

Gezielte Manipulation Topologischer Isolatoren



Dissertation

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

vorgelegt von
Thomas Bathon
aus Alzenau i. Ufr.

Würzburg 2017

Eingereicht am 15.03.2017
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Bode
2. Gutachter: Prof. Dr. Ralph Claessen
3. Gutachter: Prof. Dr. Markus Morgenstern
der Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. Bert Hecht

1. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Bode
2. Prüfer: Prof. Dr. Ralph Claessen
3. Prüfer: Prof. Dr. Björn Trauzettel
4. Prüfer: Prof. Dr. Markus Morgenstern

im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 21.05.2021

Zusammenfassung

Neue physikalische Erkenntnisse vervollständigen die Sicht auf die Welt und erschließen gleichzeitig Wege für Folgeexperimente und technische Anwendungen. Das letzte Jahrzehnt der Festkörperforschung war vom zunehmenden Fokus der theoretischen und experimentellen Erkundung topologischer Materialien geprägt. Eine fundamentale Eigenschaft ist ihre Resistenz gegenüber solchen Störungen, welche spezielle physikalische Symmetrien nicht verletzen. Insbesondere die Topologischen Isolatoren — Halbleiter mit isolierenden Volumen- sowie gleichzeitig leitenden und spinpolarisierten Oberflächenzuständen — sind vielversprechende Kandidaten zur Realisierung breitgefächert spintronischer Einsatzgebiete. Bis zur Verwirklichung von Quantencomputern und anderer, heute noch exotisch anmutender Konzepte bedarf es allerdings ein umfassenderes Verständnis der grundlegenden, physikalischen Zusammenhänge. Diese kommen vor allem an Grenzflächen zum Tragen, weshalb oberflächensensitive Methoden bei der Entdeckung der Topologischen Isolatoren eine wichtige Rolle spielten.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher strukturelle, elektronische und magnetische Eigenschaften Topologischer Isolatoren mittels Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie sowie begleitenden Methoden untersucht.

Die Veränderung der Element-Ausgangskonzentration während dem Wachstum des prototypischen Topologischen Isolators Bi_2Te_3 führt zur Realisierung eines topologischen p - n Übergangs innerhalb des Kristalls. Bei einem spezifischen Verhältnis von Bi zu Te in der Schmelze kommt es aufgrund unterschiedlicher Erstarrungstemperaturen der Komponenten zu einer Ansammlung von Bi- und Te-reichen Gegenden an den gegenüberliegenden Enden des Kristalls. In diesen bildet sich infolge des jeweiligen Elementüberschusses durch Kristallersetzungen und -fehlstellen eine Dotierung des Materials aus. Daraus resultiert die Existenz eines Übergangsbereiches, welcher durch Transportmessungen verifiziert werden kann. Mit der räumlich auflösenden Rastertunnelmikroskopie wird diese Gegend lokalisiert und strukturell sowie elektronisch untersucht. Innerhalb des Übergangsbereiches treten charakteristische Kristalldefekte beider Arten auf — eine Defektunterdrückung bleibt folglich aus. Dennoch ist dort der Beitrag der Defekte zum Stromtransport aufgrund ihres gegensätzlichen Dotiercharakters vernachlässigbar, sodass der topologische Oberflächenzustand die maßgeblichen physikalischen Eigenschaften bestimmt. Darüber hinaus tritt der Übergangsbereich in energetischen und räumlichen Größenordnungen auf, die Anwendungen bei Raumtemperatur denkbar machen.

Neben der Veränderung Topologischer Isolatoren durch den gezielten Einsatz intrinsischer Kristalldefekte bieten magnetische Störungen die Möglichkeit zur Prüfung des topologischen Oberflächenzustandes auf dessen Widerstandsfähigkeit sowie der gegenseitigen Wechselwirkungen. Die Zeitumkehrinvarianz ist ursächlich für den topologischen Schutz des Oberflächenzustandes, weshalb magnetische Oberflächen- und Volumendotierung diese Symmetrie brechen und zu neuartigem Verhalten führen kann.

Die Oberflächendotierung Topologischer Isolatoren kann zu einer starken Bandverbiegung und einer energetischen Verschiebung des Fermi-Niveaus führen. Bei einer wohl-dosierten Menge der Adatome auf p -dotiertem Bi_2Te_3 kommt die Fermi-Energie innerhalb der Volumenzustands-Bandlücke zum Liegen. Folglich wird bei Energien rund um das Fermi-Niveau lediglich der topologische Oberflächenzustand bevölkert, welcher eine Wechselwirkung zwischen den Adatomen vermitteln kann. Für Mn-Adatome kann Rückstreuung beobachtet werden, die aufgrund der Zeitumkehrinvarianz in undotierten Topologischen Isolatoren verboten ist. Die überraschenderweise starken und fokussierten Streuintensitäten über mesoskopische Distanzen hinweg resultieren aus der ferromagnetischen Kopplung nahegelegener Adsorbate, was durch theoretische Berechnungen und Röntgendiffraktions-Untersuchungen bestätigt wird. Gleichwohl wird für die Proben ein superparamagnetisches Verhalten beobachtet.

Im Gegensatz dazu führt die ausreichende Volumendotierung von Sb_2Te_3 mit V-Atomen zu einem weitreichend ferromagnetischen Verhalten. Erstaunlicherweise kann trotz der weitläufig verbreiteten Theorie Zeitumkehrinvarianz-gebrochener Dirac-Zustände und der experimentellen Entdeckung des Anormalen Quanten-Hall-Effektes in ähnlichen Probensystemen keinerlei Anzeichen einer spektroskopischen Bandlücke beobachtet werden. Dies ist eine direkte Auswirkung der dualen Natur der magnetischen Adatome: Während sie einerseits eine magnetisch induzierte Bandlücke öffnen, besetzen sie diese durch Störstellenresonanzen wieder. Ihr stark lokaler Charakter kann durch die Aufnahme ihrer räumlichen Verteilung aufgezeichnet werden und führt zu einer Mobilitäts-Bandlücke, deren Indizien durch vergleichende Untersuchungen an undotiertem und dotiertem Sb_2Te_3 bestätigt werden.

Abstract

New physical insights make up for a more complete vision onto the world and allow for subsequent experiments and technical implementations. The last decade in solid state physics was increasingly focusing on the theoretical and experimental discovery and investigation of topological materials. A very basic property is their robustness against perturbations not violating certain physical symmetries. Especially Topological Insulators — semiconductors with insulating bulk but conducting and spin-polarized surface states — are promising candidates for the attainment of a wide spectrum of spintronics applications. Till realization of quantum computing and up to now futuristically sounding concepts a deeper understanding of the fundamental physics is required. Since topological properties usually manifest at boundaries, surface sensitive techniques played a substantial role in the exploration of Topological Insulators.

Within this thesis structural, electronic and magnetic properties of Topological Insulators are investigated by means of scanning tunneling microscopy and spectroscopy and supporting methods.

Variation of the initial elemental concentration in the crystal growth process of the prototypical Topological Insulator Bi_2Te_3 leads to the realization of a topological p - n junction within the crystal. At a certain elemental ratio in the melt excess of Bi and Te will be obtained at the opposing ends of the crystal due to the different solidification temperatures. In these areas vacancies and substitutions give rise to p - and n -type doping, respectively. This implies the very existence of an intrinsic transition area, which can be verified by transport experiments. The junction area can be localized and structurally as well as spectroscopically examined by means of scanning tunneling microscopy. It can be shown that in the vicinity of this transition region both types of characteristic defects are present. This indicates that defects are not suppressed but compensated in this region. Nevertheless their contribution to bulk transport is minimal because of their opposite doping character, letting the topological surface state dominate the relevant physical properties. Furthermore the transition region meets the energetic and spatial dimensions that are promising for applications at room temperature.

Besides the manipulation of Topological Insulators by using intrinsic crystallographic defects, magnetic perturbations are a powerful method to test the robustness of and the interaction with the topological surface state. Since Topological Insulators are initially protected by the time-reversal symmetry, magnetic surface and bulk doping can lift this protection and give rise to novel phenomena.

Surface magnetic doping of Topological Insulators with Co- and Mn-adatoms can yield for a rigid band bending and a shift of the Fermi level. At a well defined amount of dopants in the *p*-type Bi₂Te₃ the Fermi energy lies in the bulk bandgap. Therefore, at energies close to the Fermi level only the topological surface state is occupied and can mediate inter-adsorbate interactions. In the case of Mn-doping backscattering is observed that is forbidden on undoped Topological Insulators due to the time-reversal symmetry. As evidenced by theory and x-ray magnetic circular dichroism ferromagnetic coupling between adsorbates gives rise to surprisingly strong and focused scattering intensities. However, long-ranging ferromagnetic order is absent but superparamagnetic characteristics can be detected.

In contrast to surface doping sufficient bulk doping of Sb₂Te₃ with V-atoms can give rise to long-range ferromagnetic order. Surprisingly, a spectral bandgap is absent despite the general assumed theoretical framework of time-reversal symmetry gapped Dirac states and the discovery of the quantum anomalous hall effect in similar sample systems. This is figured out to be a direct consequence of the dual nature of the magnetic dopants: while on the one hand opening up a magnetization induced gap, they fill it by creating intragap states. Their local character, visualized by mapping of their spatial distribution, leads to a mobility gap that is confirmed by direct comparison of the undoped and V-doped Topological Insulator by means of Landau level spectroscopy.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Der quantenmechanische Tunneleffekt	3
2.2	Rastertunnelmikroskopie	7
2.3	Rastertunnelspektroskopie	8
2.4	Oberflächenzustände und Quasiteilchen–Interferenz	10
2.5	Experimenteller Aufbau	13
3	Topologische Isolatoren	17
3.1	Spezifische Eigenschaften des Topologischen Isolators Bi_2Te_3	17
3.1.1	Kristall-, Bandstruktur und Warping	18
3.1.2	Bisher bekannte Eigenschaften	23
3.1.3	STM–Vorarbeiten auf Bi_2Te_3	25
3.2	Verhalten Topologischer Isolatoren unter dem Einfluss magnetischer Störungen	28
4	Experimentelle Ergebnisse	37
4.1	Realisierung eines topologischen p – n Übergangs	38
4.1.1	Experimentelle Ergebnisse	38
4.1.2	Diskussion	44
4.2	Einfluss magnetischer Oberflächendotierungen	45
4.2.1	Adsorption einzelner Übergangsmetallatome	45
4.2.2	Spektroskopischer Einfluss magnetischer Oberflächendotierung	45
4.2.3	Quasiteilchen–Interferenz bei niedrigen Bedeckungen	48
4.2.4	Öffnen einer Bandlücke	51
4.2.5	Quasiteilchen–Interferenz bei höheren Bedeckungen	51
4.2.6	Mesoskopische Fokussierung der Quasiteilchen–Interferenz	53
4.2.7	KKR–basierte numerische exJDOS Simulationen	57
4.2.8	Röntgenabsorptionsmessungen zur Bestimmung magnetischer Eigenschaften	58
4.2.9	Diskussion	61

4.3	Einfluss magnetischer Volumendotierungen	62
4.3.1	Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von undotiertem Sb_2Te_3	62
4.3.2	Strukturelle und magnetische Eigenschaften von V-volumendotiertem Sb_2Te_3	67
4.3.3	Einfluss der Dotieratome: Ausbildung von Anregungen am Dirac-Punkt .	69
4.3.4	Duale Natur der magnetischen Störstellen: Theorie	70
4.3.5	Zwei-Fluid Verhalten	72
4.3.6	Diskussion	74
5	Zusammenfassung und Ausblick	75
	Anhang	77
	Abbildungsverzeichnis	78
	Abkürzungsverzeichnis	81
	Verzeichnis eigener Publikationen	82
	Literatur	85

1 Einleitung

Theoretische und experimentelle Fortschritte in der Festkörperphysik haben unlängst eine neue Materialklasse hervorgebracht: die Topologischen Isolatoren (topological insulators, TIs), deren besonderes Charakteristikum spinpolarisierte Zustände auf der Oberfläche ihres isolierenden Volumenmaterials sind [1–7]. Die Basis zu ihrer Beschreibung legten bereits Thouless, Kosterlitz und Haldane in den 1970er und 1980er Jahren, indem sie das mathematische Konzept der Topologie in die Physik übertrugen [8–11]. Die Ehrung mit dem Physik Nobelpreis 2016 zeigt die enorme Wertschätzung und Bedeutung ihrer Forschungen, welche die Stoßrichtung der Festkörperphysik im letzten Jahrzehnt wie kaum ein anderes Thema zuvor bestimmt hat.

Die Gründe hierfür liegen zweifellos in den unzähligen denkbaren Folgeexperimenten und Anwendungen. Hier ragt insbesondere die räumliche Nähe topologischer Materialien zu den Phänomenen des Ferromagnetismus und der Supraleitung heraus, was zum Bruch der Zeitumkehrinvarianz und neuen physikalischen Erscheinungen führen kann [12]. Beispielhaft sei an dieser Stelle die Suche nach dem *Majorana-Fermion* genannt — einem Elementarteilchen, welches nicht-abelscher Statistik gehorcht und damit einen möglichen Bestandteil zukünftiger Quantencomputer darstellt [13–15]. 2014 konnten erstmalig derartige kollektive Anregungen in Eisen-Ketten auf supraleitenden Blei-Oberflächen beobachtet werden, welche mittels Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) und -spektroskopie (scanning tunneling spectroscopy, STS) als Majorana-Fermionen identifiziert wurden [16].

Weiterhin schlug bereits 1988 Haldane ein Konzept einer quantisierten Hall-Leitfähigkeit ohne äußeres magnetisches Feld vor [9] — den sogenannten Anormalen Quanten-Hall-Effekt (quantum anomalous hall effect, QAHE). Die Entdeckung des Quanten-Spin-Hall-Effekts und darauf folgend der TIs ermöglichte schließlich ein tieferes Verständnis topologischer Zustände und die Realisierung des QAHEs [17–19] in magnetisch dotierten TIs [20]. Aufgrund des chiralen Oberflächenzustandes kommt es beim Stromtransport idealerweise zu keinerlei Rückstreuung, sodass sogar nanoskalige Hochstromverbindungen denkbar sind [21]. Darüber hinaus bietet der spinpolarisierte Stromtransport ungeahnte Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Spintronik [22]. Die große Bandbreite denkbarer Einsatzgebiete macht ein besseres Verständnis der grundlegenden physikalischen Zusammenhänge magnetischer Wechselwirkungen in Topologischen Isolatoren elementar. Zu diesem Zweck greift die vorliegende Arbeit die Inhalte von Ref. [23] auf und schließt direkt an. Dazu ist sie in sechs Kapitel untergliedert:

Einer kurzen Motivation und der Kurzfassung über den Aufbau der Arbeit folgen in Kapitel 2 die Grundlagen für das Verständnis der rastertunnelmikroskopischen und -spektroskopischen Untersuchungen.

Anschließend wird in Kapitel 3 ein Überblick über das Probensystem geschaffen. Dabei werden die Alleinstellungsmerkmale des binären TIs Bi_2Te_3 — die ausgeprägte Verzerrung seines Dirac-Kegels und damit einhergehende physikalische Konsequenzen — herausgearbeitet (Kap. 3.1.1). Bei Beginn der vorliegenden Arbeit bekannte, topologisch relevante Eigenschaften werden wiedergegeben (Kap. 3.1.2), wobei die Erkenntnisse aus Ref. [23] gleichzeitig eine zentrale Rolle und Anknüpfungspunkt für die aktuelle Untersuchung darstellen (Kap. 3.1.3). Abgeschlossen wird der Abschnitt mit der Untersuchung des Verhaltens Topologischer Isolatoren unter dem Einfluss magnetischer Störungen sowie einem Literaturüberblick über bereits gewonnene Erkenntnisse (Kap. 3.2).

Der Hauptteil der Arbeit (Kap. 4) stellt die erhaltenen Ergebnisse dar und diskutiert sie:

Der erste Abschnitt (Kap. 4.1) knüpft an Ref. [23] an und widmet sich der eingehenden Analyse der aufgefundenen Kristalldefekte in Bi_2Te_3 . Dabei wird festgestellt, dass die Ausgangskonzentration der Elemente während des Kristallwachstums entscheidenden Einfluss auf die Art der Defekte und deren elektronische Wirkung hat. Schließlich kann die Existenz eines p - n Übergangs auf der Skala einiger zehn Nanometer nachgewiesen werden — einer für aktuelle elektronische Bauteile üblichen Größenordnung.

Im zweiten Abschnitt wird der Einfluss magnetischer Dotierungen auf Topologische Isolatoren untersucht. Dabei wird differenziert zwischen der Oberflächen- (Kap. 4.2) und Volumendotierung (Kap. 4.3), welche zu unterschiedlichem Verhalten der Proben führt:

Im Fall der Adsorption einer geeigneten Menge magnetischer Mn-Atome auf Bi_2Te_3 liegt das Fermi-Niveau in der Volumenzustands-Bandlücke und Elektronen bevölkern ausschließlich den topologischen Oberflächenzustand. Durch die Wechselwirkung der Adsorbate öffnet sich eine Bandlücke am Dirac-Punkt und Rückstreuung wird ermöglicht. Diese kann stark gerichtet über mesoskopische Distanzen erfolgen, wenn einzelne Mn-Adatom-Verbände ferromagnetisch koppeln. Dabei wird ein globaler Superparamagnetismus des Probensystems beobachtet.

V-volumendotiertes Sb_2Te_3 hingegen weist einen starken Ferromagnetismus auf. Die Absenz einer spektroskopischen Bandlücke kann durch die Wiederbesetzung mit gebundenen Störstellen-Zuständen erklärt werden. Ihr stark lokaler Charakter kann nachgewiesen werden und erklärt die Mobilitäts-Bandlücke in Transport-Experimenten.

Abschließend werden in Kapitel 5 die wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst und in einen größeren Kontext gestellt sowie mögliche Folgeexperimente und Anwendungen diskutiert.

2 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

Um STM- und STS-Ergebnisse interpretieren zu können, werden im Folgenden die dafür physikalischen Grundprinzipien dargestellt. Dabei setzt sich eine knappe Einführung mit der quantenmechanischen Theorie des Tunneleffekts (Kap. 2.1) auseinander. Darauf aufbauend werden die Prinzipien der Rastertunnelmikroskopie (Kap. 2.2) und Rastertunnelspektroskopie (Kap. 2.3) erläutert — mit besonderem Augenmerk auf die Quasiteilcheninterferenz (Kap. 2.4). Abschließend soll der experimentelle Aufbau vorgestellt werden (Kap. 2.5).

Für weiterführende Fragen sei an dieser Stelle auf die Literatur [24, 25] sowie vorangegangene Arbeiten am eingesetzten STM [23, 26, 27] verwiesen.

2.1 Der quantenmechanische Tunneleffekt

Der Untersuchung elektrisch leitender Proben mit dem Rastertunnelmikroskop liegt der Prozess des quantenmechanischen Tunnels zugrunde. Dieser Tunnelprozess lässt sich nicht mit den Vorstellungen klassischer Physik verstehen, da dort ein Teilchen mit Energie E , welches auf eine Potentialbarriere V_0 mit $E < V_0 < \infty$ trifft, stets von dieser reflektiert wird [siehe Abb. 2.1(a)]. Bei quantenmechanischer Betrachtung hingegen erhalten die Teilchen selbst für $E < V_0$ eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit hinter der Barriere [siehe Abb. 2.1(b)] [28].

Das eindimensionale Rechteckpotential Ein grundlegendes Verständnis für den quantenmechanischen Tunneleffekt kann bereits durch die Annahme einer eindimensionalen Rechteckbarriere gewonnen werden. In der Quantenmechanik werden Teilchen durch Wellenfunktionen ψ beschrieben, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ auch in klassisch „verbotenen“ Bereichen größer als Null ist [29].

Die Lösung der eindimensionalen, zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right) \psi(z) = E\psi(z) \quad (2.1)$$

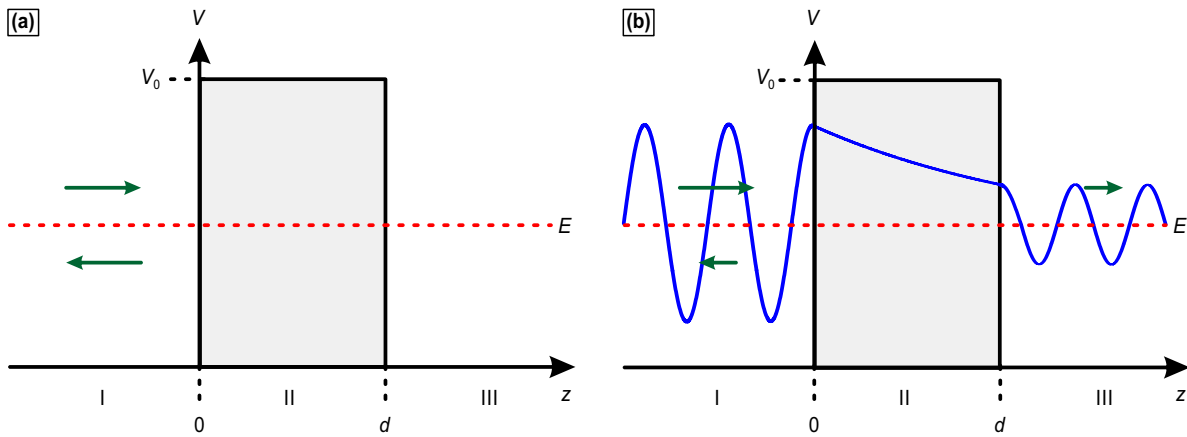


Abbildung 2.1 Eindimensionaler Tunneleffekt an der rechteckigen Potentialbarriere. Ein einfallendes Teilchen trifft o.B.d.A. aus $z < 0$ auf eine Potentialbarriere mit Höhe V_0 und Breite d : **(a)** Nach klassischer Rechnung wird es für $E < V_0$ stets von dieser reflektiert. **(b)** Im quantenmechanischen Bild wird das Teilchen durch eine Wellenfunktion beschrieben und erfährt eine exponentielle Dämpfung innerhalb der Barriere, sodass es mit endlicher Wahrscheinlichkeit durch diese transmittiert wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Teilchens sind durch Pfeillängen symbolisiert (entnommen aus [23]).

mit reduziertem Planck'schen Wirkungsquantum \hbar sowie Masse m und stationärem Energieeigenwert E des tunnelnden Teilchens gelingt bereichsweise (I, II und III, vgl. Abb. 2.1) mit dem Ansatz ebener Wellen. Der Tunnelstrom I_T durch die Barriere ergibt sich schließlich als Quotient der ein- und auslaufenden Wahrscheinlichkeitsstromdichten zu

$$I_T \propto e^{-2\kappa d} \quad (2.2)$$

unter folgenden Bedingungen: (i) Die Wellenfunktionen sind stetig differenzierbar; (ii) Der Teilcheneinfall geschieht o.B.d.A. aus Bereich I; (iii) Die Potentialbarriere dämpft die einfallende Welle mit der Abklingrate

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (2.3)$$

Bereits das stark vereinfachende Modell der Rechteckbarriere zeigt die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der effektiven Barrierenhöhe κ und -breite d . Auf das Rastertunnelmikroskop übertragen entspricht das dämpfende Potential dem Vakuum zwischen Spitze und Probe. Bei Austrittsarbeiten $\phi = V_0 - E$ der Elektronen im eV-Bereich ermöglicht die $I_T \propto e^d$ -Abhängigkeit nach Gl. 2.2 sehr hohe Sensitivitäten in z -Richtung [25, 28].

Ansatz von Bardeen und Erweiterung durch Tersoff-Hamann Das Modell des eindimensionalen Rechteckpotentials beschreibt zwar bereits zufriedenstellend die exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms von der Barrierenbreite, kann aber die realen Verhältnisse im Experiment (laterales Auflösungsvermögen, spektroskopische Merkmale, ...) nicht erklären.

1961 stellte Bardeen auf der Grundlage von Fermis Goldener Regel eine Theorie für das Tunneln zwischen zwei Elektroden auf, bei der der Tunnelstrom I_T mit der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung aus dem Überlapp der Wellenfunktionen zweier schwach wechselwirkender Systeme berechnet wird:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \left\{ \underbrace{f_\mu(E_\mu) [1 - f_\nu(E_\nu + eU_T)]}_{\text{i}} - \underbrace{f_\nu(E_\nu + eU_T) [1 - f_\mu(E_\mu)]}_{\text{ii}} \right\} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu) . \quad (2.4)$$

Dabei ist U_T die zwischen den Elektroden μ und ν angelegte Spannung und $f(E) = \left(1 + e^{\frac{E}{k_B T}}\right)^{-1}$ die Fermi-Funktion der ungestörten Oberflächenzustände ψ_μ und ψ_ν in Abhängigkeit ihrer Energie E_μ bzw. E_ν . $M_{\mu\nu}$ beschreibt das Tunnelmatrixelement zwischen den Zuständen ψ_μ und ψ_ν und der Term i (ii) den Tunnelprozess aus besetzten Zuständen von μ (ν) in unbesetzte Zustände von ν (μ). Die Deltafunktion stellt die für das elastische Tunneln erforderliche Energieerhaltung sicher.

Mit der Fermi-Energie E_F , der höchsten Energie besetzter Zustände in Metallen (gilt nur für $T = 0$), sowie der Annahme kleiner Temperaturen und Tunnelspannungen U_T vereinfacht sich Gl. 2.4 näherungsweise zu

$$I_T \approx \frac{2\pi e^2}{\hbar} U_T \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) . \quad (2.5)$$

Das Tunnelmatrixelement ergibt sich aus der Integration über eine die beiden Elektroden trennende Fläche $d\vec{S}$ [30]:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \left(\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^* \right) . \quad (2.6)$$

Tersoff und Hamann stellten zur Berechnung des Matrixelementes $M_{\mu\nu}$ mangels Kenntnis der Spitzen-Wellenfunktion ψ_μ ein speziell auf die Rastertunnelmikroskopie angepasstes Modell auf. Dabei wurden folgende Annahmen getroffen: (i) Die Probe ist ein halbumendlicher Kristall; (ii) Die Austrittsarbeiten ϕ von Probe P und Spitze S sind identisch; (iii) Ihre Wellenfunktionen fallen exponentiell in der rechteckigen Tunnelbarriere ab; (iv) Die Spitze mit Radius R hat eine s -artige elektronische Struktur [siehe Abb. 2.2(a)]. Somit folgt für den Tunnelstrom

$$I_T \propto U_T \phi^2 \varrho_S(E_F) \underbrace{\frac{R^2}{\kappa^4} e^{2\kappa R} \sum_{\nu} |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2}_{\varrho_P(\vec{r}_0, E_F)} \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.7)$$

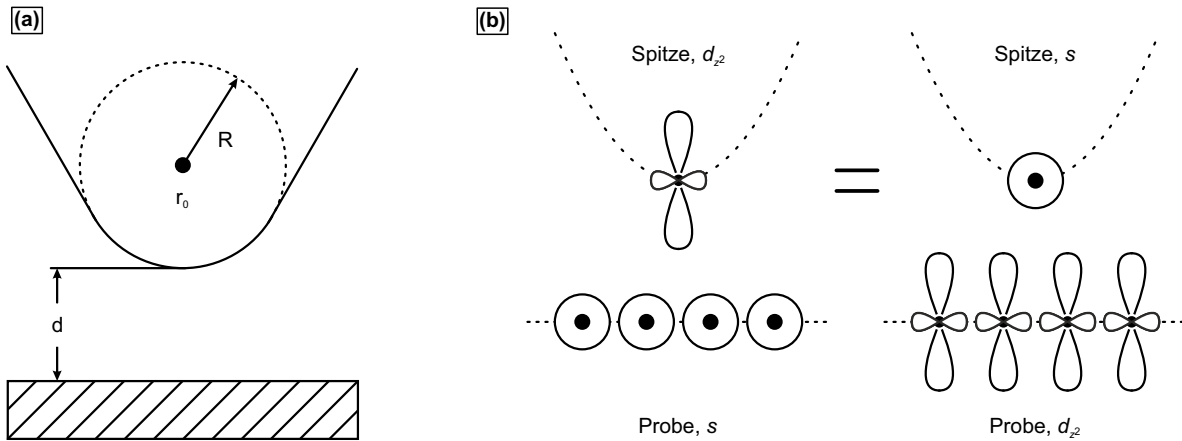


Abbildung 2.2 Modellentwicklung des STM-Tunnelkontakts. (a) Im Tersoff-Hamann-Modell endet die Spitze am Ort \vec{r}_0 mit Radius R in einem minimalen Abstand d zur Probe. (b) Schematische Darstellung des Gedankenexperiments nach Chen: Da nach Gl. 2.4 nur der Überlapp der Wellenfunktionen zum Tunnelstrom beiträgt, können die d_{z^2} -förmigen Orbitale der Spitze mit den s -förmigen Orbitalen der Probe (linke Seite) zur Berechnung (rechte Seite) vertauscht werden. Dies erklärt die erhöhte Korrugation und somit bessere Auflösung in realen Experimenten gegenüber dem Spitzenmodell mit s -förmigen Orbitalen in (a) (nach [32, 35]).

mit der Zustandsdichte $\rho_S(E_F)$ der Spitze an der Fermi-Kante E_F . Die Summe über alle mit der Energie E_ν besetzten Zustände ψ_ν der Probe beschreibt ihre lokale Zustandsdichte ρ_P (local density of states, LDOS) am Ort \vec{r}_0 der Spitze bei E_F .

Bei konstanten Tunnelströmen I_T und -spannungen U_T bildet das STM nach Gl. 2.7 somit eine Kontur konstanter Zustandsdichte der Probenoberfläche ab. Für homogene, metallische Probenoberflächen entspricht diese Kontur in guter Näherung der Oberflächentopografie. Bei inhomogenen Probenoberflächen jedoch zeigen sich Schwierigkeiten in der korrekten Interpretation der STM-Aufnahmen: Adsorbate können zum Beispiel die lokale Zustandsdichte am Fermi-Niveau verschieben, sodass trotz einer realen topografischen Erhöhung eine Mulde im Messsignal zu sehen ist [31, 32].

Die STM-Untersuchung von Metalloberflächen half bei der Korrektur des Modells: Bereits 1985 wurde durch Experimente an Au(110) das vorhergesagte laterale Auflösungsvermögen von etwa 5 \AA bestätigt [33]. Jedoch konnten wenig später Messungen an rekonstruiertem Al(111) einen Atomabstand von $2,88 \text{ \AA}$ und damit eine wesentlich höhere laterale Auflösung zeigen, die mit s -artigen Spitzen im Rahmen der Theorie nicht zu erklären war [34]. Chen interpretierte dies durch stark gerichtete, keulenartige d -Orbitale, die sich bei der Verwendung von Wolfram oder Platin-Iridium als Spitzenmaterial ausbilden [siehe Abb. 2.2(b)]. Die Berücksichtigung der d -Orbitale im Tersoff-Hamann-Formalismus konnte das beobachtete erhöhte Auflösungsvermögen schließlich erklären [35, 36].

2.2 Rastertunnelmikroskopie

Nachdem die quantenmechanischen Zusammenhänge des Tunnelprozesses erörtert wurden, soll die grundlegende Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie erläutert werden. In Abb. 2.3 ist dazu das Schema eines Rastertunnelmikroskops dargestellt. Die metallische Spitze wird mit der Hilfe von Scherpiezos der zu untersuchenden, leitfähigen Probe optisch grob nähergebracht. Anschließend nähert sich die Spitze der Probe im *slip-stick*-Verfahren bis auf wenige Å weiter an, sodass aufgrund einer zwischen den Elektroden angelegten Spannung U_T ein voreingestellter Tunnelstrom I_T erreicht wird. Mit dem in Abb. 2.3 dargestellten Röhrenscanner kann nun die Spitze mit pm-Genauigkeit über die Probe gerastert werden. Mit Hilfe einer Regelschleife wird dabei der I_T -Sollwert stets konstant gehalten, weshalb diese STM-Betriebsart Konstantstrommodus genannt wird. Nicht unerwähnt bleiben soll der in der vorliegenden Arbeit nicht verwendete Konstanthöhenmodus, welcher hauptsächlich bei atomar flachen Proben Anwendung findet [24, 25].

Wie bereits in Kap. 2.1 dargestellt, kann das Rastertunnelmikroskop gut durch eine zwei Metallelektroden trennende Vakuumbarriere beschrieben werden (siehe Abb. 2.4): Im Tunnelkontakt ohne angelegte Spannung U_T (a) gleichen sich die Fermi-Niveaus von Spitze und Probe an, sodass kein Nettostrom fließt. Für positive (negative) Tunnelspannungen [(b), (c)] verschiebt sich das Vakuum-Niveau E_{vac} der Spitze in positiver (negativer) Richtung, wodurch Elektronen aus dem Bereich zwischen E_F und $E_F - eU_T$ ($E_F + eU_T$) aus besetzten Zuständen der Spitze

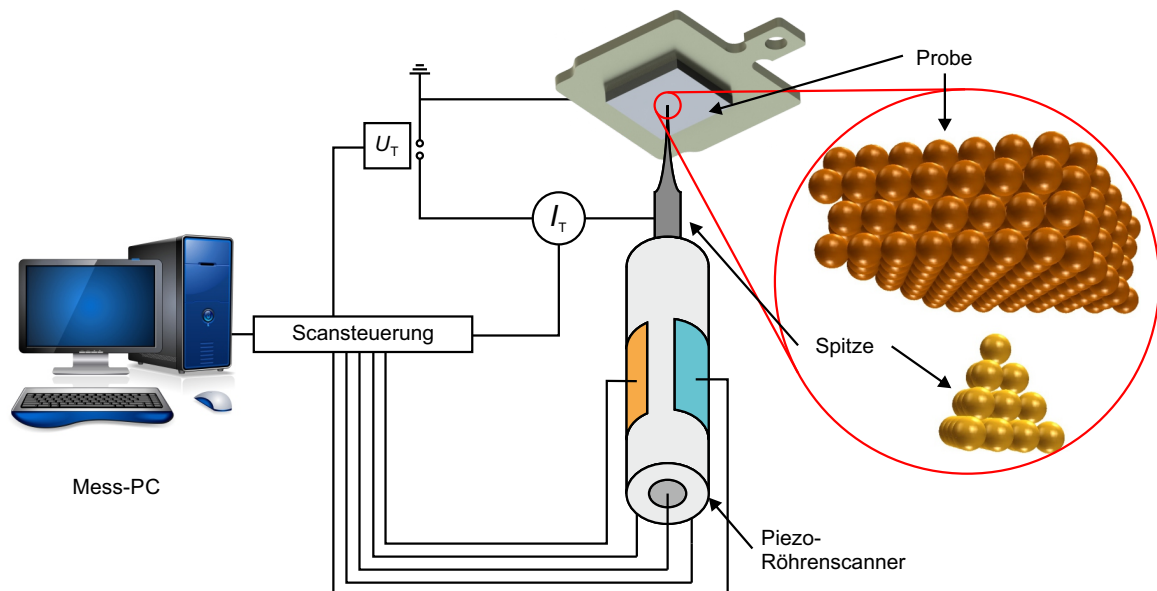


Abbildung 2.3 Schema eines Rastertunnelmikroskops. Das Anlegen einer Spannung U_T zwischen Spitze und Probe in sehr kleinem Abstand zueinander führt zu einem Tunnelstrom I_T im pA- bis nA-Bereich. Dieser dient sowohl als Regel- als auch als Messgröße. Mit dem Piezo-Röhrenscanner kann die Spitze über die Probe gerastert werden (entnommen aus [23]).

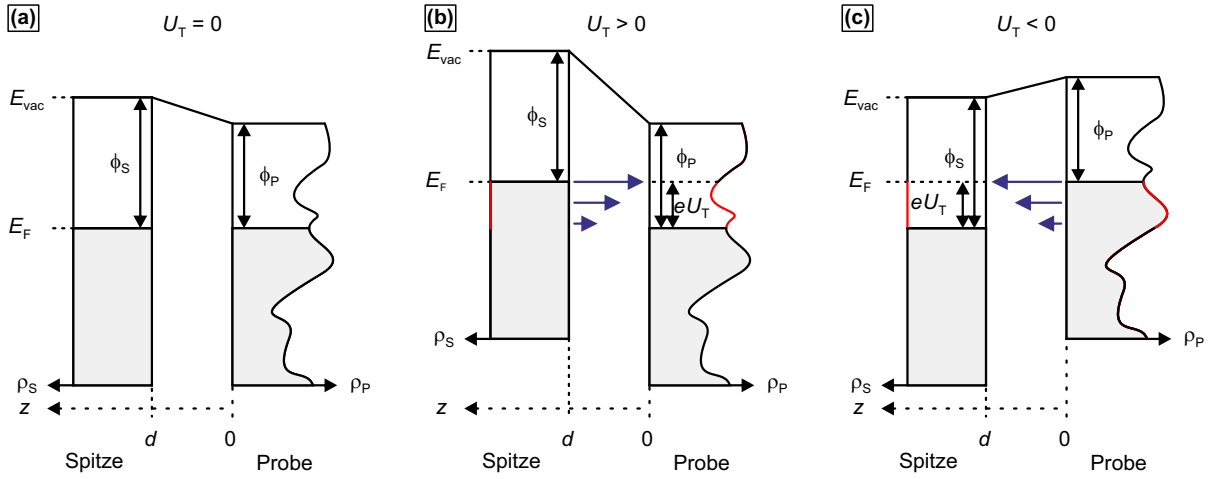


Abbildung 2.4 Spitze und Probe im Tunnelkontakt. Spitze S und Probe P mit Zustandsdichten ϱ_S und ϱ_P haben im Tunnelkontakt den Abstand d zueinander. Die Austrittsarbeiten ϕ_S (ϕ_P) bestimmen die Lage des Vakuumniveaus E_{vac} oberhalb der Fermi-Energie E_F . **(a)** Im Kontakt verschieben sich die Vakuumniveaus E_{vac} von Spitze und Probe gegeneinander, sodass sich die Fermi-Niveaus E_F angleichen. **(b)** Das Anlegen einer positiven Spannung führt zur Verschiebung der Fermi-Niveaus, sodass Elektronen aus besetzten Spitzenzuständen in unbesetzte Probenzustände tunneln können. **(c)** Bei negativen Spannungen hingegen tunneln Elektronen aus besetzten Probenzuständen in unbesetzte Spitzenzustände (entnommen aus [23]).

(Probe) in unbesetzte Zustände der Probe (Spitze) tunneln können. Abhängig von der angelegten Spannung sind somit unterschiedliche Zustände am Tunnelprozess beteiligt, was durch die rotgefärbten Konturen in Abb. 2.4 angedeutet ist [24, 25].

2.3 Rastertunnelspektroskopie

Neben der Darstellung topografischer Eigenschaften ist die Untersuchung lokaler elektronischer Phänomene ein Merkmal, welches das Rastertunnelmikroskop von anderen Untersuchungsmethoden unterscheidet. Dazu wird in der Rastertunnelspektroskopie (scanning tunneling spectroscopy, STS) das nichtohmsche Verhalten des Tunnelstroms bei höheren Spannungen ausgenutzt, weshalb Gl. 2.5 strenggenommen nicht mehr gilt und Gl. 2.4 unter folgenden Annahmen berechnet wird: (i) Das Potential $V(z)$ ändert sich nur langsam mit z (WKB-Näherung); (ii) Die Transmissionswahrscheinlichkeit T ist energieunabhängig; (iii) Die Spitzenzustandsdichte ist konstant: $\varrho'_S = 0$; (iv) Die Temperatur ist sehr niedrig [37, 38]. Somit ergibt sich für die differentielle Leitfähigkeit dI_T/dU bei der Spannung U_T :

$$\left. \frac{dI_T}{dU} \right|_{U_T} \propto \varrho_S \int_{-\infty}^{\infty} dE \varrho_P(E) \delta(E - eU_T) \propto \varrho_P(eU_T). \quad (2.8)$$

Die differentielle Leitfähigkeit ist unter den genannten Annahmen direkt proportional zur Zustandsdichte ϱ_P der Probe bei der Energie eU_T . Bei positiver Spannung U_T [siehe Abb. 2.4(b)]

wird ϱ_P bei $E_F + eU_T$ mit den Spitzenzuständen am Fermi-Niveau untersucht, während für negative Spannungen [siehe Abb. 2.4(c)] Elektronen der Probe mit Energie E_F in die Spitze tunneln. Da die Transmissionswahrscheinlichkeit jedoch nicht über weite Bereiche spannungsunabhängig ist (siehe dazu die Pfeillängen in Abb. 2.4), tragen stets Elektronen aus dem Bereich $E_F < E < E_F + eU_T$ zum Tunnelstrom bei. Zustände nahe am Fermi-Niveau der negativen Elektrode dominieren wegen der geringeren effektiven Potentialbarriere das Signal, sodass nur bedingt Aussagen über die lokale Probenzustandsdichte getroffen werden können [39].

Lock-In-Technik Aufgrund unvermeidlicher mechanischer und elektrischer Störungen des Tunnelkontakts können durch die numerische Ableitung dI_T/dU_T nach Gl. 2.8 keine zufriedenstellenden Ergebnisse erreicht werden. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wird daher bei der Rastertunnelspektroskopie meist die sogenannte Lock-In-Technik verwendet. Dabei wird die Tunnelspannung U_T mit einer kleinen sinusförmigen Spannung $U_m \sin(\omega_m t)$ überlagert, die zu einer Modulation des Tunnelstroms führt. Unter der Annahme geringer Spannungen und Temperaturen wird I_T durch eine Taylor-Entwicklung bis zur ersten Ordnung

$$I_T(U_T + U_m \sin(\omega_m t)) \propto \underbrace{\int_0^{eU_T} dE \varrho_s(E)}_{\propto I_T(U_T)} + \underbrace{\varrho_s(eU_T)}_{\propto \frac{dI_T}{dU_T}} eU_m \sin(\omega_m t) + \dots \quad (2.9)$$

angenähert, wobei dem konstanten Teil des Tunnelstroms (erste Klammer) eine Modulation mit der Anregungsfrequenz (zweite Klammer) überlagert ist, welche direkt proportional zur LDOS ist [38]. Da jedoch der Tunnelstrom sehr anfällig gegenüber elektrischem Rauschen ist, wird er mit dem um φ verschobenen Modulationssignal multipliziert. Ein Tiefpass filtert die hochfrequenten und phaseninkohärenten Beiträge aus und verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis. Durch Anpassung der Phase φ kann somit direkt $dI_T/dU_T \propto \varrho_P$ gemessen werden [38, 40, 41].

STS-Methoden Rastertunnelspektroskopie findet in vielen Ausprägungen Anwendung in der Untersuchung lokaler elektronischer Probeneigenschaften. Hier soll nur auf die in der vorliegenden Arbeit verwendete Punktspektroskopie sowie die Aufnahme von Karten der differentiellen Leitfähigkeit eingegangen werden:

$I(U)$ -Spektroskopie: Die Punktspektroskopie bietet eine schnelle Möglichkeit zur Bestimmung der lokalen Probenzustandsdichte. Dies geschieht durch Aufzeichnung des Tunnelstroms I_T bei Variation der Tunnelspannung U_T und unter Bildung der Ableitung nach Gl. 2.8. Vorher muss jedoch die Spitze im Abstand d oberhalb der zu untersuchenden Stelle der Probe mit den Parametern $U_T = U_{\text{set}}$ und $I_T = I_{\text{set}}$ stabilisiert und die Regelungsschleife für die Dauer der Messung ausgeschaltet werden.

Darüber hinaus bietet eine Kombination mit Topografiemessungen entlang einer Linie (line spectroscopy) bzw. auf einem Raster (grid spectroscopy) die Möglichkeit zur Verknüpfung von strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der abgetasteten Probenregion [42].

dI/dU -Karten: Die vollständige spektroskopische Untersuchung nach obiger Methode kann aufgrund ihres Zeitbedarfs meist nicht in zufriedenstellender Auflösung für größere Probenbereiche (typischerweise 512×512 Pixel) herangezogen werden. Um dennoch elektronische Informationen dieses Probenabschnitts zu erhalten, können sogenannte dI/dU -Karten aufgezeichnet werden. Dabei wird während einer Messung im Konstantstrommodus die Tunnelspannung U_T mit einer kleinen Modulationsspannung überlagert. Dies erlaubt die Aufnahme einer Karte der lokalen Zustandsdichte bei der Energie $E = eU_T$ gleichzeitig zur Topografiemessung [43].

2.4 Oberflächenzustände und Quasiteilchen-Interferenz

Vor allem bei der Detektion von sogenannten Quasiteilchen-Interferenzen (quasi-particle interference, QPI) sind die im vorangegangenen Kapitel aufgeführten dI/dU -Karten ein sehr wertvolles Hilfsmittel, denn die Auswertung ihrer energetischen Entwicklung lässt Rückschlüsse auf wichtige physikalische Größen wie Dispersion und Fermi-Geschwindigkeit als auch über Streumechanismen der Oberflächenzustände zu. Daher soll in den folgenden Abschnitten knapp der Ursprung dieser Oberflächenzustände sowie der Quasiteilchen-Interferenz dargelegt werden.

