen, die im STM gemacht wurden (Abbildung 50), in Bezug auf die bevorzugte Ablagerung des Cäsiums zwischen den Terrassen der geheizten Probe, werden dadurch bestätigt. Abbildung 51(b) zeigt eine Winkelintegration der ARPES-Messung entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ vor (schwarz) und nach der Cs-Bedampfung (rot). Es ist keine Änderung des Spektrums erkennbar, da sich das Cs nur auf dem I abgelagert und nicht auf der Te-Oberfläche. Daher ist nur die neu geformte Te terminierte Einheitszelle für die Banddispersion verantwortlich.

7.2 BiTeI Phasenänderung durch Sputtern plus Vakuumheizen

Am Ende von Kapitel 7.1 wurde gezeigt, dass sich das Iod zwischen den neu geformten Strukturen befindet und nur die Te terminierte Oberfläche zur Banddispersion beiträgt. Daher ist anzunehmen, dass die tatsächliche Iod-Konzentration innerhalb der Quintupellage (die den topologisch nichttrivialen Zustand formt) wesentlich geringer ist als durch die XPS-Messung angenommen werden kann. Um herauszufinden, wie viel Iod tatsächlich in der neuen Phase enthalten ist, wurde die Probe vor dem Vakuumheizen gesputtert – da sich der Sputterprozess unterschiedlich stark auf die jeweiligen Elemente auswirkt.

7.2.1 Struktureller Unterschied

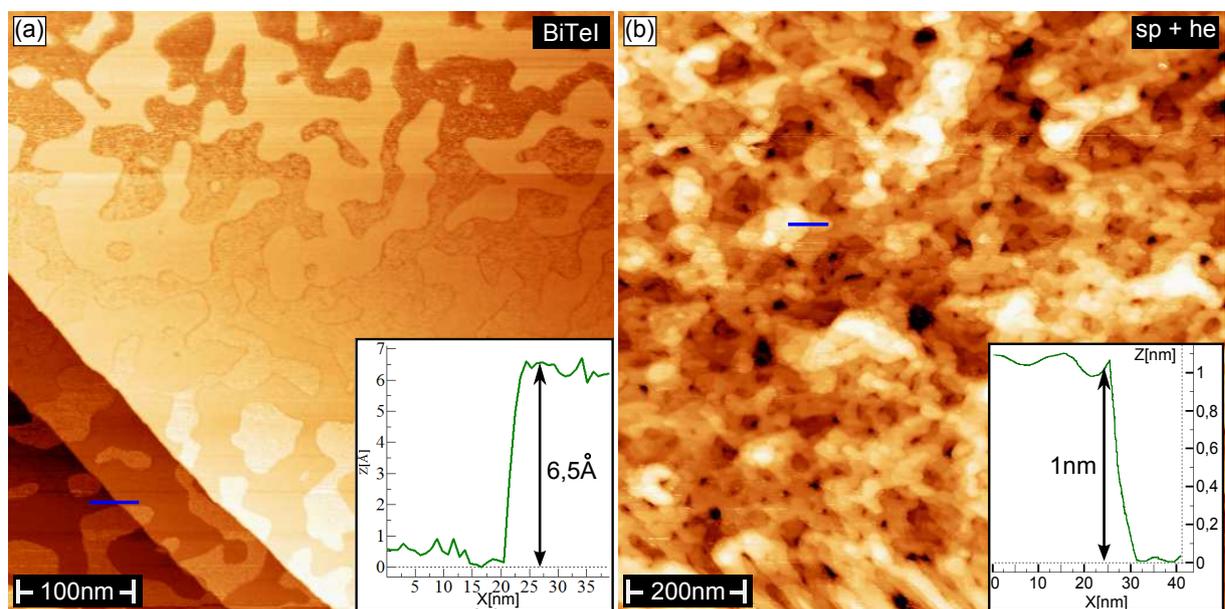


Abbildung 52: STM-Aufnahmen von BiTeI vor und nach dem Sputtern plus Heizen. (a) BiTeI(0001)-Oberfläche, die Stufenkanten auf der gleichen Terminierung sind circa $(6,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$ hoch. (b) Nach dem Sputtern plus Heizen ist die Oberfläche der Probe stark zerklüftet, jedoch sind Stufenkanten mit 1 nm Höhe erkennbar. Die Einheitszelle hat sich (analog zur nur geheizten Probe) von einer Trippellage in eine Quintupellage umorientiert.

Abbildung 52(a) ist eine $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ Aufnahme der BiTeI(0001)-Oberfläche vor dem Heizen, gemessen bei $0,5 \text{ nA}$ und $-0,05 \text{ V}$ bis -1 V . Die Stufenkantenhöhe auf den gleichen Terminierungen beträgt circa $(6,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$ und entspricht der BiTeI-Trippellage. Nach dem Sputtern und vor dem Heizen der Probe sind keine ARPES- oder STM-Messungen möglich, vermutlich da die Oberfläche zu rau ist.

Abbildung 52(b) ist eine $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ STM-Aufnahme der Oberfläche nach dem Sputtern plus Heizen, aufgenommen bei $0,2 \text{ nA}$ und $-0,2 \text{ V}$. Die Probe wurde (analog zu Abbildung 45) für 15 Minuten bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, jedoch davor 15 Minuten lang bei $1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ Argon-Atmosphäre und 1 kV Beschleunigungsspannung gesputtert. Die Oberfläche ist stark zerklüftet, jedoch sind Stufenkanten mit 1 nm Höhe erkennbar. Offensichtlich ist das

Vakuumheizen ein Schlüsselprozess bei der Umordnung der Einheitszelle. Durch dI/dV -Mapping (hier nicht gezeigt) kann keine zweite Oberflächenterminierung festgestellt werden. Nach dem Sputtern plus Heizen verhält sich die Symmetrie der Beugungsreflexe im LEED analog zur nur geheizten Probe (hier ebenfalls nicht gezeigt).

7.2.2 Veränderte Stöchiometrie

Im Folgenden soll herausgefunden werden, ob das Sputtern lediglich einen strukturellen Einfluss auf die Oberfläche hat oder ob sich noch andere Eigenschaften verändern. Abbildung 53(a) zeigt XPS-Messungen in Normalemission der BiTeI-Probe vor (schwarz) und nach dem Sputtern mit Argon-Ionen (blau). Die I 4d-Intensität wird durch das Sputtern stark reduziert und schiebt zudem um 0,1 eV zu höheren Bindungsenergien. Das Te 4d-Signal verringert seine Intensität nur minimal, verschiebt jedoch um 0,2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Die deutlichste Veränderung zeigt das Bismut: Während sich die Intensität nur leicht erhöht, ist eine Verschiebung um 0,6 eV zu niedrigeren Bindungsenergien (auf 24,5 eV) erkennbar, sowie eine Verbreiterung der Linien. Wird dem System Iod entzogen, verbleiben in BiTe^+ mehr Elektronen, was die Energieverschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien erklären kann. Da jedoch die Bindungsenergie des Te 4d-Signals nur geringfügig verschiebt und zudem das Bi 5d-Signal breiter wird, ist anzunehmen, dass Bismut an der Oberfläche zusätzlich als Cluster beziehungsweise freies Element vorliegt (Position elementares Bi 24,1 eV [87] / in Bi_2Te_3 24,6 eV). Die XPS-Messung zeigt, dass durch Argon-Sputtern die Iod-Konzentration an der Oberfläche des Halbleiters verringert werden kann.

Nach dem Vakuumheizen (rot) nimmt die I 4d-Intensität zusätzlich ab, zeigt jedoch keine weitere Energieverschiebung. Te 4d hingegen nimmt deutlich an Intensität zu und schiebt um zusätzliche 0,1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Bi 5d gewinnt ebenfalls etwas an Intensität, verschiebt jedoch um +0,3 eV zurück zu höheren Bindungsenergien. Vermutlich ist durch das Vakuumheizen Iod von der Oberfläche sublimiert, der Tellur-Materialtransport hat eingesetzt und die oberste Lage komplett mit Tellur überzogen, was die starke Te-Intensitätszunahme erklärt und die Abnahme der freien Bismut-Spezies.

Abbildung 53(b) zeigt die gleiche Messung unter 60° Probenwinkel. Die Bindungsenergie sowie die Intensität des I 4d-Signals sind identisch zur Messung in Normalemission. Te 4d nimmt gegenüber der Messung in der Normalemission an Intensität zu, die Energieposition bleibt identisch. Das Bi 4d-Signal verschiebt um +0,2 eV zu höheren Bindungsenergien, die Intensität nimmt hier jedoch ebenfalls zu. Nach dem Heizen nimmt die I 4d-Intensität wie gehabt weiter ab (ohne zusätzliche Energieverschiebungen). Te 4d nimmt stark zu, Bi 5d hingegen nimmt leicht ab. Dass zwischen Normalemission und 60° keine Energieverschiebungen festzustellen sind, liegt wahrscheinlich an der veränderten Oberflächenstruktur oder höherer Schichtdicke.

Abbildung 53(c) ist die Messung der Austrittsarbeit vor (schwarz) und nach dem Sputtern plus Heizen (blau). Die Einsatzkante für BiTeI bei 16 eV Bindungsenergie verschiebt sich durch die Probenpräparation auf etwa 16,6 eV und das Merkmal (das dem p-n-Übergang zwischen Te und I zugeschrieben wird) verschwindet. Ebenfalls ist eine Veränderung der Bandstruktur unterhalb E_F (schwarzer Pfeil) erkennbar.

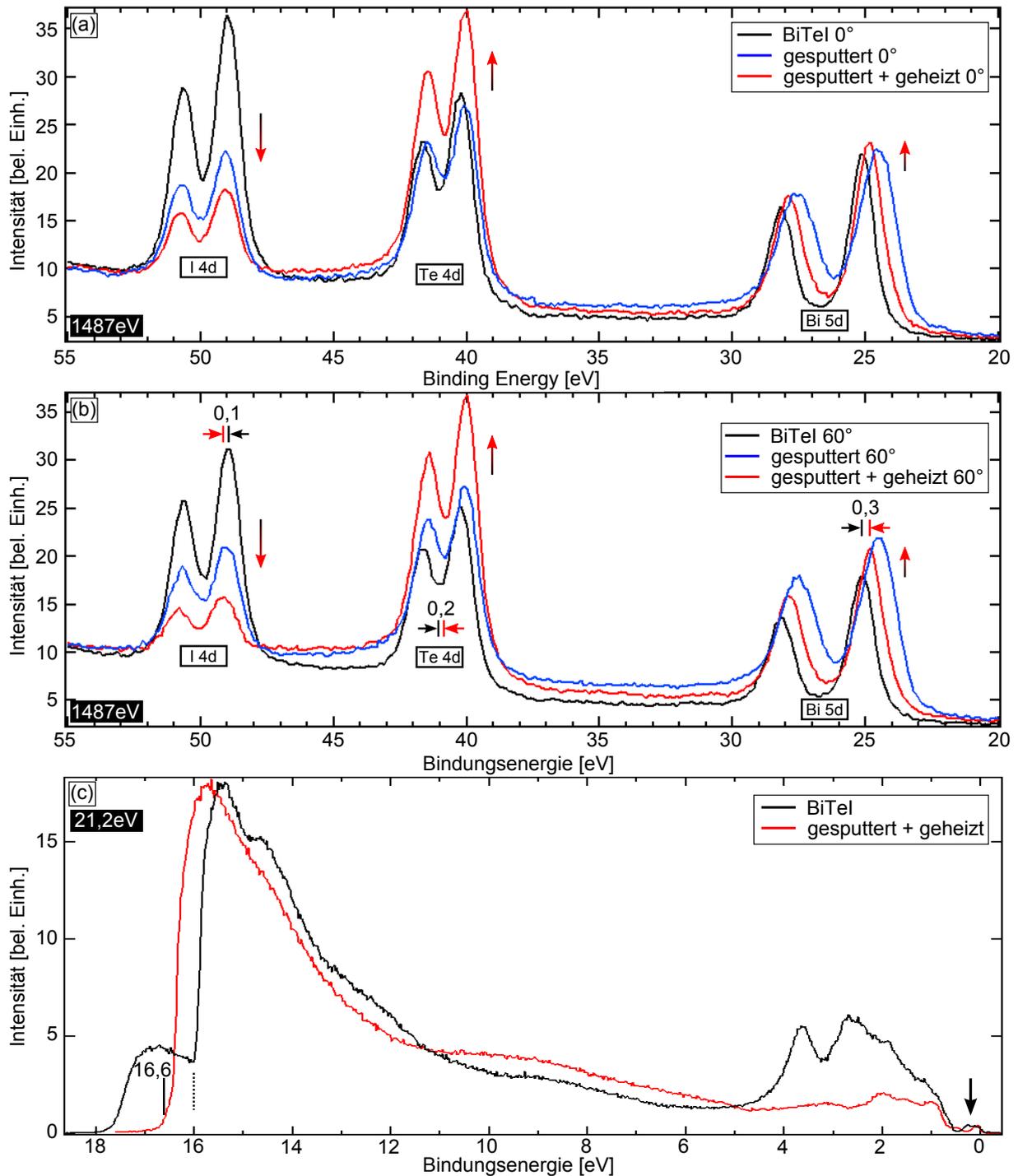


Abbildung 53: Chemische Eigenschaften der gesputterten plus geheizten BiTeI(0001)-Probenoberfläche. (a) XPS in Normalemission von BiTeI (schwarz), der Probe nach dem Sputtern (blau) und nach zusätzlichem Heizen (rot). Eine deutlichere Iod-Ab- und Te-Zunahme im Vergleich zur nur geheizten Probe ist erkennbar. (b) Die gleiche Probe unter 60° Emission zeigt nur geringfügige Veränderungen – die Oberfläche der gesputterten plus geheizten Probe ist wahrscheinlich geschlossener und dicker, wenn auch rauer. Befände sich das Iod unterhalb der Probenoberfläche, würde die Änderung des Winkels von Normalemission auf 60° zu der in Abbildung 47 beobachteten Abnahme der I 4d-Intensität führen. Das Bi 5d-Signal der geheizten Phase nimmt unter 60° Probenwinkel leicht ab, da sich das Bi wahrscheinlich wieder in der zweiten Lage befindet. (c) Nach dem Sputtern plus Heizen verschiebt sich die Austrittsarbeit von 5,2 eV auf 4,6 eV, wiederum tritt eine Modifikation der Zustandsdichte unterhalb E_F ein.

7.2.3 Vergleich der Bandstrukturen

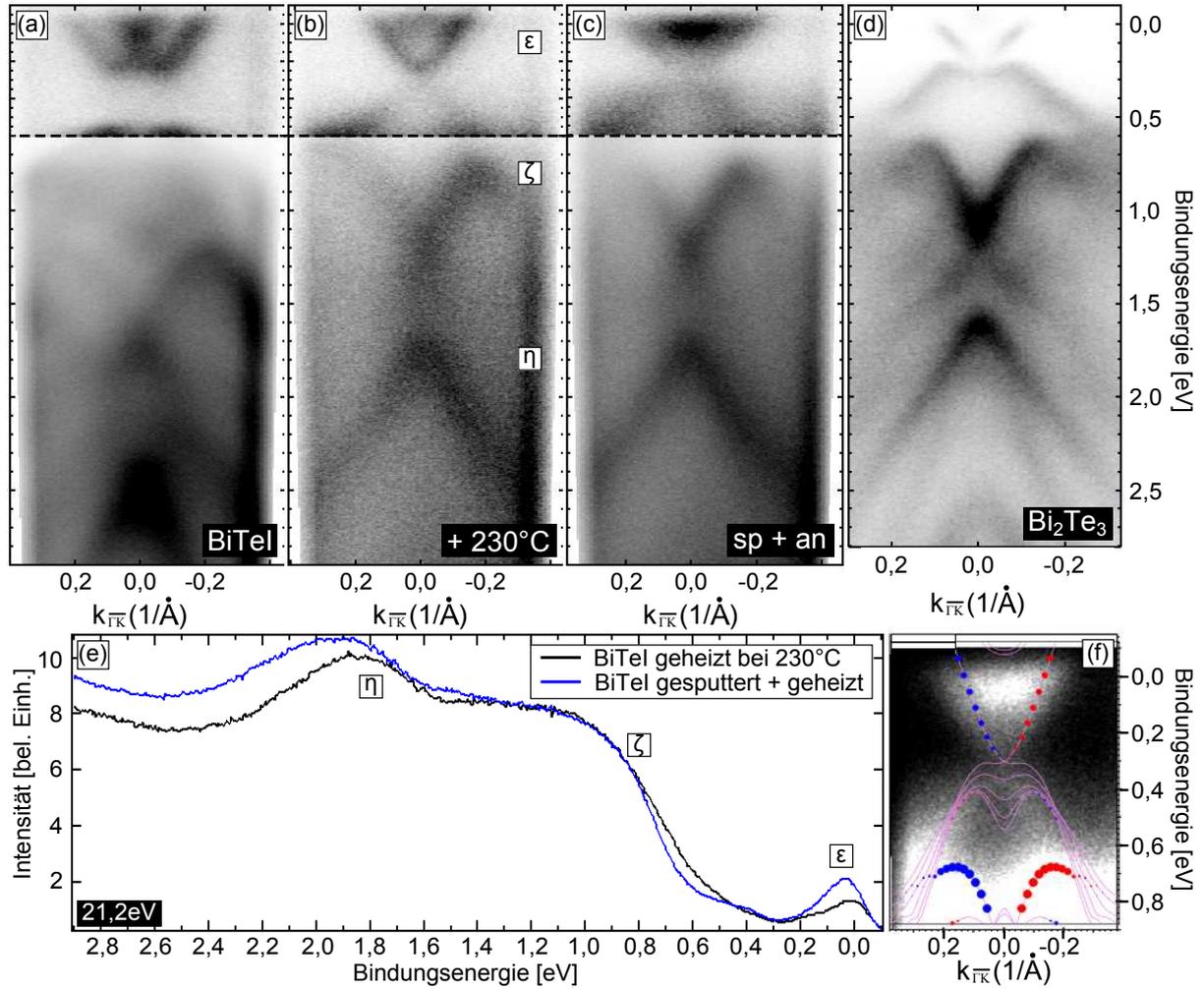


Abbildung 54: Vergleich der elektronischen Eigenschaften von BiTeI, der geheizten sowie der gesputterten plus geheizten Oberfläche mit Bi₂Te₃. Der Kontrast für (a)-(c) wurde von E_F bis 0,6 eV erhöht, um die Oberflächenzustände deutlicher hervorheben zu können. (a) Bandstruktur von BiTeI(0001) aus Abbildung 49(a). (b) Nach dem Vakuumheizen für 15 Minuten auf 230 °C ist sowohl die Leitungs- als auch die Valenzbandstruktur modifiziert [analog zu Abbildung 49(d)]. (c) 15 Minuten Sputtern vor dem Heizen resultiert in einer ähnlichen Valenzbandstruktur, mit jedoch verändertem Oberflächenzustand. (d) Eine Bi₂Te₃(0001)-Oberfläche, aufgenommen von Thiago Peixoto am R4000 Elektronenanalysator mit monochromatisierter He-Lampe. Die Bänder ζ und η aus (b) ähneln stark der Valenzbandstruktur von Bi₂Te₃, ϵ hingegen unterscheidet sich. (e) Die Winkelintegration entlang $\overline{\Gamma K}$ von (b) und (c) zeigt die Unterschiede im Bandverlauf, speziell beim Oberflächenzustand. (f) Abbildung (c) überlagert mit einer DFT-Berechnung für Bi₂Te₂I mit spinpolarisierter Bandstruktur (von Sergey Eremeev).

