

---

# Die unbesetzte elektronische Bandstruktur topologischer Isolatoren

---

Anna Maria Zumbülte  
2015





Experimentelle Physik

# Die unbesetzte elektronische Bandstruktur topologischer Isolatoren

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der mathematischen-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

**Anna Maria Zumbülte**  
aus Coesfeld

2015



---

Dekan:	Prof. Dr. C. Weinheimer
Erster Gutachter:	Prof. Dr. M. Donath
Zweiter Gutachter:	Apl. Prof. Dr. P. Krüger
Tag der mündlichen Prüfung:	08.07.2015
Tag der Promotion:	08.07.2015

*Für Christoph*



# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der experimentellen Bestimmung der unbesetzten elektronischen Bandstruktur von topologischen Isolatoren. Diese Materialien sind Halbleiter mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung, deren globale Bandlücke des Volumenkristalls leitende Oberflächenzustände aufweist. Als zu untersuchende Systeme wurden für diese Arbeit zwei der drei prominentesten topologischen Isolatoren gewählt,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Zusätzlich wird als topologisches Halbmetall und Ursprungskomponente von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auch die Bandstruktur von  $\text{Sb}(111)$  bestimmt. Die verwendete Messmethode ist die spin- und winkelaufgelöste Inverse Photoemission.

Die Bestimmung der unbesetzten Bandstruktur von  $\text{Sb}(111)$  erfolgt in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung. Der prominente Oberflächenzustand lässt sich dabei insbesondere anhand der Oberflächensensitivität der Struktur und des Rashba-typischen Spinverhaltens identifizieren. Weitere Strukturen werden durch den Vergleich mit DFT-Rechnungen als Volumenzustände identifiziert. Deren unterschiedlicher Orbitalcharakter führt zu deutlichen Unterschieden in der Abstrahlcharakteristik der beobachteten Strukturen.

Die unbesetzte Bandstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  weist im Verhalten der beobachteten Strukturen deutliche Analogien auf. Für dieses System zeigt sich ein analoger Orbitalcharakter der beobachteten Strukturen, welche zudem ein ähnliches Intensitätsverhalten aufweisen. In diesem Fall werden die Strukturen durch den Vergleich mit DFT-Rechnungen<sup>1</sup> als Oberflächenresonanzen identifiziert, welche jeweils an den Rändern lokaler Bandlücken zu beobachten sind. Diese weisen zudem eine nachweisbare Spinpolarisation auf. Auch für dieses System lässt sich ein Beitrag des topologischen Oberflächenzustands zu den Spektren identifizieren. Trotz der durch Photoemissionsmessungen nachgewiesenen p-Dotierung der Proben kann jedoch aufgrund der experimentellen Auflösung keine Aussage über die energetische Position des Dirac-Punktes getätigt werden.

Weiterhin wird für die unbesetzte Bandstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , analog zu Photoemissionsmessungen in der Literatur, die Existenz einer Bandverbiegung an der Oberfläche festgestellt. Durch Vergleiche mit DFT-Rechnungen werden, neben einem Bei-

---

<sup>1</sup>DFT = Dichtefunktionaltheorie

trag des Dirac-Zustands und dem Bildpotentialzustand, alle weiteren beobachteten Strukturen als aus dieser Bandverbiegung resultierende Quantentrogzustände identifiziert. Dabei lassen sich insbesondere die Richtungsabhängigkeit der Intensität und das Spinverhalten der Zustände als direkte Auswirkungen dieses Phänomens feststellen. Ein Vergleich mit MBE-gewachsenen<sup>2</sup> Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Filmen auf Si(111) ergibt analoge Strukturen für diese Proben.

---

<sup>2</sup>MBE = Molecular beam epitaxy

# Abstract

This work deals with the experimental determination of the unoccupied electronic bandstructure of topological insulators. These materials are semiconductors exhibiting a strong spin-orbit-coupling, which induces additional surface states within the global band gap of the bulk crystal. To analyse these, two of the three most prominent topological insulators were chosen,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Additionally, the bandstructure of the topological semimetal  $\text{Sb}(111)$  was investigated. The measurements were performed with spin- and angle-resolved inverse photoemission.

The investigation of the unoccupied bandstructure of  $\text{Sb}(111)$  was done in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -direction. The prominent surface state is identified by its surface sensitivity and the Rashba-type spin behavior of the measured structure. Further structures are identified as bulk states via comparison to DFT-calculations. Their different orbital character leads to differences in their emission characteristics.

A similar behavior of the measured structures can be obtained for  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . This system shows analogous orbital characters of the determined structures. In this case, the states are identified as surface resonances at the edge of bulk band gaps which show distinct spin polarisation. Additionally, the topological surface state can be recognized. In spite of a p-doping of the sample, the energetic position of its Dirac point cannot be resolved.

Furthermore, the unoccupied bandstructure of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  is analysed with regard to an existing band bending at the surface. Besides the Dirac cone and the image-potential state, all structures are identified as quantum-well states by comparison to calculations. The direction-dependent intensity and the spin behavior of the structures can be shown as direct consequences of this bandbending. Similar structures can be recognized on MBE-grown films of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  on  $\text{Si}(111)$ .



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>I</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Auswirkungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf Oberflächenzustände</b>	<b>3</b>
2.1. Oberflächenzustände . . . . .	4
2.2. Spin-Bahn-Wechselwirkung . . . . .	6
2.3. Topologische Isolatoren . . . . .	8
<b>3. Experimentelle Methoden</b>	<b>15</b>
3.1. Inverse Photoemission . . . . .	15
3.2. Experimenteller Aufbau und weitere Methoden . . . . .	18
3.3. Bestimmung der Winkelauflösung . . . . .	20
<b>4. Sb(111): Eine Ursprungskomponente von Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	<b>31</b>
4.1. Stand der Literatur . . . . .	31
4.2. Präparation und Charakterisierung . . . . .	34
4.3. Bestimmung der unbesetzten Bandstruktur von Sb(111) . . . . .	38
4.4. Fazit . . . . .	45
<b>5. Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	<b>47</b>
5.1. Stand der Literatur . . . . .	47
5.2. Präparation und Charakterisierung . . . . .	50
5.3. Bestimmung der unbesetzten Bandstruktur von Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . . . .	54
5.4. Fazit . . . . .	70
<b>6. Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>	<b>73</b>
6.1. Stand der Literatur . . . . .	73
6.2. Präparation und Charakterisierung . . . . .	78
6.3. Bestimmung der Bandstruktur . . . . .	81
6.4. Vergleich mit Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> /Si(111) . . . . .	99
6.5. Fazit . . . . .	106
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>109</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>111</b>
<b>Literatur</b>	<b>114</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Dispersion des Rashba-Zustands . . . . .	7
2.2. Dispersion des topologischen Oberflächenzustands . . . . .	11
2.3. Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . . . .	12
3.1. Der IPE-Prozess . . . . .	16
3.2. Geometrie . . . . .	18
3.3. Bestimmung der Strahldivergenz mittels Faraday-Becher . . . . .	22
3.4. Cu(111)-Winkelsreihe . . . . .	23
3.5. Simulierte Winkelsreihe an Cu(111) . . . . .	24
3.6. Bestimmung der Strahldivergenz aus Cu(111)-Intensität . . . . .	25
3.7. Spinaufgelöste Winkelsreihe an Au(111) . . . . .	27
3.8. Bestimmung der Strahldivergenz an Au(111) . . . . .	28
4.1. Kristallstruktur von Sb(111) . . . . .	32
4.2. Bandstruktur von Sb(111) . . . . .	32
4.3. Augerspektrum an Sb(111) . . . . .	35
4.4. ARPES an Sb(111) . . . . .	36
4.5. Spinintegrierte IPE-Messungen an Sb(111) . . . . .	38
4.6. Dispersion der gemessenen Strukturen an Sb(111) . . . . .	40
4.7. Oberflächencharakter des Zustands auf Sb(111) . . . . .	41
4.8. Spinaufgelöste Messungen des Oberflächenzustand an Sb(111) . . . . .	42
4.9. Wellenfunktionsanteile der Zustände auf Sb(111) . . . . .	44
5.1. AES und LEED an $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . . . . .	51
5.2. Austrittsarbeit von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . . . . .	52
5.3. ARPES an $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . . . . .	52
5.4. IPE an $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ für verschiedene Schichtdicken . . . . .	54
5.5. IPE an $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ für senkrechten Elektroneneinfall . . . . .	55
5.6. Veranschaulichung der Energie- und Winkelauflösung . . . . .	56
5.7. Spinintegrierte IPE-Winkelsreihe an $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ im Bereich I . . . . .	57
5.8. Spinaufgelöste IPE-Winkelsreihe an $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ im Bereich I . . . . .	58
5.9. Spinintegrierte Winkelsreihe an $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ im Bereich II . . . . .	60

5.10. Theoretische Bandstruktur im Vergleich mit Messung . . . . .	61
5.11. Lokalisation der Zustände an $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . . . . .	63
5.12. Spinaufgelöste Winkelserie an $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ im Bereich II . . . . .	64
5.13. Spinabhängige Dispersion der beobachteten Strukturen an $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .	65
5.14. Spinaufgelöste IPE-Spektren des Bildpotentialzustands . . . . .	67
5.15. Bestimmung der Rashba-Aufspaltung des Bildpotentialzustands . .	68
5.16. Spinabhängige Position des Bildpotentialzustand . . . . .	69
5.17. Berechnete Spinaufspaltung des Bildpotentialzustand . . . . .	70
6.1. Präparation der $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Einkristalle . . . . .	78
6.2. LEED-Vergleich von $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Präparationen . . . . .	79
6.3. Bestimmung der Austrittsarbeit von $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . . . .	80
6.4. Zeitverhalten $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . . . .	81
6.5. Spinintegrierte IPE-Serie an $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung . . . . .	83
6.6. Dispersion der $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Strukturen im Vergleich mit reinem Kristall .	85
6.7. $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Bandstruktur mit und ohne Bandverbiegung . . . . .	87
6.8. $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Strukturen im Vgl. mit Bandstruktur inkl. Bandverbiegung .	88
6.9. $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Spektren für positiven und negativen Einfallswinkel . . . . .	89
6.10. Dispersion der $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Strukturen im Vgl. mit Literatur-Messungen .	90
6.11. simulierte IPE-Intensität von $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . . . .	92
6.12. Spinaufgelöste IPE-Winkelserie an $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . . . .	94
6.13. Spinaufgelöste IPE-Intensitäten an $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . . . .	95
6.14. Spinabhängigkeit des $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Bildpotentialzustands . . . . .	98
6.15. Charakterisierung 23nm $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$ . . . . .	100
6.16. ARPES an 23nm $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$ und $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Volumenkristall . . . . .	102
6.17. Zeitentwicklung an $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Dünnschichtproben . . . . .	103
6.18. Vergleich von IPE-Messungen an verschiedenen $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Proben . . .	104
A.1. Spinintegrierte IPE-Messungen an $\text{Sb}(111)$ . . . . .	111
A.2. Spinintegrierte IPE-Messungen an $\text{Sb}(111)$ . . . . .	112
A.3. Spinintegrierte IPE-Serie an $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung, Z2 . . . . .	113

# Abkürzungsverzeichnis

2PPE	.....	Zwei-Photonen-Photoemission
3D TI	.....	Dreidimensionaler topologischer Isolator
AES	.....	Auger electron spectroscopy, Augerelektronenspektroskopie
ARPES	.....	Angle-resolved Photoelectronspectroscopy, winkelaufgelöste Photoemission
BL	.....	Bilagen
DC	.....	Dirac-Cone, Dirac-Kegel
DFT	.....	Dichtefunktionaltheorie
fcc	.....	Face centered cubic, kubisch-flächenzentriert
FWHM	.....	Full width at half maximum, Halbwertsbreite
IPE	.....	Inverse Photoemission
IS	.....	Image-potential state, Bildladungszustand
LDA	.....	Local density approximation, lokale Dichtenäherung
LEED	.....	Low energy electron diffraction, Beugung niederenergetischer Elektronen
MBE	.....	Molecular beam epitaxy, Molekularstrahlepitaxie
MOCVD	.....	Metal-organic chemical vapour deposition, Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung
QL	.....	Quintupellage
STM	.....	Scanning tunneling microscopy, Rastertunnelmikroskopie
STS	.....	Scanning tunneling spectroscopy, Rastertunnelspektroskopie
TCS	.....	Target current spectroscopy, Probenstrom-Spektroskopie
TI	.....	Topologischer Isolator
TRIM	.....	Time reversal invariant momenta, zeitumkehr-invariante Punkte
TSS	.....	Topological surface state, topologischer Oberflächenzustand
ZR1	.....	Zählrohr 1
ZR2	.....	Zählrohr 2



# 1. Einleitung

Die Existenz von zusätzlichen Zuständen an der Oberfläche von Festkörpern, deren Existenz im Festkörper selbst verboten ist, ist bereits seit den 1930er-Jahren bekannt und war stets von großem Interesse für die Festkörperphysik [Davison & Steslicka 1992]. Durch die Entdeckung der Rashba-Aufspaltung dieser Oberflächenzustände an Systemen mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung [Bychkov & Rashba 1984, LaShell *et al.* 1996, Hoechst & Ast 2004] und die daraus resultierenden Möglichkeiten, die Spineigenschaften der Elektronen in der Elektronik zu nutzen [Datta & Das 1990], wurde dieses Interesse noch einmal verstärkt und es ergab sich für einige Jahre ein Fokus der Oberflächenphysik auf diesen Themenkomplex. Durch die Vorhersage und Verifikation der topologischen Isolatoren [Kane & Mele 2005*b*, Fu & Kane 2006, König *et al.* 2007] und deren neuartige Eigenschaften wurde dieser Fokus in den letzten Jahren deutlich in eine neue Richtung verschoben.

Topologische Isolatoren sind Halbleiter, deren charakteristische Bandlücke stark durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung beeinflusst wird. Dies führt zu der Ausbildung von zusätzlichen Zuständen an den Oberflächen oder Grenzflächen des Systems. Diese schließen die Bandlücke und lassen das Material an der Oberfläche leitend werden. Die Existenz der Zustände ist dabei von bestimmten Eigenschaften der Bandstruktur abhängig, sodass die Eigenschaften der Zustände nicht einfach durch Adsorbate verändert werden können und die Zustände damit als topologisch geschützt gelten. Zusätzlich machen die speziellen Spineigenschaften der Zustände diese für Anwendungen, z.B. in der Spintronik, interessant. Ein Großteil der Untersuchungen in der Literatur konzentrierte sich aufgrund ihrer einfachen Bandstruktur an der Fermienergie und ihrer frühen Entdeckung als topologische Isolatoren auf die Systeme  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Dabei konnten in zahlreichen Photoemissions-Messungen an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  neben dem topologischen Oberflächenzustand weitere Rashba-aufgespaltene Quantentrog-Zustände beobachtet werden. Diese resultieren aus einer Bandverbiegung der Volumenzustände an der Oberfläche.

Trotz der Vielzahl an wissenschaftlichen Arbeiten an topologischen Isolatoren ist die unbesetzte elektronische Bandstruktur dieser Systeme bisher weitgehend außer Acht gelassen worden. Das Hauptaugenmerk entsprechender Experimente in der Literatur lag in den meisten Fällen auf der Untersuchung der Dynamik der un-

besetzten elektronischen Zustände. Eine vollständige, spinaufgelöste Betrachtung der unbesetzten Bandstruktur der bekanntesten topologischen Isolatoren ist bisher jedoch nicht vorhanden. Auch die Auswirkungen der bereits bekannten Bandverbiegung an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  auf die unbesetzte elektronische Bandstruktur wurden bisher nicht weiter untersucht. Diese Arbeit konzentriert sich daher auf die Untersuchung der unbesetzten elektronischen Zustände von topologische Isolatoren mit Hilfe der spinaufgelösten Inversen Photoemission.

Die Arbeit gliedert sich dabei in fünf Kapitel. Zunächst sollen die theoretischen und experimentellen Grundaspekte der Arbeit erläutert werden. Hierzu erfolgt in Kapitel 2 ein grundlegender Überblick über das Konzept der Oberflächenzustände, die Auswirkungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung sowie die theoretischen Grundlagen der topologischen Isolatoren. Kapitel 3 fasst die experimentellen Grundlagen zusammen. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Beschreibung der inversen Photoemission, sowie der Bestimmung der Winkelauflösung des Experiments. Teile des Kapitels wurden bereits in [Zumbülte *et al.* 2015] veröffentlicht. Die anschließenden drei Kapitel fassen die experimentellen Ergebnisse und deren Analyse zusammen. Die betrachteten Systeme  $\text{Sb}(111)$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  werden jeweils in einem gesonderten Kapitel beschrieben. Dabei erfolgt in allen drei Fällen zunächst die Zusammenfassung der Ergebnisse relevanter Vorarbeiten in der Literatur, sowie die Beschreibung der Präparation und Charakterisierung des jeweiligen Systems. Anschließend erfolgt die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse und deren Analyse. Sowohl für  $\text{Sb}(111)$  als auch  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ergibt sich dabei eine unbesetzte Bandstruktur, welche hauptsächlich von Volumenzuständen bzw. Oberflächenresonanzen dominiert wird. Diese zeigen in beiden Fällen ein ähnliches Verhalten bezüglich der experimentellen Geometrie. Die Strukturen, welche in den IPE-Spektren an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  beobachtet werden, können dagegen analog zu besetzten Zuständen in ARPES-Messungen als Quantentrog-Zustände identifiziert werden. Die Identifikation erfolgt dabei anhand des Vergleichs mit DFT-Rechnungen, welche eine entsprechende Bandverbiegung simulieren. Ein zusätzlicher Vergleich von Ergebnissen an Volumenkristallen mit denen von 23 nm  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$  zeigt zudem, dass die generellen Beobachtungen in beiden Fällen dasselbe Ergebnis liefern. Aufgrund einer hohen Oberflächenrauigkeit durch die verwendete Präparationsmethode sind die Spektren von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$  jedoch deutlich verbreitert. Dennoch lassen sich auch für diese Proben die entsprechenden Quantentrogzustände identifizieren.

## 2. Auswirkungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf Oberflächenzustände

Soll die elektronische Struktur eines Festkörpers theoretisch beschrieben werden, so geschieht dies im Allgemeinen unter Annahme einer unendlich ausgedehnten, periodischen Gitterstruktur. Nach dem Bloch-Theorem lassen sich dann die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators als Blochzustände  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , charakterisiert durch die Quantenzahl  $n$  und den Wellenvektor  $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ , darstellen. Diese ergeben sich aus einer ebenen Welle  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  und der gitterperiodischen Blochfunktion  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.1)$$

Dabei sind im unendlichen Festkörper Wellenfunktionen mit komplexem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  aufgrund der Normierbarkeit der Wellenfunktionen nicht erlaubt. Es bilden sich damit im Energiespektrum Bereiche, in denen keine Wellenfunktionen mit reellem Wellenvektor existieren, die sogenannten Bandlücken.

Betrachtet man jedoch reale Festkörper, so ist die Periodizität des Gitters an Grenz- oder Oberflächen nicht mehr gegeben. Die Symmetrie des Systems wird somit gebrochen, welches zur Ausbildung zusätzlicher elektronischer Zustände führen kann. Diese „klassischen“ Oberflächenzustände, sowie deren spinabhängige Eigenschaften in Anwesenheit der Spin-Bahn-Wechselwirkung, werden in den folgenden beiden Abschnitten näher erläutert.

Zusätzlich können Halbleiter unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung weitere spezielle Oberflächenzustände ausbilden, welche als „topologische Oberflächenzustände“ (TSS<sup>1</sup>) bezeichnet werden. Diese werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels betrachtet.

---

<sup>1</sup>TSS = topological surface state

## 2.1. Oberflächenzustände

Wie bereits erwähnt, wird durch das Auftreten einer Grenzschicht die Symmetrie des betrachteten Systems gebrochen. Als einfachste Form einer Grenzschicht kann dabei die Oberfläche als Übergang des nunmehr halbunendlichen Festkörpers zum Vakuum betrachtet werden. Die Symmetrie des Kristalls bleibt dabei in zwei Raumrichtungen erhalten. Diese können weiterhin mit unendlich ausgedehnter Gitterperiodizität betrachtet werden. In der dritten Raumrichtung, im Folgenden stets als  $z$ -Richtung definiert, kommt es dagegen zur Unterbrechung der Periodizität. Die Wellenfunktion der zusätzlichen Zustände, die sich nun ausbilden können, ist dabei hauptsächlich an der Oberfläche lokalisiert und fällt in  $z$ -Richtung sowohl in den Kristall als auch ins Vakuum exponentiell ab. Aufgrund der Lokalisation an der Oberfläche werden diese Zustände im Allgemeinen als Oberflächenzustände bezeichnet. Durch die Begrenzung in  $z$ -Richtung zeigen die Zustände zudem keine Dispersion senkrecht zur Oberfläche  $E(\mathbf{k}_\perp)$ . Eine detaillierte Darstellung der theoretischen Beschreibung von Oberflächenzuständen und deren Eigenschaften findet sich beispielsweise bei [Davison & Steslicka 1992]. Allgemein unterscheidet man zwischen kristallinduzierten und bildladungsinduzierten Oberflächenzuständen, welche im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Tamm und Shockley konnten bereits in den 30er-Jahren durch zwei unterschiedliche Modelle die Existenz von Wellenfunktionen mit komplexem Wellenvektor an der Oberfläche vorhersagen [Tamm 1932, Shockley 1939]. Da diese nicht im Festkörper erlaubt sind, fallen die entstehenden neuen Wellenfunktionen exponentiell in  $z$ -Richtung ab. Tamm zeigte dabei anhand des Kronig-Penney-Modells, dass diese Zustände aufgrund der Variation des periodischen Potentials an der Oberfläche entstehen. Shockley beschrieb dagegen die Entstehung von zusätzlichen Zuständen aufgrund der steigenden Wechselwirkung zwischen  $s$ - und  $p$ -Zuständen mit sinkendem atomaren Abstand. Dabei kann es zum Kreuzen der entstehenden  $s$ - und  $p$ -artigen Bänder kommen. Durch diese sogenannte Bandinversion werden zwei der Bänder mit reellem Wellenvektor durch zwei Bänder mit komplexem Wellenvektor ersetzt. Beide Modelle konnten später durch Zak in einem Symmetrie-Kriterium zusammengeführt werden [Zak 1985]. In diesem ist die Existenz von Oberflächenzuständen lediglich durch die Symmetrie der Bänder bestimmt, die die umgebende Bandlücke definieren. Die Bandinversion im Shockley-Modell kann dabei als Symmetrieänderung dieser Bänder betrachtet werden.

Prominente Beispiele sind die Oberflächenzustände der (111)-Oberfläche von kubisch-flächenzentrierten Edelmetallen wie Au oder Cu. Diese werden auch heute noch als „Shockley-Zustände“ bezeichnet, obwohl die Unterscheidung zwischen

Tamm- und Shockley-Zuständen eher historischen Charakter hat. Aufgrund der Abhängigkeit der Existenzbedingung von der Kristallstruktur des Festkörpers werden die Zustände allgemein als „kristallinduziert“ bezeichnet. Die Zustände können dabei sowohl besetzt als auch unbesetzt sein.

Unabhängig von der Kristallstruktur kann auf polarisierbaren Oberflächen eine weitere Art von Zuständen beobachtet werden, die Bildladungszustände. Diese wurden zunächst von Echenique und Pendry vorhergesagt [Echenique & Pendry 1978] und später erfolgreich auf verschiedenen Metalloberflächen nachgewiesen [Dose *et al.* 1984, Straub & Himpsel 1984]. Ein Überblick der Thematik findet sich beispielsweise in [Fauster & Steinmann 1995, Weinelt 2002, Echenique *et al.* 2004]. Die Existenz des Bildladungszustands (IS) lässt sich dabei im Modell der Bildladung nachvollziehen.

Nähert man ein Elektron einer metallischen Oberfläche, so induziert dieses ein elektrisches Feld, welches dem einer entgegengesetzten Ladung im Metall entspricht. Damit erfährt das Elektron eine anziehende Kraft in Richtung des Kristalls. Der Potentialverlauf im Vakuum vor der Kristalloberfläche in  $z$ -Richtung kann damit für hinreichend große Abstände als Bildpotential beschrieben werden

$$V(z) = E_{\text{vak}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4z}. \quad (2.2)$$

$E_{\text{vak}}$  ist dabei die Vakuumenergie des Kristalls. Kann ein Elektron vor der Oberfläche nun aufgrund einer Volumenbandlücke nicht in den Kristall eindringen, so befindet es sich in einem Potentialtopf. Analog zum Wasserstoffproblem bildet sich damit eine Rydbergserie von Zuständen mit Energien

$$E_n = E_{\text{vak}} - \frac{1}{(n+a)^2} \cdot \frac{1}{16} \text{Ry}. \quad (2.3)$$

Hierbei ist  $n$  die Hauptquantenzahl und  $a$  der Quantendefekt. Letzterer variiert zwischen 0 und 1, abhängig von der energetischen Position des Zustands relativ zur Bandlücke. Wie in Gleichung 2.3 zu erkennen, ist die energetische Lage der Bildladungszustände an die Vakuumenergie gekoppelt, wodurch die Zustände stets unbesetzt sind. Zudem ist, im Vergleich zu den kristallinduzierten Oberflächenzuständen, das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser Zustände deutlich vor der Oberfläche lokalisiert. Der Einfluss des Kristalls auf die Eigenschaften der Bildladungszustände ist somit deutlich geringer.

## 2.2. Spin-Bahn-Wechselwirkung

Neben der Ausbildung von Oberflächenzuständen kann der Bruch der Symmetrie an der Oberfläche aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung zusätzlich einen Einfluss auf das Spinverhalten der Oberflächenzustände haben. Dies soll im vorliegenden Absatz näher erläutert werden.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung resultiert als relativistischer Korrekturterm der Schrödinger-Gleichung aus der Dirac-Gleichung. Dieser Korrekturterm kann in der folgenden Form geschrieben werden:

$$H_{SO} = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (2.4)$$

$\boldsymbol{\sigma}$  stellt dabei den Vektor der Pauli-Matrizen dar,  $V$  das Potential,  $m_e$  die Masse des Elektrons und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Betrachtet man statt des periodischen Potentials des Festkörpers  $V(\mathbf{r})$  ein kugelsymmetrisches Potential, so gilt  $\nabla V(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr}$ . Setzt man nun weiter den Spinoperator  $\mathbf{S} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}$  und den Bahndrehimpulsoperator  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  ein, so erhält man den Term der atomaren Spin-Bahn-Kopplung [Nagano *et al.* 2009]. Diese trägt zur Feinstruktur der atomaren Energieniveaus bei und kann damit unter anderem die Größe und die Eigenschaften von Bandlücken in Halbleitern beeinflussen.

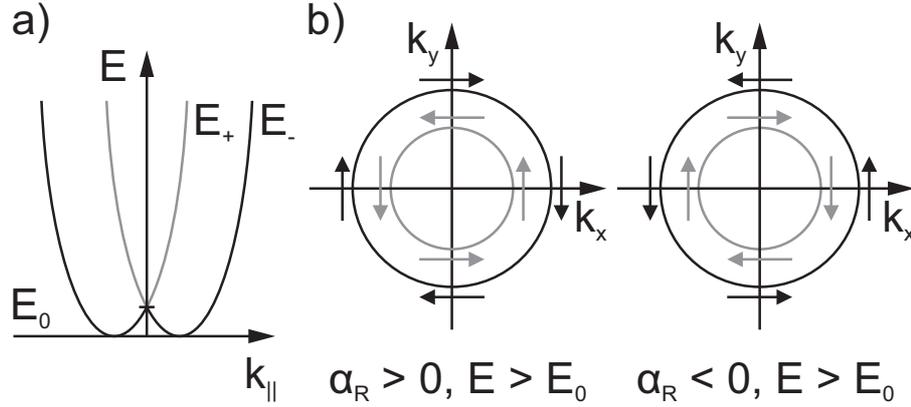
Will man nun die Auswirkungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung an der Oberfläche beschreiben, so betrachte man zunächst den Volumenkristall. Innerhalb eines nichtmagnetischen Kristalls gilt die Zeitumkehrsymmetrie, dabei sind Zustände mit entgegengesetztem  $\mathbf{k}$  und Spin entartet (Kramers-Entartung):

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow). \quad (2.5)$$

In inversionssymmetrischen Kristallen gilt zusätzlich:

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(\mathbf{k}, \downarrow). \quad (2.6)$$

Damit gilt in diesem Fall für sämtliche Volumenbänder die Spinentartung. An der Oberfläche ist jedoch die Inversionssymmetrie gebrochen. Es ergibt sich ein asymmetrisches Potential in  $z$ -Richtung und die Spinentartung kann somit durch den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgehoben werden. Durch die Verwendung dieses Ansatzes auf die Aufhebung der Spinentartung in Halbleiter-Heterostrukturen durch Rashba und Bychkov [Bychkov & Rashba 1984] erhielt diese Art von Spin-Aufspaltung den Namen „Rashba-Bychkov-Effekt“ oder „Rashba-Effekt“.



**Abbildung 2.1.:** a) Spin-Bahn-aufgespaltene Dispersion des Oberflächzustands. b) Die Fermifläche zeigt zwei konzentrische Kreise mit gegenläufiger helikaler Spinstruktur. Der Drehsinn wird dabei durch das Vorzeichen des Rashba-Parameters  $\alpha_R$  bestimmt.

Für einen Oberflächenzustand mit Dispersion quasi-freier Elektronen ergeben sich dann die Energie-Eigenwerte

$$E_{\pm}(\mathbf{k}_{\parallel}) = E_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m^*} \pm \alpha_R |\mathbf{k}_{\parallel}|. \quad (2.7)$$

Dabei wird  $\alpha_R$  als sogenannter Rashba-Parameter bezeichnet, welcher ein Maß für die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung darstellt,  $m^*$  ist die effektive Masse des Elektrons,  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und  $\mathbf{k}_{\parallel}$  der Wellenvektor in der  $xy$ -Ebene. Die parabelförmige Dispersion des Oberflächenzustandes wird damit in zwei Zustände aufgespalten, deren Aufspaltung linear in  $|\mathbf{k}_{\parallel}|$  ist. Anschaulich lassen sich zwei Parabeln erkennen, deren Scheitelpunkte symmetrisch zum Scheitelpunkt der nicht-aufgespaltenen Parabel verschoben sind. Der Spin der beiden Zustände liegt dabei in der Oberfläche und steht senkrecht auf  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . Betrachtet man einen Schnitt durch die Dispersion bei konstanter Energie (s. Abb. 2.1 b)), so ergeben sich in der  $k_x k_y$ -Ebene zwei konzentrische Kreise mit tangential verlaufendem Spin, wobei der Drehsinn der beiden Kreise untereinander gegenläufig ist. Die Richtung der Spinorientierung ist abhängig vom Vorzeichen des Rashba-Parameters  $\alpha_R$  [Bentmann *et al.* 2011].

Lediglich an den  $\mathbf{k}$ -Punkten für die

$$-\mathbf{k} = \mathbf{k} \pm \mathbf{G} \Leftrightarrow \mathbf{k} = \pm \frac{1}{2} \mathbf{G} \quad (2.8)$$

gilt, wobei  $\mathbf{G}$  ein reziproker Gittervektor ist, muss aufgrund der Zeitumkehr-Symmetrie weiterhin Spin-Entartung vorliegen. Diese Punkte werden in der Literatur auch als TRIM-Punkte<sup>2</sup> bezeichnet. Ein klassisches Beispiel dieser Art der Spin-

<sup>2</sup>TRIM = time reversal invariant momenta

Bahn-Aufspaltung ist der Rashba-aufgespaltene Shockley-Oberflächenzustand auf Au(111) [LaShell *et al.* 1996, Reinert 2003, Hoesch *et al.* 2004, Wissing *et al.* 2013].

### 2.3. Topologische Isolatoren

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, kann die atomare Spin-Bahn-Wechselwirkung über die resultierende Feinstruktur das Auftreten von Bandlücken und deren Eigenschaften beeinflussen. Topologische Isolatoren (TI) sind Halbleiter, deren charakteristische Bandlücke durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung beeinflusst wird. Aufgrund der Zeitumkehrsymmetrie des Systems treten zusätzlich an den Rändern des Materials elektronische Zustände auf, die diese Bandlücke schließen und das Material an seiner Oberfläche leitend werden lassen. Diese charakteristischen Zustände werden auch als „topologische Zustände“ bezeichnet. Einen Überblick über das Thema geben beispielsweise folgende Artikel [Qi & Zhang 2011, Hasan & Kane 2010, Hasan & Moore 2011, Ando 2013].

Das mathematische Konzept der Topologie untersucht die Eigenschaften von Strukturen, welche unter kontinuierlicher, stetiger Deformation erhalten bleiben. Diese Eigenschaften werden als topologische Eigenschaften bezeichnet. Wendet man das Konzept auf die Festkörperphysik an, so versteht man unter der Deformation des Systems die adiabatische Änderung des Hamilton-Operators, welcher das System beschreibt. Insbesondere kann bei dieser Transformation keine Bandlücke geschlossen oder geöffnet werden. Grundlegende theoretische Artikel lassen sich in großer Zahl finden [Fu *et al.* 2007, Fu & Kane 2007, Moore & Balents 2007, Moore 2009, Moore 2010]. Aufgrund der experimentellen Ausrichtung der Arbeit soll der Fokus dieser Einführung jedoch auf der Diskussion topologischer Isolatoren im Zusammenhang mit Symmetrien und Paritäten sein.

Zur Einführung topologischer Isolatoren werden diese häufig im Zusammenhang mit dem Quanten-Hall-Effekt und Quanten-Spin-Hall-Effekt diskutiert. Dies geschieht zum Einen aus historischen Gründen, da aus der Beobachtung dieser Effekte das theoretische Konzept der topologischen Invarianten und des topologischen Isolators entstand. Zum Anderen sind die zweidimensionalen Quanten-Spin-Hall-Systeme nichts anderes als zweidimensionale topologische Isolatoren, und das Auftreten der charakteristischen Randzustände ist durch den Vergleich mit dem Quanten-Hall-Effekt deutlich intuitiver.

Der Quanten-Hall-Effekt wurde 1980 von Klaus von Klitzing entdeckt [von Klitzing *et al.* 1980], welcher hierfür 1985 mit dem Nobelpreis geehrt wurde [von Klitzing

1986]. Er beobachtete eine stufenförmige Abhängigkeit des Hall-Widerstandes vom angelegten Magnetfeld in zweidimensionalen Halbleitersystemen bei tiefen Temperaturen und starken Magnetfeldern. Das grundsätzliche Verhalten wurde bereits 1975 von Ando durch die Betrachtung der Ausbildung von Landau-Niveaus, deren energetische Position mit der Stärke des Magnetfelds variiert, vorhergesagt [Ando *et al.* 1975]. Eine detaillierte Beschreibung ist jedoch nicht ohne die Berücksichtigung von lokalisierten Randzuständen möglich. Die Entstehung dieser Randzustände lässt sich bereits im klassischen Bild erklären. Im Inneren des Systems bewegen sich die Elektronen auf Zyklotronbahnen. Dies ist an den Rändern des Systems jedoch nicht in vollem Maße möglich und die Elektronen werden entsprechend an den Rändern gestreut. Aufgrund des anliegenden Magnetfelds werden die Elektronen bei der Reflexion jedoch nicht willkürlich gestreut, sondern durch die Lorentzkraft stets in dieselbe Richtung abgelenkt, welche durch das Magnetfeld definiert wird. An gegenüberliegenden Rändern bewegen sich die Elektronen somit in die entgegengesetzte Richtung und es entstehen umlaufende Randkanäle.

Quantenmechanisch wird anschaulich das „Verbiegen“ der Landau-Niveaus zu höheren Energien an den Rändern der Struktur aufgrund des veränderten Potentials betrachtet. Damit wird die Fermi-Energie von den hochgebogenen Niveaus geschnitten, sodass die Struktur an den Rändern Leitfähigkeit aufweist. Je nach Stärke des Magnetfeldes schneidet eine unterschiedliche Anzahl von Niveaus die Fermienergie und trägt damit zur Leitfähigkeit bei. Thouless, Nightingale, de Nijs und Kohmoto konnten zeigen, dass die Leitfähigkeit des Systems dabei über eine topologische Invariante charakterisiert werden kann, welche nach ihren Entdeckern auch als TKNN-Invariante bezeichnet wird [Thouless *et al.* 1982, Kohmoto 1985].

Der Quanten-Spin-Hall-Effekt kann als äquivalenter Effekt betrachtet werden, welcher jedoch ohne die Anwesenheit eines starken Magnetfeldes auskommt [Kane & Mele 2005b, Bernevig & Zhang 2006]. Stattdessen wirkt hier die Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die gleiche Weise, allerdings ist in diesem Fall die Zeitumkehrsymmetrie des Systems erhalten. Dies lässt sich anschaulich verstehen, wenn man die Tatsache berücksichtigt, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung auch als effektives Magnetfeld betrachtet werden kann, welches im Ruhesystem des Elektrons auf dessen spin-magnetisches Moment wirkt. Analog zum Quanten-Hall-Effekt bilden sich auch in diesem Fall lokalisierte Zustände an den Rändern des Systems aus. Diese sind jedoch im Gegensatz zu den vorherigen spinpolarisiert<sup>3</sup>. Auch das Auftreten dieser Randzustände lässt sich wiederum durch eine topologische Invariante  $\nu_0$

---

<sup>3</sup>Für entgegengesetzten Spin wirkt das effektive Magnetfeld der Spinbahnwechselwirkung in entgegengesetzte Richtung

charakterisieren [Kane & Mele 2005b]. Die Existenz des Quanten-Spin-Hall-Effekts wurde zunächst für Graphen vorhergesagt [Kane & Mele 2005a], der reale Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung stellte sich jedoch als deutlich zu klein für eine experimentelle Verifikation heraus [Min *et al.* 2006]. Bernevig, Hughes und Zhang sagten dagegen einen messbaren Effekt in HgTe/CdTe-Quantentrog-Strukturen vorher [Bernevig *et al.* 2006], welcher kurz darauf in der Arbeitsgruppe Molenkamp realisiert werden konnte [König *et al.* 2007].

Geht man nun von zwei Dimensionen des Quanten-Spin-Hall-Isolators über zu drei Dimensionen eines topologischen Isolators, so erhöht sich die Zahl der Invarianten auf 4 ( $\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$ ). Von denen wird jedoch lediglich  $\nu_0$  im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet, da der Wert dieser Invariante die Unterscheidung zwischen starken topologischen Isolatoren und trivialen Isolatoren erlaubt.  $\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$  können nur zwei Werte annehmen (0 oder 1) und werden daher als  $\mathbb{Z}_2$ -Invarianten bezeichnet [Fu *et al.* 2007, Fu & Kane 2006].  $\nu_0$  lässt sich dabei allein aus den Eigenschaften der besetzten Volumenbandstruktur berechnen. Betrachtet man ein inversionssymmetrisches System, wie in dieser Arbeit, so lässt sich  $\nu_0$  aus den Paritäten der Volumenbänder an den TRIM-Punkten  $\Lambda_i$  berechnen [Fu & Kane 2007, Teo *et al.* 2008]

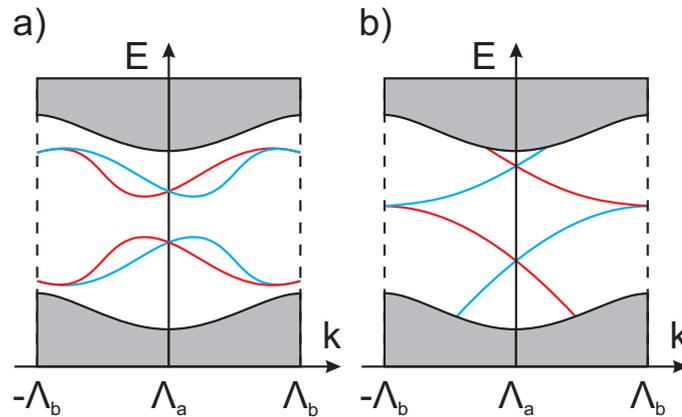
$$(-1)^{\nu_0} = \prod_{i=1}^M \delta(\Lambda_i). \quad (2.9)$$

Dabei sind die  $\delta(\Lambda_i)$  die Paritätsinvarianten an den  $M$  TRIM-Punkten, welche sich wie folgt berechnen lassen

$$\delta(\Lambda_i) = \prod_l \xi_{2l}(\Lambda_i) \quad (2.10)$$

mit  $\xi_{2l}(\Lambda_i) = \pm 1$  dem Paritäts-Eigenwert des  $2l$ -ten besetzten Bandes an  $\Lambda_i$ . Der Faktor 2 ergibt sich aus der Tatsache, dass aus der Kramersentartung an  $\Lambda_i$  folgt, dass die Bänder  $2l$  und  $2l+1$  den selben Paritäts-Eigenwert besitzen müssen. Somit wird jeder Eigenwert nur einmal in dem Produkt berücksichtigt. Für gewöhnliche Isolatoren ergibt sich ein Wert von  $\nu_0 = 0$ . Bei topologischen Isolatoren tritt jedoch aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung eine invertierte Bandlücke auf, ähnlich wie bei der Ausbildung von kristallinduzierten Oberflächenzuständen [Pershoguba & Yakovenko 2012]. Dabei tauschen ein oder mehrere Valenzbänder ihre energetischen Positionen mit Leitungsbändern, so dass die Eigenschaften der besetzten Bandstruktur verändert werden und sich  $\nu_0 = 1$  ergibt. Auch diese Bandinversion führt zur Ausbildung von Oberflächenzuständen, deren Eigenschaften sich jedoch von klassischen Oberflächenzuständen unterscheiden.