Oberflächenzustände Oberflächen realer Kristalle brechen die Translationsinvarianz des Kristallvolumens, woraus weitreichende Konsequenzen für ihre elektronische Oberflächenstruktur resultieren. Ein einfaches eindimensionales Modell kann bereits die Entstehung und einige Grundprinzipien der sogenannten Oberflächenzustände erklären. Dazu müssen folgende Annahmen getroffen werden: (i) Eine halbunendliche periodische Atomkette endet bei $z = 0$ (:= Oberfläche); (ii) Dort muss ihr periodisches Potential an das Vakuumpotential angeschlossen werden. Im Modell quasi-freier Elektronen ergibt sich für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Kette eine Periodizität und knapp oberhalb der Oberfläche ein Maximum, welches ins Vakuum exponentiell gedämpft abfällt. Diese Oberflächenzustände lassen sich, analog zu Volumenzuständen, aufgrund ihres Überlapps mit den Wellenfunktionen der Spitze mit dem Rastertunnelmikroskop detektieren [44, 45].

Quasiteilchen-Interferenz Neben der Punktspektroskopie können Oberflächenzustände auch durch Quasiteilchen-Interferenz Experimente detektiert werden. Denn die elastische Streuung eines kollektiven Zustandes an Störpotentialen (z.B. Kristallleerstellen, Adsorbaten, Stufenkan-

ten) kann zu Modulationen der LDOS führen, welche mit dI/dU -Karten untersucht werden können [43].

Diese Oszillationen lassen sich im NFE-Modell durch die Interferenz der am Potential gestreuten ein- und auslaufenden Elektronen mit den Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f beschreiben. Das beobachtete Interferenzmuster ergibt sich aus dem Amplitudenquadrat der Linearkombination der einzelnen Kugelwellen mit Radius r zu:

$$|\phi|^2 \propto \frac{2}{r} \left[e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i)r} + \text{c.c.} \right]. \quad (2.10)$$

Offensichtlich können bei elastischer Streuung nur Interferenzen für solche Streuvektoren \vec{q} auftreten, die den Ursprungszustand \vec{k}_i und den finalen Zustand \vec{k}_f auf einer Isoenergiefläche (constant energy contour, CEC) verbinden:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q}. \quad (2.11)$$

Dabei bestimmen solche Oszillationen das Interferenzmuster, welche sich aus der Verknüpfung stationärer Zustände auf der CEC (stationary points, SP)¹ ergeben. Denn trotz kleiner k -Variationen um diese SP bleibt der Streuvektor q konstant und tritt gehäuft auf.

Zur qualitativen Auswertung dieser „stehenden Wellen“ bietet sich aufgrund ihrer räumlichen Periodizität eine Fouriertransformation (fourier transform, FT) aus dem Realraum in den reziproken Raum (k -Raum) an. Dabei erhält man für eine periodische Erscheinung mit charakteristischer Wellenlänge λ auf einem Raster aus $N \times N$ Pixeln im k -Raum ein Intensitätsmaximum bei $\frac{N}{\lambda}$. Bei der Interpretation der FT-Karten muss beachtet werden, dass diese Maxima Streuvektoren \vec{q} darstellen, die nach Gl. 2.11 zwei Zustände auf der CEC sowohl in Richtung als auch Länge verknüpfen. Beispielhaft ist in Abb. 2.5 eine solche Auswertung für Streuungen an Punktdefekten an einer Ag(111)-Oberfläche gezeigt [46–48].

Einfluss magnetischer Störstellen. Bei der bisherigen Betrachtung blieb der Einfluss des Spins unberücksichtigt, welcher aufgrund des Verbots der Interferenz orthogonaler Eigenzustände Auswirkungen auf das gemessene Streubild hat². Darüber hinaus sind in ungestörten Topologischen Isolatoren aufgrund der Zeitumkehrinvarianz (time-reversal symmetry, TR) keine Rückstreuungsprozesse möglich (siehe Kap. 3), in Abb. 2.6(a) ist dies schematisch dargestellt. Sobald sich jedoch magnetische Störstellen auf der Oberfläche befinden, ist die Zeitumkehrinvarianz gebrochen und Quasiteilchen können während des Streuprozesses ihren Spin umkehren.

¹ Stationäre Zustände sind Segmente paralleler Krümmung auf einer Isoenergiefläche.

² Einschränkend muss hier erwähnt werden, dass neue Erkenntnisse zeigen konnten, dass in Materialien mit sehr starker Spin–Bahn–Wechselwirkung der Spin keine gute Beschreibung des Systems bietet und dementsprechend auch Zustände mit orthogonalem Spin interferieren [49].

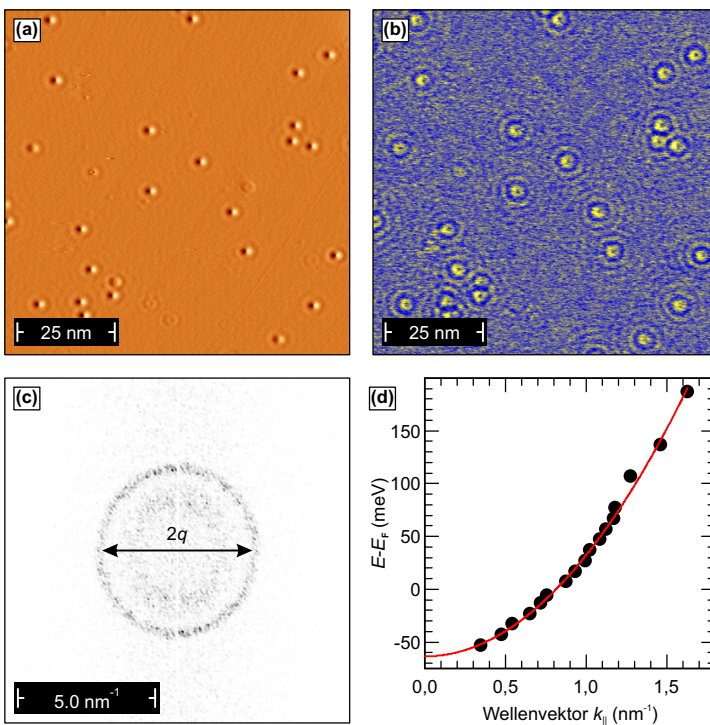


Abbildung 2.5 Quasiteilchen-Interferenz auf Ag(111). (a) Die Topografie der Silberoberfläche weist punktförmige Defekte auf. (b) Daran streuen und interferieren Quasiteilchen, was als Modulation der Ladungsdichte in einer Karte der differentiellen Leitfähigkeit visualisiert werden kann. (c) Die Fouriertransformation dieser dI/dU -Karte weist aufgrund der isotropen Streuung einen Ring hoher Intensität mit Radius $r = q$ (hier: $q = 2k$) auf. (d) Die Aufnahme und Auswertung von dI/dU -Karten bei verschiedenen Energien $E - E_F = e \cdot U_T$ kann u.a. Informationen über Bandansatz und Gruppengeschwindigkeit der streuenden Zustände geben (nach [23, 27]).

Da die Eigenzustände von Elektronen mit entgegengesetzten Spinausrichtungen orthogonal sind, können ihre ein- und ausfallenden Wellenfunktionen nicht interferieren, weshalb dieser Prozess in dI/dU -Karten nicht beobachtet werden kann [siehe Abb. 2.6(b)]. Wenn sich hingegen eine magnetische Ordnung auf der Oberfläche ausbildet, erhalten die Spins der Elektronen einen endlichen Beitrag in eben dieser Richtung und ein- und ausfallende Teilchen sind nicht mehr orthogonal. Somit können sie miteinander interferieren und in QPI-Experimenten sichtbar gemacht werden [siehe Abb. 2.6(c)].

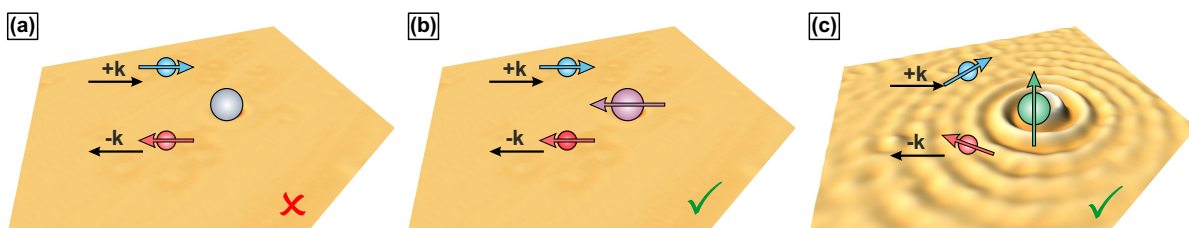


Abbildung 2.6 Visualisierung von Rückstreuung auf Topologischen Isolatoren. (a) Die Zeitumkehrinvarianz auf Topologischen Isolatoren verbietet Rückstreuung, in dI/dU -Karten sind keine Interferenzerscheinungen des einfallenden Zustandes $+k$ und des gestreuten Zustandes $-k$ zu beobachten. (b) Magnetische Störstellen brechen die TR-Symmetrie und ermöglichen Spin-Flip-Übergänge, die zu Rückstreuung führen können. Da jedoch orthogonale Zustände nicht miteinander interferieren können, tragen sie nicht zum Muster der Quasiteilchen-Interferenz bei. (c) Nur wenn die Quasiteilchen während des Streuprozesses eine endliche Spin-Komponente in Magnetisierungsrichtung der Störstelle erhalten, ist ihre Ausrichtung nicht mehr orthogonal und sie können miteinander interferieren. Dies ist als Streumuster in dI/dU -Karten zu beobachten. Die schwarzen Pfeile geben Bewegungsrichtungen, die farbigen Pfeile Spinausrichtungen an.

2.5 Experimenteller Aufbau

Die topografische und spektroskopische Untersuchung von Proben bis hinunter auf atomare Ebene benötigt saubere Oberflächen. Da selbst bei einem Druck von $p = 1 \times 10^{-6}$ mbar die Oberfläche innerhalb etwa einer Sekunde mit einer Monolage an stoßendem Restgas verunreinigt wird, werden dazu Drücke im Ultrahochvakuum-Bereich (UHV: $p \leq 1 \times 10^{-8}$ mbar) benötigt [50, 51].

In der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Apparatur (siehe Abb. 2.7) herrschen Drücke $p \leq 1 \times 10^{-10}$ mbar. Sie besteht aus drei voneinander entkoppelbaren Kammern, welche jeweils separat durch Turbomolekularpumpen und vorgeschaltete Membranpumpen evakuiert werden können. Nach einem Ausheizprozess und mit Hilfe von Ionengetter- und Titan-sublimationspumpen wird der UHV-Druckbereich erreicht. Neue STM-Spitzen sowie Proben gelangen über eine Schleuse ins System und können dort mittels Transferstab und Manipulator an jede Position gebracht werden. Neben dem STM stehen weitere Methoden zur Präparation und Analyse zur Verfügung. Hervorzuheben ist an dieser Stelle ein *in-situ* Verdampfer, welcher die Deposition gewünschter Adsorbate auf die Probenoberfläche innerhalb des STMs ermöglicht.

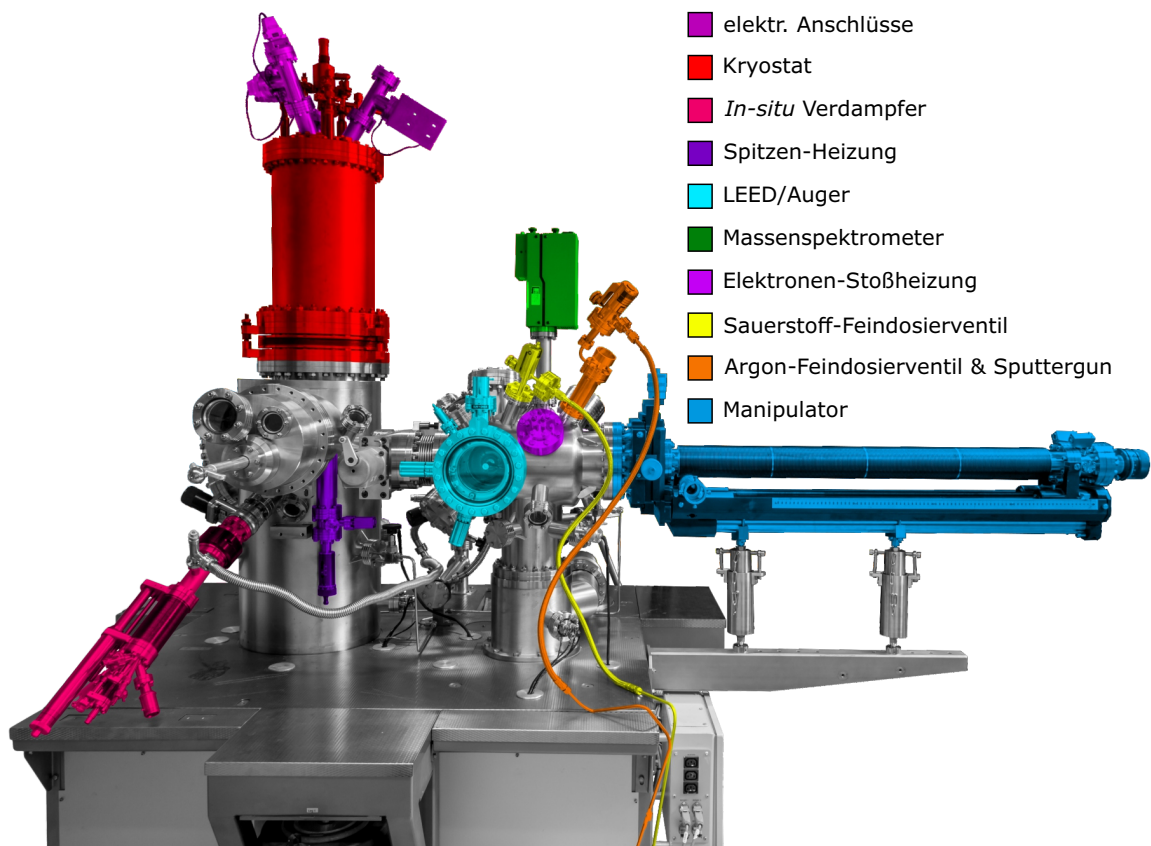


Abbildung 2.7 UHV-Anlage. Wichtige Komponenten des Dreikammer-Systems sind farblich hervorgehoben. Analysekammer (linke Seite), Präparationskammer (rechte Seite) und Schleuse (verdeckt) können voneinander abgetrennt werden.

Dieses ist über Federn an einem Helium-Badkryostaten befestigt, welcher von einem Stickstoff-Badkryostaten umgeben ist (siehe Abb. 2.8). Im Bild nicht zu sehen sind je ein Helium- und Stickstoff-Strahlungsschild, welche das Rastertunnelmikroskop vor eindringender Wärmestrahlung abschirmen, sodass die Proben­temperatur mit $T = 4,8\text{ K}$ knapp oberhalb der Siedetemperatur flüssigen Heliums (liquid helium, LHe) liegt [52, 53].

Die Präparation einer im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Probe ist in Abb. 2.9 dargestellt. Wie bereits angemerkt, würden Proben an Raumluft rasch intensiv mit ungewollten Adsorbaten belegt sein, sodass eine oberflächensensitive Methode wie die Rastertunnelmikroskopie keinerlei ursprüngliche Eigenschaften der Probe analysieren kann. Daher werden die Einkristalle [siehe Abb. 2.9(a); typischerweise in Größen $> 20\text{ nm}$] in flache, etwa $2 \times 2\text{ nm}^2$ kleine Stücke zerteilt und mittels leitfähigem Kleber auf einem Probenhalter fixiert [siehe Abb. 2.9(b)]. Anschließend werden sie mit einem Spaltstab versehen [siehe Abb. 2.9(c)]. Dieser ermöglicht die Ausübung von Hebelkräften innerhalb der UHV-Anlage, damit die Probe üblicherweise entlang ihrer schwächsten Bindungen bricht und eine frische, saubere Oberfläche preisgibt. An dieser können nun die vorne vorgestellten Untersuchungsmethoden angewendet werden.

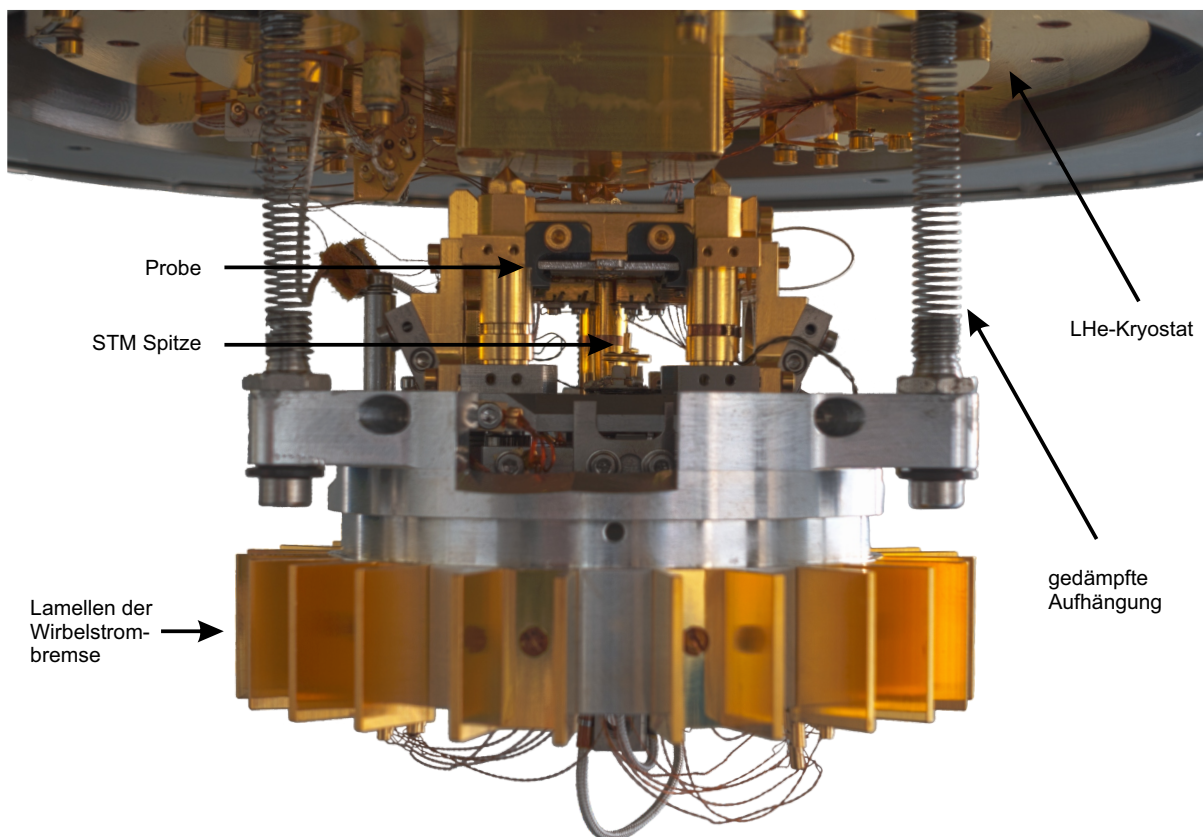


Abbildung 2.8 Rastertunnelmikroskop-Messkopf. Das STM mit Probenschlitz und Spitze (mit Sitz auf verdecktem Piezo) ist über Federn gedämpft am Flüssighelium (LHe)-Kryostaten aufgehängt. Eine Wirbelstrombremse sorgt für die zusätzliche Reduzierung von außen einkoppelnden Schwingungen.

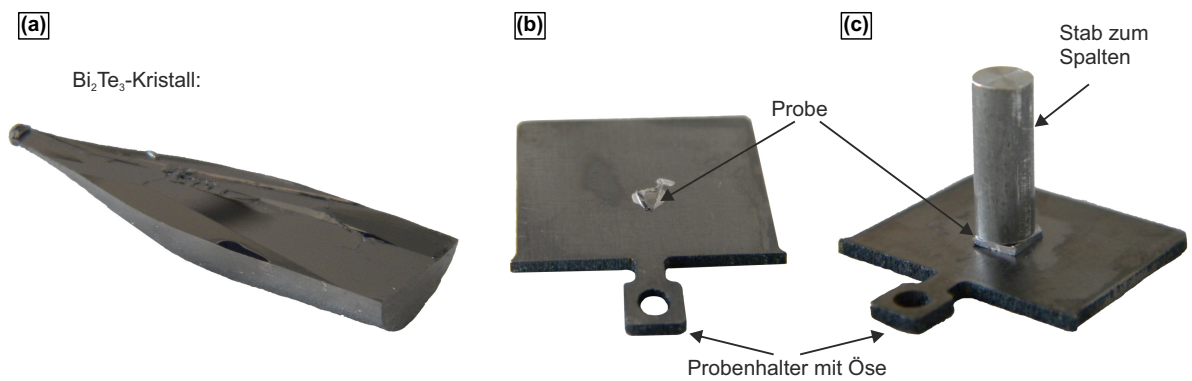


Abbildung 2.9 Präparation von Spaltproben für UHV-STM-Untersuchungen. Ein typischer (a) Einkristall (hier ein Topologischer Isolator Bi₂Te₃) wird (b) in kleinen Stücken auf UHV-kompatible Probenhalter aufgeklebt und (c) mit einem Stab zum Spalten im UHV versehen (entnommen aus [23]).

3 Topologische Isolatoren

Topologische Isolatoren zeichnen sich gegenüber trivialen Isolatoren durch ihre geschützten und spinpolarisierten Oberflächenzustände aus. Ihr physikalischer Ursprung lässt sich mit Hilfe der topologischen Bandtheorie herleiten — dies soll jedoch kein zentraler Teil dieser Arbeit sein. Denn trotz ihrer kurzen Historie sind aufgrund ihrer großen Aktualität bereits zahlreiche Essays [54–59] und Bücher [12, 60, 61] erschienen, welche einen exzellenten Überblick über die theoretischen Grundlagen und potentiellen Anwendungsgebiete bieten. Daher wird an dieser Stelle auf die o.g. Literatur verwiesen und lediglich auf die für das Verständnis dieser Arbeit relevanten Thematiken eingegangen. Dazu zählen wesentliche Charakteristika des im Mittelpunkt dieser Arbeit stehenden Materials Bi_2Te_3 (Kap. 3.1) sowie das grundsätzliche Verhalten Topologischer Isolatoren unter dem Einfluss magnetischer Störungen (Kap. 3.2).

3.1 Spezifische Eigenschaften des Topologischen Isolators Bi_2Te_3

Erste erfolgreiche Realisierungen dreidimensionaler Topologischer Isolatoren wurden bereits kurz nach ihrer theoretischen Vorhersage [3, 62] experimentell bestätigt [7, 63]. Dabei wies das Material $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ in winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (angle-resolved photo electron spectroscopy, ARPES)–Untersuchungen mit fünf Kreuzungspunkten des Fermi–Niveaus die erwartete ungerade Anzahl an energetisch entarteten und spinpolarisierten Oberflächenzuständen innerhalb der Volumenbandlücke auf. Zusätzlich konnten kombinierte ARPES– und STM–Messungen trotz großer Oberflächenunordnung auf atomarer Skala das Ausbleiben von Rückstreuung bestätigen [64].

Die vergleichsweise komplexe elektronische Struktur sowie die kleine Bandlücke der $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ –Verbindung führte zur Suche neuer Substanzen, welche auch bei Raumtemperatur potentiellen Anwendungen den Weg ebnet. Theoretische [65, 66] und experimentelle [67] Ergebnisse identifizierten die binären Materialien Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 als dreidimensionale Topologische Isolatoren mit einem einzelnen Dirac–Kegel, der die Volumenbandlücke überbrückt (siehe Abb. 3.2). Aufgrund ihrer großen Bandlücke — im Fall von $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \sim 0,3 \text{ eV}$ — können sogar bei Raumtemperatur TI–Charakteristika nachgewiesen werden, weshalb die TIs dieser Klasse als „Topologische Isolatoren der zweiten Generation“ bezeichnet werden [68].

3.1.1 Kristall-, Bandstruktur und Warping

Der binären TI-Materialklasse gemein ist der generelle Aufbau der Kristallstruktur, welche beispielhaft für Bi_2Te_3 in Abb. 3.1 dargestellt ist. Alternierende hexagonale Schichten von Te-Bi-Te-Bi-Te bilden sogenannte Fünffachlagen, die durch van der Waals-Wechselwirkungen entlang der $[0001]$ -Richtung aneinander gebunden sind [siehe Abb. 3.1(a)]. Dabei sind die einzelnen Atomlagen in abwechselnder Reihenfolge A-B-C-A-B-C... auf den drei möglichen Positionen A, B, C angeordnet [siehe Abb. 3.1(b)], wodurch sich eine rhombohedrische Kristallstruktur ergibt. Während die Atomschichten innerhalb einer Fünffachlage durch $pp\sigma$ -Bindungen stark wechselwirken, ist der Zusammenhalt der Fünffachlagen im van der Waals-Zwischenraum deutlich geringer, sodass die Kristalle bei starken Kräften dort auseinanderbrechen und eine $[0001]$ -Oberfläche freilegen (vgl. Abb. 2.9). In der Draufsicht [siehe Abb. 3.1(c)] weist diese Oberfläche aufgrund der rhombohedrischen Kristallstruktur eine dreizählige Symmetrie auf (siehe die durch schwarze, gestrichelte Linien angedeuteten Einheitszellen-Projektionen), wobei die Gitterplätze zwischen den Te-Atomen der ersten Lage [Te(I)] abwechselnd mit Bi-Atomen der zweiten Lage [Bi(II)] und Te-Atomen der dritten Lage [Te(III)] besetzt sind.

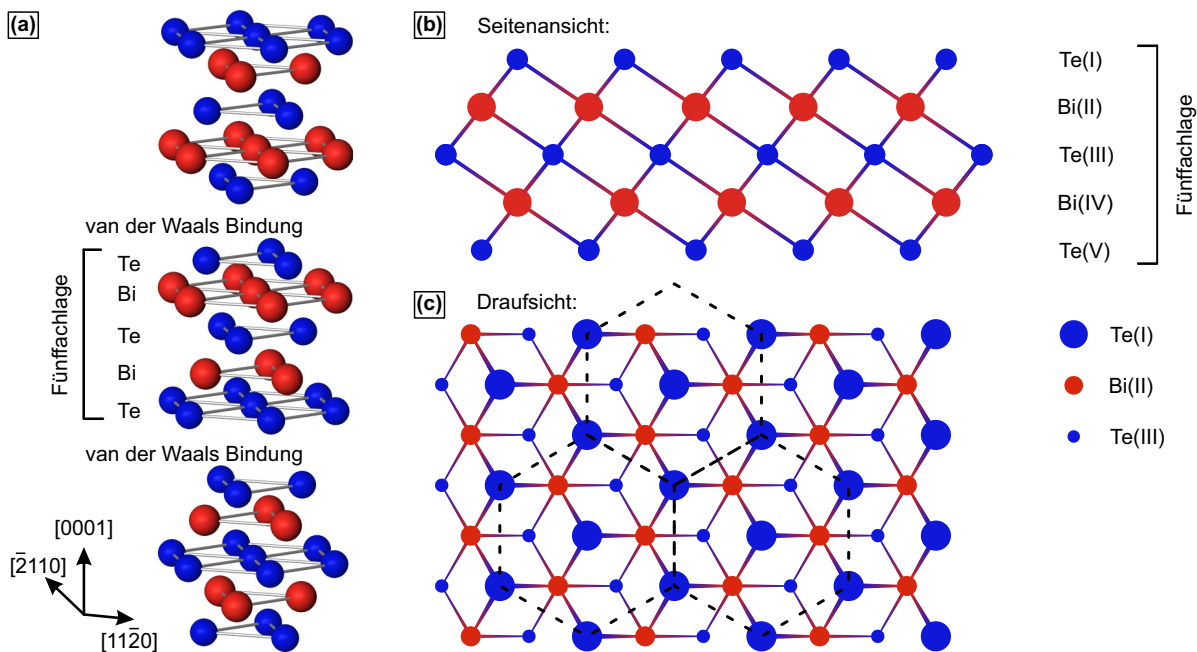


Abbildung 3.1 Bi_2Te_3 -Kristallstruktur. (a) Die Grundlage der Bi_2Te_3 -Kristallstruktur sind sich abwechselnden hexagonalen Te-Bi-Te-Bi-Te-Fünffachlagen, welche durch schwache van der Waals-Wechselwirkungen entlang der $[0001]$ -Richtung aneinander gebunden sind. (b) Die Seitenansicht einer Fünffachlage offenbart die Stapelreihenfolge A [Te(I)] - B [Bi(II)] - C [Te(III)] - A [Bi(IV)] - B [Te(V)]. (c) In der schematischen Ansicht aus $[0001]$ -Richtung (Draufsicht) sind die Projektionen dreier Einheitszellen durch gestrichelte, schwarze Linien angedeutet. Die Oberfläche weist aufgrund der Inäquivalenz der Zwischengitterplätze [abwechselnde Bi(II)- und Te(III)-Atome] eine dreizählige Symmetrie auf (entnommen aus [23]).

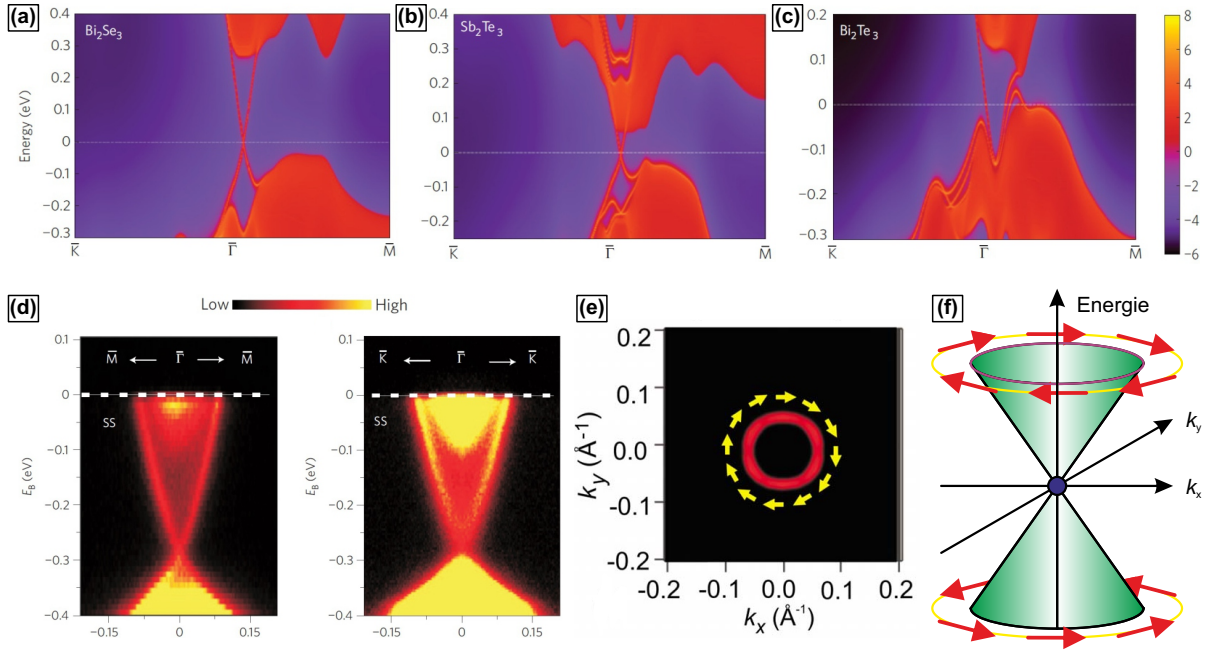


Abbildung 3.2 Dreidimensionale Topologische Isolatoren. Theoretisch berechnete Bandstrukturen der [0001]-Oberfläche von (a) Bi_2Se_3 - (b) Sb_2Te_3 - und (a) Bi_2Te_3 -Kristallen. Die Farbkodierung indiziert die Volumenzustände in helleren und die Volumenbandlücke in dunkleren Tönungen. Die topologischen Oberflächenzustände nahe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes sind als feine Linien in der Bandstruktur zu erkennen. ARPES-Messungen auf Bi_2Se_3 -Kristallen weisen die Bereiche hoher Zustandsdichte entlang (d) $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ und (e) $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ als nahezu linear aus. (e) Die Fermi-Fläche der Bi_2Se_3 [0001]-Oberfläche offenbart eine chirale Spin-Textur. (f) Die schematische Darstellung der Dispersion eines idealen dreidimensionalen Topologischen Isolators schließt einen einzelnen Dirac-Punkt ein. Spin und Impuls stehen auf der Fermi-Fläche senkrecht zueinander (entnommen und adaptiert nach [55, 66, 67]).

Die schichtartige Kristallstruktur der binären TIs ist, neben der Verwendung der „schweren“ Elemente Bismut, Selen, Tellur und Antimon, wesentlich für die Entstehung des topologischen Oberflächenzustandes. Die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung (spin orbit coupling, SOC) führt in den drei Kombinationen Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 in der Volumenbandlücke zur Ausbildung eines einzelnen Dirac-Kegels am $\bar{\Gamma}$ -Punkt [siehe theoretische Berechnungen in Abb. 3.2(a) bis (c)], wohingegen Sb_2Te_3 aufgrund der schwach ausgeprägten SOC ein trivialer Isolator ist [66]. Während sich in Bi_2Se_3 und Sb_2Te_3 die Lage des Dirac-Punktes innerhalb der Volumenbandlücke befindet, ist dieser in Bi_2Te_3 tief im Valenzband verborgen. Darüber hinaus zeichnet sich Bi_2Se_3 durch einen über weite energetische Bereiche linearen Verlauf des Oberflächenzustandes aus. ARPES-Messungen an Bi_2Se_3 bestätigten dies [siehe Abb. 3.2(d)] und identifizierten eine chirale Spin-Textur der Fermi-Fläche [siehe Abb. 3.2(e)], bei der Spin und Impuls auf dem Dirac-Kegel stets senkrecht zueinander orientiert sind [siehe Abb. 3.2(f)].

Neben den bereits angesprochenen Unterschieden hebt sich Bi_2Te_3 durch seine starke Verzerrung des idealen Dirac-Kegels, dem sogenannten Warping (siehe in Abb. 3.2 die qualitativ unterschiedlichen Verläufe des Oberflächenzustandes in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ - und $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung), von Bi_2Se_3 und Sb_2Te_3

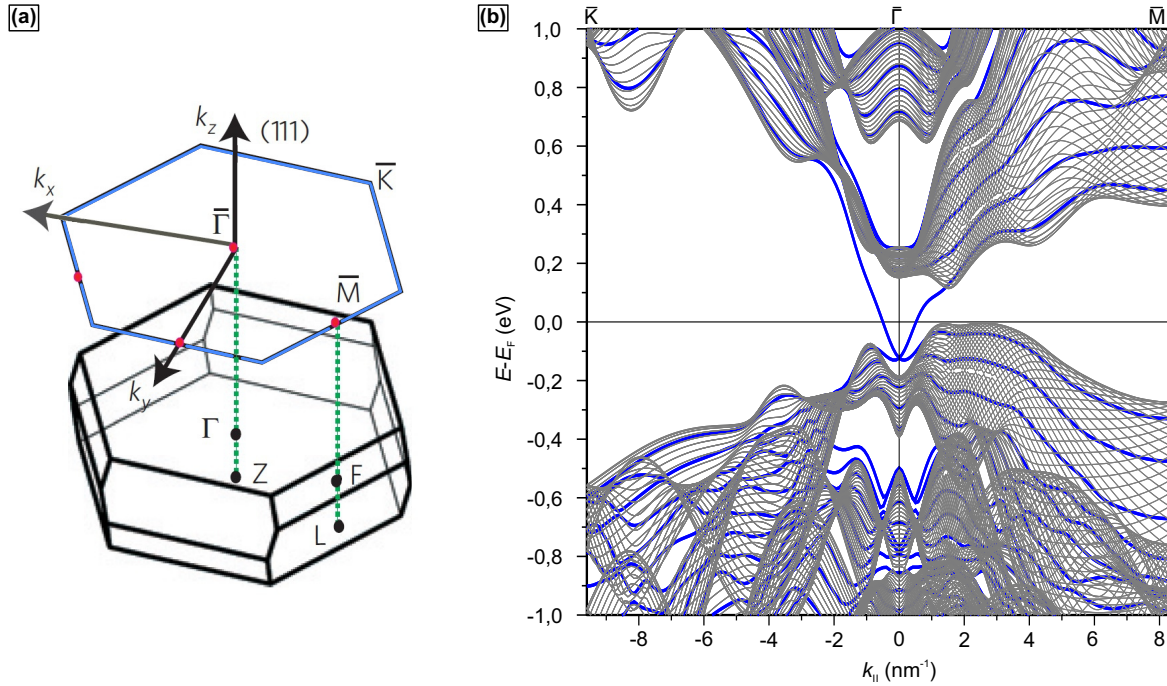


Abbildung 3.3 Bi₂Te₃–Brillouin–Zone und –Bandstruktur (a) Dreidimensionale Brillouin–Zone (schwarz) und zweidimensionale Projektion auf die [0001]–Oberfläche (blau) von Bi₂Te₃. Die Hochsymmetrie– und TRIM–Punkte sind hervorgehoben, k_x und k_y weisen in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ – und $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ –Richtung. (b) Elektronische Bandstruktur mit Volumen– (grau) und Oberflächenzuständen (blau) (entnommen und adaptiert nach [67, 70]).

ab [66]. Dies bietet bei der STM–Untersuchung magnetischer Wechselwirkungen mit TIs, welche das zentrale Thema dieser Arbeit darstellt, aufgrund größerer Anteile paralleler CEC–Segmente den Vorteil höherer Streuintensitäten³. Zusätzlich eignen sich jene TIs für diese Fragestellung, bei welchen auch nach der Dotierung durch magnetische Störstellen das Fermi–Niveau innerhalb der Volumenbandlücke liegt, sodass die relevanten physikalischen Eigenschaften durch den Oberflächenzustand bestimmt werden. Im Gegensatz zum stets stark n –dotierten Bi₂Se₃⁴ lassen sich Bi₂Te₃–Kristalle abhängig von den Wachstumsbedingungen sowohl p – als auch n –dotiert herstellen [69], weshalb sich die folgende Betrachtung auf die elektronischen Eigenschaften sowie das Warping in Bi₂Te₃ konzentriert.

Seine Bandstruktur ist vergrößert in Abb. 3.3 neben der dreidimensionalen Brillouin–Zone dargestellt. Diese beschreibt die primitive Wigner–Seitz–Zelle des reziproken Gitters im Impulsraum [siehe Abb. 3.3(a)] und zeichnet die Hochsymmetriepunkte $\bar{\Gamma}$, \bar{L} , \bar{F} und \bar{Z} aus. Ihre zweidimensionale Projektion auf die [0001]–Oberfläche ist in Abb. 3.3(a) blau hervorgehoben sowie die im weiteren Verlauf dieser Arbeit besonders wichtigen TRIM–Punkte⁵ $\bar{\Gamma}$, \bar{M} und \bar{K} markiert. Dabei ist die k_x –Achse in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ –Richtung orientiert, während die k_y –Achse in Richtung $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ zeigt.

³ Vgl. die Diskussion der SP in Kap. 2.4.

⁴ Vgl. die Lage des Dirac–Punktes in Abb. 3.2(a) und (d) [68].

⁵ Punkte der Brillouin–Zone (BZ) mit TR–invariantem Impulsvektor (time–reversal invariant momenta, TRIM).

Abbildung 3.3(b) gibt die *ab initio* berechnete elektronische Bandstruktur von Bi_2Te_3 in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ - (linker Teil) und $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung (rechter Teil) wieder [70, 71]. Während die blauen Linien die Oberflächenzustände darstellen, trennt eine Bandlücke von etwa $\Delta E = 150 \text{ meV}$ Valenzbandmaximum (VBM) und Leitungsbandminimum (LBM) der grau abgebildeten Volumenzustände. Diese Lücke wird durch einen Oberflächenzustand überbrückt, dessen Dirac-Punkt bei $\bar{\Gamma}$ unterhalb des VBM liegt. Deutlich sichtbar ist entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ ein über einen weiten Bereich nahezu linearer Verlauf dieses Oberflächenzustandes, wohingegen in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung ein Abknicken zu größeren k -Werten etwa 350 meV oberhalb des Dirac-Punktes beobachtet wird. Die Ursachen und Folgen dieses Warpings sollen im Folgenden näher beleuchtet werden.

Bereits erste winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie-Messungen an Bi_2Te_3 wiesen eine schneeflockenartige Verzerrung der Fermi-Fläche auf [siehe Abb. 3.4(a)]. Zwischen den Tälern mit erhöhter Zustandsdichte in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Richtung liegen abgerundete Spitzen entlang $\bar{\Gamma} - \bar{M}$. Der experimentell bestimmte, energetische Verlauf der Isoenergieflächen (constant energy contour, CEC) in Abb. 3.4(b) zeigt mit zunehmender Energie eine Entwicklung von einer kreisrunden Form knapp oberhalb des Dirac-Punktes (bei der Dirac-Energie E_D) über eine konvex-hexagon-artige CEC bei $\sim E_D + 200 \text{ meV}$ bis hin zu einer stark konkaven Form ab Energien $\sim E_D + 300 \text{ meV}$ [72–75].

Die Verformung kann auf die Spin-Bahn-Wechselwirkungen in rhombohedrischen Kristallen (vgl. Abb. 3.1) zurückgeführt werden. Eine Modellierung des Warpings kann durch Berechnung des Hamiltonians mittels $k \cdot p$ -Theorie durch Modifikation der SOC-Dresselhaus-Korrektur [76] unter Berücksichtigung der zugrundeliegenden Symmetrie erfolgen [74, 77]. In niedrigster Ordnung in k ergibt sich \mathcal{H} mit den zu den Elektronenspins proportionalen Pauli-Matrizen σ_i ($\langle S_z \rangle \propto \langle \sigma_z \rangle$ und $\langle S_{x,y} \rangle \propto \langle \sigma_{x,y} \rangle$) zu:

$$\mathcal{H}_0 = v (k_x \sigma_y - k_y \sigma_x) . \quad (3.1)$$

Gleichung 3.1 charakterisiert ein isotropes, zweidimensionales Dirac-Fermion mit Dirac-Geschwindigkeit v , dessen Isoenergieflächen stets durch Kreise beschrieben werden [vgl. Abb. 3.2(f)]. Bei Berücksichtigung höherer Ordnungen in k folgt unter Beachtung der Symmetrieoperationen für Kristallsymmetrie und Zeitumkehrinvarianz:

$$\mathcal{H}(\vec{k}) = E_0(k) \pm v_k (k_x \sigma_y - k_y \sigma_x) + \underbrace{\frac{\lambda}{2} (k_+^3 + k_-^3)}_{=\mathcal{H}_w} \sigma_z . \quad (3.2)$$

Hier ist $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$ und λ die Intensität der Verformung. Darüber hinaus erfährt die Dirac-Geschwindigkeit $v_k = v(1 + \alpha k^2)$ eine Korrektur zweiter Ordnung gegenüber Gl. 3.1 und der Partikel-Loch-Asymmetrie wird durch $E_0(k) = k^2 / (2m^*)$ entsprochen. Der Warmingterm \mathcal{H}_w

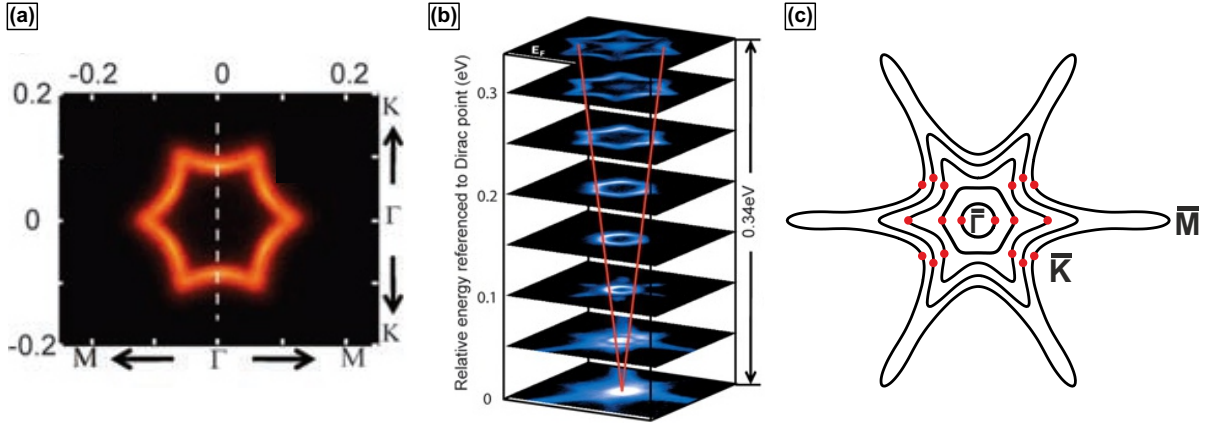


Abbildung 3.4 Warming des Bi₂Te₃-Oberflächenzustandes. (a) Mit ARPES bestimmte Fermi-Fläche des Bi₂Te₃-Oberflächenzustandes. (b) Energetische Entwicklung des Bi₂Te₃-Oberflächenzustandes anhand von gestapelten ARPES-CEC-Schnitten. Die absoluten Energien sind relativ zur Lage des Dirac-Punktes angegeben, welcher sich 340 meV unterhalb des Fermi-Niveaus befindet. (c) Theoretisch berechnete Entwicklung des Bi₂Te₃-Oberflächenzustandes von Energien nahe des Dirac-Punktes (innen, kreisförmig) hin zu höheren Energien (außen, schneeflockenartig). Die Zustände hoher Streuintensität (siehe Diskussion im weiteren Verlauf) entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ sind durch rote Punkte markiert (entnommen und adaptiert nach [72, 77]).

ist analog zur Kristallstruktur invariant unter dreizähliger Rotation und ursächlich für die Verzerrung der CECs: Aufgrund der ungeraden Parität von σ_z unter Spiegelsymmetrie wird im vorgestellten $k \cdot p$ -Theoriemodell \mathcal{H}_w maximal entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ und Null in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung [77]. Die Dispersion des Oberflächenzustandes ergibt sich aus Gl. 3.2 zu:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_0(k) \pm \sqrt{v_k^2 k^2 + \lambda^2 k^6 \cos^2(3\theta)}. \quad (3.3)$$

Hier bezeichnet E_{\pm} die Energie des oberen und unteren Bandes sowie θ den Azimutalwinkel von \vec{k} zur k_x -Achse ($\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Richtung). Dabei führt die Zeitumkehrinvarianz zu einer Verdoppelung der Anzahl der Symmetrieachsen: Während der Hamiltonian \mathcal{H}_w in Gl. 3.2 dreifach für $\theta \rightarrow \theta + 2\pi/3$ entartet ist, weist die Bandstruktur eine sechszählige Symmetrie auf [77].