Abbildung 54(a) zeigt die Bandstruktur von BiTeI(0001), das deutlichste Merkmal ist der Rashba aufgespaltene Oberflächenzustand der Te-Terminierung von E_F bis etwa 0,3 eV sowie der lochartige Zustand der I-Terminierung ab etwa 0,6 eV Bindungsenergie. Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass sich durch das Vakuumheizen die Bandstruktur von BiTeI vollständig ändert, wie hier nochmal in Abbildung 54(b) zu sehen ist. Jegliche Rashba-Aufspaltung geht verloren, was wahrscheinlich am Verlust der Inversionsasymmetrie der Einheitszelle liegt. Hier besteht der elektronartige Oberflächenzustand (ϵ) nur noch aus einer einzigen Parabel, die Valenzbandstruktur (ζ und η) zeigt ebenfalls keine Rashba-Aufspaltung mehr, zwischen Leitungs- und Valenzband entsteht ein Dirac-Kegel.

Abbildung 54(c) ist die ARPES-Aufnahme der gesputterten plus geheizten Probenoberfläche. Die Valenzbandstruktur ist vergleichbar mit der geheizten Probe in Abbildung 54(b), jedoch unterscheidet sich das Spektrum oberhalb von 0,6 eV Bindungsenergie deutlich. Der Oberflächenzustand weist bei $\overline{\Gamma K}$ eine hohe Intensität auf und der topologisch nichttriviale Zustand ist breiter, eventuell als Resultat der rauen Oberfläche (wie in Abbildung 52 (b) zu sehen ist). Beim Vergleich der drei Systeme, der geheizten, der gesputterten plus geheizten sowie Bi₂Te₃ [Abbildung 54(d)], fällt auf, dass sich zwar die Valenzbandstrukturen stark ähneln, nicht jedoch die Oberflächenzustände.

Abbildung 54(d) ist eine Vergleichsmessung einer Bi₂Te₃(0001)-Probenoberfläche (aufgenommen von Thiago Peixoto mit einem R4000 Elektronenanalysator und monochromatisierter Heliumlampe). Die Valenzbandstruktur hat zwei Bänder mit hoher Intensität (schwarz): Ein elektronartiges von etwa 0,6 eV bis 1,2 eV Bindungsenergie, sowie ein lochartiges von circa 1,5 eV bis 2,0 eV. Die Position der Bänder ähneln stark sowohl der geheizten als auch der gesputterten plus geheizten Probenoberfläche. Die Bänder der geheizten BiTeI-Oberflächen sind um etwa 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, was vermutlich durch das elektronegativem Iod verursacht wird, das sich noch im System befindet.

Beim Vergleich der Banddispersion von der geheizten und der gesputterten plus geheizten Probe anhand einer Winkelintegration entlang $\overline{\Gamma K}$ [Abbildung 54(e)], sind drei Unterschiede erkennbar: Einer knapp unterhalb von E_F , ein weiterer bei 0,6 eV sowie einer ab 1,8 eV Bindungsenergie. Die unterschiedlichen Probenpräparationen haben also eine Auswirkung auf die Struktur der Oberfläche sowie die chemischen und elektronischen Eigenschaften. Die unterschiedlichen Oberflächen sind wahrscheinlich ein Resultat des Sputterprozesses, wobei die Rauigkeit eventuell auch die breiteren Bänder verursacht. Die verschiedenen Banddispersionen sind womöglich ein Resultat der unterschiedlichen Iod-Konzentration.

In Abbildung 54(f) wurde eine DFT-Berechnung für Bi₂Te₂I (von Sergey Ereameev) mit der Messung aus Abbildung 54(c) kombiniert und zeigt eine gute Übereinstimmung. Hierfür wurde wiederum der VASP-Code verwendet, trotz der Vereinfachung des Potentials in Kernnähe wurden relativistische Effekte berücksichtigt. Van-der-Waals-Wechselwirkungen wurden mittels DFT-D3 Methode implementiert [106]. Sowohl die Struktur als auch die Atomabstände der Volumenstruktur für Bi₂Te₂I wurden optimiert. Die hier gezeigte DFT-Berechnung entspricht einer Struktur von sechs Quintupellagen. Es ist noch unklar, ob es sich bei der gemessenen Banddispersion um eine reine Oberflächenphase handelt, oder eine Kombination aus Oberfläche und BiTeI Volumenstruktur.

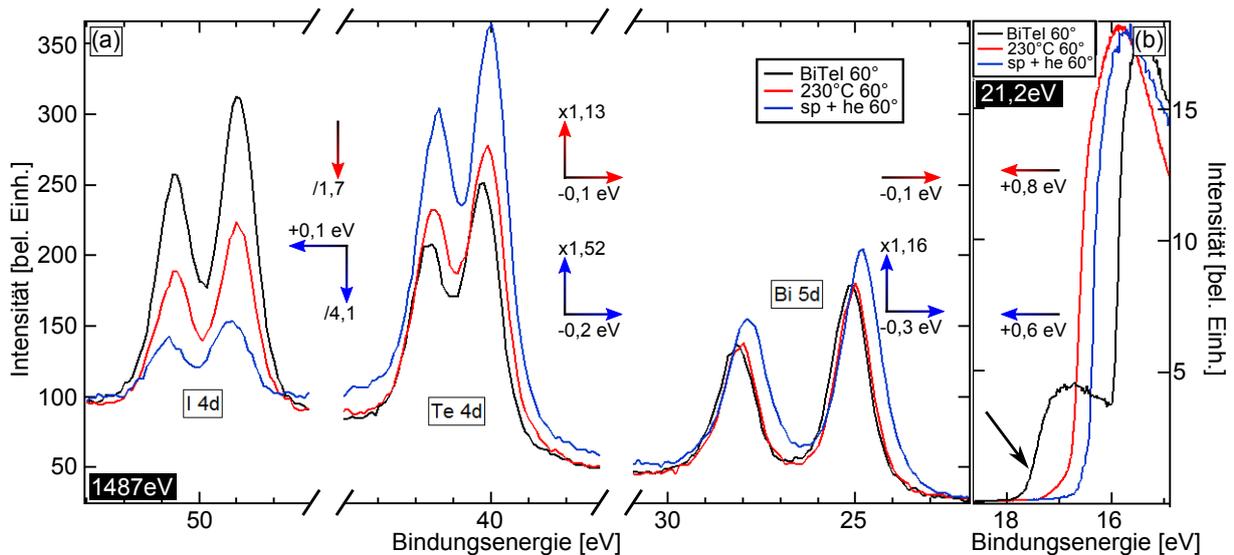


Abbildung 55: Gegenüberstellung der XPS-Messungen und Austrittsarbeiten von BiTeI (schwarz), der geheizten Phase (rot) und der gesputterten plus geheizten Phase (blau). Alle XPS-Messungen sind unter 60° Probenemission entstanden. (a) XPS der drei Phasen, gezeigt sind die Ab- (/) beziehungsweise Zunahmen (x) der Intensitäten sowie deren Energieverschiebung (\pm). Je weniger Iod im System vorhanden ist, desto stärker verschiebt Bi und Te zu niedrigeren Bindungsenergien. (b) Die Verschiebung der Einsatzkante von BiTeI durch Heizen oder Sputtern plus Heizen. Bei der Probenpräparation verschwindet das Merkmal (schwarzer Pfeil), das dem p-n-Übergänge auf der gemischt terminierten BiTeI(0001)-Oberfläche zugeschrieben wird. Ebenfalls deutet eine kleiner werdende Austrittsarbeit auf weniger Halogen im System hin. Die niedrigere Austrittsarbeit der nur geheizten Probe könnte mit der glatteren Oberfläche zusammen hängen.

Abbildung 55(a) vergleicht XPS-Messungen bei 60° Probenwinkel von BiTeI (schwarz) mit der Probe nach dem Heizen (rot) und der gesputterten plus geheizten Probe (blau). Die relativen Veränderungen der Intensitäten sind mit einem Faktor gekennzeichnet: Bei Abnahme mit “/”, bei Zunahme mit “x”. Die Energieverschiebungen der Signale mit “-” zu niedrigeren und mit “+” zu höheren Bindungsenergien. I 4d nimmt bei der nur geheizten Probe um den Faktor 1,7 ab. Wird die Probe vor dem Heizen gesputtert, beträgt der Faktor gegenüber dem Ausgangsmaterial 4,1. Der große Unterschied kommt auch dadurch zustande, dass die Oberfläche der nur geheizten Probe zwar flach ist, jedoch zwischen den Terrassen tiefe Krater aufzeigt, in denen sich Iod befindet. Dazu passt die Zunahme des Te 4d-Signals: Für die geheizte Probe ist die Intensität nur um einen Faktor 1,13 größer, während für die gesputterten plus geheizten Probe eine Zunahme um den Faktor 1,52 festgestellt werden konnte. Die gesputterte plus geheizte Probe ist ebenfalls Te terminiert (jedoch vergleichsweise rau und mit einer anderen Oberflächenmorphologie). Es ist keine terrassenartige Struktur vorhanden zwischen der sich Iod befindet. Die Bi 5d-Intensität nimmt für die nur geheizte Probe kaum zu, vermutlich deshalb, weil die I-Terminierung bei der Umstrukturierung der Einheitszelle nur gegen Te ausgetauscht wird. Bei der gesputterten plus geheizten Probe könnte noch vereinzelt Bi in Clustern auf der Oberfläche vorliegen. Schließlich wurde gezeigt, dass sputtern sehr elementselektiv ist und hauptsächlich darin resultiert, dass das Iod von der Oberfläche entfernt wird.

	ele.[eV]	Bi ₂ Te ₃ [eV]	BiTeI[eV]	200°[eV]	230°[eV]	sp.[eV]	sp.+ he.[eV]
Bi 5d _{5/2}	24,1	24,6	25,1	25,1	25,0	24,5	24,8
Te 4d _{5/2}	40,5	39,9	40,2	40,2	40,1	40,1	40,0
I 4d _{5/2}			49,0	49,0	49,0	49,0	49,1
Austr.		5,1	5,2	4,5	4,4		4,6

Tabelle 7: XPS-Bindungsenergien, gemessen bei 60° Probenwinkel, sowie Austrittsarbeiten für BiTeI, Bi₂Te₃ und verschieden präparierte Phasen. Der Entzug von Iod aus dem Halbleiter führt zu einer Verschiebung der Bindungsenergien und der Austrittsarbeiten hin zu kleineren Werten. Der geringe Unterschied der Rumpfniveaupositionen (verglichen mit der BiTeI-Probe aus Kapitel 6) kann vermutlich durch Chargenschwankungen verursacht worden sein.

Die Energieposition von I 4d verschiebt sich durch das Heizen nicht, lediglich die gesputterte plus geheizte Probe zeigt eine Verschiebung um 0,1 eV zu höheren Bindungsenergien (was auf Iod in einer anderen chemischen Verbindung hindeutet). Das Te 4d-Signal verschiebt sich nach dem Heizen um 0,1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien, womöglich als Resultat des Iod-Entzugs aus dem System. Die Verschiebung für die gesputterte plus geheizte Probe ist doppelt so groß (0,2 eV), da hier vermutlich weniger Iod enthalten ist, als in der nur geheizten Phase. Das Bi 5d-Signal schiebt bei der geheizten Probe, ebenso wie die Te 4d-Intensität, um 0,1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Liegt das BiTe⁺ als kovalente Bindung vor, resultiert der Entzug von Iod in einer Energieverschiebung zu höheren Bindungsenergien für sowohl Te als auch Bi. Die gesputterte plus geheizte Probe zeigt eine Verschiebung um 0,3 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Diese Verschiebung ist um 0,1 eV größer als bei der dazugehörigen Te 4d-Intensität, zusätzlich zu dem größeren Entzug von Iod könnte Bi noch in Clustern auf der Oberfläche vorliegen.

Abbildung 55(b) zeigt die Einsatzkanten aller drei Verbindungen. BiTeI (schwarz) hat eine Austrittsarbeit von 5,2 eV sowie das Merkmal bei höheren Bindungsenergien (schwarzer Pfeil), was vermutlich von den p-n-Übergängen zwischen den Te- und I-Domänen verursacht wird. Durch das Heizen verschiebt sich die Austrittsarbeit auf 4,4 eV – ähnliche Werte konnten für die Te-Terminierungen der BiTeX Systeme gemessen werden [$Te(Cl) = 4,5$ eV]. Diese Austrittsarbeit steht im deutlichen Kontrast zu Bi₂Te₃ (5,1 eV) und lässt somit vermuten, dass sich immer noch Iod im System befindet. Die gesputterte plus geheizte Probe (blau) hat hingegen eine Austrittsarbeit von 4,6 eV, vermutlich aufgrund struktureller und chemischer Unterschiede zur nur geheizten Probe.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Generell führt der Entzug von Iod aus dem Halbleiter zu einer Verschiebung der Signalpositionen und der Austrittsarbeit zu niedrigeren Bindungsenergien.

In Kapitel 6.1 konnte bereits anhand der Defektanalyse von BiTeI gezeigt werden, dass sich Iod und Tellur wahrscheinlich aufgrund ihrer Ähnlichkeit leicht austauschen lassen (Domänenbildung und Substitutionen). Nun konnte gezeigt werden, dass auch Bi₂Te₃ große Ähnlichkeit zu Bi₂Te₂I aufweist. Wird die mittlere Te-Lage des inversionssymmetrischen Bi₂Te₃ gegen I ausgetauscht, hat das ebenfalls die Entstehung einer topologisch nichttrivialen Banddispersion zur Folge, jedoch unterscheiden sich die Ladungsverteilungen der beiden Einheitszellen.

7.3 Zusammenfassung: Phasenänderung durch Vakuumheizen

Der polare Halbleiter BiTeI zeichnet sich durch einen Rashba aufgespaltenen Oberflächenzustand aus [18]. Die inversionsasymmetrische Einheitszelle führt zudem zu einer Rashba-Aufspaltung der Volumenbänder [17]. Durch Heizen im Vakuum findet eine Umstrukturierung der Einheitszelle statt, wobei die Höhe der Stufenkanten von etwa $6,5 \text{ \AA}$ auf 1 nm steigt und die Oberfläche anschließend Te terminiert ist. Somit wandelt sich die Einheitszelle von einer inversionsasymmetrischen Tripellage in eine symmetrische Quintupellage. Eine Änderung der Struktur kann auch im LEED beobachtet werden, wo die Beugungsreflexe von einer sechszähligen in eine dreizählige Symmetrie übergehen.

Ein charakteristischer Druckverlauf während des Heizens der Probe deutet darauf hin, dass hierbei nicht nur eine Umstrukturierung stattfindet, sondern auch Elemente sublimieren. Durch winkelabhängige XPS-Messungen konnte herausgefunden werden, dass es sich um Iod handelt, welches der Oberfläche entzogen wird. Zudem zeigt sich eine Verschiebung der Te- und Bi-Signale zu niedrigeren Bindungsenergien, möglicherweise hervorgerufen durch die Änderung der chemischen Umgebung. Bei einer erneuten Spaltung der Probe konnten die ursprünglichen BiTeI(0001)-Charakteristika festgestellt werden. Somit findet die Phasenänderung ausschließlich an der Oberfläche statt.

Vermutlich geht durch den Verlust der Inversionsasymmetrie die Rashba-Aufspaltung der Oberflächenzustände von Te und I verloren, weshalb schon bei der Zwischenphase eine Modifikation beider Terminierungen stattfinden muss. Bei höheren Heiztemperaturen bildet sich zudem ein Dirac-Kegel zwischen Leitungs- und Valenzband aus. Die neue Phase zeigt eine Valenzbandstruktur, die mit Oberflächenzuständen von $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ weitgehend übereinstimmt [49]. Die Austrittsarbeiten der im Vakuum geheizten BiTeI(0001)- und der $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ -Probenoberfläche sind jedoch eindeutig verschieden.

Mit STM und dI/dV -Mapping wurde festgestellt, dass sich kein Cs auf der Probenoberfläche ablagert, was eine Te-Terminierung der Oberfläche bestätigt. Cs häuft sich hauptsächlich zwischen den Terrassen an, wo Reste von Iod vermutet werden. Tatsächlich kann im XPS nach der Cs-Bedampfung nur eine Veränderung des I 4d-Signals festgestellt werden, die Te 4d-Intensitäten bleiben unverändert. Auch die Valenzbandstruktur zeigt keine Änderung durch Cäsiumbedampfung, weshalb ausschließlich die neu gebildete Te-terminierte Einheitszelle für die Banddispersion verantwortlich gemacht wird.

Beim Vakuumheizen tritt die Phasenänderung von BiTeI zu einer TI-Phase vermutlich in zwei Schritten ein: Zuerst sublimiert bei niedrigen Temperaturen I von der Oberfläche und hinterlässt Vertiefungen. Danach wird die Schichtfolge Te-Bi-I - Te-Bi-I - Te-Bi umgeklappt zu Te-Bi-I - Te-Bi-I-Bi-Te; bei dieser Umstrukturierung wird eine Energie von etwa 280 meV frei [107].

BiTeI zeigt nach dem Sputtern eine deutliche Abnahme von Iod und eine Zunahme von Bismut, was auf einen elementspezifischen Sputterprozess hindeutet. Somit lässt sich die Iod-Konzentration vor dem Vakuumheizen zusätzlich verringern. Beim Heizen tritt wieder ein Materialtransport ein und die Oberfläche wird Tellur terminiert. ARPES-Messungen zeigen eine Valenzbandstruktur, die der nur geheizten Probe ähnlich ist. Beide Proben weisen einen nichttrivialen topologischen Oberflächenzustand auf, jedoch mit unterschiedlichen Leitungsbandzuständen.

8 MBE-erzeugte topologische Isolatoren

Im letzten Kapitel wurde das Vakuumheizen von BiTeI diskutiert, mit dem sich ein topologischer Isolator auf der Oberfläche eines inversionsasymmetrischen Rashba-Halbleiters erzeugen lässt. Bei solchen Hybridsystemen, wie zum Beispiel bei der Kombination von Bi₂Te₃ und BiTeI, werden durch die Interaktion der verschiedenen Bandstrukturen neue elektronische Zustände erwartet [23, 24]. Zwar konnte gezeigt werden, dass nur die Oberfläche von BiTeI zum TI wird, jedoch sind keine zuverlässigen Aussagen über die Schichtdicke oder über die Zwischenschicht (in der beide Systeme aufeinander treffen) möglich.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung solcher Hybridsysteme könnte das Probenwachstum durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) auf BiTeX darstellen. Die Herstellung von Halbleitern durch MBE bietet eine Vielzahl von frei wählbaren Parametern wie Substratmaterial und -orientierung, die aufdampfenden Elemente sowie die Dicke der Schichten [108, 109]. Im folgenden Kapitel soll herausgefunden werden, wie die strukturellen, chemischen und elektronischen Eigenschaften MBE-erzeugter Proben sind und ob das Verfahren prinzipiell für die Herstellung solcher Hybridsysteme verwendet werden kann.