Betrachtet man das Verhalten von Oberflächenzuständen zwischen zwei TRIM-Punkten  $\Lambda_a$  und  $\Lambda_b$ , wie in Abb. 2.2 gezeigt, so ergeben sich für  $\nu_0 = 0$  und

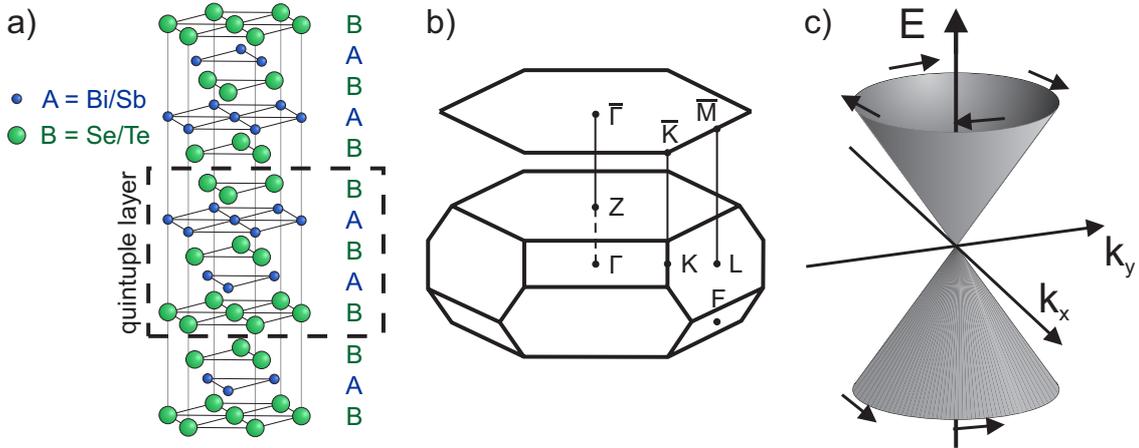


**Abbildung 2.2.:** Dispersion des Oberflächenzustands zwischen zwei TRIM-Punkten  $\Lambda_a$  und  $\Lambda_b$  für a) einen gewöhnlichen Isolator und b) einen topologischen Isolator. Während bei dem gewöhnlichen Isolator stets dieselben Kramers-Partner entartet sind, tauschen diese bei einem topologischen Isolator zwischen zwei TRIM-Punkten. Dies führt zur Schließung der Bandlücke und dem „topologischen“ Schutz des Oberflächenzustands. Nach [Ando 2013].

$\nu_0 = 1$  deutliche Unterschiede. In beiden Fällen muss an den TRIM-Punkten selbst Kramers-Entartung gelten. Während für triviale Isolatoren die Zustände an allen TRIM-Punkten mit demselben Partner entarten, werden diese für topologische Isolatoren zwischen den TRIM-Punkten getauscht. Damit muss der Oberflächenzustand in diesem Fall in Volumenbänder übergehen und die Bandlücke wird geschlossen. Auch eine adiabatische Änderung der Form und Größe dieser Bandlücke kann das Schließen der Bandlücke nicht umkehren und der Oberflächenzustand wird stets ausgebildet. Aufgrund dieser Tatsache wird der Zustand als „topologisch geschützt“ bezeichnet. Der Zustand ist zudem relativ unempfindlich gegenüber Störungen wie einer erhöhten Oberflächenrauheit oder Adsorbaten und Defekten an der Oberfläche, da der Ursprung des Zustandes lediglich in den Symmetrieeigenschaften der Volumenbandstruktur zu finden ist.

## Experimentelle Realisierung dreidimensionaler topologischer Isolatoren

Auch für dreidimensionale topologische Isolatoren (3D TI) wurden mögliche Realisierungen zunächst während der Entwicklung der zugehörigen Theorie vorhergesagt und anschließend experimentell gefunden. Der erste experimentell bestätigte 3D TI  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x > 0,07$ ) wurde 2007 vorhergesagt [Fu & Kane 2007] und bereits im folgenden Jahr experimentell realisiert [Hsieh *et al.* 2008]. Seine Bandstruktur weist an der Fermienergie eine komplizierte Kombination mehrerer Oberflächenzustände



**Abbildung 2.3.:** a) Rhomboedrische Kristallstruktur der topologischen Isolatoren  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . b) Zugehörige Brillouinzone in Kombination mit der entsprechenden Oberflächen-Brillouinzone. c) Schematische Skizze eines Dirac-Zustands mit der zugehörigen Spinstruktur. In der oberen Hälfte lässt sich ein konzentrischer Kreis mit Drehung des Spins im Uhrzeigersinn erkennen, in der unteren Hälfte dreht der Spin entsprechend gegenläufig.

auf, die in fünf Schnittpunkten mit der Fermienergie resultieren. Zudem handelt es sich hierbei um eine ungeordnete Legierung.

Basierend auf dieser Arbeit untersuchten gleich mehrere Gruppen Bi- und Sb-basierte Chalkogenide, sodass es zu einer fast zeitgleichen theoretischen und experimentellen Entdeckung des dreidimensionalen topologischen Isolators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  kam. Während Zhang die Existenz dieses TI in Kombination mit den zwei weiteren TIs  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  theoretisch vorhersagte [Zhang *et al.* 2009], lieferte Xia den experimentellen Nachweis [Xia *et al.* 2009]. Die Verifikation von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  als topologische Isolatoren folgte kurz darauf [Hsieh *et al.* 2009b, Hsieh *et al.* 2009a, Chen *et al.* 2009]. Der Oberflächenzustand auf  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wurde zudem kurz zuvor bereits gemessen, ohne jedoch diesen Zustand als topologischen Oberflächenzustand zu identifizieren [Noh *et al.* 2008]. Im Gegensatz zu  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  wachsen die Legierungen in einer geordneten Kristallstruktur und zeigen eine deutlich einfachere Bandstruktur innerhalb der Bandlücke. Die grundlegenden Eigenschaften, welche alle drei Systeme gemeinsam haben, werden im Folgenden kurz vorgestellt.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kristallisieren jeweils in einer rhomboedrischen Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $D_{3d}^5$  ( $R\bar{3}m$ ) [Lange 1939, Dönges 1951]. Eine schematische Darstellung der Kristallstruktur ist für  $\text{A}_2\text{B}_3$  in Abb. 2.3a gezeigt. Insgesamt lässt sich eine Stapelung von Fünferlagen (Quintupellagen, QL) erkennen, wobei jede einzelne Lage eine sechs-zählige Symmetrie aufweist. Betrachtet man

die Bindungen in der Kristallstruktur, so sind diese innerhalb der Quintupellagen stark, während die Wechselwirkung der Quintupellagen untereinander nur durch van-der-Waals-Wechselwirkung gegeben ist. Dies führt dazu, dass beim Spalten des Kristalls allgemein eine ganzzahlige Anzahl von QL abgespalten und somit stets dieselbe elementare Oberflächenterminierung erhalten wird. Die zugehörige Volumen-Brillouinzone und die Oberflächen-Brillouinzone der im Allgemeinen betrachteten (0001)-Oberfläche sind in Abb. 2.3b) gezeigt. Die Volumen-Brillouinzone kann dabei zur Veranschaulichung als gestauchte Brillouinzone eines kubisch-flächenzentrierten (fcc) Kristalls betrachtet werden.

Die Bandstruktur zeigt für alle drei Systeme eine Bandlücke von etwa 150 - 300 meV, in welcher ein einzelner Oberflächenzustand beobachtet werden kann. Eine schematische Skizze der Dispersion des Oberflächenzustands inklusive der Spinstruktur ist in Abb. 2.3c) gezeigt. Dieser besteht aus zwei um  $\bar{\Gamma}$  symmetrischen spinpolarisierten Ästen, welche für große Bereiche der Bandlücke eine annähernd lineare Dispersion zeigen und sich an  $\bar{\Gamma}$  schneiden. Analog zum Dirac-Kegel auf Graphen [Castro Neto *et al.* 2009] wird dieser Zustand aufgrund der linearen Dispersion auch als Dirac-Zustand<sup>4</sup> bezeichnet (Dirac-Cone, DC) und der Schnittpunkt der beiden Äste als Dirac-Punkt. Aufgrund der Tatsache, dass analog zum Rashba-Effekt auch hier der Spin in der Oberfläche und senkrecht zu  $\mathbf{k}_{\parallel}$  liegen muss, ergibt sich eine helikale Spinstruktur, deren Drehsinn für alle drei Systeme gleich ist. Betrachtet man den Teil des Dirac-Kegels oberhalb des Schnittpunkts, so dreht sich der Spin jeweils im Uhrzeigersinn, wenn man auf die Oberfläche des Kristalls schaut. Bei ersten experimentellen Untersuchungen der Systeme stellte sich heraus, dass alle drei Systeme intrinsisch dotiert sind, wodurch der Dirac-Punkt sich im Allgemeinen nicht wie erwartet an der Fermienergie befindet.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ist dabei intrinsisch p-dotiert, während die anderen beiden Systeme n-dotiert sind.

Durch die einfache Oberflächenbandstruktur und die zudem großen Bandlücken gelten diese topologischen Isolatoren heutzutage als „Prototypen“ eines topologischen Isolators, da an diesen Systemen Einflüsse auf den topologischen Zustand sehr leicht beobachtet werden können. Die vorliegende Arbeit untersucht zwei dieser drei Prototypen. Ausgewählt wurden das System  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , welches die maximale Bandlücke aufweist, sowie das intrinsisch p-dotierte System  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , da mit der im folgenden Kapitel vorgestellten Methode die unbesetzte Bandstruktur betrachtet wird.

---

<sup>4</sup>Insbesondere  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zeigt jedoch im unteren Teil der Dispersion deutliche Abweichungen von der linearen Dispersion.



## 3. Experimentelle Methoden

Für eine möglichst umfassende Untersuchung der unbesetzten elektronischen Bandstruktur eines topologischen Isolators wird eine Messmethode benötigt, die sowohl Spinauflösung als auch Oberflächensensitivität aufweist, um mögliche spinpolarisierte Oberflächenzustände zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit steht hierfür die spin- und winkelaufgelöste Inverse Photoemission zur Verfügung. Das zugrundeliegende Prinzip soll im folgenden Abschnitt näher erläutert werden. Zudem wird der verwendete Aufbau vorgestellt, um Möglichkeiten und Grenzen dieses Aufbaus sowie die experimentellen Geometrien näher darzustellen. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die verwendete Elektronenquelle hinsichtlich ihrer Strahldivergenz detailliert analysiert. Diese spielt für die Bestimmung der  $\mathbf{k}$ -Auflösung eine bedeutende Rolle.

### 3.1. Inverse Photoemission

Als Methode zur Bestimmung der unbesetzten elektronischen Struktur eines Festkörpers eignet sich neben STS<sup>1</sup> und 2PPE<sup>2</sup> die Inverse Photoemission (IPE).

Die STS stellt eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie (STM) dar, bei welcher an einer festen Probenposition durch eine zusätzliche Wechselspannung an der Spitze  $dI/dU$ -Kurven aufgenommen werden. Bei bekannter Zustandsdichte der Spitze, welche zudem möglichst konstant sein sollte, ist so eine lokale Bestimmung der energieabhängigen Zustandsdichte im Bereich weniger eV um die Fermienergie möglich. Damit lassen sich sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände bestimmen. Das Experiment besitzt dabei keine direkte  $\mathbf{k}$ -Auflösung. Durch die Aufnahme sogenannter  $dI/dU$ -Karten und deren Fouriertransformation können jedoch Streuvektoren bestimmt werden, welche weitere Informationen über die Bandstruktur liefern.

Die 2PPE ermöglicht dagegen eine spin- und winkelaufgelöste Bestimmung der unbesetzten Bandstruktur. Durch die Verwendung von zwei Photonenpulsen werden Elektronen über einen unbesetzten Zwischenzustand durch den Photoeffekt von

---

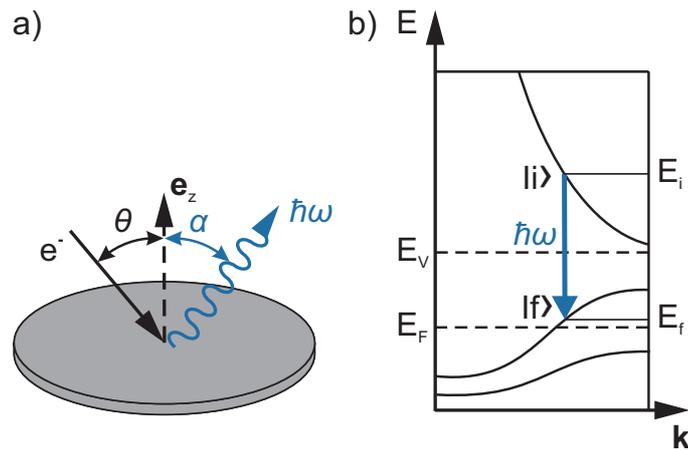
<sup>1</sup>STS = Scanning Tunneling Spectroscopy

<sup>2</sup>2PPE = Zwei-Photonen-PhotoEmission

### 3. Experimentelle Methoden

der Probe emittiert und anschließend spin-, winkel und energieabhängig detektiert. Durch den zeitlichen Versatz der Pulse kann zudem eine Zeitauflösung des Experiments erreicht werden. Da die Energie der Photonen jeweils kleiner als die Austrittsarbeit der Probe sein müssen, um eine direkte Photoemission zu vermeiden, ist (vgl. Formel 3.1) der erreichbare  $k_{\parallel}$ -Bereich allerdings stark eingeschränkt.

Um ein möglichst vollständiges Bild der unbesetzten Bandstruktur über einen großen Bereich der Oberflächenbrillouinzone zu erhalten, ist daher die inverse Photoemission die geeignete Bestimmungsmethode. Diese kann als Weiterentwicklung der Bremsstrahlungsspektroskopie betrachtet werden und unterscheidet sich von dieser durch die Verwendung niederenergetischer Elektronen ( $\approx 5 - 50$  eV) [Dose 1977, Pendry 1980]. Durch die aus diesen Energien resultierende geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen zeichnet die Methode eine hohe Oberflächensensitivität aus. Eine detaillierte Beschreibung findet sich unter anderem in den folgenden Übersichtsartikeln [Dose 1985, Smith 1988, Himpsel 1990, Donath 1994].



**Abbildung 3.1.:** a) Schematische Darstellung der IPE-Methode. b) Darstellung des IPE-Prozesses im reduzierten Zonenschema.

Der zugrundeliegende Prozess der Methode ist in Abb. 3.1 dargestellt. Ein Elektron mit definierter kinetischer Energie  $E_{\text{kin}}$  trifft auf die zu untersuchende Probe und koppelt hier an einen unbesetzten Anfangszustand  $|i\rangle$ . Unter Aussendung eines Photons der Energie  $\hbar\omega$  geht es anschließend über in einen ebenfalls unbesetzten Endzustand  $|f\rangle$  mit niedrigerer Energie. Die emittierten Photonen werden im Experiment detektiert. In der vorliegenden Arbeit geschieht dies für feste Photonenenergie (Isochromatenmodus). Wird dabei die Photonenausbeute (Intensität) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen gemessen, so kann ein IPE-Übergang als lokales Maximum an der Position  $E_f$  in der Intensitätsverteilung festgestellt werden.

Die Impulskomponente des Elektrons parallel zur Oberfläche  $k_{\parallel}$  bleibt während des IPE-Übergangs und beim Übergang vom Vakuum in den Kristall erhalten und ist über den Einfallswinkel  $\theta$  des Elektrons festgelegt

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E_{\text{kin}}} \sin \theta. \quad (3.1)$$

Die kinetische Energie ist durch die Energieerhaltung direkt mit der Endzustandsenergie verknüpft

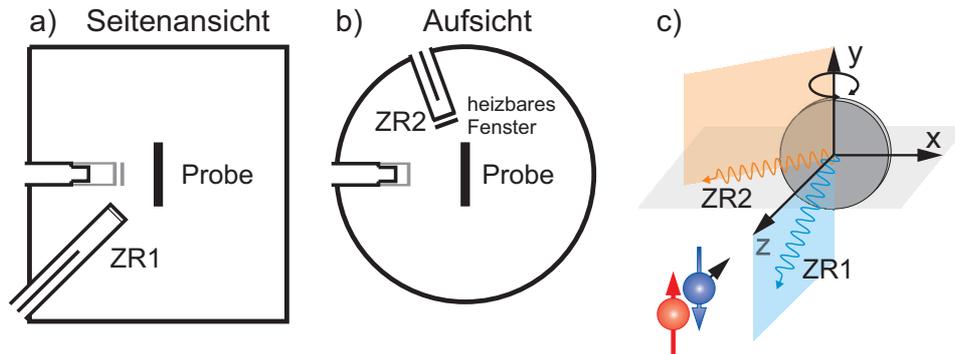
$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega + E_f - \Phi. \quad (3.2)$$

Durch Bestimmung der Position des lokalen Maximums im Spektrum und Kenntnis der Photonenenergie sowie der Austrittsarbeit der Probe  $\Phi$  lässt sich somit  $k_{\parallel}$  bestimmen. Wird nun eine Serie von Spektren für variierenden Einfallswinkel gemessen, so werden Aussagen über die Dispersion  $E(k_{\parallel})$  der beobachteten Zustände erhalten.

Soll neben der Dispersion des Zustands auch sein Spincharakter bestimmt werden, so sind spinaufgelöste Messungen notwendig. Dies wird in der IPE durch die Verwendung eines spinpolarisierten Elektronenstrahls realisiert, welcher durch Verwendung einer GaAs-Photokathode erzeugt wird. Ein Überblick findet sich beispielsweise bei [Donath 1994]. In den Messungen werden dann für einen Winkel jeweils zwei Spektren mit entgegengesetzten Spinorientierungen gemessen. Die theoretisch erreichbare Polarisation des Elektronenstrahls einer GaAs-Photokathode beträgt  $P = 50\%$ . Diese ist in der Realität durch Depolarisationseffekte im Kristall weiter verringert<sup>3</sup>. Aufgrund der nicht vollständigen Polarisation müssen die Daten entsprechend „hochgerechnet“ werden. Ist die Polarisation der Elektronen  $P_{el}$  bekannt, so ergeben sich die Intensitäten  $I_{\uparrow,\downarrow}$  für 100 % Spinpolarisation aus den gemessenen Intensitäten  $i_{\uparrow,\downarrow}$  über folgende Rechnung:

$$I_{\uparrow,\downarrow} = \frac{i_{\uparrow} + i_{\downarrow}}{2} \cdot \left( 1 \pm \frac{i_{\uparrow} - i_{\downarrow}}{i_{\uparrow} + i_{\downarrow}} \cdot \frac{1}{P_{el} \cdot \cos \phi} \right) \quad (3.3)$$

$\phi$  bezeichnet dabei den Winkel zwischen der Spinquantisierungsachse der einfallenden Elektronen und der betrachteten Quantisierungsachse der Probe, welche je nach zu untersuchendem System beispielsweise der Magnetisierungsrichtung der Probe oder der  $\mathbf{k}$ -abhängigen Polarisationsrichtung der Zustände entspricht. Der Winkel  $\phi$  hängt dabei insbesondere von der gewählten Geometrie des Experiments ab, wie im Folgenden beschrieben wird.



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der experimentellen Geometrie (nicht maßstabsgerecht): a) Seitenansicht des IPE-Aufbaus: Zählrohr 1 (ZR1) befindet sich unter einem Winkel von  $45^\circ$  zur Messebene, definiert durch die Probennormale und die Einfallsrichtung der Elektronen, während Zählrohr 2 (ZR2, graue Kontur) in der Ebene liegt. b) Aufsicht des Aufbaus: ZR2 zeigt unter einem Winkel von  $70^\circ$  zum Elektroneneinfall auf die Probe und kann zudem mit einem heizbaren Zählrohrfenster ausgestattet werden. ZR1 ist in dieser Projektion dagegen parallel zum Elektroneneinfall orientiert. c) Gesamtgeometrie inklusive der Spinorientierung der einfallenden Elektronen.

## 3.2. Experimenteller Aufbau und weitere Methoden

Die verwendete Apparatur besteht grundsätzlich aus zwei Ultrahochvakuum-Kammern, welche über ein Flachschieber-Ventil miteinander verbunden sind. Eine der beiden Kammern enthält die Elektronenquelle, deren grundlegende Eigenschaften bereits in der Literatur beschrieben sind [Kolac *et al.* 1988]. Die Zweite beinhaltet den weiteren IPE-Aufbau und ermöglicht die Präparation der untersuchten Proben.

Zur Erzeugung spinpolarisierter Elektronen wird eine GaAs-Photokathode verwendet, welche mit zirkular polarisiertem Laserlicht geeigneter Wellenlänge bestrahlt wird [Pierce *et al.* 1975, Pierce & Meier 1976, Pierce *et al.* 1980]. Die Quantisierungsachse des Spins der emittierten Elektronen ist dabei parallel zum Normalenvektor der Lichtpolarisation und damit zur Richtung des Lichteinfalls, sodass die Elektronen beim Austritt aus dem Kristall zunächst longitudinal polarisiert sind. Durch Verwendung eines Kugel- oder Toroid-Kondensators werden die Elektronen dann mittels eines elektrischen Feldes unter Erhaltung der Spinrichtung um  $90^\circ$  abgelenkt, wodurch der Elektronenstrahl anschließend transversal polarisiert ist. Die weitere Transferoptik erzeugt anschließend einen parallelen Strahl, der auf die Probe geleitet wird. Die Quantisierungsachse des Spins der Elektronen in der Messung ist somit von der geometrischen Anordnung von Laser und Kondensator zur Mess-

<sup>3</sup>In dieser Arbeit wird ein Elektronenstrahl mit einer Polarisation von  $P=33\%$  verwendet

ebene des IPE-Aufbaus abhängig und damit im Prinzip frei wählbar. Seit kurzem existiert eine erste spinpolarisierte Elektronenquelle, welche ein auf mehrere Quantisierungsachsen des Spins sensitives Experiment ermöglicht [Stolwijk *et al.* 2014]. Im vorliegenden Aufbau ist die Messung jedoch aus technischen Gründen auf eine Quantisierungsachse limitiert. Da dieser Aufbau hauptsächlich verwendet wird, um Phänomene mit starkem Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung wie Rashba-Zustände oder topologische Isolatoren zu untersuchen, wurde die geometrische Anordnung so gewählt, dass der Spin der Elektronen senkrecht zur Messebene steht, welche durch den Normalenvektor der Proben-Oberfläche und die Einfallrichtung der Elektronen definiert wird. Der Spin der Elektronen,  $\mathbf{k}_{\parallel}$  (in  $x$ -Richtung) und die Oberflächennormale der Probe ( $z$ -Richtung) bilden dabei ein Rechtssystem (siehe Abb. 3.2c)). Der Aufbau ist damit auf die klassische Rashba-Spinrichtung sensitiv. Die Definition der Spinrichtung in den Messungen erfolgt relativ zur  $k_y$ -Richtung und wird mit „spin-up“ (in positiver  $k_y$ -Richtung, im Folgenden stets rot markiert) und „spin-down“ (in negativer  $k_y$ -Richtung, im Folgenden stets blau markiert) bezeichnet.

Der weitere IPE-Aufbau besteht aus einem Manipulator, auf dem sich die zu untersuchende Probe befindet, sowie zwei Geiger-Müller-Zählrohren zur Detektion der Photonen. Der Manipulator ist dabei in allen drei Raumrichtungen beweglich, sowie zur Variation des Elektroneneinfallswinkel rotierbar um die Achse senkrecht zur Messebene. An ihm ist zusätzlich ein Faraday-Becher angebracht, welcher eine räumliche Charakterisierung des Elektronenstrahls erlaubt (siehe Kapitel 3.3). Die beiden Zählrohre werden als energieselektive Bandpassdetektoren verwendet und sind für diesen Zweck mit einer Zählgas Mischung aus Aceton und Argon gefüllt, sowie mit einem  $\text{CaF}_2$ -Fenster versehen. Damit ergibt sich bei Raumtemperatur eine mittlere detektierte Photonenenergie von  $\hbar\omega = 9,9$  eV [Funnemann & Merz 1986]. Eines der beiden Zählrohre kann, zur Verbesserung der Energieauflösung<sup>4</sup> [Dose *et al.* 1986, Budke *et al.* 2007b], zudem mit einem heizbaren  $\text{CaF}_2$ -Fenster versehen werden, welches hierfür auf einem schwenkbaren Halter befestigt ist.

Die beiden Zählrohre sind dabei unter verschiedenen geometrischen Anordnungen relativ zur Messebene angebracht (zur Erläuterung siehe Abb. 3.2). Das im Folgenden als Zählrohr 1 (ZR1) bezeichnete Zählrohr ist unter einem Winkel von  $45^\circ$  unterhalb der Elektronenoptik angebracht und liegt in der Ebene senkrecht zur Messebene. Es ermöglicht so eine symmetrische Messung für positive und negative Einfallswinkel der Elektronen. Das zweite Zählrohr (ZR2) befindet sich in der

---

<sup>4</sup>Zusätzlich ergibt sich eine Verschiebung der Detektionsenergie zu niedrigeren Energien, im Falle der verwendeten Temperatur von  $\hbar\omega = 9,8$  eV

Messebene unter einem Winkel von  $70^\circ$  zum Elektroneneinfall und ist damit auf Messungen für positive oder kleine negative Winkel limitiert. Dieses Zählrohr kann zudem mit dem heizbaren Fenster ausgestattet werden. Sofern nichts anderes angegeben ist, wurde dieses in den vorgestellten Messungen verwendet.

Eine weitere Ebene der gleichen Vakuum-Kammer ermöglicht die Präparation der Proben durch Sputter-Heiz-Zyklen und beinhaltet weiterhin Aufbauten für Charakterisierungsmethoden der Probenoberfläche, LEED<sup>5</sup> und AES<sup>6</sup>. Zudem befindet sich an der Kammer ein Schleusensystem, welches einen Austausch der Proben und eine Lagerung der Proben im Vakuum ermöglicht. Im Falle von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  wurde es zudem zur Präparation der Proben durch Spalten mit Hilfe eines Klebestreifens benutzt (s. Kap. 6.2).

Neben den Messungen am oben beschriebenen Aufbau konnten zusätzlich für einige Systeme Messungen mit winkelaufgelöster Photoemission (ARPES) an der Beamline I des Hiroshima Synchrotron Radiation Center (HiSOR) durchgeführt werden. Der genutzte Aufbau erlaubte in einer separaten Präparationskammer ebenfalls eine Präparation der Proben durch Sputter-Heiz-Zyklen, sowie eine Überprüfung der Oberflächenqualität mittels LEED und AES. Der Photoemissionsaufbau nutzte Photonen mit Energien zwischen 20 und 50 eV. Zur Detektion der emittierten Elektronen stand ein hemisphärischer Energieanalysator mit anschließendem Display-Detektor zur Verfügung. Der Analysator befand sich unter einem Winkel von  $50^\circ$  zum Photoneneinfall. Die Energieauflösung des Experiments variierte für die verfügbaren Photonenenergien im Bereich  $\Delta E \approx 10 - 30$  meV. Die Polarisation des einfallenden Lichtes war stets p-polarisiert.

### 3.3. Bestimmung der Winkelauflösung<sup>7</sup>

Zur Beurteilung der gemessenen IPE-Ergebnisse muss sowohl die Energieauflösung als auch die  $k_{\parallel}$ -Auflösung des Experiments bekannt sein. Die Energieauflösung ergibt sich dabei aus der Kombination der Energieverteilung der Elektronen und dem Bandpass der verwendeten Zählrohre. Sie wurde unter anderem im Rahmen der Masterarbeit von Christian Langenkämper [Langenkämper 2012] zu  $\Delta E(\text{ZR1}) = 450 \pm 50$  meV und  $\Delta E(\text{ZR2} + \text{geheiztes Fenster}) = 350 \pm 50$  meV

---

<sup>5</sup>LEED = Low Energy Electron Diffraction,

<sup>6</sup>AES = Auger Electron Spectroscopy

<sup>7</sup>Die in diesem Abschnitt verwendeten Abbildungen und Ergebnisse wurden bereits in [Zumbülte *et al.* 2015] veröffentlicht. Reprinted with permission from [Zumbülte *et al.* 2015]. Copyright [2015], AIP Publishing LLC.

bestimmt.

Die  $k_{\parallel}$ -Auflösung des IPE-Experiments ist über Gleichung 3.1 direkt von der Divergenz  $\Delta\theta$  des anregenden Elektronenstrahls abhängig. Zur Bestimmung dieser Strahldivergenz aus IPE-Messungen wurde im Rahmen der eigenen Diplomarbeit [Zumbülte 2009] ein Verfahren zur entsprechenden Auswertung entwickelt. Dieses wurde im Rahmen der Promotion zur Charakterisierung der verwendeten Apparatur genutzt und zudem auf die Verwendung spinaufgelöster Messungen an Au(111) ausgeweitet. Dies soll im Folgenden dargestellt werden. Dabei wird zunächst auf die Problematik der üblicherweise verwendeten Methode der Bestimmung der Strahldivergenz mittels eines Faraday-Bechers eingegangen. Anschließend wird die hier verwendete Methode dargestellt und angewendet.

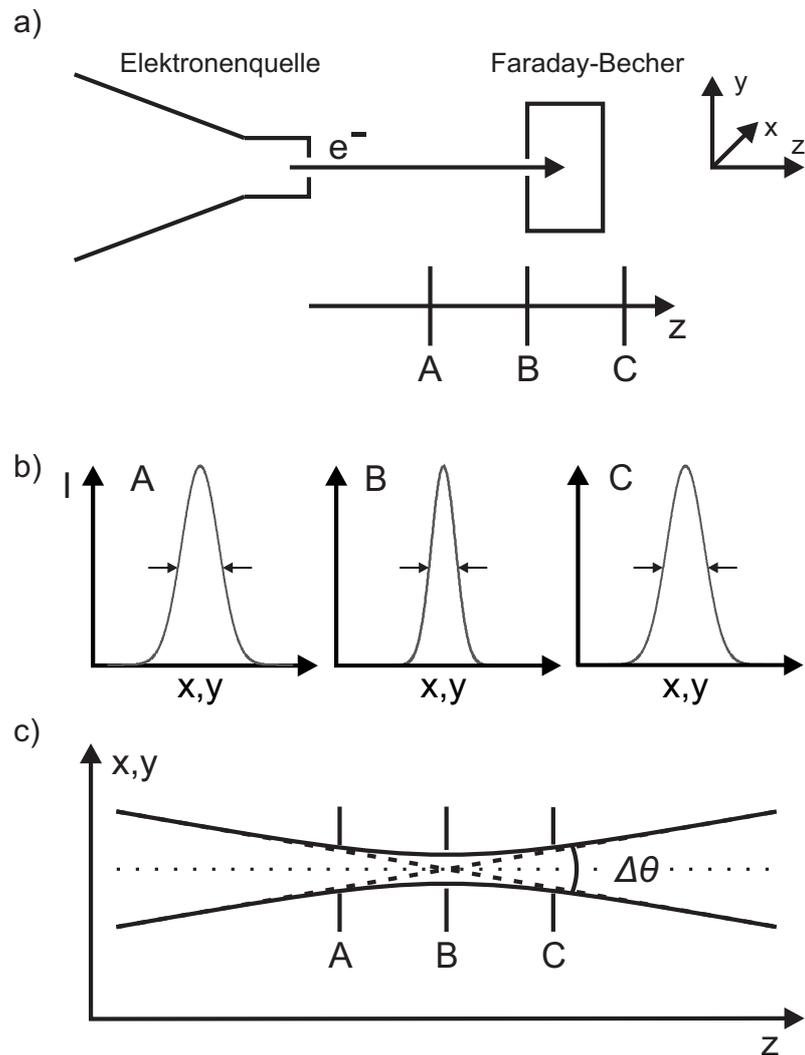
#### **Bestimmung der Divergenz aus Strahlprofilen**

Die Bestimmung der Strahldivergenz  $\Delta\theta$  erfolgt in vielen Fällen durch Messung der räumlichen Verteilung des Elektronenstroms mit Hilfe eines Faraday-Bechers, wie in Abb. 3.3a) gezeigt. Durch die Messung von Strahlprofilen für verschiedene Abstände von der Austrittsöffnung der Elektronenoptik (Abb. 3.3b)), lässt sich aus der Änderung der Breite des Elektronenstrahls mit steigendem Abstand die Divergenz abschätzen. Die Methode kann jedoch zu Fehlinterpretationen führen, wie in Abb. 3.3c) verdeutlicht wird.

Eine Möglichkeit, einen parallelen Elektronenstrahl zu justieren, besteht in der Maximierung des Elektronenstroms in möglichst großem Abstand zur Austrittsöffnung der Elektronenoptik. Dabei kann es jedoch zur Fokussierung des Elektronenstrahls kommen. Werden nun die Strahlprofile im Bereich der Strahltaile gemessen, so ist die erhaltene Strahldivergenz stark von der Wahl der Messpositionen abhängig. So ergibt sich aus der Kombination der Messpositionen A und B korrekt die Fokussierung des Elektronenstrahl, die tatsächliche Divergenz  $\Delta\theta$  wird jedoch unterschätzt. Die Kombination A und C lässt insbesondere auf einen perfekt parallelen Strahl schließen. Die korrekten Informationen erhält man somit aus Strahlprofilen nur bei Messung über einen möglichst großen Bereich von  $z$  und in mehreren Abständen  $z$ .

#### **Bestimmung der Divergenz aus IPE-Messungen**

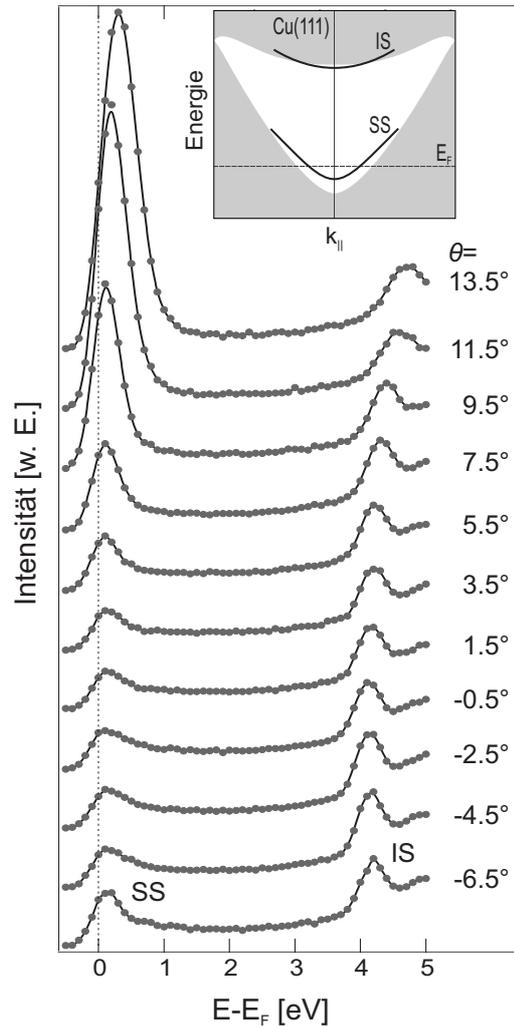
IPE-Messungen wurden bereits mehrfach in der Literatur zur Abschätzung der Strahldivergenz bzw. Winkelauflösung des Experiments verwendet [Royer & Smith 1988, Crapper *et al.* 1990, Budke *et al.* 2007a]. Allgemein wird dabei die Dispersion des kristallinduzierten Oberflächenzustands auf Cu(111) ausgenutzt. Dieser ist am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt besetzt und schneidet die Fermienergie bei  $k_{\parallel,F} = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$



**Abbildung 3.3.:** a) Schematische Darstellung einer Messung der Strahldivergenz mit Hilfe eines Faraday-Bechers. Aus der Messung des Elektronenstroms durch eine schmale Öffnung im Faraday-Becher als Funktion der Position  $x, y$  werden Strahlprofile an verschiedenen Positionen A, B und C für steigenden Abstand  $z$  aufgenommen. b) Schematische Strahlprofile an den Messpositionen A, B und C. c) Mögliche Form der Strahltaille. In Abhängigkeit von den gewählten Messpositionen kann es zu widersprüchlichen Annahmen über die Strahldivergenz kommen.

[Kevan 1983, Reinert *et al.* 2001]. Dies entspricht für die hier verwendete Photonenenergie einem Einfallswinkel von  $\theta_F = 10,5^\circ$ . Damit wird für kleine Elektreneinfallswinkel lediglich ein geringer Beitrag des Zustands zum IPE-Spektrum erwartet, welcher mit steigendem Winkel zunimmt.

Zur Bestimmung der vorliegenden Strahldivergenz wurde eine Serie von IPE-Spektren auf Cu(111) gemessen. Die Spektren für Einfallswinkel zwischen  $-6,5^\circ$  und  $13,5^\circ$



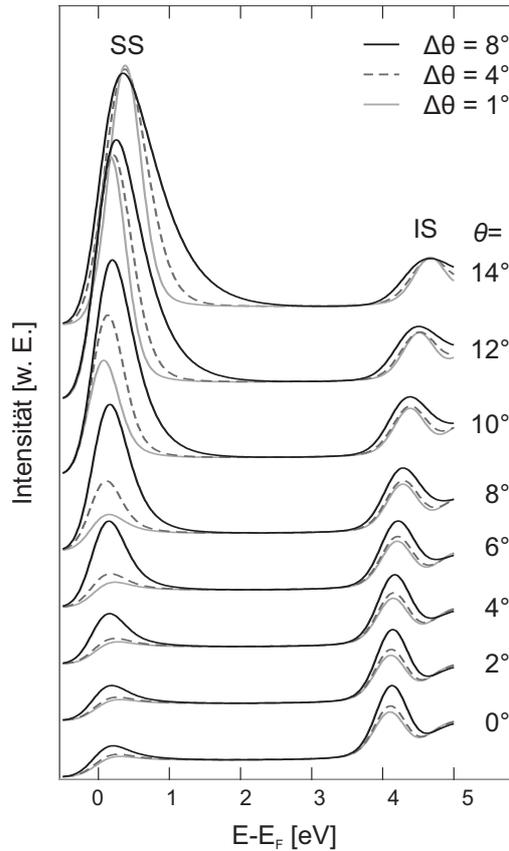
**Abbildung 3.4.:** Winkelaufgelöste IPE-Spektren, gemessen an Cu(111). Nahe der Fermienergie ist mit steigender Intensität für steigenden Winkel der kristallinduzierte Oberflächenzustand (SS) zu erkennen. Zwischen 4 und 5 eV oberhalb  $E_F$  trägt der Bildladungszustand (IS) zu den Spektren bei. Kleine Abbildung: schematische, oberflächenprojizierte Bandstruktur von Cu(111).

sind in  $2^\circ$ -Schritten in Abb. 3.4 dargestellt. Zur Vermeidung von Einflüssen durch die Abstrahlcharakteristik des Zustands [Eberhardt & Himpsel 1980, Desinger *et al.* 1984, Donath *et al.* 1986] wurden lediglich die Spektren analysiert, welche mit dem symmetrischen Zählrohr ZR1 gemessen wurden.

Die Spektren zeigen dabei prinzipiell das erwartete Verhalten. Insgesamt sind zwei Strukturen im Spektrum zu erkennen. Die Struktur an der Fermienergie wird als der erwähnte kristallinduzierte Oberflächenzustand (SS) identifiziert. Dieser zeigt das oben beschriebene Verhalten. Für Einfallswinkel  $\theta \leq 5,5^\circ$  wird eine geringe

### 3. Experimentelle Methoden

Intensität an der Fermikante beobachtet. In diesem Bereich ist der Zustand besetzt und trägt daher nur im Rahmen seiner Lebensdauer verbreiterung und der Winkelauflösung zum Spektrum bei. Für Winkel um  $\theta_F \approx 10,5^\circ$  steigt die Intensität dagegen stark an. Die zweite Struktur bei höheren Energien wird als Bildladungszustand (IS) identifiziert, welcher für dieses System ebenfalls erwartet wird. Eine Skizze der oberflächenprojizierten Bandstruktur ist in Abb. 3.4 eingebettet.

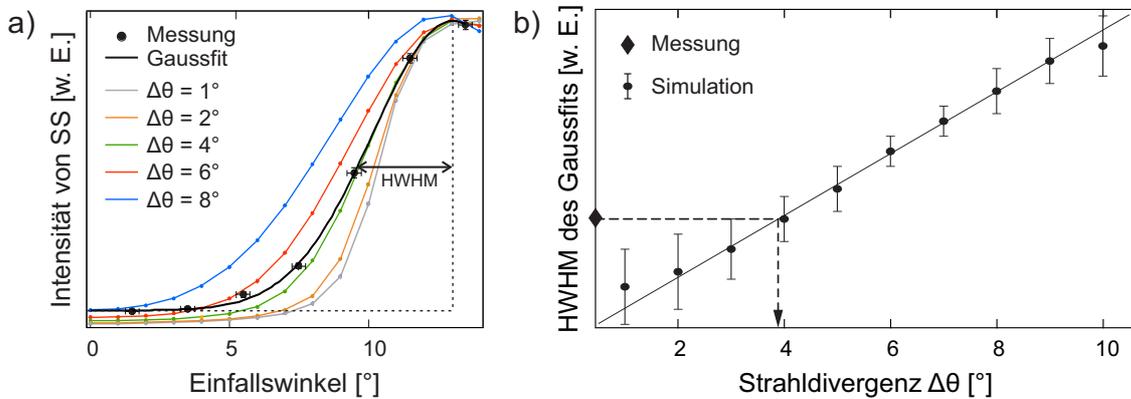


**Abbildung 3.5.:** Simulierte IPE-Winkelserien für verschiedene Divergenzen. Das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis von SS und IS wurde aus dem gemessenen Spektrum für  $\theta = 14^\circ$  übernommen. Der Einfluss der Strahldivergenz lässt sich am deutlichsten im unterschiedlich starken Anstieg der SS-Intensität für steigende Winkel erkennen.