Dieses Modell kann die Entstehung des Warnings anschaulich darstellen, gibt jedoch die real herrschenden Verhältnisse in Bi₂Te₃ nur unzureichend wieder. Während nach der $k \cdot p$ -Theorie entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ eine konkave Wölbung und damit eine erhöhte Gruppengeschwindigkeit erwartet wird, zeigen *ab initio* Berechnungen der Bandstruktur [vgl. Abb. 3.3(b)] in dieser Kristallrichtung eine über weite Bereiche nahezu lineare Dispersion. Stattdessen tritt in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung mit einsetzendem Warming eine Verringerung der Gruppengeschwindigkeit ein, sodass der Dirac-Kegel dort nach außen gewölbt wird⁶. Der Ursprung dieser starken Verzerrung des topologischen Oberflächenzustandes entlang $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ liegt in der gegenseitigen Abstoßung mit den energetisch weit absinkenden Volumenzuständen⁷, welche in der $k \cdot p$ -Theorie vernachlässigt werden [75, 78].

⁶ Siehe die Bandstrukturberechnungen in Abb. 3.3(b) und die ARPES-Fermi-Fläche in Abb. 3.4(a).

⁷ Siehe bei etwa $k_{\parallel} \sim 2 \text{ nm}^{-1}$ entlang $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ in Abb. 3.3(b).

Die Berechnung der Isoenergieflächen ergibt das in Abb. 3.4(c) gezeigte Verhalten. Mit zunehmender Energie verformt sich die nahe des Dirac-Punktes kreisrunde CEC kontinuierlich über eine hexagonale Form bis hin zu einer stark konkaven, schneeflockenartigen Isoenergiefläche. Die qualitativ hervorragende Übereinstimmung mit den ARPES-Ergebnissen [vgl. Abb. 3.4(b) und (c)] erlaubt die materialspezifische Bestimmung der Warping-Größe λ .

Das ausgeprägte Warping in Bi_2Te_3 hat zwei weitreichende Konsequenzen für Rastertunnelmikroskopie- und -spektroskopieuntersuchungen: (i) Mit zunehmender Energie und dementsprechender Verzerrung des Dirac-Kegels verschiebt sich die Lage der stationären Zustände auf der CEC [vgl. Kap. 2.4 und die Lage der SP, markiert durch rote Punkte, in Abb. 3.4(c)]. Folglich weicht auch die Länge des Streuvektors q , welcher die Anfangs- und Endzustände der SP bei k_i und k_f elastisch verbindet, von derjenigen Länge ab, die für eine isotrope CEC erwartet wird [74, 77, 79, 80]. (ii) Da der Warpingterm \mathcal{H}_w in Gl. 3.2 an σ_z koppelt, erhält der Oberflächenzustand eine Komponente $S_z \propto \langle \sigma_z \rangle$, welche zu Spin-Ausrichtungen aus der Ebene führt. Während die in der Ebene liegende Spinpolarisation in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung nahezu 100 % beträgt [68], wird der k -abhängige Anteil S_z entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ maximal und führt dort zu einer aus der Ebene zeigenden Polarisation von bis zu 60 % [81].

Abbildung 3.5 visualisiert schematisch die Folgen des Warpings für den Dirac-Kegel [vgl. auch den „idealen“ Dirac-Kegel in Abb. 3.2(f)]. Mit ansteigender Energie wird der Einfluss des Warpings stärker, die Isoenergieflächen verzerren sich zunehmend [siehe Abb. 3.5(a)]. Darüber hinaus illustrieren zwei schematische CECs in Abb. 3.5(b) und (c) die Spinausrichtung: Für Energien knapp oberhalb des Dirac-Punktes [siehe Abb. 3.5(c)] wird eine isotrope Isoenergiefläche beobachtet, welche vom in der Ebene liegenden Spin umlaufen wird. Für höhere Energien hingegen verzerrt sich die CEC schneeflockenartig und der Spin erhält aus der Ebene zeigende Komponenten (\otimes bzw. \odot) [74].

3.1.2 Bisher bekannte Eigenschaften

Der Halbleiter Bi_2Te_3 war über geraume Zeit insbesondere für seine Eignung in thermoelektrischen Anwendungen bekannt [82]. Seit der Entdeckung seiner topologischen Eigenschaften ist das Material in den Fokus neuer wissenschaftlicher Untersuchungen gerückt. Das folgende Kapitel gibt daher einen kurzen Überblick über die vor Beginn dieser Arbeit bekannten TI-relevanten Eigenschaften von Bi_2Te_3 .

Die elektronische Bandstruktur eines Stoffes bestimmt viele seiner physikalischen Merkmale. Sie lässt sich theoretisch unter Annahme der Kristallstruktur berechnen [66] oder aber experimentell mittels ARPES im Bereich der besetzten Zustände bestimmen [72]. Beide Methoden berichten von einem einzelnen, stark gewarpten Dirac-Kegel, dessen Dispersion auch mit STM-Streuexperimenten in den unbesetzten Zuständen ausgemessen werden kann [79].

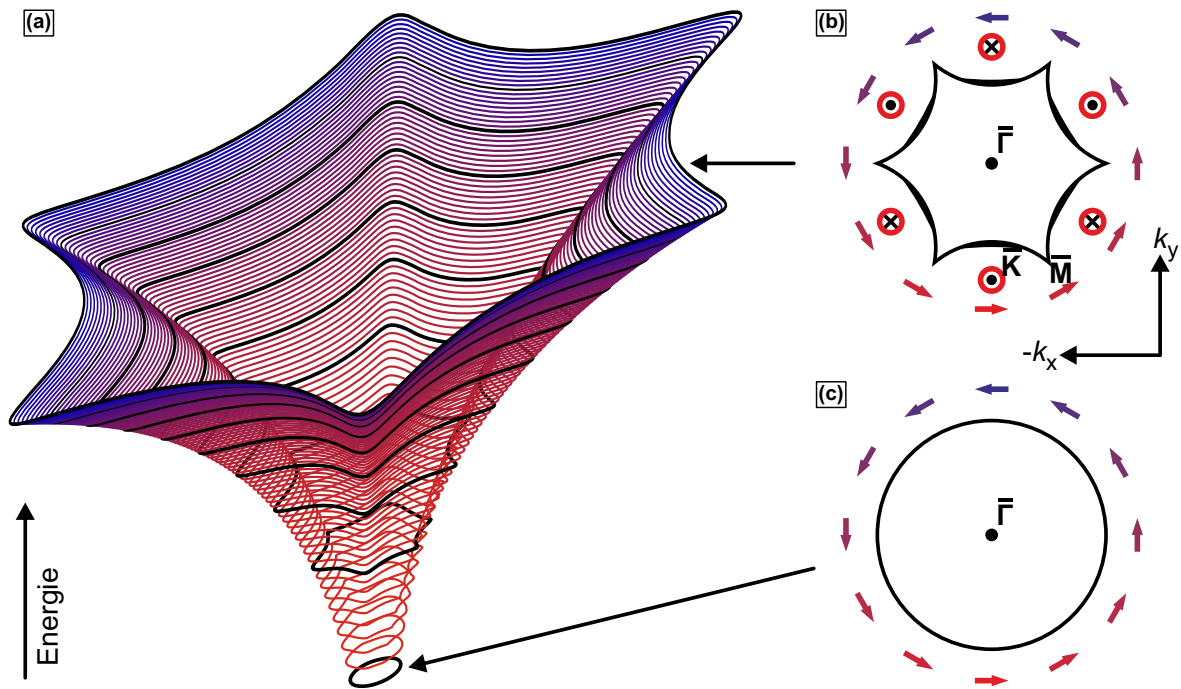


Abbildung 3.5 Dispersionen des Oberflächenzustandes eines gewarperten TIs (a) Schema des Einflusses starken Warpings auf die Dispersion eines TI-Oberflächenzustandes. (b) bzw. (c) Herausgegriffene Isoenergieflächen weit oberhalb bzw. nahe des Dirac-Punktes. Die Orientierung der Spin-Komponenten in der Ebene ist farblich durch umlaufende Pfeile und der Komponenten aus der Ebene heraus durch \otimes bzw. \odot gekennzeichnet (entnommen aus [23]).

Seine Lage ist stark abhängig vom Wachstumsprozess, welcher in Form dünner Filme [83] oder Einkristalle [68] erfolgen kann. Hierbei können natürliche Wachstumsprobleme wie Vakanzen und Ersetzungen zu Dotierungen führen, sodass Dünnschichten prozessbedingt meist n -dotiert wachsen, während Kristalle auch p -dotiert vorkommen können [12]. Die Lage des Dirac-Punktes innerhalb des Leitungsbandes für defektfrei gewachsenes Bi_2Te_3 [vgl. Abb. 3.2(c)] führt zu einer Restleitfähigkeit der Volumen-Zustände. Durch geringe Mengen zusätzlichen Dotiermaterials (bspw. 0,67% Sn) kommt E_F innerhalb der etwa 150 meV breiten Bandlücke zum Liegen und nur der Oberflächenzustand trägt zur Leitfähigkeit bei [72].

Die Spinpolarisation des Oberflächenzustandes kann mit den Methoden der Spin-sensitiven Photoelektronenspektroskopie und des zirkularen Röntgen-Dichroismus (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) bestimmt werden [84, 85]. Während sich für die Polarisation in der Ebene Werte von etwa 45% ergeben, werden senkrecht zur Ebene lediglich 15% gemessen [81, 86, 87] — und damit bedeutende Abweichungen vom theoretisch vorhergesagten Wert von bis zu 60% [81]. Diese Diskrepanz wird durch Vielteilcheneffekte [73, 77] und Interband-Streuung mit spin-entarteten Volumenzuständen gedeutet [88, 89].

Der topologische Schutz des Oberflächenzustandes ist das zentrale Merkmal Topologischer Isolatoren. Die damit einhergehende schwache Antilokalisierung an der Bi_2Te_3 -Oberfläche kann durch Transportmessungen bestätigt werden [90], wohingegen eine schwache Lokalisierung innerhalb

des Volumenmaterials auftritt [91]. Die Existenz des topologischen Oberflächenzustandes in mit unmagnetischem NO_2 , K oder Na dotierten TI-Proben bestätigt seinen topologischen Schutz [68, 92], während ähnliche Experimente an Oberflächen mit trivialem Oberflächenzustand zu deren Verschwinden führen [93, 94]. Die Auswirkungen magnetischer Störstellen auf Topologische Isolatoren hingegen sind von großem Interesse, da sie die Zeitumkehrinvarianz lokal brechen und damit der Existenz des Oberflächenzustandes die Grundlage nehmen können. Ihre Diskussion soll daher ausführlicher in Kap. 3.2 vorgenommen werden — ihr vorangestellt wird jedoch eine detaillierte STM- und STS-Studie auf Bi_2Te_3 .

3.1.3 STM-Vorarbeiten auf Bi_2Te_3

Nach den im vorigen Kapitel genannten Erkenntnissen zu Bi_2Te_3 soll im Folgenden auf Untersuchungen näher eingegangen werden, die Vorarbeiten zu der hier vorliegenden Arbeit darstellen [23, 70]. Mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie wurde dabei u.a. die elektronische Struktur des binären TIs untersucht und mit *ab initio* Berechnungen verglichen.

In Abb. 3.6 ist die typische Topografie einer Bi_2Te_3 -Probe zu sehen. Stufen der Höhe $\Delta h = (1,02 \pm 0,03)$ nm trennen großflächige Terrassen [siehe Abb. 3.6(a) und (d)], das hexagonale Gitter der obersten Te-Schicht erlaubt die Bestimmung des Nächste-Nachbarn-Abstandes zu $\Delta x = (4,15 \pm 0,02)$ Å [siehe Abb. 3.6(c) und (e)]. Bei Betrachtung eines großflächigen Bereiches werden Defekte sichtbar, die typischerweise in geschichteten Fünffachlagen-Systemen beobachtet und hinsichtlich ihrer Symmetrie und Größe sowie ihres elektronischen Charakters bestimmt werden können [69, 95–101]. An dieser Stelle soll jedoch vorläufig nur auf die in Abb. 3.6(b) als dunkle Punkte zu erkennenden Te-Fehlstellen hingewiesen werden — eine genauere Zuordnung der Kristalldefekte erfolgt in Kap. 4.1. Ausschließlich diese kreisförmigen Mulden in der Oberfläche stellen sich als starke Störer des Oberflächenzustandes heraus, was nach der in Kap. 2.4 beschriebenen QPI-Methode (vgl. Abb. 2.5) zur Bestimmung der Dispersion und beteiligter Streuzustände genutzt werden konnte (siehe nächster Absatz). Darüber hinaus wurde mittels Punktspektroskopie abseits der Defekte die elektronische Struktur der Probe untersucht. Mit Ausnahme einer energetischen Abweichung von etwa 50 meV durch Nichtberücksichtigung unvermeidlicher Kristalldefekte in den *ab initio* Berechnungen stimmt die experimentell bestimmte Lage von Dirac-Punkt, Valenzbandoberkante sowie Leitungsbandunterkante mit den theoretischen Berechnungen [vgl. Abb. 3.3(b)] überein.

Eine Zusammenfassung der spektroskopischen Untersuchung unbesetzter Zustände mittels Quasiteilchen-Interferenz ist in Abb. 3.7 dargestellt. Deutlich sichtbar dominiert die Streuung durch punktförmige Defekte das Muster entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung, während keine Intensität in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Richtung zu beobachten ist. Durch das mit zunehmender Energie einsetzende Warping wird das FT-Streubild von nahezu runder zu schneeflockenartiger Form verzerrt. Dieses Streu-

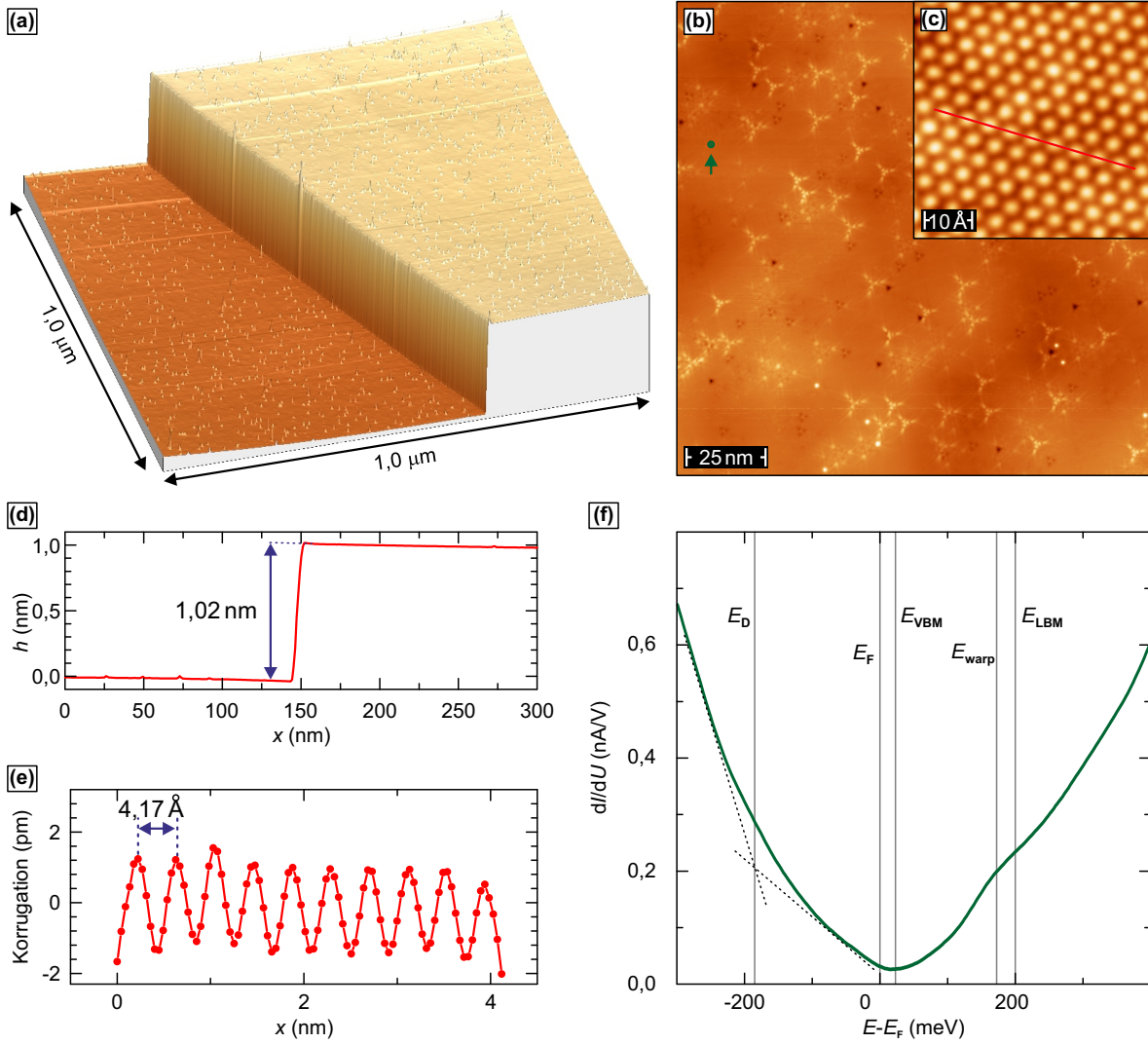


Abbildung 3.6 Topografische und elektronische Eigenschaften von Bi_2Te_3 . (a) Die dreidimensional dargestellte Topografie eines $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ Scanbereichs weist eine Stufenkante sowie unregelmäßig verteilte Anhäufungen auf. (b) Auf eine Terrasse beschränkt, zeigt die Topografie eines $120 \times 120 \text{nm}^2$ -Ausschnittes unterschiedliche Kristalldefekte in der ersten Fünffachlage. (c) Abseits dieser Defekte kann in einem kleinen $5,0 \times 5,0 \text{nm}^2$ -Bereich das hexagonale Muster der obersten Te-Schicht atomar aufgelöst werden. (d) Die in (a) gezeigte Stufe weist im gemittelten Schnitt senkrecht zu ihrer Orientierung einen Versatz von $h = (1,02 \pm 0,03) \text{nm}$ auf. (e) Um den Probenstrom entlang der in (c) eingezeichneten roten Linie konstant zu halten, regelt die STM-Spitze ihre Höhe nach (Korrugation). Der Nächste-Nachbarn-Abstand lässt sich damit zu $\Delta x = (4,15 \pm 0,02) \text{Å}$ bestimmen. (f) Das Punktspektrum an der mit dem grünen Pfeil in (b) gekennzeichneten Stelle weist charakteristische Merkmale (Zuordnung in Anlehnung an Ref. [102]): Dirac-Punkt: $E_D = -(190 \pm 20) \text{meV}$; Valenzbandmaximum: $E_{\text{VBM}} = (20 \pm 10) \text{meV}$; Einsetzendes Warming des Oberflächenzustandes: $E_{\text{warp}} = (170 \pm 20) \text{meV}$; Minimum des Leitungsbandes: $E_{\text{LBM}} = (200 \pm 20) \text{meV}$ (entnommen aus [23]).

muster kann anhand der schematischen Skizze in Abb. 3.7 (e) erklärt werden. Die Täler erhöhter Zustandsdichte um \bar{K} [vgl. die Bandstrukturrechnung in Abb. 3.3(b)] können für einen ursprünglichen Kristallimpuls \vec{k}_i durch fünf mögliche Streuvektoren \vec{q}_i miteinander verbunden werden, sodass gilt: $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. Aufgrund der aus der Ebene zeigenden Spinkomponente (\otimes, \odot) ergibt sich

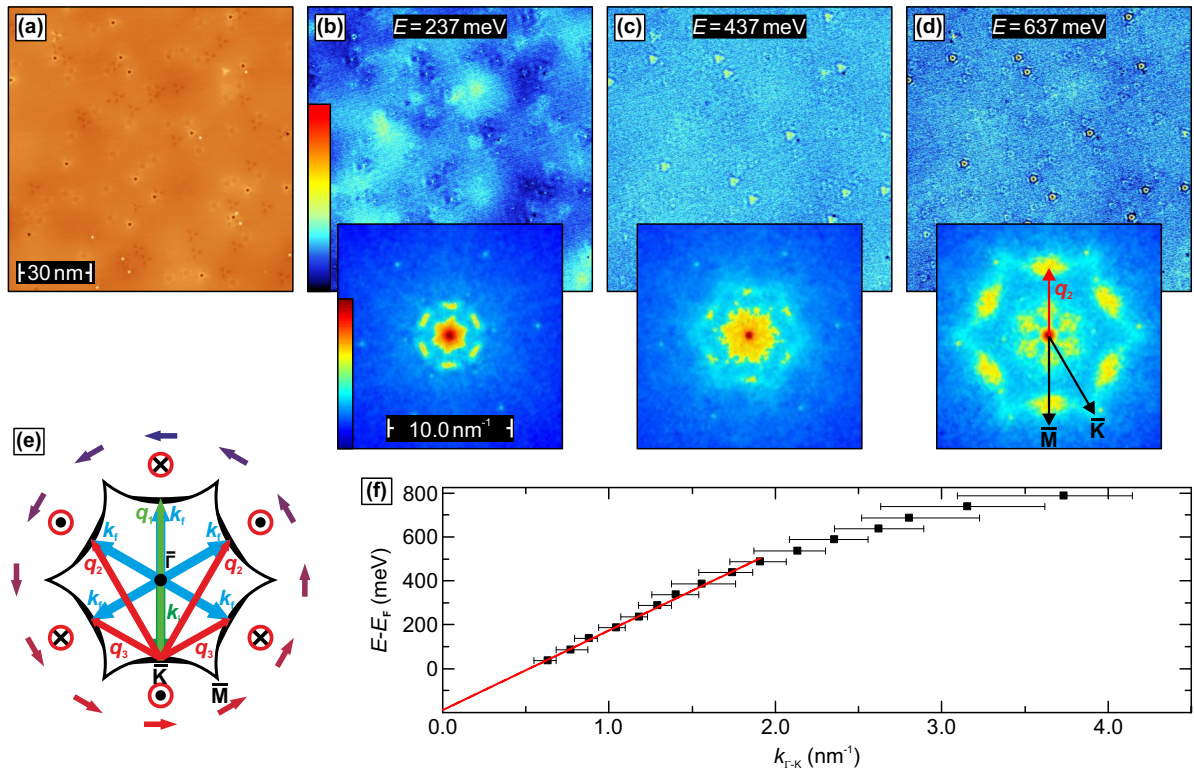


Abbildung 3.7 Quasiteilchen–Interferenz der unbesetzten Zustände auf Bi_2Te_3 . (a) Topografie des $(120 \times 120) \text{ nm}^2$ -Ausschnitts für das QPI-Experiment. (b), (c) und (d) dI/dU -Karten (oben) mit ihrer jeweiligen FT (unten) bei drei repräsentativen Energien. Rund um die punktförmigen, dunklen Defekte in (a) bilden sich stehende Wellen. In der FT verzerren sich die Streuvektoren entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung (q_2 benannt) durch das Warping von kreisrunder (b) über hexagonale (c) zu schneeflockenartiger Form (d). Die absolute Größe sowie die Intensität der dI/dU -Karten sowie ihrer FT ist mit den Farbbalken in (b) (blau = niedrig; rot = hoch) indiziert. (e) Die schematische CEC zeigt für den Anfangszustand k_i die möglichen Endzustände k_f , welche durch die Streuvektoren $q_i = k_f - k_i$ verbunden werden. In den FT- dI/dU -Karten [(b)-(d)] treten nur Maxima entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung auf, was der Streuung aus den übernächsten Tälern hoher Zustandsdichte entspricht (q_2). (f) Die $E(k)$ -Dispersion des Oberflächenzustandes verläuft linear bis zum Abknicken bei etwa $E - E_F \approx 500 \text{ meV}$. Aus ihr lassen sich die Lage des Dirac-Punktes zu $E_D = (-188 \pm 7) \text{ meV}$ unterhalb des Fermi-Niveaus sowie die Fermi-Geschwindigkeit zu $v_F = (5, 5 \pm 0, 1) \times 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ bestimmen (entnommen aus [23]).

eine dreizählige Symmetrie, und es könnten auf den ersten Blick drei mögliche Streuprozesse q_1 , q_2 und q_3 auftreten: (i) Der Rückstreuprozess q_1 ist in zeitumkehrinvarianten Systemen quantenmechanisch verboten [79]. (ii) Die Verbindung zweier Taschen paralleler S_z -Komponenten mit q_2 in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung hat nach Ref. [80] eine erhöhte Streuwahrscheinlichkeit wegen des maximalen Spin-Überlapps. (iii) Dieser ist für q_3 , welches benachbarte Taschen verbindet, minimal. Darüber hinaus tragen nur Zustände auf einer CEC mit paralleler Krümmung⁸ einen wesentlichen Anteil am FT-QPI-Bild bei [74, 77, 80]. Im Experiment tritt — wie aus den genannten Gründen erwartet — nur die Streuung q_2 auf. Diese kann aus folgenden Gründen erst etwa 200 meV oberhalb des Fermi-Niveaus beobachtet werden: (i) Die S_z -Komponente und damit der Spin-Überlapp

⁸ Vgl. Diskussion über SP in Kap. 2.4.

beteiligter Zustände nahe des Dirac-Punktes ist sehr gering. (ii) Durch Gitterfehler können sich stehende Wellen mit Wellenlänge $\lambda \propto \frac{1}{k} \rightarrow \infty$ für $E \rightarrow E_D$ ($k \rightarrow 0$) nicht ungehindert ausbreiten und beobachtet werden. (iii) Die zunehmende Isotropie der CEC bei kleineren Energien ermöglicht zusätzliche, bisher vernachlässigte Streuprozesse mit unterschiedlichen Wellenlängen. Ihre Superposition lässt die Interferenzmuster von q_2 in der Nähe des Ursprungs der FT-Karten im Rauschen untergehen [79].

Die quantitative Auswertung der FT- dI/dU -Karten ergibt die $E(k)$ -Dispersion in Abb. 3.7 (f). Die lineare Extrapolation für $k \rightarrow 0$ liefert die Lage des Dirac-Punktes zu $E_D = (-188 \pm 7)$ meV sowie die Ladungsträgersgeschwindigkeit $v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k} = (5,5 \pm 0,1) \times 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Während die Dirac-Energie sowohl STS, *ab initio* Berechnungen als auch Literaturwerte ([79, 103]) bestätigt, ist v_F aufgrund der Energie-abhängigen Variation der SP geringfügig zu groß. Eine postulierte Korrektur der Streuvektor-Länge um etwa 15% nach Ref. [74] ergibt jedoch einen mit der Literatur und Bandstrukturberechnungen konsistenten Wert der Ladungsträgersgeschwindigkeit von $v_F = 4,7 \times 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$.

Im Bereich der besetzten Zustände ändert sich das FT-Streumuster grundlegend, einen Überblick für repräsentative Energien gibt Abb. 3.8. Die energetische Entwicklung dreier unterschiedlicher Vektoren q_4 , q_5 und q_6 kann dabei beobachtet werden. Während q_4 eine kreisrunde Form hat und entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ orientiert ist, zeigen die elliptischen q_5 und q_6 in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung. Mit abnehmender Energie werden die Streuvektoren q_4 und q_5 länger und weniger intensiv, sodass für $E < -300$ meV nur noch q_6 sichtbar ist, welcher bei $E < -450$ meV schlussendlich auch verschwindet. Mit Hilfe der *ab initio* berechneten CECs kann der Ursprung der Streuungen verstanden werden: In energetischer Nähe zum Dirac-Punkt sind elliptische Volumenzustände auch teilweise spinpolarisiert und öffnen damit zusätzliche Streukanäle [siehe Abb. 3.8(d)]. Der Vektor q_4 bezeichnet die Streuung zwischen spinpolarisierten Enden zweier übernächster Taschen, während q_5 die Rückstreuung gegenüberliegender Volumentaschen kennzeichnet. q_6 dagegen zeigt keine Dispersion auf und entspringt der FT der dreieckigen Defekte, welche bei negativen Energien deutlich hervortreten.

3.2 Verhalten Topologischer Isolatoren unter dem Einfluss magnetischer Störungen

Die ausgeprägte Spin-Bahn-Wechselwirkung ist ausschlaggebend für die Ausbildung topologischer Oberflächenzustände. Die aus ihr resultierende Aufspaltung der Energiebänder für entgegengesetzte Spinrichtungen muss aufgrund des Kramers Theorem an den zeitumkehrinvarianten Punkten der Brillouin-Zone aufgehoben sein. In Topologischen Isolatoren erfordert dies ein unterbrechungsfreies Überspannen der Volumenbandlücke mit ungerader Anzahl der Schnittpunkte

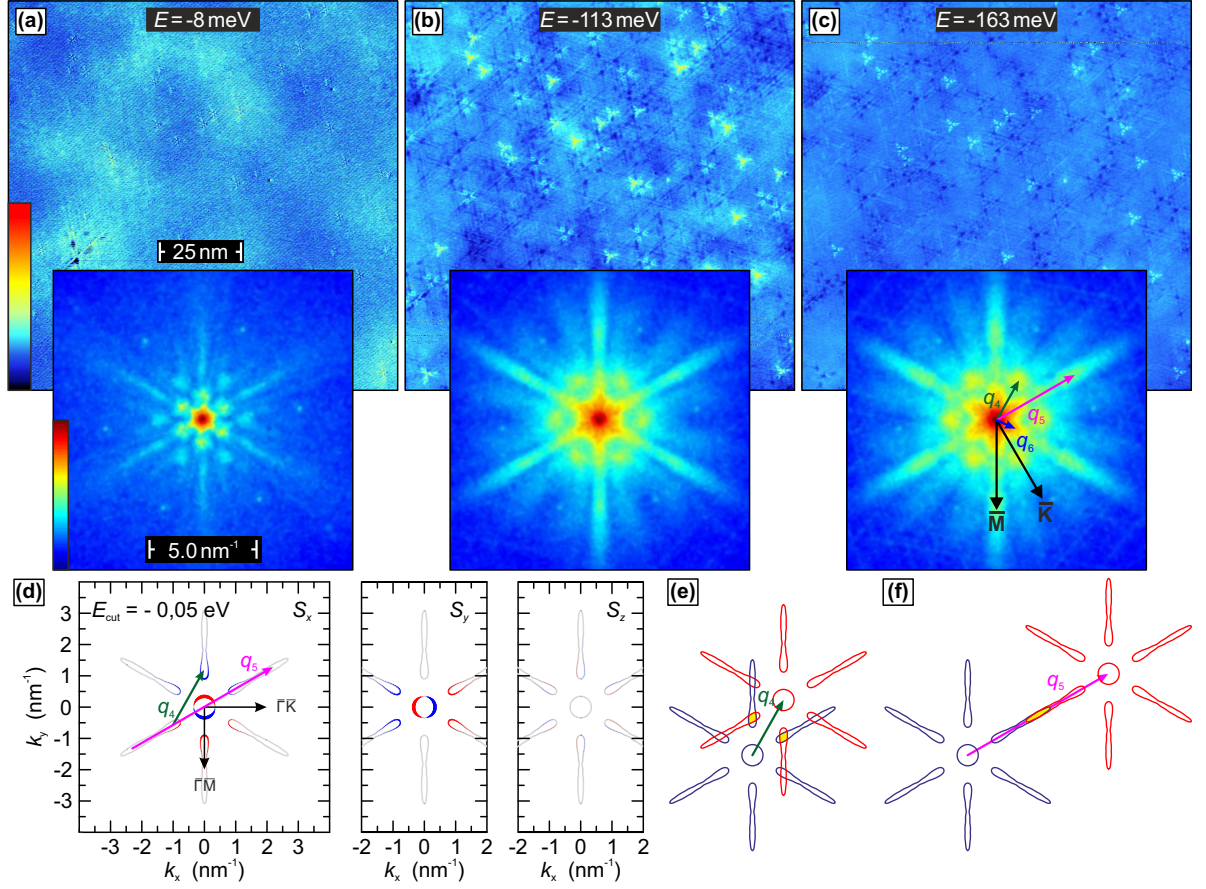


Abbildung 3.8 Quasiteilchen–Interferenz der besetzten Zustände auf Bi_2Te_3 . (a), (b) und (c) dI/dU -Karten (oben) mit ihrer jeweiligen FT (unten) bei drei repräsentativen Energien im gleichen Bereich wie Abb. 3.7. Unterschiedliche Streuvektoren entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ (q_4) beziehungsweise $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ (q_5 , q_6) sind sichtbar. Die absolute Größe sowie die Intensität der dI/dU -Karten sowie ihrer FT ist mit den Farbbalken in (b) (blau = niedrig; rot = hoch) indiziert. (d) Darstellung der Spinpolarisation auf den Flächen konstanter Energie bei $E = -50$ meV für den Oberflächenzustand (innen, rund) und die Volumenzustände (außen, elliptisch) in x -, y - und z -Richtung. Die Vektoren q_4 bzw. q_5 verbinden übernächste bzw. gegenüberliegende Taschen. (e), (f) Grafische Konstruktion des Zustandekommens der unterschiedlichen Streuformen in den FT- dI/dU -Karten: Durch Verschieben zweier CECs um den Streuvektor q_4 bzw. q_5 erhält man die mit gelb gekennzeichnete anisotrope Intensität in den experimentell beobachteten FT- dI/dU -Karten (entnommen aus [23]).

mit E_F , sodass sich bei Präsenz der Zeitumkehrinvarianz keine Bandlücke in den Oberflächenzuständen öffnen kann [56, 104].

Magnetische Störungen jedoch führen zu einem Bruch der TR und einer Aufhebung der Kramers–Entartung [105]. Ein um den Magnetisierungsterm $H_{\text{mag}} = J\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ erweitertes Fu–Modell (vgl. Gl. 3.2) enthält die Wechselwirkung des Elektronenspins $\boldsymbol{\sigma}$ mit dem magnetischen Moment \mathbf{S} mit der Austauschkonstanten J [77, 106, 107]:

$$\mathcal{H}(\vec{k}) = E_0(k) \pm v_k(k_x\sigma_y - k_y\sigma_x) + \frac{\lambda}{2}(k_+^3 + k_-^3)\sigma_z - J\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (3.4)$$

Gleichung 3.4 ergibt für Magnetisierungen in x - bzw. y -Richtung⁹ keine bzw. eine vernachlässigbar kleine Öffnung des Topologischen Oberflächenzustandes am Dirac-Punkt¹⁰, sie verschieben trotz ihrer TR-brechenden Natur lediglich dessen Lage im reziproken Raum [108]. Für eine Magnetisierung entlang der z -Richtung¹¹ wird der Oberflächenzustand massebehaftet und es öffnet sich eine Bandlücke der Größe 2Δ , welche sich aus den Wechselwirkungen der Störstellen-Ladungsträger ergibt:

$$\Delta \simeq J \sum_i \langle n(\mathbf{r}_i) (\mathbf{S}_i)_z \rangle . \quad (3.5)$$

Somit ist die Dispersion des gewarpften Oberflächenzustandes unter dem Einfluss magnetischer Störstellen [77, 108]:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_0(k) \pm \sqrt{v_k^2 k^2 + \lambda^2 k^6 \cos^2(3\theta) + \Delta^2} . \quad (3.6)$$

Abbildung 3.9 fasst die Konsequenzen magnetischer Dotierung auf den Oberflächenzustand zusammen: Lediglich Magnetisierungen entlang der Oberflächensenkrechten führen zu einer Bandlücke und der zusätzlichen Aufprägung einer Spinpolarisation. Insbesondere nahe des Dirac-Punktes und damit vernachlässigbarer Warming-Stärke (vgl. auch Abb. 3.5) richtet sich die Spintextur in Magnetisierungsrichtung aus. Mit ansteigend energetischem Abstand zu E_D und damit einhergehender Verformung des Dirac-Kegels nehmen die Spinanteile entgegen der Magnetisierungsrichtung zu, sodass die „ursprüngliche“ Spintextur sichtbar wird.

Diese theoretischen Herleitungen prägen die Suche nach experimenteller Bestätigung einer Bandlücke und auftretendem Magnetismus in Topologischen Isolatoren, welcher als Voraussetzung für die Realisierung des Anormalen Quanten-Hall-Effekts gilt. Aufgrund der Dynamik des Forschungsgebietes wurde bereits eine Vielzahl unterschiedlicher und komplementärer Untersuchungen — sowohl theoretischer als auch experimenteller Natur — durchgeführt. Der folgende Abschnitt versucht die gewonnenen Erkenntnisse zusammenzutragen und einzuordnen.

Durch die direkte Abbildung der Bandstruktur war die Photoelektronenspektroskopie schon bei der experimentellen Entdeckung dreidimensionaler Topologischer Isolatoren eine Schlüsselmethode [7, 63, 67, 72, 88]. Auch bei der Untersuchung magnetisch dotierter TIs konnten ARPES-Studien aufschlussreiche Details liefern — jedoch nicht immer kongruent und teilweise im Widerspruch zu weiteren Untersuchungsmethoden. Erste photoelektronenspektroskopische Messungen volumendotierter Bi_2Se_3 -Proben interpretieren die verringerte Intensität am Dirac-Punkt bei der Verwendung magnetischer Fe- und Mn-Atome als Bandlücke des Oberflächenzu-

⁹In der Oberflächenebene.

¹⁰Beachte die Inäquivalenz der in der Ebene liegenden x - und y -Richtungen aufgrund der C_{3v} -Kristallsymmetrie.

¹¹Senkrecht zur Oberflächenebene.

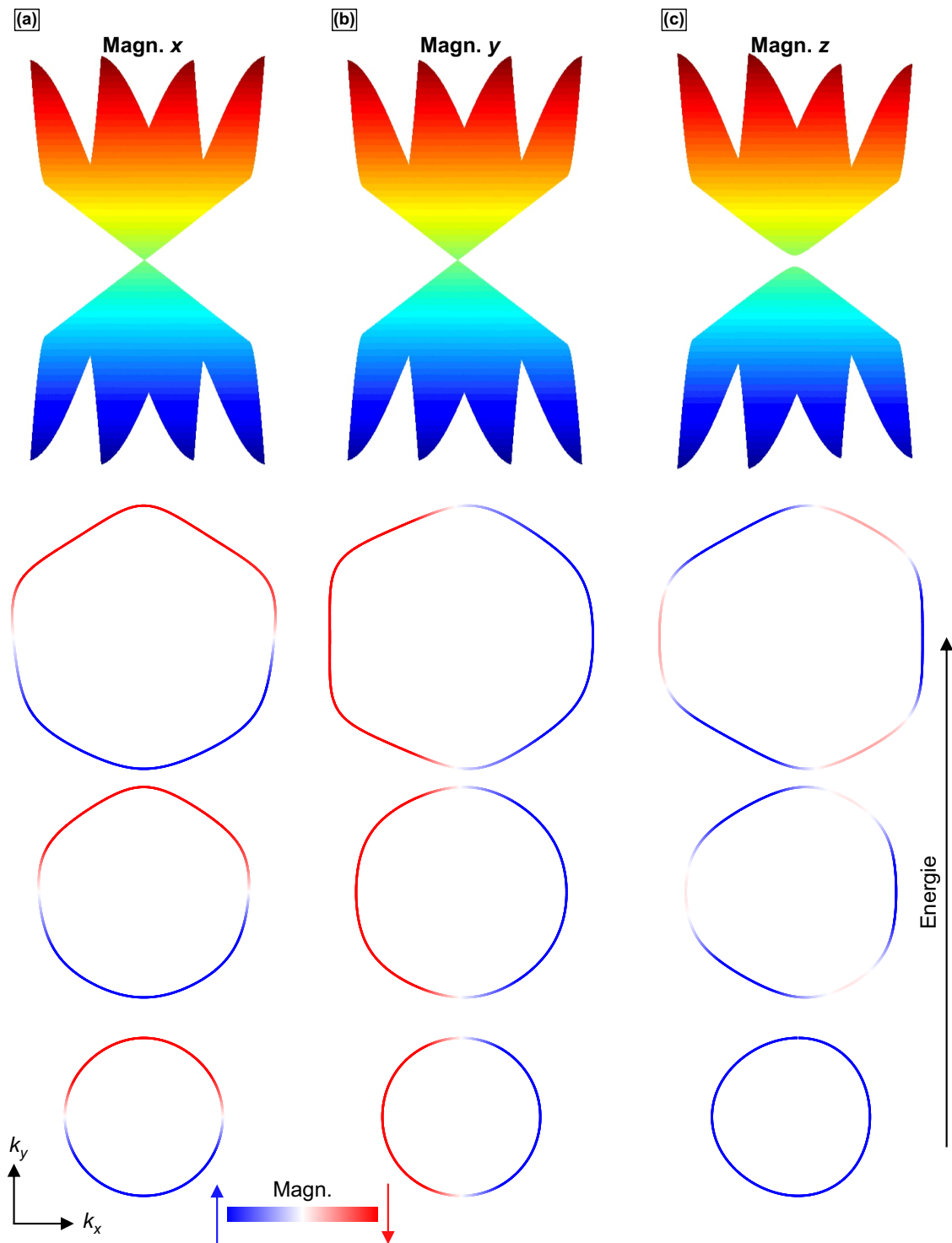


Abbildung 3.9 Auswirkung magnetischer Störstellen auf den gewarpten, topologischen Oberflächenzustand. Bandstruktur (obere Reihe) und Spintexturen (untere drei Reihen) für magnetische Störstellen, die entlang der (a) x -, (b) y - und (c) z -Richtung polarisiert sind. Die Stärke der Spinpolarisation entlang der Magnetisierungsrichtung ist farblich durch rote bzw. blaue Markierung kodiert. Nur für Polarisationen senkrecht zur Oberfläche öffnet sich eine Bandlücke am Dirac-Punkt und der Oberflächenzustand wird polarisiert. Mit zunehmender Energie überwiegt die Stärke des Warpings und prägt die „ursprüngliche“ Spintextur auf.

standes, während dieser bei nichtmagnetischer Tl-Dotierung intakt bleibt [109]. Bei der Bi_2Se_3 -Oberflächendotierung mit Fe-Atomen finden sich widersprüchliche Erkenntnisse: Ref. [110] berichtet von einer Fe-induzierten Bandlücke des Oberflächenzustandes, wohingegen Refs. [111, 112] eine unversehrte, lineare Dispersion beobachten. Letztere Feststellungen werden von der Erkenntnis gestützt, dass die leichte Magnetisierungsachse von Fe-Atomen auf Bi_2Se_3 -Proben innerhalb der Oberflächenebene liegt und somit lediglich zu einer Verschiebung des Dirac-Kegels und nicht zum Öffnen einer Bandlücke führen sollte [113]. Auch weitere magnetische und unmagnetische Adsorbate¹² auf Bi_2Se_3 sowie dem „Schwestermaterial“ Bi_2Te_3 ¹³ ließen keine eindeutigen Bandlücken erkennen — teilweise trotz einer leichten Magnetisierungsachse entlang der Oberflächennormalen und dem damit erwarteten Bruch der Dispersion am Dirac-Punkt.

Zusammengefasst berichten die ARPES-Studien mehrheitlich von einer Verringerung bzw. Verschmierung des spektralen Gewichtes des Oberflächenzustandes, einige Autoren interpretieren dies als Öffnung einer magnetischen Bandlücke. Allerdings konnten vergleichbare Anzeichen auch bei der gezielten Adsorption von Gasen wie NO_2 [68, 110, 115], O_2 [109], CO [118] und Wasserdampf [119] beobachtet werden — ähnlich dem bereits geläufigen „Alterungseffekt“ Topologischer Isolatoren, vermutlich durch Restgas-Verunreinigungen sogar im Ultrahoch-Vakuum [120]. Darüber hinaus können weitere Faktoren wie örtliche Ladungsdichtefluktuationen [121] und chemische Modifikationen der Oberfläche [122, 123] eine Rolle spielen, mit Photoelektronenspektroskopie jedoch nicht als Ursprung einer Intensitätsverringerung identifiziert werden.

Die Verwendung Spin-aufgelöster ARPES-Messungen hingegen kann die Quelle einer sich öffnenden Bandlücke ermitteln: Durch die systematische Analyse ultradünner (lediglich 3 Fünffschichten, vgl. Abb. 3.1) sowie unmagnetisch und magnetisch dotierter TIs können oben genannte experimentelle Unzulänglichkeiten als Ursache ausgeschlossen und der Magnetismus genauer untersucht werden [115]. Zusätzlich durchgeführte Röntgendiffraktionsmessungen belegen eine Hysterese der Mn-volumendotierten Bi_2Se_3 -Proben bei $T = 45 \text{ K}$ ¹⁴, welche einen existierenden Ferromagnetismus, vermittelt durch die Dirac-Fermionen [124], nahelegt. Die Autoren führen die aus der Ebene zeigende, entgegengesetzt gerichtete Spinpolarisation der Elektronen auf beiden Seiten der Bandlücke auf die Entartung der Spins am Dirac-Punkt zurück und berichten darüber hinaus von einer „igelartigen“ Spin-Textur der voneinander getrennten Dirac-Kegel.