In Kooperation mit dem Lehrstuhl Experimentelle Physik 3 und Steffen Schreyeck wurden mehrere TI-Systeme untersucht. Die Halbleiter werden vor dem Ausschleusen mit einer Se-Schicht vor Verschmutzung geschützt. Befindet sich die Probe wieder im Ultrahochvakuum, kann die Schutzschicht bei etwa 120°C abgeheizt werden. Die Probenoberfläche mit Se-Schicht schimmert, je nach deren Dicke, grün oder rot. Wird die richtige Temperatur erreicht, verfärbt sich die Probe milchig weiß und dampft anschließend komplett ab, die Oberfläche zeigt sich im Anschluss dunkelgrau spiegelnd (wie Bleiglanz).

Ein Teil der hier gezeigten Ergebnisse wurde bereits in Ref. [41] veröffentlicht.

8.1 BiSbSe₃ mit und ohne Cr-Dotierung

In Abbildung 56 werden zwei auf Si(111) gewachsene Proben miteinander verglichen. Stöchiometrisch sollen beide bis auf eine Chrom-Dotierung identisch sein. Abbildung 56(a) zeigt die Probe ohne Cr. Auf dem 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ großen VT-STM-Bild, aufgenommen bei 0,2 nA und -0,3 V, bildet das BiSbSe₃ eine stäbchenförmige Oberfläche. Die Kristallite sind zwischen 4 nm und 10 nm hoch (das ganzzahlige Vielfache einer Quintupellage) und in den drei Raumrichtungen angeordnet, die für eine Si(111)-Oberfläche typisch sind. Abbildung 56(b) ist eine 500 nm \times 500 nm Aufnahme bei 0,3 nA und -0,3 V der chromhaltigen Probe. Die Oberfläche zeigt ein terrassenartiges Wachstum. Zudem sind 1 nm hohe Stufenkanten erkennbar, was ebenfalls der Höhe einer Quintupellage entspricht. Ergänzend dazu sind die LEED-Messungen beider Proben abgebildet (jeweils bei 40 eV Elektronenenergie aufgenommen). Beide Bilder zeigen eine unscharfe und breite sechszählige Symmetrie, zurückführbar auf eine niedrige atomare Ordnung der Probenoberflächen.

Die XPS-Messung in Abbildung 56(c) verdeutlicht eine identische Selen-Konzentration beider Proben, was mit den stöchiometrischen Angaben übereinstimmt. Die Antimon-Konzentration ist in der chromdotierten Probe etwas niedriger, jedoch die Bismut-Konzentration höher. Die chromhaltige Probe weist zudem eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien auf, vermutlich verursacht durch den höheren Bismut-Gehalt.

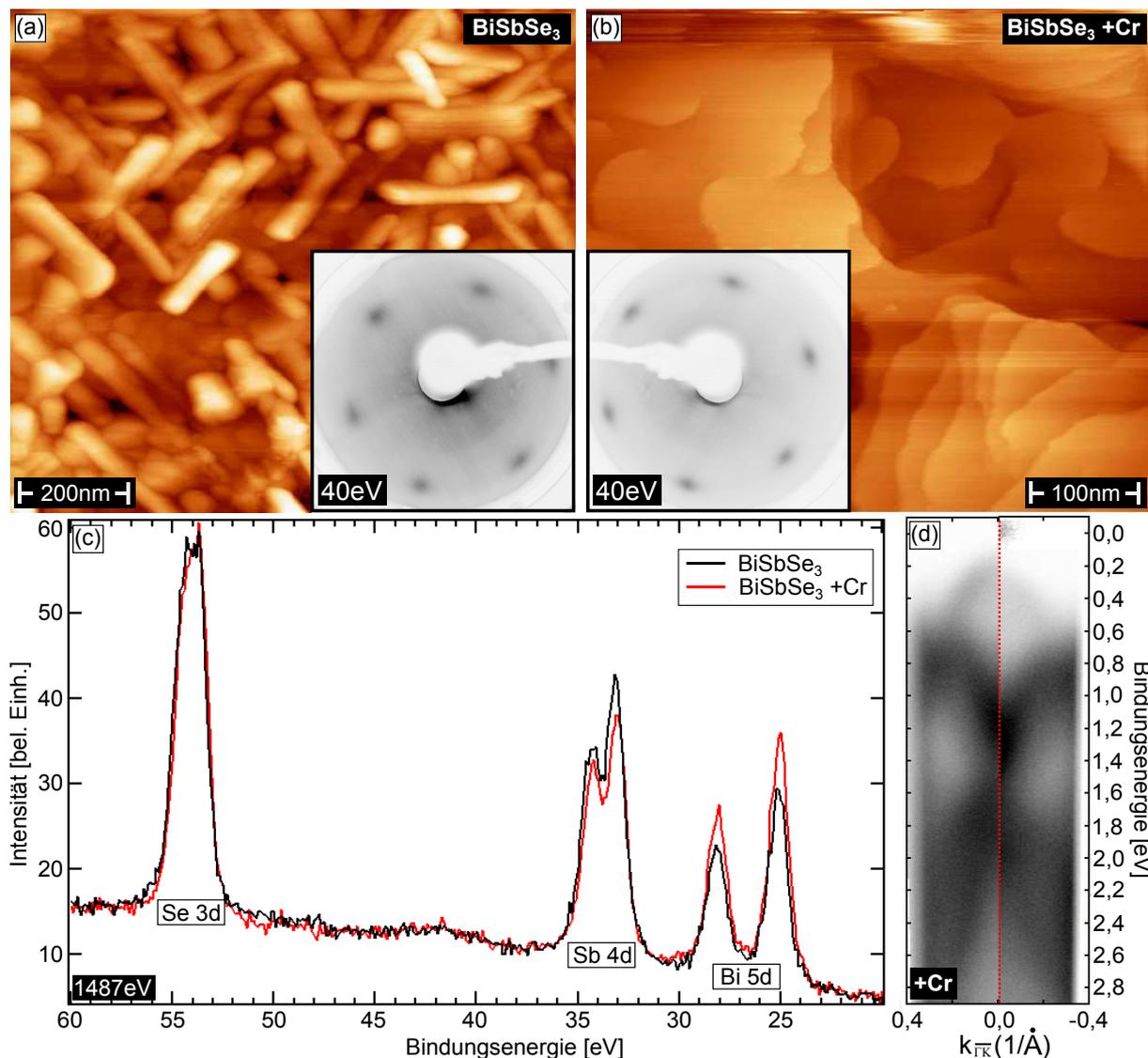


Abbildung 56: Vergleich von BiSbSe_3 und $\text{Cr}_{0,06}(\text{BiSb})_{1,94}\text{Se}_3$, beides auf $\text{Si}(111)$ gewachsen. (a) Die stäbchenförmigen Kristallite der BiSbSe_3 -Oberfläche sind in den drei Raumrichtungen des (111) -Substrats angeordnet. (b) Die Probe mit Cr hat eine wesentlich glattere Oberfläche mit 1 nm hohen Stufenkanten. Die LEED-Bilder beider Oberflächen zeigen bei gleicher Energie eine unscharfe, sechszählige Symmetrie. (c) Der Vergleich beider Spektren im XPS verdeutlicht einen identischen Selen-Gehalt, jedoch unterscheiden sich die Konzentrationen von Antimon und Bismut. Das Spektrum des chromhaltigen Halbleiters zeigt eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien. (d) Die linke Seite ist eine ARPES-Messung der chromdotierten Probe, rechts der Halbleiter ohne Chrom. Die Spektren sehen bis auf eine Energieverschiebung (analog zu der in XPS / chromhaltige Probe zu niedrigeren Bindungsenergien) identisch aus.

Bereits kleine Veränderungen in der Stöchiometrie resultieren in komplett unterschiedlich gewachsenen Oberflächen, die alleine durch LEED schwer zu identifizieren sind. Abbildung 56(d) vergleicht beide Proben im ARPES. Bis auf eine Energieverschiebung zu höheren Bindungsenergien der Probe ohne Cr sind die Spektren ähnlich. Die Energieverschiebung kann eine p-Dotierung des Systems aufgrund des höheren Bi-Gehalt sein [110], analog zur beobachteten Verschiebung der Bindungsenergien im XPS.

8.2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_{1+x}\text{Se}_3$ mit $X=0, 0,2, 0,4$ und 1

Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 gelten als topologische Isolatoren, jedoch nicht das System Sb_2Se_3 [49]. In der Grenzschicht zwischen dem nichttrivialen Isolator Bi_2Se_3 und dem trivialen Isolator Sb_2Se_3 wird jedoch ein exotischer topologischer Zustand erwartet [111]. Um die elektronischen Eigenschaften dieses Zustands untersuchen zu können, wurden mehrere Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen zwischen BiSbSe_3 und Sb_2Se_3 auf $\text{InP}(111)$ hergestellt. Zudem sollte die elektronische Struktur von Sb_2Se_3 daraufhin näher analysiert werden, ob es sich hierbei tatsächlich um einen trivialen Isolator handelt. Die folgenden Abbildungen zeigen LEED-Messungen sowie Lichtmikroskopaufnahmen der einzelnen Proben von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_{1+x}\text{Se}_3$ mit $x=0, 0,2, 0,4$ und 1 .

Abbildung 57(a) wurde auf der BiSbSe_3 -Probe aufgenommen. Im LEED ist bei 40 eV Elektronenenergie eine dreizählige Symmetrie erkennbar. Der auf $\text{InP}(111)$ gewachsene Halbleiter zeigt im Vergleich zu auf $\text{Si}(111)$ hergestellten Materialien [Abbildung 56(a)] wesentlich schärfere Beugungsreflexe, was auf eine höhere atomare Ordnung schließen lässt. Im Lichtmikroskop ist eine überwiegend homogene Oberfläche abgebildet.

Abbildung 57(b) zeigt die $\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{1,2}\text{Se}_3$ -Probenoberfläche. Im LEED ist bei 38 eV eine scharfe sechszählige Symmetrie erkennbar. Der Unterschied zu Abbildung 57(a) fällt gering aus und könnte durch die leicht veränderten Elektronenstrahlenergie verursacht worden sein. Im Lichtmikroskop sind dunkle Punkte erkennbar, die mehrere μm groß sind, jedoch ist auch diese Oberfläche vorwiegend homogen.

Die $\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Se}_3$ -Probe ist in Abbildung 57(c) zu sehen. Im LEED ist bei 40 eV nur noch relativ schwach die sechszählige Symmetrie erkennbar. Ausgehend von jedem Beugungsreflex verläuft eine Linie. Die Probe ist unter dem LEED um 5° gekippt, um den Reflex nullter Ordnung erkennen zu können. Im Lichtmikroskop sind viele dieser mehrere μm großen dunklen Domänen zu sehen.

Sb_2Se_3 ist in Abbildung 57(d) gezeigt, die Probe verdeutlicht unter dem Lichtmikroskop fast ausschließlich den dunklen Kontrast. Im LEED ist bei 38 eV eine stark verschwommene sternförmige Struktur und fast keine Beugungsreflexe mehr erkennbar. Wahrscheinlich sind die Domänen in z -Richtung gekippt, was die sternförmig verlaufenden Linien verursacht. Mit zunehmender Anzahl der dunklen Domänen wird die Intensität der hexagonalen Beugungsreflexe schwächer.

Wahrscheinlich bildet sich auf allen Proben BiSbSe_3 aus. Das überschüssige Sb reagiert mit Se und bildet diese in z -Richtung verkippten Domänen, da im LEED-Bild von Abbildung 57(c) sowohl ein Beugungsreflex (wahrscheinlich BiSbSe_3) sowie Linien (wahrscheinlich Sb_2Se_3) zu sehen sind. Befindet sich kein Bi mehr in der Probe, wie in Abbildung 57(d), besteht die Oberfläche ausschließlich aus den Domänen und im LEED sind nur noch Linien und keine Beugungsreflexe mehr erkennbar. Eine Analyse mit ARPES war bei diesen Proben nicht möglich, da die Verkipfung der Domänen bei räumlich integrierenden Messmethoden zu einer Überlagerung der Signale führt (analog zum Sternmuster im LEED). Woher die wenigen hellen Stellen auf der Sb_2Se_3 Probe resultieren ist unklar, möglicherweise handelt es sich um das Substrat.

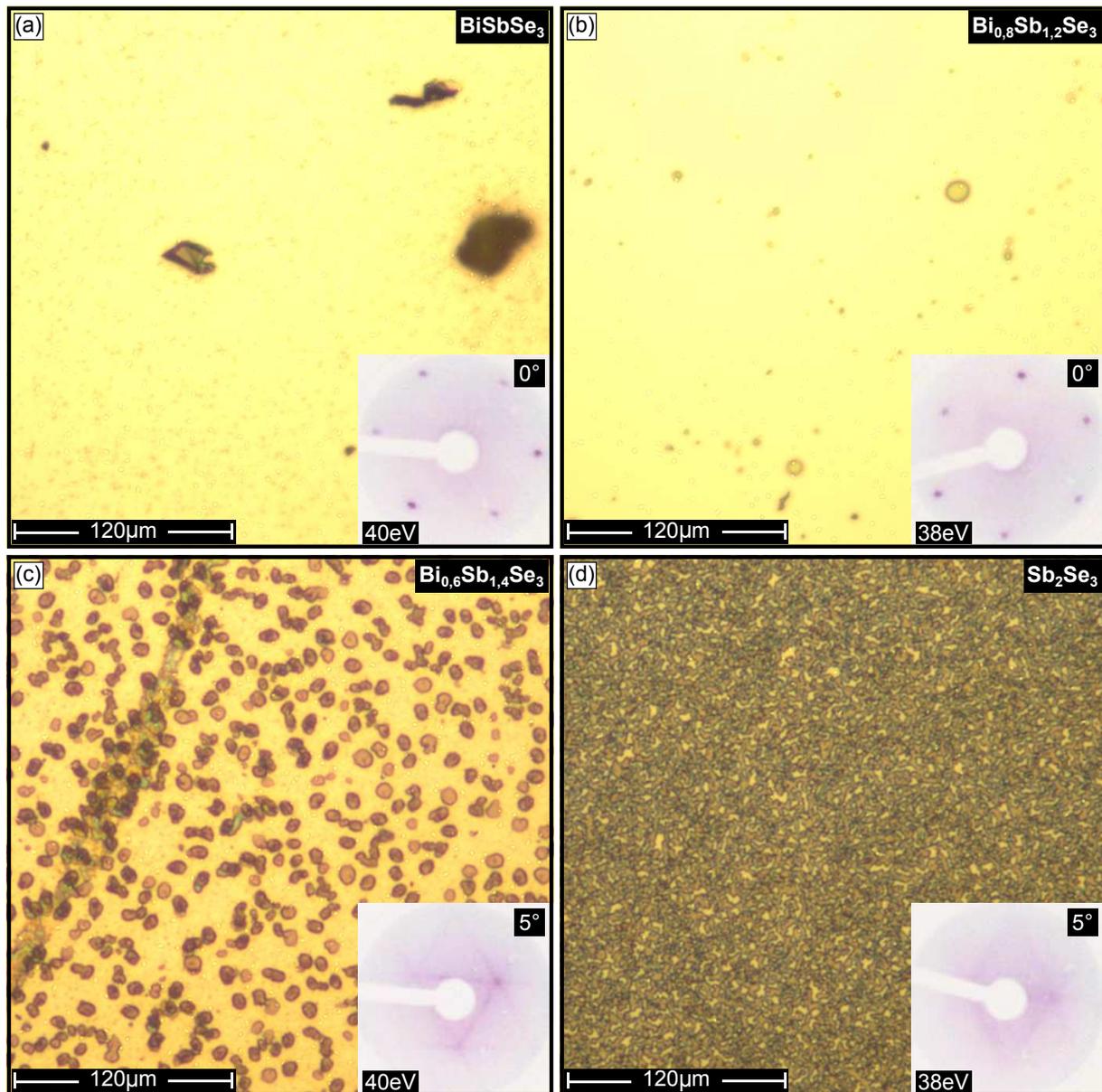


Abbildung 57: LEED-Bilder und Lichtmikroskopaufnahmen von auf InP(111) gewachsenen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_{1+x}\text{Se}_3$ -Proben ($x=0, 0,2, 0,4$ und 1). (a) BiSbSe_3 zeigt eine scharfe dreizählige Symmetrie im LEED. Unter dem Mikroskop ist eine homogene Oberfläche erkennbar (die lokalen Defekte wurden herausgesucht, um den Fokus einstellen zu können). (b) $\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{1,2}\text{Se}_3$ hat eine sechszählige Symmetrie im LEED, eventuell aufgrund der leicht veränderten Strahlenergie. Im Mikroskop sind vereinzelt kleine Punkte zu sehen. (c) $\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Se}_3$ zeigt bei einem Probenwinkel von 5° (um den Reflex nullter Ordnung abbilden zu können) im LEED ein sternförmig verlaufendes Muster um die Beugungsreflexe. Im Mikroskop sind bereits viele einzelne Domänen erkennbar. (d) Sb_2Se_3 zeigt bereits kaum noch Beugungsreflexe im LEED, nur noch ein schwaches Sternmuster. Im Mikroskop ist fast ausschließlich der dunklere Kontrast abgebildet. Wahrscheinlich bildet BiSbSe_3 eine homogene Struktur und Sb_2Se_3 in z -Richtung verkippte Domänen.

8.3 BiSbSe₃ im Vergleich mit Bi_{1,1}Sb_{0,9}Se₃

Wie in Abbildung 57 gezeigt wurde, bildet BiSbSe₃ eine homogene Oberflächenstruktur mit langreichweitiger Ordnung. Bei steigender Antimon-Konzentration wurde hingegen ein inhomogenes Wachstum festgestellt. Hierbei entsteht wahrscheinlich eine heterogene Struktur aus BiSbSe₃ und in z -Richtung verkippten Sb₂Se₃-Domänen (die nicht näher mittels ARPES analysiert werden konnten). Der Unterschied zwischen Bi_{0,8}Sb_{1,2}Se₃ und Bi_{0,6}Sb_{1,4}Se₃ war sowohl im LEED als auch im Lichtmikroskop deutlich erkennbar. Nun soll untersucht werden, wie das System auf eine steigende Bismut-Konzentration reagiert.

Abbildung 58(a) zeigt die Oberfläche einer BiSbSe₃-Probe im STM. Die 500 nm × 500 nm große Aufnahme ist bei 0,2 nA und von -0,05 V bis -1 V entstanden. Die dI/dV-Map (links) entspricht dem Bereich zwischen den zwei gestrichelten Linien. Im STM erkennt man Stufenkanten mit 1 nm Höhe, die Oberfläche zeigt ein spiralförmig verlaufendes Wachstum mit durchschnittlich zwischen einer halben und zwei Umdrehungen. In der dI/dV-Map ist erkennbar, dass die Stufenkanten nahe E_F eine hohe Zustandsdichte zeigt (schwarzer Pfeil), die etwa 10 nm breit verläuft. Diese erhöhte DOS verschwindet bei etwa -0,25 V und bereits ab -0,3 V zeigen ihrerseits die Terrassen eine höhere Intensität.