Für eine detaillierte Analyse des Einflusses der Winkelauflösung wurden Spektrenserien für verschiedene Strahldivergenzen simuliert (s. Abb. 3.5). Der generelle Aufbau dieser Simulationen wurde bereits in der Diplomarbeit entwickelt [Zumbülte 2009]. Detaillierte Angaben zu der vorliegenden Simulation finden sich in [Zumbülte *et al.* 2015]. Das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis der beiden beobachteten Zustände wurde dabei für  $\theta = 14^\circ$  an das gemessene Spektrum angepasst,

um in der weiteren Analyse äußere Einflüsse wie die experimentelle Geometrie im Vergleich auszuschließen. Zusätzlich wurde die Energieauflösung des vorliegenden Experiments in der Simulation berücksichtigt.  $\Delta\theta$  ist analog zur Energieauflösung als Halbwertsbreite (FWHM, Full Width at Half Maximum) einer gaussförmigen Verteilung der Einfallswinkel definiert.

Vergleicht man die Serien für verschiedene Strahldivergenzen, so werden deutliche Einflüsse der unterschiedlichen Divergenzen festgestellt. IS zeigt eine Verbreiterung des Zustands für steigendes  $\Delta\theta$ . Zudem würde die Intensität des Zustands bei gleichbleibender intrinsischer Intensität für höhere Divergenzen geringer ausfallen. (Die intrinsische Intensität ist jedoch allgemein nicht bekannt. Aus diesem Grund werden die Intensitäten jeweils für  $\theta = 14^\circ$  an das Experiment angepasst und dann für alle Winkel konstant gehalten. Damit wird in dieser Darstellung die Intensität für kleinere Winkel und schlechtere Auflösung überschätzt.) Stärkere Auswirkungen der Strahldivergenzen zeigen sich in SS. Zum Einen zeigt sich für steigende  $\Delta\theta$  ebenfalls eine Verbreiterung des Zustands. Zum Anderen wird ein Unterschied im Anstieg der Intensität für Winkel um  $\theta_F$  beobachtet. Während für  $\Delta\theta = 8^\circ$  bereits ein starker Anstieg der Intensität für  $\theta = 6^\circ$  festgestellt wird, lässt sich dies für  $\Delta\theta = 1^\circ$  erst bei einem Winkel von  $\theta = 10^\circ$  beobachten.



**Abbildung 3.6.:** a) Intensität des Oberflächenzustands in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für verschiedenen Strahldivergenzen  $\Delta\theta$ . Es ergibt sich ein gaussförmiger Anstieg der Intensität. Die HWHM des Gauss hängt von der Divergenz ab, der Wert ist jedoch kein direktes Maß für  $\Delta\theta$ . Schwarze Datenpunkte: gemessene Intensität von SS. b) Die Halbwertsbreiten der Gaussfits der simulierten Spektrenserien (schwarze Datenpunkte) ergeben eine lineare Abhängigkeit von der Divergenz des Elektronenstrahls. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Abweichung der Intensitäten vom gaussförmigen Verhalten für höhere Einfallswinkel. Der Vergleich der aus den Intensitäten der Messungen bestimmten HWHM (schwarze Raute) mit der linearen Interpolation der Werte aus den Simulationen ergibt die vorliegende Strahldivergenz von  $\Delta\theta = (3,9 \pm 0,5)^\circ$ .

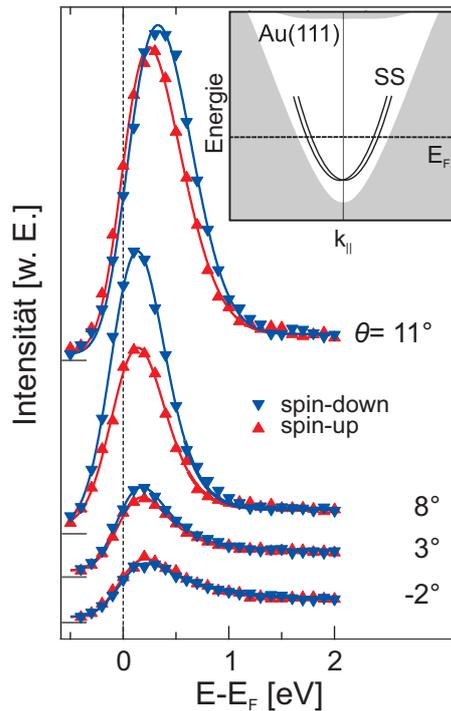
Wird die Intensität des Zustands SS in Abhängigkeit des Einfallswinkels ermittelt, so ergibt sich ein jeweils gaussförmiger Anstieg, wie in Abb. 3.6a) gezeigt. Durch den Vergleich der Intensitäten der gemessenen Spektren (schwarze Datenpunkte) mit den Intensitäten aus den simulierten Spektrenserien kann eine erste Abschätzung der Divergenz erfolgen. In dem vorliegenden Fall zeigt sich eine Übereinstimmung mit den Werten für  $\Delta\theta = 4^\circ$ . Abweichungen für kleinere Winkel ergeben sich unter anderem aus der Divergenz des Strahls in der Richtung senkrecht zur Messebene, welche im Modell der Simulation nicht berücksichtigt wird.

Für eine detailliertere Analyse wurden die Anstiege der Intensitäten der Simulationen jeweils mit einer Gaussfunktion gefittet und die erhaltenen halben Halbwertsbreiten (HWHM) gegen die Divergenz aufgetragen. Dabei ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Die Bestimmung der im Experiment vorliegenden Divergenz erfolgt dann über einen Vergleich der Halbwertsbreite der gemessenen Intensitäten mit der entstandenen Geraden. In diesem Fall ergibt sich damit eine Strahldivergenz von  $\Delta\theta = (3,9 \pm 0,5)^\circ$ .

#### Verwendung von spinaufgelösten IPE-Messungen

Durch die Verwendung von spinaufgelösten Messungen kann die Zahl der benötigten Messungen stark reduziert werden. Eine Analyse von simulierten Spektren zeigt, dass in diesem Fall lediglich unter einem Winkel Spektren aufgenommen werden müssen. Gemessen wird dabei der kristallinduzierte Oberflächen-Zustand auf Au(111), welcher als Prototyp eines Rashba-Zustands bezeichnet werden kann.

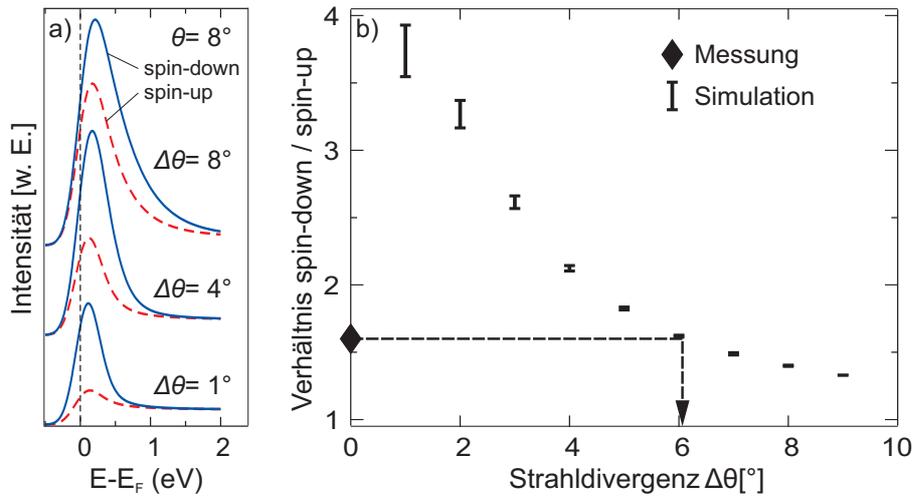
Analog zu Cu(111) ist der Zustand mit einer energetischen Position von  $E(\Gamma) = -0,417$  eV [LaShell *et al.* 1996] an  $\bar{\Gamma}$  besetzt und dispergiert mit einer effektiven Masse von  $m^*/m = 0,25$  [LaShell *et al.* 1996, Reinert 2003]. Aufgrund der Rashba-Aufspaltung des Zustands ergeben sich unterschiedliche  $k_{\parallel,F}$  für die beiden Spinrichtungen. Für positive  $k_{\parallel}$  betragen diese  $k_{\parallel,F}^\uparrow = 0,176 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $k_{\parallel,F}^\downarrow = 0,153 \text{ \AA}^{-1}$ . Damit ergeben sich auch für beide Parabeln unterschiedliche  $\theta_F$  ( $\theta_F^\uparrow \approx 9^\circ$  und  $\theta_F^\downarrow \approx 8^\circ$ ), bei denen diese die Fermienergie schneiden. Betrachtet man nun spinaufgelöste IPE-Messungen für Au(111) [Wissing *et al.* 2013], so zeigen beide Spinzustände jeweils wie erwartet ein Verhalten analog zu Cu(111) (siehe Abb. 3.7). Der spinabhängige Unterschied in der Intensität für kleine Winkel ergibt sich aus dem unterschiedlichen energetischen Abstand der beiden Zustände zur Fermienergie. Für höhere Winkel ergibt sich erneut ein starker Anstieg der Intensität in beiden Spinkanälen. Ab  $\theta = 11^\circ$  ist auch eine spinabhängige Aufspaltung der energetischen Position der beiden Strukturen zu erkennen, während die Intensitäten nahezu gleich sind.



**Abbildung 3.7.:** Spin- und winkelaufgelöste IPE-Spektrenserie an Au(111), welche den Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustand für Winkel um den Schnittpunkt der Dispersion mit der Fermienergie zeigt. Die Daten wurden [Wissing *et al.* 2013] entnommen. Kleine Abbildung: Schematische, oberflächenprojizierte Bandstruktur von Au(111).

Vergleicht man die Intensitäten der beiden Spektren für einen Winkel, so sind insbesondere für Winkel um den Schnittpunkt der Parabeln der Dispersion mit der Fermienergie deutliche Unterschiede in der Intensität der beiden Spinkanäle erkennbar. Für eine genauere Analyse wurden auch hier Spektren mit verschiedenen Strahldivergenzen simuliert. Abb. 3.8 a) zeigt die erhaltenen Spektren für drei verschiedene Divergenzen für einen Elektroneneinfallswinkel von  $\theta = 8^\circ$ . Dabei wurde für einen Winkel, bei dem beide Zustände annähernd vollständig unbesetzt sind (hier  $15^\circ$ ), ein Peak-zu-Untergrund-Verhältnis der beiden Zustände von 10:1 angenommen, welches erneut mit dem in Messungen für größere Winkel erhaltenen Wert übereinstimmt. Für detailliertere Aussagen wurde das Verhältnis der beiden Peakintensitäten spin-down/spin-up in Abhängigkeit der Strahldivergenz aufgetragen (s. Abb. 3.8 b)). Hierbei wurden die Werte für Peak-zu-Untergrund-Verhältnisse von 10:1 und 15:1 bestimmt, wodurch sich die schwarzen Balken ergeben. Dabei zeigt sich, dass ab einer Divergenz von  $\Delta\theta = 3^\circ$  keine deutlichen Unterschiede für ein unterschiedliches Peak-zu-Untergrund-Verhältnis zu erkennen sind. Damit ist diese Divergenz-Bestimmungsvariante für ausreichend große Peak-zu-Untergrund-Verhältnisse (in den gezeigten Messungen  $\approx 10:1$ ) annähernd unabhängig von mög-

### 3. Experimentelle Methoden



**Abbildung 3.8.:** a) Simulierte spinaufgelöste Spektren für den Einfallswinkel  $\theta = 8^\circ$  für verschiedene Strahldivergenzen. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Spinkanäle hängt deutlich von der Divergenz ab. b) Intensitätsverhältnis der beiden Spinkanäle in Abhängigkeit von der Strahldivergenz. Die obere und untere Grenze ergibt sich aus Simulationen für ein Peak-zu-Untergrund-Verhältnis von 15:1 bzw. 10:1. Aus dem Intensitätsverhältnis der gemessenen Spektren von Spin-down/Spin-up = 1,6 (schwarze Raute) ergibt sich eine Strahldivergenz von  $\Delta\theta = 6,1^\circ$ .

lichen experimentellen Einflüssen.

Aus den in Abb. 3.7 gezeigten Messungen lässt sich für  $\theta = 8^\circ$  ein Intensitätsverhältnis von  $\downarrow / \uparrow = 1,6$  bestimmen. Vergleicht man diesen Wert mit der Kurve in Abb. 3.8b), so ergibt der erhaltene Wert eine Strahldivergenz von  $\Delta\theta = 6,1^\circ$ . Diese stimmt gut mit dem Wert von  $\Delta\theta = 6,4^\circ$  überein, der mit Hilfe von Cu(111)-Messungen bestimmt wurde [Wissing 2011]. Der Unterschied zur bisher bestimmten Strahldivergenz ergibt sich aus der Tatsache, dass die für diese Analyse verwendeten Messungen nicht an demselben Aufbau gemessen wurden, so dass veränderte Einflüsse auf den Elektronenstrahl sowie eine schlechtere Justage eine mögliche Ursache für die Abweichungen darstellen.

Insgesamt lässt sich damit zeigen, dass die entwickelte Methode erfolgreich angewendet und zudem auch auf weitere Probensysteme ausgeweitet werden kann. Grundsätzlich sind dabei alle Systeme möglich, die einen Oberflächenzustand aufweisen, welcher mit seiner Dispersion die Fermienergie kreuzt. Insbesondere Systeme mit einem Oberflächenzustand, dessen effektive Masse geringer ist als die des Cu(111)-Oberflächenzustand, sind hierbei von Interesse. Durch die steilere Dispersion ergeben sich deutlichere Unterschiede auch für kleine Winkelvariationen, sodass eine Abhängigkeit von der Strahldivergenz erwartet werden kann. Weist der

untersuchte Zustand aufgrund einer starken Spin-Bahn-Wechselwirkung zudem eine Rashba-Aufspaltung auf, so lässt sich, wie an Au(111) gezeigt, die Anzahl der Messungen stark reduzieren.

Für den vorliegenden Aufbau wurde eine Strahldivergenz von  $\Delta\theta = (3,9 \pm 0,5)^\circ$  bestimmt. Dies entspricht für typische Austrittsarbeiten einer  $k_{\parallel}$ -Auflösung von  $\Delta k_{\parallel} \approx \pm 0,04 \text{ \AA}^{-1}$  an der Fermienergie.



## 4. Sb(111): Eine Ursprungskomponente von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Die unbesetzte Bandstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , welches im anschließenden Kapitel untersucht wird, wird hauptsächlich aus Beiträgen der Bandstruktur von Sb gebildet [Zhang *et al.* 2009, Aguilera *et al.* 2013]. Aus diesem Grund werden im folgenden Abschnitt IPE-Messungen der unbesetzten Bandstruktur von Sb(111) diskutiert. Nach einem Literatur-Überblick folgt zunächst die Beschreibung der Präparation und Charakterisierung der Probe. Anschließend werden die erhaltenen Messungen dargestellt und diskutiert.

### 4.1. Stand der Literatur

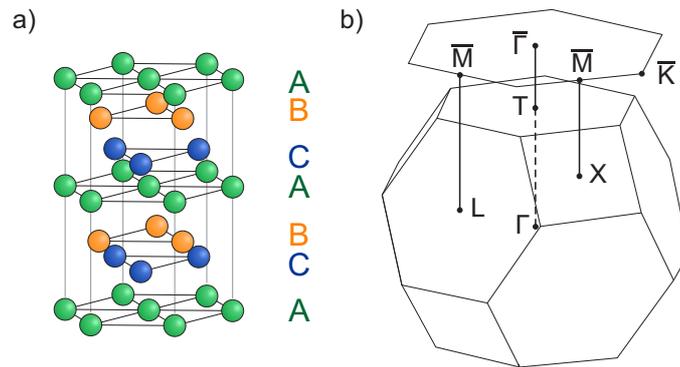
Antimon gehört zu den Halbmetallen und kristallisiert in der rhomboedrischen A7-Struktur [James & Tunstall 1920, Barrett *et al.* 1963]. Diese lässt sich anschaulich als verzerrte einfach kubische Struktur betrachten, deren (111)-Ebenen eine alternierende Verschiebung entlang der [111]-Richtung aufweisen. Damit bildet sich eine Struktur von Doppellagen (BL)<sup>1</sup>, wie in Abb. 4.1 gezeigt. Die elektrischen Eigenschaften von Sb wurden bereits seit den sechziger Jahren intensiv untersucht. Ein Überblick hierüber findet sich beispielsweise bei Issi [Issi 1979]. Auch die Volumenbandstruktur war in Kombination mit Bi und As insbesondere im Hinblick auf die Fermiflächen der Leitungs- und Valenzbänder Teil einiger theoretischer Untersuchungen [Falicov & Lin 1966, Rose & Schuchardt 1983, Gonze *et al.* 1990, Xu *et al.* 1993, Liu & Allen 1995].

Erste ARPES-Messungen an der Sb(111)-Oberfläche wurden in Zusammenhang mit den thermoelektrischen Eigenschaften von Nanostrukturen gemacht, welche auf Bi- und Sb-Komponenten basieren [Hoechst & Ast 2004]. Dabei wurden neben den erwarteten Volumenbändern auch zwei Äste eines Oberflächenzustands in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung gemessen, die in dieser Veröffentlichung irrtümlich als zwei Oberflächenzustände interpretiert wurden. Andere Messungen zeigten in  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung einen Rashba-artig aufgespaltenen Oberflächenzustand, dessen innerer Ast die typische

---

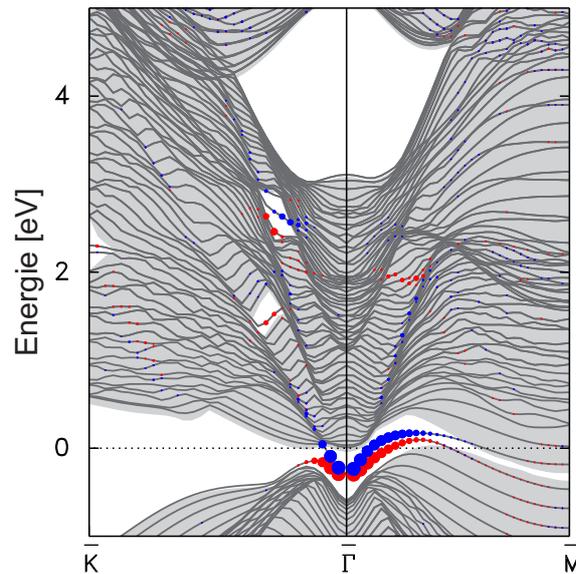
<sup>1</sup>BL = Bilagen

#### 4. Sb(111): Eine Ursprungskomponente von $Sb_2Te_3$



**Abbildung 4.1.:** a) schematische Kristallstruktur von Sb(111); b) zugehörige Brillouinzone sowie Oberflächen-Brillouinzone

parabelförmige Dispersion zeigt und dessen äußerer Ast für höhere  $k_{\parallel}$  im besetzten Teil der Bandstruktur zu niedrigeren Energien abknickt und mit den Volumenbändern hybridisiert [Sugawara *et al.* 2006]. Spin-aufgelöste Messungen konnten zudem kurz darauf eine Spinpolarisation der beobachteten Bänder nachweisen, welche auf einen Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung hindeutete [Kadono *et al.* 2008].



**Abbildung 4.2.:** Theoretische Bandstruktur von Sb(111) in beide Kristallrichtungen [Krüger 2012]. Die Spinpolarisation der Zustände ist in diesem Fall für beide Kristallrichtungen für positive Wellenvektoren dargestellt.

Durch die Entdeckung der  $Bi_{1-x}Sb_x$ -Legierung als topologischer Isolator [Fu & Kane 2007, Hsieh *et al.* 2008] verstärkte sich erneut das wissenschaftliche Interesse an Sb. Fu zeigte bereits in seiner Vorhersage von  $Bi_{1-x}Sb_x$ , dass dessen topologisches Verhalten aus den topologischen Eigenschaften des Sb resultiert [Fu & Kane 2007].

Da Sb jedoch kein Isolator sondern ein Halbmetall ist, kann es in Analogie zum TI als „topologisches Halbmetall“ bezeichnet werden. Abb. 4.2 zeigt eine DFT-LDA-Rechnung der Bandstruktur einschließlich des topologischen Oberflächenzustands [Krüger 2012]. Die Größe und Richtung der Spinpolarisation der Zustände wird durch den Radius und die Farbe (rot und blau, analog zu den Spinrichtungen in den Messungen) der Punkte dargestellt. Desweiteren ist die oberflächenprojizierte Volumenbandstruktur mit grauschraffierten Flächen hinterlegt. Diese Darstellung wird auch für die weiteren, im Folgenden gezeigten berechneten Bandstrukturen beibehalten. Die Abbildung zeigt zum Einen das halbmetallische Verhalten, bei dem sowohl die Leitungsbänder als auch die Valenzbänder die Fermienergie schneiden und somit teilweise besetzt bzw. unbesetzt sind. Zum Anderen ist für beide Kristallrichtungen um den Dirac-Punkt eine Rashba-artige Dispersion des Oberflächenzustands zu erkennen, bei der beide Äste parabelförmig zu höheren Energien dispergieren. Dies ändert sich jedoch für höhere  $k_{\parallel}$ . In beiden Kristallrichtungen dispergiert zunächst der äußere Ast der beiden Parabeln wieder zu niedrigeren Energien und hybridisiert mit den Valenzbändern. Dies kann in  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung bereits unterhalb der Fermienergie beobachtet werden. Für die  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung liegt der Umkehrpunkt der Dispersion des Astes oberhalb der Fermienergie. Die beiden inneren Äste zeigen jedoch ein unterschiedliches Verhalten. Während in  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung der Ast die Richtung seiner Dispersion nicht verändert, ergibt sich für den inneren Ast in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung ein analoges Verhalten zu den äußeren Ästen. Im Gegensatz zu diesen hybridisiert der innere Ast jedoch mit den Leitungsbändern und schließt so, wie erwartet, die Bandlücke.

Da die Ankopplung der Äste des Oberflächenzustands an die Volumenzustände in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung oberhalb der Fermienergie liegt, ist ein Beweis des topologischen Charakters durch ARPES-Messungen jedoch schwierig [Hsieh *et al.* 2008, Hsieh *et al.* 2010, Zhuo-Jin *et al.* 2014]. Auch in Rastertunnelspektroskopie-Messungen lässt sich kein eindeutiger Hinweis finden. Verschiedene Messungen an Sb(111) zeigen in der  $dI/dV$ -Kurve jeweils eine Struktur bei etwa 250 meV oberhalb von  $E_F$  [Gomes *et al.* 2009, Seo *et al.* 2010, Narayan *et al.* 2012, Soumyanarayanan *et al.* 2013, Yao *et al.* 2013], welche als Umkehrpunkt des äußeren Oberflächenzustand-Astes interpretiert wird. Eine weitere Struktur für einen Wendepunkt des inneren Astes lässt sich dagegen nicht beobachten. Durch die Verwendung der spin- und winkelaufgelösten IPE können aufgrund der  $k_{\parallel}$ -Auflösung des Experiments eventuell weitere Informationen über den topologischen Oberflächenzustand erhalten werden. Daher wird in der vorliegenden Arbeit als Messrichtung entsprechend die  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung gewählt.

Auch wenn der experimentelle Nachweis dieses Verhaltens nicht eindeutig gegeben ist, so belegten doch mehrere theoretische Untersuchungen den topologischen

Charakter des Systems [Fu & Kane 2007, Teo *et al.* 2008, Wang, Bian, Miller & Chiang 2012, Wang *et al.* 2013, Ishida 2014]. Aus diesem Grund wurde das System verwendet, um einige Eigenschaften eines topologischen Isolators nachzuweisen. So zeigten beispielsweise STM-Messungen die erwartete Unterbindung von Rückstreuung [Seo *et al.* 2010, Narayan *et al.* 2012]. Der Einfluss von Adsorbaten auf den Oberflächenzustand ist jedoch deutlich höher als bei  $Bi_{1-x}Sb_x$  [Noh *et al.* 2011].

## 4.2. Präparation und Charakterisierung

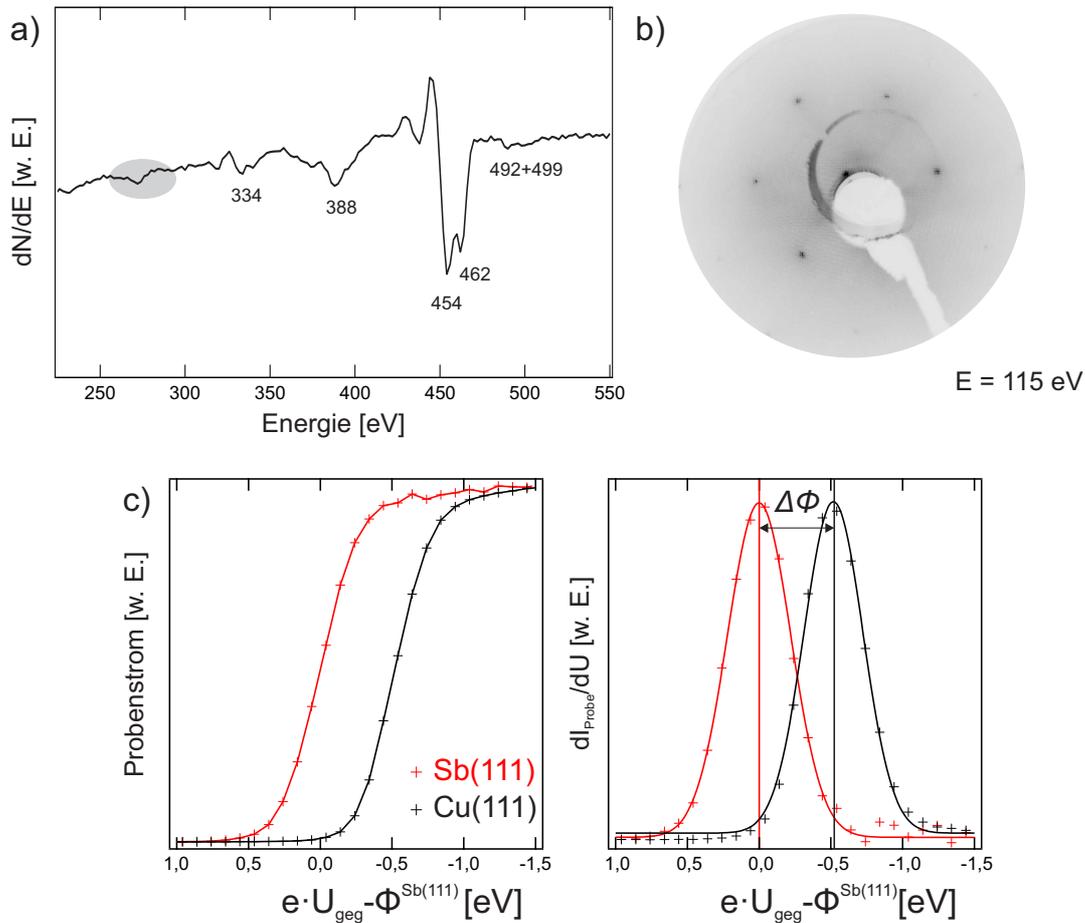
Die IPE-Messungen wurden an einem kommerziell erhältlichen Volumen-Einkristall durchgeführt, welcher von Koji Miyamoto zur Verfügung gestellt wurde. Die Probe wurde dabei *in situ* durch Sputter-Heiz-Zyklen gereinigt. Zum Sputtern wurden Ar-Ionen mit einer Energie von 1,6 keV auf die Probe beschleunigt, um insbesondere Kohlenstoff-Verunreinigungen zu entfernen, welche bei niedrigeren Energien nicht vollständig beseitigt werden können. Anschließend wurde die Probe auf eine Temperatur von etwa 260°C geheizt.

Die Qualität der Präparation wurde durch Auger-Spektroskopie und LEED-Untersuchungen überprüft. Abb. 4.3 a) zeigt ein Auger-Spektrum der *Sb(111)*-Probe. Die beobachteten Strukturen können dabei bekannten *Sb*-Augerlinien zugeordnet werden, welche in der Abbildung jeweils gekennzeichnet sind. Ein leichtes *C*-Signal ist weiterhin messbar. Vor Beginn der IPE-Messungen wurden daher weitere Präparationszyklen durchgeführt. Das aufgenommene LEED-Bild für 115 eV (s. Abb. 4.3b)) spiegelt die sechszählige Symmetrie der Oberfläche wieder. Die Intensitäten der LEED-Spots zeigen zudem für diese Energie eine leichte Dreizähligkeit der Symmetrie, welche auf die Symmetrie des Volumenkristalls hindeutet. Der zusätzliche Ring ist ein Artefakt der Aufnahme des Fotos.

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, ist für die Bestimmung von  $k_{\parallel}$  die Kenntnis der Austrittsarbeit  $\Phi = E_V - E_F$  der Probe erforderlich. Um diese zu bestimmen, wurden TCS-Spektren<sup>2</sup> der Probe aufgenommen. Dabei wird ein Elektronenstrahl mit fester kinetischer Energie auf die Probe gelenkt und der Strom auf der Probe für eine variierende Gegenspannung gemessen. Ist die Gegenspannung größer als eine gewisse Einsatzspannung, so reicht die kinetische Energie der Elektronen, definiert durch die Kathodenspannung und das Kontaktpotential von Probe und Kathode, nicht aus, um die Probe zu erreichen und es wird kein Strom gemessen. Für Spannungen kleiner als diese Einsatzspannung wird jedoch stets ein Strom gemessen. Der Wert dieser Einsatzspannung ist damit von der kinetischen Energie der Elektronen und der Austrittsarbeit der Probe bestimmt. Um die Austrittsarbeit

---

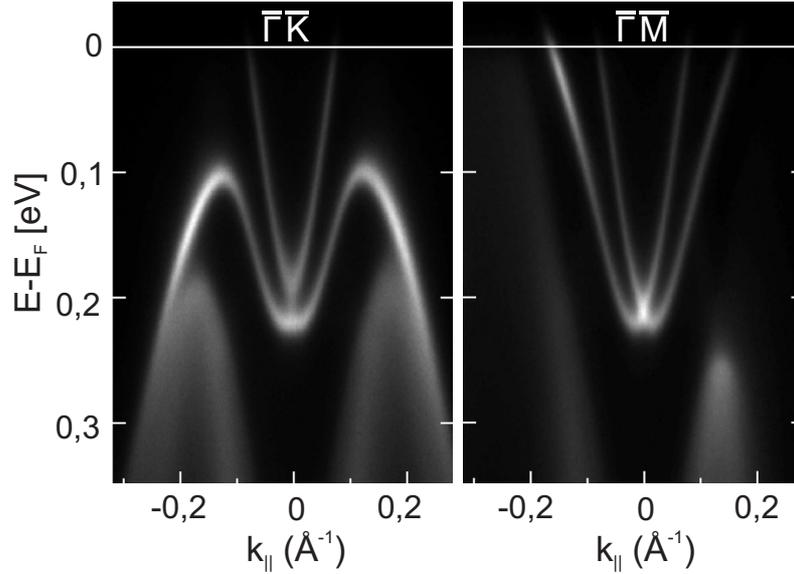
<sup>2</sup>TCS = Target Current Spectroscopy



**Abbildung 4.3.:** a) Augerspektrum, gemessen an Sb(111). Die beobachteten Strukturen können bekannten Augerlinien zugeordnet werden. Ihre energetischen Positionen sind als Zahlenwerte in der Abbildung angegeben. Ein leichtes C-Signal ist erkennbar (270). b) LEED-Bild an Sb(111), aufgenommen für 115 eV. Die sechszählige Symmetrie der Oberfläche ist deutlich zu erkennen. In der Variation der Intensitäten zeigt sich die dreizählige Symmetrie des Volumenkristalls. c) Bestimmung der Austrittsarbeit mittels TCS-Spektren. Die Verschiebung der Einsatzkante im Vergleich zu Messungen an Cu(111) ergibt für dieses System  $\Delta E = 0,5 \pm 0,1$  eV.

in dieser Analyse direkt aus der Einsatzspannung zu bestimmen, muss jedoch das Kontaktpotential zwischen Probe und Elektronenquelle bekannt sein. Eine deutlich einfachere Bestimmung ergibt sich daher aus dem Vergleich des gemessenen TCS-Spektrum mit dem einer Probe mit bekannter Austrittsarbeit. Dabei lässt sich aus der Verschiebung der Einsatzspannung die unbekannte Austrittsarbeit der Probe berechnen. Abb. 4.3c) zeigt den Vergleich der Messungen an Cu(111) und Sb(111). Es ergibt sich eine Verschiebung der Einsatzkante des Sb(111)-Spektrums um  $\Delta U = 0,5 \pm 0,1$  V zur Einsatzkante des Cu(111)-Spektrums. Aus der Aus-

trittsarbeit von Cu(111) ( $\Phi = 4,94$  eV [Takeuchi *et al.* 2001]) lässt sich damit eine Austrittsarbeit von  $\Phi = 4,44 \pm 0,1$  eV für Sb(111) bestimmen. Dieser Wert stimmt gut mit der aus der DFT-Rechnung resultierenden Austrittsarbeit von 4,4 eV überein.

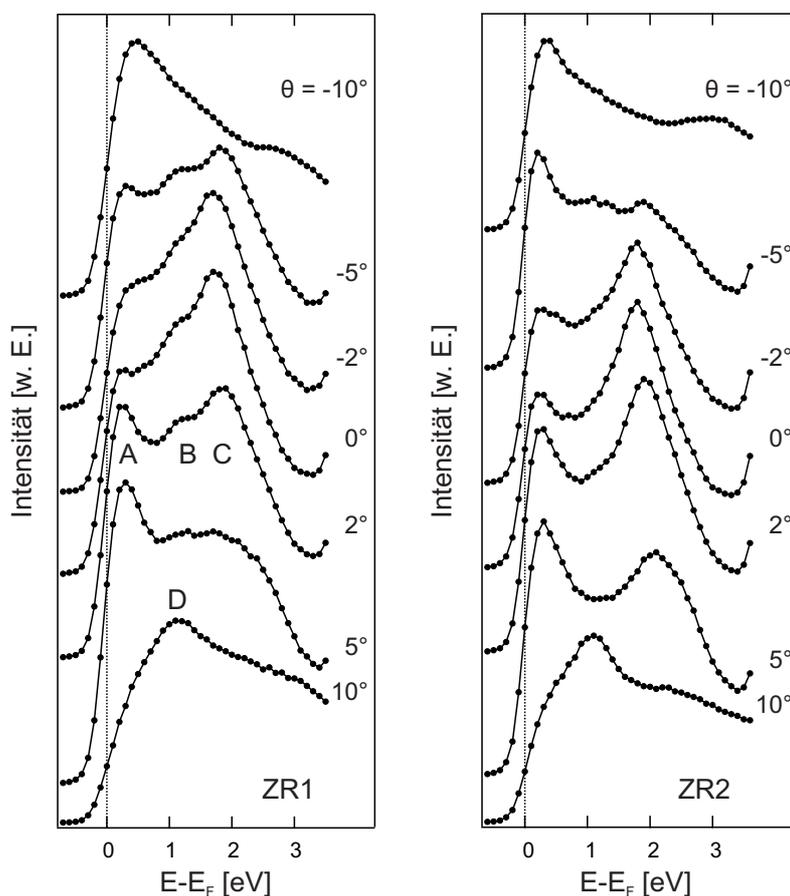


**Abbildung 4.4.:** ARPES-Messungen für beide Kristallrichtungen an Sb(111) ( $\hbar\omega = 22$  eV). Abweichungen von der erwarteten Dispersion im Bereich des Dirac-Punktes können durch eine leichte Verkipfung der Probe erklärt werden.

Neben IPE-Messungen wurden für dieses System ARPES-Messungen an der Beamline I am Hiroshima Synchrotron Radiation Center durchgeführt. Dabei wurde in diesem Fall ein äquivalenter Volumen-Einkristall genutzt. Abb. 4.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für beide Kristallrichtungen. Der topologische Oberflächenzustand ist sowohl für  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  als auch  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  deutlich zu erkennen und zeigt die erwartete Dispersion. In  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung ist eine Rashba-artige Dispersion des Zustands, bestehend aus zwei zueinander verschobenen Parabeln, zu erkennen. Das Minimum der beiden Parabeln liegt jeweils bei einer Energie von 220 meV unterhalb von  $E_F$  und die beiden Äste schneiden die Fermienergie bei  $k_{||,F} \approx 0,15 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $k_{||,F} \approx 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . In der  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung ist für kleine  $k_{||}$  ebenfalls eine doppelparabelförmige Dispersion zu erkennen. Bei einer Bindungsenergie von  $\approx 0,1$  eV erkennt man ein lokales Maximum in der Dispersion des äußeren Astes, welcher für steigendes  $k_{||}$  anschließend zu niedrigeren Energien dispergiert. Für den inneren Ast bleibt dagegen die parabelförmige Dispersion erhalten. Diese schneidet die Fermienergie für  $k_{||} \approx 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Insbesondere für die Messung in  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung sind im Bereich des Schnittpunktes der beiden Äste des Oberflächenzustands Abweichungen von der für beide Äste er-

warteten parabelförmigen Dispersion zu erkennen. Diese werden durch eine leichte Verkippung der Probe senkrecht zur Messebene erzeugt. In diesem Fall ergibt sich für die Elektronen eine zusätzliche  $k_{\parallel}$ -Komponente senkrecht zur Messrichtung, wodurch leicht vom  $\bar{\Gamma}$ -Punkt entfernt gemessen wird. Dennoch lassen sich insgesamt die erwarteten Ergebnisse feststellen.

### 4.3. Bestimmung der unbesetzten Bandstruktur von *Sb(111)*



**Abbildung 4.5.:** Spinintegrierte IPE-Messungen an *Sb(111)* für beide Zählrohre.

Bei der Bestimmung der elektronischen Bandstruktur von *Sb(111)* wurde in dieser Arbeit die  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung gewählt, da in dieser Kristallrichtung beide Äste des Oberflächenzustands oberhalb der Fermienergie beobachtbar sein sollten. Abb. 4.5 zeigt eine Serie von spinintegrierten IPE-Messungen innerhalb  $\pm 10^\circ$  symmetrisch um den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Gezeigt werden die Spektren für  $\theta = 0^\circ, \pm 2^\circ, \pm 5^\circ, \pm 10^\circ$ . Dabei werden zum direkten Vergleich die Messungen für beide Zählrohre nebeneinander gezeigt. In beiden Zählrohren sind mehrere Strukturen zu identifizieren, welche insbesondere für Winkel um  $0^\circ$  deutlich zu erkennen sind. Nahe der Fermienergie lässt sich eine Struktur identifizieren, welche im Folgenden mit A bezeichnet wird. Diese zeigt im Vergleich der beiden Zählrohre eine erhöhte Intensität in ZR2. Eine weitere Struktur mit geringerer Intensität ergibt sich bei 1,2 eV (B). Diese zeigt keine starke Dispersion und kann für höhere Winkel nicht mehr eindeutig identifiziert werden.

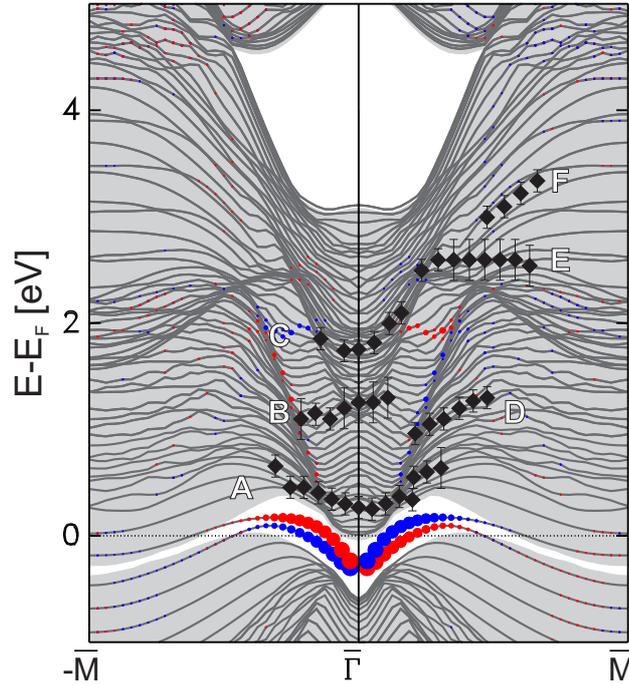
Eine dritte Struktur mit starker Intensität lässt sich bei ca. 2 eV nachweisen (C). Deren Intensität ist ebenfalls in ZR2 erhöht und nimmt in beiden Zählrohren mit stärkerer Entfernung vom  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ab. Zusätzlich ergibt sich für  $\theta = 10^\circ$  eine weitere Struktur bei 1 eV, welche mit D bezeichnet wird. Neben den gezeigten Spektren wurden Spektren für weitere Winkel gemessen, welche der Übersicht halber nicht in der vorhandenen Abbildung gezeigt werden. Die entsprechenden Spektren befinden sich im Anhang. Dabei ergeben sich für höhere Winkel zwei weitere Strukturen für Energien  $> 2$  eV. Diese werden entsprechend mit E und F gekennzeichnet.

Für beide Zählrohre zeigen sich dabei insgesamt, trotz symmetrischer Messungen, Intensitätsunterschiede der Strukturen im Vergleich von positiven und negativen Winkeln. Dies kann für ZR2 teilweise auf die asymmetrische Messgeometrie in Kombination mit der Abstrahlcharakteristik zurückgeführt werden. Für ZR1 sollte jedoch in erster Näherung aufgrund der sechszähligen Symmetrie der Oberfläche ein symmetrisches Bild zu erwarten sein. Betrachtet man jedoch den Volumenkristall, so ergibt sich eine dreizählige Symmetrie, welche sich auch in der Volumenbrillouinzone widerspiegelt. Bei Projektion der Volumenbänder auf die Oberfläche gibt es keine Unterschiede. Zustände, welche nicht nur an der Oberfläche lokalisiert sind, werden jedoch beeinflusst und können so Unterschiede in der Intensität zeigen. Ähnliche Effekte zeigen sich für Sb(111) auch in Photoemissionsmessungen [Hoechst & Ast 2004, Hsieh *et al.* 2010, Noh *et al.* 2011]. Eine genauere Diskussion dieses Effekts wird in Kapitel 6.3 gegeben.