Direkt anschließende Messungen an identischen Proben zeichnen jedoch ein vielschichtigeres Bild [125]: Rasterkraft- und STM-Untersuchungen weisen eine extreme Rauigkeit der Oberfläche mit großen Mn-Ansammlungen auf. Auch Sekundärionen-Massenspektrometrie (secondary ion mass spectrometry, SIMS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) der volumendotierten Bi_2Se_3 -Proben belegen eine stark ungleichmäßige Mn-

¹² Cs-, Gd-, Rb-, Ni- und Cu-Oberflächendotierung: [114]; Mn- und Zn-Volumendotierung: [115]

¹³ Fe-Volumendotierung: [116]; Mn-Volumendotierung: [117]

¹⁴ Siehe auch Zusatzinformationen in Ref [115].

Verteilung innerhalb der Probe. Dies wird auf Segregationsprozesse während des Wachstums der dünnen Schichten mit der Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) zurückgeführt, da weitere STM-Studien an aus einer Schmelze gewonnenen kristallinen, volumendotierten TIs keinerlei Anzeichen von Dotieratom-Anhäufungen zeigen [116, 121]. Darüber hinaus weisen magnetische Messungen Ferromagnetismus mit einer Curie-Temperatur $T_C = 5,4$ K, eine leichte Magnetisierungsachse innerhalb der Oberflächenebene sowie keine Anzeichen des Anormalen Hall-Effektes (anomalous hall effect, AHE) auf. Aufgrund magnetischer Transportmessungen, welche mit sinkender Temperatur bei T_C einen Übergang von der paramagnetischen zur ferromagnetischen Ordnung¹⁵ feststellen, wird daher spekuliert, ob neben dem bei hohen Temperaturen stabilen Ferromagnetismus auf der Oberfläche eine oberflächennahe Schicht des Volumenmaterials bei $T < 6$ K zusätzlich ferromagnetisch wird. Abschließend merken die Autoren an, dass die Intensität des ARPES-Signals am Dirac-Punkt nicht vollständig verschwindet und begründen dies mit einer Verbreiterung der spektralen Merkmale durch die in der Ebene liegenden magnetischen Komponenten.

Die beobachtete Bandlücke oberhalb T_C sowie die XMCD-Hinweise auf eine magnetische Ordnung bis mindestens 100 K resultieren vermutlich aus der räumlichen Mittelung der Messmethoden über die sehr ungleichmäßige Oberfläche inhomogener Proben [12]. Vergleichbare Erkenntnisse konnten bei der Untersuchung MBE-gewachsener Cr-volumendotierter Bi_2Se_3 -Proben gewonnen werden [127]: Die spektroskopische Untersuchung lässt die Bildung einer Bandlücke sogar bis Temperaturen von 300 K erkennen, sodass ein starker Ferromagnetismus mit $T_C > RT$ vermutet wird. Es wird in Magnetotransportmessungen mit sinkender Temperatur bei ~ 10 K ein Übergang von WAL zu WL und ein nichtlinearer Hall-Widerstand festgestellt, aufgrund des Ausbleibens einer Hysterese kann es sich dabei allerdings nicht um Ferromagnetismus handeln. In STM-Aufnahmen zeigt sich auf der Oberfläche ein ausgeprägtes Anhäufen der Dotieratome, deren gegenseitiger mittlerer Abstand mit ~ 6 nm deutlich größer ist als die Fermi-Wellenlänge von ~ 1 nm, welche für ein Zustandekommen ferromagnetischer Kopplung durch die Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)-Wechselwirkung unterschritten werden müsste [128, 129]. Theoretische Berechnungen weisen die Oberflächensenkrechte als leichte Magnetisierungsachse der Cr-Ansammlungen auf, welche superparamagnetisch koppeln. Ihre zufällige Verteilung führt zu einer verringerten Zustandsdichte am Dirac-Punkt und damit einer Lücke im ARPES-Spektrum.

Neben den vorgestellten ARPES-Untersuchungen existieren zahlreiche weitere Studien magnetisch dotierter Topologischer Isolatoren. Vor allem die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie eignet sich aufgrund ihrer räumlichen Auflösung zur Untersuchung lokaler magnetischer

¹⁵ Und damit von schwacher Lokalisierung (weak localization, WL) hin zu schwacher Antilokalisierung (weak antilocalization, WAL) der Ladungsträger [126].

Phänomene. Die Analyse der Adsorptionsplätze magnetischer Störstellen [130] sowie deren temperaturabhängiges Verhalten [112] liefert wichtige Informationen für theoretische Berechnungen erfolgversprechender Dotieratom–TI–Kombinationen. Spektroskopisch können für unterschiedliche Dotierspezies keine Bandlücken festgestellt werden [111, 113], obwohl speziell für Bi_2Se_3 der Dirac–Punkt innerhalb der Volumenbandlücke liegt und ein Aufbrechen des Oberflächenzustandes hier aufgrund des alleinigen Beitrages zur lokalen Zustandsdichte vermutlich gut zu detektieren wäre [vgl. Abb. 3.2(a), (b) und (c)]. Die ausbleibende Rückstreuung und Lokalisierung auf Mn–volumendotierten Bi_2Te_3 – und Bi_2Se_3 –Proben in Ref. [121] sowie die beobachtete Rückstreuung in Fe–volumendotiertem Bi_2Te_3 [116] und die Erhöhung der effektiven Elektronenmasse des Oberflächenzustandes in Cr–volumen- und –oberflächendotiertem Sb_2Te_3 [108], welche auf einen Bruch der Zeitumkehrinvarianz hindeuten, zeichnen kein einheitliches Bild.

Eine kombinierte Studie konzentrationsabhängig Mn–volumendotierter Bi_2Te_3 –Proben weist die Entwicklung von Paramagnetismus hin zu Ferromagnetismus mit steigender Dotierung auf [117]. Für geringe Mn–Gehalte zeigt sich stets paramagnetisches Verhalten, während für stärkere Dotierungen ein Anstieg der Suszeptibilität bei Curie–Temperaturen zwischen 9 und 12 K auf einen sich ausbildenden Ferromagnetismus hinweist. Die leichte Magnetisierungsachse liegt entlang der Oberflächennormalen und eine geringe Koerzitivität weist Mn– Bi_2Te_3 als weichen Ferromagneten aus. In STM–Aufnahmen wird keine Anhäufung der Dotieratome festgestellt, trotz starker p –Dotierung kann keine Bandlücke beobachtet werden, sodass die Autoren schließen, dass der Oberflächenzustand intakt bleibt.

Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Untersuchungen weisen Magneto–Transportmessungen an magnetisch dotierten TIs deutliche Anzeichen eines TR–Bruchs und einer Bandlücke auf: Undotierte TIs zeigen in der magnetfeldabhängig gemessenen Leitfähigkeit aufgrund der schwachen Lokalisierung der Ladungsträger ein spitz zulaufendes Maximum für schwache Magnetfelder [125, 131]. Für nichtmagnetische Au–Oberflächendotierung auf Bi_2Te_3 wird folglich keinerlei Abschwächung dieser WAL beobachtet — bei der Verwendung von Fe–Atomen jedoch mit zunehmender Dotierung bis hin zu vollständiger Bedeckung mit einer Monolage ein vollständiges Verschwinden der WAL [132]. Da trotz TR–Bruch keine Anzeichen eines Anormalen Hall–Effektes beobachtet werden, spekulieren die Autoren über die Bildung voneinander unabhängiger Fe–Ansammlungen auf der Oberfläche. Für Cr–volumendotierte Bi_2Te_3 –Filme konnten Untersuchungen mit zunehmender Dotierkonzentration einen Übergang von einem nichttrivialem TI zu einem trivialen, magnetisch schwachdotiertem Halbleiter und damit von WAL zu WL feststellen [126]. Allerdings wurde auch hier keine Hysterese und somit kein weitreichender Ferromagnetismus beobachtet. Erst die experimentelle Entdeckung des Anormalen Quanten–Hall–Effekts brachte die Bestätigung der Existenz langreichweitiger ferromagnetischer Ordnung mit aus der Ebene zeigender magnetischer Anisotropie in Topologischen Isolatoren [18, 19]. Für Cr– bzw. V–volumendotierte

$(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ -Proben können hystereseartige Verläufe des Querwiderstandes bei verschwindendem Längswiderstand beobachtet werden, wobei sich V als vielversprechendes Dotiermaterial mit hoher möglicher Koerzitivfeldstärke und Curie-Temperatur herausstellt [19]. Weitere Studien untersuchen die Ursachen des entstehenden Ferromagnetismus und kommen zur Schlussfolgerung, dass sowohl die RKKY-Wechselwirkung zwischen den Dirac-Fermionen als auch der van-Vleck-Mechanismus den Ferromagnetismus entstehen lässt [133–135].

Unter Berücksichtigung der vorgestellten Studien lässt sich zusammenfassend feststellen, dass kein kongruentes Bild magnetisch dotierter Topologischer Isolatoren besteht. Theoretisch sollen Störstellen mit einer leichten Magnetisierungsachse senkrecht zur Probenoberfläche durch gegenseitige Wechselwirkung zu einem Bruch der Zeitumkehrinvarianz und einer Bandlücke des topologischen Oberflächenzustandes am Dirac-Punkt führen. Während die TR-Verletzung durch eine „igelartige“ Spin-Textur, das Auftreten von Rückstreuung sowie die Lokalisierung der Ladungsträger bestätigt werden kann, ist ein eindeutiger Nachweis einer Bandlücke in der Literatur umstritten: Einerseits können spektroskopisch keine bzw. lediglich geringe Intensitätsverringierungen am Dirac-Punkt festgestellt werden, wobei ihre Ursachen nicht zweifelsfrei den magnetischen Störstellen zuzuschreiben sind. Andererseits bestätigt die experimentelle Realisierung des QAHE die Existenz einer Lücke im topologischen Oberflächenzustand.

4 Experimentelle Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel wurde die theoretische und experimentelle Entdeckung der Topologischen Isolatoren nachvollzogen. Diese gab der Festkörper- und Oberflächenphysik einen regelrechten Schub — und trotzdem standen vor Beginn dieser Arbeit noch zahlreiche offene Fragen aus: Wie ist die Beobachtung des QAHE in Transportmessungen mit dem Bestehen einer endlichen Zustandsdichte in spektroskopischen Untersuchungen zu erklären? Welche Kopplungsmechanismen wirken zwischen adsorbierten Dotieratomen und führen diese stets zur Ausbildung von Ferromagnetismus? Welche Unterschiede sind in der Volumen- bzw. Oberflächendotierung zu erwarten?

Mit dieser Arbeit sollen einige dieser Fragestellungen adressiert und beantwortet werden, wobei gleichsam häufig auch die Türen zu weiteren (Anschluss-)Untersuchungen geöffnet wurde. Im Ganzen betrachtet wurden die Wechselwirkungen magnetischer Störstellen an den prototypischen binären Topologischen Isolatoren Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 untersucht. Dabei war die vorrangige Untersuchungsmethode die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie (siehe Kap. 2.2 und Kap. 2.3), die — wo möglich und nötig — durch begleitende theoretische und weitere experimentelle Verfahren unterstützt wurde.

Thematisch wird an die Ergebnisse aus Ref. [23, 70] angeknüpft und das reine Material Bi_2Te_3 untersucht. Abhängig von der Ausgangskonzentration im Kristallwachstumsprozess bilden sich verschiedene Defektarten aus, welche Einfluss auf die elektronische Struktur haben. Topografische und spektroskopische Messungen können die Existenz einer intrinsischen Ladungsträgerverarmung sowie eines resultierenden p - n Übergangs zeigen (siehe Kap. 4.1).

Neben intrinsischen Defekten bietet der gezielte Einsatz von Dotierungen die Möglichkeit zur Steuerung inhärenter Eigenschaften des TIs. Daher sollen zuerst Untersuchungen unter dem Einsatz magnetischer Oberflächendotierungen den Bruch der Zeitumkehrinvarianz und damit das Entstehen stark gerichteter, mesoskopischer Rückstreuung vorstellen (siehe Kap. 4.2). Abschließend veranschaulichen Messungen an volumendotierten Proben die konkurrierenden Neigungen des topologischen Zustandes zum Öffnen einer Bandlücke sowie zur Wiederbesetzung dieser durch an die Störstellen lokal gebundene Resonanzen (Kap. 4.3).

4.1 Realisierung eines Topologischen p - n Übergangs

Intrinsische Kristalldefekte werden einerseits vielfach als Ursache für eine Verzögerung der Bauteilminiaturisierung im elektrischen Bereich angesehen [136–138]. Andererseits stellen mögliche Leerstellen oder Ersetzungen häufig Donatoren oder Akzeptoren dar, welche — so denn steuerbar — die Eigenschaften ihres Wirtsmaterials gezielt beeinflussen können. Daher werden in diesem Kapitel neue Erkenntnisse auf dem Feld der Topologischen Isolatoren vorgestellt, welche deutlich über die bloße Defektkategorisierung (siehe Ref. [23]) hinausgehen, in Ref. [139] ihre Vorarbeiten fanden und schließlich in Ref. [140] publiziert wurden.

4.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 4.1 fasst die Transportmessungen eines nach der modifizierten Bridgeman-Technik [141–143] gewachsenen Bi_2Te_3 -Einkristalls durch den Kooperationspartner in Novosibirsk zusammen. Bei einem nominellen molaren Verhältnis von 61 % Te und 39 % Bi in der Zusammensetzung der Schmelze kann durch unterschiedliche Kristallisationstemperaturen ein p - n Übergang innerhalb eines Einkristalls hergestellt werden [139]: Während des Wachstums ändert sich durch Te Segregation die Stöchiometrie des Kristalls von Bi- zu Te-reich, wie durch die Farbkodierung in Abb. 4.1(a) schematisch dargestellt ist. Je nach vorliegendem Te- bzw. Bi-Überschuss unterscheiden sich die Bildungsenergien der verschiedenen Defekte, sodass bevorzugt Ersetzungen (Bi_{Te} oder Te_{Bi}) bzw. Leerstellen (V_{Te} oder V_{Bi}) vorliegen [95]. Während Leerstellen in Bi_2Te_3 elektronisch neutral agieren, treten Bi_{Te} -Ersetzungen als Akzeptoren auf und führen zu einer p -Dotierung des Bi_2Te_3 . Te_{Bi} -Ersetzungen hingegen agieren als Donatoren, sodass sie eine n -Dotierung des Wirtsmaterials hervorrufen. Da an beiden Enden des Kristalls ein Elementüberschuss vorherrscht, wird dort jeweils eine eindeutige p - bzw. n -Dotierung erwartet, wodurch der Dirac-Punkt energetisch unter- bzw. oberhalb des Fermi-Niveaus zum Liegen kommt. Zwischen den beiden Extrema wird ein Übergangsbereich vermutet, in dem entweder die intrinsischen Defekte unterdrückt sind [144] oder sich gegenseitig kompensieren [95, 99–101].

In Abb. 4.1(b) ist der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten S entlang der Kristallwachstumsrichtung x dargestellt. Während auf der linken Seite des Kristalls positive Werte gemessen werden, sinkt S rasch ab und wird letztlich negativ. Dabei findet der Vorzeichenwechsel, welcher eine Umkehr der Leitfähigkeit von p -typisch zu n -typisch anzeigt, bei $x \sim 40$ mm statt. An den Punkten A, B und C wurde in der Nähe des Übergangs die Temperaturabhängigkeit des Widerstand ρ_0 untersucht [siehe Einfügung in (b)]. Für alle drei Messstellen ist ein fallender Widerstand mit tieferer Temperatur bis etwa $T = 30$ K zu beobachten. Während ρ_0 bei weiter sinkenden Temperaturen bis hinunter zu $T = 4,2$ K in der p - (A) bzw. n -Region (C) konstant bleibt, zeigt sich am Ort B ein erneut leichter Anstieg und somit ein halbleitendes Verhalten.

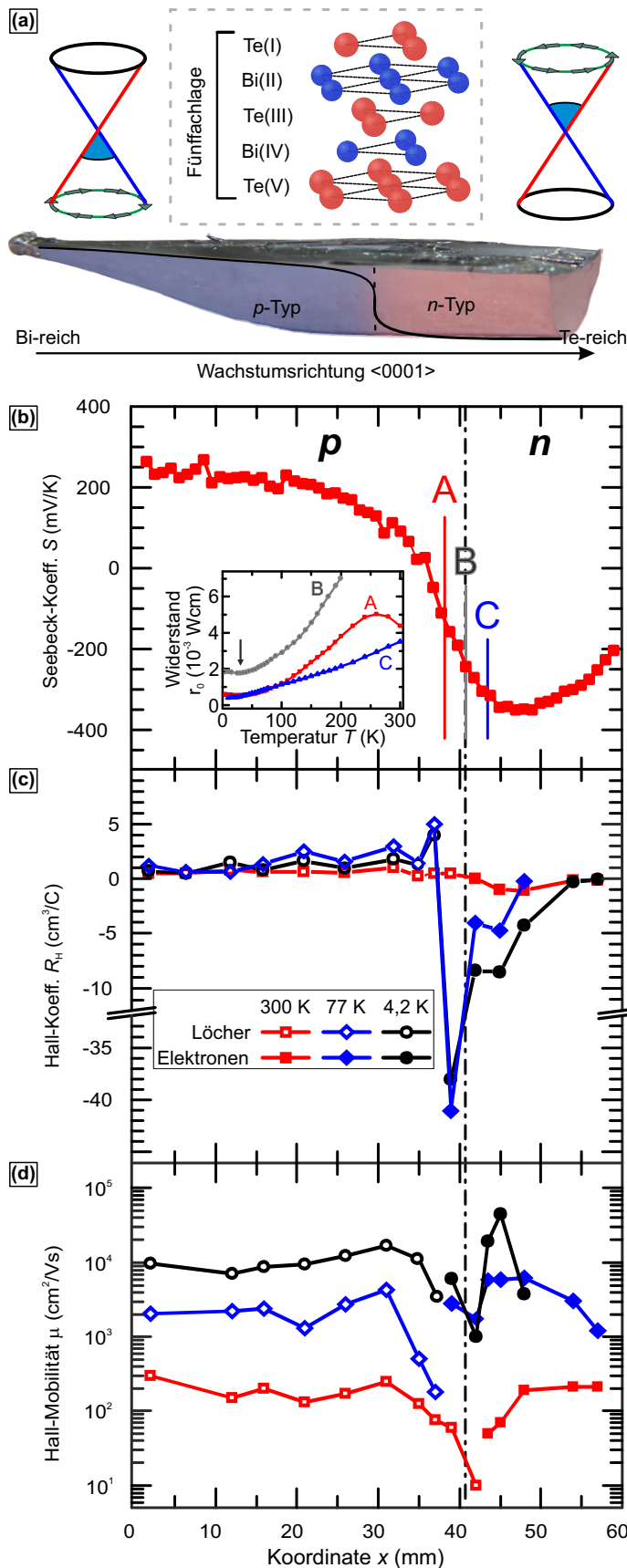


Abbildung 4.1 Elektronische Eigenschaften eines Bi_2Te_3 -Einkristalls entlang der Wachstumsrichtung. (a) Fotografie eines Bi_2Te_3 -Einkristalls, welcher entlang seiner Wachstumsrichtung x unterschiedlich dotiert wurde (schematisch dargestellt durch den Farbgradienten). Dies führt zu einem p - n Übergang innerhalb des Kristalls, wodurch sich das chemische Potential im oberen bzw. unteren Teil des Kristalls befindet (äußere Illustrationen). Mittig ist die oberste Fünffachlage der Kristallstruktur dargestellt. Die sich abwechselnden Te- und Bi-Schichten sind zur Identifizierung ausgehend von der Oberfläche fortlaufend mit (I) bis (V) indiziert. (b) Der Seebeck-Koeffizient S bei Raumtemperatur ändert entlang der Kristallwachstumsrichtung x sein Vorzeichen von positiven hin zu negativen Werten. An den drei indizierten Punkten A, B und C in der Nähe der Übergangsregion wurde der temperaturabhängige Widerstand ρ_0 gemessen. Nur am Punkt B wird ein halbleitendes Verhalten festgestellt. (c) Der Verlauf des Hall-Koeffizienten R_H weist bei den Temperaturen $T = 300$ K (rot), 77 K (blau) und 4,2 K (schwarz) für die Hauptladungsträgerart Löcher (Elektronen) auf der p -Seite (n -Seite) des Einkristalls einen Einbruch im Übergangsbereich auf. Die Strom- bzw. Magnetfeldrichtung lag bei den Messungen in bzw. senkrecht zur Spaltfläche des Kristalls. (d) Bei den o.g. Temperaturen sinkt die Hall-Mobilität μ in der Nähe des p - n Übergangs drastisch. Für $T = 4,2$ K ergibt sich jedoch bei $x = 45$ mm, also am Ort an dem S maximal wird, ein Spitzenwert.

Diese Beobachtungen werden auch durch temperaturabhängige Hall-Messungen bestätigt, die in Abb. 4.1(c) und (d) dargestellt sind. An den Enden des Kristalls liegen p - bzw. n -dotierte Bereiche vor, was durch die Umkehr des Vorzeichens des Hall-Koeffizienten R_H angezeigt wird. In beiden Teilen kann ein metallisches Verhalten mit p - bzw. n -artigen Ladungsträger (LT)-Konzentrationen festgestellt werden. Die hohen Werte $p = (5 - 10) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $n = 10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Verlauf hier nicht gezeigt) sowie die geringe Temperaturabhängigkeit weisen auf eine starke Dotierung durch Akzeptoren bzw. Donatoren hin. Bei niedrigen Temperaturen ist jedoch die LT-Konzentration im Bereich rund um den Übergang etwa zwei Größenordnungen geringer (10^{17} cm^{-3}), sodass der Hall-Koeffizient statt eines stetigen Übergangs (für $T = 300 \text{ K}$) einen drastischen Abfall aufweist. Die Hall-Mobilität μ ist stark temperaturabhängig und zeigt einen Einbruch in der Nähe des p - n Übergangs. Für $T = 4,2 \text{ K}$ besitzt μ ein Maximum an jener Stelle des n -dotierten Bereichs, an der auch S maximal wird. Dies deutet auf eine geringere Defektdichte und damit eine Unterdrückung der Defektausbildung nahe des Übergangs hin.

Zusammenfassend können die elektronischen Messungen zwar einen Übergangsbereich detektieren, diesen jedoch aufgrund der begrenzten Auflösung der Transportmessungen von $\Delta \sim 200 \mu\text{m}$ nicht genau lokalisieren sowie die dort wirkenden Mechanismen — Unterdrückung oder Kompensation der Defekte — nicht zweifelsfrei identifizieren. Hier bietet die Methode der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie aufgrund ihres hohen räumlichen Auflösungsvermögens komplementäre Vorteile. In Abb. 4.2 sind STM-Messungen und *ab initio* Berechnungen von Simona Achilli der jeweils an beiden Kristallenden identifizierten Defekte gegenübergestellt. Ein topografischer Überblicksscan auf der den elektronischen Messungen nach p -dotierten Seite des Bi_2Te_3 ist in Abb. 4.2(a) gezeigt und weist vier verschiedene Defekte [mit (i) bis (iv) gekennzeichnet] auf. Die Lage der Defekte kann durch ihren Einfluss (Größe und Symmetrie) auf die per STM untersuchte oberste Te-Schicht bestimmt werden: Während ein Kristallfehler in der ersten Lage [Leerstelle $V_{\text{Te(I)}}$ oder Ersetzung $\text{Bi}_{\text{Te(I)}}$] seine sechs Nachbarn stört, beeinflussen Defekte in tieferen Lagen die elektronischen Zustände entlang der $pp\sigma$ -Bindungen in Richtung der Oberfläche [96, 98, 99, 145]. Da STM-Messungen jedoch nur sensitiv auf die Zustandsdichte sind, können eindeutige Zuweisungen nur durch einen Vergleich der experimentellen Daten mit mittels *ab initio* Dichtefunktionaltheorie (DFT) simulierten STM-Bildern erfolgen [33, 146–148]. Nicht unerwähnt bleiben soll die Tatsache, dass die spektroskopische Untersuchung der Bi_2Te_3 -Defekte mit STS aufgrund nahezu verschwindender Unterschiede zur ungestörten Oberfläche keine eindeutige Identifizierung zulässt [23].

In Abb. 4.2(b) sind daher die Messungen (obere Reihe) mit den Simulationen (untere Reihe) für einen p -dotierten Kristall vergleichend dargestellt. Aufgrund der generell exzellenten Übereinstimmung können die Defekte wie folgt zugeordnet werden: Defekt (i) ist eine Bi-Ersetzung eines Te-Atoms der ersten Lage [Te(I)]: $\text{Bi}_{\text{Te(I)}}$; (ii) bzw. (iii) sind Leerstellen in der ersten

bzw. dritten Lage [$V_{\text{Te(I)}}$ bzw. $V_{\text{Te(III)}}$]; Defekt (iv) ist eine Bi-Ersetzung in der fünften Lage [$\text{Bi}_{\text{Te(V)}}$]. In Bi-Lagen wurden keine Defekte lokalisiert, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass diese vollständig geschlossen sind und das untersuchte Ende des Kristalls Bi-reich ist. Dies wird durch theoretische Berechnungen, welche für Bi-reiche Kristalle den o.g. Defektarten die geringste Ausbildungsenergie attestieren, gestützt [100]. Zusätzlich identifiziert eine in hinreichendem Abstand zu Defekten aufgenommene Punktspektroskopie [siehe Abb. 4.2(c)] den p -Charakter dieser Probenregion. Entsprechend dem Vorgehen in Ref. [70] können die Lage des Dirac-Punktes, der Leitungsbandunterkante (LB-Minimum) sowie der Valenzbandoberkante (VB-Maximum) bestimmt werden. Die Nähe Letztgenannter zum Fermi-Niveau im Vergleich zur Literatur weist diese Probengegend als p -dotiert auf [102].

Am anderen Ende des Einkristalls — also in der Te-reichen Gegend — können ebenso vier charakteristische Defekte beobachtet werden, deren Erscheinungsbild sich deutlich von den o.g. unterscheidet [siehe Abb. 4.2(d)]. Auch diese wurden hinsichtlich Größe und Symmetrie untersucht und mit *ab initio* Berechnungen verglichen [siehe Abb. 4.2(e)]. Die sehr gute Übereinstimmung bestätigt die Vermutung, dass alle Defekte in den beiden Bi-Lagen lokalisiert sind, wie es für einen Bi-armen bzw. Te-reichen Kristall erwartet wird. Folgende Störstellen konnten identifiziert werden: Die Defekte (v) bzw. (vii) sind Te-Ersetzungen in der zweiten bzw. vierten Lage [$\text{Te}_{\text{Bi(II)}}$ bzw. $\text{Te}_{\text{Bi(IV)}}$] und Defekte (vi) bzw. ($viii$) sind Leerstellen in der zweiten bzw. vierten Lage [$V_{\text{Bi(II)}}$ bzw. $V_{\text{Bi(IV)}}$]. Ein Vergleich der Punktspektroskopien dieser Probenregion mit der Erstgenannten [vgl. Abb. 4.2(c) und (f)] offenbart den großen Einfluss der Defekte auf die lokale Zustandsdichte: Die Te-reiche Region zeigt gegenüber der Bi-reichen Region eine Verschiebung der spektroskopischen Merkmale um etwa $\Delta E = 140$ meV. Diese Erkenntnis impliziert das Vorhandensein einer topologischen p - n Übergangsregion innerhalb des Einkristalls.

Um diese zu lokalisieren und ihre minimale Breite zu bestimmen, wurden STM/STS-Messungen in der durch die Transportmessungen angezeigten Übergangsregion durchgeführt. Dabei wurde die Spitze angenähert und der p - oder n -Charakter der Region durch ein lokales Tunnelspektrum bestimmt [vgl. Abb. 4.2(c) und (f)]. Anschließend wurde die Spitze zurückgezogen und mit Hilfe eines x - y Verschiebetisches anfangs um einige μm verschoben, die Probe vor Ort wieder untersucht. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt bis ein spektroskopisches Verschieben der charakteristischen Merkmale das Überschreiten des p - n Übergangs angezeigt hat. In dieser Weise wurde in immer kleineren Schritten verfahren bis die Übergangsregion innerhalb des größtmöglichen Scanbereichs — bedingt durch die maximale Auslenkung des Piezo-Röhrenscanner — lokalisiert werden konnte.

In Abb. 4.3(a) ist ein großflächiger Überblick über die vorgefundene Topografie dieser Zone abgebildet. Während die Oberfläche im linken Teil sowie rechts unten durch zahlreiche Inseln und Ansammlungen bedeckt ist und rau erscheint (mit R markiert), existieren auch Gebiete mit ato-

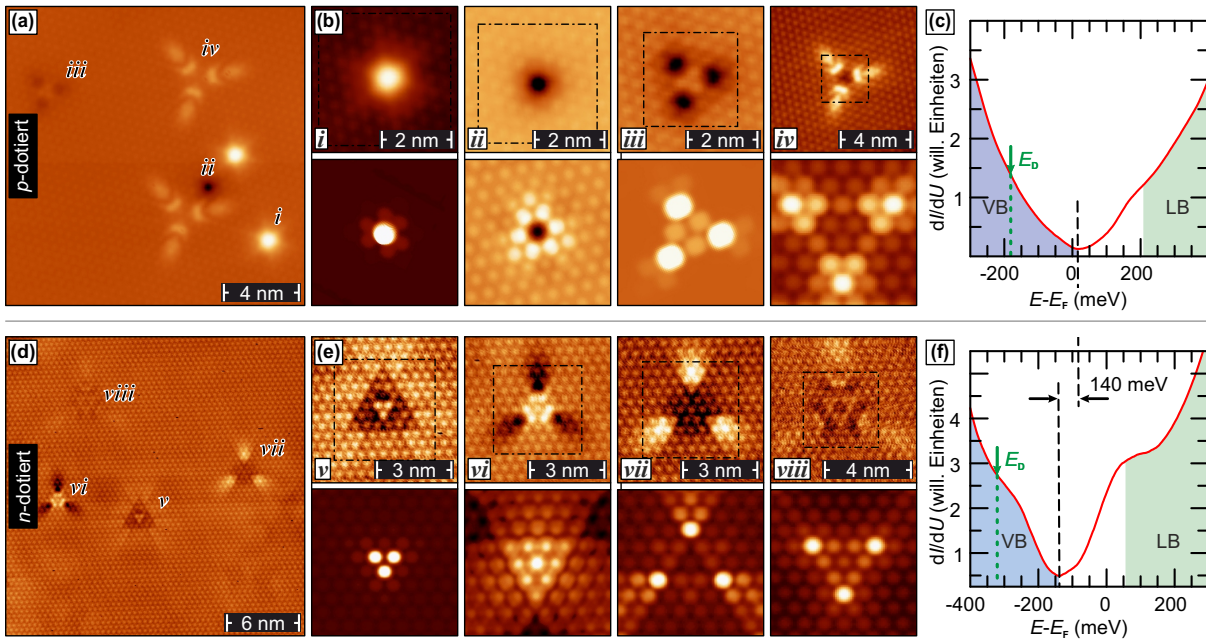


Abbildung 4.2 Defektkategorisierung auf p - und n -dotiertem Bi_2Te_3 . (a) Topografischer Übersichtsscan auf der p -dotierten Seite des Kristalls. Vier mit (i) bis (iv) gekennzeichnete Defekte können ausgemacht werden. (b) Gegenüberstellung von atomar aufgelösten STM-Aufnahmen (obere Reihe) und *ab initio* simulierten STM-Bildern (untere Reihe) für die Defekte (i) bis (iv). Dabei ist aufgrund der deutlich höheren Rechenleistung bei der Berechnung größerer Zellen stets der Ausschnitt des unteren Bildes oben durch einen gestrichelten Rahmen angezeigt. (c) Punktspektroskopie auf der p -dotierten Seite des Kristalls. Der Dirac-Punkt liegt bei $E_D = -190$ meV unterhalb des Fermi-Niveaus, Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) sind farblich hervorgehoben. (d) Topografischer Übersichtsscan auf der n -dotierten Seite des Kristalls. Vier mit (v) bis (viii) gekennzeichnete Defekte können ausgemacht werden. (e) Gegenüberstellung von atomar aufgelösten STM-Aufnahmen (obere Reihe) und *ab initio* simulierten STM-Bildern (untere Reihe) für die Defekte (v) bis (viii). (f) Punktspektroskopie auf der n -dotierten Seite des Kristalls. Der Dirac-Punkt liegt bei $E_D = -330$ meV unterhalb des Fermi-Niveaus. Gegenüber der p -dotierten Seite ist eine Verschiebung in Richtung besetzter Zustände um etwa 140 meV zu beobachten.

mar flachen Terrassen (F), die durch Stufen der Höhe einer Fünffachlage voneinander getrennt sind. Bei der Untersuchung flacher Gegenden [beispielhaft in Abb. 4.3(b)] können sowohl charakteristische Kristalldefekte der p - [(i), (ii) und (iii)] als auch der n -dotierten Gegenden [(v) und (vi)] aufgefunden werden [vgl. Abb. 4.2(a) und (d)]. Diese Koexistenz beider Defekttypen erklärt auch den Abfall des Hall-Koeffizienten im Übergangsbereich [vgl. Abb. 4.1(c) und Ref. [99, 101]]. Ebenso kann die insgesamt erhöhte Anzahl an Defekten als Ursache für die reduzierte Mobilität ebendort identifiziert werden.

Die spektroskopischen Messungen in der Übergangsregion zeigen die Existenz mehrerer sehr lokaler p - n Übergänge in den flachen Bereichen. In Abb. 4.3(c) ist eine Sequenz farbkodierter Punktspektren entlang einer 60 nm langen Linie dargestellt. Da die Spektren der p - und n -dotierten Regionen lediglich energetisch zueinander verschoben sind [vgl. Abb. 4.2(c) und (f)], ist die Lage des Minimums charakteristisch für den Versatz und in der Abbildung durch rote Punkte markiert. Offensichtlich verschiebt sich die Lage des Minimums innerhalb der gestrichel-

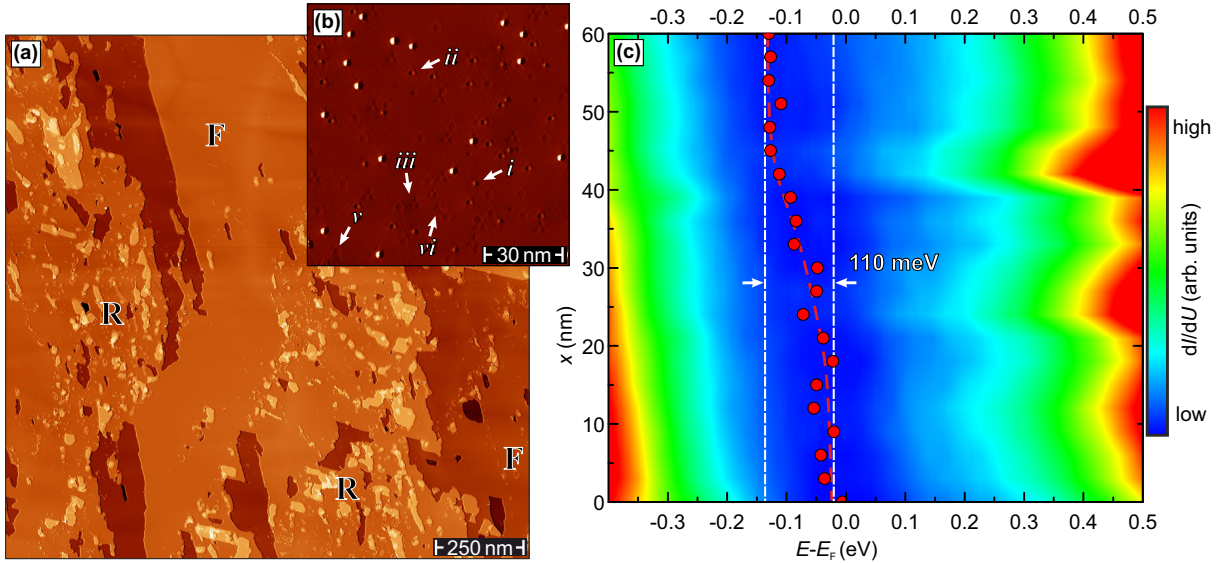


Abbildung 4.3 p - n Übergangsregion. (a) Großflächiger, topografischer Übersichtsscan ($1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$) in der p - n Übergangsregion. Die Oberfläche weist zwei charakteristische, mehrere hundert nm breite Regionen auf. Während in rauen Gebieten (R) unzählige Inseln und Ansammlungen die Oberfläche bedecken, sind atomar flache Regionen (F) nur durch Stufenkanten mit der Höhe von Fünffachlagen voneinander getrennt. (b) In einer flachen Region aufgenommener, atomar aufgelöster Scan. Zur besseren Sichtbarkeit der Defekte wurde seine Ableitung addiert. Sowohl charakteristische Defekte der p - [(i)-(iv)] als auch der n -dotierten Region [(v)-(viii)] werden beobachtet. (c) Sequenz von farbkodierten Punktspektren entlang einer 60 nm langen Linie (mit je 3 nm Abstand zueinander) in einer flachen Gegend. Die energetische Lage des Minimums, markiert durch rote Punkte, verschiebt sich mit der Entfernung x vom Startpunkt um etwa 110 meV. Zur besseren Visualisierung dieses p - n Übergangs auf einer Länge von 40 nm sind weiße gestrichelte Linien eingefügt.

ten Linien von nahe des Fermi-Niveaus bei $x \leq 0$ nm hin zu $E = -110$ meV bei $x \geq 50$ nm. Demnach findet der Übergang zwischen p - und n -dotiertem Bi_2Te_3 auf einer Distanz von etwa 40 nm statt, auch wenn der volle p - bzw. n -typische Charakter der Kristallenden noch nicht erreicht ist [Versatz von etwa 140 meV, vgl. Abb.4.2(c) und (f)].

Die experimentellen Ergebnisse weisen auf „makroskopischer“ Ebene keinen monotonen Übergang der Dotierkonzentration auf, denn Fluktuationen führen zur Existenz mehrerer p - n Übergangsbereiche. Deren Distanz zueinander liegt in der Größenordnung $\approx 1 \mu\text{m}$ und damit im Bereich der Ausdehnung der flachen (F) und rauen (R) Regionen in Abb.4.3(a). Sowohl die Koexistenz vieler p - n Übergangsbereiche als auch die aufgefundene Topografie lässt sich durch die komplizierten Konvektionsprozesse während des Kristallwachstums erklären. Schon kleinste Ungleichgewichte in der Elementkonzentration und den thermischen Verhältnissen während des Abkühlens tragen vermutlich zum beobachteten Eindruck bei.

4.1.2 Diskussion

Einige der gewonnenen Erkenntnisse gehen deutlich über den Schwerpunkt dieser Arbeit hinaus. So wurde die Realisierung idealer Topologischer Isolatoren mit dominierenden Oberflächenzuständen meist durch die Restleitfähigkeit des Volumens limitiert [69, 99, 100]. Bisher war dabei unklar, ob deren Ursprung die Unterdrückung oder Kompensation der Defekte im Übergangsbereich ist. Durch die vorliegende Arbeit mit der Kombination aus Transportmessungen sowie der Probencharakterisierung auf atomarer Ebene kann ein detailliertes mikroskopisches Bild gezeichnet werden, welches die Koexistenz beider Defekttypen aufzeigt. Die Unterdrückung von Defekten kann dagegen als Ursache ausgeschlossen werden, da ansonsten eine stark reduzierte Anzahl an Kristallfehlern in der Übergangsregion aufgefunden werden müsste, was im Widerspruch zu den vorliegenden Messdaten ist.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von p - n Übergangsregionen mit einer Potentialdifferenz von etwa 110 meV auf einer Breite von 40 nm möglich ist. Dabei spielen die während des Wachstumsprozesses entstehenden Kristalldefekte die tragende Rolle: Im Übergangsbereich kompensieren sie sich und führen so zu einer stark reduzierten Volumenleitfähigkeit. Durch die Realisierung eines Einkristalls mit intrinsischem p - n Übergang können auftretende Probleme bei der Erzeugung von p - n Heterostrukturen¹⁶ umgangen werden [149–151].

Essentiell ist allerdings ein besseres Verständnis des Kristallwachstums auf mikroskopischer Ebene. Schon kleinste Ungleichgewichte in der elementaren Zusammensetzung als auch thermische Disparitäten an der Kristallisationsfront können zu ungewünschter Defektausbildung und damit Dotierung führen. Die Koexistenz vieler p - n Regionen als auch die Existenz grundverschiedener Probenregionen zeigt auf, dass der Wachstumsprozess hinsichtlich seiner Homogenität und Steuerbarkeit weiter verbessert werden muss.

¹⁶ Bei der MBE-Herstellung von Heterostrukturen treten stets Verspannungen aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten an den Grenzflächen auf. Darüber hinaus sind einige topologische Eigenschaften schichtdickenabhängig und der Wachstumsprozess bietet keine Steuerbarkeit der Dotierung des Wirtsmaterials: Beispielsweise wachsen Sb_2Te_3 -Filme mittels MBE-Technik stets p -dotiert, während ausschließlich n -dotierte Bi_2Te_3 -Filme erhalten werden.

4.2 Einfluss magnetischer Oberflächendotierungen

Neben der im vorangegangenen Kapitel aufgezeigten Möglichkeit, intrinsische Kristalldefekte zur Manipulation des Oberflächenzustandes zu nutzen, bietet auch das gezielte Einbringen von Oberflächendotierungen die Aussicht auf die Steuerung inhärenter Merkmale. Im folgenden Kapitel wird daher eine Charakterisierung des Oberflächenzustandes unter dem Einfluss magnetischer Adatome vorgestellt. Als Wirtsmaterial wurde der bereits bekannte, prototypische Topologische Isolator Bi_2Te_3 verwendet. Die Ergebnisse haben jedoch eine deutlich allgemeinere Relevanz für die ganze Klasse der TIs und wurden zum Teil bereits in einer Abschlussarbeit [26] sowie zwei Publikationen [152, 153] präsentiert.

4.2.1 Adsorption einzelner Übergangsmetallatome

In Abb. 4.4 ist das Adsorptionsverhalten von Cobalt (Co)– [(a) und (b)] und Mangan (Mn)– Atomen [(c) und (d)] auf der Bi_2Te_3 –Oberfläche zusammengefasst. Je zwei unterschiedliche Spezies (helle und dunkle, auf ursprünglichem Bi_2Te_3 nicht beobachtete Störungen) sind pro Element festzustellen, im Einklang mit weiteren $3d$ Metallen (siehe Ref. [113]). Dieses Auftreten kann durch die Existenz zweier inäquivalenter Zwischengitterplätze [(b) und (d): Co_1 und Mn_1 bzw. Co_2 und Mn_2] der Bi_2Te_3 –Kristallstruktur erklärt werden [vgl. (e)]: Die Adsorbate befinden sich oberhalb eines Bi–Atoms der zweiten oder eines Te–Atoms der dritten Lage und können tief in den TI relaxieren, auch aufgrund ihrer im Vergleich zum Te(I)–Oberflächengitter für $3d$ –Metalle relativ geringen Atomgröße. Eine eindeutige Zuordnung zum *hcp*– bzw. *fcc*–Gitterplatz ist hinsichtlich mangelnden STM–Auflösungsvermögens der tieferen Schichten nicht möglich. Spektroskopisch hingegen können beide Spezies aufgrund ihrer ungleichen Hybridisierung mit dem Substrat unterschieden werden (siehe Ref. [26]). Während sich für Co Resonanzen in der LDOS durch zusätzliche Adsorbat–Zustände zeigen, ist dieses Verhalten für Mn nicht zu beobachten [154, 155]. Da dies keine weiterreichenden Konsequenzen zeigt, wird im Folgenden nicht weiter zwischen den Spezies differenziert und der Grad der Bedeckung stets in Referenz zur Zahl der Atome in der ersten Te–Schicht (= 1 Monolage = 1 ML) angegeben.