Abbildung 58(b) ist Bi_{1,1}Sb_{0,9}Se₃ auf Si(111). Die 175 nm × 175 nm STM-Aufnahme, gemessen bei 0,3 nA und von -0,05 V bis -1 V, zeigt ebenfalls ein spiralenförmiges Wachstum, jedoch mit vielen kompletten Windungen. In der dI/dV-Map ist bei keiner Spannung eine erhöhte Zustandsdichte an den Stufenkanten erkennbar. Die Stufenkanten sind ebenfalls 1 nm hoch, auch diese Einheitszelle entspricht einer Quintupellage.

Abbildung 58(c) vergleicht beide Proben im XPS. Tatsächlich sind die Stöchiometrien wie angegeben, die Intensität an Se ist in beiden Proben identisch und die Probe mit Bi_{1,1} hat eine höhere Bismut-Konzentration. Etwas weniger intuitiv erscheint die Tatsache, dass das Spektrum der Probe mit mehr Bismut zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Abbildung 58(d) und (e) zeigen die ARPES-Aufnahmen von BiSbSe₃ und Bi_{1,1}Sb_{0,9}Se₃. Die Kontraste nahe der Fermienergie wurden erhöht, um das Leitungsband besser hervorzuheben. Die Bandlücke von BiSbSe₃ ist etwas größer als die von Bi_{1,1}Sb_{0,9}Se₃, zudem zeigt nur diese Probe im dI/dV eine erhöhte Zustandsdichte an den Stufenkanten. Beim Vergleich der ARPES-Messung mit der dI/dV-Map von BiSbSe₃ wird deutlich, dass die erhöhte DOS der Stufenkante zwischen der Fermienergie und 0,2 eV Bindungsenergie liegt. Im ARPES ist hier das Leitungsband erkennbar. Ab etwa -0,3 V erscheint im dI/dV eine Intensitätszunahme der DOS auf den Terrassen. Bei dieser Energie beginnt im ARPES das Valenzband. Eine mögliche Ursache für die Beobachtung wäre die lokale Trennung von Ladungsträgern. Der im ARPES ermittelte Energiebereich vom Leitungsband wäre an den Stufenkanten lokalisiert, das Valenzband kann den Terrassen zugeordnet werden. Im Bereich der Bandlücke sind im dI/dV ebenfalls keine Zustände festzustellen.

Da hier zwischen den beiden Proben sowohl das Substrat als auch die Bismut-Konzentration verändert wurde, ist fraglich, welcher der beiden Parameter einen Effekt auf die Oberflächenstruktur hat und welcher die lokale Trennung der Zustandsdichten verursacht. In Abbildung 56(a) und (b) konnte jedoch bereits gezeigt werden, dass kleine Veränderungen der Stöchiometrie teils große Auswirkungen auf die Struktur haben können.

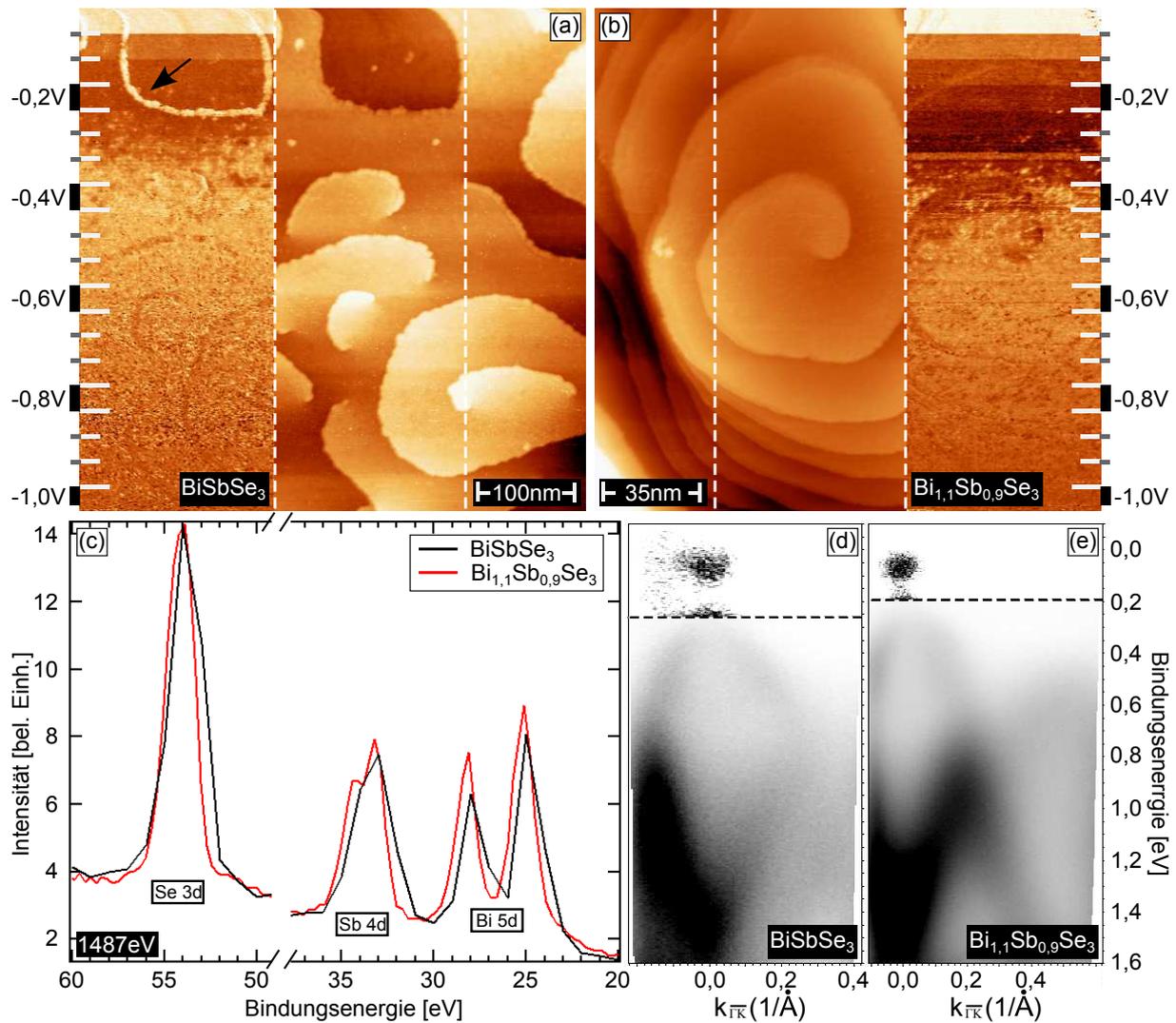


Abbildung 58: Vergleich von BiSbSe_3 und $\text{Bi}_{1,1}\text{Sb}_{0,9}\text{Se}_3$. (a) Bei der STM-Aufnahme der BiSbSe_3 -Oberfläche sind Stufenkanten von 1 nm Höhe erkennbar, was der z -Ausdehnung einer Quintupel-lage entspricht. Die dI/dV -Map zeigt eine hohe DOS an den Stufenkanten (schwarzer Pfeil) bei Tunnelspannungen nahe der Fermienergie. (b) Die Oberfläche von $\text{Bi}_{1,1}\text{Sb}_{0,9}\text{Se}_3$ wächst im Gegensatz zu (a) in geschlossenen Spiralen mit mehreren Umdrehungen. Die ebenfalls 1 nm hohen Stufenkanten zeigen in dI/dV über den kompletten Messbereich keine erhöhte DOS. (c) Im XPS ist eine vergleichbare Selen-Konzentration beider Proben erkennbar, ebenfalls stimmen Sb und Bi mit der angegebenen Stöchiometrie überein. BiSbSe_3 ist im Vergleich zu $\text{Bi}_{1,1}\text{Sb}_{0,9}\text{Se}_3$ jedoch zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. (d) Im ARPES ist auf BiSbSe_3 zwischen Leitungs- und Valenzband eine Bandlücke erkennbar, (e) $\text{Bi}_{1,1}\text{Sb}_{0,9}\text{Se}_3$ hingegen hat eine deutlich kleinere Bandlücke. Der Kontrast der ARPES-Messungen wurde nahe E_F erhöht, um das Leitungsband hervorheben zu können. Beim Vergleich der lokalen Zustandsdichten aus (a) mit der ARPES-Messung in (d) wird deutlich, dass die hohe Intensität an den Stufenkanten im Energiebereich zwischen E_F und etwa -0,2 eV der Position des Leitungsbands entspricht. Bei etwa 0,25 eV ist im ARPES die Bandlücke erkennbar, die dI/dV -Map zeigt bei dieser Energie kaum Zustände. Ab etwa -0,3 V haben die Terrassen eine höhere Intensität, im ARPES beginnt dort das Valenzband.

8.4 Vergleich von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ als Einkristall und MBE-Probe

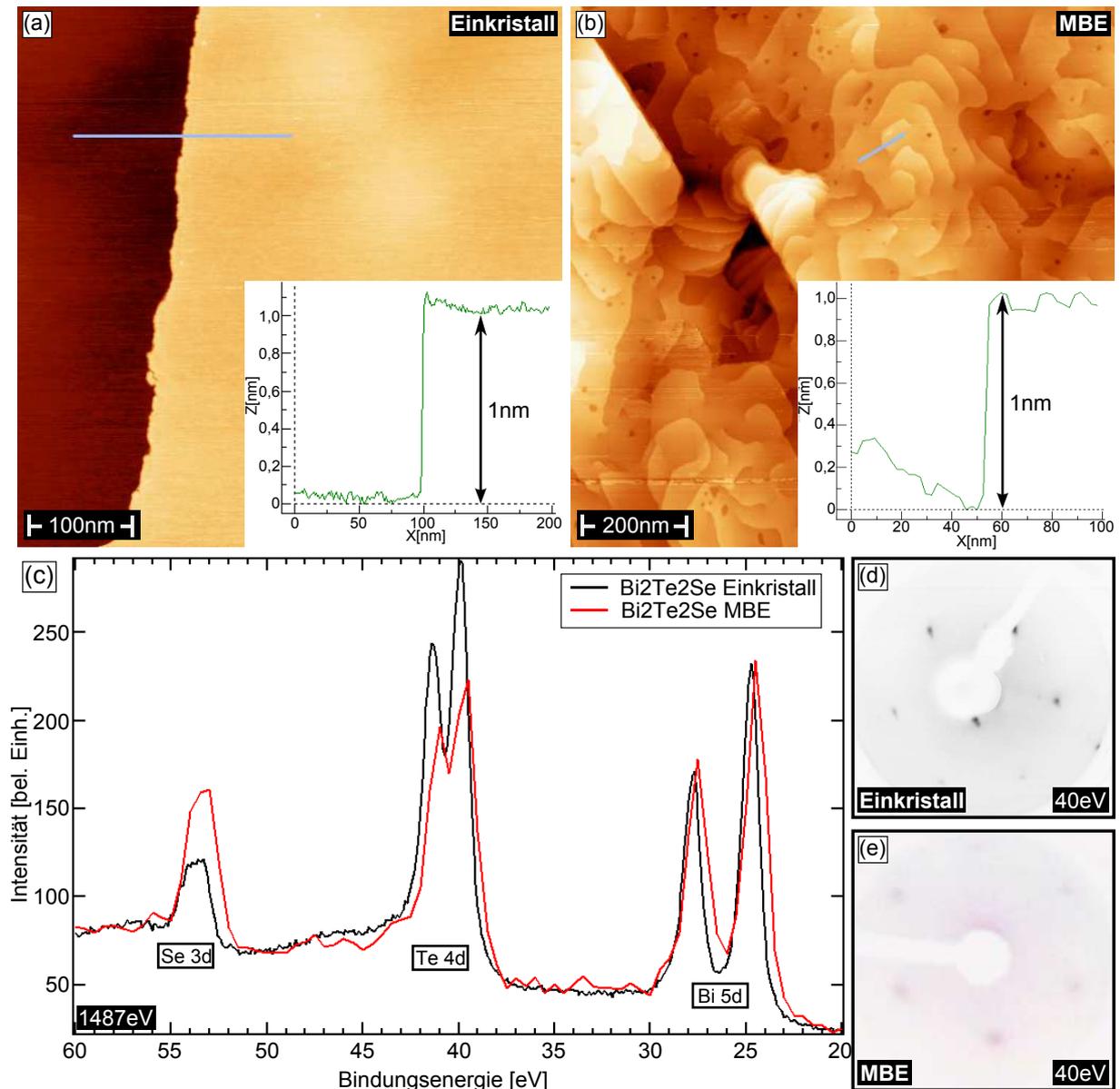


Abbildung 59: Vergleich von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ als Einkristall mit einer mittels MBE-gewachsenen Probe auf Si(111). (a) Der $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Einkristall hat nach der Präparation (Spalten) eine glatte Oberfläche und 1 nm hohe Stufenkanten. (b) Die MBE-Probe zeigt (nachdem die Se-Kappe abgeheizt wurde) viele blütenförmige Terrassen mit vergleichbarer Stufenkantenhöhe, beide Einheitszellen sind demnach ebenfalls Quintupellagen. (c) Obwohl Te durch Se ersetzt wird und beides Elemente der sechsten Hauptgruppe sind (Chalkogene), ist das Spektrum der MBE-Probe zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben – möglich wäre eine Beeinflussung durch das Substrat. Der höhere Selen-Gehalt auf der MBE-Probe stammt von der Se-Kappe, das Selen segregiert beim Abheizprozess in die Oberfläche [41]. (d) Die Einkristalle weisen für gewöhnlich eine scharfe sechszählige Symmetrie auf. (e) Die MBE-Proben auf Si(111) haben generell eine niedrigere atomare Ordnung (zu erkennen ist das an den breiten Beugungsreflexen).

Abbildung 59(a) zeigt ein $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ STM-Bild eines $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Se}$ -Einkristalls, aufgenommen bei $0,2\text{ nA}$ und $-0,2\text{ V}$. Die Oberfläche ist eben, die Stufenkantenhöhe beträgt 1 nm . Die MBE-gewachsene Probe in Abbildung 59(b) zeigt auf einem $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ STM-Ausschnitt (aufgenommen bei identischen Tunnelparametern) ebenfalls 1 nm hohe Stufenkanten, jedoch eine wesentlich rauere Oberfläche. Zu sehen sind blütenförmige Terrassen mit Löchern, ebenfalls sogenannte "Twinning Boundaries", erkennbar an der hohen Stufenkante links oben im Bild [41].

Beim Vergleich der XPS-Messung beider Proben [Abbildung 59(c)] fällt auf, dass der Einkristall weniger Selen und mehr Tellur beinhaltet. Selen ist deutlich elektronegativer als Tellur ($2,4$ zu $2,1$ [89]), weshalb die Verschiebung des Spektrums der MBE-gewachsenen Probe zu niedrigeren Bindungsenergie nicht intuitiv erscheint. Die höhere Selen-Konzentration wird durch den Abheizprozess der Se-Kappe verursacht. Ist die oberste Lage kein Selen, kann durch das Abheizen der Schutzschicht Selen in die Probe diffundieren [41]. Die LEED-Bilder der gespaltenen Einkristalle sind gewöhnlich sehr scharf, wie in Abbildung 59(d) bei 40 eV zu sehen ist. Auf $\text{Si}(111)$ aufgedampfte Proben zeigen im Gegensatz zu Proben auf $\text{InP}(111)$ breite Beugungsreflexe [siehe Abbildung 59(e)].

Da die Bi-Konzentration für beide Proben vergleichbar und nur das Verhältnis von Te zu Se verschieden ist, findet vermutlich an der Oberfläche ein Austausch von Te durch Se statt. Hierfür würde nicht nur die höhere Se-Konzentration der MBE-Probe sprechen, sondern auch das, verglichen mit dem Einkristall, deutlich breitere Se $3d$ -Signal. Möglich wäre, dass das Se auf der Oberfläche in einer anderen chemischen Umgebung vorliegt und bei der hier verwendeten Anregungsenergie ($\text{Al-k-}\alpha$ 1487 eV) eine Überlagerung der Se $3d$ -Signale der Oberfläche und der tiefer liegenden Schichten stattfindet. Fraglich bleibt, welchen strukturellen Einfluss der unterschiedliche Selen-Gehalt verursacht und wie das Substrat in die Morphologie hineinspielt. Wie in Abbildung 56(c) erkennbar ist, führt hier eine höhere Bismut-Konzentration zu einer p-Dotierung. Hierbei wurden als Trägermaterial für beide Proben $\text{InP}(111)$ verwendet. Abbildung 58(c) zeigt XPS-Messungen, bei denen die Probe mit mehr Te eine zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Diese befindet sich jedoch auf einem $\text{Si}(111)$ -Substrat.

Die unterschiedliche Oberflächenmorphologie zwischen einem gespaltenen Einkristall und einer MBE-gewachsenen Probe überraschen nicht. Viel interessanter ist die Frage, ob sich eine MBE-Probe bei ausreichender Schichtdicke einem Einkristall in Bezug auf atomare Ordnung und Stöchiometrie annähern kann. Durch die Wahl des Substrates [hier leider $\text{Si}(111)$] ist die atomare Ordnung des Kristalls niedrig, was sich jedoch bei zunehmender Schichtdicke und damit stärkerer Entkopplung vom Substrat erhöhen könnte. Durch die Se-Kappe kann jedoch die Stöchiometrie nicht mit einem Einkristall verglichen werden: Somit wird der Kristall an beiden Kontaktflächen beeinflusst, am Substrat (Kristallordnung) und an der Selenschicht (Kristallzusammensetzung).

Wie bereits vorher gezeigt wurde, können bereits geringfügige Veränderungen der Stöchiometrie und / oder Morphologie die elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters beeinflussen (siehe Abbildung 58). Die Unterschiede in der Zusammensetzung und Struktur der beiden Halbleiter fallen hier noch deutlicher aus.

8.5 Zusammenfassung: MBE-erzeugte topologische Isolatoren

Verschiedene Halbleiter (TIs) wurden sowohl auf InP(111)- als auch auf Si(111)-Wafern hergestellt. LEED-Untersuchungen zeigen, dass die Oberfläche auf InP(111) geordneter aufwächst, dementsprechend sind die Beugungsreflexe des TIs auf Si(111) breiter. Am Beispiel von BiSbSe₃ mit und ohne Chrom-Dotierung ist erkennbar, dass bereits kleine Änderungen in der Stöchiometrie zu deutlich unterschiedlichen Oberflächenstrukturen führen können. Die Abweichungen in der Stöchiometrie sind herstellungsbedingt und schwanken nicht nur zwischen verschiedenen Chargen; auch innerhalb der Wafer konnten lokal unterschiedliche chemische Zusammensetzungen gefunden werden. Es wurde im XPS kein Cr festgestellt, zudem zeigte sich, dass das Verhältnis von Bismut zu Antimon nicht exakt mit dem angegebenen Verhältnis übereinstimmt. Die Probe mit höherem Bismut-Gehalt zeigt erwartungsgemäß eine p-Dotierung. Im STM ist die BiSbSe₃-Oberfläche stäbchenförmig strukturiert. Die Stäbchen sind etwa 200 nm lang und entlang der drei Raumrichtungen der hexagonalen Si(111)-Oberfläche orientiert. Cr_{0,06}(BiSb)_{1,94}Se₃ wächst hingegen in geschlossenen Terrassen und besitzt 1 nm große Stufenkanten, entsprechend der Stufenkantenhöhe einer Quintupellage. Im LEED zeigen sich beide Oberflächen nahezu identisch.