#### Vergleich mit theoretischer Bandstruktur

Zur detaillierteren Identifizierung der Zustände werden in Abb. 4.6 die energetischen Positionen der gemessenen Strukturen als schwarz gefüllte Rauten in die Ergebnisse der DFT-Rechnung eingetragen. Hierfür wurden von Peter Krüger Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) in der lokalen Dichtenäherung (LDA) zur Verfügung gestellt [Krüger 2012]. Die Rechnungen wurden in diesem Fall für 20 Doppellagen Sb durchgeführt.

Betrachtet man die Dispersion der gemessenen Strukturen, so lassen sich die bereits beschriebenen Zustände erkennen. Die Zustände B und C sind hauptsächlich für kleinere  $k_{\parallel}$  zu beobachten. Sie zeigen keine starke Dispersion und stimmen in ihrer Position mit Bereichen der Rechnungen überein, welche eine erhöhte Zustandsdichte zeigen. Für größere  $k_{\parallel}$  lässt sich im gleichen Energiebereich Struktur D beobachten. Diese kann mit einem zu höheren Energien dispergierenden Volumenband identifiziert werden. Der Vergleich der Dispersionen der Strukturen B und D spricht zudem für eine Unterscheidung der Beiden. Für höhere Energien ergeben sich, wie bereits erwähnt, zwei weitere Strukturen (E und F), welche ebenfalls in der projizierten



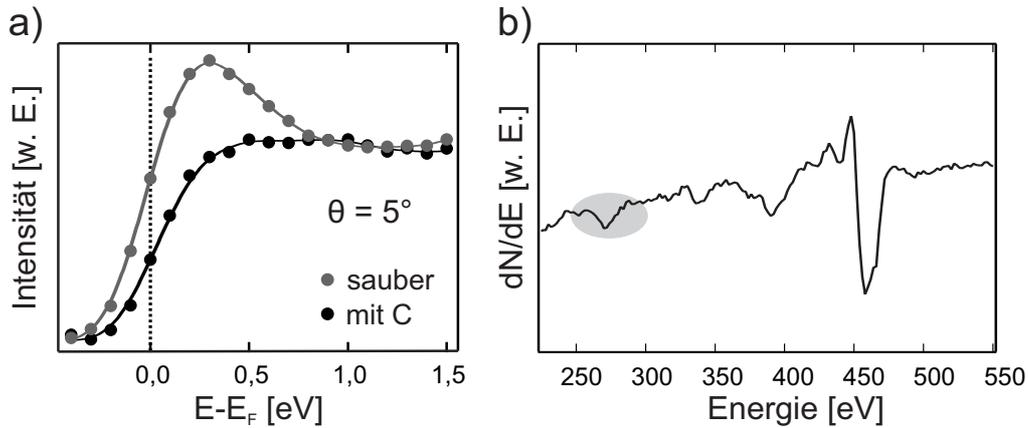
**Abbildung 4.6.:** Vergleich der Dispersion der gemessenen Strukturen mit der theoretisch bestimmten Bandstruktur [Krüger 2012]. Die energetischen Positionen der gemessenen Strukturen sind als schwarze Rauten dargestellt.

Volumenbandstruktur liegen und analog mit Bereichen erhöhter Zustandsdichte identifiziert werden. Damit können, bis auf Struktur A, alle weiteren Strukturen als Volumenbänder bezeichnet werden.

### Identifikation von Struktur A als Oberflächenzustand

Struktur A kann aus dem Vergleich mit den Ergebnissen der DFT-Rechnung nicht eindeutig zugeordnet werden. Aufgrund der experimentellen Energie- und Winkelauflösung ist in den Messungen keine eindeutige Unterscheidung zwischen den untersten und obersten Volumenbändern, welche die Bandlücke begrenzen, und dem Oberflächenzustand möglich. Dennoch sind Anzeichen vorhanden, welche dafür sprechen, dass der Oberflächenzustand mindestens zu dieser Struktur beiträgt. Diese werden im Folgenden näher diskutiert.

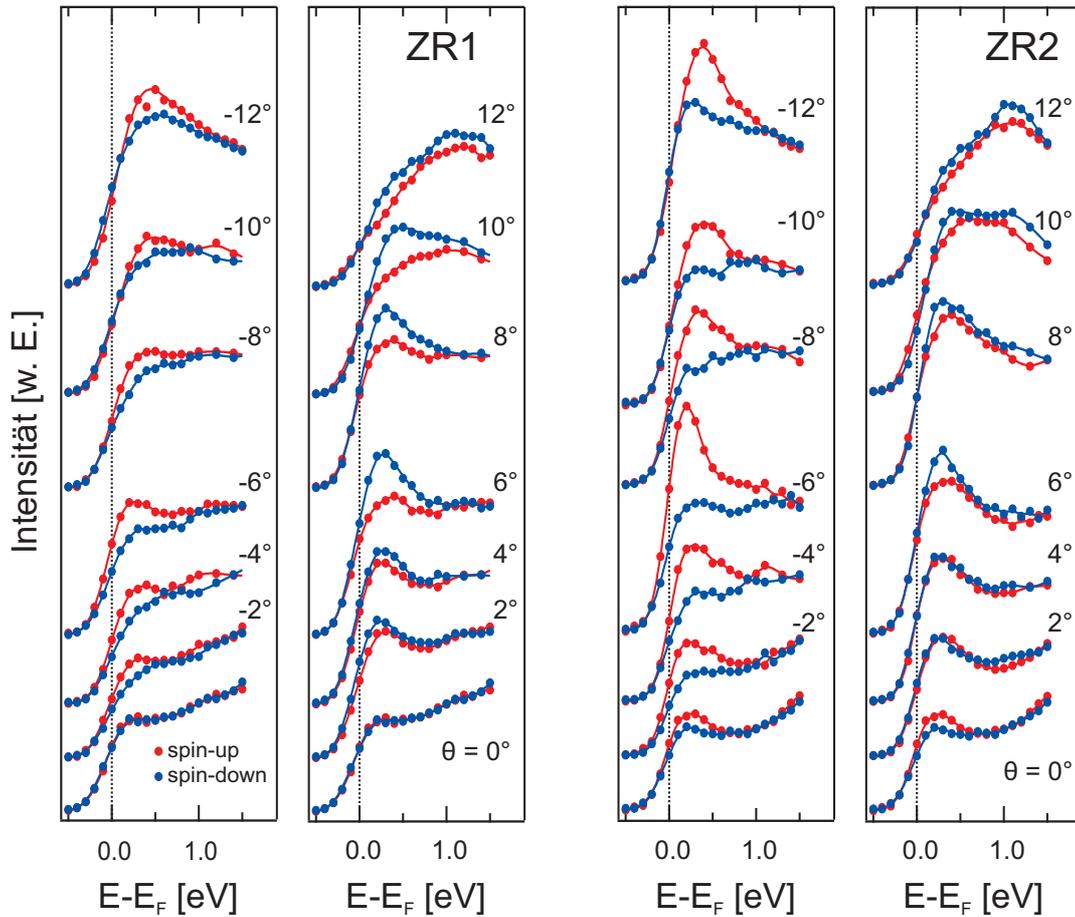
**Einfluss von Adsorbaten** Die energetische Position der Struktur A von  $E-E_F \approx 250$  meV legt bereits eine Interpretation dieser Struktur als topologischen Oberflächenzustand nahe. Wie in Kap. 4.1 bereits erwähnt, ergeben STS-Untersuchungen für diese Energie eine Struktur in den  $dI/dU$ -Kurven, welche als Umkehrpunkt des äußeren Astes des Oberflächenzustands interpretiert wird.



**Abbildung 4.7.:** a) IPE-Messungen mit ZR2 für  $\theta = 5^\circ$  an einer sauberen Probe, sowie einer Probe mit deutlicher C-Kontamination aufgrund unzureichender Reinigung. b) Sb(111)-Augerspektrum mit deutlichem C-Signal.

Weitere Eigenschaften dieser Struktur deuten ebenfalls auf eine Interpretation als Oberflächenzustand hin. Abb. 4.7 a) zeigt den Einfluss von Oberflächenadsorbaten auf die Struktur. Während die grauen Datenpunkte ein Spektrum gemessen mit ZR2 für  $\theta = 5^\circ$  an einer sauberen Probe zeigen, spiegeln die schwarzen Datenpunkte ein Spektrum wider, welches an einer Probe gemessen wurde, für die im Auger-Spektrum eine deutliche C-Kontamination feststellbar war (s. Abb. 4.7 b)). Vergleicht man die beiden IPE-Spektren, so ist ein Rückgang der Intensität der Struktur bei C-Kontamination zu erkennen. Da insbesondere kristallinduzierte Oberflächenzustände aufgrund ihrer Lokalisation nahe der Oberfläche empfindlich auf Kontaminationen reagieren, ist dies ein Hinweis auf den Oberflächencharakter der Struktur.

**Geometrie-bedingtes Spinsignal der Struktur A** Auch die spinaufgelösten Messungen unterstreichen die Interpretation der Struktur A als topologischen Oberflächenzustand. Abb. 4.8 zeigt eine Serie von spinaufgelösten IPE-Spektren, symmetrisch um den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in  $2^\circ$ -Schritten im Intervall  $\pm 10^\circ$  gemessen. Zum Vergleich sind erneut die Ergebnisse beider Zählrohre dargestellt. Für senkrechten Elektroneneinfall ergibt sich für ZR1, wie erwartet, keine Spinabhängigkeit im Spektrum. ZR2 zeigt dagegen eine erhöhte Intensität im Spin-up-Kanal. Die Beobachtung einer spinabhängigen Intensität für senkrechten Elektroneneinfall, und damit bei  $\bar{\Gamma}$ , ist sowohl für ARPES- als auch IPE-Messungen bereits in der Literatur bekannt [Schmiedeskamp *et al.* 1991, Henk *et al.* 1996, Heinzmann & Dil 2012] und lässt sich durch einen Bruch der Gesamtsymmetrie aufgrund der vorhandenen experimentellen Geometrie begründen. Eine weitere Arbeit hat dieses Phänomen für die



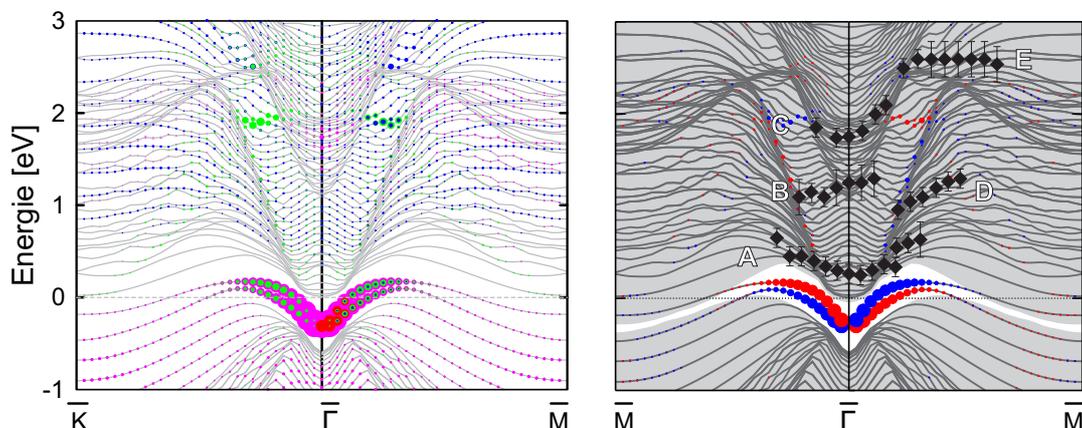
**Abbildung 4.8.:** Spinaufgelöste IPE-Messungen an  $Sb(111)$  für beide Zählrohre.

IPE näher untersucht [Wortelen *et al.* 2015]. Als zu betrachtendes System wurde dort  $W(110)$  gewählt, welches auch für einen Dirac-artigen, besetzten Oberflächenzustand ein äquivalentes Verhalten in SP-ARPES-Untersuchungen zeigt [Miyamoto *et al.* 2012]. Durch die Verwendung einer rotierbaren spinpolarisierten Elektronenquelle sowie mehrerer Zählrohre wurde in der IPE eine systematische Analyse des Spinverhaltens zweier Übergänge in  $d$ -artige Volumenzustände ermöglicht. Es zeigt sich, dass durch die Wahl der experimentellen Geometrie das Spinsignal für senkrechten Elektroneneinfall deutlich beeinflusst werden kann und unter anderem für Zählrohre unter entgegengesetztem Detektionswinkel auch ein gegensätzliches Spinsignal gemessen wird. Zudem ist das Auftreten eines Spinsignals für senkrechten Elektroneneinfall nicht für alle Zustände gleich, sondern hängt von der Symmetrie der beobachteten Dipolübergänge ab. Aufgrund der unterschiedlichen Kristallsymmetrien von  $W(110)$  und  $Sb(111)$  können die Ergebnisse nicht direkt auf das hier beobachtete Spinverhalten übertragen werden. Dennoch zeigt sich eine deutliche Übereinstimmung des Spinsignals der Struktur A an  $Sb(111)$  mit der an  $W(110)$

gemessenen Struktur. Für beide Strukturen zeigt sich für ein in beiden Arbeiten äquivalent angeordnetes, in der Messebene liegendes Zählrohr (hier ZR2) eine erhöhte Spin-up-Intensität, während Messungen mit einem symmetrisch senkrecht zur Messebene positionierten Zählrohr keine Spinasymmetrie zeigen. Die beobachtete Spinasymmetrie bleibt zudem in beiden Fällen für Winkel  $\neq 0^\circ$  erhalten. In der Studie an W(110) wurde festgestellt, dass dieses Verhalten für Zustände mit gemischten Symmetrien beobachtet werden kann. Betrachtet man den Symmetriecharakter der an Sb(111) gemessenen Struktur A, so zeigt sich, dass sich auch für diesen Zustand eine Mischung mehrerer Orbitale ergibt (s. Abb. 4.9). Auch in der Literatur wird für diesen Zustand eine Hybridisierung von  $p_z$ - und  $p_{x,y}$ -Orbitalen festgestellt [Ishida 2014]. Im Gegensatz zu W(110) lässt sich für Sb(111) jedoch eine Verringerung der Spin-up-Intensität für höhere positive Winkel im Vergleich zur Spin-down-Intensität beobachten. Ab einem Winkel von  $\theta = 6^\circ$  ergibt sich dabei insbesondere eine Umkehrung des Intensitätsverhältnis von Spin-up zu Spin-down.

**Spincharakter der Struktur** Auch für ZR1 ist die Intensität der Struktur für positive Winkel im Spin-down-Kanal im Vergleich zum Spin-up-Kanal erhöht, so dass dies als geometrieunabhängiges, echtes Spinsignal gewertet wird. Für negative Winkel ergibt sich für beide Zählrohre eine erhöhte Intensität im Spin-up-Kanal. Damit ergibt sich insgesamt eine Asymmetrie der Spin-Intensitäten, welche mit dem Vorzeichen des Elektroneneinfallswinkels ihr Vorzeichen wechselt. Somit zeigt sich eine deutliche Analogie zu dem Oberflächenzustand auf Au(111), s. Abb. 3.7. Auch wenn dieses System, im Gegensatz zu Sb(111), einen topologisch trivialen, Rashba-aufgespaltenen und keinen topologischen Oberflächenzustand besitzt, so ist die Dispersion der beiden Oberflächenzustände unterhalb der Fermienergie in der betrachteten Kristallrichtung dieselbe. Damit ist auch für die gemessenen IPE-Spektren eine Vergleichbarkeit gegeben. Wie aus Kapitel 3.3 bekannt, trägt ein Zustand auch dann zum IPE-Spektrum bei, wenn er noch nicht vollständig die Fermienergie durchquert hat. Für einen Rashba-Zustand ergibt sich dabei für Winkel um  $\theta_F$  eine deutliche Intensitätsasymmetrie für die beiden Spinkomponenten, da diese unterschiedliche energetische Abstände von der Fermienergie haben. Vergleicht man die gemessenen Intensitäten mit der berechneten Bandstruktur (s. Abb. 4.6), so ergibt sich, wie erwartet, eine höhere Intensität für den Ast des Zustands, welcher für kleinere  $k_{\parallel}$  die Fermienergie schneidet. Somit spiegelt das gemessene Spinverhalten die zu erwartende Spinstruktur des gesamten topologischen Oberflächenzustands wieder. In Kombination mit der starken Auswirkung von Oberflächenadsorbaten auf den Zustand kann somit darauf geschlossen werden, dass der topologische Oberflächenzustand mindestens einen Beitrag zu der beobachteten Struktur hat.

### Abstrahlcharakteristik der beobachteten Strukturen



**Abbildung 4.9.:** Symmetriecharakter der Zustände. Die Punkte geben die Symmetrie der Orbitale auf den obersten drei Schichten des Systems an (rot:  $s$ , grün:  $p_x$ , blau:  $p_y$ , violett:  $p_z$ ) [Krüger 2014]. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der entsprechende Ausschnitt von Abb. 4.6 hinzugefügt.

Neben den richtungsabhängigen Intensitätsunterschieden, welche bereits erläutert wurden, werden für dieses System Intensitätsunterschiede der beobachteten Strukturen im Vergleich zwischen ZR1 und ZR2 festgestellt. Dabei zeigen insbesondere der Oberflächenzustand A und die Struktur C eine erhöhte Intensität in ZR2 im Vergleich zu ZR1. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten lässt sich in der Symmetrie der Zustände finden, welche Auswirkungen auf die Abstrahlcharakteristik hat [Eberhardt & Himpsel 1980, Donath *et al.* 1986]. In Abb. 4.9 sind die Beiträge der  $s$ - und  $p$ -Orbitale in den obersten drei Schichten des Systems anhand der Punktgröße dargestellt (rot:  $s$ , grün:  $p_x$ , blau:  $p_y$ , violett:  $p_z$ ). Punkte, die kleiner als die Linienbreite sind, wurden aus der Abbildung entfernt. Die Farbreihenfolge variiert zudem zwischen der rechten und linken Seite der Abbildung, um kleinere Beiträge sichtbar zu machen. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die erhaltenen Dispersionen der beobachteten Strukturen im entsprechenden Energiebereich aus Abb. 4.6 erneut gezeigt. Es zeigt sich, dass lediglich am Oberflächenzustand die Orbitale stark lokalisiert sind und dieser hauptsächlich  $p_z$ - und  $s$ -Charakter besitzt, wobei der  $p_z$ -Charakter überwiegt. Für alle weiteren beobachteten Strukturen sind die Beiträge der Orbitale über alle Zustände verteilt und treten somit nicht stark hervor. Bei genauerer Untersuchung ergibt sich aber insbesondere für Struktur C ebenfalls ein erhöhter Anteil der  $p_z$ -Orbitale. Zusätzlich ergibt sich für etwas höhere  $k_{\parallel}$  auch ein erhöhter Anteil der  $p_x$ -Orbitale. Damit kann insgesamt für dieses System die Ursache für die beobachteten Intensitätsunterschiede mit einem erhöhten  $p_z$ -Orbitalanteil in Verbindung gebracht werden.

## 4.4. Fazit

Das vorliegende Kapitel zeigt die Untersuchung der elektronischen Bandstruktur von Sb(111). Hierfür werden zunächst ARPES-Messungen in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung genutzt. In diesen kann der topologische Oberflächenzustand des Halbmetalls beobachtet werden. Während der Zustand in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung im besetzten Teil der Bandstruktur eine Rashba-ähnliche Dispersion zeigt, erkennbar als zwei zueinander verschobene Parabeln, knickt in  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung der äußere Ast dieses Parabelpaares zu niedrigeren Energien ab und hybridisiert mit besetzten Volumenzuständen. Weiterhin wurden IPE-Messungen an Sb(111) in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung verwendet. In den IPE-Spektren lassen sich dabei insgesamt sechs Strukturen beobachten. Die fünf energetisch höher liegenden Strukturen werden anhand eines Vergleichs mit Ergebnissen einer DFT-Rechnung Volumenzuständen zugeordnet. Eine weitere Struktur nahe der Fermienergie lässt sich aufgrund ihres Spinverhaltens und der Sensitivität auf Adsorbate als der topologische Oberflächenzustand des Systems identifizieren. Zusätzliche Informationen über die Umkehrpunkte der beiden Äste des Zustands können aufgrund der experimentellen Energie- und Winkelauflösung dabei nicht erhalten werden. Die spinaufgelösten Spektren, gemessen mit ZR1, zeigen jedoch ein analoges Spinverhalten zu Au(111). Damit lässt sich die Rashba-ähnliche Dispersion des Zustands bestätigen. Zusätzlich untermauert der Spincharakter der beobachteten Struktur seine Interpretation als innerer Ast des Oberflächenzustands. Zusätzliche Unterschiede im Spinverhalten der Zustände zwischen den beiden Zählrohren werden auf die unterschiedliche experimentelle Geometrie zurückgeführt. Zudem zeigen sich aufgrund unterschiedlicher Orbitalcharakter der Zustände auch Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Zählrohren bei der Betrachtung der spinintegrierten Intensität. Da die unbesetzte Bandstruktur von Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> insbesondere von Sb-Zuständen bestimmt sein sollte, wird ein äquivalentes Verhalten in den IPE-Messungen an Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> im folgenden Kapitel erwartet.



## 5. $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, gehört  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zu einer Gruppe von insgesamt drei topologischen Isolatoren, welche gemeinsam als erste dreidimensionale TIs mit geordneter kristalliner Struktur theoretisch vorhergesagt wurden [Zhang *et al.* 2009]. Während  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  zeitgleich mit dieser Vorhersage als topologischer Isolator auch experimentell bestätigt wurde [Xia *et al.* 2009], erfolgte die Verifikation von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kurze Zeit später [Hsieh *et al.* 2009b, Hsieh *et al.* 2009a, Chen *et al.* 2009]. Dabei stellte sich heraus, dass  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Kristalle, im Gegensatz zu seinen Geschwistersystemen, im Allgemeinen intrinsisch p-dotiert sind. Der Dirac-Punkt des Systems befindet sich damit energetisch oberhalb der Fermienergie und ist somit für Photoemissionsmessungen nicht direkt zugänglich. Aus diesem Grund wurde die Aufmerksamkeit der Photoemissionsexperimente an topologischen Isolatoren hauptsächlich auf  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  gelenkt. Für die IPE ist das System dagegen umso interessanter, da hier die Möglichkeit besteht, den gesamten Dirac-Zustand eines topologischen Isolators zu untersuchen.

Das folgende Kapitel zeigt die ersten IPE-Messungen, die an diesem System durchgeführt wurden. Im ersten Abschnitt des Kapitels wird zunächst ein Überblick über den aktuellen Stand der Literatur gegeben. Anschließend wird die Präparation der untersuchten Proben und deren Charakterisierung vorgestellt. Die Ergebnisse der IPE-Messungen werden im dritten Abschnitt gezeigt und diskutiert.

### 5.1. Stand der Literatur

Bereits vor ihrer Entdeckung als topologischer Isolator war die Legierung  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  aufgrund ihrer thermoelektrischen Eigenschaften seit mehreren Jahrzehnten bekannt (ein Überblicksartikel hierzu wurde von [Krishna Moorthy & Shivakumar 1986] verfasst) und wurde dabei insbesondere im Zusammenhang mit hocheffizienten Anwendungen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Überstrukturen diskutiert [Venkatasubramanian *et al.* 2001]. Bereits aus Untersuchungen bezüglich dieser Eigenschaften wurde ersichtlich, dass  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Kristalle stets p-dotiert sind [Giani *et al.* 1999].

Die Eigenschaften von  $Sb_2Te_3$  als topologischer Isolator wurden, wie bereits erwähnt, 2009 theoretisch vorhergesagt [Zhang *et al.* 2009] und experimentell bestätigt [Hsieh *et al.* 2009b]. Auch hier zeigte sich die intrinsische p-Dotierung. Die Photoemissionsmessungen zeigten dabei die geringen, besetzten Abschnitte eines hauptsächlich unbesetzten Dirac-Zustand [Hsieh *et al.* 2009b]. Die Dotierung wird dabei, je nach Wachstumsbedingungen des Kristalls, entweder durch Sb-Vakanzen oder  $Sb_{Te}$ -Substitutionsatome<sup>1</sup> hervorgerufen [Jiang *et al.* 2012, West *et al.* 2012, Zhang *et al.* 2013]. Lediglich für dünne, per Molekularstrahlepitaxie (MBE) gewachsene Schichten von  $Sb_2Te_3$  auf n-dotiertem Graphen zeigten Messungen eine n-Dotierung für Dicken  $< 7$  QL [Jiang *et al.* 2012]. Da somit nur ein kleiner Teil des Dirac-Zustands unterhalb des Dirac-Punktes für die Photoemission zugänglich ist, und die beiden Geschwistersysteme  $Bi_2Te_3$  und  $Bi_2Se_3$  dagegen n-dotiert sind, konzentrierte sich der Fokus der Untersuchungen von topologischen Isolatoren auf diese Systeme. Theoretische Rechnungen nutzten jedoch sehr häufig  $Sb_2Te_3$  zum Vergleich mit  $Bi_2Te_3$  und  $Bi_2Se_3$  [Zhang *et al.* 2009, Zhang *et al.* 2010, Ereemeev *et al.* 2010, Menschikova *et al.* 2011, West *et al.* 2012, Aguilera *et al.* 2013, Zhang *et al.* 2013].

Dennoch sind auch an  $Sb_2Te_3$  einige Photoemissionsstudien durchgeführt worden. Die experimentelle Verifikation der erwarteten Spinstruktur erfolgte 2012 durch Pauly [Pauly *et al.* 2012]. Dabei wurde ein weiterer Oberflächenzustand bei einer Bindungsenergie von  $\approx 0.5$  eV festgestellt, welcher ein Rashba-artiges Verhalten in Dispersion und Spinstruktur zeigt. Weiterhin zeigte sich eine Hybridisierung des topologischen Oberflächenzustands mit Volumenbändern [Seibel *et al.* 2015]. Sowohl an Volumenkristallen [Seibel *et al.* 2012] als auch an MBE-gewachsenen Schichten [Wang *et al.* 2010] konnte zudem bei Adsorption von Cs eine Verschiebung der Fermienergie in Richtung des Dirac-Punkts festgestellt werden. Diese Verschiebung sättigt ab einer Bedeckung von 0,075 ML [Seibel *et al.* 2012]. Dabei bleibt der Dirac-Punkt mit einer Endposition von 65 meV oberhalb  $E_F$  weiterhin unbesetzt. Allgemein zeigten Messungen an MBE- [Plucinski *et al.* 2013] oder MOCVD-gewachsenen<sup>2</sup> [Bendt *et al.* 2014] Proben keine Unterschiede in den beobachteten Strukturen im Vergleich zu Volumenkristallen.

Auch erste Untersuchungen der unbesetzten elektronischen Bandstruktur sind veröffentlicht [Reimann *et al.* 2014]. 2PPE-Messungen an Volumenkristallen zeigen neben dem erwarteten Dirac-Zustand mit einer energetischen Position des Dirac-Punktes von  $E_D - E_F = 135 \pm 50$  meV auch den Bildpotentialzustand. Weitere Aus-

---

<sup>1</sup> $Sb_{Te}$ -Substitutionsatome bezeichnen Sb-Atome, welche auf einem Te-Gitterplatz sitzen

<sup>2</sup>MOCVD = Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (metal-organic chemical vapour deposition)

sagen über die unbesetzte Bandstruktur sind aufgrund der in diesem Experiment gewählten Photonenenergien nicht möglich. Stattdessen lag hier der Schwerpunkt der Studie auf der Untersuchung der Dynamik der betrachteten Zustände.

Durch die zunehmende Ausrichtung der Forschung an topologischen Isolatoren auf mögliche Anwendungen von TIs hat sich das Interesse an  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mit der Zeit insgesamt verstärkt. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass eine Legierung aus  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  für einen starken  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Anteil die Eigenschaften eines idealen TIs zeigt. Untersuchungen von  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  für verschiedene  $x$  zeigen dabei für  $x > 0,8$  eine Verschiebung des Dirac-Punktes und der Fermienergie in den Bereich der Bandlücke<sup>3</sup>. Dieses Verhalten kann sowohl an Dünnschichten [Zhang *et al.* 2010a], als auch an Volumenkristallen beobachtet werden [Kong *et al.* 2011]. Theoretische Rechnungen bestätigen zudem die Beobachtungen [Niu *et al.* 2012]. Insbesondere die Kombination des n-dotierten  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit dem p-dotierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  als pn-Übergang gerät zudem zunehmend in den Fokus [Wang, Chen, Zhu & Zhang 2012, Zhang *et al.* 2013a, Zeng *et al.* 2013]. Mögliche Eigenschaften dieses Systems sind durch die Kombination der Halbleiter-Eigenschaften mit dem topologischen Verhalten bisher unbekannt. Rechnungen zeigen jedoch beispielsweise, dass bei hoher Kopplung der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten der topologische Zustand an der Grenzfläche verschwindet [Rauch *et al.* 2013]. Weitere mögliche Anwendungen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ergeben sich zudem aus seiner Eigenschaft als Phasenwechselmaterial [Fujimori *et al.* 1988]. Diese Materialien können sowohl in einer amorphen, als auch einer kristallinen Struktur stabil vorkommen und der Wechsel zwischen diesen beiden Phasen kann auf einer ms bis ns-Zeitskala stattfinden (einen Überblick gibt beispielsweise [Raoux *et al.* 2014]). In ersten Experimenten konnte für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  gezeigt werden, dass der Oberflächenzustand beim Übergang von der kristallinen in die amorphe Phase reversibel ausgeschaltet werden kann [Takagaki *et al.* 2012].

Insgesamt ist im Hinblick auf mögliche Anwendungen eine gute und möglichst vollständige Kenntnis der elektronischen Bandstruktur, insbesondere von gewachsenen Filmproben, notwendig. Die im Folgenden vorgestellten Messungen stellen dabei die ersten IPE-Messungen der unbesetzten, elektronischen Bandstruktur an  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  dar. Als zu untersuchende Kristallrichtung wurde für diese Proben die  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung gewählt, da in dieser Richtung die indirekte Bandlücke größer ist. Theoretische Rechnungen sagen zudem die Hybridisierung des Oberflächenzustands mit Volu-

<sup>3</sup>Sowohl reines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  als auch reines  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  besitzen eine indirekte Bandlücke. Für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ist der Dirac-Punkt dabei energetisch im Bereich der Valenzbänder lokalisiert.

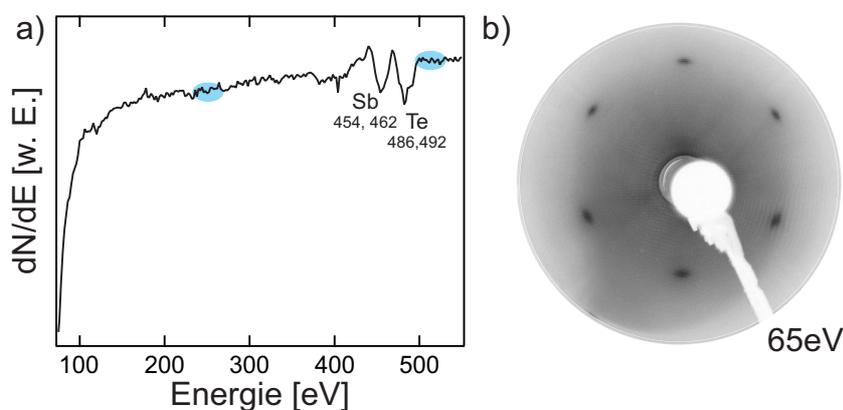
menzuständen für höhere  $k_{\parallel}$ -Werte als in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung vorher, sodass der Winkelbereich, für den ein Beitrag des Dirac-Zustandes erwartet wird, größer ist und somit eine deutlichere Bestimmung erlaubt.

## 5.2. Präparation und Charakterisierung

Zur Bestimmung der unbesetzten Bandstruktur von  $Sb_2Te_3$  wurden MBE-gewachsene Filme von  $Sb_2Te_3$  auf Si(111) verwendet. Diese Proben wurden durch Gregor Mussler am Forschungszentrum Jülich hergestellt. Details zum Wachstum von TI-Schichten auf Si(111) ( $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$  und  $Bi_2Se_3$ ) finden sich in der Literatur [Krumrain *et al.* 2011, Plucinski *et al.* 2011, Borisova *et al.* 2012, Borisova *et al.* 2013, Plucinski *et al.* 2013, Olbrich *et al.* 2014, Kampmeier *et al.* 2015].

Die Reinigung der Proben von Oberflächenadsorbaten erfolgte, analog zu Sb(111), *in situ* über Sputter-Heiz-Zyklen. Dabei wurden zum Sputtern Ar-Ionen mit einer Energie von 500 eV bei einem Probenstrom von 1  $\mu A$  verwendet. Anschließend wurde die Probe auf eine Temperatur von 200°C geheizt. Nach jedem Präparationszyklus wurde die Probe mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie analysiert. Ein typisches Augerspektrum ist in Abb. 5.1 a) gezeigt. In diesem sind sowohl Sb als auch Te-Strukturen bei den entsprechenden Energien zu erkennen. C und O-Signaturen sind nicht erkennbar. Die Literatur berichtet zudem, dass ein leichtes C-Signal keinen Unterschied in den ARPES-Spektren erzeugt [Plucinski *et al.* 2013].

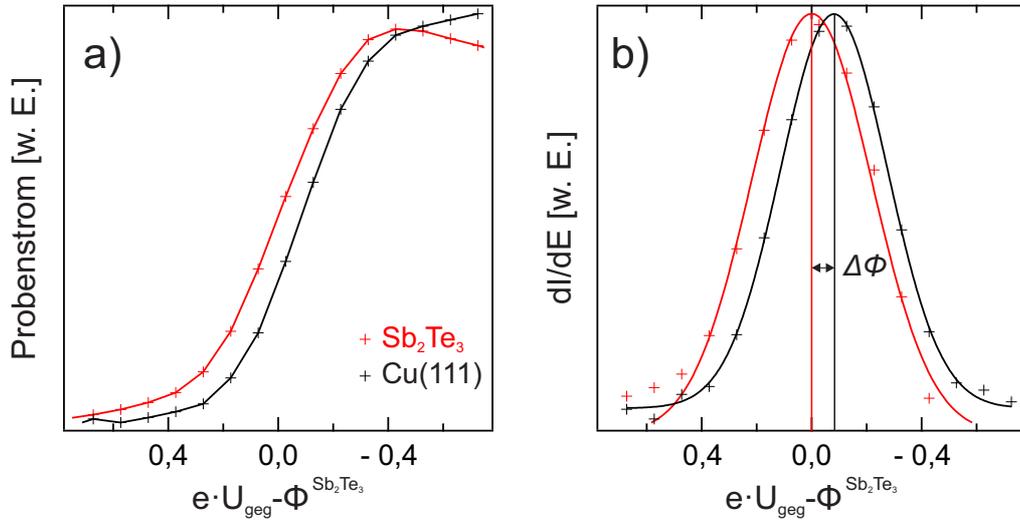
Für dünne Schichten (<10 QL) der bekannten TI werden in der Literatur im Vergleich zu Volumenkristallen deutliche Unterschiede in der gemessenen Bandstruktur festgestellt [Li *et al.* 2010, Wang *et al.* 2010, Plucinski *et al.* 2011, Liu *et al.* 2013]. Dabei ändert sich zum Einen die Dispersion der bekannten Zustände. Zum Anderen kann auch das Auftreten zusätzlicher Zustände beobachtet werden. Um entsprechende Missinterpretationen der erhaltenen IPE-Messungen durch eine irrtümliche Verwendung von zu dünnen Proben zu vermeiden, wurde bei der Analyse der gemessenen AES-Spektren insbesondere auch der energetische Bereich um 100 eV betrachtet. Bei der erstmaligen Beobachtung der hier erwarteten Si-Signatur wurde die Probe nicht weiter verwendet und gegen ein neues Stück desselben Wafers getauscht. Um die Anzahl der Austausche zusätzlich zu minimieren, wurden zudem Proben mit einer Schichtdicke von 50 nm für die IPE-Messungen verwendet, welche eine hohe Anzahl von Präparationszyklen an einer Probe erlauben. Die im Folgenden gezeigten IPE-Messungen wurden damit an insgesamt drei Waferstücken durchgeführt. Ein Vergleich von Spektren, welche für dieselben Winkel an den verschiedenen Proben gemessenen wurden, zeigte dabei keine Unterschiede.



**Abbildung 5.1.:** a) AES-Spektrum von  $Sb_2Te_3$ . Während die Sb und Te-Signaturen deutlich erkennbar sind, können keine Verunreinigungen durch C (270 eV) und  $O_2$  (510 eV) festgestellt werden. b) LEED-Aufnahme der  $Sb_2Te_3$ -Probe aufgenommen bei 65 eV. Die hexagonale Symmetrie des Systems ist deutlich zu erkennen. Eine Variation der Energie ergibt keine Intensitätsunterschiede in den LEED-Spots, welche die dreizählige Symmetrie des Volumens widerspiegeln würde.

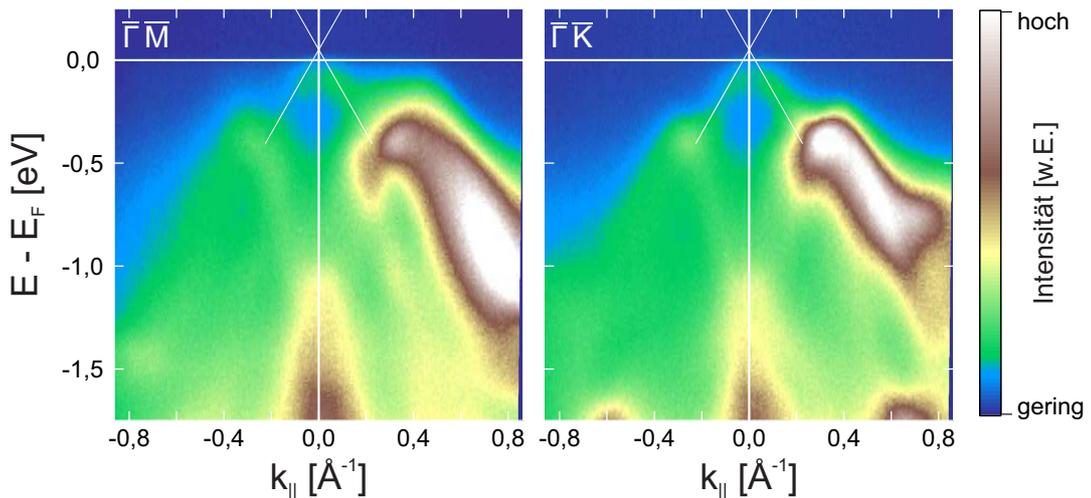
Zur weiteren Charakterisierung und azimuthalen Ausrichtung der Probe wurden LEED-Bilder aufgenommen. Das LEED-Bild für 65 eV (s. Abb. 5.1b)) zeigt deutlich die sechszählige Symmetrie der Oberfläche. Eine Variation der Elektronenenergie zeigt jedoch keine Variationen in der Intensität der LEED-Spots, welche aus der dreizähligen Symmetrie des Volumens zu erwarten wäre. Dies lässt darauf schließen, dass die Oberfläche aus zwei zueinander um  $60^\circ$  gedrehten Domänen besteht. Die Bildung dieser Domänenstruktur ist für das MBE-Wachstum der TIs bekannt [Borisova *et al.* 2013], soll jedoch durch eine Optimierung der Wachstumsbedingungen unterdrückt werden können [Kampmeier *et al.* 2015]. In Kapitel 4.3 wurde bereits gezeigt, dass zwischen entgegengesetzten Einfallswinkeln und damit Kristallrichtungen lediglich Intensitätsunterschiede für die gemessenen Strukturen beobachtet werden. Im Fall der beschriebenen Domänenstruktur überlagern sich in den Messungen entsprechend diese beiden Richtungen, wodurch Informationen über einen Unterschied zwischen diesen verloren gehen. Die generelle Bestimmung der Dispersion der beobachteten Zustände wird jedoch nicht beeinflusst.

Analog zu Sb(111) wurde auch für dieses System die Austrittsarbeit mittels TCS-Spektren bestimmt. Abb. 5.2 a) zeigt die TCS-Spektren von Cu(111) und  $Sb_2Te_3$ . Ein Vergleich der gemessenen Einsatzkanten ergibt einen Unterschied von  $\Delta\Phi = 0,08 \pm 0,05$  eV. Aus der Austrittsarbeit von Cu(111) ( $\Phi = 4,94$  eV [Takeuchi *et al.* 2001]) ergibt sich damit eine Austrittsarbeit von  $\Phi_{Sb_2Te_3} = 4,86 \pm 0,05$  eV.



**Abbildung 5.2.:** a) TCS-Spektren gemessen an  $Sb_2Te_3$ (rot) und  $Cu(111)$ (schwarz). Aus der Verschiebung der Einsatzkante lässt sich die Austrittsarbeit von  $Sb_2Te_3$  abschätzen. b) Der Vergleich der Ableitungen des Probenstroms erleichtert die Bestimmung der Positionen der Einsatzkanten. Es ergibt sich ein Unterschied von  $\Delta\Phi = 0,08 \pm 0,05$  eV. Damit ergibt sich für  $Sb_2Te_3$  eine Austrittsarbeit von  $\Phi = 4,86 \pm 0,05$  eV.