4.2.2 Spektroskopischer Einfluss magnetischer Oberflächendotierung

Um die Wirkung der Adatome auf die lokale Zustandsdichte zu untersuchen, wurden die Proben vor und nach dem Aufdampfen per Punktspektroskopie analysiert. Dabei wurde in dieser Arbeit großer Wert auf die Eindeutigkeit des lokalen Adsorbat–Einflusses gelegt — ein Vorteil von STM–Untersuchungen gegenüber räumlich mittelnden Methoden wie ARPES und XMCD sowie Transportmessungen. In Abb. 4.5 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst. (a) und (b) weisen dabei die Möglichkeit nach, ein und dieselbe Probengegend vor und nach der Deposi-

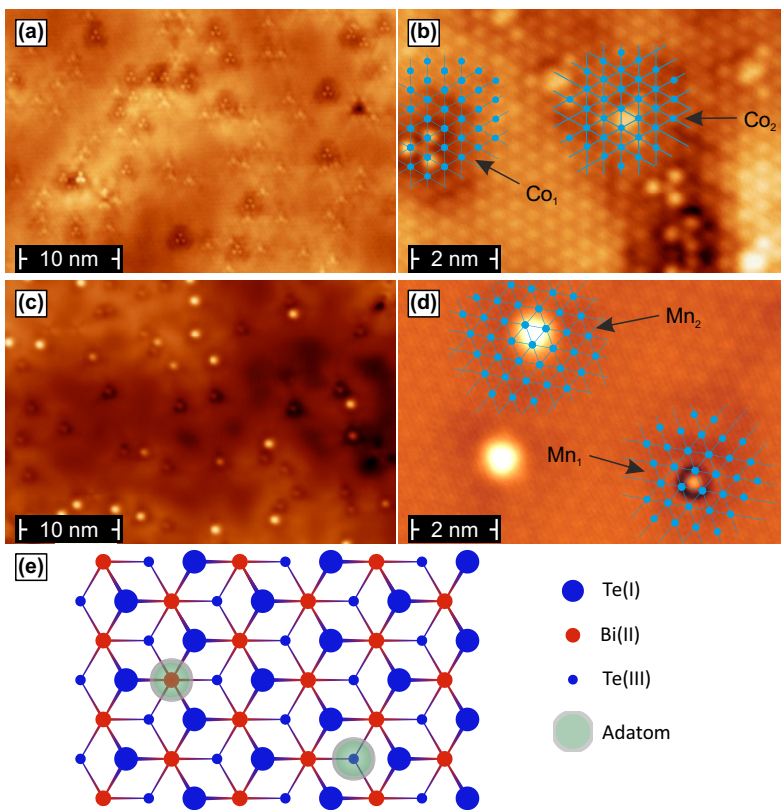


Abbildung 4.4 Adsorption von Co und Mn auf Bi_2Te_3 . (a) und (b) bzw. (c) und (d) zeigen je einen Übersichtsscan (links) als auch eine atomar aufgelöste Topografie (rechts) nach der Adsorption von Co- (oben) bzw. Mn-Adatomen (unten) auf der Bi_2Te_3 -Oberfläche. Sowohl für Co als aus Mn finden sich zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze (gekennzeichnet als Co_1 und Mn_1 bzw. Co_2 und Mn_2) im Hinblick auf die Bi_2Te_3 -Kristallstruktur (e). Mangels Auflösungsvermögen der tieferen Schichten können beide Spezies nicht den inäquivalenten *fcc* und *hcp* Zwischengitterplätzen zugeordnet werden.

tion zu erkunden. Dies war im Experiment nur mit der Hilfe eines *in situ* Verdampfers sowie durch sehr kontrolliertes Vorgehen bei den STM-Spitzenbewegungen möglich. Anhand charakteristischer Kristalldefekte (markiert durch Pfeile) konnte die Region nach der Adsorption der Co-Atome wieder aufgefunden und die Änderungen zweifelsfrei den Übergangsmetallatomen zugeschrieben werden (ebenso für Mn-Adatome; hier nicht gezeigt). Dieses Vorgehen wurde bei allen im folgenden Kapitel aufgeführten Untersuchungen angewandt.

Die Abb. 4.5(c), (d) und (e) zeigen die gemessenen Zustandsdichten auf reinem bzw. Co- und Mn-oberflächendotiertem Bi_2Te_3 . Sowohl für Co als auch Mn beträgt die Bedeckung der untersuchten Bereiche (vgl. die eingefügten Topografien) etwa ein Prozent einer Monolage ($\sim 1\%$ ML). Der Vergleich der STS-Daten der dotierten Proben gegenüber dem ursprünglichen Bi_2Te_3 weist ein Verschieben der charakteristischen Merkmale in Richtung der besetzten Zustände auf. Die Übergangsmetallatome agieren folglich als Elektronen-Donatoren und bewirken eine *n*-Dotierung der Oberfläche, die in der o.g. Konzentration zu einem negativen Versatz von ~ 100 meV führt. Somit kommt das Fermi-Niveau innerhalb der Volumen-Bandlücke zum Liegen und Elektronen nahe E_F können nur Zustände des topologischen Oberflächenzustandes besetzen. Eine vermeintliche Bandlücke im Oberflächenzustand — wie für ferromagnetisch volumendotierte TIs beobachtet [116, 117] — kann mittels STS aufgrund der Lage des Dirac-Punktes unterhalb des VB-Maximums, und damit im Bereich hoher Volumen-Leitfähigkeit, weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

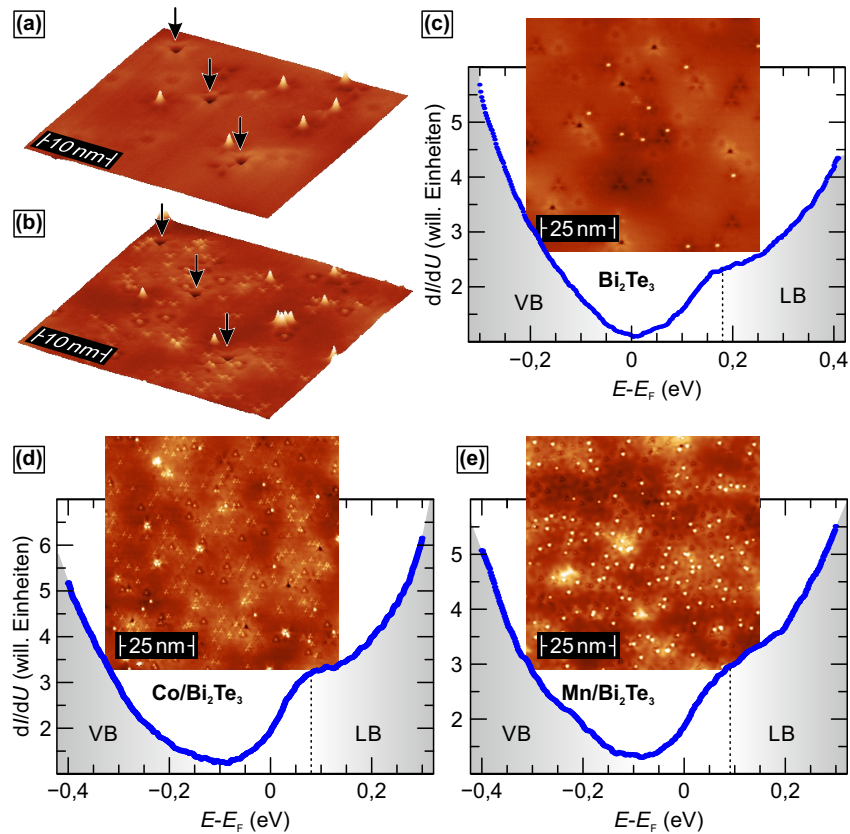


Abbildung 4.5 Ursprüngliche und magnetisch dotierte Bi_2Te_3 -Oberfläche. Topografien der Bi_2Te_3 -Oberfläche (a) vor und (b) nach der Deposition von Co Atomen. Die Pfeile markieren charakteristische Kristalldefekte und belegen das Wiederauffinden der Region nach der Bedeckung. Lokale Zustandsdichten sowie charakteristische Topografien von (c) ursprünglichem sowie (d) Co- bzw. (e) Mn-dotiertem Bi_2Te_3 . Die Tunnelpektren wurden abseits der Defekte aufgezeichnet, die schattierten Bereiche markieren das Volumen-Valenzband (VB) und -Leitungsband (LB).

Aufgrund der zufälligen Verteilung der Adatome kommt es lokal zu Anhäufungen und Verarmungen der Adatome und somit Schwankungen des chemischen Potentials (siehe Abb. 4.6 und Ref. [121]). Mögliche Auswirkungen auf die Korrelation von Spin und Kristallimpuls sowie die Existenz des topologischen Oberflächenzustandes werden im Folgenden erörtert.

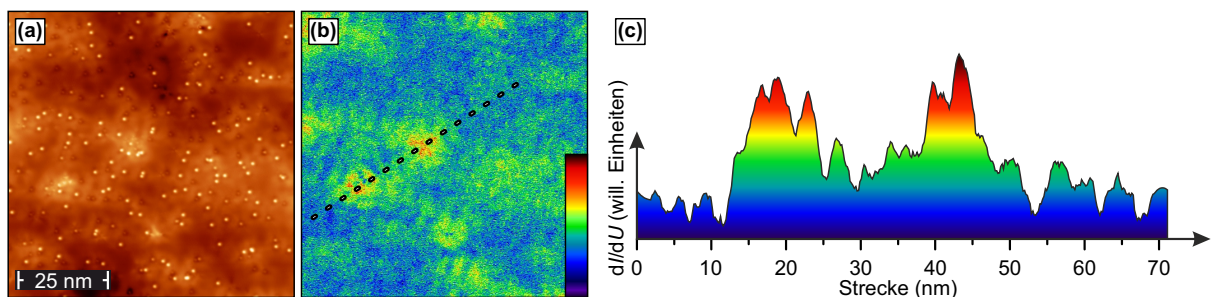


Abbildung 4.6 Örtliche Schwankungen des chemischen Potentials. (a) Topographie und (b) dI/dU -Karte einer 1% Mn-oberflächendotierten Bi_2Te_3 -Probe. Die Intensität der dI/dU -Karte ist mit der angegebenen Farbskalierung eingefärbt. (c) Das Profil entlang der gestrichelten Linie in (b) mit identischer Farbindizierung weist Schwankungen der lokalen Zustandsdichte auf.

4.2.3 Quasiteilchen–Interferenz bei niedrigen Bedeckungen

Die Übergangsmetallatome beeinflussen nicht nur die Lage des Fermi–Niveaus, sondern stellen darüber hinaus auch Streuzentren für den Oberflächenzustand dar. Inwieweit durch die Adatome lediglich neue Streuer hinzukommen (vgl. das Quasiteilchen–Verhalten für undotiertes Bi_2Te_3 in Kap. 3.1.3) oder sich das Streuverhalten grundsätzlich ändert, wird in diesem Absatz genauer untersucht. Dazu sind in Abb. 4.7 Erkenntnisse der Quasiteilchen–Interferenz–Experimente bei geringen Bedeckungen im Bereich der unbesetzten Zustände zusammengefasst. In den Abb. 4.7(a), (b) und (c) sind dI/dU –Karten und ihre Fouriertransformierten für ursprüngliches, Co– und Mn–oberflächendotiertes Bi_2Te_3 dargestellt. Die Streukarten bei verschiedenen Energien wurden auf genau jenen Regionen aufgenommen, die bereits topografisch in Abb. 4.5(c), (d) und (e) vorgestellt wurden.

Die FT– dI/dU –Karten der Proben zeigen stets Extrema mit sechszähliger Symmetrie entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ –Richtung. Diese entsprechen dem Streuvektor q_2 [siehe Abb. 4.7(d)], welcher in der gewarpten CEC parallele Segmente übernächster Täler miteinander verbindet (vgl. auch Kap. 3.1.3). Da für alle drei Proben keine Reflexe in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ –Richtung beobachtet werden [q_1 in Abb. 4.7(d)], findet im untersuchten Energiebereich offensichtlich keine Rückstreuung statt. Auch Anomalien aufgrund örtlicher Schwankung des chemischen Potentials — beispielsweise das Ausbleiben oder die signifikante Änderung der Ladungsdichtemodulationen — konnten nicht wahrgenommen werden. Die quantitative Auswertung der für q_2 erhaltenen Daten erlaubt die Bestimmung der $E(k)$ –Dispersion des Dirac–Kegels entlang $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ [siehe Abb. 4.7(e)] für undotiertes (orange) sowie Co– (blau) und Mn–oberflächendotiertes (rot) Bi_2Te_3 . Lineare Fits an die Messdaten ergeben für die Lage des Dirac–Punktes folgende Werte: $E_D = -155 \text{ meV}$ (ursprüngliches Bi_2Te_3) sowie $E_D = -245 \text{ meV}$ (Co/ Bi_2Te_3) bzw. $E_D = -258 \text{ meV}$ (Mn/ Bi_2Te_3). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den per Punktspektroskopie erhaltenen Daten [vgl. Abb. 4.5]. Ebenso bestätigt die durch QPI–Experimente ermittelte Lage der Dirac–Energien einen n –Versatz durch die Dotierung von $\sim -100 \text{ meV}$, analog zu den o.g. Ergebnissen. Im Bereich der unbesetzten Zustände ergeben sich somit für die oberflächendotierten Proben — bis auf eine Verzerrung der Bandkanten — keine qualitativen Änderungen gegenüber dem ursprünglichen Bi_2Te_3 .

Dies ändert sich grundlegend für Mn–bedeckte Proben in der Nähe des Fermi–Niveaus, welches bei der Bedeckung von $\sim 1\% \text{ ML}$ innerhalb der Volumen–Bandlücke liegt (vgl. Abb. 4.5). In Abb. 4.8 sind die Beobachtungen von Co– und Mn–oberflächendotierem Bi_2Te_3 nahe E_F gegenübergestellt. Für einen qualitativen Vergleich mit den für die unbedeckte Probe erhaltenen Daten sei aufgrund des negativen Versatzes durch die Dotierung auf Abb. 4.7(a) bei $E = 100 \text{ meV}$ verwiesen. Da über die komplette Messreihe hinweg identische Regionen untersucht wurden, können

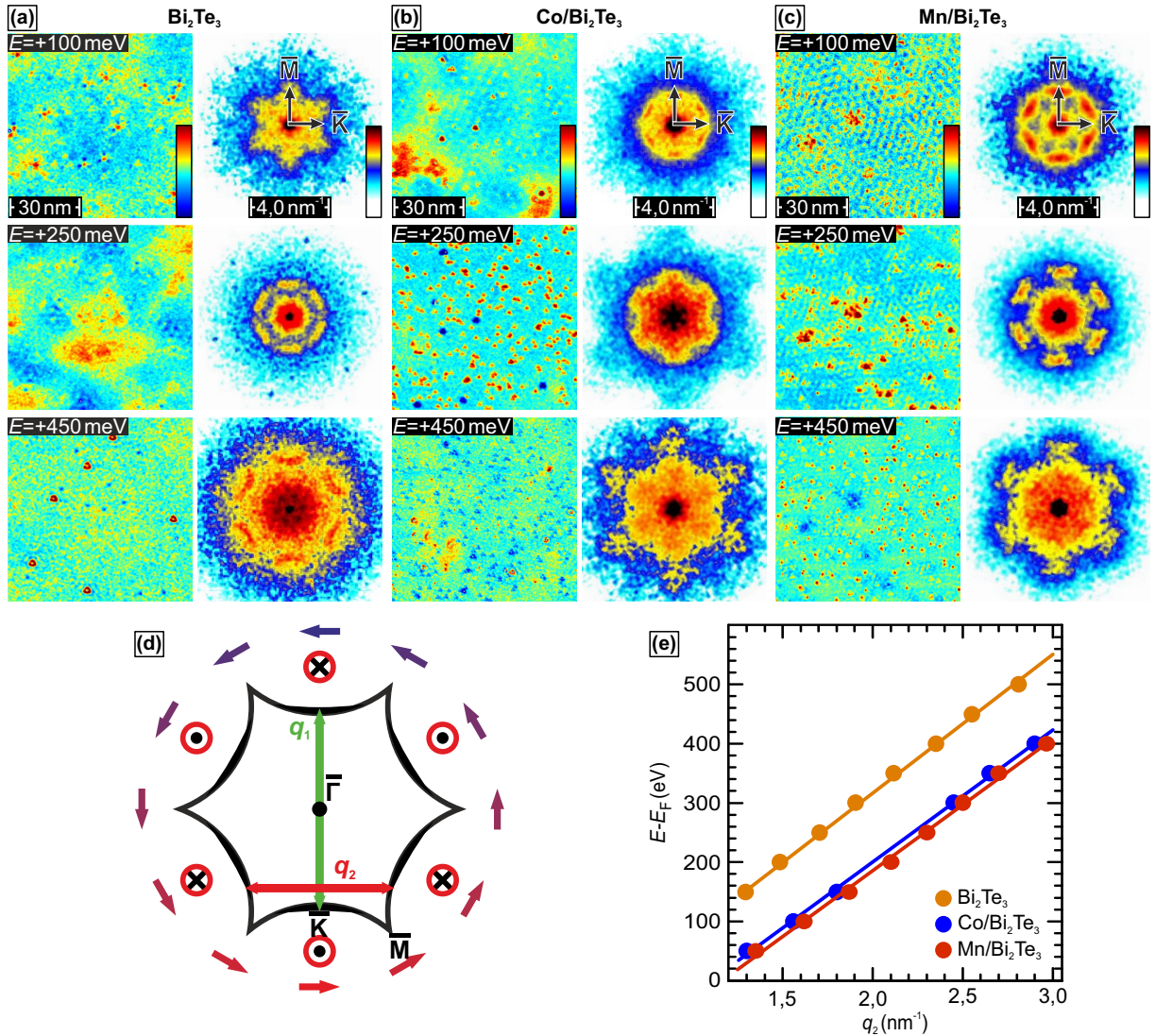


Abbildung 4.7 Energetische Entwicklung der Streuvektoren. dI/dU -Karten (linke Spalten) sowie ihre entsprechenden FTs (rechte Spalten) bei den indizierten Energien für (a) ursprüngliches, (b) Co- und (c) Mn-oberflächendotiertes Bi₂Te₃. Pfeile in den FTs geben die Richtungen innerhalb der Oberflächen-BZ an. Die Intensitäten der dI/dU -Karten (FTs) sind durch einen Farbcode mit blau (weiß) und rot (schwarz) für geringe und hohe Signalstärke angegeben. (d) Streuschema auf TI-Oberflächen mit gewarpter CEC mit den möglichen Streuvektoren q_1 und q_2 . Während auf ursprünglichen Bi₂Te₃-Oberflächen q_1 durch die TR-Symmetrie verboten ist, kann dieser Streuprozess durch magnetische Atome auf der Oberfläche erlaubt sein. Jedoch wird er in QPI-Experimenten nur sichtbar, wenn durch eine magnetische Ordnung auf der Oberfläche die Spinrichtungen des einfallenden und gestreuten Elektrons nicht orthogonal sind. (e) Energetische Dispersion des Streuvektors q_2 für ursprüngliches (orange) sowie Co- (blau) und Mn-oberflächendotiertes Bi₂Te₃ (rot). Die Geraden sind lineare Fits an die durch quantitative Auswertung erhaltenen Streuvektoren bei verschiedenen Energien.

jegliche Änderungen im Streuszenario sowie darauffolgend in den fouriertransformierten Streukarten zweifelsfrei als Resultat der magnetischen Adatome identifiziert werden.

Während sich für Co-Adatome neu hinzugekommene Streuvektoren nicht eindeutig beobachten lassen [siehe Abb. 4.8(a)], existiert bei Mn-Adsorption neben dem bereits diskutierten q_2 ent-

lang $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ noch ein zusätzlicher, vorher nicht beobachteter Reflex in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Richtung [siehe Abb. 4.8(b)]. Sein Ursprung kann durch den Vergleich mit durch ARPES-Experimente erhaltenen Isoenergieflächen, welche durch Chen *et al.* aufgezeichnet wurden [72], einwandfrei geklärt werden. In Abb. 4.8(c) ist dazu die Fermi-Fläche einer Bi_2Te_3 -Probe dargestellt. Durch die Zinn (Sn)-Dotierung wurde die elektronische Bandstruktur energetisch verschoben, sodass der Dirac-Punkt bei $E_D = -250$ meV lokalisiert wurde, gleichwie in der vorliegenden Mn-oberflächendotierten Bi_2Te_3 -Probe. Dadurch ist am Fermi-Niveau ausschließlich der topologische Oberflächenzustand zu beobachten und erlaubt die Identifizierung des fraglichen Streuvektors. Da in Abb. 4.8(c) entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ nur q_1 Täler hoher Zustandsdichte mit einem Streuvektor der Länge $\sim 1,8\text{nm}^{-1}$ verbinden kann¹⁷, muss es sich beim neu entdeckten Streuvektor in den FT-QPI Karten um Rückstreuungsprozesse q_1 handeln [109, 116], welche durch die Mn-Adsorption ermöglicht werden. Darüber hinaus kann die geometrische Form der LDOS-Variation aufgrund der bloßen Existenz der Störstellen als Quelle der Rückstreuung ausgeschlossen werden, denn anisotrope Streuung in den dI/dU -Karten führt zwar zu neuen Maxima in ihren Fouriertransformierten, die leicht dreieckige Form der Adsorbate würde jedoch zusätzliche Intensitäten entlang $\bar{\Gamma} - \bar{M}$, und nicht wie beobachtet entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, hervorbringen (vgl. Anhang von Ref. [121]). Außerdem können trotz deutlich stärkerer Präsenz der Co-Adatome im Vergleich zu Mn [sowohl in der Topografie als auch in den QPI-Karten; vgl. Abb. 4.4(d) und (e)] in Abb. 4.8(a) keine Vektoren q_1 beobachtet werden. Somit deuten alle Anzeichen auf den lokalen Bruch der Zeitumkehrinvarianz sowie die dafür erforderliche Existenz magnetischer Ordnung auf der mit $\sim 1\%$ Mn-dotierten Bi_2Te_3 -Oberfläche hin.

Die $E(k)$ -Dispersion des Rückstreuvektors ist in Abb. 4.8(d) dargestellt. Ein linearer Fit an die q_1 -Messwerte ergibt eine Lage des Dirac-Punktes bei $E_D = -(263 \pm 13)$ meV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit seiner Ermittlung mittels Punktspektroskopie [vgl. Abb. 4.5(e)] sowie dem für q_2 erhaltenen Wert [vgl. Abb. 4.7(e)] und somit ein weiterer Nachweis, dass q_1 ein Streuvektor innerhalb des Dirac-Kegels des topologischen Oberflächenzustandes ist. Der Ursprung des TR-Bruchs sowie der damit möglichen Rückstreuung für den Mn-oberflächendotierten TI liegt vermutlich in der zweidimensionalen RKKY-Kopplung der einzelnen magnetischen Adatome. Diese Hyperfeinwechselwirkung zwischen magnetischen Momenten wird indirekt vermittelt, beispielsweise durch Leitungselektronen in Metallen [156, 157] oder Dirac-Fermionen in Dirac-Materialien [128], und koppelt aufgrund ihres oszillatorischen Verlaufes abhängig vom Abstand der magnetischen Momente zueinander diese ferromagnetisch oder antiferromagnetisch [128, 158–161]. Dabei wird die Oszillationsperiode dieser Wechselwirkung, welche den Übergang von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Verknüpfung beschreibt, durch die Fermi-Wellenlänge λ_F gekennzeichnet. Diese kann für Mn-oberflächendotiertes Bi_2Te_3 zu $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} =$

¹⁷ Vgl. die Dispersion von $q_1(E)$ in Abb. 4.8(d) für $E = E_F$.

$\frac{4\pi}{q_F} \approx 7$ nm abgeschätzt werden [siehe $q_F \approx 1,8 \text{ nm}^{-1}$ in Abb. 4.8(d)] und ist somit deutlich größer als der durchschnittliche Abstand $d \approx 3$ nm zwischen den Mn-Adsorbaten. Auch wenn diese nicht gleichmäßig verteilt sind, koppeln daher ihre magnetischen Momente stets ferromagnetisch.

4.2.4 Öffnen einer Bandlücke

Detaillierte, theoretische Modellberechnungen der erhaltenen Erkenntnisse gehen über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, da sie präzise Kenntnisse über die Austausch-Wechselwirkung und die Isoenergieflächen erfordern. Dennoch kann das erweiterte Fu-Modell (vgl. Kap. 3.2) bereits ein anschauliches Bild für das Geschehen liefern [77, 107]. Für eine Magnetisierung entlang der z -Richtung öffnet sich eine Bandlücke [siehe die gestrichelte Linie in Abb. 4.8(e)]. Darüber hinaus hat die Präsenz magnetischer Adatome einen Einfluss auf die Spin-Textur des Oberflächenzustandes [siehe Abb. 4.8(f) und (g)]: Während für Magnetisierungen in der Ebene keine Änderung zu sehen ist, führen Magnetisierungen in z -Richtung zu einem zusätzlichen Beitrag. Dieser ist besonders für Energien nahe des Dirac-Punktes ausgeprägt¹⁸ und wird bei höheren Energien durch den Warping-Term überlagert¹⁹. Somit sind die Spins gegenüberliegender Zustände k sowie $-k$ nicht mehr orthogonal, ihre Interferenz wird in den Karten differentieller Leitfähigkeit sichtbar (vgl. Abb. 2.6.)

Die geschilderten Beobachtungen im Experiment finden im knapp vorgestellten Modell eine anschauliche Erklärung. Denn während XMCD-Messungen für Co eine bevorzugte Magnetisierung in der Ebene festgestellt haben [162] und somit nach Gl. 3.6 keine Bandlücke und Rückstreuung auftreten soll, konnten im Experiment auch keine Hinweise darauf ausfindig gemacht werden. Im Gegensatz dazu zeigt die Magnetisierungachse von Mn-Adatomen auf TIs aus der Oberfläche [163] — die theoretisch vorhandene Bandlücke konnte jedoch weder mittels Punktspektroskopie noch der Auswertung der Karten differentieller Leitfähigkeit experimentell nachgewiesen werden (vgl. Kap. 4.2.2 und Kap. 4.2.3). Das Öffnen von Rückstreukanälen mit parallel ausgerichtetem Spin nahe des Fermi-Niveaus [siehe Abb. 4.8(g) unten] hingegen konnte mit den vorgestellten QPI-Messungen sichtbar gemacht werden.

4.2.5 Quasiteilchen-Interferenz bei höheren Bedeckungen

Dieses Verhalten kann bei Steigerung der Mn-Bedeckungen nicht mehr beobachtet werden, sobald sich das Fermi-Niveau energetisch über das Leitungsbandminimum schiebt. Dies passiert aufgrund der n -Dotierung durch die Adatome bei einer Konzentration von $\sim 2\%$ ML. In Abb. 4.9 sind die Ergebnisse für Co- und Mn-oberflächendotiertes Bi_2Te_3 bei eben dieser Bedeckung dar-

¹⁸ Siehe Abb. 4.8(g) unten: durchgängig blaue Farbcodierung für gleichbleibende Spin-Ausrichtung.

¹⁹ Siehe Abb. 4.8(g) oben: abwechselnde, dreizählige Spin-Ausrichtung wird eingepreßt, vgl. Abb. 3.5(b).

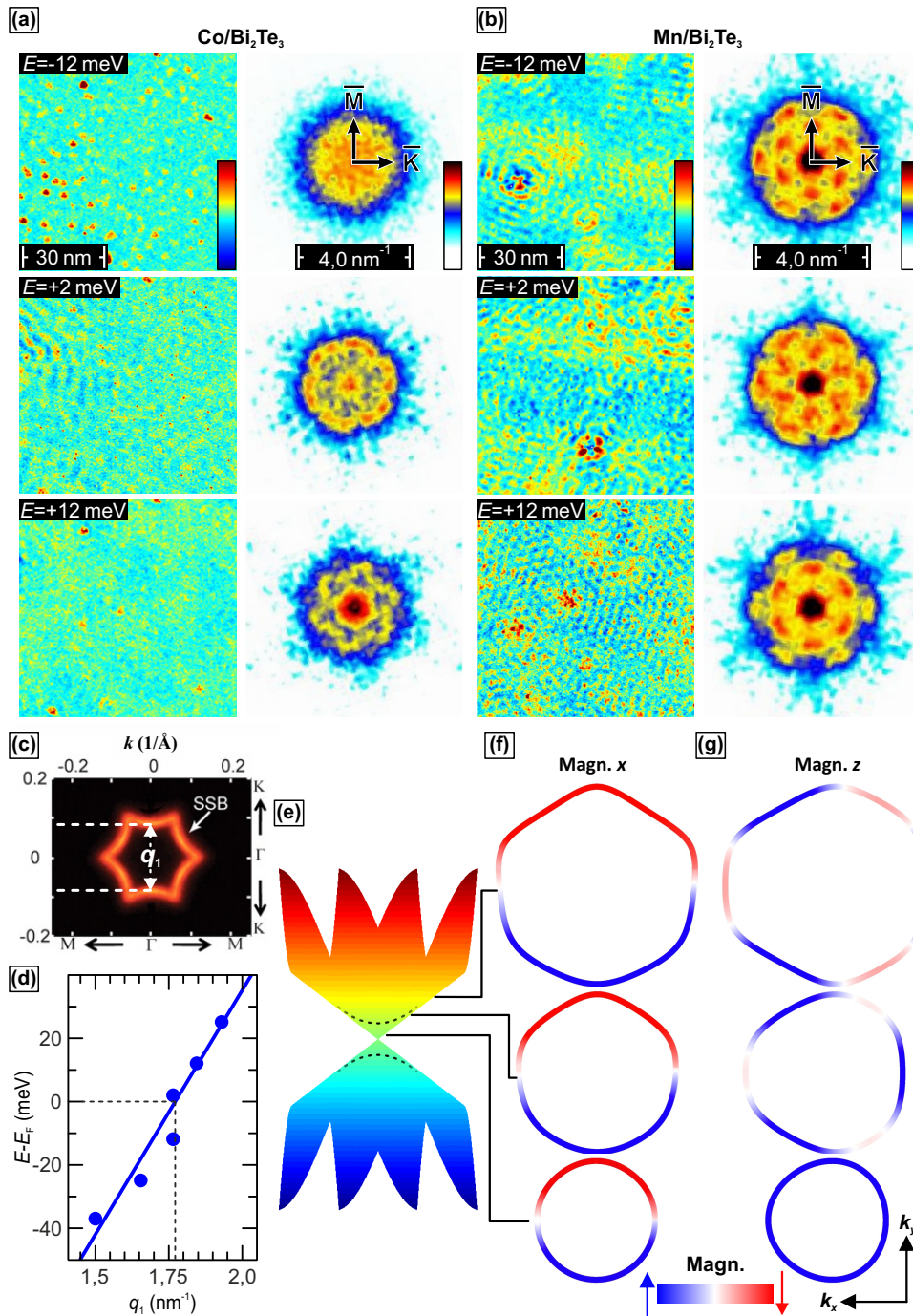


Abbildung 4.8 Auftreten TR-Symmetrie brechender Effekte. dI/dU -Karten (linke Spalten) sowie ihre entsprechenden FTs (rechte Spalten) bei den indizierten Energien für (a) Co- und (b) Mn-oberflächendotiertes Bi₂Te₃. Während für Co keine eindeutigen Streukanäle sichtbar sind, treten für Mn Rückstreuevents entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ auf. Die Intensitäten der dI/dU -Karten (FTs) sind durch einen Farbcode mit blau (weiß) und rot (schwarz) für geringe und hohe Signalstärke angegeben. (c) ARPES-Fermi-Fläche einer Sn-dotierten Bi₂Te₃-Probe mit $E_D = -250$ meV (entnommen aus [72]). (d) Energetische Dispersion des Rückstreuvektors q_1 auf Mn-oberflächendotiertem Bi₂Te₃. (e) Nach Gl. 3.6 simulierte Bandstruktur und (f) bzw. (g) Spintexturen entlang den Magnetisierungsrichtungen x bzw. z . Der Skalenbalken gibt die Stärke der Spinpolarisation entlang der Magnetisierungsrichtung an, wobei blau und rot entgegengesetzte Spinrichtungen darstellen.

gestellt. Gegenüber der ursprünglichen Bi_2Te_3 -Probe [vgl. Abb. 4.5(c)] zeigt sich eine Bandverbiegung von je ~ -200 meV, sodass das Fermi-Niveau oberhalb der gestrichelten Linie des LBM für Co [siehe Abb. 4.9(a)] und Mn [siehe Abb. 4.9(b)] liegt. In Abb. 4.9(c) ist die q_2 -Dispersion entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ für beide stark dotierte Proben präsentiert. In sehr guter Übereinstimmung zu den spektroskopischen Messungen ergibt sich hier ein negativer Versatz von ~ -200 meV gegenüber den undotierten Proben. Zur Bestimmung der Dispersion wurden dI/dU -Karten bei unterschiedlichen Energien aufgezeichnet, beispielhaft sind in Abb. 4.9(d) und (e) für Co und Mn ausgewählte Streukarten und ihre Fouriertransformierten dargestellt. Hier zeigen sich in der Nähe des Fermi-Niveaus ausschließlich die auch auf undotiertem Bi_2Te_3 beobachteten Streuvektoren q_2 [vgl. Abb. 4.7(a)] und keinerlei Intensitäten in Rückstreurichtung $\bar{\Gamma} - \bar{K}$.

Diese experimentellen Erkenntnisse können durch zwei Mechanismen erklärt werden: Einerseits ermöglicht die Existenz von Volumenzuständen an der Fermi-Kante ein schnelleres Abfallen der Kopplung zwischen den magnetischen Momenten²⁰. Andererseits bewirkt die starke Dotierung ein weiteres Verschieben der Bandstruktur in Richtung besetzter Zustände. Somit ist der Warming-Beitrag für den topologischen Zustand am Fermi-Niveau bereits größer, sodass dieser seine „natürliche“ Spin-Textur aufgeprägt bekommt, welche den ferromagnetischen Teil überlagert [vgl. Abb. 4.9(g) oben].

4.2.6 Mesoskopische Fokussierung der Quasiteilchen-Interferenz

Neben dem Bruch der Zeitumkehrinvarianz und der somit zulässig gewordenen Rückstreuung konnten die Untersuchungen der Adsorption geeigneter Übergangsmetalle auf der Oberfläche von Topologischen Isolatoren noch einen zusätzlichen physikalischen Effekt aufdecken: Gerichtete und kohärente Streuung über mesoskopische Distanzen ohne nennenswerten Intensitätsverlust. In Abb. 4.10 sind dazu Rastertunnelmikroskopie- und Spektroskopie-Messungen an einer mit $\sim 1\%$ ML Mn-oberflächendotierten Bi_2Te_3 -Probe dargestellt.

Abbildung 4.10(a) zeigt eine beispielhafte Topografie des TIs mit Mn-Adatomen. Eine quantitative Auswertung ihrer gegenseitigen Abstände ergibt ein Verteilungsmaximum zwischen 1 nm und 3 nm, aber mitunter werden auch Mn-Mn Abstände von weniger als 5 \AA beobachtet. Ihre Adsorption führt zu einer n -Dotierung der Oberfläche um etwa ~ -120 meV und einem Dirac-Punkt bei $E_D \approx -250$ meV unterhalb der Fermi-Energie. Dadurch befindet sich E_F innerhalb der Volumenbandlücke (vgl. Abb. 4.5; Dort $\Delta E \sim -100$ meV), wodurch die Zustände am Fermi-Niveau gänzlich durch das zweidimensionale Elektronengas des topologischen Oberflächenzustandes gebildet werden. Seine Dispersion oberhalb des Dirac-Punktes ist in Abb. 4.10(b)

²⁰ Im Falle des zweidimensionalen Oberflächenzustandes fällt die Kopplungsstärke zwischen magnetischen Momenten mit Abstand R zueinander mit R^{-2} ab. Für Volumenzustände bei E_F ist die RKKY-Wechselwirkung jedoch dreidimensional und mit R^{-3} deutlich kurzreichweitiger.

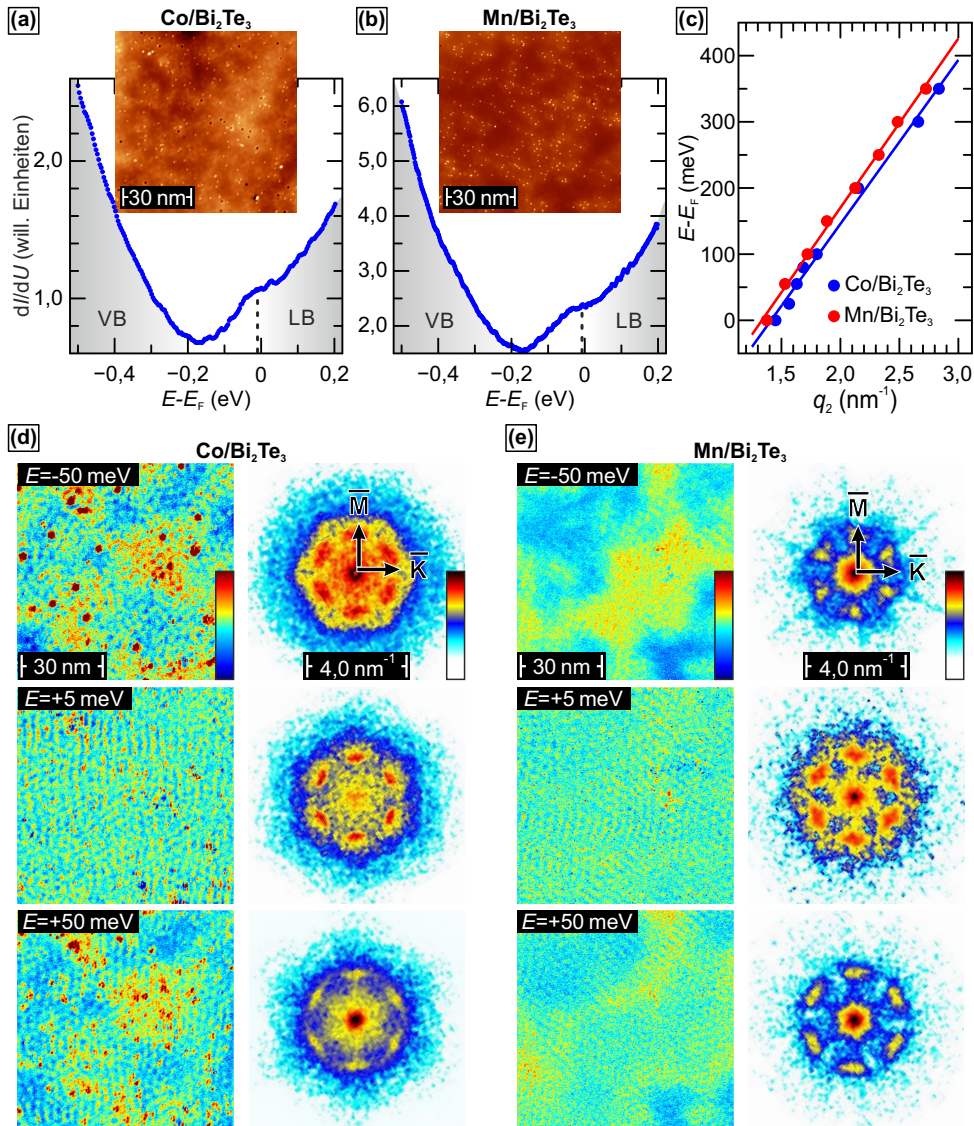


Abbildung 4.9 Streuverhalten bei höheren Bedeckungen. Lokale Zustandsdichte auf mit $\sim 2\%$ ML (a) Co- bzw. (b) Mn-oberflächendotiertem Bi_2Te_3 . Die Lage des Fermi-Niveaus in der Volumbandlücke ist durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben. (c) Energetische Dispersion des Streuvektors q_2 für Co- (blau) und Mn-oberflächendotiertes Bi_2Te_3 (rot). Die Geraden sind lineare Fits an die durch quantitative Auswertung erhaltenen Streuvektoren bei verschiedenen Energien. (d) bzw. (e) dI/dU -Karten (linke Spalten) sowie ihre entsprechenden FTs (rechte Spalten) bei den indizierten Energien für Co- bzw. Mn-oberflächendotiertes Bi_2Te_3 auf den in (a) und (b) gezeigten Gebieten. Die Intensitäten der dI/dU -Karten (FTs) sind durch einen Farbcode mit blau (weiß) und rot (schwarz) für geringe und hohe Signalstärke angegeben.

schematisch dargestellt. Ausgehend von einer kreisrunden Isoenergiefläche nahe E_D nimmt mit steigender Energie der Einfluss des Warming-Terms zu und verzerrt die CEC über eine hexagonale bis hin zu einer schneeflockenartigen Form. In Abb. 4.10(c) bis (e) sind drei herausgegriffene Isoenergieflächen zusammen mit ihrer Spin-Textur skizziert. Während für die kreisrunde CEC der Spin lediglich in der Ebene umläuft, werden mit zunehmender Energie die in die Ebene hinein (\otimes) bzw. aus der Ebene heraus zeigenden Komponenten (\odot) stärker.

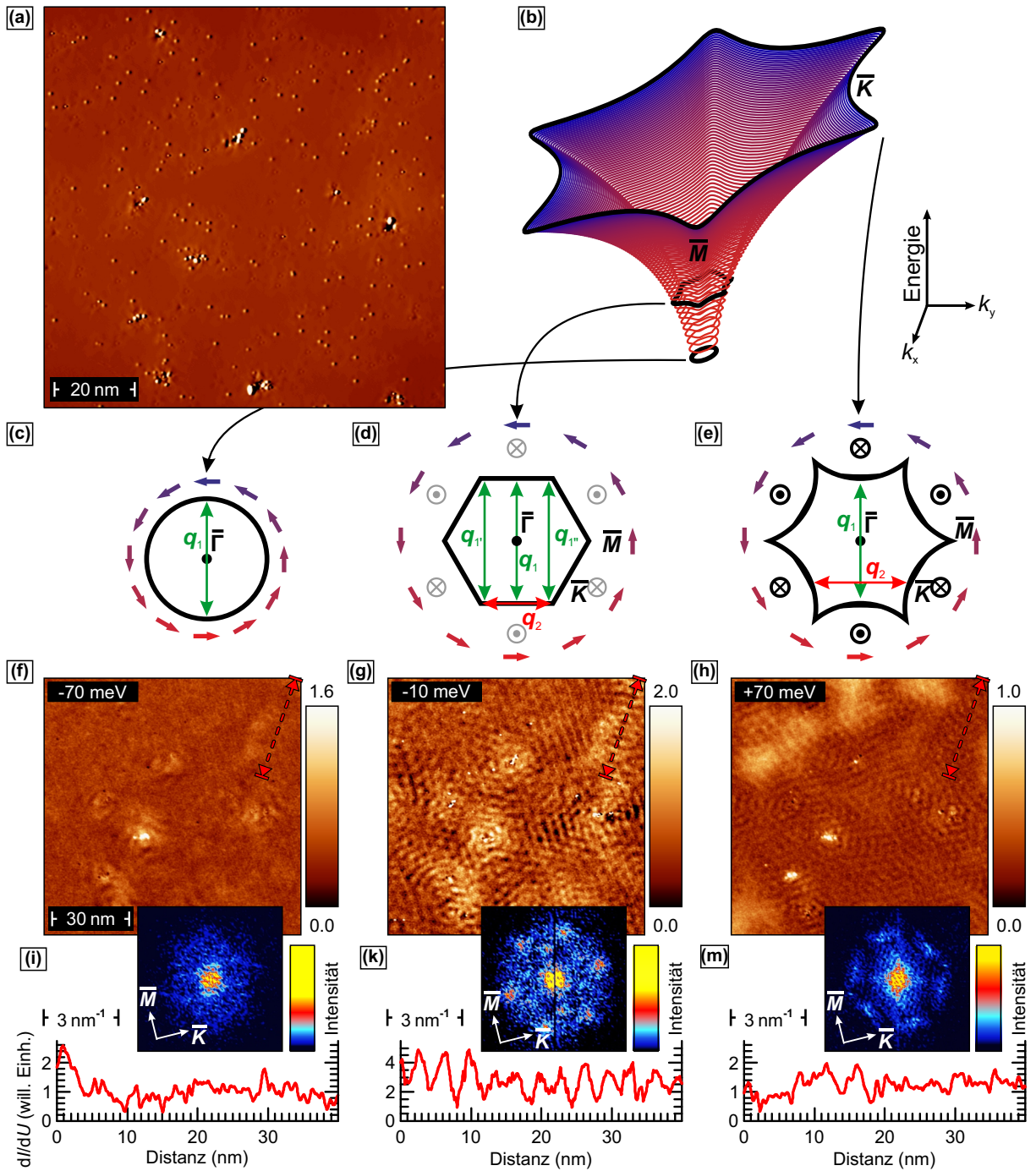


Abbildung 4.10 Langreichweitige Rückstreuung auf Mn–oberflächendotiertem Bi_2Te_3 . (a) Topografie der mit $\sim 1\%$ ML Mn–oberflächendotierten Bi_2Te_3 –Probe. (b) Schematische Illustration oberhalb des Dirac–Punktes sowie (c), (d) und (e) schematische Isoenergieflächen mit der Indizierung der Spinpolarisationen in und senkrecht zur Ebene. Grüne bzw. rote Pfeile kennzeichnen die bevorzugt auftretenden Streuvektoren q_1 bzw. q_2 entlang der $\bar{\Gamma}$ – \bar{K} – bzw. $\bar{\Gamma}$ – \bar{M} –Richtungen. Entsprechende dI/dU –Karten bei den angegebenen Energien, welche den Übergang der CEC von konvex zu konkav zeigen, sind in (f), (g) und (h) abgebildet. Die Linienprofile in ihren rechten oberen Ecken sowie ihre Fouriertransformaten sind in (i), (k) und (m) dargestellt. Die Intensitäten der dI/dU –Karten (FTs) sind durch einen Farbcode mit schwarz (blau) und weiß (gelb) für geringe und hohe Signalstärke angegeben.