Eine Wachstumsstudie von Bi_{1-x}Sb_{1+x}Se₃ mit $x = 0, 0,2, 0,4$ und 1 ergab, dass eine zusätzliche Antimon-Beimischung zu einem heterogenen Domänenwachstum führt. Hierbei bilden sich in z -Richtung verkippte Bereiche auf der Probe, die im LEED zu einem sternförmigen Muster führen. Während BiSbSe₃ eine hoch geordnete Struktur bildet, konnte ein Wachstum von Sb₂Se₃ nicht beobachtet werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die Oberfläche generell eine BiSbSe₃-Struktur ausbildet und die in z -Richtung verkippten Domänen aus überschüssigem Sb bestehen, das mit Se reagiert. Dafür sprechen die zunehmende Domänenbildung bei höherer Antimon-Konzentration sowie die damit einhergehende verstärkte Linienbildung im LEED.

BiSbSe₃ besitzt im STM Stufenkanten von 1 nm Höhe, was ebenfalls einer Quintupellage entspricht. Im dI/dV sind erhöhte Zustandsdichten an diesen Stufenkanten erkennbar. ARPES-Messungen ergaben, dass sich bei dieser Probe im Bereich von E_F bis etwa 0,2 eV Bindungsenergie das Leitungsband befindet und darunter – nach einer Bandlücke von 0,05 eV – das Valenzband. Vergleicht man nun ARPES und dI/dV, so befindet sich die hohe DOS der Stufenkanten in dem Bereich des Leitungsbands. Im Energiebereich des Valenzbands hingegen zeigen die Terrassen auf der Oberfläche eine hohe DOS. Ändert sich die Zusammensetzung der Probe zu Bi_{1,1}Sb_{0,9}Se₃, ist dieser Effekt bereits nicht mehr erkennbar. Es könnte sich daher um eine lokal inhomogene DOS oder einen topologischen Randkanal handeln [112], der sehr sensibel auf die Stöchiometrie der Probe reagiert.

Beim Vergleich eines Bi₂Te₂Se-Einkristalls mit der MBE-Probe ist eine deutlich unterschiedliche Oberflächenstruktur erkennbar. Zwar sind die Stufenkanten beider Proben gleich hoch und passen somit zu einer Quintupellage; jedoch ist die Oberfläche des Einkristalls nach dem Spalten eben, die MBE-Probe zeigt hingegen blütenförmige Terrassen. Im XPS sind bei beiden Proben die Bismut-Konzentrationen identisch, jedoch enthält die MBE-Probe weniger Te und mehr Se, was wahrscheinlich durch das Entfernen der Se-Schicht verursacht wird. Das XPS-Spektrum der MBE-Probe ist zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und zeigt im LEED eine geringere Ordnung.

9 Diskussion

In dieser Dissertation wurden die Zusammenhänge zwischen elektronischen und atomaren Strukturen von Halbleitern mit starker Spin-Bahn-Kopplung (SBK) untersucht. Von besonderem Interesse waren Kristallstrukturen mit gebrochener Inversionssymmetrie im Volumen, wie sie bei BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) vorzufinden sind [20, 34]. Die SBK äußert sich in diesen Systemen durch eine große Rashba-Aufspaltung sowohl der elektronischen Struktur der Oberfläche als auch der des Volumens [18, 19]. Im Gegensatz zu Bi_2Te_3 , einem Halbleiter mit vergleichbar starker SBK und ebenfalls lagenartiger Kristallstruktur, hat die SBK in BiTeX keine nichttriviale Topologie zur Folge. Dies unterscheidet die Systeme grundlegend von inversionssymmetrischen Bismutelluriden, bei denen sich kein Dipol entlang der Einheitszelle ausbildet und deren Oberflächen nach dem Spalten immer Te terminiert sind.

Sowohl die Herstellung als auch die Analyse dieser Rashba-Halbleitersysteme stellen eine Herausforderung dar. Bei der Präparation der inversionssymmetrischen Systeme entstehen zwei unterschiedliche Oberflächen, die sich nicht nur chemisch und elektronisch voneinander unterscheiden, sondern auch unterschiedlich stark von Alterungsprozessen betroffen sind. Zudem kommt es bei der Herstellung des dreikomponentigen Halbleiters aufgrund der deutlich unterschiedlichen Dampfdrücke der einzelnen Elemente und mehrerer möglicher Systeme im Phasendiagramm häufig zu Inhomogenitäten [27]. Die komplizierte Herstellung und Handhabung dieser Halbleiterkristalle sowie der Versuch, verschiedene Messmethoden an unterschiedlichen Präparationen miteinander zu vergleichen, führen in der Literatur zu verschiedenen Ansichten bezüglich der Eigenschaften dieser Systeme (siehe Kapitel 4). Daher wurde im Rahmen dieser Dissertation zur vollständigen und zuverlässigen Identifizierung der Systeme ein bis dahin einmaliger Kammervorbund geplant, gebaut und erfolgreich angewendet, der verschiedene Messmethoden im Real- und Reziprokraum an beiden Oberflächen einer *in-situ* gespaltenen Probe kombiniert (siehe Kapitel 5).

Elektronische Eigenschaften

Da es sich bei der SBK um einen Einteilchen-Effekt handelt, kann die Größe der Rashba-Aufspaltung in unterschiedlichen Systemen – etwa Oberflächen, Grenzflächen oder Volumenmaterialien – durch *ab-initio*-Rechnungen (zum Beispiel auf DFT-Basis) verlässlich vorhergesagt werden. Ein detailliertes Verständnis davon, welche strukturellen oder elektronischen Parameter die Rashba-Aufspaltung beeinflussen, ist dennoch oftmals nur ansatzweise vorhanden. Während eine hohe Kernladungszahl Z und ein symmetriebrechendes elektrisches Feld E_z [7, 9–11] notwendige Voraussetzungen für eine große Rashba-Aufspaltung sind, kann Letztere bereits durch geringe Veränderungen in strukturellen Parametern stark beeinflusst werden [13–16].

In BiTeX bestimmen maßgeblich die schweren Elemente Bi und Te, welche in allen drei Halbleitern enthalten sind, die Stärke der SBK [10]. Zudem gilt die Schichtfolge in den drei Systemen als periodisch [19], weshalb sich auch die Strukturen untereinander als vergleichbar betrachten lassen. Das symmetriebrechende Feld wird durch die kovalent-ionische Bindung von $\text{BiTe}^+ X^-$ Atomlagen verursacht, was zur Ausbildung eines Dipols

innerhalb der Einheitszelle führt [17–20, 34]. Die Experimente in dieser Arbeit zeigen, dass sich dieser Dipol entlang der Serie $X = \text{I, Br, Cl}$ erhöht, die Bindung also zunehmend polarer wird (siehe Kapitel 6.4). Dies wird zum einen durch die charakteristischen Verschiebungen der Rumpfniveaus, zum anderen durch die Abfolge der Austrittsarbeiten der drei Materialien deutlich. Bestätigt werden diese Resultate durch DFT-Berechnungen des Ladungstransfers [40]. Interessanterweise verringert sich jedoch die Rashba-Aufspaltung sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche von $X = \text{I}$ über Br zu Cl [19, 113] trotz zunehmender Polarität des Halbleiters. Daher stimmen sowohl Berechnungen als auch verschiedene experimentelle Arbeiten mit den hier vorgestellten Ergebnissen überein. Die Rashba-Aufspaltung korreliert also nicht direkt mit der Polarität der Bindung.

Ein auf der k-p-Theorie basierendes Modell sagt voraus, dass die Rashba-Aufspaltung in BiTeX näherungsweise invers mit der Volumenbandlücke skaliert [10]. Der Rashba-Parameter wird demnach im Wesentlichen durch die Kopplung des obersten Valenzbands mit dem untersten Leitungsband bestimmt; diese Kopplung nimmt mit steigender Energieseparation der beiden Bänder (der Bandlücke) ab. Die Bandlücke wird in BiTeX mit zunehmender Polarität der Bindung größer, wie DFT-Berechnungen und optische Absorptionsmessungen ergaben. [19, 34, 113]. Auch die Photoemissionsmessungen im Rahmen dieser Arbeit zeigen den gleichen Trend, wobei sich aufgrund der hohen Oberflächensensitivität der Messmethode jedoch kein direkter Rückschluss auf die Volumenbandlücke ziehen lässt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Rashba-Aufspaltung in BiTeX mit kleiner werdender Bandlücke und abnehmender Polarität der Bindung zunimmt.

Terminierungsabhängige Oberflächeneigenschaften

Wie zuvor bereits angedeutet, übt die Terminierung in BiTeX einen großen Einfluss auf verschiedene Eigenschaften der Oberfläche aus. Derartige Effekte sind in der Oberflächenphysik von allgemeinem Interesse - zum Beispiel im Zusammenhang mit katalytischen Prozessen. Sie spielen aber auch eine konkrete Rolle in anderen Materialsystemen mit starker SBK und inversionsasymmetrischer Kristallstruktur, darunter etwa in den kürzlich entdeckten Weyl-Halbleitern TaAs oder NbAs [116]. In BiTeX verändert sich durch die oberflächenterminierende Spezies Te beziehungsweise X die atomare Stapelfolge und damit die Ausrichtung des Dipols relativ zur Oberfläche. Letzteres führt bei der Te-Terminierung zu einer negativen, bei der X -Terminierung zu einer positiven Bandverbiegung auf einer Längenskala bis etwa 2 nm in den Kristall hinein [35] und somit zu einem unterschiedlichen Charakter der elektronischen Bandstruktur. In dieser Arbeit konnte zudem gezeigt werden, dass sich auch die Austrittsarbeiten je nach Terminierung um etwa 2 eV unterscheiden. Hierbei skaliert der Unterschied zwischen einer Te beziehungsweise X terminierten Oberfläche mit der Polarität der Bindung – er steigt also entlang der Abfolge I – Br – Cl (siehe Kapitel 6.4). Dies belegt, dass der Dipol der Einheitszelle einen direkten Einfluss auf die Energetik in der Nähe der Oberfläche besitzt. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Beobachtung, dass sich die Austrittsarbeiten der Te- und X -Terminierung für alle BiTeX-Halbleiter im Mittel nahe dem Wert für das unpolare Bi_2Te_3 befinden. Demnach kommt es also tatsächlich zu einer lokalen Ladungstrennung durch die Einbringung des elektronegativen Halogens in das Bismuttellurid.

Koexistierende Bandstrukturen auf BiTeI

Aufgrund der Stapelfehler und einer für die Entstehung von Banddispersionen ausreichenden Größe der Domänen herrscht auf der gemischt terminierten BiTeI(0001)-Oberfläche eine koexistierende Bandstruktur [39]. Die Domänen sind auch in z -Richtung unterschiedlich groß; allerdings zeigen die ARPES-Messungen eine scharfe Dispersion. Daher scheint tatsächlich eine Trippelage BiTeI für die Ausbildung der Bandstruktur auszureichen [24]. Obwohl durch ARPES-Messungen keine Hybridisierung der Zustände beider Terminierungen festgestellt werden konnte, handelt es sich nicht nur um eine simple Kombination zweier Oberflächen [17]. Zwischen den Domänen konnten Zustandsdichten festgestellt werden, die weder der Te- noch der I-Terminierung allein zuzuordnen sind. Es handelt sich hierbei um p-n-Übergänge [31], die die Leitfähigkeit des Halbleiters beeinflussen und zudem höchstwahrscheinlich Auswirkungen auf die Austrittsarbeit der Oberfläche haben. Da die Te und X terminierten Oberflächen durch eine Inversion entlang der z -Achse ineinander überführt werden können und auf BiTeI beide Terminierungen eine Rashba aufgespaltene Bandstruktur zeigen [39], (bei BiTeBr und BiTeCl jedoch nur die Te-Terminierungen [40]), wird die Rashba-Aufspaltung auf der Br- beziehungsweise Cl-Oberfläche wahrscheinlich durch die hohe chemische Reaktivität des Halogens beeinflusst [36]. Tatsächlich konnte durch dI/dV -Mapping gezeigt werden, dass auf den Halogenid terminierten Oberflächen ein Alterungsprozess stattfindet, der durch den Betrieb der Heliumlampe bei ARPES-Messungen noch beschleunigt wird. Restgasadsorptionen führen auf den X-Terminierungen ebenfalls zu einer Verschiebung der Banddispersionen zu höheren Bindungsenergien [39], die Alterung verursacht eine p-Dotierung der Bandstruktur.

Strukturelle Eigenschaften

Es zeigt sich, dass reale Oberflächen von BiTeX aufgrund von Defekten unterschiedlich stark von einer idealen (0001)-Oberfläche abweichen. Die eingehende Untersuchung dieser Defekte sowie der strukturellen Oberflächeneigenschaften im Allgemeinen war daher elementar für das Verständnis der elektronischen Eigenschaften. Durch die im Rahmen dieser Arbeit erstmals entstandenen Realraumaufnahmen der drei Halbleiter konnten theoretische Vorhersagen bestätigt und darüber hinaus auch generelle Einflüsse auf die Kristallstruktur durch das jeweilige Halogen festgestellt werden. BiTeI bildet seine gemischte Oberfläche aus Te- und I-Domänen vermutlich aufgrund der hohen chemischen Ähnlichkeit der beiden Elemente ($Z = 52$ beziehungsweise $Z = 53$). Diese Vermutung wird auch durch das Verhältnis von Te-Substitutionen in I und I-Substitutionen in Te von $\approx 1:1$ gestützt. Die Koexistenz der jeweiligen Terminierungen lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Zustandsdichten beider Elemente auf der sonst atomar glatten Oberfläche im AFM nicht beobachten [84]. Da die Energiebarriere zur Vermeidung solcher Volumendefekte mit 1 meV gegenüber BiTeBr (46 meV) und BiTeCl (60 meV) vergleichsweise gering ausfällt [107], handelt es sich bei der Mischterminierung wahrscheinlich um die energetisch günstigste Wachstumsvariante von BiTeI. Vermutlich reicht die Energiebarriere von 1 meV bei BiTeI gerade aus, um Te und I nicht komplett durchmischtes wachsen zu lassen, sondern eine Bildung der hier beobachteten Domänen zu ermöglichen. Bei verschiedenen Chargen wurden unterschiedlich große Domänen beobachtet, möglicherweise hervorgerufen durch

minimale Variationen der Wachstumsparameter. Auch wenn BiTeBr in einer lagenweisen Struktur wächst, lässt sich jedoch nach dem Spalten eine makroskopisch unebene Oberfläche feststellen, deren Ursprung möglicherweise in den hier beobachteten mikroskopischen Kristallverwerfungen liegt. Obwohl diese Defekte immer gemeinsam auftreten und nur bei BiTeBr diagnostiziert werden konnten - was darauf hindeutet, dass es sich vermutlich um eine durch das Br verursachte strukturelle Störung handelt - weist der Halbleiter die niedrigste Defektdichte der BiTeX-Familie auf. XRD-Messungen zufolge ist die BiTeCl-Einheitszelle im Vergleich zu denen von BiTeI und BiTeBr doppelt so hoch [20], was auch durch STM-Messungen bestätigt werden konnte. Zwar wurden weder Domänenbildungen noch Verwerfungen festgestellt, jedoch besitzt BiTeCl die höchste atomare Defektdichte der BiTeX-Systeme. Vereinzelt wurden Stufenkanten mit identischer Terminierung und halber Höhe beobachtet – übereinstimmend mit XRD-Messungen und dem theoretisch vorhergesagten Aufbau der Einheitszelle [20, 34].

Bei allen drei Halbleitern befinden sich die meisten Defekte in den Halogenid-Lagen, die Te-Lagen sind im Mittel deutlich defektärmer, die Bi-Lagen nahezu defektfrei. Eine defektarme Te- und nahezu defektfreie Bi-Lage ist auch bei Bi₂Te₃ festzustellen [110]. Sind maßgeblich Te und Bi an der Ausbildung der Banddispersion beteiligt [10], könnte dies die gute Qualität der ARPES-Messungen von BiTeCl(0001) [36] trotz hoher Defektkonzentration erklären. Im ARPES wäre demnach bei der Te-Terminierung eine Struktur mit wenigen Defekten vorhanden; bei der Cl-Terminierung läge jedoch eine äußerst defektreiche Oberfläche vor. Die hier analysierten Systeme zeigten eine Abnahme der Defektkonzentration der atomaren Lagen mit steigender Ordnungszahl (Z) der Elemente. Im Vakuum – also unter Wachstumsbedingungen – steigen die Dampfdrücke entlang der Reihe $X - \text{Te} - \text{Bi}$ [117]. Hängt die Defektdichte von der Flüchtigkeit der Elemente ab, sollte sich dieses Verhalten ebenfalls bei anderen Systemen beobachten lassen.

Van-der-Waals-Lücke

Auf Bi₂Te₃ sind Defekte im STM nachweisbar, die sich unterhalb der ersten Einheitszelle (Quintupelage) befinden [118]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass die Abbildung der Defekte bei BiTeI und BiTeBr auf die ersten drei Lagen begrenzt ist [39, 40], was auf eine größere Van-der-Waals-Lücke (VdW-Lücke) zwischen den Einheitszellen (Tripelage) hindeutet. Wenn bei BiTeX bereits eine Tripelage zur Bildung der Oberflächenzustände ausreicht [24], sollte die Größe der VdW-Lücke hier im Vergleich zu Bi₂Te₃ eine geringere Auswirkung auf die elektronische Struktur haben [49]. Unterschiedlich große VdW-Lücken könnten jedoch die Oberflächen- und Volumenbandstrukturen in den BiTeX-Halbleitern unterschiedlich stark voneinander entkoppeln. Aufgrund der doppelt so hohen Einheitszelle von BiTeCl wird hier die VdW-Lücke nach der sechsten Lage erwartet [20, 34]; dies konnte jedoch aufgrund der hohen Defektdichte nicht nachgewiesen werden. Durch den unterschiedlich stark ausgeprägten Dipol sollten auch die VdW-Lücken der jeweiligen Rashba-Halbleiter verschieden groß ausfallen. Tatsächlich lässt sich anhand von XRD-Messungen [20] durch einen Abgleich der Höhe der Einheitszelle mit der Abfolge der kovalent-ionisch gebundenen Lagen (Bi-Te und Bi-X) eine kleiner werdende VdW-Lücke mit zunehmender Elektronegativität des Halogens beobachten.