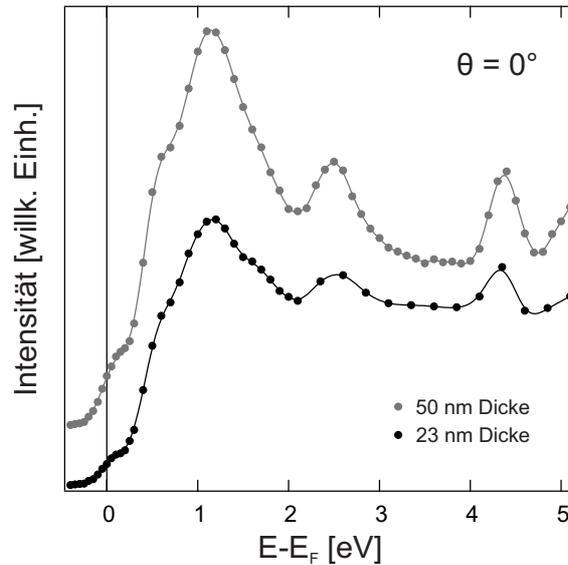
Dieser Wert stimmt gut mit Werten aus 2PPE-Messungen ( $\Phi_{Sb_2Te_3} = 5,0 \pm 0,1$  eV [Reimann *et al.* 2014]), sowie den in DFT-Rechnungen der elektronischen Bandstruktur erhaltenen Werten ( $\Phi_{Sb_2Te_3} = 4,8$  eV [Krüger 2014]) überein.



**Abbildung 5.3.:** ARPES-Messungen an  $Sb_2Te_3$ , gemessen mit einer Photonenenergie von  $\hbar\omega = 45$  eV an 23 nm dicken Schichten von  $Sb_2Te_3/Si(111)$ . Die Farbskala gibt die Intensität der gemessenen Photoemissionsspektren wieder.

Zur Überprüfung, ob die gemessene Bandstruktur der MBE-gewachsenen, dicken Filme mit Volumen-Einkristallen vergleichbar ist, wurden Photoemissions-Messungen an der Beamline 1 am HISOR Synchrotron Radiation Center durchgeführt. Der Aufbau ist bereits in Kapitel 3 beschrieben. Abb. 5.3 zeigt Photoemissionsmessungen für beide Hochsymmetrie-Richtungen ( $\bar{\Gamma}\bar{K}$  und  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ ), aufgenommen mit einer Photonenenergie von  $\hbar\omega = 45$  eV. In beiden Richtungen sind mehrere Strukturen im Energiebereich bis -2 eV erkennbar. Diese stimmen grundsätzlich mit gemessenen Strukturen an Volumenkristallen in der Literatur überein [Hsieh *et al.* 2009b, Pauly *et al.* 2012, Seibel *et al.* 2012, Seibel *et al.* 2015]. Messungen an Filmproben desselben Herstellers in der Literatur zeigen ebenfalls, dass diese mit Volumenkristallen vergleichbar sind [Plucinski *et al.* 2013]. Nahe der Fermienergie ist eine Struktur mit Dirac-ähnlicher, linearer Dispersion erkennbar. Eine lineare Extrapolation der Dispersion ergibt eine energetische Position des Dirac-Punkts  $E_D = 0,05 \pm 0,02$  eV. Die Messung zeigt damit, dass auch diese Proben, wie erwartet, p-dotiert sind. Der ermittelte Dirac-Punkt stimmt dabei mit Angaben in der Literatur überein ( $E_D = 0,065$  eV [Plucinski *et al.* 2013]). Ein Vergleich der energetischen Position für die Filmproben mit denen an Volumen-Einkristallen in der Literatur zeigt eine zusätzliche n-Dotierung der Filme durch das Substrat, welche bereits aus der Literatur bekannt ist [Bendt *et al.* 2014]. Die Position des Dirac-Punkts von Einkristall-Proben wird aus ARPES-Messungen auf etwa 200 meV oberhalb  $E_F$  extrapoliert [Seibel *et al.* 2012]. 2PPE-Messungen ergeben einen Wert von 135 meV oberhalb  $E_F$ , wobei dieser je nach Präparation um bis zu 50 meV schwanken kann [Reimann *et al.* 2014].

Die dargestellten ARPES-Messungen wurden an Proben mit einer Filmdicke von 23 nm durchgeführt. Um IPE-Messungen an möglichst wenigen Probenstücken bei gleichbleibender Probenqualität durchführen zu können, wurden die im folgenden Abschnitt diskutierten IPE-Messungen an Proben mit einer Filmdicke von 50 nm durchgeführt. Abb. 5.4 zeigt einen Vergleich von IPE-Messungen beider Proben. Gezeigt ist jeweils eine IPE-Messung für senkrechten Elektroneneinfall, gemessen mit ZR2. Die grauen Punkte entsprechen der Messung an einer Probe mit 50 nm Schichtdicke, während die schwarzen Punkte die Messdaten der 23 nm dicken Probe darstellen. Beide Spektren werden inklusive einer Interpolation der Daten gezeigt (Linie), welche zur besseren Vergleichbarkeit eingefügt wurden. Betrachtet man die beiden Spektren, so lassen sich keine Unterschiede in den beobachteten Peakpositionen feststellen. Lediglich das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis ist für die dünneren Probe schlechter. Diese wurde bei der Präparation kürzer gesputtert und geheizt, um zu verhindern, dass die Probe durch die Präparation zu dünn wird und Unterschiede aufgrund der geringen Schichtdicke entstehen [Li *et al.* 2010, Plucinski *et al.* 2011, Liu *et al.* 2013]. Damit kann das schlechtere Verhältnis auch auf eine

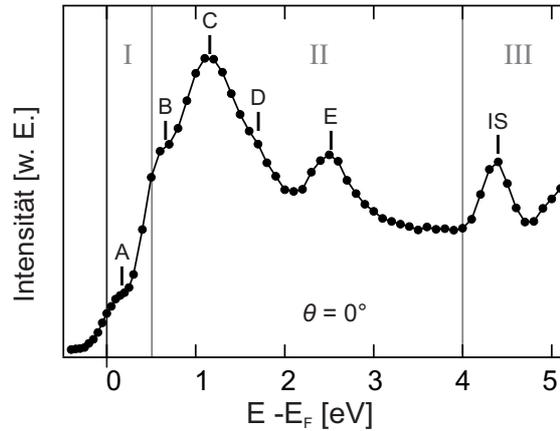


**Abbildung 5.4.:** IPE-Messungen an  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  für 23 nm (schwarz) und 50 nm (grau) dicke Schichten auf Si(111). Beide Spektren zeigen vergleichbare Strukturen. Intensitätsunterschiede können sich präparationsbedingt ergeben.

nicht vollständige Entfernung der Oberflächenadsorbate zurückzuführen sein. Da die Positionen der Peaks jedoch nicht variieren, wird für beide Proben von äquivalenten Ergebnissen bei der Bestimmung der elektronischen Bandstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ausgegangen. Mögliche Auswirkungen einer Veränderung der Schichtdicke einer Probe durch Präparationen zwischen den Messungen wurden zusätzlich kontrolliert. Hierfür wurde nach jeder Präparation zunächst ein Spektrum für einen bekannten Winkel aufgenommen und mit den bisherigen verglichen. Dabei wurden keine Unterschiede in den Spektren festgestellt. Die aus den IPE-Spektren erhaltenen Ergebnisse zur unbesetzten Bandstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  werden im folgenden Abschnitt dargestellt und diskutiert.

### 5.3. Bestimmung der unbesetzten Bandstruktur von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Zur Diskussion der Ergebnisse wird zunächst erneut das spinintegrierte IPE-Spektrum für senkrechten Elektroneneinfall, gemessen mit ZR2, betrachtet (s. Abb. 5.5). Mehrere Strukturen sind in diesem Spektrum deutlich zu erkennen. So ist an der Fermienergie eine Struktur mit geringer Intensität feststellbar. Für höhere Energien ergeben sich weiterhin drei deutliche Strukturen bei 1,15 eV, 2,5 eV und 4,3 eV. Dabei wird die Struktur bei einer energetischen Position von 4,3 eV als Bild-



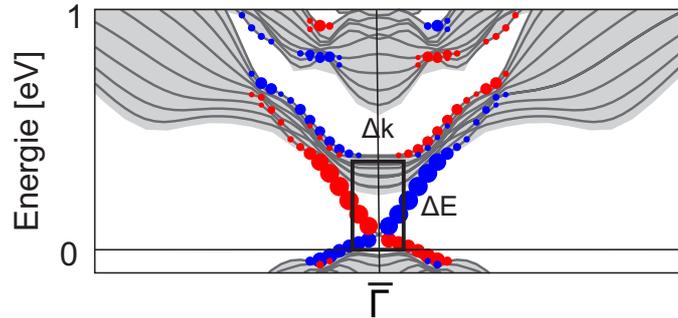
**Abbildung 5.5.:** Spin-integrierte IPE-Messung für senkrechten Elektroneneinfall. Es sind bis zu 6 Strukturen erkennbar. Zur detaillierteren Diskussion werden drei Energieteilbereiche definiert (mit römischen Zahlen gekennzeichnet).

potentialzustand identifiziert. Desweiteren zeigt das lokale Maximum bei 1 eV eine zusätzliche Schulter an der energetischen Position von  $\approx 0,7$  eV. Zusätzlich ist eine weitere Schulter bei  $\approx 1,5$  eV festzustellen. Für eine übersichtlichere Diskussion werden die gemessenen Spektren in den folgenden Abschnitten innerhalb von drei Energiebereichen betrachtet, welche in der Abbildung 5.5 durch die grauen Linien getrennt und jeweils mit römischen Zahlen bezeichnet sind. Zudem werden die Zustände für steigende Energien mit A-E sowie IS für den Bildpotentialzustand bezeichnet.

Im Bereich I werden die Energien um die Fermienergie bis zu einer Energie von 0,5 eV betrachtet. Hier ist ein Beitrag des Dirac-Zustands zu erwarten, dessen Dirac-Punkt, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, bei einer Energie von 50 meV oberhalb der Fermienergie liegen sollte. Strukturen mit energetischen Positionen zwischen 0,5 und 4 eV (Bereich II) geben Aufschluss über die weitere unbesetzte Bandstruktur von  $Sb_2Te_3$ . Zusätzlich wird der Bildpotentialzustand des Systems hinsichtlich einer möglichen Rashba-Aufspaltung betrachtet (Bereich III).

### 5.3.1. Untersuchung des Dirac-Zustands (Energiebereich I)

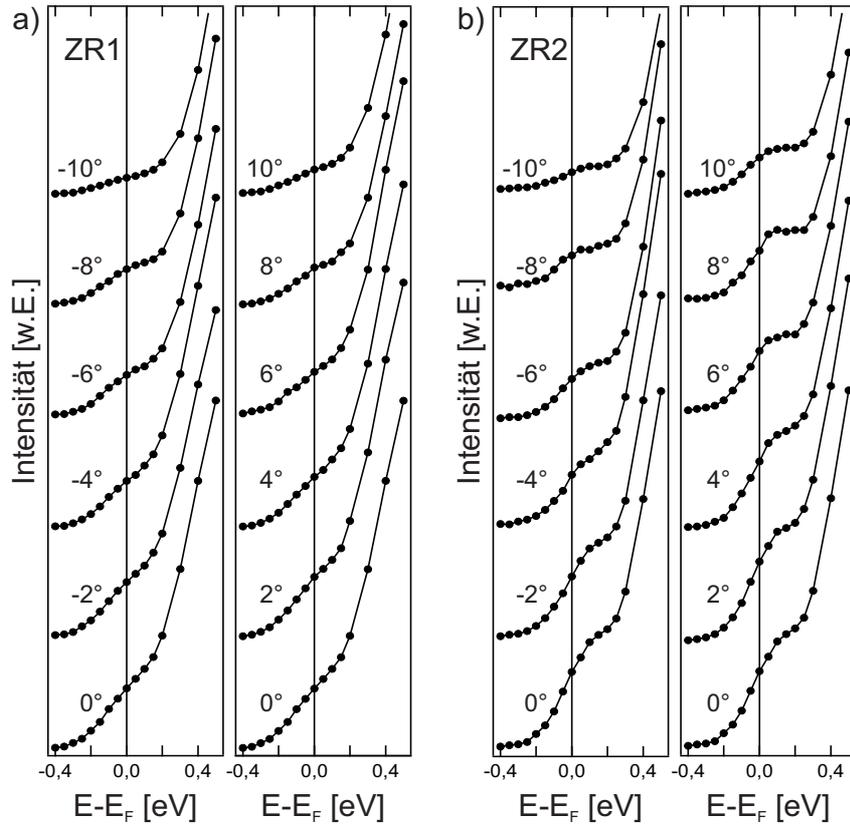
Aufgrund der intrinsischen p-Dotierung der Proben ist bereits aus der Extrapolation der Photoemissionsdaten eine Position des Dirac-Punktes oberhalb des Fermi-niveaus ermittelt worden (s. Abschnitt 5.2). Daher sollte ein Beitrag des Dirac-Zustandes zu den IPE Messungen zu erwarten sein. Betrachtet man jedoch die ARPES-Messungen (s. Abb. 5.3), so erkennt man bereits anhand der Intensität des



**Abbildung 5.6.:** Veranschaulichung der Energie- und Winkelaufösung des Experiments für eine Messung am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt nahe der Fermienergie. Es zeigt sich, dass stets über beide Äste des Dirac-Zustands gemittelt wird.

Dirac-Zustands in diesen Messungen einen relativ geringen Beitrag dieses Zustands zur Messung verglichen mit dem Beitrag der Volumenbänder. Ein ähnliches Verhalten wird damit auch für die IPE-Messungen erwartet. Zudem können die besetzten Volumenbänder durch den geringen energetischen Abstand zur Fermienergie ebenfalls im Rahmen ihrer Lebensdauer verbreiterung zu an der Fermienergie beobachteten Strukturen beitragen (vgl. Kap. 3.3). Berücksichtigt man weiterhin die Energie- und Winkelaufösung des vorliegenden Experiments, so wird für jeden Winkel über den gesamten energetischen Bereich der Bandlücke gemittelt (s. Abb. 5.6). Damit wird auch stets über den gesamten Dirac-Zustand gemittelt, sodass ein Spinsignal lediglich in Form einer Spinabhängigkeit der Intensität aufgrund der unterschiedlichen energetischen Entfernung zur Fermienergie (vgl. Au(111)) erwartet werden kann.

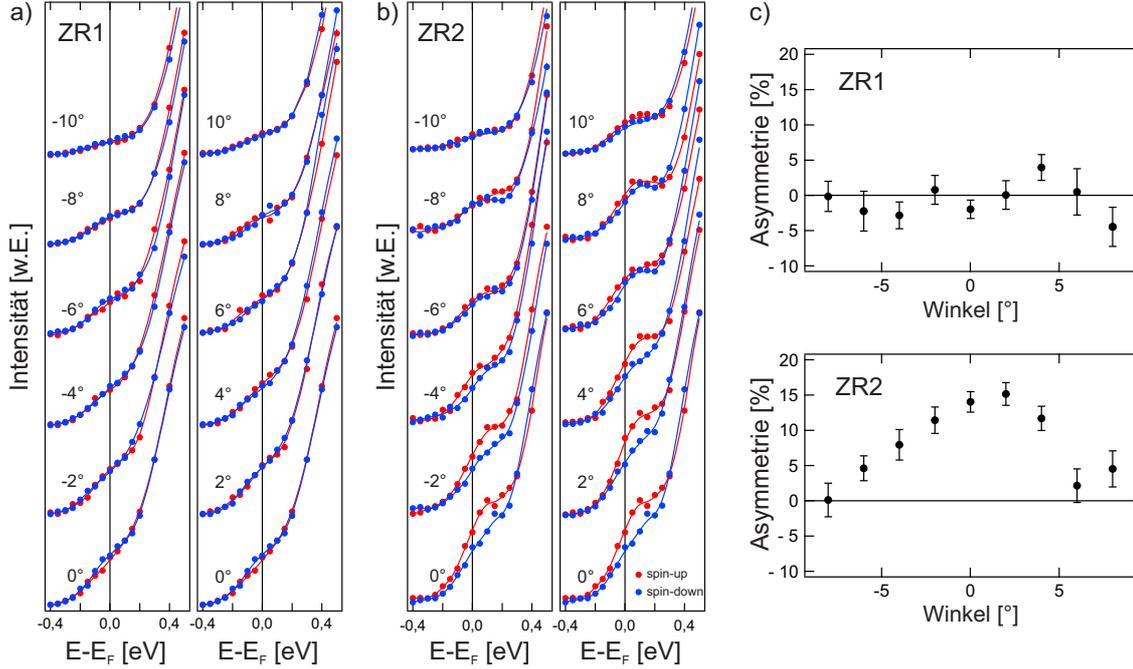
Betrachtet man zunächst spinintegrierte IPE-Messungen, so ist eine Struktur an der Fermienergie zu erkennen. Abbildung 5.7 zeigt eine Serie von spinintegrierten IPE-Messungen an  $Sb_2Te_3$  für Elektroneneinfallswinkel zwischen  $-10^\circ$  und  $10^\circ$  in Abständen von  $2^\circ$ . Erneut ist zur anschaulicheren Darstellung zusätzlich zu den Datenpunkten eine Linie aus der Interpolation der Daten eingefügt. Diese Darstellung wird in diesem Kapitel auch für die weiteren Abbildungen von IPE-Spektren beibehalten. Zur detaillierten Betrachtung werden die Spektren sowohl für das symmetrische Zählrohr (ZR1, Abb. 5.7a)) als auch für das höher auflösende Zählrohr (ZR2, Abb. 5.7b)) dargestellt. Betrachtet man nun die gemessenen Spektren für senkrechten Elektroneneinfall, so ist eine Struktur an der Fermienergie zu erkennen, welche aufgrund der besseren Auflösung in ZR2 deutlicher zu erkennen ist. Zusätzlich kann auch die unterschiedliche Position der Zählrohre aufgrund der Abstrahlcharakteristik eine unterschiedliche Intensität der Struktur erzeugen.



**Abbildung 5.7.:** Spinintegrierte IPE-Winkelserie für das symmetrische Zählrohr (ZR1,a) und das höher auflösende Zählrohr (ZR2,b)), gemessen im Bereich I. An der Fermienergie wird eine Struktur beobachtet, deren Intensität für steigenden Winkel abnimmt.

In beiden Richtungen nimmt die Intensität der Struktur für steigende  $\theta$  in beiden Zählrohren ab, bis sie für Winkel  $|\theta| > 8^\circ$  verschwindet. Intensitätsunterschiede zwischen positiven und negativen Winkeln können für ZR2 durch den Einfluss der Abstrahlcharakteristik und einem effektiven Photonennachweiswinkel von  $80^\circ$  bei einem Elektroneneinfallswinkel von  $\theta = 10^\circ$  begründet werden. Dieser Effekt wird in Abschnitt 5.3.2 noch einmal ausführlicher diskutiert. Insgesamt ist die Struktur in den Messungen ab  $k_{\parallel} \approx 0,16 \text{ \AA}^{-1}$  nicht mehr eindeutig feststellbar. Dieser Wert stimmt gut mit dem errechneten Wert für den Übergang des Dirac-Zustands in die Volumenbänder überein. Trotz nicht beobachtbarer Dispersion stimmt damit das Verhalten der beobachteten Struktur mit der des erwarteten Dirac-Zustands überein.

Betrachtet man nun spinaufgelöste IPE-Winkelserien, so wird bei den vorliegenden experimentellen Voraussetzungen im Falle der Beobachtung des Dirac-Zustands für größere Winkel ein Unterschied in der Intensität der beiden Spinkomponenten er-



**Abbildung 5.8.:** a), b) Spinaufgelöste IPE-Winkelserie für beide Zählrohre, gemessen im Bereich I. c) Gemittelte Asymmetrie um 0,1 eV in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

wartet. Dieser sollte für senkrechten Elektroneneinfall verschwinden und bei entgegengesetztem Einfallswinkel der Elektronen das Vorzeichen ändern.

Die vorliegenden Messungen (s. Abb. 5.8a) und b)) weisen jedoch für beide Zählrohre nicht die erwartete Spinabhängigkeit auf. Betrachtet man die Winkelserie gemessen mit ZR1, so lässt sich keine deutliche Spinabhängigkeit in den Spektren erkennen. Für ZR2 ist dagegen sowohl für negative als auch positive Winkel eine deutliche Erhöhung der Intensität für die Spin-up-Komponente des Spektrums zu beobachten. Diese wird für steigende Winkel geringer und bleibt für senkrechten Elektroneneinfall ebenfalls erhalten. Dieses Verhalten zeigt auch eine detailliertere Betrachtung des Spinsignals (s. Abb. 5.8c)). Hierfür wurde die Asymmetrie der Spektren an der Fermienergie

$$A = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (5.1)$$

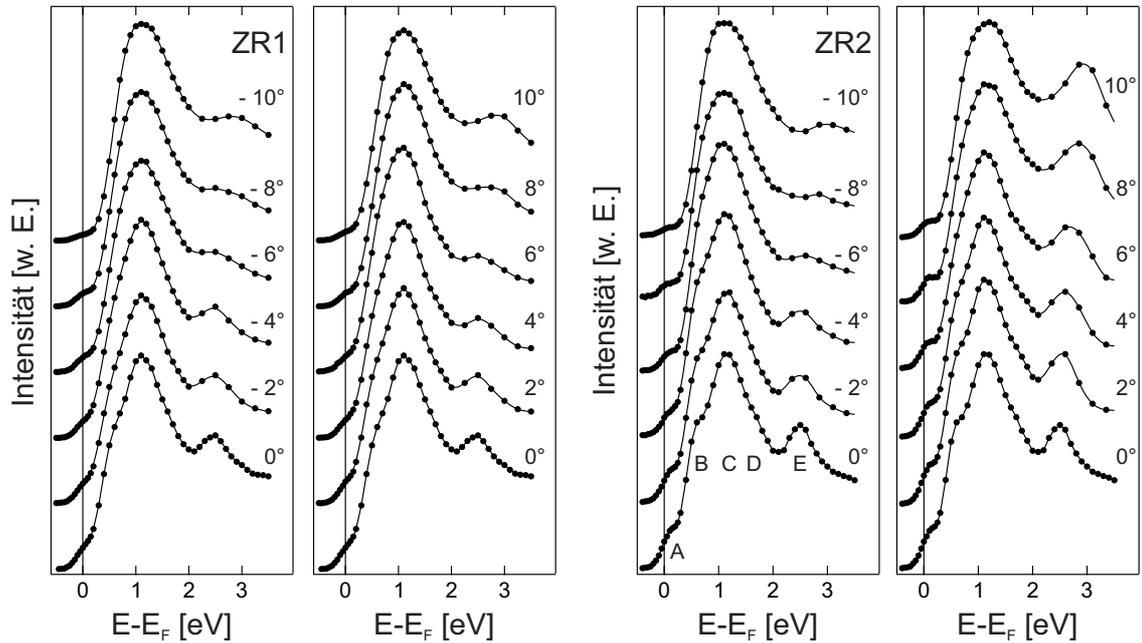
in Abhängigkeit vom Einfallswinkel bestimmt. Dabei wurde über die Asymmetrie der Datenpunkte zwischen  $E_F$  und  $E = 0.1$  eV gemittelt. Für ZR1 ist erneut lediglich eine Streuung der Werte um 0% zu beobachten und damit keine vom Dirac-Zustand induzierte Spinabhängigkeit der Intensitäten festzustellen. ZR2 zeigt dagegen ein lokales Maximum der Asymmetrie für 2°, sodass sich auch unter Berücksichtigung eines möglichen Untergrunds kein erwarteter Vorzeichenwechsel identifizieren lässt.

Damit ergibt sich im Bezug auf das Spinsignal an der Fermienergie eine analoge Situation zu Sb(111). Auch hier wird durch den Bruch der Gesamtsymmetrie aufgrund der experimentellen Geometrie für die beobachtete Struktur ein zusätzliches Spinsignal in ZR2 induziert. Dabei stimmt das Vorzeichen mit dem des Spinsignals des Oberflächenzustands an Sb(111) überein. Zusätzlich zeigt sich auch hier eine langsame Abnahme dieses Signals für höhere Winkel. Da Sb(111) und  $Sb_2Te_3$  dieselbe Kristallsymmetrie aufweisen und zudem die experimentelle Geometrie in beiden Messungen dieselbe ist, kann auf einen Zustand auf  $Sb_2Te_3$  geschlossen werden, welcher einen analogen Mix an Wellenfunktionen beinhaltet.

Damit kann insgesamt eine Struktur an der Fermienergie beobachtet werden, welche neben möglichen Beiträgen durch Volumenzustände auch einen Beitrag des Dirac-Zustand beinhaltet. Dieser lässt sich insbesondere durch das Verschwinden der Struktur für  $k_{\parallel} \approx 0,16 \text{ \AA}^{-1}$  belegen, welches mit der aus den theoretischen Rechnungen und den Ergebnissen der ARPES-Messungen erwarteten Dispersion des Dirac-Zustands übereinstimmt. Zudem zeigt die Struktur, ebenfalls analog zu den ARPES-Messungen, eine deutlich geringere Intensität als die weiteren Zustände. Die Beobachtung des erwarteten Spinverhaltens ist in den spinabhängigen IPE-Messungen aufgrund eines zusätzlichen Spinsignals, welches aus der Messgeometrie folgt, nicht möglich. Dieses Spinsignal stimmt in seinem Verhalten jedoch wiederum mit dem des topologischen Oberflächenzustands auf Sb(111) überein. Die Dispersion des Dirac-Zustands und die energetische Position des Dirac-Punktes können aufgrund der Energie- und Winkelauflösung des Experiments nicht näher bestimmt werden.

### 5.3.2. Bestimmung der weiteren Bandstruktur (Energiebereich II)

Zur Diskussion der beobachteten Strukturen für höhere Energien werden erneut zunächst die gemessenen spinintegrierten Spektren betrachtet. Abb. 5.9 zeigt die gemessenen Winkelserien aus Abb. 5.7 für Energien bis  $E - E_F = 3,5 \text{ eV}$ . Die bereits zuvor beschriebenen Strukturen sowie deren Dispersionen sind in beiden Zählrohren zu erkennen. Betrachtet man Struktur C als intensitätsstärkste Struktur des Spektrums, so ist keine Dispersion des Zustands zu erkennen. Stattdessen verbleibt für alle Elektroneneinfallswinkel seine Position bei 1,15 eV. Die Struktur B, welche als Schulter an der zuvor beschriebenen Struktur für niedrigere Energien beobachtet werden kann, dispergiert für steigende Winkel dagegen zu höheren Energien. Als dritte Struktur lässt sich insbesondere in ZR2 eine Schulter bei etwa 1,5 eV erkennen (Struktur D), welche keine starke Dispersion zeigt und für höhere Winkel nicht mehr erkennbar ist. Als weitere deutliche Struktur mit einer ener-

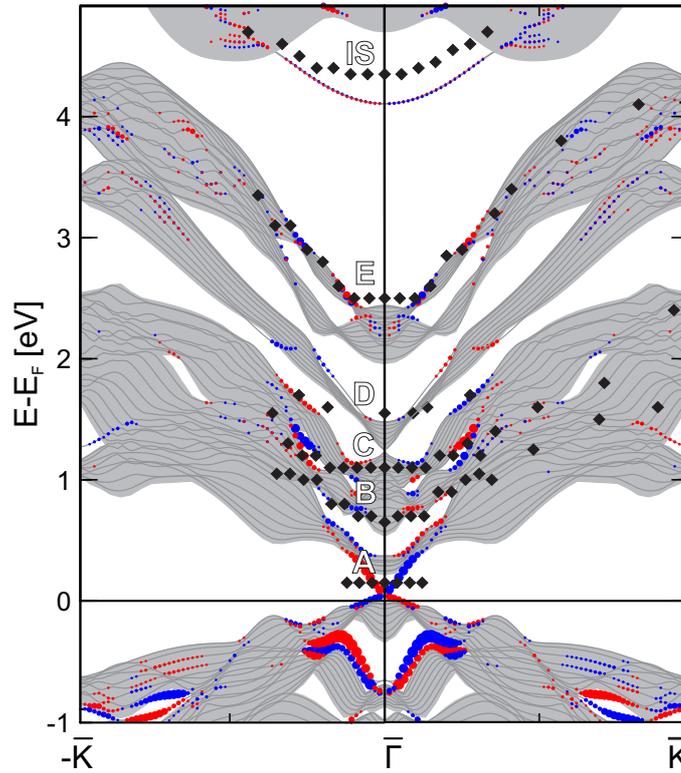


**Abbildung 5.9.:** Spinintegrierte IPE-Winkelserie gemessen für beide Zählrohre im Energiebereich II

getischen Position von etwa 2,5 eV für senkrechten Einfall lässt sich Struktur E beobachten. Diese dispergiert ebenfalls zu höheren Energien. Zusätzlich wird diese Struktur dabei breiter. Bei einer Messung mit ZR1 nimmt zudem die Intensität für steigendes  $|\theta|$  ab, während die Struktur in den Spektren für ZR2 Unterschiede in der Intensität für positive und negative Winkel zeigt. Für negative Winkel nimmt dabei die Intensität ebenfalls ab, für positive Winkel erhöht sich dagegen die Intensität. Da die weiteren beobachteten Strukturen dieses Verhalten nicht zeigen, kann dies nicht allein durch den hohen Photonennachweiswinkel für negative Winkel erklärt werden. Stattdessen zeigt sich hier ein Einfluss der Abstrahlcharakteristik des Zustands.

### Identifikation der beobachteten Strukturen

Ein Vergleich der aus den energetischen Positionen der Strukturen bestimmten Dispersion  $E(k_{\parallel})$  mit theoretischen Rechnungen ermöglicht eine Identifikation der Zustände. Hierfür wurden erneut von Peter Krüger DFT-Rechnungen zur Verfügung gestellt [Krüger 2013]. Diese wurden für neun QL von  $Sb_2Te_3$  unter Verwendung von experimentellen Gitterparametern [Anderson & Krause 1974] erstellt. Zur Berechnung des Bildpotentialzustands wurde das DFT-LDA-Potential im Außenraum durch ein langreichweitiges Coulomb-Potential ersetzt. In Abb. 5.10 sind die aus



**Abbildung 5.10.:** Vergleich der theoretischen Bandstruktur mit der Dispersion der gemessenen Strukturen [Krüger 2013]. DFT-LDA Rechnung für neun QL  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , grau schraffierte Bereiche stellen die oberflächenprojizierte Volumenbandstruktur dar. Die roten und blauen Punkte sind ein Maß für die Rashba-Komponente der Spinpolarisation entsprechend der experimentellen Geometrie. Die aus den IPE-Spektren ermittelten energetischen Positionen der Strukturen sind als schwarze Rauten dargestellt.

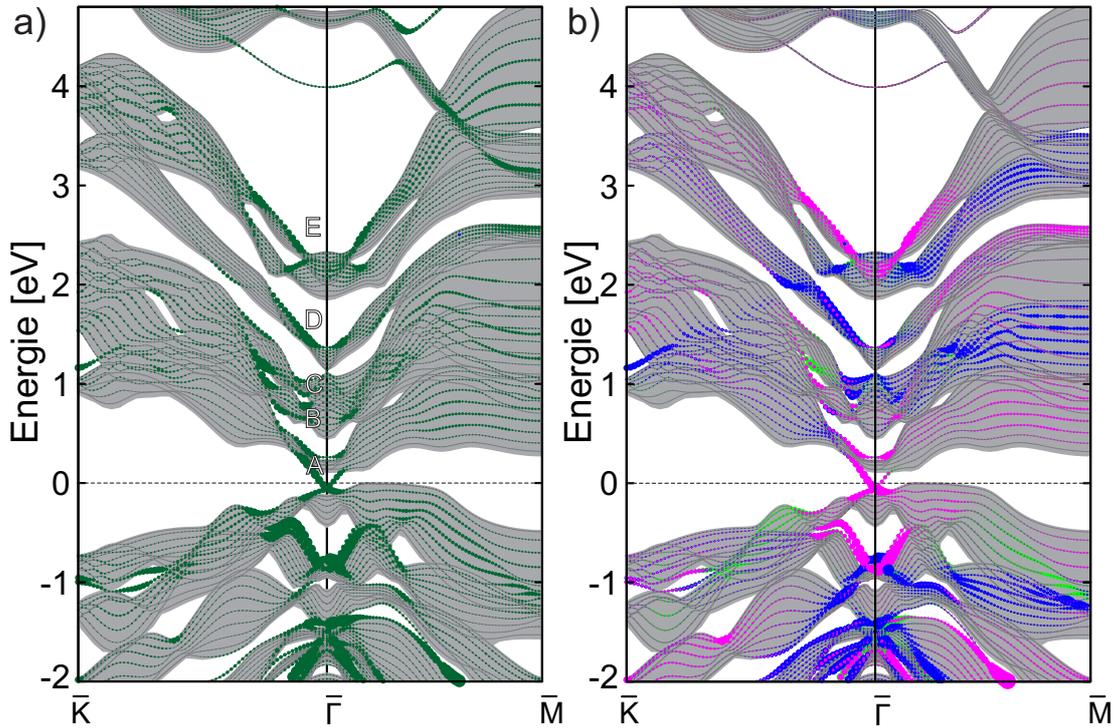
den Messungen bestimmten, energetischen Positionen der Strukturen in die theoretische Bandstruktur als schwarze Rauten eingezeichnet. Die oberflächenprojizierte Volumenbandstruktur ist durch graue Schattierungen dargestellt. Der Vergleich der gemessenen Energiepositionen mit der Rechnung ergibt, dass die beobachteten Strukturen zwischen 0,5 und 3,5 eV (B-E) insgesamt im Bereich der oberflächenprojizierten Volumenbandstruktur liegen und somit keine reinen Oberflächenzustände sein können. Die Volumenbandstruktur ergibt dabei mehrere breite „Bänder“, welche teilweise durch Bandlücken voneinander getrennt sind. Insbesondere für niedrigere Energien ergibt sich dabei jedoch keine vollständige Trennung dieser Bänder. Im Vergleich mit den beobachteten Strukturen stimmen diese in ihrem Dispersionsverhalten mit diesen Bändern überein. Die beiden energetisch niedrigsten Strukturen B und C ergeben sich aus einem breiteren Bereich der Volumenbandstruktur zwischen 0,5 und 1,5 eV, welcher durch kleine lokale Bandlücken in zwei Bänder

geteilt wird. Diese sind jedoch, wie bereits erwähnt, nicht vollständig voneinander getrennt und laufen insbesondere für höhere  $k_{\parallel}$  zusammen. Da Struktur D lediglich als Schulter der dominierenden Struktur C zu den Spektren beiträgt, ist die Bestimmung ihrer energetischen Position deutlich schwieriger. Eine Identifikation ist daher nicht eindeutig möglich. Die Struktur ergibt sich anscheinend aus einem weiteren Volumenband, welches von den energetisch niedrigeren durch Bandlücken getrennt ist und von 1,5 eV an  $\bar{\Gamma}$  stark zu höheren Energien dispergiert, sowie der oberen Kante des oben erwähnten Volumenbandbereichs. Struktur E ist wiederum eindeutig mit dem energetisch höchsten Bereich an Volumenbändern identifizierbar, welcher die Bandlücke begrenzt, in der der Bildpotentialzustand ausgebildet wird. Dieses Band dispergiert von 2,5 eV stark zu höheren Energien und verbindet sich für höhere  $k_{\parallel}$  mit weiteren Volumenbändern, wodurch ein breiteres Band entsteht. Das spiegelt sich auch in der Breite der gemessenen Struktur wider, welche mit steigendem  $k_{\parallel}$  ebenfalls zunimmt.

### **Lokalisation und Symmetrie der beobachteten Bänder**

**Lokalisation** Zur weiteren Diskussion der beobachteten Strukturen wurde zusätzlich die Lokalisation der Volumenbänder in der obersten Quintupellage berechnet. Diese ist in Abb. 5.11 a) durch dunkelgrüne Punkte markiert. Die Größe der Punkte ist dabei ein Maß für die Stärke der Lokalisation. Zur besseren Übersicht sind dabei nicht die erhaltenen Dispersionen der beobachteten Strukturen eingezeichnet, sondern lediglich ihre Position im Bereich um  $\bar{\Gamma}$  durch die entsprechenden Buchstaben gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass die beobachteten Strukturen jeweils mit stark in der ersten Quintupellage lokalisierten Bereichen der bereits diskutierten Bänder übereinstimmen. Diese befinden sich jeweils an den Rändern der bereits erwähnten Bandlücken, welche die Bänder voneinander trennen. Insbesondere die Interpretation der Struktur D als Kombination von zwei Bändern lässt sich durch die Lokalisation bestätigen. Für kleine  $k_{\parallel}$  zeigt dabei das obere Band eine stärkere Lokalisation. Für steigende  $k_{\parallel}$  verschwindet diese, während die Lokalisation des unteren Bands zunimmt. Allgemein werden damit die Strukturen B bis E als Oberflächenresonanzen identifiziert.

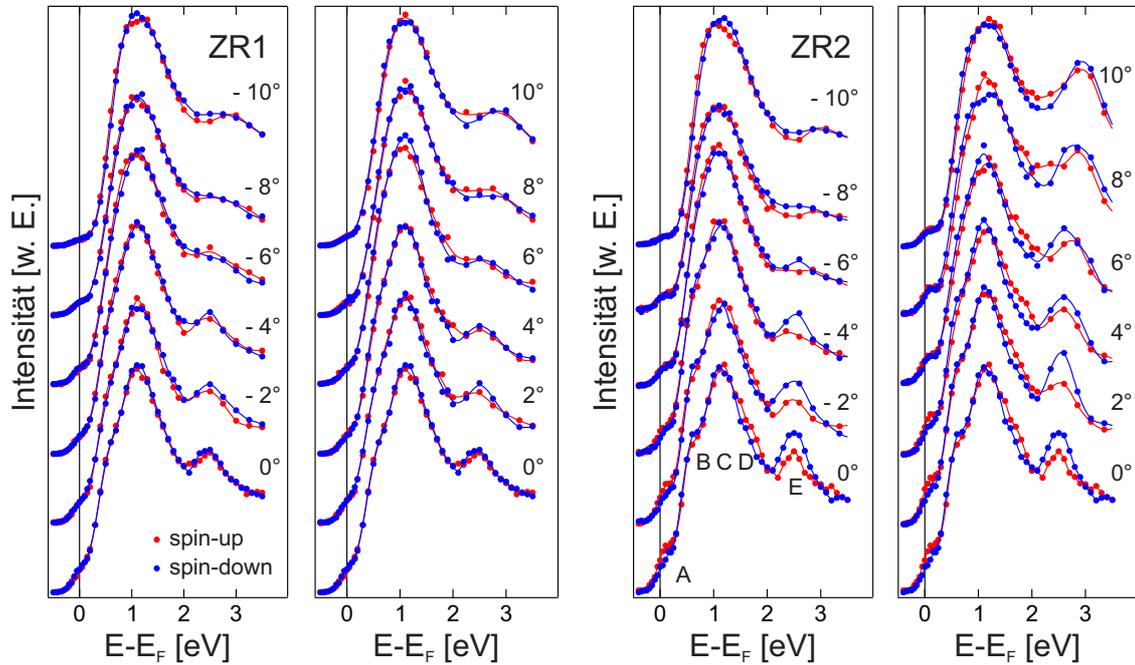
**Symmetrie** Wie bereits zuvor erwähnt, werden im Vergleich der Intensitäten der Strukturen zwischen beiden Zählrohren Unterschiede festgestellt. Dabei zeigen die Strukturen A und E in ZR2 für größere positive Winkel eine erhöhte Intensität. Für die weiteren Strukturen lässt sich dieses Verhalten nicht feststellen, sodass ein genereller Unterschied zwischen den beiden Zählrohren ausgeschlossen wird. Aus diesem Grund wird, analog zu Sb(111), die Symmetrie der Zustände näher un-



**Abbildung 5.11.:** a) Dunkelgrüne Punkte: Lokalisation der Zustände in der ersten Quintupellage: Die Stärke der Lokalisation ist durch die Punktgröße gegeben. Große Punkte bezeichnen stark in der ersten Quintupellage lokalisierte Zustände. b) Symmetrie der Zustände: Die Punktgröße bezeichnet weiterhin die Lokalisation in der obersten Quintupellagen. Die Farben geben den Anteil der Wellenfunktion wieder: grün  $p_x$ , blau  $p_y$ , violett  $p_z$  [Krüger 2014]. Zum Vergleich mit den Messungen muss die  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung betrachtet werden.

tersucht, welche Auswirkungen auf die Abstrahlcharakteristik hat [Eberhardt & Himpsel 1980, Donath *et al.* 1986]. In Abb. 5.11b) ist der  $p$ -Anteil der Wellenfunktion als Farbcode eingezeichnet. Dabei bezeichnet grün einen hohen  $p_x$ -Anteil, blau einen hohen  $p_y$ -Anteil und violett einen hohen  $p_z$ -Anteil. Die Punktgröße ist weiterhin ein Maß für die Lokalisation in der ersten Quintupellage. Vergleicht man die Wellenfunktionsanteile der verschiedenen beobachteten Zustände, so zeigen sich sowohl für den Dirac-Zustand als auch für das Band von Volumenzuständen um 3 eV ein deutlicher Anteil der  $p_z$ -Wellenfunktion. Dieser fällt für die anderen Strukturen wesentlich geringer aus. Er kann damit als Ursache für das beobachtete Verhalten festgestellt werden. Somit ergibt sich ein Verhalten, welches auch für die Strukturen auf Sb(111) beobachtet wird. Für dieses System wurde ebenfalls ein erhöhter  $p_z$ -Anteil für die Strukturen festgestellt, welche in ZR2 eine erhöhte Intensität aufweisen. Somit wird auf eine Analogie der Zustände geschlossen. Die IPE-Messungen zeigen damit, dass die unbesetzte Bandstruktur von Sb-Zuständen dominiert wird.