Zusammen mit der Form der Isoenergiefläche hat dies einen entscheidenden Einfluss auf das Streuverhalten der beteiligten Zustände. Repräsentativ für die in Abb. 4.10(c) bis (e) dargelegten Fälle sind in Abb. 4.10(f) bis (h) drei dI/dU -Karten bei ausgewählten Energien dargestellt. Zusätzlich sind in den Abb. 4.10(i) bis (m) die jeweiligen Fouriertransformierten der Karten (oben) sowie Linienprofile entlang der gestrichelten Linien in den Streukarten (unten) aufgeführt. Für Energien nahe des Dirac-Punktes ($E - E_F = -70$ meV; Linke Spalte) sind nur sehr schwache QPI-Modulationen zu beobachten. Dies wird bestätigt durch das Linienprofil sowie die FT-QPI Karte, welche keinen eindeutigen Streuvektor erkennen lässt. Nahe der Fermi-Energie ($E - E_F = -10$ meV; Mittlere Spalte) dagegen ist in der dI/dU -Karte und entlang der Linie eine sehr ausgeprägte Modulation zu beobachten. In der Fouriertransformierten zeigen sich zwei sechszählige Intensitätsmaxima: Ein schwacher und kurzer Reflex in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung sowie ein weiter außen liegender, deutlich intensiverer Reflex entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ [vgl. auch Abb. 4.8(b)]. Hin zu noch höheren Energien ($E - E_F = +70$ meV; Rechte Spalte) nimmt die Intensität in der dI/dU -Karte wieder ab [vgl. die Skalenbalken in Abb. 4.10(f) — (h)] und in der FT-QPI Karte ist nur noch das Maximum in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung zu sehen.

Diese experimentellen Befunde lassen sich unter Betrachtung der Zustände paralleler Krümmung auf einer Isoenergiefläche (stationary point, SP; vgl. Kap. 3.1.3) erklären. In der Nähe des Dirac-Punktes (Abb. 4.10 linke Spalte) ist die CEC nahezu kreisrund und es gibt für jeden Zustand nur je einen solchen SP. Da nur der Rückstreuvektor q_1 diese beiden verbinden kann und keine parallelen Segmente in der CEC vorhanden sind, treten Streuungen in allen Kristallrichtungen gleichwahrscheinlich auf und in der FT-Streukarte sind keine Vektoren zu identifizieren. Nahe des Fermi-Niveaus (Abb. 4.10 mittlere Spalte) können die beiden Vektoren q_1 und q_2 beobachtet werden. Für Letzteren existieren nur relativ wenige SP an den Rändern der Isoenergieflächen [siehe roten Pfeil in Abb. 4.10(d)], weshalb seine Intensität vergleichsweise gering ist. Für den Rückstreuvektor q_1 dagegen finden sich insbesondere bei einer hexagonalen Fermi-Fläche viele parallele Segmente [siehe grüne Pfeile in Abb. 4.10(d): $q_1 \approx q'_1 \approx q''_1$], sodass er hochintensiv in der FT-Streukarte zu erkennen ist. Im Bereich unbesetzter Zustände schließlich (Abb. 4.10 rechte Spalte) sind aufgrund der CEC-Form die äußeren Ränder übernächster Täler parallel und q_2 ist daher ausgeprägter als nahe E_F . Da zusätzlich bei dieser Energie infolge der bereits oben angesprochenen Gründe — Existenz von Volumenzuständen und antiparallele Spins beteiligter Zustände (\otimes bzw. \odot) — die Rückstreuung unterdrückt ist (vgl. Abb. 4.9), finden sich in der Fouriertransformierten nur q_2 -Komponenten in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung.

Erstaunlicherweise offenbart eine genauere Betrachtung der Streukarten im Realraum stark anisotrope Modulationen im Bereich rund um das Fermi-Niveau. Im Linienprofil in Abb. 4.10(k) ist diese kohärente Wellenausbreitung ohne wesentlichen Intensitätsverlust über mehr als 30 nm zu sehen, während im Bereich der besetzten [Abb. 4.10(i)] und unbesetzten Zustände [Abb. 4.10(m)]

keine gerichteten Wellen zu beobachten sind. Da über mesoskopische Distanzen kein Rückgang der Intensität zu erkennen ist, kann keine Abklingrate mittels Anpassung durch eine Exponentialfunktion ermittelt werden (vgl. Ref. [164]). Zusätzlich werden für Punktdefekte üblicherweise sphärische Modulationen der Ladungsdichte erwartet²¹ — im Experiment zeigen sich indes ausgeprägt gerichtete Wellen. Dies bestätigt sehr überzeugend theoretische Experimente, welche stark anisotrope Wechselwirkungen, vermittelt durch Dirac-Fermionen, auf TIs vorhersagen [154].

4.2.7 KKR-basierte numerische exJDOS Simulationen

Dennoch sind *a priori* die grundlegenden Zusammenhänge des Entstehens stark fokussierter und anisotroper QPI-Muster nicht offensichtlich. Denn während parallele CEC-Segmente als Auslöser der Fokussierung hinreichend bekannt sind [165, 166], ist der Einfluss magnetischer Störstellen noch nicht zufriedenstellend untersucht. Zum Vergleich mit den experimentellen Erkenntnissen wurden *ab initio* Simulationen eines erweiterten Modells der kombinierten Zustandsdichte aus Anfangs- und Endzuständen (extended joint density of states, exJDOS) durchgeführt [64, 167]. Dabei wurden die Dichtefunktionaltheorie (density-functional-theory, DFT) Berechnungen auf der Grundlage der lokalen Dichtenäherung (local-density approximation, LDA) [168] sowie mit der Methode der Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) Green'schen Funktion durch die Jülicher Kooperationspartner Rübmann und Mavropoulos ausgeführt. In Abb. 4.11 sind die Ergebnisse ihrer exJDOS-Berechnungen für unterschiedliche Energien [50 meV oberhalb E_F (oben) bzw. am Fermi-Niveau (unten); Siehe Einfügungen der CEC in (b) und (e)] sowie verschiedene Streuzentren [nicht-magnetische Te(I)-Fehlstelle (erste Reihe), eine Mn_{Te(I)}-Ersetzung (4, 4 μ_B ; Mittlere Reihe) und drei ferromagnetisch koppelnde Mn_{Te(I)}-Ersetzungen (13, 1 μ_B ; Rechte Reihe)] gegenübergestellt.

Offensichtlich finden sich hohe Streuintensitäten in den unbesetzten Zuständen in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung (trivialer Streuvektor q_2) sowohl für ein einzelnes Mn-Atom als auch für Mn Trimere, während die Wahrscheinlichkeit für q_1 entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ stets verschwindend gering ist. Am Fermi-Niveau dagegen sind vergleichsweise geringe Intensitäten in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung zu beobachten, Maxima in der $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Rückstreurichtung werden nur für einen Mn Trimer erzielt. Zusammenfassend betrachtet wird die Rückstreuung bei großen Teilen paralleler CEC-Segmente sowie sehr starken magnetischen Störstellen maximal. Eine Untersuchung des Rückstreupotentials solcher Störstellen ist zusätzlich in Abb. 4.11(f) eingefügt. Ausgehend von der ferromagnetischen Kopplung dreier Mn-Atome sind die dazu relativen Intensitäten für ein einzelnes Mn-Atom (Mn₁), eine Leerstelle V_{Te(1)} (Vac), sowie ein Mn-Trimer in ebener 120° (plan) sowie antiferromagnetischer (AFM) bzw. ferromagnetischer (FM) Anordnung verglichen. Auch weitere, hier

²¹ Vgl. die Streuung an Punktdefekten auf Ag(111) in Abb. 2.5.

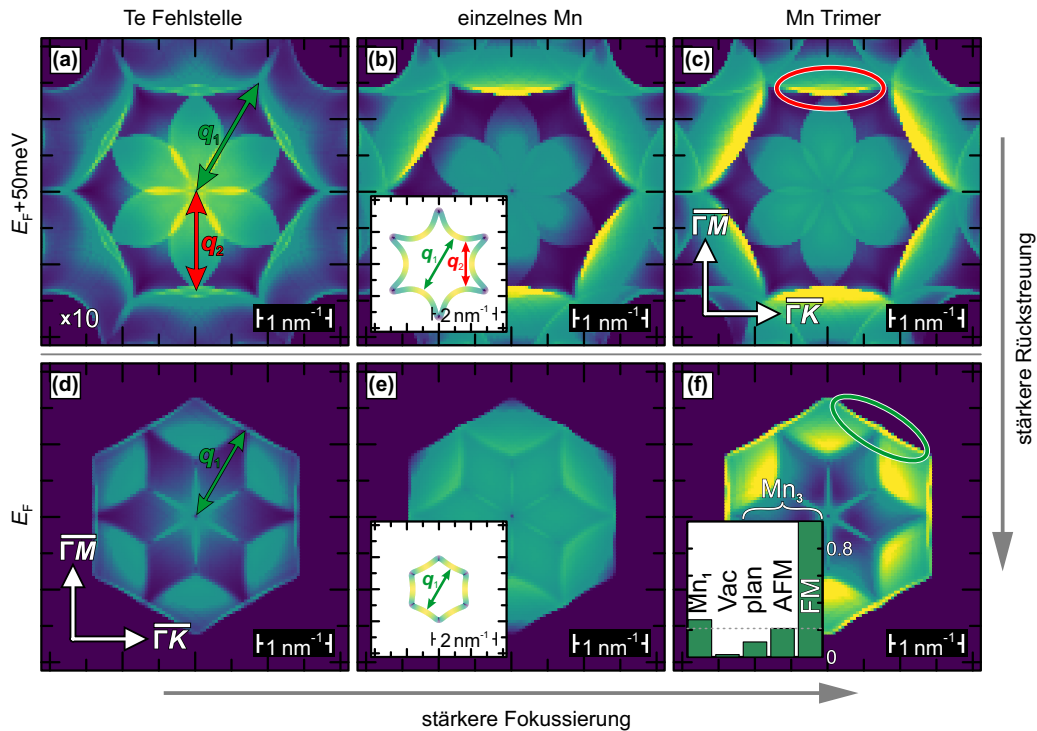


Abbildung 4.11 KKR-basierte numerische exJDOS Simulationen. Berechnete Streubilder für (a), (b) und (c) 50 meV oberhalb des Fermi-Niveaus sowie (d), (e) und (f) am Fermi-Niveau für eine Te Fehlstelle (erste Reihe), ein einzelnes Mn Adatom (zweite Reihe) sowie für einen Mn Trimer (dritte Reihe). Mit Ausnahme von (a) (Kontrast verzehnfacht) ist die Farbskalierung in allen Abbildungen identisch. Rote (entlang $\bar{\Gamma} - \bar{M}$) bzw. grüne (entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$) Ellipsen heben Merkmale hervor, die der konventionellen bzw. der Rückstreuung zugeordnet werden können. Die Einfügungen in (b) und (e) zeigen CECs bei den angegebenen Energien. Farblich ist die Lokalisation des Oberflächenzustandes innerhalb der ersten Fünffachlage angegeben (gelb: $> 80\%$; dunkelblau $\sim 60\%$). In (f) ist zusätzlich die relative Stärke des Rückstreusignals durch ein einzelnes Mn-Atom (Mn_1), eine Leerstelle in der Te-Deckschicht $V_{Te(1)}$ (Vac), sowie ein Mn-Trimer in ebener 120° (plan) und antiferromagnetischer (AFM) bzw. ferromagnetischer (FM) Anordnung dargestellt.

nicht aufgeführte Konfigurationen der Momente zeigen eine vernachlässigbare Rückstreuintensität. Darüber hinaus bestätigen *ab initio* DFT Berechnungen den ferromagnetischen Zustand als Grundzustand eines Mn Trimers. Vermutlich ist dies ein Resultat der indirekten, durch die Dirac-Fermionen vermittelten RKKY-Kopplung, denn deren Fermi-Wellenlänge λ_F liegt mit ≈ 7 nm [vgl. Abb. 4.8(d)] deutlich über dem mittleren Mn-Mn-Abstand von etwa 3 nm und führt zu einer stets ferromagnetischen Wechselwirkung nach Ref. [128].

4.2.8 Röntgenabsorptionsmessungen zur Bestimmung magnetischer Eigenschaften

Die Realisierung solch starker magnetischer Momente in Mn-dotierten Systemen ist nur durch eine ferromagnetische Kopplung der Mn-Atome möglich. Allerdings offenbaren sowohl Mn-Volumenproben [169] als auch Mn-Nanostrukturen [170] einen antiferromagnetischen Grund-

zustand. Zur genauen Bestimmung des magnetischen Moments sowie der Mn-Konfiguration auf Bi_2Te_3 -Proben wurden Untersuchungen des zirkularen magnetischen Röntgenschwächungs am BOREAS Strahlrohr des ALBA Synchrotrons durchgeführt. Dort wurden Röntgenabsorptionsmessungen (x-ray absorption spectroscopy, XAS) an Mn-oberflächendotiertem Bi_2Te_3 mit zirkular polarisiertem Licht (links: I^- ; rechts I^+) und variierendem Magnetfeld durch Aufzeichnung des photoinduzierten Probenstroms vorgenommen. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Analysen bei $T = 2,5\text{ K}$ sind in Abb. 4.12 aufgeführt.

Abbildung 4.12(a) zeigt die XAS-Spektren für senkrechten (I^+ : dunkelblau; I^- : rot) und streifenden Einfall (I^+ : hellblau; I^- : rosa) für eine mit $\sim 1,6\%$ ML Mn dotierte Probe. Bei der maximalen Magnetfeldstärke von 6 T in Einfallrichtung des Photonenstrahls kann ein charakteristisches Spektrum einer d^5 -Konfiguration ermittelt werden (vgl. Mn-volumendotierte Bi_2Te_3 -Proben in Ref. [171]). Der Röntgenschwächungs ergibt sich als Differenz der Messwerte für beide Polarisationsrichtungen und ist für senkrechten (grün) und streifenden Einfall (gelb) zusätzlich in Abb. 4.12(a) präsentiert. Aufgrund der stark unterschiedlichen Absorptionsraten für links und rechts zirkular polarisiertes Licht wird ein großer XMCD und daher eine starke Polarisation der Mn-Atome an der untersuchten Probe beobachtet.

Zur Bestimmung der magnetischen Anisotropie wurde das XMCD-Signal an der L_3 -Kante in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke aufgezeichnet. In Abb. 4.12(b) sind die auf die Sättigung für $H \rightarrow \infty$ normierten Messwerte (gefüllte Kreise) sowie ihre durch Langevin-Funktionen angenäherten Magnetisierungskurven (durchgezogene Linien; Diskussion siehe Fn. 22) für senkrechten (grün) und streifenden (gelb) Einfall präsentiert. Hier ergibt sich die Magnetisierung (in Einheiten von μ_B pro Atom) entsprechend der XMCD-Summenregeln [172, 173] aus den Daten in Abb. 4.12(a). Die Magnetisierungskurven fallen für Licht aus beiden Einfallrichtungen S-förmig aus, auch wenn die Sättigung trotz starker Felder im Experiment nicht final erreicht wird. Das Ausbleiben einer Remanenz im Nullfeld ist Ausdruck des superparamagnetischen Charakters der Proben. Sowohl der stärkere Anstieg bei kleinen Feldern als auch die rascher eintretende Sättigung für größere Felder in der $M(H)$ -Kurve für den senkrechten Einfall weisen auf eine magnetische Vorzugsrichtung entlang der Oberflächennormalen hin. Darüber hinaus kann die Größe des magnetischen Moments aus der Form der Magnetisierungskurven abgeschätzt werden. Diese können je nach Gesamtdrehimpulsquantenzahl j durch um einen uniaxialen Anisotropieterm erweiterte Brillouin- bzw. Langevin-Funktionen — welche sich v.a. in der Steigung nahe $\mu_0 H = 0$ unterscheiden — angenähert werden und geben dabei M_{sat} als Parameter aus [174].

Um den Einfluss der Adatom-Konzentration auf ihre gegenseitige Wechselwirkung zu quantifizieren, wurde M_{sat} aus den Magnetisierungskurven für vier verschiedene Bedeckungen zwischen $\sim 0,5\%$ ML und $\sim 3,0\%$ ML unter Annahme großer j im Modell des klassischen Langevin-

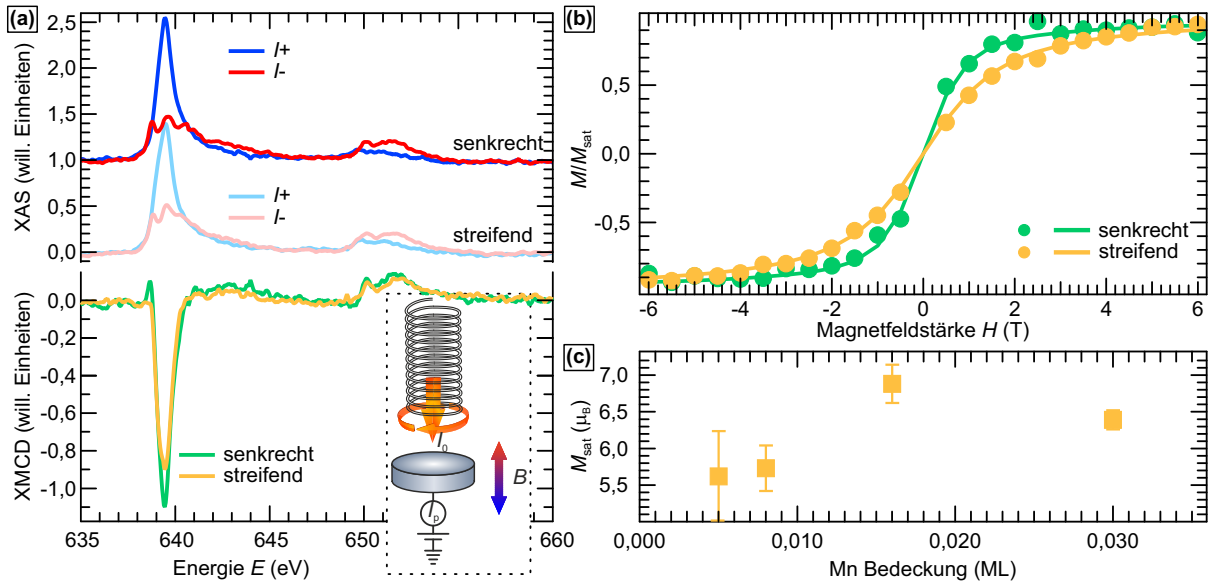


Abbildung 4.12 Magnetische Eigenschaften Mn-oberflächendotierter Bi_2Te_3 -Proben. (a) Mn $L_{2,3}$ -Kanten Röntgenabsorption (XAS, oben) und zirkularer magnetischer Röntgenschroismus (XMCD, unten) für links- (I^+) bzw. rechtspolarisiertes (I^-) Licht. Die Daten wurden bei senkrechtem und streifendem Lichteinfall bei $H = 6\text{ T}$ sowie $T = 2,5\text{ K}$ aufgezeichnet. Im gestrichelten Kasten ist eine Skizze des Messaufbaus mit einfallender Lichtintensität I_0 sowie absorbiertem Probenstrom I_p bei veränderlichem Magnetfeld B schematisch dargestellt. (b) Magnetisierungskurven an der Mn L_3 -Kante für senkrechten und streifenden Lichteinfall. Die Magnetisierung M ist dabei auf die durch das Langevin-Modell erhaltene Sättigungsmagnetisierung M_{sat} für $H \rightarrow \infty$ normiert. (c) Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Mn Bedeckung, erhalten aus Magnetisierungskurven bei unterschiedlicher Mn Konzentration.

Paramagnetismus berechnet und in Abb. 4.12(c) dargestellt. Bei der niedrigsten Konzentration ergibt sich ein effektives magnetisches Moment von $\sim 5\ \mu_B$, übereinstimmend mit dem Sättigungsmoment für einzelne Mn-Atome in der d^5 -Konfiguration²². Somit können bei dieser Bedeckung die Adatome als magnetisch unabhängig voneinander angesehen werden. Bereits bei $\sim 0,8\ \%$ ML Mn-Dotierung übertrifft das beobachtete effektive magnetische Moment signifikant die Erwartungen für Mn-Atome. Ab einer Adatom-Konzentration von $1,6\ \%$ ML werden für das effektive magnetische Moment Werte von $> 6,5\ \mu_B$ ermittelt, die ihre Ursache nicht in isolierten Mn-Atomen haben können. Stattdessen setzt die Beobachtung solch hoher Werte eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen benachbarten Dotieratomen voraus. Darüber hinaus lässt die flächenmäßige Mittelung der XAS-Messungen den Schluss zu, dass auch größere Mn-Ansammlungen mit magnetischen Momenten deutlich stärker als die ausgegebenen gemittelten Messwerte in Abb. 4.12(c) — z.B. Mn-Trimere mit $\sim 13\ \mu_B$ — existieren.

²² Hier muss einschränkend erwähnt werden, dass der ausgegebene Wert eine obere Abschätzung darstellt. Strenggenommen müsste für den Fit einer d^5 -Konfiguration ($j = 5/2$) eine Brillouin-Funktion verwendet werden — mit anderer Steigung nahe $\mu_0 H = 0$. Daraus würden sich grob $20\ \%$ geringere Werte für M_{sat} für die kleinen Bedeckungen ergeben.

4.2.9 Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Einfluss magnetischer Adatome auf den Oberflächenzustand Topologischer Isolatoren eingehend untersucht.

Durch Rastertunnelmikroskopie- und -spektroskopie-Aufnahmen ein und derselben Probenregion vor sowie nach der Adsorption einzelner Co- und Mn-Atome konnten ihre Verteilung analysiert und auftretende Veränderungen direkt ihrem Einfluss zugeordnet werden. Einerseits führen die Übergangsmetalle auf der Oberfläche zu einer n -Dotierung, sodass bei geeigneter Bedeckungsrate das Fermi-Niveau innerhalb der Volumenzustands-Bandlücke zum Liegen kommt und Elektronen bei E_F nur den Oberflächenzustand bevölkern. Andererseits können diese eine zweidimensionale RKKY-Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten vermitteln. Dadurch kommt es bei senkrechter magnetischer Vorzugsrichtung der Adatome, wie sie für Mn-Atome vorliegt, zum Öffnen einer Bandlücke sowie einer Änderung der Spin-Textur. Darüber hinaus hebt die Existenz magnetischer Störstellen die Zeitumkehrinvarianz auf und ermöglicht die Rückstreuung, welche auf undotierten Topologischen Isolatoren verboten ist.

Im zweiten Teil wurde anhand kombinierter STM-/STS- und XAS-Messungen sowie theoretischer Berechnungen näher auf die Voraussetzungen zum Auftreten der Rückstreuung eingegangen. Quasiteilchen-Interferenz-Experimente können für Mn-oberflächendotierte Proben nahe des Fermi-Niveaus stark fokussierte Modulationen der lokalen Zustandsdichte über mesoskopische Distanzen feststellen. *Ab initio* und Modellberechnungen identifizieren dafür notwendige Bedingungen näher: (i) Durch angepasste Dotierung muss das Fermi-Niveau innerhalb der Volumenzustands-Bandlücke liegen und die Fermi-Fläche eine hexagonale Form mit größtenteils parallelen Segmenten aufweisen, während (ii) eine ferromagnetische Kopplung der Adsorbate zu sehr starken magnetischen Störstellen führt. Bedeckungsabhängige Röntgenabsorptionsmessungen weisen eine aus der Ebene zeigende Vorzugsrichtung der Mn-Adatome aus. Zudem bestätigen sie die Existenz von Verbänden aus ferromagnetisch gekoppelten Adatomen mit gemeinsamen, sehr starken magnetischen Momenten. Dennoch wird kein stabiler, langreichweitiger Ferromagnetismus beobachtet, vermutlich durch thermische Fluktuationen sowie Unordnung aufgrund der zufälligen Verteilung der Adsorbate. Stattdessen weisen die Magnetisierungskurven eine für Superparamagneten charakteristische Suszeptibilität auf.

4.3 Einfluss magnetischer Volumendotierungen

Der Bruch der Zeitumkehrinvarianz wurde in magnetisch oberflächendotierten Topologischen Isolatoren (siehe vorangegangenes Kapitel) deutlich später beobachtet als in volumendotierten Proben. Dennoch konnte bisher der Großteil der ARPES- [109, 111, 112, 114, 115] und STM-Untersuchungen [116, 117, 121, 152, 175] in beiden Systemen eine endliche Zustandsdichte nahe des Dirac-Punktes und somit keine eindeutige Bandlücke des Oberflächenzustandes feststellen. Eine mögliche Erklärung ist die unregelmäßige Verteilung der Dotieratome, welche zu lokalen Schwankungen des chemischen Potentials (vgl. Kap. 4.2.2) und dementsprechender Verbreiterung der Linien in Photoemissionsspektren führt [109, 111, 112, 114, 115]. Andererseits lassen theoretische Berechnungen die Vermutung zu, dass eine binäre Natur der durch die Dotieratome gebildeten elektronischen Zustandsresonanzen innerhalb der Bandlücke diese Beobachtung erschwert oder sogar unmöglich macht [176]. Bislang konnte diese These jedoch nicht experimentell untermauert werden. In diesem Kapitel wird daher eine detaillierte Untersuchung magnetisch volumendotierter Topologischer Isolatoren vorgestellt und besonderer Fokus auf entstehende magnetische Ordnungen und die darauf folgenden Auswirkungen auf den Oberflächenzustand gelegt. Um den Effekt der magnetischen Volumendotierung eindeutig zuzuordnen, wird eine Studie des undotierten Wirtsmaterials vorangestellt. Die STM-/STS-Messungen im Magnetfeld wurden von Stefan Wilfert und Oliver Storz durchgeführt. Die hier präsentierten Ergebnisse konnten Eingang in zwei Publikationen finden [177, 178].

4.3.1 Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von undotiertem Sb_2Te_3

Obwohl Sb_2Te_3 , wie die bestens erforschten Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 , zu den binären Chalkogeniden zählt, waren wesentliche elektronische Merkmale bisher unbekannt. Teils liegt dies an der intrinsischen und überaus starken p -Dotierung, welche zu einem Dirac-Punkt deutlich oberhalb des Fermi-Niveaus führt [179–181]. Somit sind die TI-relevanten Teile der Bandstruktur nicht für die Photoelektronenspektroskopie zugänglich. Darüber hinaus ist die Stärke des Warming-Terms im Vergleich zu Bi_2Te_3 äußerst gering [70, 79, 102]. Daraus resultiert eine vergleichsweise schwache Verformung des Dirac-Kegels mit kleinen Anteilen paralleler Segmente sowie ein minimales Verkippen der Spin-Ausrichtung aus der Ebene. Folglich sind die zu erwartenden Streuintensitäten gering und QPI-Experimente konnten bislang keine zufriedenstellenden Erkenntnisse hervorbringen.

Das Wachstum leicht p -dotierter Proben²³ ermöglichte die Beobachtung der Streuung an intrinsischen Defekten im Rahmen dieser Arbeit. In Abb. 4.13 ist ein Überblick über topografische und

²³Erreichbar durch die thermodynamische Steuerung des Wachstums intrinsischer Defekte, vgl. Kap. 4.1.

spektroskopische Eigenschaften von undotiertem Sb_2Te_3 zu sehen. Analog zum bisher in dieser Arbeit behandelten Bi_2Te_3 [vgl. Abb. 3.4] besteht die Kristallstruktur von Sb_2Te_3 aus Blöcken zu je fünf alternierenden Lagen von Te und Sb, welche entlang der $[0001]$ -Richtung durch schwache van der Waals-Kräfte gebunden sind [siehe Abb. 4.13(a)]. Einkristalle der Länge > 20 mm [siehe Abb. 4.13(b)] können aus der Schmelze gewonnen und entsprechend dem in Kap. 2.5 beschriebenen Vorgehen für STM-/STS-Untersuchungen präpariert werden. Im UHV gespaltene Proben offenbaren eine Te-terminierte Oberfläche, was beispielhaft in Abb. 4.13(c) dargestellt ist. Wie aus den vorangegangenen Kapiteln hervorgeht, ist die Existenz starker Streuzentren essentiell für messbare LDOS-Modulationen. Da analog zu undotiertem Bi_2Te_3 (vgl. Abb. 3.7) nur ein Defekttyp [markiert durch schwarze Pfeile in Abb. 4.13(c)] den Oberflächenzustand ausreichend stört, wird für seine Ursache eine Fehlstelle in der Te-Deckschicht ($V_{\text{Te(I)}}$) vermutet.

Die lokale Zustandsdichte von Sb_2Te_3 im Bereich um den Dirac-Punkt ohne (blau) und mit starkem Magnetfeld ($B = 10$ T, rot) ist in Abb. 4.13(d) dargestellt. Für $B = 0$ T entspricht in Sb_2Te_3 die Lage des LDOS-Minimums der Dirac-Energie (vgl. Ref. [96, 182]). Dessen Lage weit in den unbesetzten Zuständen ($E_{\text{D}} - E_{\text{F}} \sim 170$ meV) ist charakteristisch für die intrinsische p -Dotierung des binären TIs [179]. Im Magnetfeld hingegen zeigt sich ein deutlich anderes Bild: Ab der energetischen Lage des Minimums der feldfreien Kurve [siehe gestrichelte Linie in Abb. 4.13(d)] überlagern mit zunehmender Energie näher zusammenrückende Maxima den qualitativ ähnlichen Verlauf des dI/dU -Signals. Denn im Magnetfeld kondensieren Zustände, welche ohne Magnetfeld isotrop im k -Raum verteilt sind, auf Kreisen mit definierten Energieeigenwerten E_n (sog. Landau-Level, LL):

$$E_n - E_{\text{D}} = \text{sgn}(n)v_{\text{D}}\sqrt{2e|n|B\hbar}, \quad (4.1)$$

mit Landau-Quantenzahl n , Dirac-Energie E_{D} , Dirac-Geschwindigkeit v_{D} und Magnetfeldstärke B . Die ohne Magnetfeld konstante Zustandsdichte des zweidimensionalen Oberflächenzustandes konzentriert sich dadurch auf δ -förmige Singularitäten, deren Abstand mit steigender Energie abnimmt [183, 184]. Die Lage des Dirac-Punktes ohne Magnetfeld wird somit durch die Position des 0-ten LL im Magnetfeld bestätigt.

Um das Streuverhalten und die Dispersion des Oberflächenzustandes zu untersuchen, wurden energieabhängige Streuexperimente durchgeführt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abb. 4.14 dargestellt. Ähnlich dem TI Bi_2Te_3 mit seinem einzelnen Dirac-Kegel am Γ -Punkt besitzt Sb_2Te_3 nahe E_{D} eine kreisförmige Isoenergiefläche [vgl. Abb. 3.2(b)] mit vollständig in der Ebene liegender Spinpolarisation [siehe Abb. 4.14(a) oben]. Mit zunehmender Energie wird auch in Sb_2Te_3 der Einfluss des Warping-Terms stärker und der Dirac-Kegel verformt sich schließlich schneeflockenartig mit aus der Ebene zeigenden Spinkomponenten [siehe Abb. 4.14(a) unten].

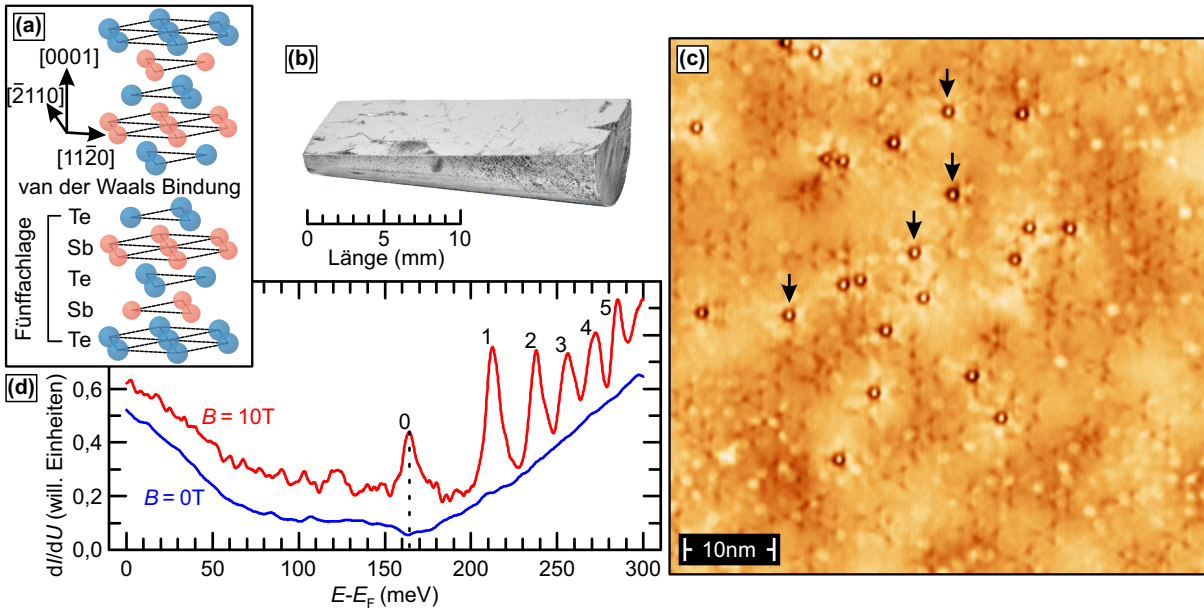


Abbildung 4.13 Topografische und spektroskopische Eigenschaften von undotiertem Sb_2Te_3 . (a) Hexagonale Kristallstruktur von Sb_2Te_3 . Fünf sich abwechselnde Te- und Sb-Lagen bilden eine Fünffachlage, die mittels schwachen van der Waals-Kräften entlang der $[0001]$ -Richtung an die nächste Fünffachlage gebunden ist. (b) Einkristall einer undotierten Sb_2Te_3 -Probe, gewachsen mit der modifizierten Bridgman-Methode. (c) Topografischer Überblicksscan einer frisch präparierten und undotierten Sb_2Te_3 -Probe. Zahlreiche Kristalldefekte sind zu erkennen. Für LDOS-Modulationen sind jedoch nur die durch einige beispielhaft eingefügte schwarze Pfeile markierten Störstellen, vermutlichen Te-Fehlstellen in der ersten Lage ($V_{\text{Te}(I)}$), verantwortlich. (d) Tunnelspektren auf undotiertem Sb_2Te_3 mit (rot) und ohne (blau) magnetisches Feld. Die Indizes der Landau-Level sind durch Ziffern im Graphen angegeben, die Spektren sind zur besseren Vergleichbarkeit in der Höhe gegeneinander verschoben.

Während die Rückstreuung q_1 aufgrund der Zeitumkehrinvarianz stets verboten ist, öffnen sich durch die Verzerrung neue Streukanäle q_2 in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung zwischen den parallelen Segmenten übernächster Täler.

In den Abb. 4.14(b) bis (e) ist die energetische Entwicklung der Streuvektoren durch eine repräsentative Abfolge von dI/dU -Karten (oben) und ihren Fouriertransformierten (unten) dokumentiert. Für $E = 550$ meV und $E = 650$ meV oberhalb E_F wird ausschließlich der üblicherweise aufgefundene Streuvektor q_2 ²⁴ (hier mit grünem A gekennzeichnet) beobachtet. Mit steigender Energie wächst seine Länge an und spiegelt dabei die Dispersion des Oberflächenzustandes wieder. Zusätzlich tritt für $E \geq 750$ meV ein Streuvektor in identischer $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung auf (mit rotem B gekennzeichnet). Da sein Betrag kürzer als jener von q_2 ist, kann ein Beteiligung des topologischen Oberflächenzustandes während des Streuprozesses ausgeschlossen werden. Schließlich ist für Energien $E \geq 850$ meV oberhalb des Fermi-Niveaus q_2 nicht mehr sichtbar und der Prozess B dominiert das Streuverhalten.

Zur Identifizierung der beteiligten elektronischen Zustände ist die Dispersion der Streuprozesse A und B in Abb. 4.15(a) dargestellt. Für Signal A (grüne Punkte) ist im untersuchten Bereich

²⁴ Vgl. die Experimente auf Bi_2Te_3 in den vorangegangenen Kapiteln.

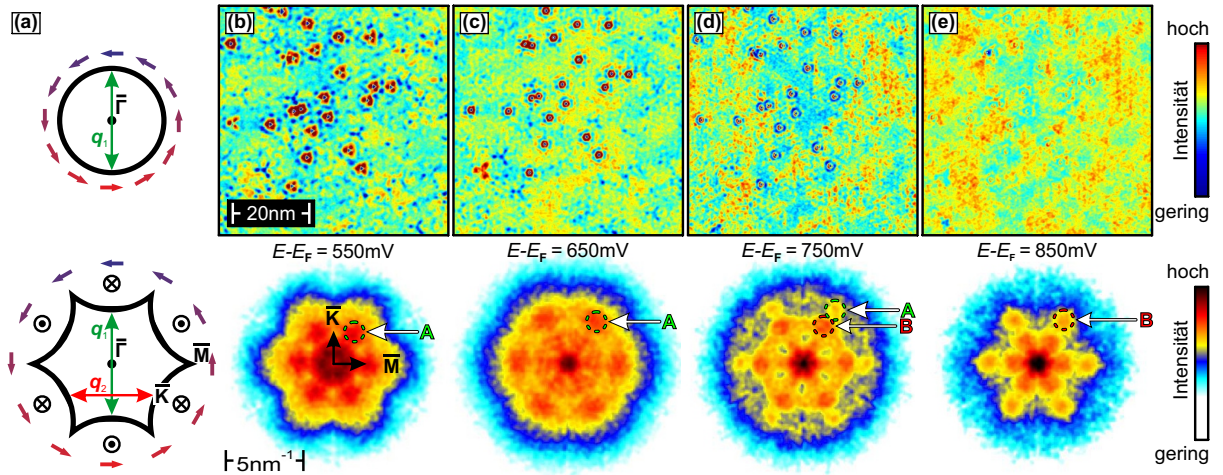


Abbildung 4.14 Energetische Entwicklung der Streuvektoren. (a) Schemata der Isoenergieflächen (schwarze Kontur) sowie der in der Ebene liegenden (blaue und rote Pfeile) und aus der Ebene zeigenden Spinkomponenten (\otimes bzw. \odot). Der Rückstreuvektor q_1 (grün) sowie der die parallelen Segmente übernächster Täler verbindende Vektor q_2 (rot) sind zusätzlich eingezeichnet. (b) – (e) dI/dU -Karten (oben) und ihre Fouriertransformierten (unten) bei den angegebenen Energien. Zwei aufgefundene Streuvektoren (A und B) in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Richtung sind markiert.

ein linearer $E(k)$ -Zusammenhang sichtbar, welcher charakteristisch für den topologischen Oberflächenzustand ist (vgl. q_2 in Bi_2Te_3 in Kap. 3.1.3). Die energetische Lage des Dirac-Punktes wird durch eine lineare Extrapolation (grüne Linie) für $k \rightarrow 0$ zu $E_D = (202 \pm 17)$ meV oberhalb des Fermi-Niveaus bestimmt. Die leichte Diskrepanz gegenüber der durch STS ermittelten Position ($E_D \sim 170$ meV) kann auf den Einfluss des einsetzenden Warpings zurückgeführt werden, welcher zu geringen Abweichungen von einer linearen Dispersion führt. Aus der Steigung der Dispersion ergibt sich eine Fermi-Geschwindigkeit $v_F = (4,3 \pm 0,2) \times 10^5$ m/s, in akzeptabler Übereinstimmung mit dem für Bi_2Te_3 diskutierten Wert ($v_F = 4,7 \times 10^5$ m/s) sowie weiteren Untersuchungen binärer Chalkogenide [152, 182, 185]. Signal B (rote Punkte) tritt hingegen nur in einem energetischen Bereich um $E \sim 800$ meV oberhalb des Fermi-Niveaus auf. Die Messwerte können nicht akzeptabel durch eine Gerade angenähert werden, sodass die eingezeichnete Kurve nur als Orientierungshilfe dient.

Detaillierte Auskunft über die beteiligten Zustände kann durch den Vergleich der experimentellen Daten mit theoretischen Bandstrukturberechnungen erhalten werden. Dazu ist in Abb. 4.15(b) die durch Gustav Bihlmayer mittels *ab initio* DFT-Kalkulationen gewonnene Bandstruktur²⁵ dargestellt. Schwach sichtbar ist das Abknicken des Oberflächenzustandes in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Richtung etwa 450 meV oberhalb E_F . Die Extrapolation $k \rightarrow 0$ der experimentell für Energien $E \geq 450$ meV gefundenen Streuvektoren entlang $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ ergibt somit zwangsläufig einen zu weit in den unbesetz-

²⁵ DFT-Berechnungen können „nur“ die ideale Kristallstruktur simulieren. Um der Existenz der intrinsischen Kristallfehler [vgl. Abb. 4.13(c)] Rechnung zu tragen, wurden die theoretisch erhaltenen Werte durch Verschieben (siehe zum Einfluss intrinsischer Defekte in Kap. 4.1) energetisch an die experimentell gewonnenen Daten angepasst.

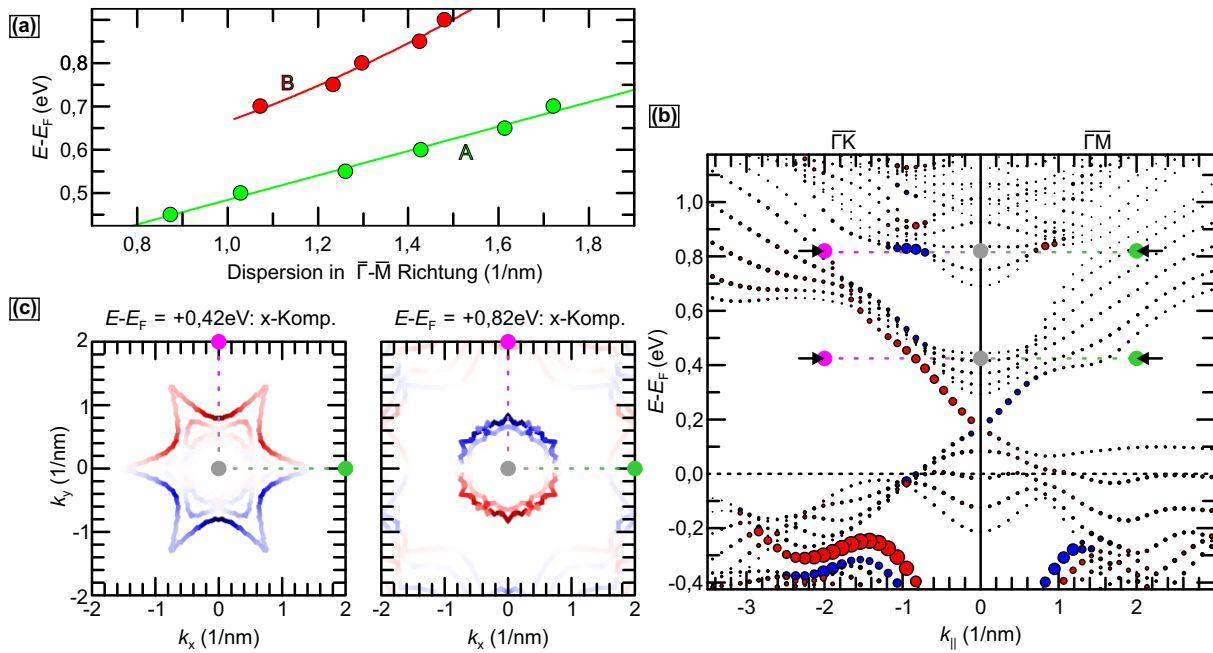


Abbildung 4.15 Dispersion und Bandstruktur von undotiertem Sb_2Te_3 . (a) Experimentell ermittelte $E(k)$ -Dispersion der Streuprozesse A (grün) und B (rot) [vgl. Abb. 4.14(b) – (e)] in $\bar{\Gamma}$ – \bar{M} -Richtung. Die ausgefüllten Kreise geben die Position der Maxima in den FT-QPI-Karten an. Für Signal A ist ein linearer Fit an die Messdaten angepasst, Signal B ist nicht ähnlich zu nähern. Hier zeigt die rote Kurve eine Orientierungshilfe. (b) Durch DFT-Berechnungen erhaltene Bandstruktur von Sb_2Te_3 . Die Lage des Dirac-Punktes wurde an die experimentellen Daten angepasst, um die energetische Verschiebung durch intrinsische Defekte zu berücksichtigen. (c) Theoretisch berechnete, farblich codierte Isoenergieflächen bei den angegebenen Energien. Blau und rot geben die gegensätzlichen Ausrichtungen der x -Komponente des Spins an. Zum besseren Verständnis sind zusätzlich zum $\bar{\Gamma}$ -Punkt (grau) die Richtungen entlang $\bar{\Gamma}$ – \bar{K} (pink) und $\bar{\Gamma}$ – \bar{M} (grün) in den CECs — analog zur Bandstruktur in (b) — farblich hervorgehoben.

ten Zuständen liegenden Dirac-Punkt (vgl. obige Diskussion). Neben dem Oberflächenzustand kann in der Bandstruktur eine zusätzliche Oberflächenresonanz ausgemacht werden, deren Ladungsdichte sich um $E - E_F \approx 800$ meV und $k \approx 1,0$ nm $^{-1}$ konzentriert und deren Existenz ursächlich für die unerwartete Streuung ist. Darüber hinaus gibt ein Vergleich mit der Spin-Textur Aufschluss über den stark gerichteten Charakter der Streueignisse A und B. Dazu sind in Abb. 4.15(c) theoretisch berechnete CECs mit einer farblichen Hervorhebung der x -Komponente der Spinausrichtung wiedergegeben. Ihre Energie wurde passend zur maximalen Intensität der beiden Prozesse A und B gewählt und ist durch schwarze Pfeile in Abb. 4.15(b) angegeben. Erstaunlicherweise offenbaren die Berechnungen eine unterschiedliche Helizität der beiden Streueignissen zugrundeliegenden Zustände. Weiterhin weist die Analyse der hier nicht gezeigten Spinkomponenten eine helikale Textur mit bedeutenden, aus der Ebene zeigenden Anteilen auf. Dies wird zwar für einen gewarperten Dirac-Kegel erwartet — jedoch unter normalen Umständen nicht für den höher liegenden Zustand.