BiTeI → BiTeBr → BiTeCl

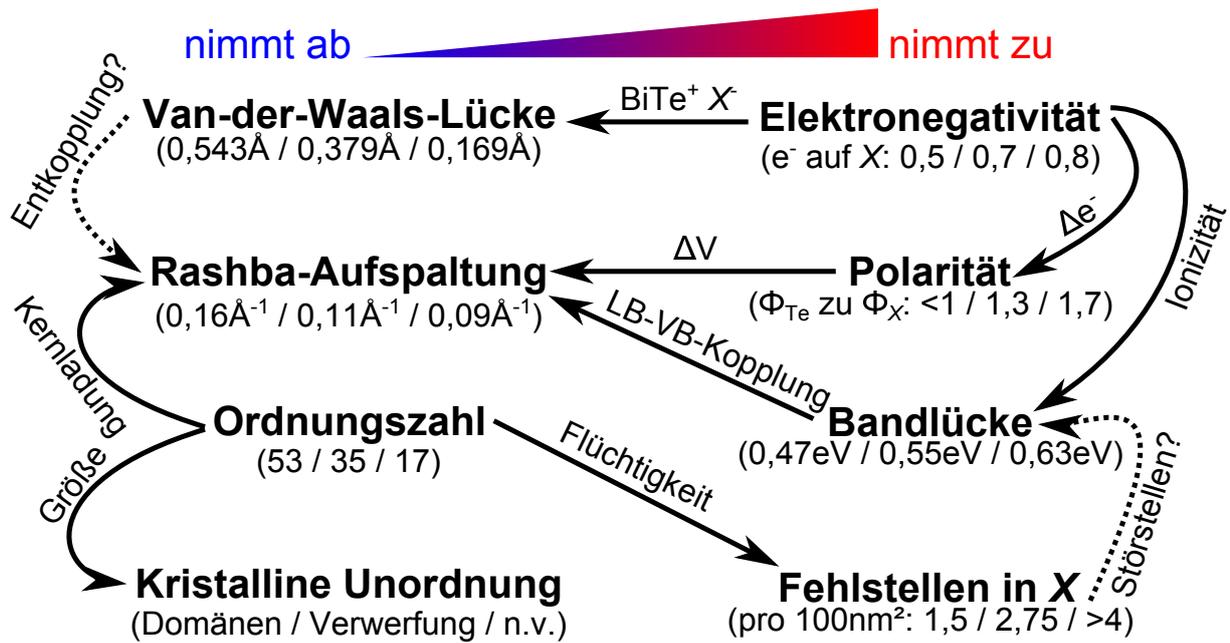


Abbildung 60: Vergleich der Trends innerhalb der BiTeX ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) Halbleiter. Die Rashba-Aufspaltung hängt in erster Linie von der Kernladung der Elemente im System sowie dem Potenzialgradienten ab [7, 10]. Die Masse nimmt von BiTeI über BiTeBr zu BiTeCl ab [89], die Elektronegativität (und somit die Polarität des Halbleiters nehmen) hingegen zu. In BiTeX ist jedoch zusätzlich die Größe der Bandlücke an der Rashba-Aufspaltung beteiligt [10]. Eine größere Volumenbandlücke hat eine kleinere Rashba-Aufspaltung zur Folge. Über die Elektronegativität der verschiedenen Halogene lässt sich die Ladungsverteilung in BiTe^+ und X^- steuern, was sich wiederum auf die Van-der-Waals-Lücke auswirkt [20]. Die atomare Ordnung der drei Systeme hängt von der Größe und der Flüchtigkeit des Halogens ab; je ähnlicher sich Te und X sind, desto makroskopischer fällt die kristalline Unordnung aus. Bezeichnend sind zum Beispiel die Domänenbildung in BiTeI sowie die gegenseitige Substitution der nahezu gleich großen Elemente Te und I. Bei abnehmender Atommasse und – damit verbunden – zunehmender Flüchtigkeit des Halogens treten hingegen vermehrt Fehlstellen auf. Bi und Te sind für die Banddispersion verantwortlich [10], X dagegen für die Symmetriebrechung und den Dipol. Da sich die Kristallfehler hauptsächlich auf die Halogenid-Terminierung beschränken, sind die Bänder bei allen drei Halbleitern scharf abgebildet.

Abbildung 60 zeigt einen Überblick über die festgestellten Trends sowie die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Aspekte. So nimmt die Größe der Rashba-Aufspaltung von BiTeI über BiTeBr zu BiTeCl ab, während die Polarität von BiTeI über BiTeBr zu BiTeCl hingegen wächst. Darüber hinaus ist die Größe der Rashba-Aufspaltung beispielsweise mit der Ordnungszahl über die Kernladung der im System verwendeten Elemente verknüpft, während die Polarität über den Potenzialgradienten sowie die Bandlücke über die Leitungsband-Valenzband-Kopplung die Rashba-Aufspaltung beeinflussen. Noch ist unter anderem unklar, wie sich die Größe der Van-der-Waals-Lücke auf die Rashba-Aufspaltung auswirkt, da Erstere eine unterschiedlich starke Entkopplung der Trippellagen untereinander bedingt.

Topologische Aspekte

Eine starke SBK ist nicht nur die Ursache des Rashba-Effekts, sondern auch Voraussetzung für die Entstehung topologisch nichttrivialer Dispersionen [8, 105]. Ein Vergleich der Materialien Bi_2Te_3 und BiTeX zeigt jedoch; obwohl die beteiligten Elemente eine vergleichbar starke atomare SBK aufweisen sowie in ähnlicher lagenartiger Struktur vorhanden sind, liegt im ersten Fall eine nichttriviale sowie im zweiten Fall eine triviale Volumenbandstruktur vor [siehe Abbildung 61(a)]. In dieser Arbeit konnte auf Grundlage systematischer Untersuchungen gezeigt werden, dass es sich bei BiTeCl - entgegen früherer Studien - um keinen topologischen Isolator handelt. Wahrscheinlicher ist vielmehr die Bildung halogenidhaltiger inversionssymmetrischer Phasen mit topologisch nichttrivialer Bandstruktur durch inhomogenes Probenwachstum, wie sie hier bei BiTeI festgestellt werden konnten (siehe Kapitel 6.5). Tatsächlich ließ sich durch die hier entwickelte erweiterte Defektanalyse [40] die Struktur des vermeintlichen inversionssymmetrischen TIs BiTeCl [37, 38] als p-dotierte Bi_2Te_3 -Phase [110] identifizieren. Neben der atomaren SBK spielt demnach auch die geometrische Struktur eine grundlegende Rolle für die Entstehung topologischer Bandstrukturen. Die Einheitszellen sind nochmals in Abbildung 61(b) dargestellt. Lediglich bei einer inversionssymmetrischen Einheitszelle führt der lokale Ladungsübergang (vertikale Pfeile) zur Ausbildung eines Dipols. Dies belegen eindrucksvoll kürzlich veröffentlichte Rechnungen für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}_2$, wonach eine hypothetische Kristallstruktur aus BiTeI -Einheitszellen mit jeweils alternierender Stapelfolge eine topologisch nichttriviale Bandstruktur ausbildet [114].

Derartige Vorhersagen decken sich grundsätzlich mit den hier durchgeführten Experimenten, wobei eine Oberflächenmodifikation durch Vakuumheizen die Struktur und elementare Zusammensetzung von BiTeI verändert und zu topologischen Oberflächenzuständen führt (siehe Kapitel 7). Vermutlich geht die Rashba-Aufspaltung der Bandstruktur durch die Sublimation von I und die damit verbundene Aufhebung der Inversionssymmetrie verloren. Die Schichtfolge der Oberfläche nach dem Vakuumheizen konnte nicht vollständig geklärt werden; jedoch handelt es sich trotz der festgestellten Quintupellage nicht um Bi_2Te_3 , sondern um eine iodhaltige Struktur, was sich mittels XPS und ARPES bestätigen ließ. Ein Vergleich mit DFT-Berechnungen legt nahe, dass es sich bei der neuen Einheitszelle um $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ handelt, das eine topologisch nichttriviale Bandstruktur ausbildet [siehe Abbildung 61(c)] [107]. Die Umstrukturierung findet vermutlich in zwei Schritten statt: Zunächst sublimiert Iod von der Oberfläche, sodass die Schichtfolge $\text{Te-Bi-I} - \text{Te-Bi-I} - \text{Te-Bi}$ vorliegt. Anschließend tauschen die oberen beiden Lagen ihre Position, was zur Bildung der Schichtfolge $\text{Te-Bi-I} - \text{Te-Bi-I-Bi-Te}$ führt. Hierbei beträgt der Energiegewinn laut DFT-Berechnung etwa 280 meV [107]. Bei der Kombination von Rashba-Systemen und TIs werden durch die Hybridisierung der Bandstrukturen neue elektronische Zustände erwartet [23, 24] [siehe Abbildung 61(a)]. Die durch ARPES bestimmte Bandstruktur ist der von $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ ähnlich. Ebenso zu beobachten war eine dementsprechend ansteigende Separation zweier Bänder mit zunehmender Lagendicke [49]. Der geringe chemische Unterschied zwischen Te und I – vor allem im Hinblick auf die Elektronegativität – lässt in der Tat vermuten, dass die Bandstrukturen von Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ einander ähnlicher sind als Bi_2Te_3 zu BiTeI .

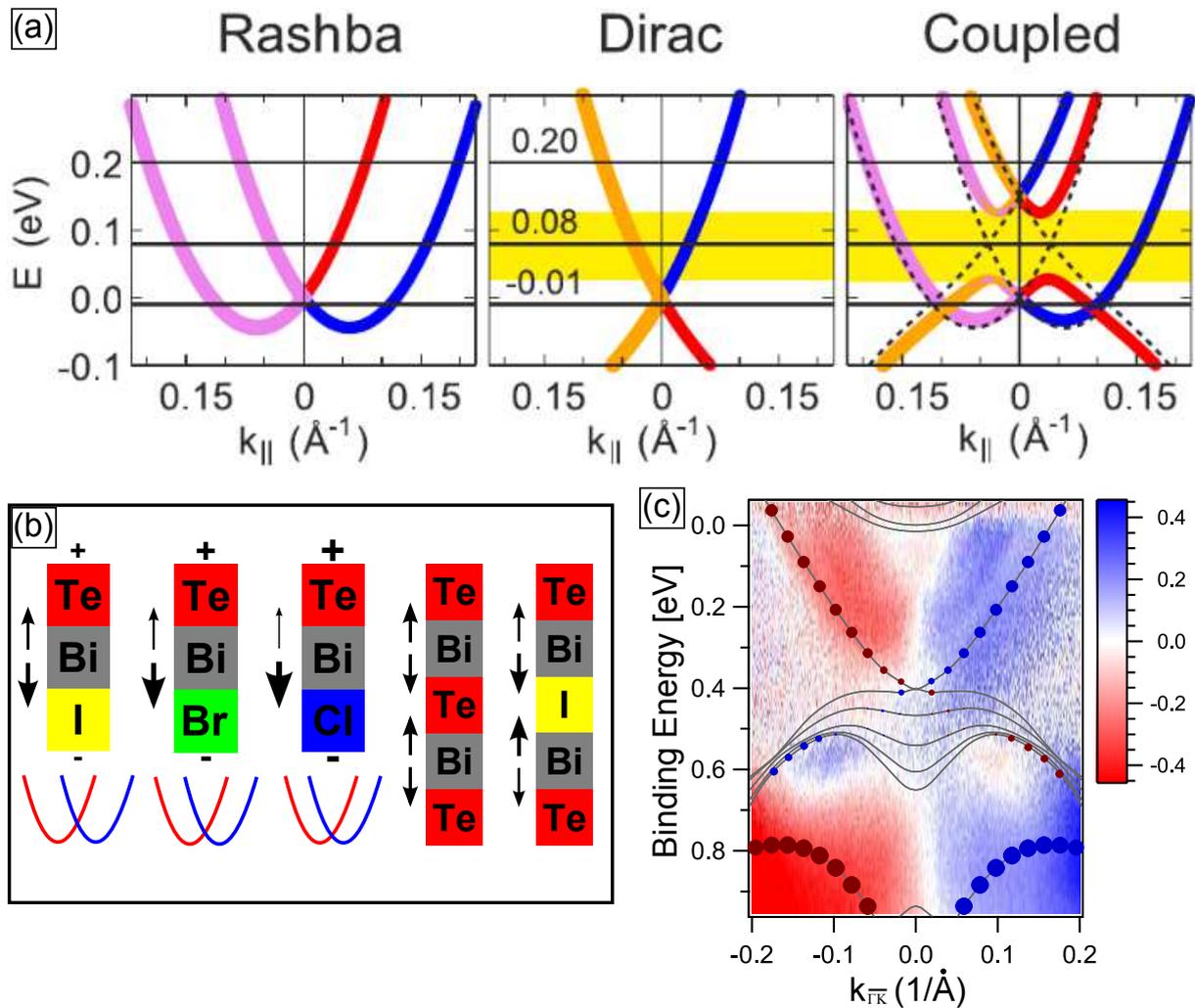


Abbildung 61: Hybridsysteme aus Rashba-Halbleitern und topologischen Isolatoren. a) DFT-Berechnung einer idealen Bandstruktur von BiTeI (Te terminiert) und dem topologischen Isolator Bi_2Te_3 . Bei der Kombination beider Systeme wird eine Hybridisierung der Zustände erwartet. Im hier gezeigten Beispiel befindet sich eine Trippellage BiTeI auf dem TI. Rot und blau entsprechen der Spinpolarisation des jeweiligen Systems, im Dirac-Rashba-Hybrid ist der Anteil des Rashba-Halbleiters violett und der des TIs orange gekennzeichnet (adaptiert aus Ref.[24]). b) Der Ladungstransfer in BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) hängt von der Elektronegativität des Halogens ab. Dadurch unterscheidet sich die Ladung in Bi, Te und X in allen drei Halbleitern (dargestellt durch die vertikalen Pfeile), was sich neben der Größe der Rashba-Aufspaltung auch auf die Stärke und Ausrichtung des Dipols (+ und -) sowie die Van-der-Waals-Lücke auswirkt. Durch unterschiedlich große VdW-Lücken können die Banddispersionen der Rashba-Halbleiter und TIs unterschiedlich stark miteinander koppeln. Zwar sind sowohl Bi_2Te_3 als auch $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ inversionssymmetrisch und dadurch unpolar, jedoch variiert die Ladungsverteilung innerhalb der beiden Einheitszellen. Die Kombination verschiedener Rashba-Halbleiter und TIs lässt eine Vielzahl unterschiedlicher Dirac-Rashba-Hybride vermuten. c) Eine DFT-Berechnung für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ von Sergey Eremeev auf einer spinpolarisierten ARPES-Messung der geheizten BiTeI -Phase (analog zu Abbildung 54) von Oleg Terechenko [107]. Im Grenzbereich, wo sich $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ und BiTeI treffen, könnte ein solcher Dirac-Rashba-Zustand vorhanden sein.

Klärung offener Fragen der Literatur

Das in Kapitel 4 vorgestellte Rashba-Halbleitersystem BiTeX ($X = \text{I, Br, Cl}$) erfolgte auf Basis einschlägiger Literatur. Viele der dort verwendeten Daten zeigen verschiedene Ergebnisse für identische Systeme, was die eindeutige Identifikation der jeweiligen Eigenschaften erschwert. So wurde zum Beispiel für BiTeI ein geordnetes lagenweises Wachstum vorhergesagt [17, 20, 21, 34], jedoch ebenso eine Koexistenz der Banddispersionen zweier gegenüberliegender Oberflächen beobachtet [30–32]. Bei BiTeBr findet entweder eine Durchmischung von Te und Br [20, 34], ein geordnetes, lagenweises Wachstum [19, 81] oder eine Segregation von Bi in Te bei der Präparation der Te terminierten Oberfläche statt [21]. Noch deutlicher auseinander gehen die Ansichten bei BiTeCl [20, 34], wobei es sich um keinen Rashba-Halbleiter [19, 21], sondern um einen inversionsasymmetrischen topologischen Isolator handeln soll [37, 38].

Durch die *in-situ* Spaltung der Halbleiter und die anschließende Messung beider korrespondierender Oberflächen mit verschiedenen Real- und Reziprokraummethoden konnten die Eigenschaften aller drei Systeme zuverlässig identifiziert und somit untereinander verglichen werden [39, 40]. Dies erlaubte erstmals die Beobachtung des Halogeneinflusses auf die Bismuttelluride. Die auf XRD-Messungen und DFT-Berechnungen basierende Struktur der Einheitszellen aus Abbildung 4 konnte durch STM analysiert werden. Demnach wächst BiTeI nur innerhalb von etwa 100 nm großen Domänen in geordneten Lagen, BiTeBr und BiTeCl sind hingegen makroskopisch geordnet. Die in Abbildung 5 beobachtete makroskopische Terminierung von BiTeI stellt hierbei die Ausnahme dar. Die gleichzeitige Präsenz beider Bandstrukturen ist nicht auf eine simple Kombination beider Oberflächen zurückzuführen, wie der Vergleich von ARPES-Messungen und dI/dV -Mapping ergab. Zwar findet keine Hybridisierung der Bandstrukturen statt, jedoch beeinflussen p-n-Übergänge an den Domänengrenzen die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters. Der Ursprung der gemischt terminierten Oberfläche aus Abbildung 6 wurde ebenfalls identifiziert, die Koexistenz kommt durch ein Domänenwachstum mit anschließender Rotation um 180° in z -Richtung zustande. Gängige Präparationsmethoden führen zu keinen vergleichbaren Ergebnissen (Abbildung 7). In dieser Dissertation konnten die Effekte des Halogens auf den Kristall bezüglich Ladungsübergang, Bandverbiegung und Ausbildung eines Dipols eindeutig einem chemischen Trend zugeordnet werden (siehe Kapitel 6.4). Hierbei zeigte sich auch, dass Parameter wie die Rashba-Aufspaltung sowie die Bandlücke - in Widerspruch zu Abbildung 8 - diesem chemischen Trend folgen (ebenfalls Kapitel 6.4, im Widerspruch zu Abbildung 8). Die topologisch nichttriviale Bandstruktur von BiTeCl in Abbildung 9 ist kein Resultat eines inversionsasymmetrischen Halbleiters, sondern wird durch Wachstumsinhomogenitäten im Kristall verursacht (siehe Kapitel 6.5). Inversionssymmetrische halogenhaltige Kristallphasen konnten auch durch Vakuumheizen in BiTeI hergestellt werden (siehe Kapitel 7), wobei sich ein topologisch nichttriviale Oberflächenzustand ausbildet. Durch eine Weiterentwicklung bestehender Defektanalysen (siehe Kapitel 5.3) ließen sich die drei verschiedenen Oberflächen von BiTeCl aus Abbildung 10 zuordnen. Demnach sind beim Wachstum dieser Probe drei verschiedene Phasen entstanden: BiTeCl , Bi_2Te_2 und eine inhomogene Mischphase analog zu Kapitel 6.5.

Reaktion von BiTeX auf Alkalimetallbedampfung

Zur weiteren Analyse der Oberflächeneigenschaften wurden Experimente durchgeführt, um den Einfluss der Terminierung auf das Adsorptionsverhalten zu studieren. Wahrscheinlich führen eine Diffusionslänge auf BiTeI(0001), die größer ist als die Domänen, sowie unterschiedliche Energiegewinne auf Te und I zur selektiven Cs-Akkumulation auf den I-Terminierungen [39] und verhindern damit eine Cs-Bedampfung der Te-Oberfläche. Auf den makroskopisch homogenen Terminierungen von BiTeBr(0001) und BiTeCl(0001) konnte durch Cs-Bedampfung für die X-Terminierungen – analog zur I-Terminierung von BiTeI(0001) – eine Verschiebung der Zustände zu höheren Bindungsenergien festgestellt werden [40]. Dagegen führt Cs auf den Te-Terminierungen zu einer Verschiebung der Bandstruktur zu niedrigeren Bindungsenergien. Die Ursache hierfür liegt womöglich im kovalent-ionischen Bindungscharakter der Einheitszelle sowie der unterschiedlichen Bindung des Alkalimetalls auf der jeweiligen Oberfläche. Möglicherweise bindet Cs auf X ionisch, auf Te hingegen kovalent, wobei es seinerseits einen Dipol auf der Oberfläche induziert. Die Bildung von Cs-Clustern auf den Te-Terminierungen spricht für eine stärker ausgeprägtere Mobilität des Alkalimetalls, was durch eine größere Diffusionslänge sowie einen niedrigeren Energiegewinn bedingt sein kann. Aktuell ist kein weiteres Experiment bekannt, bei dem durch die Alkalimetallbedampfung einer Halbleiteroberfläche eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien beobachtet werden konnte.