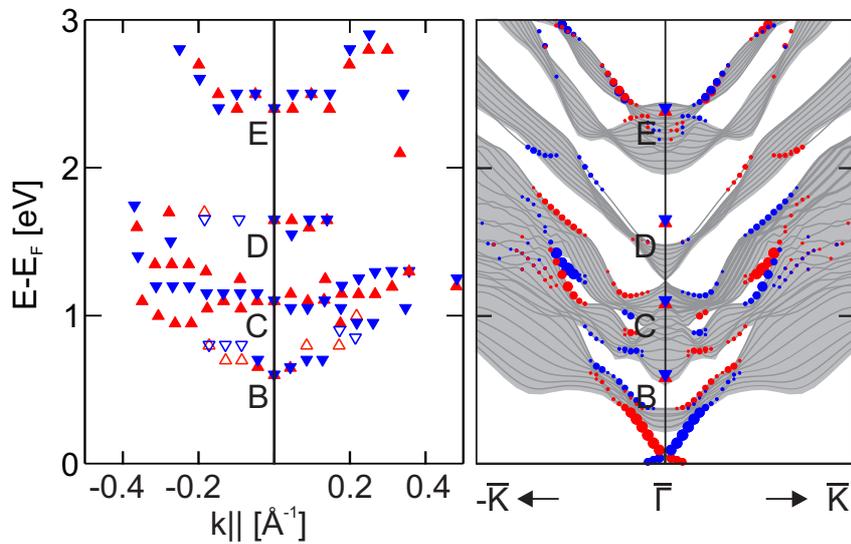
## Spinpolarisation der beobachteten Bänder



**Abbildung 5.12.:** Spinaufgelöste IPE-Winkelserie gemessen für beide Zählrohre im Energiebereich II

Betrachtet man die berechnete Bandstruktur hinsichtlich des erwarteten Spinverhaltens, so sind deutliche Spinpolarisationen in den gemessenen Strukturen zu erwarten, welche jeweils ein Rashba-artiges Verhalten zeigen. Die gemessenen spinaufgelösten Spektren sind für beide Zählrohre in Abb. 5.12 gezeigt. Werden zunächst nur die Spektren für ZR1 betrachtet, so sind auf den ersten Blick keine starken Spinabhängigkeiten für die beobachteten Strukturen feststellbar. Bei näherer Betrachtung zeigen sich jedoch für größere Winkel einige kleinere Effekte. Dabei werden sowohl für die Strukturen B und C, als auch für Struktur E leichte Unterschiede in der spinabhängigen energetischen Position und Intensität festgestellt. Diese Effekte werden bei der Betrachtung der mit ZR2 gemessenen Spektren bestätigt. Dabei wird insbesondere eine Umkehrung der Spinabhängigkeit mit entgegengesetztem Winkel für die Strukturen B und C beobachtet. Somit ergibt sich ein Rashba-artiges Verhalten, für welches aufgrund der Beobachtung in beiden Zählrohren ein Symmetrieeffekt durch die experimentelle Geometrie ausgeschlossen werden kann. Für ZR2 lassen sich jedoch zusätzlich auch erneut Spinabhängigkeiten feststellen, welche durch die experimentelle Geometrie erzeugt werden. Insbesondere für das Spektrum für senkrechten Elektroneneinfall ergeben sich für alle beobachteten Strukturen spinabhängige Unterschiede in der Intensität. Dieser Effekt ist neben

der bereits diskutierten Struktur A vor allem in Struktur E zu beobachten. Hier zeigt sich eine höhere Intensität in der Spin-down-Komponente des Spektrums, welche für steigende  $|\theta|$  abnimmt. In Kapitel 4.3 wurde bereits diskutiert, dass dieses Verhalten für Zustände mit gemischter Symmetrie beobachtet werden kann. Für  $Sb(111)$  wurde dies insbesondere für die Strukturen mit erhöhtem  $p_z$ -Anteil festgestellt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt, weisen auch die Strukturen A und E einen anderen Orbitalcharakter als die weiteren Strukturen auf. Dabei wird insbesondere ebenfalls ein erhöhter  $p_z$ -Anteil festgestellt, sodass auch hier ein äquivalentes Verhalten der beiden Systeme beobachtet wird.



**Abbildung 5.13.:** Spinabhängige Dispersion der beobachteten Strukturen. Links: Aus den spinaufgelösten Spektren bestimmte, energetische Positionen der beobachteten Strukturen; Rechts: DFT-Rechnung für neun QL  $Sb_2Te_3$ , analog zu Abb.5.10. Für eine bessere Vergleichbarkeit der beiden Abbildungen wurden die Strukturbezeichnungen B-E hier auf die energetischen Position der entsprechenden Struktur für kleine Winkel verschoben.

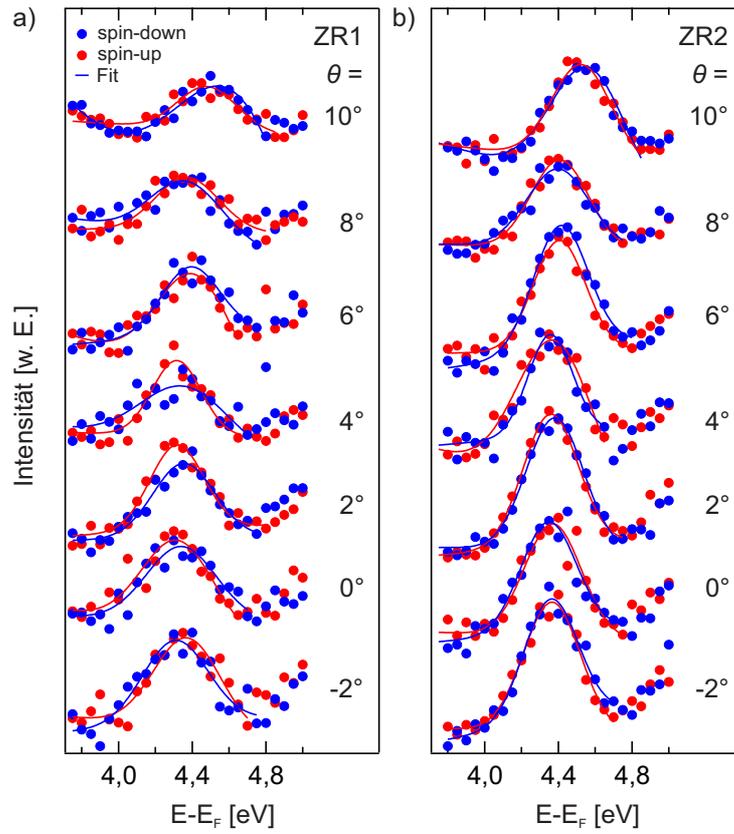
Der spinaufgelöste Vergleich der gemessenen Dispersionen mit der Rechnung zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Theorie (s. Abb. 5.13). Zur besseren Übersicht wurden in dieser Abbildung die aus der Messung bestimmten Positionen in einer gesonderten Grafik (linke Abbildung) dargestellt. Gefüllte Datenpunkte entsprechen dabei energetischen Positionen, welche aus Messungen mit ZR1 bestimmt wurden. Diese werden durch Daten aus ZR2 ergänzt (offene Dreiecke). Man beachte, dass ein anderer Ausschnitt der Bandstruktur gewählt wurde als in Abb. 5.10. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die energetischen Positionen der Strukturen an  $\bar{\Gamma}$  in die Rechnung eingezeichnet. Betrachtet man die berechnete Spinpolarisation der beobachteten Volumenbänder und die gemessenen Positionen, so zeigen sich insbesondere für die Strukturen B und C Übereinstimmungen. Allge-

mein kann jeweils an den Rändern der Bandlücken eine Spinpolarisation der Volumenzustände festgestellt werden. Da die Bandlücke, welche die Strukturen B und C trennt, jedoch nicht durchgehend für alle  $k_{\parallel}$  existiert, ergibt sich für niedrige  $k_{\parallel}$  lediglich ein schmaler Bereich, in dem eine Spinpolarisation zu erwarten ist. In den Spektren ist in diesem Bereich keine eindeutige Spinabhängigkeit feststellbar. Für  $k_{\parallel} > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  wird in den Spektren jedoch ein spinabhängiger Unterschied der energetischen Positionen beobachtet. Dabei wird für positive Winkel nur eine Struktur in der Spin-up-Komponente festgestellt, während in der Spin-down-Komponente zwei Strukturen identifiziert werden. Für negative Winkel ist ein entgegengesetztes Verhalten zu beobachten. Wird im selben  $k_{\parallel}$ -Bereich die Bandstruktur betrachtet, so lässt sich die Beobachtung nachvollziehen. Auch hier ergeben sich lediglich drei Bereiche, welche eine starke Spinpolarisation aufweisen. Diese ergeben sich aus dem oberen und unteren Rand der Bandlücke zwischen den Bändern und der oberen Kante des Gesamtbandes. Die Spinpolarisationen in den Rechnungen stimmen dabei mit den in den Messungen beobachteten Ergebnissen überein. Auch die weiteren beobachteten Strukturen stimmen in ihrem Spinverhalten mit den entsprechenden Bändern von Volumenzuständen überein. Struktur E zeigt dabei ein ähnliches Verhalten wie die Strukturen B und C. Für Struktur D wird dagegen keine Spinabhängigkeit festgestellt.

Damit wird die Identifikation der im Energiebereich II beobachteten Strukturen als Oberflächenresonanzen durch die Spinabhängigkeit untermauert. Die Strukturen sind jeweils an den Rändern lokaler Bandlücken zu beobachten und weisen teilweise eine Spinpolarisation auf.

### 5.3.3. Bestimmung der Spinabhängigkeit des Bildpotentialzustandes (Energiebereich III)

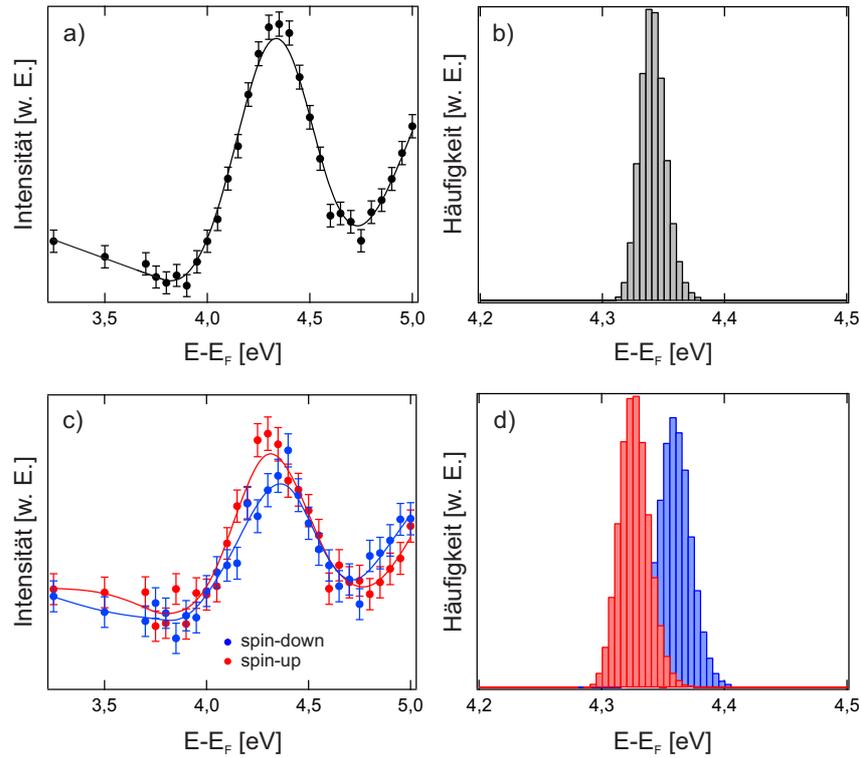
Aufgrund der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung in diesem System sollte auch der Bildpotentialzustand eine Rashba-Aufspaltung zeigen. Um diese bestimmen zu können, wurden spinaufgelöste Messungen des Bildpotentialzustands durchgeführt und die Position des Zustands in beiden Spinkanälen bestimmt. Abb. 5.14 zeigt eine Serie von spinaufgelösten IPE-Spektren im energetischen Bereich des Bildpotentialzustands. Die Spektren wurden für beide Zählrohre in  $2^\circ$ -Schritten in einem Winkelbereich von  $\theta = -2^\circ - 10^\circ$  gemessen. Für niedrigere Energien ergibt sich für den Bildpotentialzustand jeweils durch den Einfluss von Struktur E ein linear abfallender Untergrund, welcher zur Struktur des Bildpotentialzustands beiträgt. Für Energien ab  $\approx 4,6 \text{ eV}$  zeigt sich zudem ein starker Anstieg in den Spektren. Dieser ergibt sich aus der folgenden stufenartigen Struktur, welche sich aus den Bildpotentialzuständen mit höheren Ordnungen und der Vakuumkante zusammensetzt, vergl.



**Abbildung 5.14.:** Spinaufgelöste IPE-Spektren im energetischen Bereich des Bildladungszustands, gemessen für beide Zählrohre. Der jeweilige Fit entspricht einer Gaußfunktion mit linearem Untergrund.

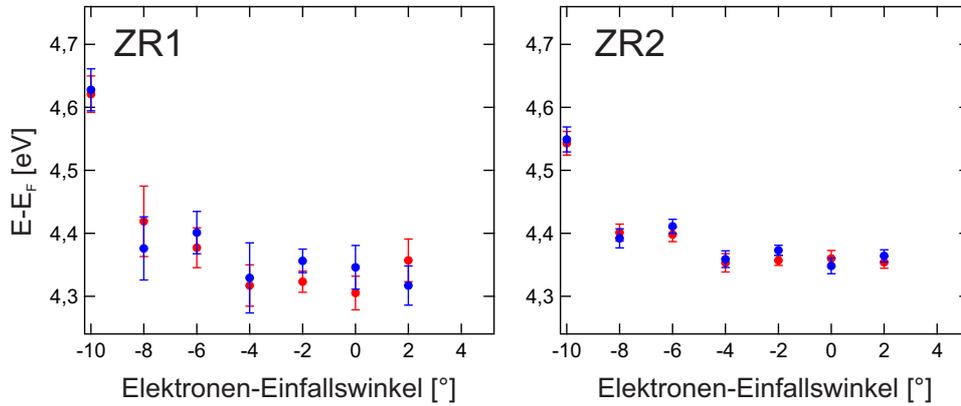
Kap. 3.3. Bei genauerer Betrachtung der Spektren ist auf den ersten Blick keine Rashba-Aufspaltung des Zustands erkennbar. Auch ein Fit der Spektren mit einer Gaußfunktion inklusive linearem Untergrund für Energien bis ca. 4,6 eV (Linien in Abb. 5.14) lässt keine eindeutige Aussage zu einer möglichen Rashba-Aufspaltung zu.

Für eine detailliertere Bestimmung der spinabhängigen Position des Bildpotentialzustands wird ein Verfahren verwendet, welches bereits die Bestimmung einer Spinaufspaltung des Bildpotentialzustandes auf Ni(111) ermöglicht hat [Passek & Donath 1992, Donath & Ertl 1992]. Die grundlegende Vorgehensweise soll mit Hilfe von Abb. 5.15 verdeutlicht werden. Die Werte der Datenpunkte eines gemessenen Spektrums (s. Abb. 5.15 a)) werden innerhalb ihres Messfehlers variiert und somit weitere Messungen simuliert. Die erhaltenen Spektren werden dann mit der Kombination einer Gauß-Funktion und eines linearen Untergrunds gefittet und die Position der Gauß-Funktion für jedes einzelne Spektrum bestimmt. Das Histogramm der so ermittelten Positionen ist wiederum gaußförmig (s. Abb. 5.15 b)).



**Abbildung 5.15.:** Prinzip zur Bestimmung der Rashba-Aufspaltung des Bildladungszustands. a) Spinintegriertes IPE-Spektrum für  $\theta = -2^\circ$  gemessen mit ZR1. Durch Variation der Messpunkte innerhalb ihres Fehlers werden unterschiedliche Spektren für denselben Winkel erzeugt und jeweils durch eine Gaußfunktion mit linearem Untergrund gefittet. b) Histogramm der gefitteten Gaußpositionen für das integrierte Spektrum. c) Zur Bestimmung der Rashba-Aufspaltung werden die spinaufgelösten IPE-Spektren verwendet und jeweils separat gefittet. d) Aus der Aufspaltung der spinabhängigen Histogramme kann die Spin-Aufspaltung des Zustands bestimmt werden. Die durchgezogenen Linien in den Spektren geben nicht den jeweiligen Fit wieder, sondern sind eine Interpolation der Daten.

Zur spinabhängigen Bestimmung der Bildpotentialzustands-Position an  $Sb_2Te_3$  werden die beiden Spektren der Spinkomponenten (s. Abb. 5.15 c)) im ersten Schritt unabhängig voneinander variiert. Aufgrund der unabhängigen Variation kann jeder aus beiden Spinkomponenten gemittelte spinintegrierte Datenpunkt ebenfalls vom ursprünglichen Wert im spinintegrierten Spektrum abweichen. Dieses wird daher für jede Variation aus den simulierten spinaufgelösten Spektren berechnet und dessen Fitparameter als Ausgangspunkt für die Fits der Spektren der beiden Spinkomponenten verwendet. Insgesamt werden jeweils 100.000 Spektren durch die Variation der Messdaten simuliert. Anschließend wird für beide Spinkomponenten ein Histogramm der gefitteten Spektren erstellt, s. Abb. 5.15 d). Aus der Aufspal-



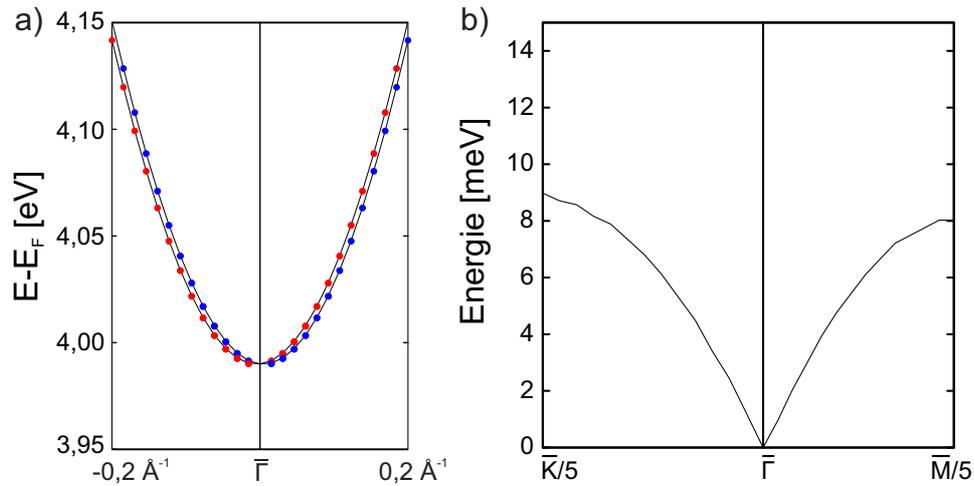
**Abbildung 5.16.:** Aus Histogrammen bestimmte spinabhängige Position des Bildpotentialzustands. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der Histogramme.

Die Aufspaltung der gemessenen Struktur ergibt sich dann die Aufspaltung der gemessenen Struktur. Der Fehler wird aus den Standardabweichungen der beiden Histogramme bestimmt.

Das beschriebene Verfahren wurde für die in Abb. 5.14 gezeigten Spektren durchgeführt und die jeweils erhaltenen Positionen für beide Spinkomponenten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Elektronen aufgetragen (Abb. 5.16). Betrachtet man die erhaltenen spinabhängigen Positionen des Bildpotentialzustands, so stimmen diese im Rahmen ihres Fehlers jeweils mit der Position ihres Spinpartners überein. Dementsprechend ist keine signifikante Spinaufspaltung messbar. Insbesondere für höhere Winkel, für die eine größere Spinaufspaltung erwartet wird, ist keine eindeutige Aussage über das Spinverhalten des Bildpotentialzustandes möglich. Dennoch stimmt die allgemeine Tendenz der energetischen Reihenfolge der beiden Positionen mit der des berechneten Bildpotentialzustands überein, wie einem detaillierteren Ausschnitt der bereits in Abb. 5.10 und 5.13 gezeigten DFT-Rechnung zu entnehmen ist (s. Abb. 5.17 a)).

Der maximal erwartete energetische Positions-Unterschied beträgt in der Rechnung ca. 9 meV (s. Abb. 5.17 b)). Vergleicht man diesen Wert mit berechneten Rashba-Aufspaltungen von Bildpotentialzuständen anderer Systeme [McLaughlan *et al.* 2004], so ergeben sich äquivalente Ergebnisse. Dies kann unter anderem darauf zurückgeführt werden, dass der Einfluss des Kristalls auf die Eigenschaften des Bildpotentialzustands aufgrund der Lokalisation des Zustands weit vor der Oberfläche (s. Kap. 2.1) relativ gering ist.

Eine Aufspaltung dieser Größe kann im Rahmen des Experiments nicht aufgelöst werden. Zwar konnten in der Literatur bereits Spinaufspaltungen des Bildpotentialzustands von 18 meV mit derselben Methode bestimmt werden, aufgrund der Schwierigkeit der adäquaten Bestimmung des Untergrundes ist dies für dieses Sys-



**Abbildung 5.17.:** a) Berechnete spinaufgelöste Dispersion des Bildpotentialzustandes in  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung. Die Energieskala ist in diesem Fall nicht an die Dotierung der Proben angepasst. b) Betrag des erwarteten Unterschieds der energetischen Position in Abhängigkeit vom Wellenvektor für beide Kristallrichtungen. Dieser ist mit maximal 10 meV sehr gering [Krüger 2014].

tem jedoch nicht möglich. Für höhere Energien ist der Untergrund durch die Bildpotentialzustände höherer Ordnung und die Bandkante der Bandlücke bestimmt. Diese bilden gemeinsam eine stufenartige Funktion, welche bereits zuvor erwähnt wurde. Gleichzeitig ergibt sich für niedrigere Energien ein spinabhängiger Untergrund, der für höhere Winkel deutlich durch die beobachtete Struktur um 3 eV beeinflusst wird. Dieser kann für diese Winkel nicht mehr allein durch eine lineare Funktion ausgedrückt werden. Damit würde eine deutlich komplizierte Funktion für die korrekte Beschreibung des Untergrundes benötigt, welche zudem die Anzahl der zu bestimmenden Parameter deutlich erhöhen würde. Damit lässt sich der Gesamtfehler der Bestimmung nicht verbessern, sodass eine Auflösung der vorhergesagten Spinaufspaltung für dieses Experiment nicht möglich ist.

## 5.4. Fazit

Das vorliegende Kapitel zeigt die Untersuchung der elektronischen Bandstruktur von  $Sb_2Te_3/Si(111)$  in  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung. Hierfür werden analog zu  $Sb(111)$  zunächst ARPES-Messungen in beiden Kristallrichtungen untersucht. In diesen ist der besetzte Teil des Dirac-Zustands erkennbar. Die lineare Extrapolation der beiden beobachteten Äste des Zustands ergibt eine energetische Position des Dirac-Zustands bei  $E_D \approx 0,05 \pm 0,02$  eV. Damit bestätigt sich die intrinsische p-Dotierung dieses topologischen Isolators.

Insgesamt werden in den gemessenen IPE-Spektren sechs Strukturen festgestellt. An der Fermienergie ist für kleine Winkel eine intensitätsschwache Struktur festzustellen. Eine genauere Betrachtung weist auf einen Beitrag des Dirac-Zustandes zu dieser Struktur hin. Die Dispersion des Dirac-Zustandes und die energetische Position des Dirac-Punktes können jedoch aufgrund der experimentellen Energie- und Winkelaufösung nicht bestimmt werden. Zudem wird ein zusätzlicher Beitrag von Volumenbändern ebenfalls nicht vollständig ausgeschlossen.

Neben dieser Struktur werden bis zu vier Strukturen in den Spektren beobachtet, welche durch den Vergleich mit DFT-Rechnungen aufgrund ihrer Lokalisation in der ersten Quintupellage als Oberflächenresonanzen identifiziert werden. Deren energetische Positionen liegen jeweils an den Rändern von breiteren Bändern aus Volumenzuständen, welche mindestens teilweise durch Bandlücken voneinander getrennt werden. Die Zustände zeigen dabei leichte Spinabhängigkeiten, welche im Bereich der Bandlücken in den Rechnungen ebenfalls beobachtet werden. Weiterhin wird im Vergleich der beiden Zählrohre erneut ein Einfluss des  $p_z$ -Orbitalanteils auf die Intensität einer Struktur festgestellt.

Neben den bereits erwähnten Strukturen wurde bei etwa 4 eV der Bildpotentialzustand identifiziert. Eine detailliertere Betrachtung der Spinabhängigkeit des Zustands zeigt keine eindeutige Rashba-Aufspaltung des Zustands. Theoretische Rechnungen sagen auch lediglich eine Aufspaltung von maximal 9 meV voraus. Allerdings stimmt die Tendenz der spinabhängigen Positionen mit der Erwartung überein.

Insgesamt lassen sich damit deutliche Gemeinsamkeiten zwischen den Systemen Sb(111) und Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> feststellen. Die Spektren beider Systeme sind hauptsächlich von Volumenbändern und Oberflächenresonanzen dominiert. Für beide Systeme ergibt sich die Beobachtung, dass Zustände mit einem erhöhten Anteil des  $p_z$ -Orbitals im Vergleich mit den weiteren beobachteten Zuständen deutliche Unterschiede in der Abstrahlcharakteristik zeigen. Erstere zeigen jeweils eine deutlich erhöhte Intensität bei Detektion der Photonen in der Messebene und größeren Detektionswinkeln. Die Übereinstimmungen zwischen den Systemen lassen sich durch die Tatsache erläutern, dass die Volumenzustände der unbesetzten Bandstruktur von Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> einen starken Sb-Anteil besitzen und somit der jeweils unbesetzte Teil der Bandstruktur eine hohe Übereinstimmung in den Eigenschaften der Volumenzustände aufweist. Sowohl die Dispersion des Dirac-Zustands auf Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> als auch die des Oberflächenzustands auf Sb(111) konnten aufgrund der experimentellen Energie- und Winkelaufösung nicht näher bestimmt werden. In beiden Fällen lässt sich jedoch ein Zustand an der Fermienergie feststellen, der aufgrund verschiedener Beobachtungen und insbesondere seinem Spinverhalten darauf schließen lässt, dass jeweils Beiträge des erwarteten Zustands in der beobachteten Struktur enthalten sind. In beiden

Fällen können jedoch zusätzliche Beiträge durch Volumenzustände nicht ausgeschlossen werden.

Für  $Sb_2Te_3$  wurde zusätzlich die Spinabhängigkeit des beobachteten Bildpotentialzustands untersucht. Dabei wurde aus der Theorie eine energetische Rashba-Aufspaltung von maximal 9 meV vorhergesagt. Aufgrund der experimentellen Energie- und Winkelauflösung konnte diese Rashba-Aufspaltung jedoch nicht eindeutig festgestellt werden. Für den Bildpotentialzustand von Sb(111) wurde die energetische Aufspaltung zu maximal 4 meV berechnet [Krüger 2012], sodass auf eine Untersuchung des Bildpotentialzustands in diesem Fall verzichtet wurde.

## 6. Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Zusammen mit seinem Geschwistersystem Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> wird Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> als einer der bekanntesten und meist untersuchten dreidimensionalen TI angesehen. Diese Tatsache resultiert zum Einen aus der frühen Entdeckung der topologischen Eigenschaften und der im Vergleich zu weiteren Systemen großen Bandlücke, welche die Untersuchung eines unbeeinflussten Dirac-Zustands in großen energetischen Bereichen ermöglicht. Zum Anderen ist die an diesem System beobachtete energetische Verschiebung der Bandstruktur mit steigender Zeit nach der Präparation ein vielfach untersuchtes Phänomen. Dieses lässt sich auf eine Bandverbiegung an der Oberfläche zurückführen, welche zudem zur Ausbildung weiterer Zustände, sogenannter Quantentrogzustände, führen kann.

Im folgenden Kapitel wird mittels inverser Photoemission das Auftreten dieser Bandverbiegung an verschiedenen Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Proben sowie ihr Einfluss auf den unbesetzten Teil der Bandstruktur untersucht. Hierfür werden IPE-Messungen an Volumenkristall-Proben und Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Si(111) analysiert.

### 6.1. Stand der Literatur

Auch Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> war, analog zu Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, bereits vor seiner Entdeckung als topologischer Isolator aus thermoelektrischen Anwendungen bekannt [Gobrecht & Seeck 1969, Caywood & Miller 1970, Köhler & Landwehr 1971, Hyde *et al.* 1974, Mishra *et al.* 1997]. Im Gegensatz zu den beiden weiteren Systemen erfolgte der experimentelle Nachweis als topologischer Isolator jedoch nicht einige Zeit nach ihrer theoretischen Vorhersage [Zhang *et al.* 2009], sondern fast zum selben Zeitpunkt wie diese, unabhängig von der Theorie durch Photoemissionsmessungen von Xia [Xia *et al.* 2009] und wenig später erneut durch Hsieh [Hsieh *et al.* 2009a]. Dabei wurde in der letztgenannten Veröffentlichung auch bereits das vorhergesagte Spinverhalten des Dirac-Zustands mit Hilfe von SP-ARPES-Messungen an Ca-dotierten Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Proben verifiziert. An reinen Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Proben erfolgte der Nachweis erst zwei Jahre später [Pan *et al.* 2011]. Für die vorliegende Arbeit sind insgesamt zwei Hauptaspekte in der Literatur von Interesse: *(i)* bereits in der Literatur vorhandene Informationen über die unbesetzte Bandstruktur von Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, sowie *(ii)* die Beobachtung

einer zeitlichen Änderung der besetzten Bandstruktur in Photoemissionsmessungen. Dabei verschieben sich die in den ARPES-Messungen beobachteten Strukturen zu höheren Bindungsenergien. Bei einer starken Verschiebung bilden sich an der Fermienergie zusätzliche Zustände aus, welche zudem eine Rashba-Aufspaltung zeigen. Einen Überblick über die Literatur gibt zu diesem Thema Bianchi [Bianchi *et al.* 2012a]. Die wichtigsten Erkenntnisse sollen jedoch auch in dieser Arbeit vorgestellt werden.

### Die unbesetzte Bandstruktur von $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Die erste IPE-Messung für senkrechten Elektroneneinfall erfolgte bereits 1999 durch Ueda [Ueda *et al.* 1999]. Im Energiebereich bis 5 eV wurden dabei drei Strukturen im Spektrum festgestellt. Diese haben energetische Positionen von 1,0 eV, 2,5 eV und 3,8 eV und wurden als Volumenbänder interpretiert. Weitere Untersuchungen der unbesetzten Bandstruktur knapp oberhalb  $E_F$  erfolgten erst deutlich später, nach der Entdeckung des Materials als topologischer Isolator. Dabei wurde zunächst über zeit- und winkelaufgelöste Photoemission die Dynamik des Dirac-Zustands und mögliche Relaxationskanäle untersucht. Bei dieser Methode wird die Probe zunächst mit einem starken Photonenpuls angeregt und anschließend für unterschiedlichen Zeitversatz das direkte Photoemissionspektrum mit einem weiteren Photonenpuls abgefragt. Durch die starke Anregung werden Zustände knapp oberhalb der Fermienergie besetzt, welche dann auch in der Photoemission gemessen werden können. Diese Messungen wurden sowohl an lediglich intrinsisch dotierten Volumenkristallen durchgeführt [Wang *et al.* 2012f, Crepaldi *et al.* 2012, Crepaldi *et al.* 2013, Cacho *et al.* 2015], als auch an p-dotierten Proben für die der Dirac-Zustand vollständig unbesetzt ist [Sobota *et al.* 2012]. Für letztere ließen sich neben dem Dirac-Zustand auch der Bildpotentialzustand bei  $E - E_F = 5, 15$  eV bzw.  $E - E_{vac} = -0,77$  eV beobachten. Die weitere Bandstruktur oberhalb  $E_F$  kann mit dieser Methode jedoch nicht bestimmt werden.

Erste detailliertere Informationen über die unbesetzte Bandstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  lieferten die 2PPE-Messungen von Daniel Niesner an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  [Niesner *et al.* 2012, Niesner 2013, Niesner *et al.* 2014]. Hierbei wurde insbesondere ein zweiter Dirac-Zustand untersucht, welcher neben mehreren, als Volumenzustände identifizierten Bändern, beobachtet wurde. Dabei zeigte sich zwischen 1,4 und 1,6 eV oberhalb der Fermienergie eine sich kreuzende lineare Dispersion in einer Bandlücke, welche als zusätzlicher Dirac-Zustand interpretiert wurde und durch DFT-Rechnungen belegt werden konnte. Zusätzlich zeigte sich für Messungen des Zirkulardichroismus ein alternierendes Signal für die beiden beobachteten Äste des Zustands, welches durch den Vergleich mit Rechnungen bestätigt wurde und dem

des Dirac-Zustands an der Fermienergie gleicht. Alternative Messungen des Zirkulardichroismus an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zeigen jedoch, dass in den entsprechenden Messungen erhaltene Asymmetrien des Dichroismus-Signals nicht zwingend das Spin-Signal eines Zustands widerspiegeln [Scholz *et al.* 2013].

Weitere 2PPE-Messungen wurden von Sobota durchgeführt [Sobota *et al.* 2013, Sobota *et al.* 2014]. Hierbei wurden p-dotierte Einkristallproben verwendet. Dabei ergab sich ein sehr detailliertes Bild der unbesetzten Bandstruktur, bei dem insbesondere der bereits von Niesner untersuchte Dirac-Zustand deutlich in den Messungen identifiziert werden konnte. Weitere Strukturen in den Messungen wurden auch hier, abgesehen vom Bildpotentialzustand, als Volumenbänder identifiziert. In allen Untersuchungen der unbesetzten Bandstruktur wird jedoch in keinem Fall eine Beobachtung des oben beschriebenen Zeitverhaltens beschrieben. Insbesondere wird auch keine Bildung von Quantentrogzuständen aufgrund der Bandverbiegung festgestellt. Dennoch ist kein Grund vorhanden, aus welchem ein entsprechender Effekt nicht ebenfalls in der unbesetzten Bandstruktur des Systems auftreten sollte.

### Beobachtung des Zeitverhaltens an $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

**Allgemeine Untersuchungen** Das bereits erwähnte Zeitverhalten und die damit gleichzusetzende Verschiebung der Bandstruktur zu niedrigeren Energien wurde von vielen Gruppen näher untersucht. Dabei wurden eine Abhängigkeit der Größe der Verschiebung von der Photonendosis und der Proben temperatur ausgeschlossen [Hsieh *et al.* 2009a]. Gleichzeitig wurde jedoch eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Zeitverhaltens von der Proben temperatur festgestellt [Bianchi *et al.* 2010]. In der gleichen Arbeit wurden zudem die zusätzlich auftretenden Zustände als Oberflächenzustände identifiziert, da ihre energetische Position keine Abhängigkeit von der Photonenenergie zeigt und somit keine  $k_z$ -Dispersion der Zustände festgestellt wird. Eine analoge Feststellung wurde bereits zuvor für das diffuse Kontinuum gemacht [Xia *et al.* 2009], welches in vielen Messungen anstatt bzw. vor der Ausbildung von expliziten Zuständen beobachtet wird. In Fällen, in denen die beobachtete Verschiebung sehr stark ausgeprägt ist, zeigte sich zudem, wie bereits erwähnt, dass die beobachteten Zustände eine Rashba-Aufspaltung aufweisen [Wray *et al.* 2011]. Dabei wurde insbesondere auch das für Rashba-Zustände erwartete Spinverhalten nachgewiesen [King *et al.* 2011]. Die Stärke der Aufspaltung<sup>1</sup> hängt dabei von der atomaren Zusammensetzung der beteiligten Bänder ab [Benia *et al.* 2013]. Ein stärkerer Bi-Anteil wurde aufgrund der größeren atomaren Spin-Bahn-Wechselwirkung

<sup>1</sup>Auch im Bereich der Valenzbänder können zusätzliche Zustände beobachtet werden, welche jedoch eine weniger starke Rashba-Aufspaltung als die Leitungsbänder zeigen

( $\lambda(\text{Se}) = 0,22 \text{ eV}$ ,  $\lambda(\text{Bi}) = 1,25 \text{ eV}$ ) für eine größere Rashba-Aufspaltung der Leitungsbänder im Vergleich zu den Valenzbändern verantwortlich gemacht.

**Adsorbatverhalten** Eine große Anzahl an Studien zeigt, dass ein ähnliches Verhalten auch durch das Aufbringen unterschiedlichster Adsorbate auf die Probenoberfläche reproduziert werden kann. Dabei wurden unter anderem Moleküle wie CO verwendet [King *et al.* 2011, Bianchi *et al.* 2011]. Hier wurde durch eine steigende CO-Bedeckung explizit ein zum Zeitverhalten äquivalentes Verhalten beobachtet [Bianchi *et al.* 2011]. Auch eine Reihe von Metallen können denselben Effekt erzielen. So wurden unter anderem die Adsorption von Cs, Gd, Ni, Cu [Valla *et al.* 2012] und insbesondere Rb untersucht [King *et al.* 2011, Valla *et al.* 2012, Löptien *et al.* 2014]. Hierbei zeigte sich, dass keine Unterschiede zwischen interkaliertem und aufgedampften Rb festgestellt werden können [Bianchi *et al.* 2012]. Auch die Adsorption von K ergibt sowohl theoretisch [Park *et al.* 2013, Förster *et al.* 2015] als auch experimentell äquivalente Ergebnisse [Zhu *et al.* 2011]. Hierbei zeigte sich zudem, dass das beobachtete Verhalten bei Erwärmung der Probe teilweise reversibel ist. Weiterhin wurde die Adsorption von magnetischen Adsorbaten wie Fe untersucht, da hier vorausgesagt wird, dass aufgrund des Bruchs der Zeitumkehrsymmetrie durch das magnetische Adsorbat am Dirac-Punkt eine Bandlücke geöffnet werden sollte. Einige Veröffentlichungen behaupten, dieses Verhalten beobachten zu können [Wray *et al.* 2011a]. Ähnliche Untersuchungen widerlegten jedoch diese Vermutung und zeigten ein äquivalentes Verhalten zu nichtmagnetischen Adsorbaten [Hsieh *et al.* 2009a, Valla *et al.* 2012, Schlenk *et al.* 2013]. Dies wurde auch für weitere magnetische Adsorbate wie Cr und Mn gezeigt [Noh *et al.* 2015, Wang *et al.* 2015]. Eine Ursache hierfür ist die fehlende magnetische Ordnung an der Oberfläche für geringe Bedeckungen [Eelbo *et al.* 2013, Wang *et al.* 2015]. Ein Dotieren des Volumenkristalls mit magnetischen Materialien wie Fe oder Mn führt dagegen sehr wohl zu der erwarteten Öffnung einer Bandlücke am Dirac-Punkt, während dies für unmagnetisches Tl nicht beobachtet wurde [Chen *et al.* 2010].

Neben der Reproduktion der Veränderungen der Bandstruktur wurde durch Adsorbatexperimente auch der topologische Schutz des Dirac-Zustands unter Beweis gestellt. So war der Zustand sowohl nach Adsorption von bis zu 7L CO [Liu *et al.* 2012] als auch bei Untersuchungen der Proben mehrere Tage bis Wochen nach der Präparation [Park *et al.* 2010, Brahlek *et al.* 2011, Yashina *et al.* 2013] beobachtbar. Zudem ist eine p-Dotierung der Probe durch  $\text{O}_2$ - und  $\text{NO}_2$ -Adsorbate sowohl experimentell [Wray *et al.* 2011, Hsieh *et al.* 2009a, Brahlek *et al.* 2011] als auch theoretisch [Koleini *et al.* 2013, Wang, Bian, Miller & Chiang 2012] beobachtet worden. Eine Dotierung der Oberfläche mit Kohlenstoff führt weiterhin zu einer Verschiebung des Dirac-Punktes innerhalb der Bandlücke [Roy *et al.* 2014a].

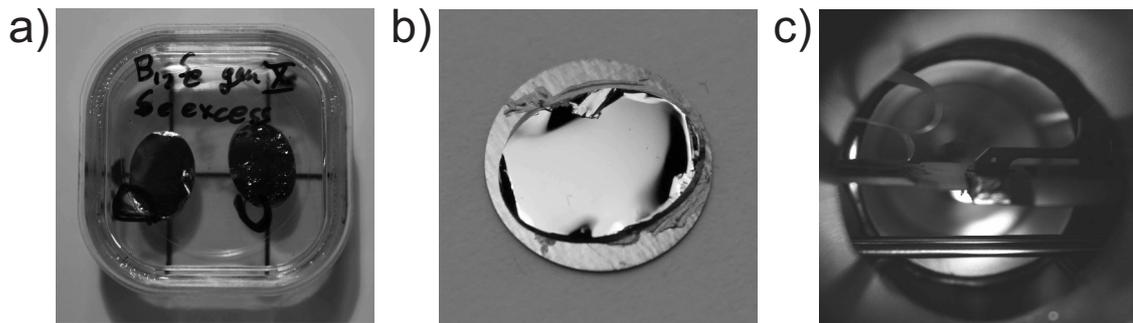
**Ursachen des Verhaltens** Zur Interpretation des beobachteten Verhaltens wurden zunächst verschiedene Ansätze der Erklärung des Effekts entwickelt. Mehrere mögliche Ursachen, wie eine veränderte Oberflächenterminierung durch eine zusätzliche Bi- oder fehlende Se-Lage an der Oberfläche [Wang, Wang, Huang & Tan 2012] oder eine Oxidation als chemische Reaktion der Oberfläche mit der Umgebung [Yashina *et al.* 2013], konnten dabei ausgeschlossen werden. Stattdessen ist eine Bandverbiegung der Volumenbandstruktur senkrecht zur Oberfläche die Ursache. Dieser Schluss wurde als erstes aus dem Vergleich von ARPES- und Transportmessungen bzw. der Messung von Shubnikov de Haas-Oszillationen an verschiedenen stark dotierten Proben gezogen [Analytis *et al.* 2010] und von anderen aufgenommen [King *et al.* 2011]. Die Vermutungen konnten schon bald durch Modell-Rechnungen gestützt werden [Bahramy *et al.* 2012, Bianchi *et al.* 2011]. Zudem lässt sich das Phänomen durch tiefenabhängige HAXPES-Messungen nachweisen [ViolBarbosa *et al.* 2013].