Die Ursache der klar definierten und dem Dirac-Zustand entgegengesetzten Spin-Textur der tri-

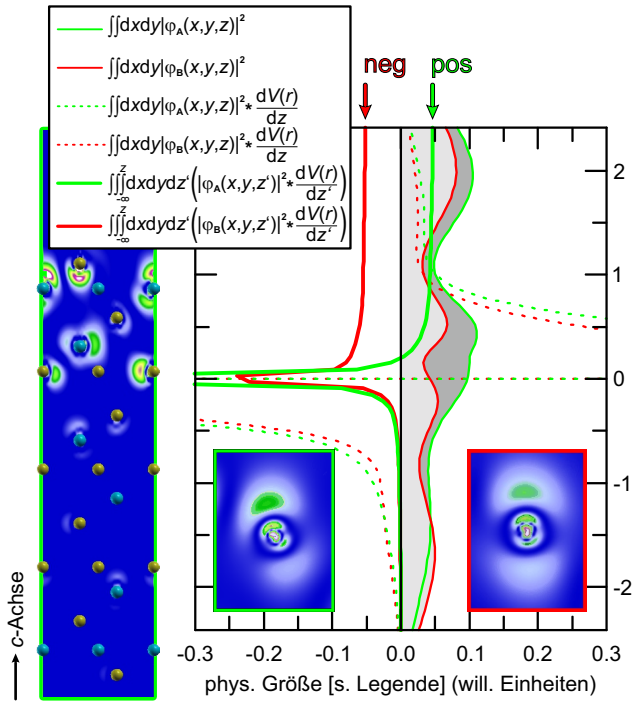


Abbildung 4.16 Theoretisch berechnete Ladungsdichte und ihre Auswirkung auf die Spinhelizität. Seitlich angefügt (bzw. unten eingefügt) sind Abbildungen der Ladungsdichte (bzw. eine Vergrößerung dieser) des topologischen (grün: A) und trivialen (rot: B) Oberflächenzustandes, welche bei $1/\text{nm}$ in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Richtung lokalisiert sind. Die in der $x - y$ -Ebene gemittelten Ladungsdichten sind als dünne Linien, ihr Produkt mit der Ableitung eines $1/|r|$ -Potentials als gestrichelte Linien dargestellt. Das Integral über dieses Produkt, als Funktion der Integrationsvariablen z , wird durch dicke Linien symbolisiert und konvergiert für große z in Werten unterschiedlichen Vorzeichens.

vialen Oberflächenresonanz kann durch detaillierte Berechnungen der Ladungsdichte nach dem Modell von Nagano *et al.* [186] erforscht werden. Dieses offenbart, dass der wesentliche Anteil der Spin-Orbit-Wechselwirkung, welche die Spin-Ausrichtung bestimmt, in der Region nahe des Atomkerns entsteht — dort wo der Potentialgradient $V(r)$ am stärksten ist [187]. In Abb. 4.16 sind die theoretischen Ergebnisse der von Gustav Bihlmayer durchgeführten Modellrechnungen zusammengetragen. Die seitlich angefügten Darstellungen der Ladungsdichte (grün: A; rot: B) weisen als Ursprung beider Zustände mit p_z -Charakter größtenteils Sb-Atome unterhalb der Oberfläche aus. Trotz ihrer ähnlichen Form (siehe die eingefügten Vergrößerungen) offenbart eine genauere Betrachtung, dass die in der $x - y$ -Ebene gemittelte Ladungsdichte (dünne Linien) des topologischen Zustandes (A) etwas näher zum Vakuum verschoben ist als die des trivialen Zustandes (B). Durch die mathematische Betrachtung werden die Konsequenzen für die Spinausrichtung offensichtlich: Das Integral (dicke Linien) über das Produkt der Ladungsdichte mit der örtlichen Ableitung eines atomaren $1/|r|$ -Potentials (gestrichelte Linien) ergibt für hinreichend große Höhen z Werte mit unterschiedlichem Vorzeichen. Dies führt aufgrund des Spin-Orbit $\sigma \cdot (\mathbf{k} \times \Delta V)$ -Terms (vgl. Kap. 3.1.1) zur Begünstigung unterschiedlicher Spinausrichtungen und -helizitäten.

4.3.2 Strukturelle und magnetische Eigenschaften von V-volumendotiertem Sb_2Te_3

Unter Zugabe magnetischer Übergangsmetalle in die ursprüngliche Schmelze können dotierte Volumen-TI gewachsen werden. In Abb. 4.17 sind die strukturellen und magnetischen Eigen-

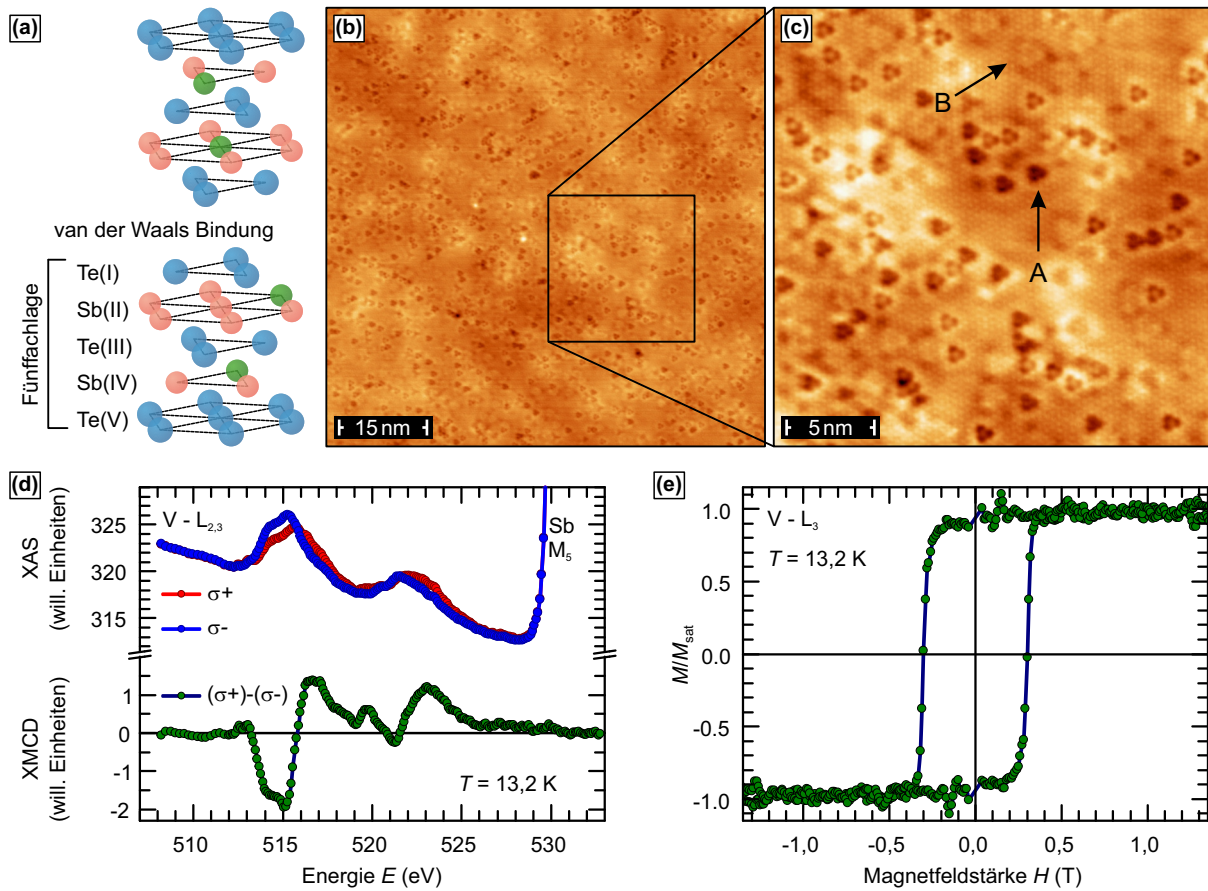


Abbildung 4.17 Strukturelle und magnetische Eigenschaften von V-volumendotiertem Sb_2Te_3 . (a) Sb_2Te_3 Kristallstruktur mit V_{Sb} -Ersetzungen (grün) in der zweiten und vierten Lage. (b) Die topografische $75 \times 75 \text{ nm}^2$ Übersichtsaufnahme der $\text{Sb}_{1,985}\text{V}_{0,015}\text{Te}_3$ -Probe weist keine Störstellen-Anhäufungen auf. (c) Eine atomar aufgelöste Topografie der umrandeten Region in (b) offenbart den Ursprung der dreieckig erscheinenden Ersetzungen in der zweiten (A) und vierten Lage (B). (d) Die Differenz des XAS-Signals (oben) für positives (rot) und negatives Magnetfeld (blau) ergibt das XMCD-Signal (grün, unten). (e) Magnetisierungskurven $M(H)$ an der $V L_3$ -Kante für senkrechten Lichteinfall.

schaften einer Vanadium (V)-volumendotierten Sb_2Te_3 -Probe mit der nominellen Konzentration $\text{Sb}_{1,985}\text{V}_{0,015}\text{Te}_3$ dargestellt. Infolge der Dotierung kommt es mit einer Häufigkeit von je 0,75 % zu Ersetzungen von Sb durch V in den zweiten und vierten Lagen [siehe Abb. 4.17(a) und vgl. Abb. 4.13(a)] [117]. Eine beispielhafte, großflächige Topografie ist in Abb. 4.17(b) dargestellt. Die lokalen Störungen der Kristalloberfläche sind in STM-Untersuchungen als homogen verteilte, dunkle Punkte zu erkennen, wobei keine Anhäufung beobachtet wird. Eine quantitative Abschätzung der V-Konzentration durch Abzählen der sichtbaren Senken ergibt eine Ersetzungsrate von $\sim 0,73\%$ in jeder Sb-Lage, in sehr guter Übereinstimmung mit der nominellen Dotierkonzentration. Der atomar aufgelöste Ausschnitt des Kastens in Abb. 4.17(b), vergrößert dargestellt in Abb. 4.17(c), erlaubt die genaue Analyse der V_{Sb} -Ersetzungen: Während die kompakter erscheinenden Störungen A als Ersetzung in der zweiten Lage identifiziert werden [$V_{\text{Sb(II)}}$], handelt es sich bei den mit B gekennzeichneten Dotierungen um Ersetzungen

in der vierten Lage $[V_{\text{Sb(IV)}}]$.

Um das magnetische Ansprechen des Topologischen Isolators auf die Volumendotierung mit magnetischen Störstellen zu untersuchen, wurden XMCD-Messungen am PM3 Strahlrohr von BESSY II durchgeführt [vgl. schematischer Messaufbau in Abb. 4.12(a)]. In Abb. 4.17(d) sind die XAS-Spektren der Vanadium $L_{2,3}$ -Kanten für senkrechten Einfall sowie positives ($\sigma+$, rot) und negatives ($\sigma-$, blau) Magnetfeld der Stärke $H = 1\text{T}$ bei einer Proben temperatur $T = 13,2\text{K}$ dargestellt. Die Differenz der Messwerte (=XMCD, grün) ist zusätzlich in Abb. 4.17(d) präsentiert und weist eine beträchtliche magnetische Polarisierung der oberflächennahen Dotieratome und folglich die Existenz unkompensierter magnetischer Momente nach. Die Reaktionen dieser auf Veränderungen des Magnetfeldes sind in der Hysteresekurve in Abb. 4.17(e) präsentiert. Ihre nahezu rechteckige Form belegt den ferromagnetischen Charakter der Oberflächen-Polarisierung ohne komplizierte Domänen-Umordnungsprozesse, in Übereinstimmung mit der auch in STM-Daten beobachteten hohen Homogenität der Dotierung. Darüber hinaus weist die hohe Remanenz in Sättigungsstärke die Oberflächennormale als magnetische Vorzugsrichtung aus.

4.3.3 Einfluss der Dotieratome: Ausbildung von Anregungen am Dirac-Punkt

Die bisherige Analyse des volumendotierten TIs konzentrierte sich auf die kollektiven Auswirkungen der V-Atome. Um den lokalen Einfluss zu untersuchen, wurden STS-Messungen an denselben Proben bei $T = 4,8\text{K}$ durchgeführt. Ein Überblick über die erhaltenen Ergebnisse ist in Abb. 4.18 zu sehen. Die lokale Zustandsdichte in der Nähe des Dirac-Punktes wurde abseits der Dotieratome aufgezeichnet und ist in Abb. 4.18(a) dargestellt. Ähnlich dem Spektrum auf undotiertem Sb_2Te_3 [vgl. Abb. 4.13(d)] zeigt sich für $\text{Sb}_{1,985}\text{V}_{0,015}\text{Te}_3$ eine stark reduzierte Leitfähigkeit in der Volumenbandlücke zwischen Valenzband (VB)-Maximum und Leitungsband (LB)-Minimum. Eine genauere Analyse dieses Bereichs [zusätzlich in Abb. 4.18(a) unten eingefügt] ergibt trotz der starken Verminderung eine stets endliche LDOS mit einem Minimum bei $\sim 175\text{meV}$ in den unbesetzten Zuständen. Im Gegensatz zum ursprünglichen Sb_2Te_3 liegt das Minimum zwar nahe, jedoch nicht direkt am Dirac-Punkt (Diskussion folgt im weiteren Verlauf). Diese Ergebnisse belegen zweifelsfrei, dass trotz des Vorhandenseins langreichweitiger, magnetischer Oberflächenordnung, welche die Zeitumkehrinvarianz des topologischen Zustandes bricht, jederzeit Zustände an der Dirac-Energie existieren.

Um die Folgen der V-verursachten Änderungen näher zu untersuchen, wurde die direkte Umgebung der Dotieratome spektroskopisch aufgezeichnet. Die Ergebnisse für $V_{\text{Sb(II)}}$ bzw. $V_{\text{Sb(IV)}}$ sind in Abb. 4.18(b) bzw. (c) dargestellt. Die Abbildungen zeigen die dreidimensional dargestellte und farblich kodierte Zustandsdichte entlang der Linien in den eingefügten Topografien der V-Ersetzungen. Sowohl für $V_{\text{Sb(II)}}$ als auch für $V_{\text{Sb(IV)}}$ sind am Ort der Störstelle starke

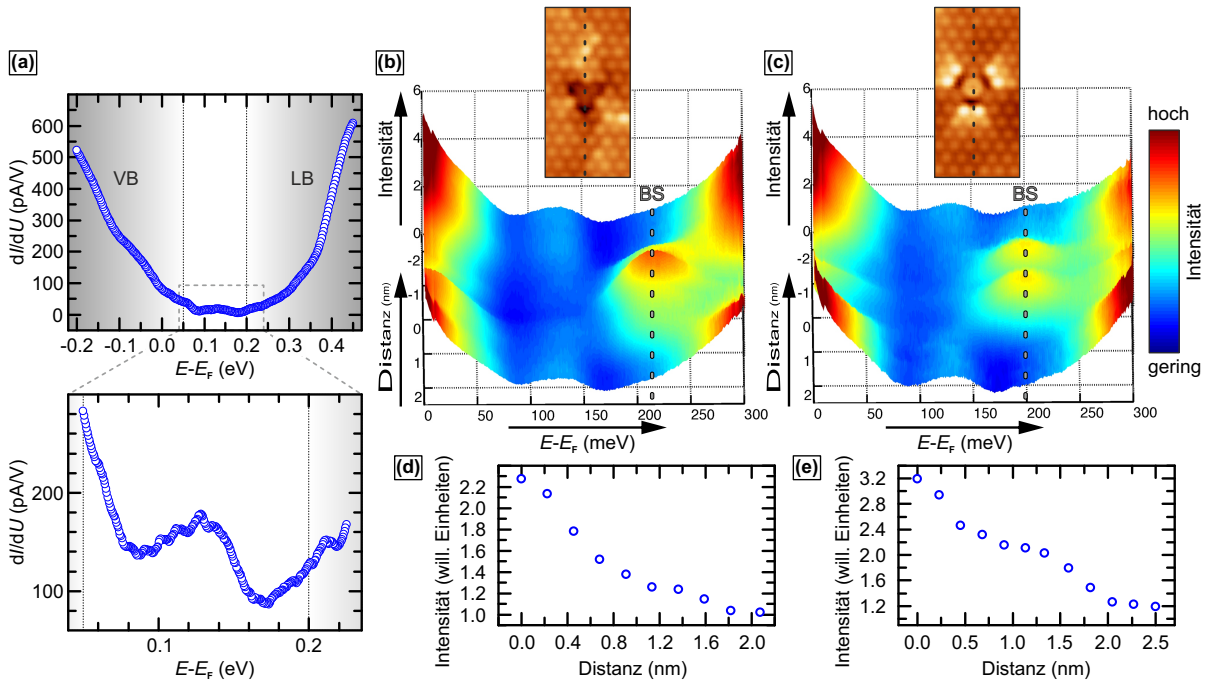


Abbildung 4.18 Spektroskopische Zuordnung der Fremdatom-induzierten Zustände. (a) $\text{Sb}_{1,985}\text{V}_{0,015}\text{Te}_3$ -Tunnelspektrum abseits der Dotieratome (oben) mit vergrößertem Bereich (unten) am Minimum der Leitfähigkeit. Die Bereiche der Volumenzustände sind durch graue Schattierungen im Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) angedeutet. (b) bzw. (c) Dreidimensional dargestellte und farblich kodierte Tunnelspektren (unten) entlang der Linien in den eingefügten, topografischen Darstellungen (oben) der $\text{V}_{\text{Sb(II)}}$ - bzw. $\text{V}_{\text{Sb(IV)}}$ -Ersetzungen. Für beide Störstellen treten Resonanzen nahe des Dirac-Punktes auf, markiert durch gestrichelte Linien. (d) bzw. (e) Räumliche Abhängigkeit der durch die $\text{V}_{\text{Sb(II)}}$ - (b) bzw. $\text{V}_{\text{Sb(IV)}}$ -Ersetzungen erzeugten Zustandsdichte-Maxima.

Resonanzen (bound state, BS) zu beobachten, ähnlich den Resonanzen für intrinsische Kristalldefekte in Bi_2Se_3 (siehe Ref. [188]). In Abb. 4.18(d) bzw. (e) ist die räumliche Verteilung ihrer Intensität aufgetragen. Diese offenbart, dass das Ausmaß der Resonanz über einige Nanometer abfällt und sich in der Größenordnung des mittleren Abstands der Dotieratome bewegt [vgl. Abb. 4.17(c)]. Somit können sich die einzelnen Störstellen-induzierten Resonanzen überlappen und bilden vermutlich an der Oberfläche ein zusätzliches Energieband bei der Resonanzenergie. Diese liegt stets in energetischer Nähe zur Dirac-Energie (siehe Diskussion weiter unten), an der ein Öffnen des Oberflächenzustandes durch die langreichweitige magnetische Ordnung erwartet wird.

4.3.4 Duale Natur der magnetischen Störstellen: Theorie

Die Ausbildung dieser Resonanzen ist vereinbar mit dem erwarteten Ansprechen auf Störungen Dirac-artiger Materialien [189], welche nicht durch die Schrödinger-Gleichung sondern durch masselose Dirac-Teilchen beschrieben werden können (vgl. Kap. 3.1.1). Somit lässt sich das Ver-

halten topologischer Zustände unter zeitumkehrinvarianzbrechenden Umständen nicht jederzeit im Rahmen der konkurrierenden Schemata lückenloser bzw. durch Magnetismus aufklaffender Oberflächenzustände charakterisieren. Vielmehr spiegelt es die Konkurrenz der Trends zwischen Öffnung einer Bandlücke am Dirac–Punkt aufgrund magnetischer Streuung und dem Schließen dieser durch die Besetzung mit Störstellenresonanzen wider [154, 176, 190]. Zur Modellierung der Auswirkungen lokaler Störstellen, welche sowohl magnetische (JS) als auch skalare (U) Streukomponenten aufweisen, kann der Hamilton–Operator aus Gl. 3.6 unter Vernachlässigung des Warping–Terms um die entsprechenden Wechselwirkungen erweitert werden:

$$\mathcal{H}(\vec{k}) = (k_x\sigma_y - k_y\sigma_x) + \sum_i [JS_i \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}_i) + Un(\mathbf{r}_i)] . \quad (4.2)$$

Hier ist J bzw. U die magnetische Wechselwirkung bzw. die Potentialstärke der Störstellen, welche aus der elektronischen Zustandsdichte $n(\mathbf{r}_i)$ und Spindichte $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}_i)$ der i -ten Störstelle am Ort \mathbf{r}_i hervorgeht. Außerdem wurden die Einheiten derart gewählt, sodass das Planck’sche Wirkungsquantum \hbar sowie die Fermi–Geschwindigkeit v gleich eins sind.

Das im vorigen Kap. 4.2 gezeichnete Bild einer am Dirac–Punkt zwangsläufig resultierenden Bandlücke für entlang der Oberflächennormalen ferromagnetisch koppelnde Störstellen vernachlässigt den Einfluss des Störstellenpotentials U , welches zu Resonanzen in der Bandlücke führt [154, 176, 190]. Unter Berücksichtigung dieses Beitrags und einer Bandlücke $\Delta/2$ (vgl. Gl. 3.5) der nun massebehafteten Dirac–Zustände aufgrund des mittleren Feldes durch die magnetischen Momente wird Gl. 4.2 zu:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(\vec{k}) = (k_x\sigma_y - k_y\sigma_x + \Delta\sigma_z) + \sum_i [J_{\text{eff}}\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}_z + U] n(\mathbf{r}_i) . \quad (4.3)$$

Darüber hinaus ist J_{eff} als die verbleibende effektive magnetische Stärke der Dotieratome, welche auf die massebehafteten Dirac–Fermionen wirkt, definiert. Die Berechnung der Green’schen Funktion des effektiven Hamiltonians (siehe Gl. 4.3) in Anwesenheit eines einzelnen Dotieratoms mit der T–Matrix Methode [154] durch Rudro Biswas und Alexander Balatsky ergibt die in Abb. 4.19 dargestellten lokalen Zustandsdichten. In Abwesenheit von Störstellen (orange, gestrichelte Linien) entsteht je nach energetischer Verbreiterung [Abb. 4.19(a): starke Kopplung der magn. Momente: $\Gamma = 0,3$ bzw. Abb. 4.19(b): vernachlässigbare Kopplung: $\Gamma = 0,01$; vgl. Ref. [176]] ein magnetisch–induziertes Minimum bzw. eine Bandlücke. Sobald der Betrag der Skalarpotential–Stärke U größer als die verbleibende Wechselwirkung $J_{\text{eff}} \cdot S$ wird, treten gebundene Zustände innerhalb dieser Bandlücke auf. Mehrteilchenstöße und die energetische Verbreiterung durch endliche Temperaturen führen zum Ausfüllen der Bandlücke und in spektroskopischen Messungen stets endlichen Zustandsdichten.

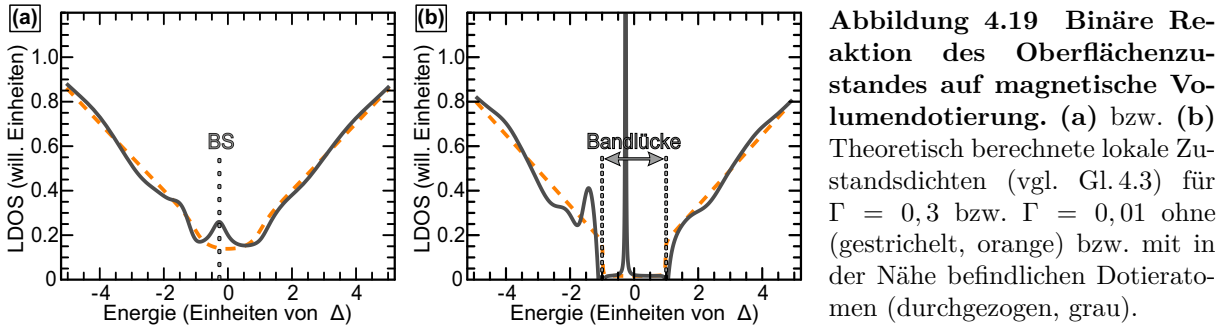


Abbildung 4.19 Binäre Reaktion des Oberflächenzustandes auf magnetische Volumendotierung. (a) bzw. (b) Theoretisch berechnete lokale Zustandsdichten (vgl. Gl. 4.3) für $\Gamma = 0,3$ bzw. $\Gamma = 0,01$ ohne (gestrichelt, orange) bzw. mit in der Nähe befindlichen Dotieratomen (durchgezogen, grau).

4.3.5 Zwei-Fluid Verhalten

Wie sowohl experimentell als auch theoretisch gezeigt, führt die Volumendotierung mit magnetischen Elementen zu gegensätzlichen Tendenzen — Öffnung einer Bandlücke und Wiederbesetzung dieser —, welche überdies gleichzeitig auftreten können. Dies zeigt sich auch in der Konkurrenz zwischen dem lokalisierten und delokalisierten Verhalten der neugebildeten BS und ihrer Reaktion auf elektrische und magnetische Felder. Mit Hilfe der Landau-Level Spektroskopie (vgl. Kap. 4.3.1) lässt sich das physikalische Ansprechen auf starke magnetische Felder direkt darlegen. In Abb. 4.20 sind dazu experimentelle Ergebnisse und Illustrationen für undotiertes Sb_2Te_3 [Abb. 4.20(a) bis (d)] und volumendotiertes $\text{Sb}_{1,985}\text{V}_{0,015}\text{Te}_3$ [Abb. 4.20(e) bis (h)] gegenübergestellt. Im Fall des ursprünglichen TIs bildet sich für hinreichend starke Magnetfelder eine Gruppe von Maxima der Zustandsdichte aus [Abb. 4.20(a)], welche die Kondensation des topologischen Oberflächenzustandes auf LL anzeigt [182]. Ihre energetische Abfolge liegt aufgrund Gl. 4.1 bei Auftragung gegen \sqrt{nB} für die untersuchten Magnetfelder auf einer Geraden mit Steigung $\propto v_D$ [siehe Abb. 4.20(b)]. Das physikalische Verhalten des undotierten Sb_2Te_3 ist in Abb. 4.20(c) und (d) skizziert: Die Zustandsdichte zeigt nur an den Positionen der LL wesentliche Beiträge, es existiert keine Bandlücke.

Im Fall der V-volumendotierten Sb_2Te_3 -Proben hingegen weichen die Positionen des nullten Landau-Niveaus für alle Magnetfeldstärken deutlich von ihren erwarteten Lagen [gestrichelte Linie in Abb. 4.20(e)²⁶] ab. Diese Reaktion weist unzweifelhaft auf die Entstehung einer Mobilitäts-Bandlücke des topologischen Oberflächenzustandes hin. Dieses Verhalten ist für zweidimensionale, konventionelle Quanten-Hall-Zustände weitreichend belegt [191], sodass sich für die Dispersion von Dirac-Zuständen, welche von einer Folge lokalisierter Zustände überlagert werden, aus Gl. 4.1 unter Berücksichtigung des Masseterms Δ ergibt:

$$E_n - E_D = \begin{cases} \text{sgn}(n)v_D\sqrt{2e|n|B\hbar + \Delta^2} & , n \neq 0 \\ \Delta & , n = 0 \end{cases} . \quad (4.4)$$

²⁶ Erhalten durch einen linearen Fit für mutmaßlich geradlinig dispergierende Dirac-Zustände, siehe blaue Linie in Abb. 4.20(f).

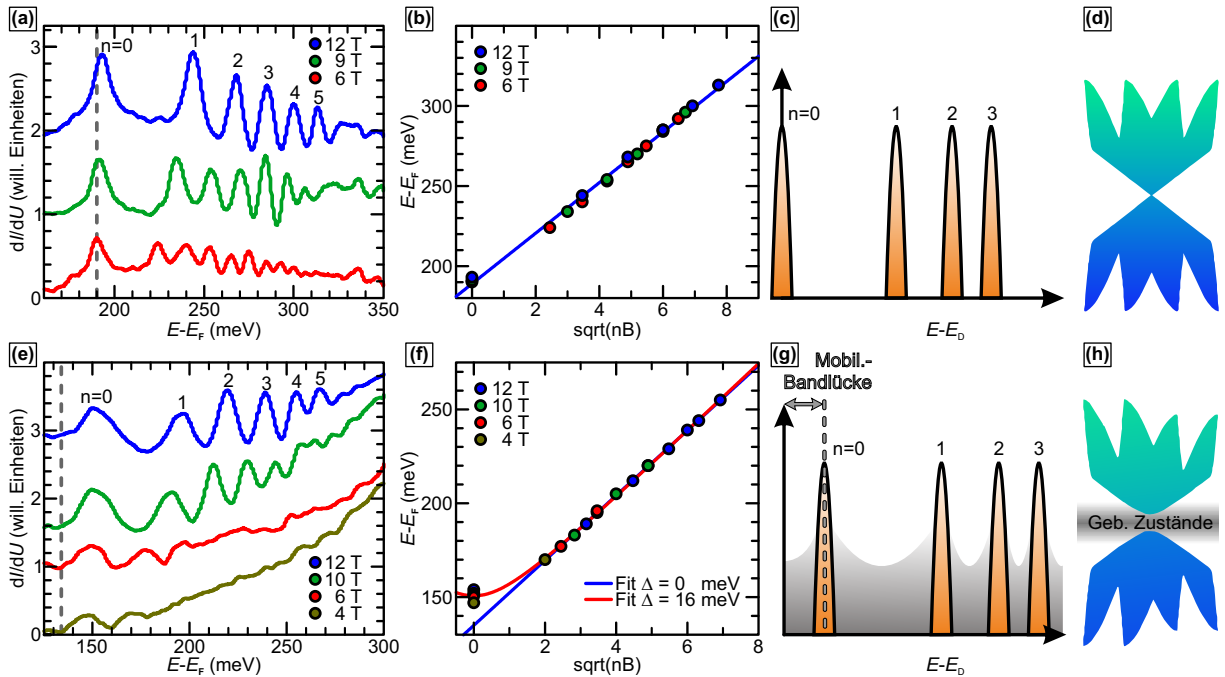


Abbildung 4.20 Entstehung eines Zwei-Fluid Verhaltens. Landau-Level Spektroskopie in starken magnetischen Feldern für [(a) bis (d)] undotiertes bzw. [(e) bis (h)] V-volumendotiertes Sb_2Te_3 . Die Spektren [(a) und (e)] zeigen für beide Fälle aufgrund der Nullfeld-Subtraktion die magnetisch induzierten Änderungen an. Zur besseren Darstellung wurden die erhaltenen Spektren bei unterschiedlichen Magnetfeldern in senkrechter Richtung gegeneinander versetzt. Die Lage des Dirac-Punktes ist durch eine gestrichelte, graue Linie angegeben, der Landau-Level Index mit n nummeriert. (b) Für ursprüngliches Sb_2Te_3 ergibt die energetische Auftragung der Maxima gegen \sqrt{nB} (vgl. Gl. 4.1) eine Gerade. (f) Im Fall von $\text{Sb}_{1,985}\text{V}_{0,015}\text{Te}_3$ hingegen weicht die Position des nullten LL von einer Geraden (blau) hin zu höheren Energien ab. Die Berücksichtigung eines Masseterms in der Dispersion aufgrund des einsetzenden Ferromagnetismus (vgl. Gl. 4.4, rote Kurve) kann die experimentellen Gegebenheiten wiedergeben. (c) Die Kondensation des Oberflächenzustandes im Magnetfeld in Landau-Level wird im Falle der magnetischen Volumendotierung (g) durch eine endliche Zustandsdichte (graue Schattierung), hervorgerufen durch die V-Dotieratome, überlagert. (h) Diese zusätzlichen, an die Störstellen gebundenen Zustände schließen spektroskopisch die magnetisch induzierte Bandlücke, aufgrund ihrer lokalen Verortung bleibt jedoch eine Mobilitäts-Bandlücke [siehe (g)] sichtbar.

Im Vergleich zum undotierten TI zeugt das Auftreten von Δ vom Übergang masseloser zu massebehafteten Dirac-Zuständen. Die Gegenüberstellung von Abb. 4.20(b) und Abb. 4.20(f) belegt die gute Beschreibung des Experiments durch Gl. 4.4, deren wesentlichste Auswirkung die energetische Verschiebung des nullten LL ist [vgl. die Kurven für $\Delta = 0$ meV (blau) und $\Delta = 16$ meV (rot) in Abb. 4.20(f)]. Gleichzeitig generieren die magnetischen Störstellen ein Kontinuum lokalisierter Zustände [siehe grau schraffierte Bereiche in Abb. 4.20(g) und (h)], sodass spektroskopisch keine Bandlücke am Dirac-Punkt beobachtet werden kann. Im Einklang mit den theoretischen Überlegungen (siehe Abb. 4.19) sind diese Störstellen-induzierten Zustände stark an den Positionen der Dotieratome lokalisiert [siehe Abb. 4.18(d) und (e)].

4.3.6 Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Einfluss magnetischer Volumendotierung auf den Oberflächenzustand Topologischer Isolatoren näher untersucht. Dazu wurden die gewonnenen Erkenntnisse ursprünglicher Sb_2Te_3 -Proben vorangestellt, um anschließend die Auswirkungen der V-Dotierung zu beleuchten.

Eine spektroskopische Analyse der undotierten Proben mit und ohne Magnetfeld weist die Lage des Fermi-Niveaus in den unbesetzten Zuständen aus. Die Auswertung von Quasiteilchen-Interferenz-Experimenten identifiziert zwei an der Streuung beteiligte elektronische Zustände: Einerseits kann die lineare Dispersion des Oberflächenzustandes in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Richtung bis tief in die unbesetzten Zustände beobachtet werden. Andererseits wird durch den Vergleich mit DFT-Berechnungen ein Streubeitrag der Existenz einer Oberflächenresonanz zugeschrieben. Die stark gerichtete Ausbreitung der LDOS-Modulationen und das Ausbleiben von Rückstreuung kann zweifelsfrei auf den überraschenderweise stark spinpolarisierten Charakter dieser Resonanz zurückgeführt werden. Als dessen Ursache wird eine minimale Ladungsverschiebung der Sb-Atome im Sb_2Te_3 -Kristallgitter und damit einhergehend eine dem Oberflächenzustand entgegengesetzte Spin-Helizität identifiziert.

Im Fall der V-volumendotierten Sb_2Te_3 -Proben können Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen eine nahezu gleichmäßige Verteilung der V_{Sb} -Ersetzungen in der zweiten und vierten Atomlage feststellen, eine Anhäufung wird nicht beobachtet. Messungen der Magnetisierung weisen einen starken Ferromagnetismus und die magnetische Vorzugsrichtung entlang der Oberflächennormalen auf — dennoch existiert spektroskopisch keine Bandlücke. *Ab initio* Berechnungen können diese Kontroverse einleuchtend aufklären: Während die ferromagnetische Kopplung zum langreichweitigen Bruch der Zeitumkehrinvarianz und dem Öffnen einer Bandlücke führt, wird diese durch gebundene Zustände der V-Atome aufgefüllt. Der stark lokale Charakter dieser Zustände kann mittels STS-Kartierung nachgewiesen werden und führt zu einer Mobilitäts-Bandlücke. Ein Merkmal dieser Lücke — die Masseaneignung des Oberflächenzustandes — kann durch vergleichende Landau-Level Spektroskopie an undotiertem und dotiertem Sb_2Te_3 zweifelsfrei dokumentiert werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Manipulation des Oberflächenzustandes Topologischer Isolatoren. Dabei wurden die Auswirkungen intrinsischer Kristalldefekte sowie magnetischer Oberflächen- und Volumendotierungen mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie und begleitenden Methoden detailliert untersucht.

Beim Wachstum realer Kristalle treten unvermeidlich Fehler auf — beispielsweise Besetzungen von Zwischengitterplätzen oder Ersetzungen und Leerstellen. Meist sind diese unerwünscht, können aber gezielt eingesetzt auch die Eigenschaften des Kristalls in zweckmäßiger Weise beeinflussen. Die hier vorgestellten Untersuchungen an Bi_2Te_3 dokumentieren die vorsätzlich herbeigeführte Variation der Kristalldefekte entlang der Wachstumsrichtung des Topologischen Isolatoren. Die Te-Segregation führt aufgrund der unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen der Elemente zu einem Te- bzw. Bi-Überschuss an den Enden des Kristalls und infolgedessen zur Ausbildung einer Übergangsregion. Ihre Existenz konnte mit der Hilfe von Transportmessungen bestätigt werden: In Wachstumsrichtung wechselt die Hauptladungsträgerart von Elektronen zu Löchern mit halbleitendem Verhalten im Bereich des Übergangs. Dieser konnte im iterativen Verfahren mit dem Rastertunnelmikroskop lokalisiert und detailliert untersucht werden. Großflächig zeigte sich eine inhomogene Oberfläche mit teilweise rauen, teilweise atomar flachen Regionen. Auf atomarer Skala wurden Kristalldefekte aufgefunden, die für beide Extrema charakteristisch sind, somit die Theorie der Defektunterdrückung in der Nähe einer Übergangsregion widerlegt. Darüber hinaus konnte spektroskopisch eine Vielzahl an kleinen Übergangsbereichen nachgewiesen werden, deren energetische und räumliche Ausdehnung für potentielle Anwendungen vielversprechend erscheint. Zur Verbesserung von Homogenität und Steuerbarkeit des Übergangsbereiches bedarf es jedoch noch Optimierungen im Wachstumsprozess.

Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung inhärenter Merkmale ist die Wechselwirkung des Wirtsmaterials mit gezielt eingebrachten Störungen. Diese können sowohl in die Schmelze gegeben als auch erst nach dem Kristallwachstum auf die Oberfläche aufgebracht werden. Dabei beschränkte sich diese Arbeit auf magnetische Atome, welche mittels Kopplungsmechanismen miteinander interagieren können.

Die Methode der nachträglichen Oberflächendotierung bietet die Möglichkeit, Änderungen zweifelsfrei den Adsorbaten zuzuschreiben. Im Experiment wurde dafür die identische Region vor und

nach der Adsorption der magnetischen Atome eingehend analysiert. Die moderate Bedeckung (etwa 1 % einer Monolage) von Bi_2Te_3 mit Co- als auch Mn-Adatomen führte zu einer Bandverbiegung und der Lage des Fermi-Niveaus innerhalb der Volumen-Bandlücke. Obwohl in der Nähe der Fermi-Energie lediglich der topologische Oberflächenzustand zur Leitfähigkeit beiträgt, wurde für beide Spezies trotz des Bruchs der Zeitumkehrinvarianz keine sich öffnende Bandlücke am Dirac-Punkt detektiert. Quasiteilchen-Streuexperimente wiesen für Mn-Adsorbate im energetischen Bereich um das Fermi-Niveau Rückstreuung nach, welche in undotierten Topologischen Isolatoren verboten ist. Dies konnte durch die leichte Magnetisierungsachse der Mn-Atome entlang der Oberflächensenkrechten erklärt werden, wohingegen Co bevorzugt innerhalb der Oberflächenebene magnetisiert. Dabei wurde festgestellt, dass der Oberflächenzustand die Wechselwirkung zwischen den Adatomen vermittelt und die Probe superparamagnetisches Verhalten aufweist. Darüber hinaus konnten auf Mn-dotiertem Bi_2Te_3 stark fokussierte Streuungen über mesoskopische Distanzen hinweg beobachtet werden. Ihre Ursache konnte in der ferromagnetischen Kopplung nahegelegener Mn-Adsorbate bestimmt werden.

Zur qualitativen Bestimmung des Einflusses der Volumendotierung wurde eine Studie des undotierten Wirtsmaterials vorangestellt. Sb_2Te_3 weist eine lineare Dispersion des topologischen Oberflächenzustandes im beobachteten Energiebereich auf sowie im Magnetfeld eine Kondensierung der lokalen Zustandsdichte auf Maxima mit abnehmendem energetischem Abstand zueinander. Darüber hinaus konnte eine Oberflächenresonanz mit einer dem topologischen Oberflächenzustand entgegengesetzten Spin-Textur entdeckt werden, deren Ursprung in der unterschiedlichen Ausprägung der Ladungsdichte der Sb-Atome ausgemacht wurde. Aufgrund der Volumendotierung kommt es zu Ersetzungen von Sb-Atomen durch V-Atome in der zweiten und vierten Atomlage. Obwohl die Proben einen starken Ferromagnetismus und eine leichte Magnetisierungsachse entlang der Oberflächensenkrechten aufweisen, konnten spektroskopisch keine Hinweise auf eine Bandlücke detektiert werden. Theoretische Berechnungen zeigten auf, dass die Ursache eine Wiederbesetzung der sich öffnenden Bandlücke mit Störstellen-Zuständen ist. Ihr stark gebundener Charakter konnte kartiert werden und resultiert in einer Mobilitäts-Bandlücke, deren Anzeichen spektroskopisch gefunden wurden.

Vor allem die Wiederbesetzung einer sich magnetisch öffnenden Bandlücke mit gebundenen Störstellen-Zuständen, welche zu einer Masseaneignung des topologischen Oberflächenzustandes führt, löste eine langanhaltende Kontroverse. Denn einerseits wurden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden keine eindeutigen Anzeichen einer Bandlücke nachgewiesen, andererseits zeugte die Entdeckung des Anormalen Quanten-Hall-Effektes von der Existenz einer Transportbandlücke. Hier gilt es die neu gewonnenen Erkenntnisse zu vertiefen und methodisch komplementär zu ergänzen. Darüber hinaus bieten verschiedene Kombinationen aus Topologischen Isolatoren und magnetischen Störungen eine bunte Spielwiese für weitere Experimente.