MBE-Probenwachstum

Gezielte Veränderungen der atomaren Struktur sowie der elementaren Zusammensetzung lassen sich nutzen, um die Effekte einer starken SBK - darunter die Rashba-Aufspaltung und eine modifizierte Topologie - experimentell zu untersuchen. Eine hierfür besonders geeignete Methode ist die Molekularstrahlepitaxie zur Präparation dünner Schichten. In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Schichtsysteme topologischer Isolatoren auf BiSe-Basis untersucht (siehe Kapitel 8). Die Analyse verschiedener mittels MBE-erzeugter Proben ergab Abhängigkeiten der strukturellen Eigenschaften von der Stöchiometrie. Bereits geringe stöchiometrische Änderungen können zu einer unterschiedlichen Morphologie, einer Dotierung der elektronischen Struktur oder zur Bildung getrennter Phasen führen. Bei BiSbSe₃ war sogar eine lokal inhomogen verteilte Zustandsdichte im Bindungsenergiebereich des topologischen Oberflächenzustands zu beobachten. Eine Probe mit einem 10% höheren Bi-Gehalt zeigt hingegen eine andere Morphologie sowie eine homogene Verteilung der Zustandsdichten über die gesamte Oberfläche. Die Reproduzierbarkeit der Oberflächen stellt derzeit eine Herausforderung bei der Herstellung hochgeordneter Filme dar [115]. Durch die Kombination verschiedener Messmethoden an einer Oberfläche konnte gezeigt werden, dass bei MBE bereits beim Wachstum eines Halbleiters geringfügig unterschiedliche Stöchiometrien auf einer Oberfläche stattfinden können, die wiederum Einfluss auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Probe haben. Die ursprüngliche Idee, einen inversionsasymmetrischen Rashba-Halbleiter durch MBE-Wachstum mit einem inversionsymmetrischen topologischen Isolator zu kombinieren, muss daher vorerst verworfen werden. Das Vakuumheizen halogenidhaltiger Proben stellt eine vielversprechende Alternative dar (siehe Kapitel 7).

Ausblick

Einige der hier durchgeführten Experimente liefern die Grundlagen für ein weiteres Vorgehen zur Beantwortung physikalischer Fragestellungen. Die inversionssymmetrische Oberfläche mit der topologisch nichttrivialen Banddispersion, die nach dem Vakuumheizen von BiTeI(0001) entdeckt wurde, zeigt Beeinflussungen durch die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, darunter etwa ein inselartiges Wachstum mit Iod-Ablagerungen in den Vertiefungen bei BiTeI. Unklar ist, inwiefern diese gemischt terminierte Oberfläche die Bandstruktur des TI beeinflusst, da im Fall von BiTeI ja bereits vor dem Heizen eine Kombination zweier Banddispersionen vorliegt.

Lagenartig gewachsenes BiTeBr oder BiTeCl könnte nach dem Vakuumheizen eine Oberfläche mit höherer Qualität liefern. Zudem wären die Banddispersionen für Te beziehungsweise X-Terminierungen vermutlich unterschiedlich, da durch die Rotation des Ausgangsmaterials sowohl die Stapelfolge als auch der Dipol verschieden sind. Aufgrund der unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen von I, Br und Cl [27–29] könnten durch das Vakuumheizen der Halbleiter verschiedene Phasen entstehen. Vermutlich würden sich - je nach BiTeX-Halbleiter und vorliegender Oberflächenterminierung - sowohl Schichtdicke als auch Stöchiometrie verändern.

Auf der gemischt terminierten BiTeI(0001)-Oberfläche findet eine selektive Adsorbatsammlung auf den I-Domänen statt, da beide Oberflächen chemisch nicht äquivalent sind. Durch Cs-Deposition auf BiTeBr und BiTeCl konnte gezeigt werden, dass Elemente auf den unterschiedlichen Terminierungen verschiedene Bindungen eingehen. Die Te beziehungsweise X terminierten Oberflächen stellen aufgrund ihres unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens sowie ihrer unterschiedlichen Dipole interessante Substrate für weitere Experimente dar. Bei Bismut-Bilagen lassen sich topologische Randkanäle beobachten [121]. Das Aufbringen einer Mono- oder Bilage Bi könnte – je nach Bindung an die vorliegende Oberflächenterminierung und Orientierung des Dipols – neue interessante physikalische Aspekte aufzeigen. Denkbar wäre - analog zur Kombination von Rashba-Systemen und topologischen Isolatoren [23, 24] – eine Interaktion oder Hybridisierung der Bandstrukturen des Rashba-Halbleiters und der Bi-Lage – ebenso wie eine Beeinflussung der Bandstruktur des Bi durch das vorgegebene Potenzial (Dipol) der Einheitszelle des jeweiligen BiTeX-Substrats [122].

Aufgrund der niedrigen Defektdichte von BiTeBr könnten an dem System Quasiteilcheninterferenzmessungen durchgeführt und mit vorhandenen ARPES-Messungen verglichen werden. Dabei wäre zum Beispiel für die Halogenid-Terminierung keine beschleunigte Alterung durch eine Lichtquelle zu erwarten, wie sie hier festgestellt wurde. Eventuell ließe sich dadurch die Frage klären, ob Zustände auf den X-Terminierungen von BiTeBr und BiTeCl gegenüber BiTeI generell keine Rashba-Aufspaltung zeigen oder ob dieser durch die hohe chemische Reaktivität verloren geht [36]. Gegebenenfalls könnte - neben Streuprozessen zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen – näher untersucht werden, wie sich die im Vergleich zu Bi₂Te₃ größere VdW-Lücke auf diese Streuprozesse auswirkt. Durch die Aufbringung magnetischer Störatome wäre eine Beobachtung der lokalen Veränderung der Bandstruktur analog zu Ref. [102] möglich. Adsorbate könnten durch Vakuumheizen in den Kristall eingebracht werden und als Dotieratome fungieren.

Ausblick Kammerverbund

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Kombination der komplementären Messmethoden STM und PES an einer Oberfläche könnte sich bei weiteren physikalischen Fragestellungen in ähnlich komplexen Materialsystemen als vielversprechend erweisen.

Beim topologischen Kondo-Isolator SmB_6 zeigen DFT-Berechnungen, dass sich metallische Oberflächenzustände im Bereich der Volumenbänder ausbilden, die eine topologisch nichttriviale Bandstruktur zur Folge haben [119]. Hierbei handelt es sich zwar um ein System mit inversionssymmetrischer Einheitszelle, jedoch können analog zu $\text{BiTeI}(0001)$ nach der Präparation unterschiedlich terminierte Bereiche (Sm und B) auf der Oberfläche vorliegen. Durch die Kombination von dI/dV -Mapping und ARPES wäre sowohl eine Identifikation dieser Terminierungen auf lokaler Ebene wie auch deren Zuordnung zur jeweiligen Bandstruktur möglich (analog zu Abbildung 26).

Bei TaAs handelt es sich um ein inversionsasymmetrisches Weyl-Halbmethall [116]. Die Probe spaltet, analog zu $\text{BiTeBr}(0001)$ und $\text{BiTeCl}(0001)$, in homogenen Oberflächen (Ta und As) [120] und böte damit optimale Voraussetzungen für das *in-situ* Probenspalten inklusive einer anschließenden Analyse beider korrespondierender Hälften (wie gezeigt in Abbildung 19). Anschließend könnten die Bandstrukturen den Oberflächenterminierungen zugeordnet werden (analog zu Abbildung 32 und 37). Untersuchungen der Schichtabfolge, der Ladungsübergänge und der Austrittsarbeiten würden wiederum wertvolle Informationen auf einen möglichen Dipol der Einheitszelle liefern (analog zu Abbildung 31 und 36).

Bei dem System $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ waren sogenannte eindimensionale Randkanäle zu beobachten [112]. Hierbei führte bereits die Kombination von STM und PES zur Identifizierung dieser Randkanäle, jedoch an unterschiedlichen Präparationen. Da sich, wie die hier durchgeführten Messungen an MBE-Proben zeigen, die Morphologie der Oberfläche je nach Lagendicke und Zusammensetzung verändert [115], wäre eine Gegenüberstellung der globalen und lokalen Ladungsträgerdichten an einer Präparation aufschlussreich (analog zu Abbildung 58).

10 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] S. Datta and B. Das. Datta-Das transistor with enhanced spin control. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 665, (1990)
- [2] I. Žutić , J. Fabian and S. Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews Of Modern Physics*, **76**, (2004)
- [3] D. Awschalom and M. Flatté. Challenges for semiconductor spintronics. *Nature Physics*, **3**, 153-159, (2007)
- [4] S. Yamada. Quantum transport analysis and narrow-gap heterojunction growth for Rashba-type spintronics devices. *Science and Technology of Advanced Materials*, **6**, 406-410, (2005)
- [5] M. Heide, G. Bihlmayer, P. Mavropoulos, A. Bringer and S. Blügel. Spin Orbit Driven Physics at Surfaces. *Psi-k Newsletter*, No.**78**, Scientific Highlight of the Month, (2006)
- [6] H. Koo, J. Kwon, J. Eom, J. Chang, S. Han and M. Johnson. Control of Spin Precision in a Spin-Injected Field Effect Transistor. *Science*, **325**, 1515, (2009)
- [7] Y. Bychkov and E. Rashba. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers. *Journal of Physics C, Solid State Physics*, **17**, 6039, (1984)
- [8] M. Hasan and C. Kane. Colloquium: Topological insulators. *Reviews Of Modern Physics*, **82**, (2010)
- [9] L. Petersen and P. Hedegeård. A simple tight-binding model of spin-orbit splitting of sp-derived surface states. *Surface Science*, **459**, 49, (2000)
- [10] M. Bahramy, R. Arita and N. Nagaosa. Origin of giant bulk Rashba splitting: Application to BiTeI. *Phys. Rev. B*, **84**, 041202(R), (2011)
- [11] Manabu Kanou and Takao Sasagawa. Crystal growth and electronic properties of a 3D Rashba material, BiTeI, with adjusted carrier concentrations. *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 135801, (2013)
- [12] S. LaShell, B. McDougall and E. Jensen. Spin Splitting of an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3419, (1996)
- [13] C. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern and M. Grioni. Giant Spin Splitting through Surface Alloying. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 186807, (2007)

- [14] L. El-Kareh, P. Sessi, T. Bathon and M. Bode. Quantum Interference Mapping of Rashba-Split Bloch States in Bi/Ag(111). *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 1706803, (2013)
- [15] L. El-Kareh, G. Bihlmayer, A. Buchter, H. Bentmann, S. Blügel, F. Reinert and M. Bode. A combined experimental and theoretical study of Rashba-split surface states on the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Pb/Ag(111)R30° surface. *New J. Phys.*, **16**, 045017, (2014)
- [16] H. Bentmann. Spin-Bahn-Kopplung in Grenzschichten: Mikroskopische Zusammenhänge und Strategien zur Manipulation. *Dissertation* (2012)
- [17] A. Crepaldi, L. Moreschini, G. Autès, C. Tournier-Colletta, S. Moser, N. Virk, H. Berger, P. Bugnon, Y. Chang, K. Kern, A. Bostwick, E. Rotenberg, O. Yazyev, and M. Grioni. Giant Ambipolar Rashba Effect in the Semiconductor BiTeI. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 096803, (2012)
- [18] K. Ishizaka, M. 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 and Y. Tokura. Giant Rashba-type spin splitting in Bulk BiTeI. *Nature Mater.*, **10**, 521, (2011)
- [19] M. Sakano, M. Bahramy, A. Katayama, T. Shimojima, H. Murakawa, Y. Kaneko, W. Malaeb, S. Shin, K. Ono, H. Kumigashira, R. Arita, N. Nagaosa, H. Hwang, Y. Tokura, and K. Ishizaka. Strongly Spin-Orbit Coupled Two-Dimensional Electron Gas Emerging near the Surface of Polar Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 107204, (2013)
- [20] A. Shevelkov, E. Dikarev, R. Shapanchenko and B. Popovkin. Crystal Structures of Bismuth Tellurohalides BiTeX ($X = \text{Cl, Br, I}$) from X-Ray Powder Diffraction Data. *J. Solid State Chem.*, **114**, 379, (1995)
- [21] L. Moreschini, G. Autès, A. Crepaldi, S. Moser, J. Johannsen, K. Kim, H. Berger, P. Bugnon, A. Magrez, J. Denlinger, E. Rotenberg, A. Bostwick, O. Yazyev and M. Grioni. Bulk and surface band structure of the new family of semiconductors BiTeX ($X=\text{I, Br, Cl}$). *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **201**, 115–120, (2014)
- [22] C. Bell, M. Bahramy, H. Murakawa, J. Checkelsky, R. Arita, Y. Kaneko, Y. Onose, M. Tokunaga, Y. Kohama, N. Nagaosa, Y. Tokura and H. Hwang. Shubnikov–de Haas oscillations in the bulk Rashba semiconductor BiTeI. *Phys. Rev. B*, bf 87, 081109(R), (2013)
- [23] J. Zhou, W. Feng, Y. Zhang, S. Yang and Y. Yao. Engineering Topological Surface States and Giant Rashba Spin Splitting in BiTeI/Bi₂Te₃ Heterostructures. *Scientific Reports*, **4**, 3841, (2014)
- [24] S. Eremeev, S. Tsirkin, I. Nechaev, P. Echenique and E. Chulkov. New generation of two-dimensional spintronic systems realized by coupling of Rashba and Dirac fermions. *Scient. Rep.*, **5**, 12819, (2015)

- [25] M. Bahramy, B. Yang, R. Arita and N. Nagaosa. Emergence of non-centrosymmetric topological insulating phase in BiTeI under pressure. *Nature Commun.*, **3**, 679, (2011)
- [26] X. Xi, C. Ma, Z. Liu, Z. Chen, W. Ku, H. Berger, C. Martin, D. Tanner and G. Carr. Signatures of a Pressure-Induced Topological Quantum Phase Transition in BiTeI. *Phys. Rev. B*, **111**, 155701, (2013)
- [27] A. Tomokiyo, T. Okada and S. Kawano. Phase Diagram of System (Bi₂Te₃)-(BiI₃) and Crystal Structure of BiTeI. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 291, (1977)
- [28] U. Petasch, C. Hennig and H. Oppermann. Investigations on the Pseudobinary System Bi₂Te₃/BiCl₃. *Z. Naturforsch.*, **54 b**, 234-238, (1999)
- [29] K. Kokh, S. Makarenko, V. Golyashov, O. Shegai and O. Tereshchenko. Melt growth of bulk Bi₂Te₃ crystals with a natural p-n junction. *CrystEngComm*, **16**, 581, (2014)
- [30] G. Landolt, S. Eremeev, Y. Koroteev, B. Slomski, S. Muff, T. Neupert, M. Kobayashi, V. Strocov, T. Schmitt, Z. Aliev, M. Babanly, I. Amiraslanov, E. Chulkov, J. Osterwalder and J. Dil. Disentanglement of Surface and Bulk Rashba Spin Splittings in Noncentrosymmetric BiTeI. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 116403, (2012)
- [31] C. Butler, H. Yang, J. Hong, S. Hsu, R. Sankar, C. Lu, H. Lu, K. O. Yang, H. Shiu, C. Chen, C. Kaun, G. Shu, F. Chou and M. Lin. Mapping polarization induced surface band bending on the Rashba semiconductor BiTeI. *Nature Commun.*, **5**, 4066, (2014)
- [32] C. Tournier-Colletta, G. Autès, B. Kierren, P. Bugnon, H. Berger, Y. Fagot-Revurat, O. Yazyev, M. Grioni and D. Malterre. Atomic and electronic structure of a Rashba p-n junction at the BiTeI surface. *Phys. Rev. B*, **89**, 085402, (2014)
- [33] S. Eremeev, I. Nechaev, and E. Chulkov. Giant Rashba-Type Spin Splitting at Polar Surfaces of BiTeI. *JETP Lett.*, **96**, 437, (2012)
- [34] S. Eremeev, I. Nechaev, Y. Koroteev, P. Echenique, and E. Chulkov. Ideal Two-Dimensional Electron Systems with a Giant Rashba-Type Spin Splitting in Real Materials: Surfaces of Bismuth Tellurohalides. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 246802, (2012)
- [35] S. Eremeev, I. Rusinov, I. Nechaev and E. Chulkov. Rashba split surface states in BiTeBr. *New J. Phys.*, **15**, 075015, (2013)
- [36] G. Landolt, S. Eremeev, O. Tereshchenko, S. Muff, B. Slomski, K. Kokh, M. Kobayashi, T. Schmitt, V. Strocov, J. Osterwalder, E. Chulkov and J. Dil. Bulk and surface Rashba splitting in single termination BiTeCl. *New J. Phys.*, **15**, 085022, (2013)
- [37] Y. Chen, M. Kanou, Z. Liu, H. Zhang, J. Sobota, D. Leuenberger, S. Mo, B. Zhou, S. Yang, P. Kirchmann, D. Lu, R. Moore, Z. Hussain, Z. Shen, X. Qi and T. Sasagawa. Discovery of a single topological Dirac fermion in the strong inversion asymmetric compound BiTeCl. *Nature Phys.*, **9**, 704-708, (2013)

- [38] Y. Yan, M. Ren, X. Liu, Z. Huang, J. Jiang, Q. Fan, J. Miao, B. Xie, F. Xiang, X. Wang, T. Zhang and D. Feng. Scanning tunneling microscopy study of the possible topological surface states in BiTeCl. *J. Phys.: Condens. Matter*, **27**, 475004, (2015)
- [39] S. Fiedler, L. El-Kareh, S. Eremeev, O. Tereshchenko, C. Seibel, P. Lutz, K. Kokh, E. Chulkov, T. Kuznetsova, V. Grebennikov, H. Bentmann, M. Bode and F. Reinert. Defect and structural imperfection effects on the electronic properties of BiTeI surfaces. *New J. Phys.*, **16**, 075013, (2014)
- [40] S. Fiedler, T. Bathon, S. Eremeev, O. Terechenko, K. Kokh, E. Chulkov, P. Sessi, H. Bentmann, M. Bode and F. Reinert. Termination-dependent surface properties in the giant-Rashba semiconductors BiTeX ($X = \text{Cl, Br, I}$). *Phys. Rev. B*, **92**, 235430, (2015)
- [41] H. Maaß, S. Schreyeck, S. Schatz, S. Fiedler, C. Seibel, P. Lutz, G. Karczewski, H. Bentmann, C. Gould, K. Brunner, L. W. Molenkamp and F. Reinert. Electronic structure and morphology of epitaxial Bi₂Te₂Se topological insulator films. *J. Appl. Phys.*, **116**, 193708, (2014)
- [42] C. Kittel. Einführung in die Festkörperphysik 14. ed. *Olenbourg Wissenschaftsverlag GmbH*, (2006)
- [43] A. Zangwill. Physics at Surfaces. *Cambridge University Press*, (1988)
- [44] G. Nicolay, F. Reinert, S. Hübner, and P. Blaha. Spin-orbit splitting of the Lgap surface state on Au(111) and Ag(111). *Phys. Rev. B*, **65**, 033407 (2001)
- [45] J. Sakurai. Advanced Quantum Mechanics. *Addison-Wesley Publishing Company*, (1967)
- [46] D. Winkler. Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems. *Springer*, (2003)
- [47] F. Schwabl. Quantenmechanik. *Springer*, (2007)
- [48] H. Haken, H. Wolf. Atom- und Quantenphysik. Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen. 8. ed. *Springer*, (2004)
- [49] H. Zhang, C. Liu, X. Qi, X. Dai, Z. Fang, S. Zhang. Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface. *Nature Phys.*, **10**, 1038, (2013)
- [50] H. Bentmann. Topologische Isolatoren. *Welt der Physik*, (2015) <http://www.weltderphysik.de/gebiet/stoffe/topologische-isolatoren/>
- [51] L. Fu and C. Kane. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, **76**, 045302, (2007)
- [52] M. Büttiker. Absence of backscattering in the quantum hall effect in multiprobe conductors. *Phys. Rev. B*, **38**, 9375, (1988)