Das Phänomen der Bandverbiegung ist für Halbleiter bekannt und tritt bei einer Ansammlung von Ladungsträgern an der Oberfläche oder Grenzfläche eines Halbleiters auf. Dies kann durch Anlegen einer Spannung bewusst erzielt und genutzt werden. Es kann jedoch auch durch die Präsenz von Oberflächen- oder Grenzflächenzuständen innerhalb der Bandlücke des Volumenkristalls zu einer intrinsischen Bandverbiegung kommen. Als Beispiele seien hier CdO [King *et al.* 2010] und InN [Mahboob *et al.* 2004, King *et al.* 2008] genannt. Durch die Akkumulation der Ladungsträger an der Oberfläche wird ein elektrostatisches Potential erzeugt, welches eine Verbiegung der Volumenbänder in  $z$ -Richtung zur Folge hat. Dabei ergeben sich in der Nähe der Oberfläche Bereiche, in denen die Elektronen der Volumenbänder in ihrer Bewegung in  $z$ -Richtung eingeschränkt sind. Damit können sie in diesem Bereich im Modell eines zweidimensionalen Elektronengases beschrieben werden und die Bildung neuer Zustände als sogenannte Quantentrogzustände ist möglich. Herrscht gleichzeitig in dem System eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung, so zeigen diese Zustände eine Rashba-Aufspaltung.

Die Ursache der an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  beobachteten Bandverbiegung ergibt sich aus Oberflächenzuständen, welche durch Adsorbate aus den Restgasbestandteilen bzw. Se-Vakanzen aus Reaktionen mit dem Restgas entstehen. Dies lässt sich aus Messungen während der Exposition von Restgasbestandteilen schließen [Bianchi *et al.* 2011, Bena *et al.* 2011, Chen *et al.* 2012]. Zudem kann durch leichtes Erhitzen der Probe die Verschiebung der Bandstruktur rückgängig gemacht werden [King *et al.* 2011]. Auch Transportmessungen an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$  bestätigten die Interpretation [Brahlek *et al.* 2011]. In theoretischen Rechnungen konnte jedoch nicht ermittelt werden, welcher mögliche Restgasbestandteil dominierend bei diesem Prozess ist [Koleini *et al.* 2013]. Die Vergrößerung des Quintupellagen-Abstandes als mögli-

che Ursache der Bandverbiegung [Eremeev *et al.* 2012, Menshchikova *et al.* 2013, Vergniory *et al.* 2012] kann dagegen als unrealistisch ausgeschlossen werden. Zudem konnten verschiedenen Messungen unter diesem Aspekt das Argument auch experimentell entkräften [Bianchi *et al.* 2012, Bianchi *et al.* 2012a].

## 6.2. Präparation und Charakterisierung

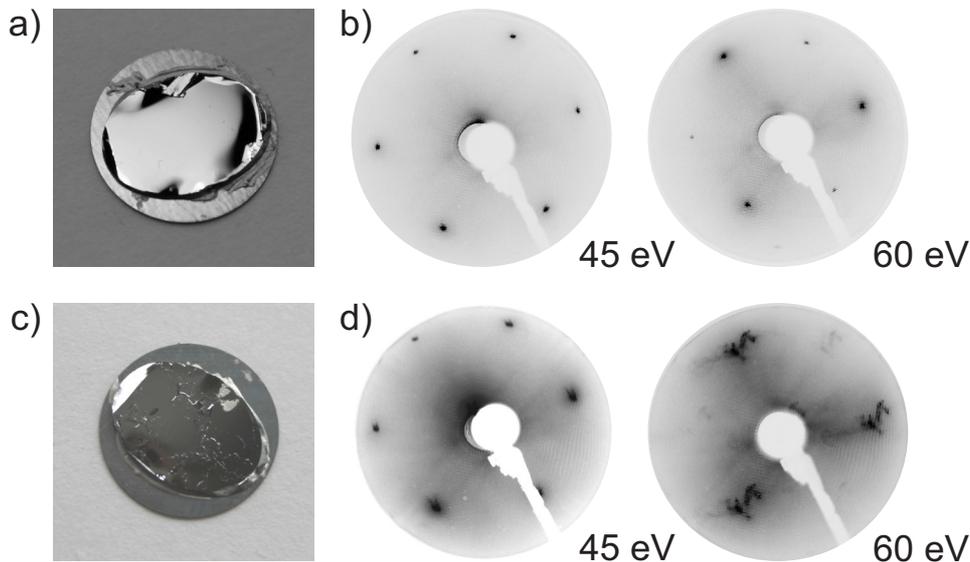


**Abbildung 6.1.:** a) Die verwendeten  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Einkristalle sind elliptische, 1 x 1,2 cm große Kristallstücke mit einer Dicke von 1-2 mm. b) Die Kristalle wurden mittels Silberepoxid-Kleber auf Ta-Plättchen geklebt, um auf dem Probenhalter montiert zu werden. c) Die Präparation geschah *in situ* durch Spalten des Kristalls mit Hilfe eines Klebestreifens.

Die im folgenden Abschnitt gezeigten IPE-Messungen wurden an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Einkristallen gemessen, welche von Bo Brummerstedt Iversen und Jianli Mi am Institut für Chemie der Universität Århus hergestellt und durch Philip Hofmann des Instituts für Physik und Astronomie der Universität Århus zur Verfügung gestellt wurden. Die Kristalle der Herstellungsgeneration X sind 1-2 mm dicke Kristallstücke mit einer elliptischen Form der Größe 1 x 1,2 cm (s. Abb. 6.1 a)). Die Präparation der Proben erfolgt durch Spalten mittels eines Klebestreifens, der sogenannten „Scotch-Tape-Methode“ (im Folgenden Cleave genannt). Hierfür müssen die Proben fest mit dem Probenhalter verbunden werden. Um gleichzeitig die Möglichkeit der Änderung des azimuthalen Winkels<sup>2</sup> zu erhalten, wurden die Kristallstücke mittels eines Silberepoxid-Klebers (Epo Tek® D27) auf Ta-Plättchen geklebt (s. Abb. 6.1 b)). Diese wurden dann auf einem Probenhalter befestigt. Für den Cleave wurde jeweils ein Streifen Klebeband so geformt, dass sich an einem Ende ein Ring bildet. Dieser wurde auf die Oberfläche der Probe geklebt, während das andere Ende an

<sup>2</sup>Der Manipulatorkopf des Experiments erlaubt keine azimuthale Drehung, sodass die Probe außerhalb des Vakuums vor den eigentlichen Messungen ausgerichtet wird. Die Ausrichtung wird nach dem Einschleusen in die Apparatur mittels LEED überprüft und ggfs. nach einem erneuten Ausschleusen korrigiert.

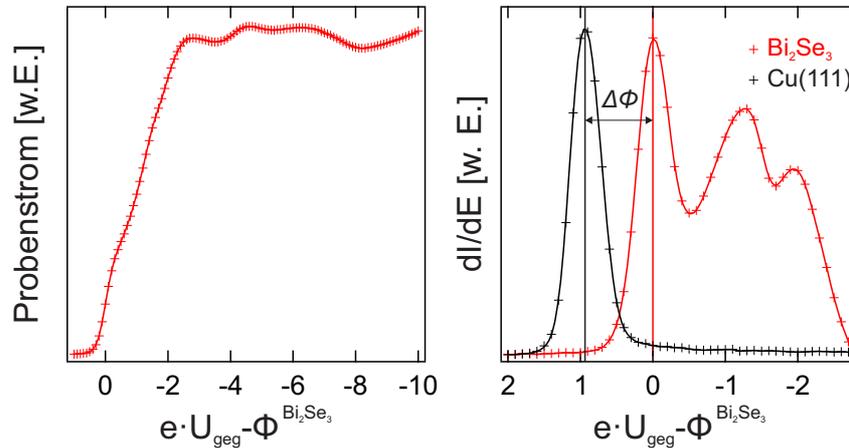
der Wandung des Schleusensystems befestigt wurde (s. Abb. 6.1 c)). Der Cleave erfolgte dann *in situ* während des Einbringens der Probe aus dem Schleusensystem in den Manipulator. Der Druck während des Cleave lag jeweils im Bereich von  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  mbar.



**Abbildung 6.2.:** Vergleich von LEED-Aufnahmen glatter und unregelmäßiger Probenoberflächen. Während eine glatte Probenoberfläche (Foto (a)) ein LEED-Bild (b) mit scharfen Spots erzeugt, können unregelmäßige Probenoberflächen (Foto (c)) zu deutlichen Verzerrungen der LEED-Spots führen (d). Die dargestellten Aufnahmen sind dabei Beispielaufnahmen.

Zur Überprüfung der Oberflächenqualität wurde nach jedem Cleave das LEED-Bild der Oberfläche aufgenommen. Abb. 6.2 zeigt den Vergleich von LEED-Aufnahmen für verschiedene Oberflächenqualitäten. Aufgrund des Durchmessers des IPE-Elektronenstrahls von 1 - 2 mm muss die Probe über große Bereiche homogene Eigenschaften aufweisen. Eine für die IPE geeignete Probenoberfläche weist damit große Bereiche auf, welche ein LEED-Bild mit scharfen Spots erzeugen und die sechszählige Symmetrie der Oberfläche deutlich wiedergeben (s. Abb. 6.2b)). Proben, bei denen nicht an sämtlichen Stellen der Probe bis zur selben QL gecleavt wurde und die dementsprechend eine sehr raue und unregelmäßige Oberfläche aufweisen (s. Abb. 6.2c)), erzeugen dagegen ein LEED-Bild, welches keine scharfen Spots aufweist. Stattdessen ergeben sich ausgeschmierte oder verzerrte Spots (s. Abb. 6.2 d)), welche in Linien oder andere Muster übergehen können. Lediglich wenn über große Teile der Probe ein LEED-Bild mit scharfen Spots beobachtet wurde, wurden IPE-Messungen an der Probe durchgeführt. Dabei wurde zusätzlich zunächst das Spektrum eines bereits bekannten Winkels aufgenommen und mit den bisherigen

Messungen verglichen. In allen anderen Fällen wurde ein erneuter Cleave vorbereitet und durchgeführt. Die im Folgenden gezeigten IPE-Spektren sind jeweils gemittelte Ergebnisse mehrerer Cleaves.



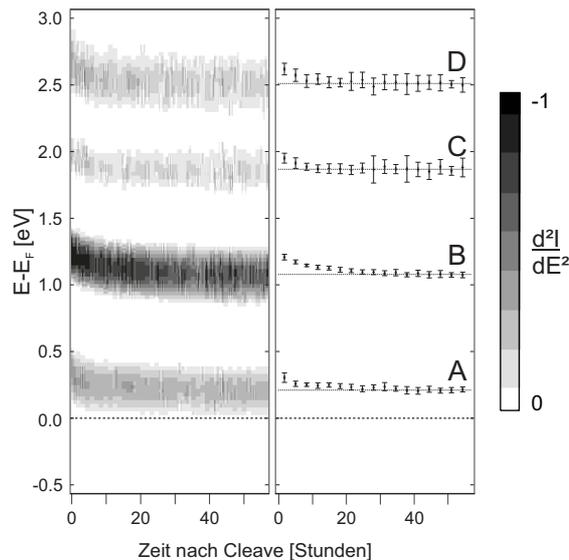
**Abbildung 6.3.:** Bestimmung der Austrittsarbeit von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mittels TCS-Messungen. Aus der Verschiebung der Einsatzkante gegenüber Messungen an  $\text{Cu}(111)$  von  $\Delta\Phi = 0,92 \pm 0,10$  eV ergibt sich eine Austrittsarbeit von  $\Phi = 5,86 \pm 0,10$  eV.

Auch für dieses System wurde per TCS-Messung die Austrittsarbeit bestimmt. Abb. 6.3 zeigt das erhaltene TCS-Spektrum sowie den Vergleich der Ableitungen der TCS-Spektren an  $\text{Cu}(111)$  (schwarz) und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (rot). Das TCS-Spektrum zeigt dabei auf den ersten Blick eine mehrstufige Einsatzkante, welche aus diesem Grund nicht direkt mit der Einsatzkante von  $\text{Cu}(111)$  verglichen wird. Ursache für das mehrstufige Ansteigen des Probenstroms ist die Tatsache, dass aufgrund der Halbleitereigenschaften von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und der intrinsischen Dotierung der Probe an der Fermienergie lediglich der Dirac-Zustand zu einem Stromfluss beiträgt, während für höhere Energien die Zustandsdichte im Bereich der Leitungsbänder deutlich höher ist. Die resultierende Ableitung des Spektrums zeigt daher ebenfalls mehrere Strukturen, die jedoch klar voneinander getrennt wahrgenommen werden können. Zur Bestimmung der Austrittsarbeit wird die erste Struktur und damit erste „Stufe“ im Spektrum als wahre Einsatzkante interpretiert und deren Verschiebung relativ zu den Messungen an  $\text{Cu}(111)$  verwendet. Bei dem Vergleich der Einsatzkanten ergibt sich ein Unterschied von  $\Delta E = 0,92 \pm 0,10$  eV, sodass sich aus der Austrittsarbeit von  $\text{Cu}(111)$  (s. Kapitel 5.2) für  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  eine Austrittsarbeit von  $\Phi = 5,86 \pm 0,10$  eV ergibt. Dieser Wert ist unter Berücksichtigung der verschiedenen Dotierungen vergleichbar mit Literaturwerten ( $\Phi = 5,61$  eV [Niesner 2013, Niesner *et al.* 2014] bzw.  $\Phi = 5,97$  eV [Sobota *et al.* 2013]).

## 6.3. Bestimmung der Bandstruktur

Im folgenden Abschnitt werden die erhaltenen Ergebnisse der IPE-Messungen an den oben beschriebenen  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Einkristallproben beschrieben und diskutiert. Dabei werden sowohl der Dirac-Zustand als auch der Bildpotentialzustand eindeutig identifiziert. Alle weiteren beobachteten Strukturen in den Spektren werden zudem als Quantentrogzustände, resultierend aus der Bandverbiegung, bezeichnet. Die Existenz der Bandverbiegung wird zunächst anhand des Zeitverhaltens der IPE-Spektren nach dem Cleave gezeigt. Anschließend erfolgt die Darstellung und Diskussion der erhaltenen Spektren zunächst spinintegriert und anschließend spinaufgelöst. Abschließend wird auch für dieses System eine mögliche Rashba-Aufspaltung des Bildpotentialzustands untersucht.

### 6.3.1. Zeitverhalten nach dem Cleave



**Abbildung 6.4.:** Energetische Verschiebung der gemessenen Strukturen in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Cleave. Links: Zweite Ableitung der mit ZR1 für  $\theta = -4^\circ$  gemessenen Spektren. Rechts: Die Mittelung der Positionen von jeweils 20 Spektren zeigt deutlich die Verschiebung der Strukturen zu niedrigeren Energien und eine Sättigung des Verhaltens nach einiger Zeit. [Langenkämper 2013]

Zur Bestimmung der unbesetzten Bandstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  wurden IPE-Messungen an den oben beschriebenen  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Einkristallen durchgeführt. Dabei zeigte sich eine deutliche Veränderung der energetischen Position der beobachteten Strukturen in den ersten Stunden nach dem Cleave. Die Dauer der Veränderung war dabei

unter anderem abhängig vom Druck in der Apparatur während des Cleave und der Messung. Zur Demonstration des Effekts ist in Abb. 6.4 die Intensität der mit ZR1 gemessenen IPE-Spektren für einen Einfallswinkel von  $\theta = -4^\circ$  in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Cleave gezeigt. Um die Position der Maxima zu verdeutlichen, wurde in dieser Abbildung die zweite Ableitung der Intensität der Spektren gebildet und aufgetragen. Zusätzlich wurde der Effekt für eine bessere Veranschaulichung verlangsamt, indem während der Messung mit Hilfe der an der Apparatur befindlichen Kühlfalle der Druck in der Messkammer noch einmal verringert wurde. Dieser betrug während des Cleave  $p = 5 \times 10^{-10}$  mbar und war damit um mindestens eine Größenordnung besser als während der üblichen Cleave ohne Nutzung der Kühlfalle. Der Druck in der Messkammer war während der Messungen ebenfalls entsprechend geringer. Im gezeigten Energiebereich bis 3 eV oberhalb  $E_F$  lassen sich für den gewählten Winkel vier Strukturen identifizieren, die im folgenden für steigende Energie mit A bis D benannt werden. Alle vier Strukturen zeigen eine deutliche Verschiebung ihrer energetischen Position zu niedrigeren Energien. Durch Auftragen der jeweils aus 20 Spektren gemittelten Positionen der Strukturen gegen die Zeit (siehe Abb. 6.4 rechts) kann die Verschiebung auch quantitativ bestimmt werden. Die eingezeichneten Linien stellen dabei den Mittelwert der letzten 5 Punkte dar und markieren die energetische Endposition. Dabei ergibt sich für die Strukturen A, C und D eine durchschnittliche Verschiebung zu niedrigeren Energien von 160 meV. Struktur B zeigt mit  $\Delta E = 210$  meV eine etwas größere Verschiebung als die anderen Strukturen. Der durchschnittliche Wert ist vergleichbar mit in der Literatur angegebenen Werten ( $\approx 130$  meV [Bianchi *et al.* 2010] bzw.  $\approx 200$  meV [Benia *et al.* 2011]). Es ist jedoch zu beachten, dass die Messungen nicht unmittelbar nach dem Cleave beginnen, sondern dass eine gewisse Zeit für den Transfer der Probe in den Manipulator und den Beginn der Messung gebraucht wird. Die Zeitskala ist somit um ca. 15 Minuten verschoben und die energetischen Anfangspositionen der Strukturen direkt nach dem Cleave sind nicht bekannt.

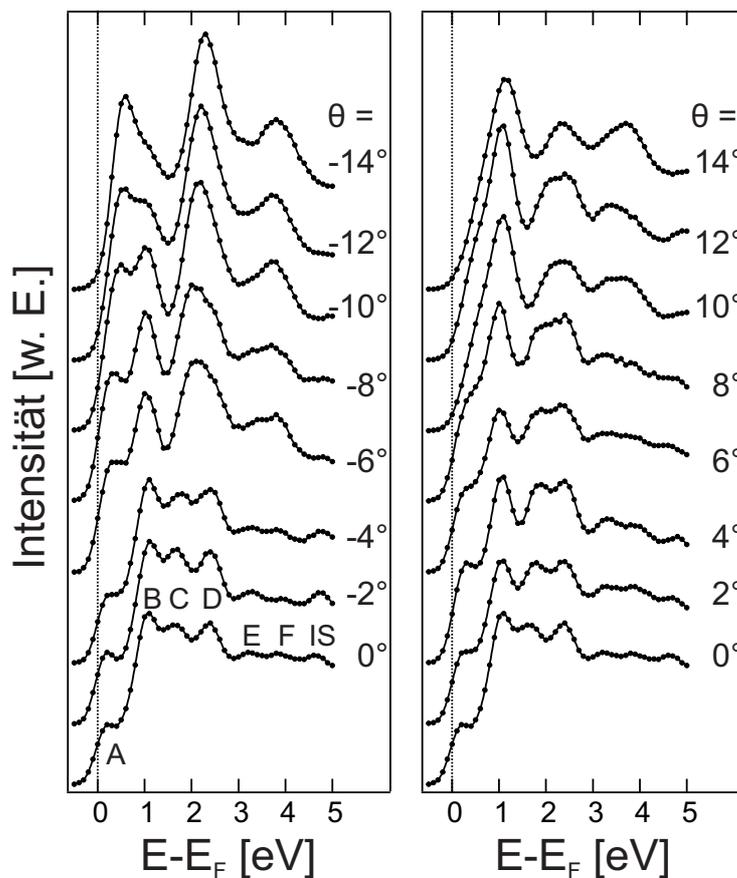
Auch im Sättigungsverhalten der Verschiebung zeigen sich leichte Unterschiede zwischen den Strukturen. So zeigen C und D schon nach etwa 10 Stunden keine weitere Verschiebung. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch Struktur A. Struktur B zeigt dagegen länger eine Veränderung der energetischen Position. Erst ab ca. 20 Stunden ist keine Veränderung mehr erkennbar.

Damit lässt sich eindeutig feststellen, dass für die in dieser Arbeit verwendeten Einkristalle eine deutliche Bandverbiegung beobachtet werden kann. Diese hat eine Auswirkung auf alle beobachteten Strukturen, wobei Struktur B eine stärkere Verschiebung, sowie eine spätere Sättigung dieser Verschiebung zeigt. In den in der Literatur bereits vorhandenen Untersuchungen der unbesetzten Bandstruktur (s. Kap. 6.1) wird eine energetische Verschiebung der Bandstruktur nicht erwähnt.

Lediglich Niesner erwähnt eine leichte Anfangsverschiebung der Zustände [Niesner *et al.* 2012, Niesner 2013], welche mit einer Sättigungszeit von ca. 30 Minuten jedoch kürzer ist, als die hier beobachtete Verschiebung. Der in diesem Fall während des Cleaves angegebene Druck von  $10^{-7} - 10^{-8}$  mbar ist etwa zwei Größenordnungen höher als während des Cleaves für die gezeigte Messung. Da die Dauer des Zeitverhaltens stark vom Druck abhängig ist, lässt sich hiermit eine kürzere Zeitspanne der energetischen Verschiebung erklären.

Um aussagekräftige Ergebnisse für die Dispersion der beobachteten Strukturen und damit die unbesetzte elektronische Bandstruktur der Proben zu erhalten, wurden nur IPE-Spektren verwendet, für die keine zeitliche Veränderung mehr beobachtet werden konnte. Die im Folgenden gezeigten Messungen geben damit die Bandstruktur mit vollständig ausgebildeter Bandverbiegung wieder.

### 6.3.2. Spinintegrierte, unbesetzte Bandstruktur



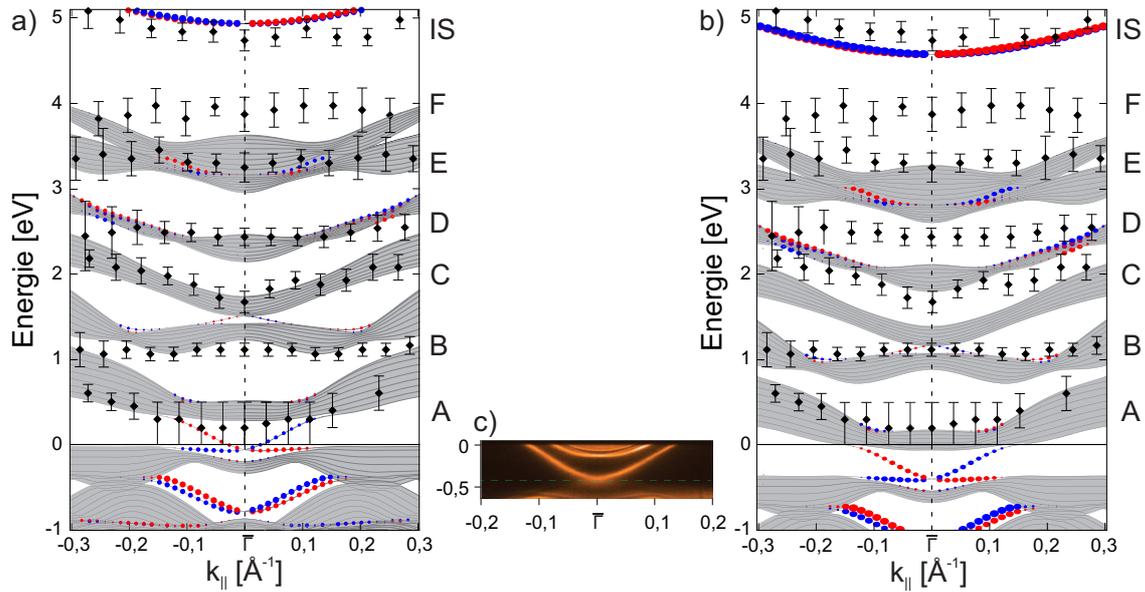
**Abbildung 6.5.:** Serie von spinintegriert gemessenen IPE-Spektren zwischen  $\theta = -14^\circ$  und  $14^\circ$ . Die Messung erfolgte mit ZR1 entlang  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ .

Zur Diskussion der erhaltenen unbesetzten Bandstruktur sollen zunächst die spin-integrierten Ergebnisse betrachtet werden. Abb. 6.5 zeigt eine Serie von IPE-Messungen entlang  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Die Messungen wurden in  $2^\circ$ -Schritten von  $\theta = -14^\circ$  bis  $\theta = 14^\circ$  durchgeführt. Da im Folgenden insbesondere die Intensitäten der beobachteten Zustände in Abhängigkeit vom Einfallswinkel betrachtet werden, werden hier nur die Messungen des symmetrischen ZR1 gezeigt, um einen zusätzlichen Einfluss durch die Abstrahlcharakteristik möglichst gering zu halten. Die Messungen für ZR2 befinden sich im Anhang. Betrachtet man die Spektren für kleine Einfallswinkel, so ergeben sich im Bereich bis 3 eV oberhalb  $E_F$  die bekannten Strukturen A bis D. Diese haben für senkrechten Elektroneneinfall energetische Positionen von 0,3 eV, 1,1 eV, 1,6 eV und 2,4 eV. Für höhere Energien ergeben sich zusätzlich drei weitere Strukturen. Die Struktur mit der höchsten energetischen Position bei 4,7 eV wird im Folgenden als Bildpotentialzustand (IS) identifiziert. Die beiden weiteren Strukturen zeigen eine relativ geringe Intensität und sind im Spektrum bei etwa 3,5 und 4,0 eV zu finden. Diese werden, der Notation der ersten Strukturen folgend, mit E und F bezeichnet.

Betrachtet man die Spektren für steigende Einfallswinkel, so ergeben sich jeweils Paare von zwei Strukturen, die für höhere Winkel in eine Struktur übergehen. Allgemein wird dabei keine starke Dispersion einer einzelnen Struktur festgestellt.

### Existenz der Bandverbiegung

Zur weiteren Diskussion der Strukturen wurde, wie schon im vorherigen Kapitel, die Dispersion der Zustände bestimmt, indem die aus den Spektren ermittelten energetischen Positionen als Funktion des zugehörigen  $k_{\parallel}$  aufgetragen wurden. Abb. 6.6 zeigt die ermittelten Positionen als schwarz gefüllte Rauten im Vergleich mit der theoretischen Bandstruktur. Details der zugehörigen Rechnung können [Förster 2012, Förster *et al.* 2015] entnommen werden. Wird der Vergleich der Dispersion der Strukturen mit der Bandstruktur eines reinen Kristalls ohne Berücksichtigung einer intrinsischen Dotierung betrachtet (s. Abb. 6.6 a)), so zeigt sich auf den ersten Blick eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Volumenzuständen. Insbesondere die Dispersion der Strukturen C bis E wird von den vergleichbaren Volumenzuständen gut wiedergegeben. Die Interpretation der energetisch höchsten Struktur als Bildpotentialzustand wird ebenfalls bestätigt. Struktur A kann zudem als möglicher Rest des Dirac-Zustands betrachtet werden, welcher für höhere  $k_{\parallel}$  ebenfalls in Volumenzustände übergeht. Bei einer genaueren Betrachtung zeigt sich jedoch, dass die Strukturen B und F eine schlechtere Übereinstimmung mit den berechneten Volumenzuständen zeigen. Für Struktur F lassen sich mögliche Abweichungen durch die geringe Intensität der Struktur in den Spek-



**Abbildung 6.6.:** Energetische Positionen der experimentell beobachteten Strukturen (schwarze Rauten) im Vergleich mit der theoretischen Bandstruktur [Förster 2012]. Details der Rechnung können [Förster 2012, Förster *et al.* 2015] entnommen werden. a) Vergleich mit Bandstruktur ohne Berücksichtigung einer intrinsischen Dotierung. b) Vergleich mit starr verschobener berechneter Bandstruktur. Dabei entspricht die Position des Dirac-Punktes der aus ARPES-Messungen bestimmten (c) (zum Vergleich aus [Bianchi *et al.* 2010]<sup>3</sup>).

tren nachvollziehen. Diese führt dazu, dass die Position von F deutlich schlechter als die der anderen Strukturen zu bestimmen ist. Aus diesen Gründen wird die Struktur im Folgenden nicht weiter diskutiert. Struktur B ist in den Spektren dagegen deutlich erkennbar, sodass sich nicht direkt erklären lässt, warum die energetischen Positionen der Struktur im Rahmen ihres Fehlers lediglich mit der unteren Kante des Volumenbandes übereinstimmen. Ein Vergleich der energetischen Position des Dirac-Punktes in den Rechnungen mit der in ARPES-Messungen an äquivalenten Kristallen bestimmten ( $E - E_F \approx -0.45$  eV nach Sättigung der energetischen Verschiebung [Bianchi *et al.* 2010]; Abb. 6.6 c)) zeigt, dass auch diese von einander abweichen. Die Position des berechneten Dirac-Punktes liegt dabei deutlich höher als sie an realen Kristallen bestimmt wird. Wird die gesamte gerechnete Bandstruktur für eine bessere Übereinstimmung mit den zahlreichen ARPES-Messungen starr nach unten verschoben (s. Abb. 6.6 b)), so wird die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der IPE-Messungen deutlich schlechter. Insbesondere die Identifikation der Strukturen C und D mit Volumenbändern ist in diesem Fall nicht mehr mög-

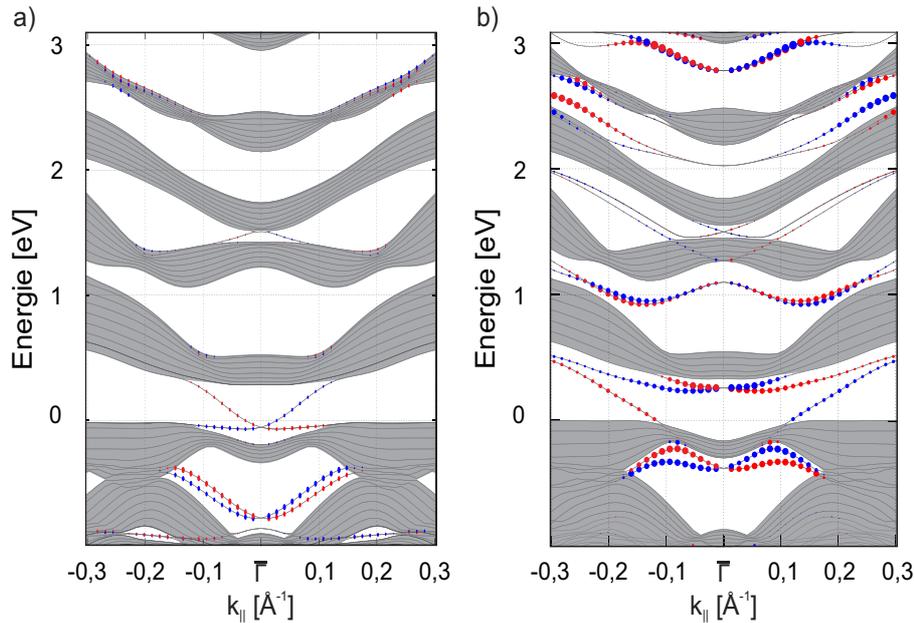
<sup>3</sup>Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: [Bianchi *et al.* 2010], copyright (2010)

lich. Zusätzlich zeigt auch der Vergleich der Rechnungen mit den in den ARPES-Messungen beobachteten Strukturen Unterschiede. Insbesondere die M-förmige Dispersion der Strukturen unterhalb des Dirac-Punkts ist nicht in den Rechnungen zu beobachten.

Damit sprechen mehrere Gründe für die Existenz einer Bandverbiegung an der Oberfläche:

- (i) Die gemessenen IPE-Spektren zeigen nach dem Cleave mit der Zeit eine deutliche energetische Verschiebung der beobachteten Strukturen. Diese ist abhängig vom Vakuum innerhalb der Messkammer und zeigt nach einigen Stunden eine Sättigung. Damit ergibt sich ein äquivalentes Verhalten zu Beobachtungen in ARPES-Messungen in der Literatur, welche eine Bandverbiegung aufweisen.
- (ii) Die für den reinen Kristall berechnete Bandstruktur stimmt sowohl mit ARPES-Messungen als auch IPE-Messungen nicht überein. Wird keine intrinsische Dotierung in den Rechnungen angenommen, so werden einige Übereinstimmungen mit den Strukturen in den IPE-Messungen festgestellt. Eine für eine Übereinstimmung der energetischen Positionen des Dirac-Punktes mit ARPES-Messungen verschobene Bandstruktur ergibt jedoch deutliche Unterschiede zu den in IPE-Messungen beobachteten Strukturen. Zusätzlich ergibt sich auch im Vergleich mit ARPES-Messungen keine Übereinstimmung der Dispersion der Strukturen mit der berechneten Bandstruktur.

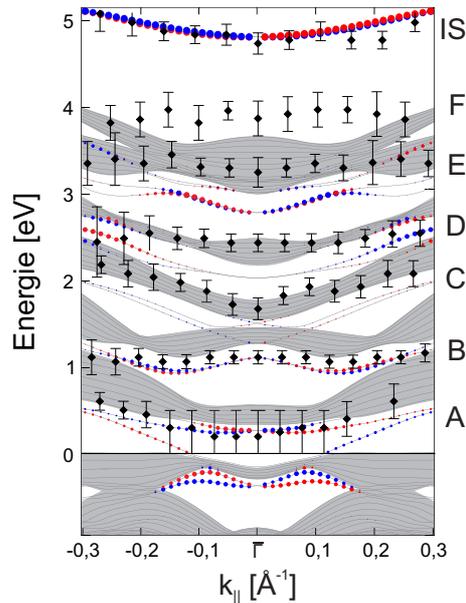
Zur Identifikation der beobachteten Strukturen werden diese daher im Folgenden stets mit einer Bandstruktur verglichen, in welcher die Bandverbiegung berücksichtigt wird. Zur Einführung dieser Bandverbiegung wurde ein zusätzliches Morsepotential an der Kristalloberfläche in die Rechnung einbezogen, welches die erwähnte Bandverbiegung simuliert [Förster 2012, Förster *et al.* 2015]. Abb. 6.7 zeigt den Vergleich der ursprünglichen Bandstruktur mit der aus der modifizierten Rechnung resultierenden Bandstruktur. Aus Gründen der besseren Übersicht ist der Energiebereich in dieser Abbildung kleiner als in der vorherigen. Da für dieses System resultierende Quantentrogzustände aufgrund der Bandverbiegung zu niedrigeren Energien stets energetisch niedrigere Positionen als das Ursprungsband besitzen, wird lediglich innerhalb des gezeigten Bereichs eine Veränderung der Bandstruktur erwartet. Vergleicht man die berechneten Bandstrukturen miteinander, so werden deutliche Unterschiede erkannt. Wie erwartet verschiebt sich der Dirac-Zustand zu niedrigeren Energien. Zusätzlich entstehen in den einzelnen Bandlücken neue Zustände, welche als Quantentrogzustände bezeichnet werden können. Die Ent-



**Abbildung 6.7.:** Vergleich der berechneten Bandstruktur des reinen Kristalls (a) und unter Berücksichtigung der Bandverbiegung (b). Für die Simulation der Bandverbiegung wird ein zusätzliches Morsepotential an der Kristalloberfläche in die Rechnung einbezogen. Details finden sich bei [Förster 2012, Förster *et al.* 2015]

wicklung dieser Zustände ist für die besetzte Bandstruktur bereits aus ARPES-Messungen bekannt [King *et al.* 2011, Wray *et al.* 2011, Benia *et al.* 2013]. Die exakte Position dieser zusätzlichen Zustände ist in der Rechnung stark von der Form des Zusatzpotentials abhängig, sodass kleinere Unterschiede im Vergleich mit den Messungen durch eine nicht optimale Wahl der Potentialparameter und den Modellcharakter der Rechnungen erklärt werden können.

Vergleicht man die gemessenen Dispersionen der Zustände mit der eingeführten Bandstruktur inklusive Zusatzpotential (s. Abb. 6.8), so ergibt sich für den unbesetzten Teil der Bandstruktur ein analoges Bild zum Vergleich mit der unmodifizierten Bandstruktur des reinen Kristalls. Die energetischen Positionen der Strukturen C und D stimmen mit denen von Volumenbändern überein und Struktur A resultiert zumindest teilweise aus dem Dirac-Zustand. Insbesondere Struktur B liegt nun deutlich unterhalb eines Volumenbandes und zeigt stattdessen eine Übereinstimmung mit einem Quantentrogzustand. Gleichzeitig ergibt sich durch die Berücksichtigung der Bandverbiegung auch eine Übereinstimmung mit den Beobachtungen in ARPES-Messungen in der Literatur.



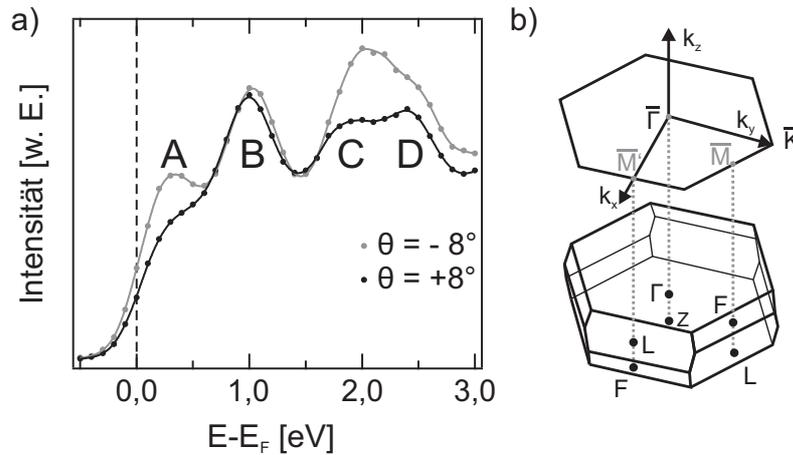
**Abbildung 6.8.:** Energetische Positionen der beobachteten Strukturen (schwarze Rauten) im Vergleich mit der theoretischen Bandstruktur unter Berücksichtigung der Bandverbiegung.

### Richtungsabhängigkeit der Intensität

Eine detaillierte Betrachtung der gemessenen IPE-Spektren in Abb. 6.5 zeigt im Vergleich von positiven und negativen Einfallswinkel für einige Strukturen deutliche Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Richtungen. Ein direkter Vergleich von Spektren für entgegengesetzte Elektroneneinfallswinkel ist in Abb. 6.9 dargestellt. Diese zeigt spinintegriert mit ZR1 gemessene Spektren für  $\theta = +8^\circ$  (schwarze Datenpunkte) und  $\theta = -8^\circ$  (graue Datenpunkte) in einem Energiebereich bis 3 eV. Trotz einer symmetrischen Messgeometrie zeigen sich deutliche Intensitätsunterschiede für einige der Strukturen. So ist für Struktur A und C eine deutlich erhöhte Intensität für  $\theta = -8^\circ$  zu erkennen. Struktur D zeigt eine annähernd gleichbleibende Intensität, durch die deutlichen Intensitätsunterschiede von C verändert sich jedoch das Intensitätsverhältnis der beiden Strukturen. Während für negative Winkel die Intensität von C höher ist als die von D, kehrt sich dies für positive Winkel um. Lediglich Struktur B zeigt für beide Winkel die gleiche Intensität.

Als Ursache für die Richtungsabhängigkeit der Intensität trotz symmetrischer Messgeometrie lassen sich zwei Ansätze finden, welche gleichzeitig zu einer unterschiedlichen Interpretation der beobachteten Strukturen führen:

- (i) Wie bereits in Kapitel 4 und 5 erwähnt, kann eine Richtungsabhängigkeit der Intensität in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung aufgrund der dreizähligen Symmetrie des Volu-



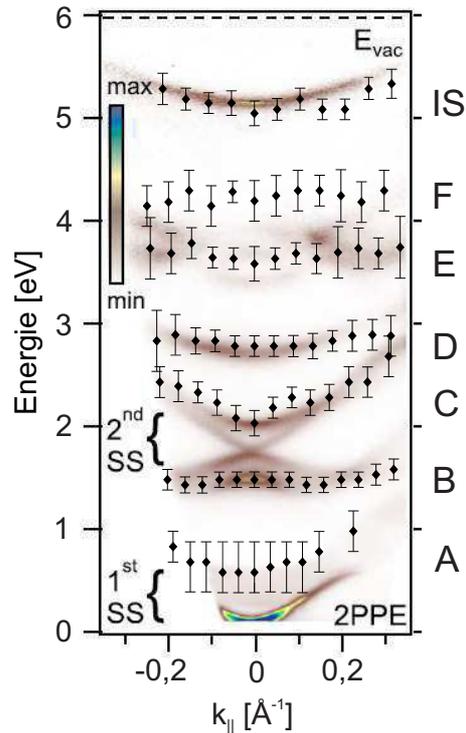
**Abbildung 6.9.:** a) Vergleich der spinintegriert gemessenen IPE-Spektren für  $\theta = +8^\circ$  (schwarz) und  $\theta = -8^\circ$  (grau). Während Struktur B in beiden Richtungen eine annähernd gleiche Intensität aufweist, zeigen sich für die weiteren Strukturen A, C und D deutliche Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Messrichtungen. b) Volumen-Brillouinzone und projizierte Oberflächen-Brillouinzone von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Aufgrund der dreizähligen Symmetrie des Volumens gilt die sechszählige Symmetrie der Oberfläche lediglich für eine Gesamtprojektion der Volumen-Brillouinzone auf die Oberfläche bzw. für die reine Oberfläche. Damit muss bei einer  $k_z$ -Abhängigkeit eines Zustands zwischen  $\bar{M}$  und  $\bar{M}'$  unterschieden werden.

mens für Zustände mit Dispersion in  $k_z$  auftreten. Strukturen, welche eine entsprechende Richtungsabhängigkeit der Intensität zeigen, werden dann als Volumenzustände interpretiert.