Anhang

Abbildungsverzeichnis

2.1	Veranschaulichung des 1d Tunneleffekts an der Potentialbarriere	4
2.2	Veranschaulichung des STM-Tunnelkontakts	6
2.3	Prinzipieller Aufbau eines STMs	7
2.4	Spitze und Probe im Tunnelkontakt	8
2.5	QPI auf Ag(111)	12
2.6	Visualisierung von Rückstreuung auf TIs	12
2.7	UHV-Anlage	13
2.8	Rastertunnelmikroskop-Messkopf	14
2.9	Präparation von Spaltproben für UHV-STM-Untersuchungen	15
3.1	Bi ₂ Te ₃ -Kristallstruktur	18
3.2	Dreidimensionale Topologische Isolatoren	19
3.3	Bi ₂ Te ₃ -Brillouin-Zone und -Bandstruktur	20
3.4	Warping des Bi ₂ Te ₃ -Oberflächenzustandes	22
3.5	Dispersionen des Oberflächenzustandes eines gewarpten TIs	24
3.6	Topografische und elektronische Eigenschaften von Bi ₂ Te ₃	26
3.7	QPI unbesetzter Zustände auf Bi ₂ Te ₃	27
3.8	QPI besetzter Zustände auf Bi ₂ Te ₃	29
3.9	Auswirkung magnetischer Störstellen auf den topologischen Oberflächenzustand .	31
4.1	Ortsabhängige elektronische Eigenschaften eines Bi ₂ Te ₃ -Einkristalls	39
4.2	Defektkategorisierung auf <i>p</i> - und <i>n</i> -dotiertem Bi ₂ Te ₃	42
4.3	<i>p</i> - <i>n</i> Übergangsregion	43
4.4	Adsorption von Co und Mn auf Bi ₂ Te ₃	46
4.5	Ursprüngliche und magnetisch dotierte Bi ₂ Te ₃ -Oberfläche	47
4.6	Örtliche Schwankungen des chemischen Potentials	47
4.7	Energetische Entwicklung der Streuvektoren	49
4.8	Auftreten TR-Symmetrie brechender Effekte	52
4.9	Streuverhalten bei höheren Bedeckungen	54
4.10	Langreichweitige Rückstreuung auf Mn-oberflächendotiertem Bi ₂ Te ₃	55
4.11	KKR-basierte numerische exJDOS Simulationen	58
4.12	Magnetische Eigenschaften Mn-oberflächendotierter Bi ₂ Te ₃ -Proben	60
4.13	Topografische und spektroskopische Eigenschaften von undotiertem Sb ₂ Te ₃ . . .	64
4.14	Energetische Entwicklung der Streuvektoren	65
4.15	Dispersion und Bandstruktur von undotiertem Sb ₂ Te ₃	66

4.16	Theoretisch berechnete Ladungsdichte und ihre Auswirkung auf die Spinelizität	67
4.17	Strukturelle und magnetische Eigenschaften von V-volumendotiertem Sb_2Te_3	68
4.18	Spektroskopische Zuordnung der Fremdatom-induzierten Zustände	70
4.19	Binäre Reaktion des Oberflächenzustandes auf magnetische Volumendotierung	72
4.20	Entstehung eines Zwei-Fluid Verhaltens	73

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Antiferromagnetic	Antiferromagnetisch
ARPES	Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
BS	Bound State	Gebundener Zustand
BZ	Brillouin Zone	Brillouin Zone
CEC	Constant–Energy Contour	Isoenergiefläche
DFT	Density Functional Theory	Dichtefunktionaltheorie
exJDOS	Extended Joint Density Of States	Erweiterte, integrierte Zustandsdichte
FT	Fourier Transform	Fouriertransformation
FM	Ferromagnetic	Ferromagnetisch
KKR	Korringa–Kohn–Rostocker	Korringa–Kohn–Rostocker
LBM	Conduction Band Minimum	Leitungsbandminimum
LDOS	Local Density Of States	Lokale Zustandsdichte
LHe	Liquid Helium (Boiling Temperature)	(Siedetemperatur) flüssigen Heliums
LL	Landau Level	Landau–Level
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Molekularstrahlepitaxie
ML	Monolayer	Monolage
QAHE	Quantum Anomalous Hall Effect	Anormaler Quanten–Hall–Effekt
QPI	Quasi–Particle Interference	Quasiteilchen Interferenz
RKKY	Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida	Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry	Sekundärionen–Massenspektrometrie
SOC	Spin Orbit Coupling	Spin–Bahn–Wechselwirkung
SP	Stationary Points	Stationäre Zustände auf der Fermifläche
STM	Scanning Tunneling Microscope/Microscopy	Rastertunnelmikroskop(ie)
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy	Rastertunnelspektroskopie
TI	Topological Insulator	Topologischer Isolator
TR	Time–Reversal Symmetry	Zeitumkehrinvarianz
TRIM	Time–Reversal Invariant Momenta	Zeitumkehrinvariante Punkte der BZ
UHV	Ultra High Vacuum	Ultrahochvakuum
VBM	Valence Band Maximum	Valenzbandmaximum
WAL	Weak Antilocalisation	Schwache Antilokalisierung
WL	Weak Localisation	Schwache Lokalisierung
XAS	X–ray Absorption Spectroscopy	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XMCD	X–ray Magnetic Circular Dichroism	Zirkularer Röntgendichroismus
XPS	X–ray Photoelectron Spectroscopy	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Verzeichnis eigener Publikationen

- El-Kareh, L., Sessi, P., Bathon, T. und Bode, M.: „Quantum interference mapping of Rashba-split Bloch states in Bi/Ag(111)“. *Phys. Rev. Lett* **110** 176803 (2013).
- Sessi, P., Otrokov, M. M., Bathon, T., Vergniory, M. G., Tsirkin, S. S., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E., Chulkov, E. V. und Bode, M.: „Visualizing spin-dependent bulk scattering and breakdown of the linear dispersion relation in Bi₂Te₃“. *Phys. Rev. B* **88** 161407 (2013).
- Sessi, P., Bathon, T., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E. und Bode, M.: „Probing the electronic properties of individual MnPc molecules coupled to topological states“. *Nano Lett.* **14** 5092 (2014).
- Sessi, P., Reis, F., Bathon, T., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E. und Bode, M.: „Signatures of Dirac fermion-mediated magnetic order“. *Nature Comm.* **5** 5349 (2014).
- Bathon, T., Sessi, P., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E. und Bode, M.: „Systematics of molecular self-assembled networks at topological insulators surfaces“. *Nano Lett.* **15** 2442 (2015).
- Sessi, P., Silkin, V. M., Nechaev, I., Bathon, T., El-Kareh, L., Chulkov, E. V., Echenique, P. und Bode, M.: „Direct observation of many-body charge density oscillations in a two-dimensional electron gas“. *Nature Comm.* **6** 8691 (2015).
- Fiedler, S., Bathon, T., Ereameev, S. V., Tereshchenko, O. E., Kokh, K. A., Chulkov, E. V., Sessi, P., Bentmann, H., Bode, M. und Reinert, F.: „Termination-dependent surface properties in the giant-Rashba semiconductors BiTeX (X = Cl, Br, I)“. *Phys. Rev. B* **92** 235430 (2015).
- Sessi, P., Storz, O., Bathon, T., Wilfert, S., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E., Bihlmayer, G. und Bode, M.: „Scattering properties of the three-dimensional topological insulator Sb₂Te₃: Coexistence of topologically trivial and nontrivial surface states with opposite spin-momentum helicity“. *Phys. Rev. B* **93** 035110 (2016).
- Bathon, T., Achilli, S. Golyashov, V. A., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E. und Bode, M.: „Experimental realization of a topological p–n junction by intrinsic defect-grading“. *Adv. Materials* **28** 2183 (2016).
- Sessi, P., Biswas, R. R., Bathon, T., Storz, O., Wilfert, S., Barla, A., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E., Fauth, K., Bode, M. und Balatsky, A. V.: „Dual nature of magnetic dopants and competing trends in topological insulators“. *Nature Comm.* **7** 12027 (2016).
- Sessi, P., Rübmann, P., Bathon, T., Barla, A., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E., Fauth, K., Mahatha, S. K., Valbuena, M. A., Godey, S., Glott, F., Mugarza, A., Gargiani,

P., Valvidares, M., Long, N. H., Carbone, C., Mavropoulos, P., Blügel, S. und Bode, M.: „Superparamagnetism-induced mesoscopic electron focusing in topological insulators“. *Phys. Rev. B* **94** 075137 (2016).

Sessi, P., Bathon, T., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E. und Bode, M.: „Single electron gating of topological insulators“. *Adv. Materials* **28** 10073 (2016).

Sessi, P., Di Sante, D., Szczerbakow, A., Glott, F., Wilfert, S., Schmidt, H., Bathon, T., Dziawa, P., Greiter, M., Neupert, T., Sangiovanni, G., Story, T., Thomale, R. und Bode, M.: „Robust spin-polarized midgap states at step edges of topological crystalline insulators“. *Science* **354** 1269–1273 (2016).

Sessi, P., Sun, Y., Bathon, T., Glott, F., Li, Z., Chen, H., Guo, L., Chen, X., Schmidt, M., Felser, C., Yan, B. und Bode, M.: „Impurity screening and stability of Fermi arcs against Coulomb and magnetic scattering in a Weyl monopnictide“. *Phys. Rev. B* **95** 035114 (2017).

Literatur

- [1] Kane, C. L. und Mele, E. J.: „ Z_2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect“. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005) (siehe S. 1).
- [2] Kane, C. L. und Mele, E. J.: „Quantum Spin Hall Effect in Graphene“. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005) (siehe S. 1).
- [3] Fu, L. und Kane, C. L.: „Topological insulators with inversion symmetry“. *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007) (siehe S. 1, 17).
- [4] Bernevig, B. A. und Zhang, S.-C.: „Quantum Spin Hall Effect“. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802 (2006) (siehe S. 1).
- [5] Bernevig, B. A., Hughes, T. L. und Zhang, S.-C.: „Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells“. *Science* **314**, 1757 (2006) (siehe S. 1).
- [6] König, M., Wiedmann, S., Brüne, C. et al.: „Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells“. *Science* **318**, 766–770 (2007) (siehe S. 1).
- [7] Hsieh, D., Qian, D., Wray, L. et al.: „A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase“. *Nature* **452**, 970–974 (2008) (siehe S. 1, 17, 30).
- [8] Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P. et al.: „Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential“. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405 (1982) (siehe S. 1).
- [9] Haldane, F. D. M.: „Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly"“. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988) (siehe S. 1).
- [10] Kosterlitz, J. M. und Thouless, D. J.: „Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids“. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **5**, L124 (1972) (siehe S. 1).
- [11] Kosterlitz, J. M. und Thouless, D. J.: „Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems“. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6**, 1181 (1972) (siehe S. 1).
- [12] Ortmann, F., Roche, S. und Valenzuela, S. O.: „Topological insulators: Fundamentals and Perspectives“. Wiley-VCH (2015) (siehe S. 1, 17, 24, 33).

- [13] Fu, L. und Kane, C. L.: „Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096407 (2008) (siehe S. 1).
- [14] Potter, A. C. und Lee, P. A.: „Topological superconductivity and Majorana fermions in metallic surface states“. *Phys. Rev. B* **85**, 094516 (2012) (siehe S. 1).
- [15] Nayak, C., Simon, S. H., Stern, A. et al.: „Non-Abelian anyons and topological quantum computation“. *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1083 (2008) (siehe S. 1).
- [16] Nadj-Perge, S., Drozdov, I. K., Li, J. et al.: „Observation of Majorana fermions in ferromagnetic atomic chains on a superconductor“. *Science* **346**, 602–607 (2014) (siehe S. 1).
- [17] Yu, R., Zhang, W., Zhang, H.-J. et al.: „Massive Dirac Fermion on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator“. *Science* **329**, 61–64 (2010) (siehe S. 1).
- [18] Chang, C.-Z., Zhang, J., Feng, X. et al.: „Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator“. *Science* **340**, 167–170 (2013) (siehe S. 1, 34).
- [19] Chang, C.-Z., Zhao, W., Kim, D. Y. et al.: „High-precision realization of robust quantum anomalous Hall state in a hard ferromagnetic topological insulator“. *Nature Mat.* **14**, 473–477 (2015) (siehe S. 1, 34, 35).
- [20] Liu, C.-X., Zhang, S.-C. und Qi, X.-L.: „The Quantum Anomalous Hall Effekt: Theory and Experiment“. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7**, 301–321 (2016) (siehe S. 1).
- [21] Seo, J., Roushan, P., Beidenkopf, H. et al.: „Transmission of topological surface states through surface barriers“. *Nature* **466**, 343–346 (2010) (siehe S. 1).
- [22] Wu, J., Liu, J. und Liu, X.-J.: „Topological Spin Texture in a Quantum Anomalous Hall Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 136403 (2014) (siehe S. 1).
- [23] Bathon, T.: „Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie des binären Topologischen Isolators Bi_2Te_3 “. Diplomarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2013) (siehe S. 1–4, 7, 8, 12, 15, 18, 24–27, 29, 37, 38, 40).
- [24] Chen, C. J.: „Introduction to scanning tunneling microscopy“. Oxford University Press (2008) (siehe S. 3, 7, 8).
- [25] Wiesendanger, R.: „Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications“. Cambridge University Press (2010) (siehe S. 3, 4, 7, 8).
- [26] Reis, F.: „Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Magnetic Surface-Doped Bi_2Te_3 “. Masterarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2014) (siehe S. 3, 45).

- [27] El-Kareh, L.: „Rashba–type spin–split surface states: Heavy post transition metals on Ag(111)“. Dissertation. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2014) (siehe S. 3, 12).
- [28] Schwabl, F.: „Quantenmechanik - Eine Einführung“. Springer-Verlag (2007) (siehe S. 3, 4).
- [29] Fließbach, T.: „Quantenmechanik - Lehrbuch zur Theoretischen Physik III“. Springer-Verlag (2008) (siehe S. 3).
- [30] Bardeen, J.: „Tunnelling from a Many-Particle Point of View“. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961) (siehe S. 5).
- [31] Lang, N. D.: „Theory of Single-Atom Imaging in the Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1164 (1986) (siehe S. 6).
- [32] Tersoff, J. und Hamann, D. R.: „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983) (siehe S. 6).
- [33] Tersoff, J. und Hamann, D. R.: „Theory of the Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985) (siehe S. 6, 40).
- [34] Wintterlin, J., Wiechers, J., Brune, H. et al.: „Atomic-Resolution Imaging of Close-Packed Metal Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 59 (1989) (siehe S. 6).
- [35] Chen, C. J.: „Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448 (1990) (siehe S. 6).
- [36] Chen, C. J.: „Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule“. *Phys. Rev. B* **42**, 8841 (1990) (siehe S. 6).
- [37] Ukraintsev, V. A.: „Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy“. *Phys. Rev. B* **53**, 11176 (1996) (siehe S. 8).
- [38] Ternes, M.: „Scanning tunneling spectroscopy at the single atom scale“. Dissertation. École Polytechnique Fédérale de Lausanne (2006) (siehe S. 8, 9).
- [39] Bonnell, D.: „Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications“. Wiley-VCH (2001) (siehe S. 9).
- [40] Krause, S.: „Untersuchung der temperaturabhängigen Magnetisierungsstruktur an der Cr(001)-Oberfläche mittels spinpolarisierter Rastertunnelspektroskopie“. Diplomarbeit. Universität Hamburg (2003) (siehe S. 9).
- [41] Stanford Research Systems: „MODEL SR830, DSP Lock-In Amplifier Manual“. URL: <http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Manuals/SR830m.pdf> (2011) (siehe S. 9).

- [42] Li, J., Schneider, W. D., Berndt, R. et al.: „Surface-State Lifetime Measured by Scanning Tunneling Spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4464 (1998) (siehe S. 10).
- [43] Crommie, M. F., Lutz, C. P. und Eigler, D. M.: „Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas“. *Nature* **363**, 524 (1993) (siehe S. 10, 11).
- [44] Shockley, W.: „On the Surface States Associated with a Periodic Potential“. *Phys. Rev.* **56**, 317–323 (1939) (siehe S. 10).
- [45] Bechstedt, F.: „Principles of Surface Physics“. Springer-Verlag (2003) (siehe S. 10).
- [46] Petersen, L., Sprunger, P. T., Hofmann, Ph. et al.: „Direct imaging of the two-dimensional Fermi contour: Fourier-transform STM“. *Phys. Rev. B* **57**, R6858 (1998) (siehe S. 11).
- [47] Petersen, L. und Hedegård, P.: „A simple tight-binding model of spin–orbit splitting of sp-derived surface states“. *Surface Science* **459**, 49 (2000) (siehe S. 11).
- [48] Simon, L., Bena, C., Vonau, F. et al.: „Fourier-transform scanning tunnelling spectroscopy: the possibility to obtain constant-energy maps and band dispersion using a local measurement“. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **44**, 464010 (2011) (siehe S. 11).
- [49] El-Kareh, L., Sessi, P., Bathon, T. et al.: „Quantum Interference Mapping of Rashba-Split Bloch States in Bi/Ag(111)“. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 176803 (2013) (siehe S. 11).
- [50] Langmuir, I.: „The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum“. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918) (siehe S. 13).
- [51] Lüth, H.: „Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films“. Springer-Verlag (2010) (siehe S. 13).
- [52] Omicron NanoTechnology GmbH: „The LT STM User’s Guide“. 65232 Taunusstein, Deutschland (2011) (siehe S. 14).
- [53] Omicron NanoTechnology GmbH: „Omicron Low Temperature STM V04 Mar2012 Brochure“. 65232 Taunusstein, Deutschland (2012) (siehe S. 14).
- [54] Moore, J. E.: „The birth of topological insulators“. *Nature* **464**, 194 (2010) (siehe S. 17).
- [55] Hasan, M. Z. und Kane, C. L.: „Colloquium : Topological insulators“. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010) (siehe S. 17, 19).
- [56] Qi, X. L. und Zhang, S.-C.: „Topological insulators and superconductors“. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011) (siehe S. 17, 29).
- [57] Maciejko, J., L., Hughes T. und Zhang, S.-C.: „The Quantum Spin Hall Effect“. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 31 (2011) (siehe S. 17).
- [58] Hasan, M. Z. und Moore, J. E.: „Three-Dimensional Topological Insulators“. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 55 (2011) (siehe S. 17).

- [59] Kane, C. L. und Moore, J. E.: „Topological Insulators“. *Physics World* **24**, 32 (2011) (siehe S. 17).
- [60] Bernevig, A. B. und Hughes, T. L.: „Topological insulators and topological superconductors“. Princeton University Press (2013) (siehe S. 17).
- [61] Tkachov, G.: „Topological insulators: the physics of spin helicity in quantum transport“. Pan Stanford Publishing (2016) (siehe S. 17).
- [62] Teo, J. C. Y., Fu, L. und Kane, C. L.: „Surface states and topological invariants in three-dimensional topological insulators: Application to $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ “. *Phys. Rev. B* **78**, 045426 (2008) (siehe S. 17).
- [63] Hsieh, D., Xia, Y., Wray, L. et al.: „Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators“. *Science* **323**, 919–922 (2009) (siehe S. 17, 30).
- [64] Roushan, P., Seo, J., Parker, C. V. et al.: „Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture“. *Nature* **460**, 1106–1109 (2009) (siehe S. 17, 57).
- [65] Moore, J. E.: „Topological insulators: The next generation“. *Nature Phys.* **5**, 378–380 (2009) (siehe S. 17).
- [66] Zhang, H., X., Liu C., L., Qi X. et al.: „Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface“. *Nature Phys.* 438–442 (2009) (siehe S. 17, 19, 20, 23).
- [67] Xia, Y., Qian, D., Hsieh, D. et al.: „Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface“. *Nature Phys.* **5**, 398–402 (2009) (siehe S. 17, 19, 20, 30).
- [68] Hsieh, D., Xia, Y., Wray, L. et al.: „A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime“. *Nature* **460**, 1101–1105 (2009) (siehe S. 17, 20, 23–25, 32).
- [69] Wang, L.-L., Huang, M., Thimmaiah, S. et al.: „Native defects in tetradymite $\text{Bi}_2\text{Te}_x\text{Se}_{3-x}$ topological insulators“. *Phys. Rev. B* **87**, 125303 (2013) (siehe S. 20, 25, 44).
- [70] Sessi, P., Otrokov, M. M., Bathon, T. et al.: „Visualizing spin-dependent bulk scattering and breakdown of the linear dispersion relation in Bi_2Te_3 “. *Phys. Rev. B* **88**, 161407 (2013) (siehe S. 20, 21, 25, 37, 41, 62).
- [71] Blöchl, P. E.: „Projector augmented-wave method“. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994) (siehe S. 21).
- [72] Chen, Y. L., Analytis, J. G., Chu, J.-H. et al.: „Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi_2Te_3 “. *Science* **325**, 178–181 (2009) (siehe S. 21–24, 30, 50, 52).

- [73] Kuroda, K., Arita, M., Miyamoto, K. et al.: „Hexagonally Deformed Fermi Surface of the 3D Topological Insulator Bi_2Se_3 “. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 076802 (2010) (siehe S. 21, 24).
- [74] Wang, J., Li, W., Cheng, P. et al.: „Power-law decay of standing waves on the surface of topological insulators“. *Phys. Rev. B* **84**, 235447 (2011) (siehe S. 21, 23, 27, 28).
- [75] Basak, S., Lin, H., Wray, L. A. et al.: „Spin texture on the warped Dirac-cone surface states in topological insulators“. *Phys. Rev. B* **84**, 121401 (2011) (siehe S. 21, 22).
- [76] Saito, R., Dresselhaus, G. und Dresselhaus, M. S.: „Trigonal warping effect of carbon nanotubes“. *Phys. Rev. B* **61**, 2981 (2000) (siehe S. 21).
- [77] Fu, L.: „Hexagonal Warping Effects in the Surface States of the Topological Insulator Bi_2Te_3 “. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266801 (2009) (siehe S. 21–24, 27, 29, 30, 51).
- [78] Sánchez-Barriga, J., Scholz, M. R., Golias, E. et al.: „Anisotropic effect of warping on the lifetime broadening of topological surface states in angle-resolved photoemission from Bi_2Te_3 “. *Phys. Rev. B* **90**, 195413 (2014) (siehe S. 22).
- [79] Zhang, T., Cheng, P., Chen, X. et al.: „Experimental Demonstration of Topological Surface States Protected by Time-Reversal Symmetry“. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009) (siehe S. 23, 27, 28, 62).
- [80] Lee, W.-C., Wu, C., Arovas, D. P. et al.: „Quasiparticle interference on the surface of the topological insulator Bi_2Te_3 “. *Phys. Rev. B* **80**, 245439 (2009) (siehe S. 23, 27).
- [81] Souma, S., Kosaka, K., Sato, T. et al.: „Direct Measurement of the Out-of-Plane Spin Texture in the Dirac-Cone Surface State of a Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 216803 (2011) (siehe S. 23, 24).
- [82] Hicks, L. D. und Dresselhaus, M. S.: „Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit“. *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993) (siehe S. 23).
- [83] Qu, D.-X., Hor, Y. S., Xiong, J. et al.: „Quantum Oscillations and Hall Anomaly of Surface States in the Topological Insulator Bi_2Te_3 “. *Science* **329**, 821–924 (2010) (siehe S. 24).
- [84] Park, S. R., Han, J., Kim, C. et al.: „Chiral Orbital-Angular Momentum in the Surface States of Bi_2Se_3 “. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 046805 (2012) (siehe S. 24).
- [85] Mirhosseini, H. und Henk, J.: „Spin Texture and Circular Dichroism in Photoelectron Spectroscopy from the Topological Insulator Bi_2Te_3 : First-Principles Photoemission Calculations“. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 036803 (2012) (siehe S. 24).

- [86] Herdt, A., Plucinski, L., Bihlmayer, G. et al.: „Spin-polarization limit in Bi_2Te_3 Dirac cone studied by angle- and spin-resolved photoemission experiments and *ab initio* calculations“. *Phys. Rev. B* **87**, 035127 (2013) (siehe S. 24).
- [87] Jung, W., Kim, Y., Kim, B. et al.: „Warping effects in the band and angular-momentum structures of the topological insulator Bi_2Te_3 “. *Phys. Rev. B* **84**, 245435 (2011) (siehe S. 24).
- [88] Park, S. R., Jung, W. S., Kim, Chul et al.: „Quasiparticle scattering and the protected nature of the topological states in a parent topological insulator Bi_2Se_3 “. *Phys. Rev. B* **81**, 041405 (2010) (siehe S. 24, 30).
- [89] Hajlaoui, M., Papalazarou, E., Mauchain, J. et al.: „Ultrafast Surface Carrier Dynamics in the Topological Insulator Bi_2Te_3 “. *Nano Lett.* **11**, 3532–3536 (2012) (siehe S. 24).
- [90] Chiu, S.-P. und Lin, J.-J.: „Weak antilocalization in topological insulator Bi_2Te_3 microflakes“. *Phys. Rev. B* **87**, 035122 (2013) (siehe S. 24).
- [91] Zhang, H. B., Yu, H. L., Bao, D. H. et al.: „Weak localization bulk state in a topological insulator Bi_2Te_3 film“. *Phys. Rev. B* **86**, 075102 (2012) (siehe S. 25).
- [92] Xia, Y., Qian, D., Hsieh, D. et al.: „Topological Control: Systematic control of topological insulator Dirac fermion density on the surface of Bi_2Te_3 “. URL: <http://arxiv.org/abs/0907.3089> (2009) (siehe S. 25).
- [93] Getzlaff, M., Bode, M. und Wiesendanger, R.: „Hydrogen adsorption on $\text{Gd}(0001)$ “. *Surface Science* **410**, 189–199 (1998) (siehe S. 25).
- [94] Feuerbacher, B. und Fitton, B.: „Photoemission from Surface States on Tungsten“. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 786–789 (1972) (siehe S. 25).
- [95] Wang, G., Zhu, X.-G., Sun, Y.-Y. et al.: „Topological Insulator Thin Films of Bi_2Te_3 with Controlled Electronic Structure“. *Adv. Mater.* **23**, 2929–2932 (2011) (siehe S. 25, 38).
- [96] Jiang, Y., Sun, Y. Y., Chen, M. et al.: „Fermi-Level Tuning of Epitaxial Sb_2Te_3 Thin Films on Graphene by Regulating Intrinsic Defects and Substrate Transfer Doping“. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 066809 (2012) (siehe S. 25, 40, 63).
- [97] Urazhdin, S., Bilc, D., Mahanti, S. D. et al.: „Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 “. *Phys. Rev. B* **69**, 085313 (2004) (siehe S. 25).
- [98] Urazhdin, S., Bilc, D., Tessmer, S. H. et al.: „Scanning tunneling microscopy of defect states in the semiconductor Bi_2Se_3 “. *Phys. Rev. B* **66**, 161306 (2002) (siehe S. 25, 40).

- [99] Jia, S., Beidenkopf, H., Drozdov, I. et al.: „Defects and high bulk resistivities in the Bi-rich tetradymite topological insulator $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{2-x}\text{Se}$ “. *Phys. Rev. B* **86**, 165119 (2012) (siehe S. 25, 38, 40, 42, 44).
- [100] Scanlon, D. O., King, P. D. C., Singh, R. P. et al.: „Controlling Bulk Conductivity in Topological Insulators: Key Role of Anti-Site Defects“. *Adv. Mater.* **24**, 2154–2158 (2012) (siehe S. 25, 38, 41, 44).
- [101] Mi, J.-L., Bremholm, M., Bianchi, M. et al.: „Phase Separation and Bulk p-n Transition in Single Crystals of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Topological Insulator“. *Adv. Mater.* **25**, 889–893 (2013) (siehe S. 25, 38, 42).
- [102] Alpichshev, Z., Analytis, J. G., Chu, J.-H. et al.: „STM Imaging of Electronic Waves on the Surface of Bi_2Te_3 : Topologically Protected Surface States and Hexagonal Warping Effects“. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016401 (2010) (siehe S. 26, 41, 62).
- [103] Hsieh, D., Xia, Y., Qian, D. et al.: „Observation of Time-Reversal-Protected Single-Dirac-Cone Topological-Insulator States in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 “. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 146401 (2009) (siehe S. 28).
- [104] Meijer, P. H. E.: „A group theoretical proof of Kramers’ theorem“. *Physica* **26**, 61–65 (1960) (siehe S. 29).
- [105] Qi, X.-L., Hughes, T. L. und Zhang, S.-C.: „Topological field theory of time-reversal invariant insulators“. *Phys. Rev. B* **78**, 195424 (2008) (siehe S. 29).
- [106] Zhu, J.-J., Yao, D.-X., Zhang, S.-C. et al.: „Electrically Controllable Surface Magnetism on the Surface of Topological Insulators“. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 097201 (2011) (siehe S. 29).
- [107] Henk, J., Flieger, M., Maznichenko, I. V. et al.: „Topological Character and Magnetism of the Dirac State in Mn-Doped Bi_2Te_3 “. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 076801 (2012) (siehe S. 29, 51).
- [108] Jiang, Y., Song, C., Li, Z. et al.: „Mass acquisition of Dirac fermions in magnetically doped topological insulator Sb_2Te_3 films“. *Phys. Rev. B* **92**, 195418 (2015) (siehe S. 30, 34).
- [109] Chen, Y. L., Chu, J.-H., Analytis, J. G. et al.: „Massive Dirac Fermion on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator“. *Science* **329**, 659–662 (2010) (siehe S. 32, 50, 62).
- [110] Wray, L. A., Xu, S.-L., Xia, Y. et al.: „A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations“. *Nature Phys.* **7**, 32–37 (2011) (siehe S. 32).

- [111] Scholz, M. R., Sánchez-Barriga, J., Marchenko, D. et al.: „Tolerance of Topological Surface States towards Magnetic Moments: Fe on Bi₂Se₃“. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 256810 (2012) (siehe S. 32, 34, 62).
- [112] Schlenk, T., Bianchi, M., Koleini, M. et al.: „Controllable Magnetic Doping of the Surface State of a Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 126804 (2013) (siehe S. 32, 34, 62).
- [113] Honolka, J., Khajetoorians, A. A., Sessi, V. et al.: „In-Plane Magnetic Anisotropy of Fe Atoms on Bi₂Se₃(111)“. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 256811 (2012) (siehe S. 32, 34, 45).
- [114] Valla, T., Pan, Z.-H., Gardner, D. et al.: „Photoemission Spectroscopy of Magnetic and Nonmagnetic Impurities on the Surface of the Bi₂Se₃ Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 117601 (2012) (siehe S. 32, 62).
- [115] Xu, S.-Y., Neupane, M., Liu, C. et al.: „Hedgehog spin texture and Berry’s phase tuning in a magnetic topological insulator“. *Nature Phys.* **8**, 616–622 (2012) (siehe S. 32, 62).
- [116] Okada, Y., Dhital, C., Zhou, W. et al.: „Direct Observation of Broken Time-Reversal Symmetry on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 206805 (2011) (siehe S. 32–34, 46, 50, 62).
- [117] Hor, Y. S., Roushan, P., Beidenkopf, H. et al.: „Development of ferromagnetism in the doped topological insulator Bi_{2–x}Mn_xTe₃“. *Phys. Rev. B* **81**, 195203 (2010) (siehe S. 32, 34, 46, 62, 68).
- [118] Bianchi, M., Hatch, R. C., Mi, J. et al.: „Simultaneous Quantization of Bulk Conduction and Valence States through Adsorption of Nonmagnetic Impurities on Bi₂Se₃“. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 086802 (2011) (siehe S. 32).
- [119] Benia, H. M., Lin, C., Kern, K. et al.: „Reactive Chemical Doping of the Bi₂Se₃ Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177602 (2011) (siehe S. 32).
- [120] Bianchi, M., Guan, D., Bao, S. et al.: „Coexistence of the topological state and a two-dimensional electron gas on the surface of Bi₂Se₃“. *Nature Comm.* **1**, 128 (2010) (siehe S. 32).
- [121] Beidenkopf, H., Roushan, P., Seo, J. et al.: „Spatial fluctuations of helical Dirac fermions on the surface of topological insulators“. *Nature Phys.* **7**, 939–943 (2011) (siehe S. 32–34, 47, 50, 62).
- [122] Zhang, J., Chang, C.-Z., Tang, P. et al.: „Topology-Driven Magnetic Quantum Phase Transition in Topological Insulators“. *Science* **339**, 1582–1586 (2013) (siehe S. 32).

- [123] Eremeev, S. V., Vergniory, M. G., Menshchikova, T. V. et al.: „The effect of van der Waal’s gap expansions on the surface electronic structure of layered topological insulators“. *New Journal of Physics* **14**, 113030 (2012) (siehe S. 32).
- [124] Checkelsky, J. G., Ye, J., Onose, Y. et al.: „Dirac-fermion-mediated ferromagnetism in a topological insulator“. *Nature Phys.* **8**, 729–733 (2012) (siehe S. 32).
- [125] Zhang, D., Richardella, A., Rench, D. W. et al.: „Interplay between ferromagnetism, surface states, and quantum corrections in a magnetically doped topological insulator“. *Phys. Rev. B* **86**, 205127 (2012) (siehe S. 32, 34).
- [126] Liu, M., Zhang, J., Chang, C.-Z. et al.: „Crossover between Weak Antilocalization and Weak Localization in a Magnetically Doped Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 036805 (2012) (siehe S. 33, 34).
- [127] Chang, C.-Z., Tang, P., Wang, Y.-L. et al.: „Chemical-Potential-Dependent Gap Opening at the Dirac Surface States of Bi₂Se₃ Induced by Aggregated Substitutional Cr Atoms“. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 056801 (2014) (siehe S. 33).
- [128] Liu, Q., Liu, C.-X., Xu, C. et al.: „Magnetic Impurities on the Surface of a Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 156603 (2009) (siehe S. 33, 50, 58).
- [129] Rosenberg, G. und Franz, M.: „Surface magnetic ordering in topological insulators with bulk magnetic dopants“. *Phys. Rev. B* **85**, 195119 (2012) (siehe S. 33).
- [130] West, D., Sun, Y. Y., Zhang, S. B. et al.: „Identification of magnetic dopants on the surfaces of topological insulators: Experiment and theory for Fe on Bi₂Te₃(111)“. *Phys. Rev. B* **85**, 081305 (2012) (siehe S. 34).
- [131] Chen, J., Qin, H. J., Yang, F. et al.: „Gate-Voltage Control of Chemical Potential and Weak Antilocalization in Bi₂Se₃“. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 176602 (2010) (siehe S. 34).
- [132] He, H.-T., Wang, G., Zhang, T. et al.: „Impurity Effect on Weak Antilocalization in the Topological Insulator Bi₂Te₃“. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 166805 (2011) (siehe S. 34).
- [133] Chang, C.-Z., Zhang, J., Liu, M. et al.: „Thin Films of Magnetically Doped Topological Insulator with Carrier-Independent Long-Range Ferromagnetic Order“. *Adv. Mater.* **25**, 1065–1170 (2013) (siehe S. 35).
- [134] Kou, X., Lang, M., Fan, Y. et al.: „Interplay between different magnetisms in Cr-doped Topological Insulators“. *ACS Nano* **7**, 9205–9212 (2013) (siehe S. 35).
- [135] Kou, X., He, L., Lang, M. et al.: „Manipulating surface-related ferromagnetisms in modulation-doped Topological Insulators“. *Nano Lett.* **13**, 4587–4593 (2013) (siehe S. 35).

- [136] Seebauer, E. G. und Kratzer, M. C.: „Charged Semiconductor Defects: Structure, Thermodynamics and Diffusion“. Springer-Verlag (2009) (siehe S. 38).
- [137] Mica, I, Polignano, M. L., Carnevale, G. et al.: „Crystal defects and junction properties in the evolution of device fabrication technology“. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 13403 (2002) (siehe S. 38).
- [138] Seebauer, E. G. und Noh, K. W.: „Trends in semiconductor defect engineering at the nanoscale“. *Mater. Sci. Eng., R* **70**, 151–168 (2010) (siehe S. 38).
- [139] Kokh, K. A., Makarenko, S. V., Golyashov, V. A. et al.: „Melt growth of bulk Bi₂Te₃ crystals with a natural p–n junction“. *CrystEngComm* **16**, 581–584 (2014) (siehe S. 38).
- [140] Bathon, T., Achilli, S., Sessi, P. et al.: „Experimental Realization of a Topological p–n Junction by Intrinsic Defect Grading“. *Adv. Mater.* **28**, 2183–2188 (2016) (siehe S. 38).
- [141] Kokh, K. A., Andreev, Yu. M., Svetlichnyi, V. A. et al.: „Growth of GaSe and GaS single crystals“. *Cryst. Res. Technol.* **46**, 327–330 (2011) (siehe S. 38).
- [142] Kokh, K.A., Nenashev, B.G., Kokh, A.E. et al.: „Application of a rotating heat field in Bridgman–Stockbarger crystal growth“. *J. Cryst. Growth* **275**, e2129–e2134 (2005) (siehe S. 38).
- [143] Kokh, K.A., Popov, V.N., Kokh, A.E. et al.: „Numerical modeling of melt flows in vertical Bridgman configuration affected by a rotating heat field“. *J. Cryst. Growth* **303**, 253–257 (2007) (siehe S. 38).
- [144] Ren, Z., Taskin, A. A., Sasaki, S. et al.: „Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator Bi₂Te₂Se“. *Phys. Rev. B* **82**, 241306 (2010) (siehe S. 38).
- [145] Dai, J., West, D., Wang, X. et al.: „Toward the Intrinsic Limit of the Topological Insulator Bi₂Se₃“. *Phys. Rev. Lett.* **117**, 106401 (2016) (siehe S. 40).
- [146] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D. et al.: „The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation“. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002) (siehe S. 40).
- [147] Perdew, J. P., Burke, K. und Ernzerhof, M.: „Generalized Gradient Approximation Made Simple“. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996) (siehe S. 40).
- [148] Wang, G. und Cagin, T.: „Electronic structure of the thermoelectric materials Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ from first-principles calculations“. *Phys. Rev. B* **76**, 075201 (2007) (siehe S. 40).

- [149] Zeng, Z., Morgan, T. A., Fan, D. et al.: „Molecular beam epitaxial growth of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ topological insulators on GaAs (111) substrates: a potential route to fabricate topological insulator p-n junction“. *AIP Adv.* **3**, 072112 (2013) (siehe S. 44).
- [150] Zhao, Y., Chang, C.-Z., Jiang, Y. et al.: „Demonstration of surface transport in a hybrid Bi₂Se₃/Bi₂Te₃ heterostructure“. *Sci Rep.* **3**, 3060 (2013) (siehe S. 44).
- [151] Zhao, Y., Liu, H., Guo, X. et al.: „Crossover from 3D to 2D Quantum Transport in Bi₂Se₃/In₂Se₃ Superlattices“. *Nano Lett.* **14**, 5244–5249 (2014) (siehe S. 44).
- [152] Sessi, P., Reis, F., Bathon, T. et al.: „Signatures of Dirac fermion-mediated magnetic order“. *Nature Comm.* **5**, 5349 (2014) (siehe S. 45, 62, 65).
- [153] Sessi, P., Rümman, P., Bathon, T. et al.: „Superparamagnetism-induced mesoscopic electron focusing in topological insulators“. *Phys. Rev. B* **94**, 075137 (2016) (siehe S. 45).
- [154] Biswas, R. R. und Balatsky, A. V.: „Impurity-induced states on the surface of three-dimensional topological insulators“. *Phys. Rev. B* **81**, 233405 (2010) (siehe S. 45, 57, 71).
- [155] Eelbo, T., Sikora, M., Bihlmayer, G. et al.: „Co atoms on Bi₂Se₃ revealing a coverage dependent spin reorientation transition“. *New Journal of Physics* **15**, 113026 (2013) (siehe S. 45).
- [156] Ruderman, M. A. und Kittel, C.: „Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons“. *Phys. Rev.* **96**, 99–102 (1954) (siehe S. 50).
- [157] T., Kasuya: „A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model“. *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45–57 (1956) (siehe S. 50).
- [158] Parkin, S. S. P. und Mauri, D.: „Spin engineering: Direct determination of the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida far-field range function in ruthenium“. *Phys. Rev. B* **44**, 7131–7134 (1991) (siehe S. 50).
- [159] Bruno, P. und Chappert, C.: „Ruderman-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling“. *Phys. Rev. B* **46**, 261–270 (1992) (siehe S. 50).
- [160] Zhou, L., Wiebe, J., Lounis, S. et al.: „Strength and directionality of surface Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interaction mapped on the atomic scale“. *Nature Phys.* **6**, 187–191 (2010) (siehe S. 50).
- [161] Khajetoorians, A. A., Wiebe, J., Chilian, B. et al.: „Atom-by-atom engineering and magnetometry of tailored nanomagnets“. *Nature Phys.* **8**, 497–503 (2012) (siehe S. 50).
- [162] Shelford, L. R., Hesjedal, T., Collins-McIntyre, L. et al.: „Electronic structure of Fe and Co magnetic adatoms on Bi₂Te₃ surfaces“. *Phys. Rev. B* **86**, 081304 (2012) (siehe S. 51).

- [163] Eelbo, T., Sikora, M., Dobrzanski, M. et al.: „Magnetic dopants and adatoms in and on Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 single crystals studied with XMCD“. URL: http://ftp.esrf.eu/pub/UserReports/47676_A.pdf (2012) (siehe S. 51).
- [164] Bürgi, L., Jeandupeux, O., Brune, H. et al.: „Probing Hot-Electron Dynamics at Surfaces with a Cold Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4516–4519 (1999) (siehe S. 57).
- [165] Weismann, A., Wenderoth, M., Lounis, S. et al.: „Seeing the Fermi Surface in Real Space by Nanoscale Electron Focusing“. *Science* **323**, 1190–1193 (2009) (siehe S. 57).
- [166] Lounis, S., Zahn, P., Weismann, A. et al.: „Theory of real space imaging of Fermi surface parts“. *Phys. Rev. B* **83**, 035427 (2011) (siehe S. 57).
- [167] Eich, A., Michiardi, M., Bihlmayer, G. et al.: „Intra- and interband electron scattering in a hybrid topological insulator: Bismuth bilayer on Bi_2Se_3 “. *Phys. Rev. B* **90**, 155414 (2014) (siehe S. 57).
- [168] Vosko, S. H., Wilk, L. und Nusair, M.: „Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis“. *Canadian Journal of Physics* **58**, 1200–1211 (1980) (siehe S. 57).
- [169] Lawson, A. C., Larsen, A. C., Aronson, M. C. et al.: „Magnetic and crystallographic order in α -manganese“. *J. Appl. Phys.* **76**, 7049 (1944) (siehe S. 58).
- [170] Sessi, P., Guisinger, N. P., Guest, J. R. et al.: „Temperature and Size Dependence of Antiferromagnetism in Mn Nanostructures“. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 167201 (2009) (siehe S. 58).
- [171] Watson, M. D., Collins-McIntyre, L. J., Shelford, L. R. et al.: „Study of the structural, electric and magnetic properties of Mn-doped Bi_2Te_3 single crystals“. *New Journal of Physics* **15**, 103016 (2013) (siehe S. 59).
- [172] Thole, B. T., Carra, P., Sette, F. et al.: „X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization“. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943–1946 (1992) (siehe S. 59).
- [173] Carra, P., Thole, B. T., Altarelli, M. et al.: „X-ray circular dichroism and local magnetic fields“. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694–697 (1993) (siehe S. 59).
- [174] Gambardella, P., Rusponi, S., Veronese, M. et al.: „Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles“. *Science* **300**, 1130–1133 (2003) (siehe S. 59).
- [175] Yang, F., Song, Y. R., Li, H. et al.: „Identifying Magnetic Anisotropy of the Topological Surface State of $\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{1.95}\text{Te}_3$ with Spin-Polarized STM“. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 176802 (2013) (siehe S. 62).

- [176] Black-Schaffer, A. M., Balatsky, A. V. und Fransson, J.: „Filling of magnetic-impurity-induced gap in topological insulators by potential scattering“. *Phys. Rev. B* **91**, 201411 (2015) (siehe S. 62, 71).
- [177] Sessi, P., Storz, O., Bathon, T. et al.: „Scattering properties of the three-dimensional topological insulator Sb_2Te_3 : Coexistence of topologically trivial and nontrivial surface states with opposite spin-momentum helicity“. *Phys. Rev. B* **93**, 035110 (2016) (siehe S. 62).
- [178] Sessi, P., Biswas, R. R., Bathon, T. et al.: „Dual nature of magnetic dopants and competing trends in topological insulators“. *Nature Comm.* **7**, 12027 (2016) (siehe S. 62).
- [179] Seibel, C., Bentmann, H., Braun, J. et al.: „Connection of a Topological Surface State with the Bulk Continuum in $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ “. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 066802 (2015) (siehe S. 62, 63).
- [180] Pauly, C., Saunus, C., Liebmann, M. et al.: „Spatially resolved Landau level spectroscopy of the topological Dirac cone of bulk-type $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$: Potential fluctuations and quasiparticle lifetime“. *Phys. Rev. B* **92**, 085140 (2015) (siehe S. 62).
- [181] Seibel, C., Maaß, H., Bentmann, H. et al.: „Numerical modeling of melt flows in vertical Bridgman configuration affected by a rotating heat field“. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **201**, 110–114 (2015) (siehe S. 62).
- [182] Jiang, Y., Wang, Y., Chen, M. et al.: „Landau Quantization and the Thickness Limit of Topological Insulator Thin Films of Sb_2Te_3 “. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 016401 (2012) (siehe S. 63, 65, 72).
- [183] Landau, L. D. und Lifschitz, E. M.: „Quantum Mechanics: Non-relativistic theory“. 3. Aufl. Pergamon Press (1977) (siehe S. 63).
- [184] Fu, Y.-S., Kawamura, M., Igarashi, K. et al.: „Imaging the two-component nature of Dirac–Landau levels in the topological surface state of Bi_2Se_3 “. *Nature Phys.* **10**, 815–819 (2014) (siehe S. 63).
- [185] Pauly, C., Bihlmayer, G., Liebmann, M. et al.: „Probing two topological surface bands of Sb_2Te_3 by spin-polarized photoemission spectroscopy“. *Phys. Rev. B* **86**, 235106 (2012) (siehe S. 65).
- [186] Nagano, M., Kodama, A., Shishidou, T. et al.: „A first-principles study on the Rashba effect in surface systems“. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064239 (2009) (siehe S. 67).
- [187] Bihlmayer, G., Koroteev, Y. M., Echenique, P. M. et al.: „The Rashba-effect at metallic surfaces“. *Surface Science* **600**, 3888 (2005) (siehe S. 67).

- [188] Alpichshev, Z., Biswas, R. R., Balatsky, A. V. et al.: „STM Imaging of Impurity Resonances on Bi_2Se_3 “. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 206402 (2012) (siehe S. 70).
- [189] Wehling, T. O., Black-Schaffer, A. M. und Balatsky, A. V.: „Dirac Materials“. *Adv. Phys.* **63**, 1–76 (2014) (siehe S. 70).
- [190] Black-Schaffer, A. M. und Balatsky, A. V.: „Strong potential impurities on the surface of a topological insulator“. *Phys. Rev. B* **85**, 121103 (2012) (siehe S. 71).
- [191] Das Sarma, S. und Pinczuk, A.: „Perspectives in Quantum Hall Effects: Novel Quantum Liquids in Low-Dimensional Semiconductor Structures“. WILEY-VCH (2004) (siehe S. 72).

Danksagung

Da wissenschaftliche Arbeit und insbesondere die Dissertation keine Alleinkämpfer-Veranstaltung ist — sondern im Gegenteil nur durch fruchtbare Zusammenarbeit gelingen kann — möchte ich an dieser Stelle all jenen danken, die einen maßgeblichen Anteil am Ergebnis dieser Arbeit haben:

- *Prof. Dr. Matthias Bode* für die freundliche Aufnahme im Lehrstuhl und die anschließende Möglichkeit, meine Dissertation in der Experimentellen Physik II anzufertigen. Sein Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten war jederzeit spürbar und gleichzeitig Motivation, seine Betreuung und Beratung exzellent. Die ständige Hilfsbereitschaft und Erreichbarkeit sowie die wissenschaftliche Förderung war vorbildlich und aufbauend.
- *Prof. Dr. Ralph Claessen* für die freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.
- *Dr. Paolo Sessi* für viele wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Diskussionen und Gespräche und seine unablässige Hilfsbereitschaft. Die Zusammenarbeit war durchgängig äußerst kollegial und angenehm.
- den vielen anderen Beteiligten, Kooperationspartnern und Koautoren.
- *Dr. Jens Kügel, Dr. Oliver Storz* und *Dr. Jeannette Kemmer* für das freundschaftliche Miteinander sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- *Anita Gebhardt* für ihre stets angenehme Art und ein offenes Ohr. Vor allem ihre Unterstützung bei unbequemen Arbeiten hat mir oft den Rücken für andere Vorhaben freigehalten.
- *Felix Reis, Jonas Kapraun, Florian Glott* und *Johannes Jung* für die jederzeit kurzweilige Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten.
- allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls für das erfrischend wohlthuende Arbeitsklima.
- *Kuchen*: "Wo Kuchen ist, da ist auch Hoffnung. Und Kuchen gibt es immer." (Dean Koontz)
- *Nina* für die wichtigen Dinge des Lebens.
- *meiner Familie* für die Unterstützung — auch in anstrengenden Phasen.