- [53] Klaus von Klitzing. The Quantized Hall Effect. *Nobel lecture* 9th December (1985)
- [54] 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 Sb₂Te₃(0001) and its interaction with bulk states,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 201, pp. 110–114, Mai 2015.
- [55] C. Davisson and L. Germer. Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Phys. Rev.*, 30, 705, (1927)
- [56] J. Perdereau, J. Biberian and G. Rhead. Adsorption and surface alloying of lead monolayers on (111) and (110) faces of gold. *J. Phys. F: Metal Phys.*, **Vol. 4**, (1974)
- [57] H. Weyl. Symmetry. *Princeton University Press*, ISBN 0-691-02374-3, (1952)
- [58] scientaomicron. Instruments for Low Energy Electron Diffraction and AES. <http://www.scientaomicron.com/en/products/spa-leed-/instrument-concept> (2016)
- [59] T. Sakurai, Y. Watanabe. Advances in Scanning Probe Micorscopy. *Springer*, (2000)
- [60] P. Bayersdorfer. SPA-LEED-Studie zur Adsorption von metallfreien Phthalocyanin auf Ag(111) im Bereich kleiner Bedeckungen. Diplomarbeit (2008)
- [61] H. Hertz. Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung. *Annalen der Physik und Chemie*, 367:983–1000, (1887)
- [62] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322:132–148, (1905)
- [63] W. Hallwachs. Über den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. *Annalen der Physik und Chemie*, 269:901–312, (1888)
- [64] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications 3rd ed., *Springer Verlag*, (2003)
- [65] rsatcorr v0.9beta. Unbekannter Herausgeber. Satelliten Aluminium K alpha (shift [eV], rel. intens.) 9.8 bei 0.064 und 11.8 bei 0.032
- [66] Sergio Trasatti. Operative (electrochemical) work function of gold. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **54**, 19-24, (1974)
- [67] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, 40, 178, (1982)
- [68] J. Bardeen. Tunneling from a Many-Particle Point of View. *Phys. Rev. Lett.*, 6, 57, (1961)
- [69] J. Tersoff and D. Hamann. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50, 1998, (1983)

- [70] scientaomicron. VT XA Series. http://www.scientaomicron.com/en/products/variable-temperature-spm/variants_page224 (2016)
- [71] J. Barth, H. Brune, G. Ertl and R. Behm. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Phys. Rev. B*, **42**, 9307, (1990)
- [72] I. Horcas, R. Fernández, J. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A. Baro. WSxM Software. *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 013705, (2007)
- [73] D. Bonnel. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Theory, Techniques, and Applications. *Wiley-VCH*, (2001)
- [74] SRS Stanford Research Systems. MODEL SR830 DSP Lock-In Amplifier. *SRS, Inc. 1290-D Reamwood Avenue, Sunnyvale, California 94089*, **Revision 2.5**, (2011)
- [75] C. Ast, G. Wittich, P. Wahl, R. Vogelsang, D. Pacilé, M. Falub, L. Moreschini, M. Papagno, M. Grioni and K. Kern. Local detection of spin-orbit splitting by scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **75**, 201401 (2007)
- [76] Y. Jiang, Y. Sun, M. Chen, Y. Wang, Z. Li, C. Song, K. He, L. Wang, X. Chen, Q. Xue, X. Ma and S. Zhang. Fermi-Level Tuning of Epitaxial Sb₂Te₃ Thin Films on Graphene by Regulating Intrinsic Defects and Substrate Transfer Doping. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 066809, (2012)
- [77] scientaomicron. LT STM Series <http://www.scientaomicron.com/en/products/low-temperature-spm/further-details> (2017)
- [78] C. Zhang, Y. Wu, Y. Zhou, N. Gao, F. Guo, X. Chen, B. Jiang, W. Hu and J. Kang. Two-dimensional Au lattices featuring unique carrier transport preference and wide forbidden gap. *Nanoscale*, **6**, 10118-10125, (2014)
- [79] O. Schneider, M. Mulazzi and S. Fiedler. Untersuchungen am Schwere-Fermionen-System CePd₇ mittels Rastertunnelmikroskopie, LEED und Photoemission. *Bachelorarbeit von Oliver Schneider*, (2013)
- [80] C. Martin, E. Mun, H. Berger, V. Zapf and D. Tanner. Quantum oscillations and optical conductivity in Rashba spin-splitting BiTeI. *Phys. Rev. B*, **bf 87**, 041104(R), (2013)
- [81] A. Crepaldi, F. Cilento, M. Zacchigna, M. Zonno, J. Johansson, C. Tournier-Colletta, L. Moreschini, I. Vobornik, F. Bondino, E. Magnano, H. Berger, A. Magrez, P. Bugnon, G. Autès, O. Yazyev, M. Grioni and F. Parmigiani. Momentum and photon energy dependence of the circular dichroic photoemission in the bulk Rashba semiconductors BiTeX (X = I, Br, Cl). *Phys. Rev. B.*, **89**, 125408, (2014)
- [82] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, A. Sinitsyn, T. Jungwirth and A. MacDonald. Universal Intrinsic Spin Hall Effect. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 126603, (2004)

- [83] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, C. Paul, E. Scheidt, A. Griбанov, Y. Seropegin, H. Noël, M. Sigrist and P. Rogel. Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric CePt₃Si. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 027003, (2004)
- [84] Private Kommunikation mit Oleg Tereshchenko via Email (2014)
- [85] P. Jennings and S. Thurgate. The inner potential in LEED. *Surface Science*, **104**, Issues 1-3, Pages L210-L212, (1982)
- [86] S. Walter, V. Blum, L. Hammer, S. Müller, K. Heinz and M. Giesen. The role of an energy-dependent inner potential in quantitative low-energy electron diffraction. *Surface Science*, **458**, 155-161, (2000)
- [87] R. Shalvoy, G. Fisher, and P. Stiles. Bond ionicity and structural stability of some average-valence-five materials studied by x-ray photoemission. *Phys. Rev. B*, **15**, 1680, (1977)
- [88] Y. Kohsaka, M. Kanou, H. Takagi, T. Hanaguri and T. Sasagawa. Imaging ambipolar two-dimensional carriers induced by the spontaneous electric polarization of a polar semiconductor BiTeI. *Phys. Rev. B*, **919**, 245312, (2015)
- [89] Commons Wikimedia. Periodic Table of Elements. (2015)
- [90] P. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953, (1994),
- [91] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758,
- [92] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865, (1996),
- [93] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**,
- [94] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys. Rev. B*, **48**, 13115, (1993),
- [95] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set.
- [96] C. Seibel, H. Maaß, M. Ohtaka, S. Fiedler, C. Jünger, C. Min, H. Bentmann, K. Sakamoto and F. Reinert. Single Dirac cone on the Cs-covered topological insulator surface Sb₂Te₃(0001). *Phys. Rev. B*, **86**, 161105(R), (2012)
- [97] K. Jayachandran and C. Menon. Electrical, optical and structural studies in bismuth, antimony, bismuth oxide and antimony oxide thin films. *School of Pure and Applied Physics*, <http://hdl.handle.net/10603/113>, (1997),
- [98] J. Brand. Lines of light: the sources of dispersive spectroscopy, 1800-1930. *CRC Press*, pp.30-32, bf ISBN 978-2-88449-163-1, (1995)

- [99] A. Klein. Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy "XPS". *Leibniz Universität Hannover* (2008)
- [100] C. Y. Su, I. Lindau, P. W. Chye, S.-J. Oh and W. E. Spicer. Photoemission studies of clean and oxidized Cs. *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.*, **31**, 221-259 (1983)
- [101] M. Kamada, O. Aita, K. Ichikawa, M. Okusawa and K. Tsutsumi. Photoelectron spectroscopic study of the decay process of excited 4d states in cesium halides. *Phys. Rev. B*, **45**, 12725, (1992)
- [102] P. Sessi, F. Reis, T. Bathon, K. Kokh, O. Tereschenko and M. Bode. Signatures of Dirac fermion-mediated magnetic order. *Nature Commun.*, **5**, 5349, (2014)
- [103] Y. Ma, X. Li, L. Kou, B. Yan, C. Niu, Y. Dai and T. Heine. Two-dimensional inversion-asymmetric topological insulators in functionalized III-Bi bilayers. *Phys. Rev. B*, **91**, 235306, (2015)
- [104] D. Hauschild. Electron and soft x-ray spectroscopy of indium sulfide buffer layers and the interfaces in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based thin-film solar cells. *Dissertation von Dirk Hauschild*, (2015)
- [105] Y. Chen, J. Analytis, J. Chu, Z. Liu, S. Mo, X. Qi, H. Zhang, D. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. Zhang, I. Fisher, Z. Hussain and Z. Shen. Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi₂Te₃. *Science*, **325**, 178, (2009)
- [106] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction
- [107] Private Kommunikation mit Sergey Eremeev via Email bzw. als Antwort für die Referees von dem Paper: "Termination-dependent surface properties in the giant-Rashba semiconductors BiTeX (X = Cl, Br, I)"(2015)
- [108] K. Byrappa and T. Ohachi. Crystal Growth Technology. *Springer*, ISBN 0-8155-1453-0, (2003)
- [109] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. Molenkamp, X. Qi and S. Zhang. Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells. *Science*, **318**, 766, (2007)
- [110] T. Bathon, S. Achilli, P. Sessi, V.A. Golyashov, K.A. Kokh, O.E. Tereshchenko, M.I. Trioni, and M. Bode. Experimental realization of a topological p-n junction by intrinsic defect-grading. *arXiv*, **1512.06554v1**, (2015)
- [111] Q. Zhang, Z. Zhang, Z. Zhu, U. Schwingenschlögl and Y. Cui. Exotic Topological Insulator States and Topological Phase Transitions in Sb₂Se₃-Bi₂Se₃ Heterostructures. *Acs Nano*, **6**(3), pp 2345-2352, (2012)

- [112] F. Yang, L. Miao, Z. Wang, M. Yao, F. Zhu, Y. Song, M. Wang, J. Xu, A. Fedorov, Z. Sun, G. Zhang, C. Liu, F. Liu, D. Qian, C. Gao and J. Jia. Spatial and Energy Distribution of Topological Edge States in Single Bi(111) Bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 016801, (2012)
- [113] A. Akrap, J. TEyssier, A. Magrez, P. Bugnon, H. Berger, A. Kuzmenko and D. Marel. Optical properties of BiTeBr and BiTeCl. *Phys. Rev. B*, **90**, 035201, (2014)
- [114] I. Nechaev, S. Eremeev, E. Krasovskii, P. Echenique and E. Chulkov. Topologically nontrivial centrosymmetric thin films constructed from BiTeI trilayers: ab initio calculations and model Hamiltonians. *arXiv* 1607.06612v1 (2016)
- [115] Private kommunikation mit Steffen Schreyeck vom Lehrstuhl Experimentelle Physik 3 der Molenkamp-Gruppe (2014)
- [116] A. Burkov and L. Balents. Weyl Semimetal in a Topological Insulator Multilayer. *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 127205, (2011)
- [117] K. Eberl. MBE Komponenten Dr. Eberl. Vapor pressure data. <http://www.mbe-komponenten.de/selection-guide/vapor-pressure.php> (2016)
- [118] Postervortrag von Thomas Bathon vom Lehrstuhl Experimentelle Physik 2; LT-STM Messungen an Bi₂Te₃ (2015)
- [119] C. Min, P. Lutz, S. Fiedler, B. Kang, B. Cho, H. Kim, H. Bentmann and F. Reinert. Importance of Charge Fluctuations for the Topological Phase in SmB₆. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 226402, (2014)
- [120] S. Xu, I Belopolski, N. Alidoust, M. Neupane, G. Bian, C. Zhang, R. Sankar, G. Chang, Z. Yuan, C. Lee, S. Huang, H. Zheng, J. Ma, D. Sanchez, B. Wang, A. Bansil, F. Chou, P. Shibayev, H. Lin, S. Jia and M. Hasan. Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs. *Science*, **349**, 6248 pp. 613-617, (2015)
- [121] I. Drozdov, A. Alexandradinata, S. Jeon, S. Nadj-Perge, H. Ji, R. Cava, B. Bernevig and A. Yizdani. One-dimensional topological edge states of bismuth bilayers. *Nature Phys.*, **10**, 664-669, (2014)
- [122] H. Mirhosseini, I. Maznichenko, S. Abdelouahead, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mmertig and J. Henk. Toward a ferroelectric control of Rashba spin-orbit coupling: Bi on BaTiO₃(001) from first principles. *Phys. Rev. B*, **81**, 073406, (2010)

11 Anhang

11.1 Publikationsliste

- ✎ Single Dirac-cone on the Cs-covered topological insulator surface $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$. C. Seibel, H. Maaß, M. Ohtaka, S. Fiedler, C. Jünger, C. Min, H. Bentmann, K. Sakamoto and F. Reinert. *Phys. Rev. B*, **86**, 161105(R), (2012)
- ✎ Electronic structure and morphology of epitaxial $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ topological insulator films. H. Maaß, S. Schreyeck, S. Schatz, S. Fiedler, C. Seibel, P. Lutz, G. Karczewski, H. Bentmann, C. Gould, K. Brunner, L. W. Molenkamp, and F. Reinert. *J. Appl. Phys.*, **116**, 193708, (2014)
- ✎ Defect and structural imperfection effects on the electronic properties of BiTeI surfaces. S. Fiedler, L. El-Kareh, S. Eremeev, O. Tereshchenko, C. Seibel, P. Lutz, K. Kokh, E. Chulkov, T. Kuznetsova, V. Grebennikov, H. Bentmann, M. Bode, and F. Reinert. *New J. Phys.*, **16**, 075013, (2014)
- ✎ Importance of charge fluctuations for the topological phase in SmB_6 . C. Min, P. Lutz, S. Fiedler, B. Kang, B. Cho, H. Kim, H. Bentmann, and F. Reinert. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 226402, (2014)
- ✎ Termination-dependent surface properties in the giant-Rashba semiconductors BiTeX ($X = \text{Cl, Br, I}$). S. Fiedler, T. Bathon, S. Eremeev, O. Terechenko, K. Kokh, E. Chulkov, P. Sessi, H. Bentmann, M. Bode and F. Reinert. *Phys. Rev. B*, **92**, 235430, (2015)

11.2 Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Friedrich Reinert, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, an seinem Lehrstuhl zu promovieren. Ohne ihn wäre diese Dissertation nicht zustande gekommen.

Vielen Dank an Jörg Schäfer, der sich bereit erklärt hat, diese Dissertation als Zweitgutachter durchzulesen. Auch sonst konnte man ihn immer um Hilfe und Rat bitten, seine unerschütterliche gute Laune und Zuversicht wirkte oft ansteckend.

Danke auch an Dr. Hendrik Bentmann, aus dessen Diskussionen immer neue Ideen entstanden sind, die mich öfter aus einer Sackgasse herausmanövriert haben sowie für die Korrekturen und Verbesserungsvorschläge an meiner Dissertation.

Ich danke meinen Arbeitskollegen, vor allem Holger Wetzstein, sowie der Mechanik- und Elektronikwerkstatt, die mir bei der Herkulesaufgabe geholfen haben, diesen Kammerverbund zu konstruieren und zum Laufen zu bringen. "Unzählig" trifft es nicht einmal ansatzweise, wie oft ich in der Werkstatt war.

Ich danke auch Konstantin A. Kokh für die Herstellung der BiTeX Halbleiter sowie Oleg E. Tereshchenko, der uns diese Proben hat zukommen lassen, was wegen der großen räumlichen Trennung und der Bürokratie der verschiedenen Länder nicht immer einfach war. Sergey V. Eremeev danke ich recht herzlich für seine DFT-Berechnungen und die vielen Diskussionen sowie Evgueni V. Chulkov, der sich an den Diskussionen beteiligt hat - ohne sie wäre viel von dem Input, der in die Paper geflossen ist, verloren gegangen.

Steffen Schreyeck von der EP3 danke ich für seine unermüdliche Probenbeschaffung.

Ich danke meinen Bürokollegen Martin Graus, Christian Metzger, Peter Lutz und Manuel Grimm fürs Probelesen. Ab und zu haben sie mich auch einfach spinnen lassen, wenn ich zu viel Kaffee getrunken hatte und es mir schwer gefallen ist, mich zu konzentrieren.

Ich danke der EP7 für die tolle Atmosphäre, die fruchtbaren Diskussionen und die Hilfsbereitschaft. Es kommt immer mal wieder zu Arbeitseinsätzen im Labor und die alten Varian Starcell Ionengetterpumpen sind verdammt schwer.

Ich danke der EP2, vor allem Lydia El-Kareh, da es als STMler in einem PES-Lehrstuhl nicht immer einfach war. Die EP2 hat mir immer bereitwillig geholfen, wenn es um die Fehleranalyse am VT-STM ging und sucht bei dem Fachwissen, das sie vorweisen kann, ihresgleichen. Zudem danke ich ihnen für die Messungen an ihrem LT-STM sowie für die Zusammenarbeit bei diversen Publikationen.

Zudem möchte ich mich bei Lydia und ihren Eltern für die schöne Zeit, die Hilfe und die Unterstützung bedanken. Sie wissen, dass eine Doktorarbeit kein Zuckerschlecken ist.

Ich danke meinen Freunden, da selbst die Promotion an irgendeinem Punkt nicht nur aus Promotion bestehen kann. Auf ihre aufmunternden Worte und tatkräftige Hilfe hätte ich nicht verzichten können. Spezieller Dank geht an Markus Scholz und Thomas Brandt, die sich die Last aufgebürdet haben, meine Dissertation Korrektur zu lesen.

Ich danke meiner Familie und meinen Verwandten, die mich über die Jahre immer unterstützt haben. Sie konnten mir zwar nicht helfen, wenn es bei meinem Thema nicht weiterging, haben aber bereitwillig alle anderen Aufgaben übernommen, wenn ich an meine Grenzen gestoßen bin. Im Leben eines Doktoranden kommt wahrscheinlich jeder einmal an den Punkt, wo er am liebsten alles hinschmeißen möchte - und da ist der Rückhalt wichtiger als alles andere!