- (ii) Insbesondere für Halbleiter existieren aufgrund der vorwiegend kovalenten Bindungen stark gerichtete Orbitale im Kristall. Diese können ebenfalls zu einer Richtungsabhängigkeit der hiermit verknüpften Zustände führen. Diese Tatsache lässt eine Interpretation der entsprechenden Strukturen als aus der Bandverbiegung resultierende Quantentrogzustände zu, welche von den Volumenbändern abgeleitet sind.

Beide Interpretationen sollen im Folgenden näher diskutiert werden.

**Strukturen als Volumenzustände** Betrachtet man ausschließlich die Oberflächenbrillouinzone von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , so ergibt sich eine sechszählige Symmetrie mit sechs äquivalenten  $\bar{M}$ -Punkten (s. Abb. 6.9 b)). Die in Abb. 6.2 dargestellte LEED-Aufnahme des Kristalls zeigt jedoch bereits, dass diese Symmetrie lediglich für die Oberfläche gilt. Wird dagegen die Volumenkristallstruktur und entsprechend die Volumen-Brillouinzone betrachtet, so ergibt sich stattdessen eine dreizählige Sym-



**Abbildung 6.10.:** Energetische Positionen der beobachteten Strukturen (schwarze Rauten) im Vergleich mit 2PPE-Messungen in der Literatur [Sobota *et al.* 2013]<sup>4</sup>. Aufgrund einer unterschiedlichen Dotierung wurden die aus den Messungen bestimmten Positionen energetisch verschoben, sodass die Position des Bildladungszustands übereinstimmt.

metrie des Systems. Diese spiegelt sich in der Brillouinzone insbesondere an den  $\bar{M}$ -Punkten wider. Hier zeigt sich eine alternierende Abfolge von  $\bar{M}$ - und  $\bar{M}'$ -Punkten, die sich in der Reihenfolge der F und L-Punkte in  $k_z$ -Richtung unterscheiden. Da im Allgemeinen bei der Betrachtung der oberflächenprojizierten Volumenbandstruktur die Bänder der kompletten Volumenbrillouinzone auf die Oberflächenbrillouinzone projiziert werden, sind keine Unterschiede für die  $\bar{M}$ - und  $\bar{M}'$ -Punkte in der projizierten Oberflächenbandstruktur vorhanden. Für Zustände, welche hauptsächlich an der Oberfläche lokalisiert sind und keine Dispersion in  $k_z$ -Richtung aufweisen, ergeben sich damit keine Unterschiede in den beiden  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtungen. Zustände, welche deutlich delokalisiert sind und aufgrund ihres Volumenbandcharakters eine  $k_z$ -Komponente besitzen, können jedoch deutliche Intensitätsunterschiede in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung zeigen.

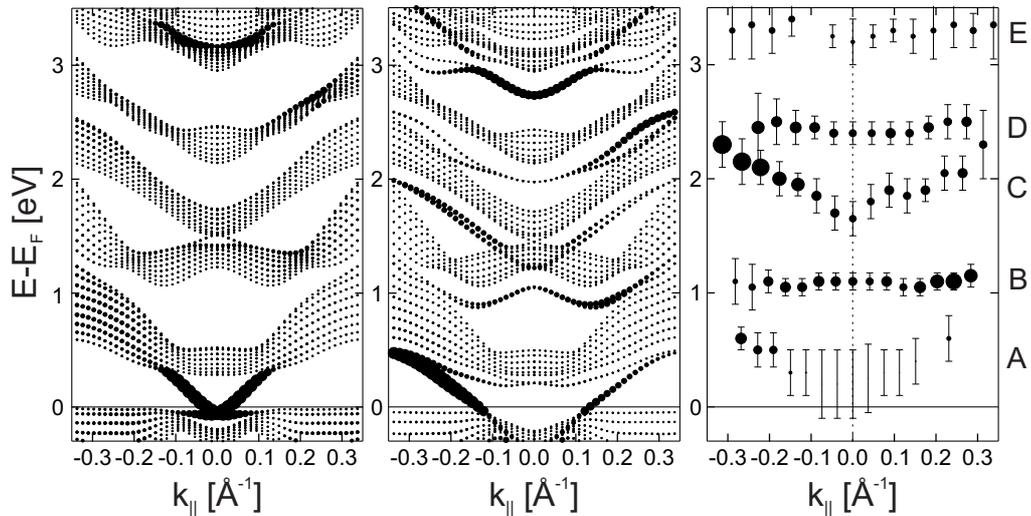
Der Vergleich der Intensitäten der beobachteten Strukturen für positive und negative Einfallswinkel (Abb. 6.9 a)) ergibt damit die Interpretation der Strukturen C

<sup>4</sup>Reprinted with permission from [Sobota *et al.* 2013]. Copyright (2013) by the American Physical Society.

und D als Volumenzustände, da diese deutliche Unterschiede zwischen den beiden Richtungen zeigen. Da Struktur B im Vergleich zu den anderen Strukturen keinen Einfluss der Kristallrichtung auf ihre Intensität zeigt, wird dieser Zustand als an der Oberfläche lokalisierter Zustand identifiziert. Bei Betrachtung des Vergleichs der Dispersion dieser Struktur mit der berechneten Bandstruktur (Abb. 6.8) zeigt sich eine gute Übereinstimmung dieses Zustands mit der Dispersion eines Quantentrogzustands. Damit wird Struktur B in diesem Fall als Quantentrogzustand interpretiert. Die Richtungsabhängigkeit der bisher als Dirac-Zustand interpretierten Struktur A lässt sich durch eine Hybridisierung des Dirac-Zustands mit Volumenzuständen in diesem  $k_{\parallel}$ -Bereich erklären.

Die Interpretation der energetisch höheren Strukturen als Volumenbänder wird durch die Untersuchungen der unbesetzten Bandstruktur in der Literatur gestützt. Der Vergleich der ermittelten unbesetzten Bandstruktur mit den Ergebnissen aus den 2PPE-Messungen von Sobota [Sobota *et al.* 2013] zeigt eine gute Übereinstimmung für die Strukturen ab Struktur C (s. Abb. 6.10). Aufgrund einer unterschiedlichen Dotierung der Proben wurde hierbei die Energieskala der Ergebnisse starr so weit nach oben verschoben, dass eine Übereinstimmung des Bildpotentialzustands erreicht wird. Die beobachteten Strukturen werden dabei vom Autor als Volumenzustände interpretiert. Auch Niesner [Niesner 2013, Niesner *et al.* 2014] geht von der entsprechenden Interpretation aus. Die in diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit als Quantentrogzustand interpretierte Struktur B wird von beiden Autoren nicht weiter diskutiert, obwohl in beiden Messungen Signaturen dieser Struktur identifiziert werden können.

**Strukturen als Quantentrogzustände** Zur Veranschaulichung der zuvor beschriebenen Richtungsabhängigkeit der Intensität der beobachteten Zustände wird das Quadrat des Dipolmatrixelements einer ebenen Welle mit den Zuständen der Bandstruktur berechnet, um so die resultierende IPE-Intensität der Zustände zu simulieren. Abb. 6.11 zeigt die berechneten Ergebnisse für eine Bandstruktur ohne (links) und mit Bandverbiegung (Mitte). Die Punktgröße gibt dabei ein Maß für die IPE-Intensität wieder. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund des einfachen Modells lediglich die Intensitätstendenzen der Zustände betrachtet werden sollten, nicht jedoch die Absolutwerte. Zum Vergleich mit den Berechnungen wird die aus den Messungen bestimmte Dispersion ebenfalls mit intensitäts-skalierten Punktgrößen dargestellt. Dabei zeigt sich, dass auch Struktur B für höhere  $|\theta|$  Intensitätsunterschiede zwischen positiven und negativen Winkel zeigt. Dies lässt sich auch in den in Abb. 6.5 gezeigten Spektren erkennen. Da die Richtungsabhängigkeit der Intensität von B dabei ein entgegengesetztes Verhalten zu Struktur A zeigt, wird der Eindruck einer einzelnen Struktur für hohe Einfallswinkel unterstützt. Stattdessen ergibt sich



**Abbildung 6.11.:** Vergleich der mit Dipolmatrixelementen gewichteten Intensität der Bandstruktur mit (links) und ohne Zusatzpotential (Mitte) im Vergleich mit den gemessenen Intensitäten (rechts). Die Punktgröße ist dabei mit der Intensität skaliert. Nur unter Berücksichtigung der beobachteten Bandverbiegung ergibt sich eine gute Übereinstimmung des richtungsabhängigen Intensitätsverhaltens der gemessenen Strukturen mit den errechneten Intensitäten [Förster 2014].

jedoch eine aus zwei Zuständen bestehende Struktur, bei der jeweils die Intensität einer der beiden Strukturen überwiegt. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich auch für C und D, wobei die Gesamtintensität für negative Winkel deutlich größer ist. Für die Strukturen E und F sind aufgrund ihrer insgesamt niedrigen Intensität keine deutlichen Richtungsabhängigkeiten zu erkennen. Aus diesem Grund werden sie im Folgenden nicht weiter diskutiert.

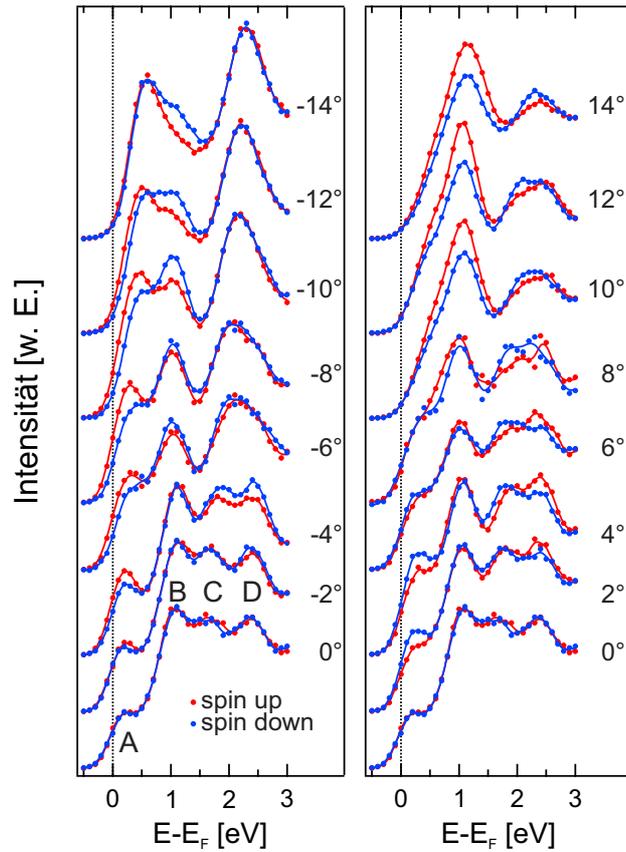
Betrachtet man nun die simulierten Intensitäten für die Bandstruktur des Kristalls ohne Bandverbiegung, so ergeben sich leichte Richtungsabhängigkeiten der Intensität für die Volumenbänder um 0,5 bis 1 eV und jeweils für die Volumenbänder zwischen 1,0 und 1,5 eV sowie 2,5 und 3 eV. Die beobachteten Unterschiede geben jedoch kaum die in den Messungen beobachteten Intensitätsunterschiede wieder. Insbesondere die Volumenbänder um 2 eV zeigen sehr geringe Unterschiede im Gegensatz zu der beobachteten Struktur C. Ebenso zeigt der Dirac-Zustand keinerlei Richtungsabhängigkeit. Die Berechnungen für die Bandstruktur unter Berücksichtigung der Bandverbiegung an der Oberfläche ergeben dagegen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus den IPE-Messungen. Insbesondere Struktur B kann mit Hilfe dieser Rechnungen erneut als Quantentrogzustand, resultierend aus der Bandverbiegung identifiziert werden, da hier sowohl die W-förmige Dispersion des Zustands als auch die Richtungsabhängigkeit für große  $k_{\parallel}$

deutlich wiedergegeben werden. Im Gegensatz zu den Rechnungen ohne Bandverbiegung werden zudem auch die deutlichen Unterschiede in der Intensität für  $\pm k_{\parallel}$  im Dirac-Zustand durch die Rechnungen wiedergegeben, sodass auch hier ein Einfluss der Bandverbiegung erkannt werden kann. Zusätzlich lassen sich lediglich unter Einbeziehung der Bandverbiegung auch die richtungsabhängigen Intensitäten der Strukturen C und D in den Rechnungen wiedergeben. Diese können dadurch mit den energetisch höher gelegenen, ebenfalls zusätzlich entstehenden Quantentrogzuständen in Verbindung gebracht werden, welche im Gegensatz zu den reinen Volumenzuständen das beobachtete Intensitätsverhalten deutlich zeigen. Die energetischen Positionen stimmen nicht vollständig mit den Messungen überein. Die Positionen in den Rechnungen sind jedoch, wie bereits erwähnt, von den gewählten Parametern des Potentials abhängig. Dieses stellt lediglich ein Modell dar, mit Hilfe dessen ein Einfluss der Bandverbiegung untersucht werden kann, sodass die diskutierte Interpretation dennoch gerechtfertigt ist.

**Vergleich der Interpretationen** Zusammenfassend zeigt sich, dass Struktur B als Quantentrogzustand identifiziert werden kann. Dies geschieht unabhängig vom Interpretationsansatz für die Richtungsabhängigkeit. Für die energetisch höher liegenden Strukturen lassen sich dagegen zwei mögliche Interpretationen finden. Ein Vergleich der Dispersion der Strukturen mit der berechneten Bandstruktur und die Berücksichtigung der dreizähligen Kristallstruktur ergeben eine Identifikation der Strukturen als Volumenzustände. Dies steht zudem in Einklang mit Interpretationen in der Literatur. Die Simulation der IPE-Intensität bestätigt eine Richtungsabhängigkeit der Intensitäten der Volumenbänder. Diese ist jedoch relativ gering. Gleichzeitig zeigen sich deutliche Richtungsabhängigkeiten für die aus der Bandverbiegung resultierenden Quantentrogzustände. Die Strukturen C und D können damit aufgrund ihrer teilweise stark richtungsabhängigen Intensität auch als Quantentrogzustände interpretiert werden. Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität der verwendeten Messmethode ist zudem die Wahrscheinlichkeit für die Messung von an der Oberfläche lokalisierten Zuständen deutlich erhöht. Damit wird die Interpretation der Zustände C und D als Quantentrogzustände favorisiert. Weitere Indizien für diese Interpretation gibt die Betrachtung der spinaufgelösten IPE-Spektren. Diese unterstützen zudem die Interpretation der Struktur A als Dirac-Zustand.

### 6.3.3. Spinaufgelöste, unbesetzte Bandstruktur

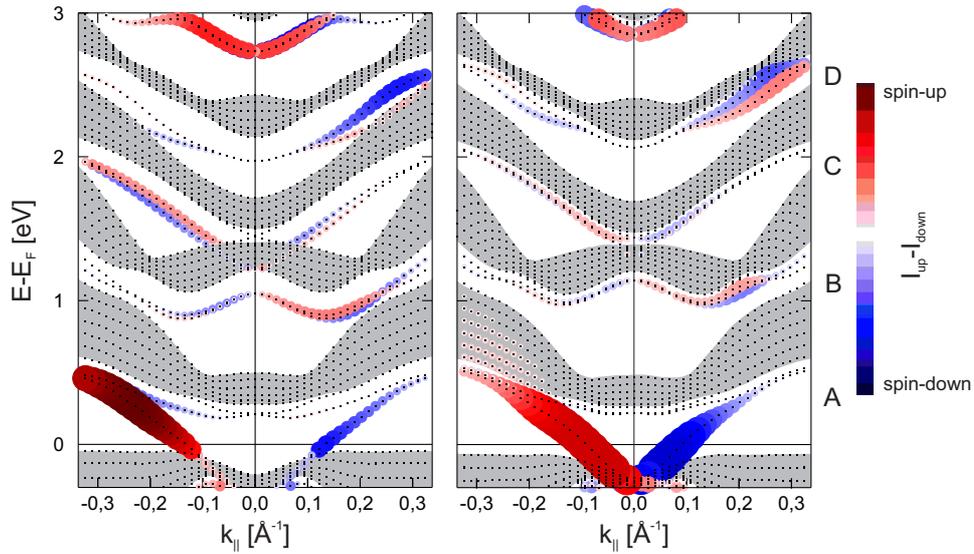
Um weitere Indizien für eine der beiden Interpretationsmöglichkeiten zu finden, werden die spinaufgelösten IPE-Messungen betrachtet. Abb. 6.12 zeigt eine Serie von spinaufgelösten Messungen, gemessen mit ZR1 in  $2^{\circ}$ -Schritten symmetrisch



**Abbildung 6.12.:** Spinaufgelöste IPE-Winkelserie an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  gemessen mit ZR1 in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung.

um  $\bar{\Gamma}$  von  $\theta = 14^\circ$  bis  $\theta = -14^\circ$ . Gezeigt werden die Strukturen A bis D in einem Energiebereich bis 3 eV. Die Strukturen E und F zeigen keine deutlichen Spinabhängigkeiten, sodass für einen besseren Überblick der Energiebereich entsprechend kleiner gewählt wurde. Betrachtet man die beobachteten vier Strukturen, so zeigen sich für senkrechten Elektroneneinfall, wie erwartet, keine Spinabhängigkeiten. Für steigende  $|\theta|$  ergeben sich jedoch deutliche Intensitätsunterschiede in den beiden Spinkanälen. Diese wechseln für entgegengesetzte Einfallswinkel für alle Strukturen das Vorzeichen. Starke Spinabhängigkeiten der Intensität werden dabei für die Strukturen A und B beobachtet. Diese zeigen zudem ein gegenläufiges Verhalten. Hierbei wird für Struktur A für steigende Einfallswinkel eine erhöhte Spin-down-Intensität festgestellt, welche ab einem Winkel von  $\theta = 6^\circ$  deutlich sinkt. Struktur B zeigt dagegen erst ab diesem Winkel eine erhöhte Intensität der Spin-up-Komponente. Die Strukturen C und D zeigen im Vergleich zu A und B weniger deutliche Spinabhängigkeiten.

Zur Interpretation dieser Spinabhängigkeiten wurden erneut die Intensitäten der



**Abbildung 6.13.:** Spinabhängige Simulation der IPE-Intensität für zwei verschiedene Potentialkonfigurationen [Förster 2014]. Neben Unterschieden in den energetischen Positionen der Zustände zeigen sich auch leichte Unterschiede in den errechneten Intensitätsverhältnissen. Ein tieferes und weiter in den Kristall hineinreichendes Potential (links) gibt die spinintegrierten Intensitätsverhältnisse besser wieder. Die spinabhängigen Intensitätsverhältnisse und die energetischen Positionen der energetisch höher liegenden Strukturen spiegelt dagegen ein flacheres Potential (rechts) wider.

Zustände in der Rechnung durch einen Dipolübergang aus einer ebenen Welle simuliert. Abb. 6.13 zeigt die spinabhängig berechneten Ergebnisse für zwei verschiedene Potential-Varianten. Die Polarisation der Intensität ergibt sich dabei aus der Differenz der Intensität der beiden einzelnen Spinkanäle  $I_{\text{up}} - I_{\text{down}}$  und wird durch die Farbe und Größe der Punkte dargestellt. Die linke Konfiguration gibt dabei ein tieferes und weiter in den Kristall hineinreichendes Morsepotential wieder, während der rechte Abbildungsteil die Rechnungen für ein flacheres Potential mit geringerer Eindringtiefe zeigt. Die bisher diskutierten Rechnungen geben jeweils die Ergebnisse für die linke Potential-Konfiguration wieder. Ein direkter Vergleich der beiden Rechnungen zeigt insgesamt sowohl Unterschiede in den energetischen Positionen der Quantentrogzustände als auch in den Intensitätsverhältnissen und der Richtungsabhängigkeit der Intensitäten dieser Zustände. Die integrierte Intensität und die hier beobachtete Richtungsabhängigkeit sind dabei für das tiefere und ausgehntere Potential in besserer Übereinstimmung mit den Messungen. Dabei wird insbesondere die starke Richtungsabhängigkeit von Struktur C im Gegensatz zum linken Potential gut wiedergegeben. Wird mit einem flacheren Zusatzpotential gerechnet, zeigen die energetischen Positionen von C und D und deren spinabhängige Intensitätsverhältnisse wiederum bessere Übereinstimmungen mit den Messungen.

So wird in den Messungen für Struktur C eine erhöhte Spin-down-Intensität für positive Winkel beobachtet, welche durch das flache Potential wiedergegeben wird. Die Ergebnisse des tieferen Potentials lassen dagegen eher auf eine unpolarisierte Struktur in den Spektren schließen. Zwar zeigt sich ebenfalls eine Rashba-Aufspaltung des Zustands, die Intensitäten der beiden Äste sind jedoch annähernd gleich. Zudem zeigt sich in dieser Rechnung eine starke Spin-down-Intensität der Struktur D für positives  $k_{\parallel}$ , welche nicht in den Messungen beobachtet wird. Im Folgenden wird daher die flache Potential-Konfiguration für die Diskussion genutzt.

### Identifikation der Quantentrogzustände

Bei der Betrachtung der berechneten, spinabhängigen Intensitäten zeigt sich unabhängig von der Potential-Konfiguration, dass messbare Polarisierungen lediglich für die Quantentrogzustände zu erwarten sind. Die Volumenzustände zeigen dagegen, bis auf leichte Polarisierungen in den untersten unbesetzten Leitungsbändern, keine Polarisation. Wie bereits erwähnt, sind für die Strukturen C und D jedoch kleinere Spinabhängigkeiten der Intensitäten zu beobachten. Dabei ergibt sich insbesondere für positive Winkel eine erhöhte Intensität im Spin-down-Kanal für Struktur C. Eine Umkehrung dieser Asymmetrie für negative Winkel ist aufgrund des veränderten Gesamtintensitätsverhältnisses zwischen C und D für diese Richtung nicht eindeutig erkennbar. Eine äquivalente Beobachtung wird auch in den berechneten Intensitäten des entsprechenden Quantentrogzustands festgestellt. Insgesamt bestätigt sich damit die Interpretation der Strukturen C und D als aus der Bandverbiegung resultierende Quantentrogzustände.

Auch die Spinabhängigkeiten der bereits als Quantentrogzustand identifizierten Struktur B lassen sich durch die Rechnungen nachvollziehen. Betrachtet man Struktur B, so ist in der berechneten Bandstruktur eine Rashba-Aufspaltung des Quantentrogzustands erkennbar. Dieser zeigt eine maximale energetische Aufspaltung von ca. 50 meV. Die Aufspaltung ist jedoch nicht in den Messungen erkennbar. Eine detaillierte Analyse wird durch die spinabhängigen Intensitäten, auch der benachbarten Zustände, erschwert. Stattdessen zeigt sich jeweils für steigende Winkel ein deutlicher Intensitätsunterschied zwischen den beiden Spinkomponenten. Dieser Intensitätsunterschied ist auch in den berechneten Intensitäten zu erkennen. Dabei zeigt jeweils der energetisch höher liegende Ast des Zustands eine höhere Intensität. Wechselt das Vorzeichen von  $k_{\parallel}$ , so ergibt sich auch eine Umkehrung des Intensitätsverhältnisses.

### Identifikation des Dirac-Zustands

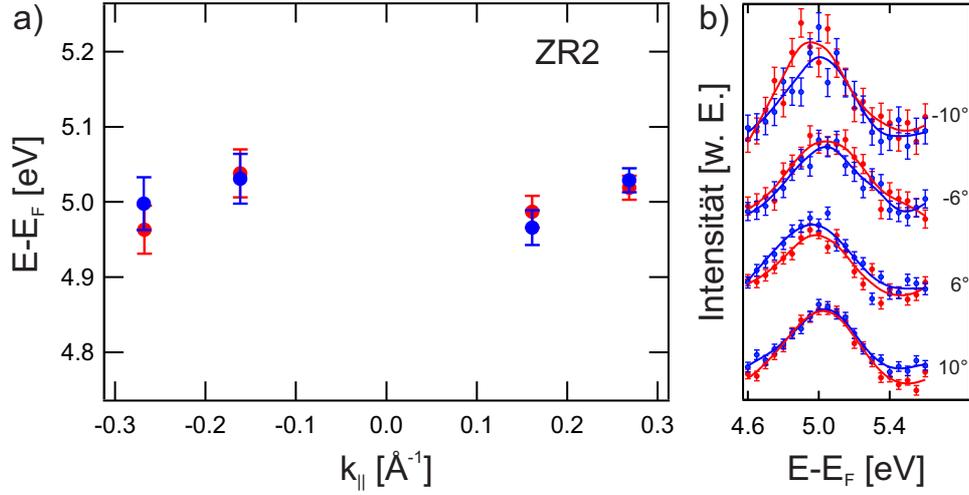
Auch die Identifikation von Struktur A als Dirac-Zustand wird durch die spinaufgelösten Messungen unterstützt. Diese Struktur zeigt in beiden Richtungen jeweils eine stark erhöhte Intensität in einem der beiden Spinkanäle (spin-down für positive Einfallswinkel, spin-up für negative). Für steigende Winkel  $|\theta|$  nimmt diese Asymmetrie jeweils ab. Wird die Polarisation des Dirac-Zustands betrachtet, so stimmt diese mit den beobachteten Spin-Asymmetrien der Struktur überein. Die energetisch leicht höher liegenden Volumenzustände zeigen dagegen lediglich für hohe, negative  $k_{\parallel}$  eine leichte Polarisation und damit keine Übereinstimmungen mit den Messungen. Da insgesamt die Intensität des Dirac-Zustandes im Vergleich zur weiteren Bandstruktur deutlich höher ist, ist eine fehlende Beobachtung dieses Zustands in den Messungen zudem sehr unwahrscheinlich. Diese Tatsache wird von ARPES-Messungen gestützt, welche ebenfalls eine hohe Intensität für den Dirac-Zustand oberhalb des Dirac-Punkts zeigen (vgl. Abb. 6.16 b) und Abb. 6.6 c)).

Auch das Verschwinden der Intensitätsasymmetrie für höhere  $|k_{\parallel}|$  lässt sich anhand der Rechnungen nachvollziehen. Dies liegt zum Einen an einer insgesamt sinkenden Intensität des Dirac-Zustands für steigende  $k_{\parallel}$ . Zum Anderen ergibt sich für den Rashba-aufgespaltenen Quantentrogzustand, welcher energetisch zwischen Dirac-Zustand und dem niedrigsten Leitungsband liegt, eine erhöhte Intensität in seinem äußeren Ast, welcher eine entgegengesetzte Spinpolarisation zum Dirac-Zustand besitzt. Diese steigt für größere Entfernungen von  $\bar{\Gamma}$  ebenfalls an, was für höhere  $k_{\parallel}$  zu einer Verringerung des spinabhängigen Intensitätsunterschieds führt.

Somit lassen sich durch die Kombination der Erkenntnisse aus den spinintegrierten und spinaufgelösten IPE-Messungen die Strukturen A bis D eindeutig identifizieren. Struktur A ergibt sich dabei aus dem Dirac-Zustand, während die Strukturen B bis D aus der Bandverbiegung resultierenden Quantentrogzuständen zugeordnet werden. Die Strukturen E und F lassen sich aufgrund ihrer geringen Intensitäten und den damit verbundenen Unsicherheiten in der Bestimmung ihrer Eigenschaften nicht näher zuordnen. Zusätzlich wurde die energetisch höchste Struktur in den gemessenen IPE-Spektren als Bildladungszustand identifiziert. Dessen Spinabhängigkeiten sollen im nächsten Abschnitt näher betrachtet werden.

#### 6.3.4. Betrachtung des Bildpotentialzustands

Neben den bisher hauptsächlich diskutierten Strukturen ist in den Messungen auch der Bildladungszustand beobachtbar (s. Abb. 6.5). Dieser wurde analog zu  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mit der in Kap. 5.3.3 beschriebenen Methode auf eine mögliche Rashba-artige Auf-



**Abbildung 6.14.:** a) Spinabhängig bestimmte Positionen des Bildladungszustands in Messungen mit ZR2. Auch wenn leichte Aufspaltungen ermittelt werden können, so ist dennoch kein eindeutiger Trend zu erkennen. b) Zugehörige mit ZR2 gemessene Spektren.

spaltung untersucht. Die Aussagekraft der erhaltenen Ergebnisse ist jedoch aufgrund mehrerer Faktoren begrenzt. So können bei der verwendeten Art der Präparation bei gleichbleibenden Elektronenstrahl-Eigenschaften und identischer Probenposition beim Vergleich zweier Präparationen kleinere Winkelunterschiede aufgrund einer leicht unebenen Oberfläche auftreten. Diese haben allgemein im Rahmen der Fehler keinen Einfluss auf die Bestimmung der energetischen Positionen der weiteren beobachteten Strukturen. Bei der Bestimmung der energetischen Position eines Zustands innerhalb weniger meV kann diese Tatsache jedoch das Ergebnis beeinflussen. Aus diesem Grund sollte die Messung des Bildladungszustands möglichst an einer Probenpräparation erfolgen. Da zusätzlich für die Bestimmung der spinabhängigen Bildladungszustands-Position Messpunkte mit möglichst geringen Fehlern und damit hoher Zählrohr-Statistik benötigt werden, ist in der zur Verfügung stehenden Messzeit pro Präparation die Messung an einer Probenpräparation auf maximal zwei Winkel beschränkt. Daher wurde eine Messung für jeweils zwei Winkel symmetrisch zum senkrechten Elektroneneinfall für größere  $|k_{\parallel}|$  gewählt. Diese wurde für zwei verschiedene Winkelpaare durchgeführt. Abb. 6.14 zeigt die erhaltenen spinabhängigen energetischen Positionen (a) sowie die zugehörigen Spektren (b). Da aufgrund der jeweils begrenzten Messzeit die Statistik der Messungen deutlich eingeschränkt ist, konnten lediglich für das höher auflösende Zählrohr ZR2 mit der in Kap. 5.3.3 beschriebenen Methode Ergebnisse erhalten werden. Für das symmetrische ZR1 ergaben sich keine deutlichen Gaußverteilungen der Positionen. Aus der Verwendung des nicht symmetrischen Zählrohrs ergibt sich zusätzlich die Schwierigkeit, dass für höhere negative Winkel die Probe deutlich vom Zählrohr

weggedreht wird. Damit ist die erhaltene Zählrate für negative Winkel niedriger als die für positive Winkel, was das Signal zu Rausch-Verhältnis verschlechtert und den Fehler in der Bestimmung der energetischen Position erhöht. Dieses Verhalten kann bei Betrachtung der gemessenen Spektren in Abb. 6.14 b) beobachtet werden. Damit wird eine Aussage über eine mögliche Rashba-Aufspaltung weiter erschwert. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der beobachteten zeitabhängigen energetischen Verschiebung der beobachteten Strukturen aufgrund der Bandverbiegung. Diese wirkt sich ebenfalls auf den Bildpotentialzustand aus, sodass lediglich Spektren in der Analyse berücksichtigt werden dürfen, welche nach der Sättigung der zeitabhängigen Verschiebung der Strukturen gemessen wurden. Die Bestimmung des entsprechenden Zeitpunkts, für den sich keine weitere Veränderung in den Spektren feststellen lässt, ist aus diesem Grund für die Auswertung dementsprechend wichtig. Da dabei auch keine Veränderungen im meV-Bereich stattfinden dürfen, ist dies jedoch sehr schwierig und entsprechend fehlerbehaftet.

Betrachtet man in Abb. 6.14 a) die erhaltenen Ergebnisse, so zeigt sich bereits auf den ersten Blick, dass keine eindeutige Aussage zur Rashba-Aufspaltung des Bildpotentialzustands gemacht werden kann. Zwar sind für zwei der vier Winkel spinabhängige Unterschiede in der energetischen Position des Zustands zu beobachten, welche sich auch, wie für einen Rashba-Zustand erwartet, für einen Vorzeichenwechsel von  $k_{\parallel}$  umkehren. Die Unterschiede liegen jedoch in allen Fällen im Rahmen des Fehlers. Zudem wird dieser Trend nicht von den weiteren bestimmten Werten unterstützt. Insbesondere lässt sich keine eindeutige parabelartige Dispersion aus den Werten erkennen, was auf die oben genannten Unsicherheiten zurückzuführen ist. Damit lässt sich insgesamt keine eindeutige Aussage über die Spinabhängigkeit des Zustands treffen. Eine Verbesserung des Ergebnisses ist aufgrund der Vielzahl der oben diskutierten Effekte im Rahmen dieser Arbeit nicht realisierbar.

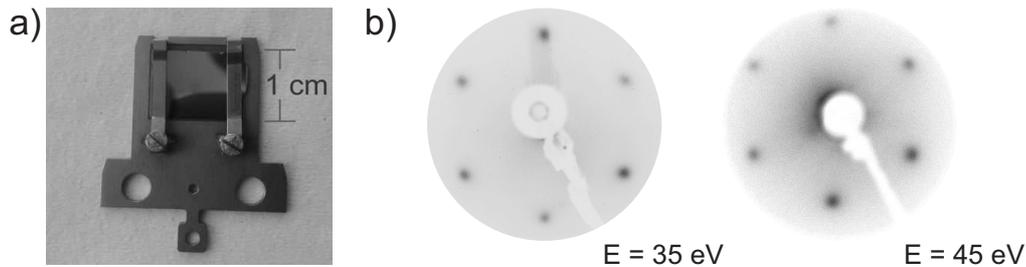
## 6.4. Vergleich mit $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$

Neben den bisher beschriebenen Ergebnissen an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Volumenkristallen wurden zusätzlich Messungen an MBE-gewachsenen Schichten von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$  durchgeführt, um einen Vergleich der beiden Probenarten zu erhalten. Durch die Möglichkeit der Herstellung von definierten TI-Strukturen mittels MBE ist das Interesse an diesen Schichtsystemen sehr groß. Dabei sollten jedoch die Eigenschaften des Volumenkristalls auch für MBE-gewachsene Schichten erhalten bleiben.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die verwendete Probe charakterisiert. Anschließend wird ein Vergleich mit Hilfe der an MBE-Proben erhaltenen Daten mit denen der Volumenkristalle gezeigt und diskutiert. Es zeigt sich, dass diese Proben

eine deutlich weniger geordnete Oberfläche aufweisen, was zu einer allgemeinen Verbreiterung der gemessenen Strukturen führt.

### 6.4.1. Präparation



**Abbildung 6.15.:** a) Foto einer 23 nm dicken Schicht  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  auf  $\text{Si}(111)$ . b) LEED-Aufnahmen für  $E = 35 \text{ eV}$  und  $E = 45 \text{ eV}$ <sup>5</sup>.

Die für den Vergleich verwendeten Proben sind analog zu den in Kap. 5 untersuchten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Proben, 23 nm dicke Schichten von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  auf einem  $\text{Si}(111)$ -Substrat, welche von Gregor Mussler am Forschungszentrum Jülich per MBE hergestellt und anschließend für die Messungen zur Verfügung gestellt wurden. Für die Messungen wurden auch hier ca.  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  große Stücke aus den zur Verfügung stehenden Waferstücken gebrochen und auf einem Probenhalter befestigt. Die azimuthale Ausrichtung der Proben erfolgte anhand von LEED-Bildern. Abb. 6.15 a) zeigt das Foto einer verwendeten Probe. Auf den ersten Blick ist eine sehr glatte, spiegelnde Oberfläche erkennbar, welche keine Unterschiede zu der Oberfläche eines Volumenkrystals aufweist.

Wie in Kapitel 5.2 bereits erwähnt, kann es für dünne Schichten der bekannten TI zu Veränderungen der Bandstruktur kommen. Da bei einer Präparation mittels Cleave typischerweise mehr als eine QL abgetragen wird und keine Kontrolle der Dicke der auf dem Substrat verbleibenden Schicht möglich war, wurde auf eine Präparation mittels Cleave verzichtet. Stattdessen erfolgte die Präparation der Proben, analog zu den  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Proben, mittels Sputter-Heiz-Zyklen. Die Proben wurden dabei mit Ar-Ionen einer Energie von 500 eV gesputtert. Das anschließende Ausheilen der Probe erfolgte bei etwa  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nach der Präparation wurde jeweils ein AES-Spektrum im Bereich des Si-Signals aufgenommen, um eine ausreichende Dicke zu gewährleisten. Beim Auftreten eines leichten Si-Signals wurde, analog zu  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , das Probenstück gewechselt. Ein Vergleich von IPE-Spektren, gemessen an verschiedenen Stücken desselben Waferstücks, zeigte keine Unterschiede. Neben der AES-Messung wurde jeweils die Oberflächenqualität mittels LEED untersucht. Abb. 6.15 b) zeigt typische LEED-Bilder, aufgenommen für Elektronen-

energien von 35 eV und 45 eV<sup>5</sup>. Dabei fällt im Vergleich mit dem LEED-Bild einer Volumenkristall-Probe eine deutliche Verbreiterung der LEED-Spots auf. Diese Unterschiede zu Volumeneinkristall-Proben wurden bereits in der Literatur beschrieben [Roy *et al.* 2014]. Die Verbreiterung der Spots wird dabei auf eine weniger geordnete Oberflächenstruktur der Schichtproben im Hinblick auf Terrassengröße und Defektdichte an der Oberfläche zurückgeführt. Zusätzlich ist bei Veränderung der Elektronenenergie nur schwach eine dreizählige Symmetrie des LEED-Bilds zu beobachten, sodass von einer Domänenstruktur an der Oberfläche aufgrund von Stapelfehlern während des Wachstums ausgegangen werden muss. Außerdem ergeben sich für aufeinander folgende Quintupellagen aufgrund der dreizähligen Stapelfolge ebenfalls um 60° zueinander gedrehte Oberflächendomänen. Dadurch entsteht bei unvollständigem Abtrag von Quintupellagen allein aufgrund des Auftretens der Oberflächen mehr als einer Quintupellage eine Domänenstruktur der Gesamtoberfläche. Da dennoch eine leichte Dreizähligkeit zu beobachten ist, wird von einer dominierenden Domäne ausgegangen.

Damit lassen sich bereits bei einer ersten Charakterisierung der Proben Unterschiede zu den Ergebnissen der Einkristall-Proben feststellen. Diese deuten insbesondere auf eine erhöhte Rauheit und Unordnung der Probenoberfläche hin. Da aufgrund der Größe des Elektronenstrahls in den IPE-Messungen stets über einen gewissen Bereich der Proben gemittelt wird, können diese Unterschiede einen direkten Einfluss auf die Ergebnisse der IPE-Spektren haben. Dies wird im Folgenden betrachtet.

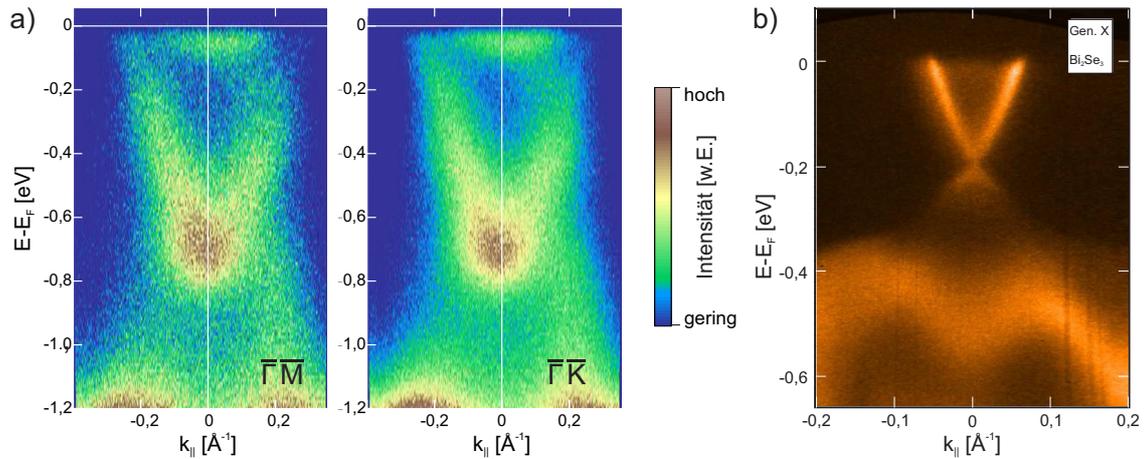
## 6.4.2. Vergleich der erhaltenen Messergebnisse

### Vergleich von ARPES-Messungen

Die oben beschriebenen Proben wurden sowohl für IPE-Messungen als auch für ARPES-Messungen verwendet. In Abb. 6.16 a) werden die erhaltenen ARPES-Messungen dargestellt, welche, wie die Messungen an  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}(111)$ , an der Beamline I des HiSOR in Hiroshima durchgeführt wurden. Dabei wurde der Fokus der Messungen auf die Untersuchung des Dirac-Zustands gelegt. Die Abbildung zeigt die erhaltenen Ergebnisse an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$  für beide Oberflächenrichtungen. Betrachtet man die Abbildung, so ist der erwartete Dirac-Zustand sowohl in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - als auch in  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung zu erkennen. Vergleicht man die Messungen mit ARPES-Messungen an den in dieser Arbeit verwendeten Volumen-Einkristallen (s. Abb. 6.16

---

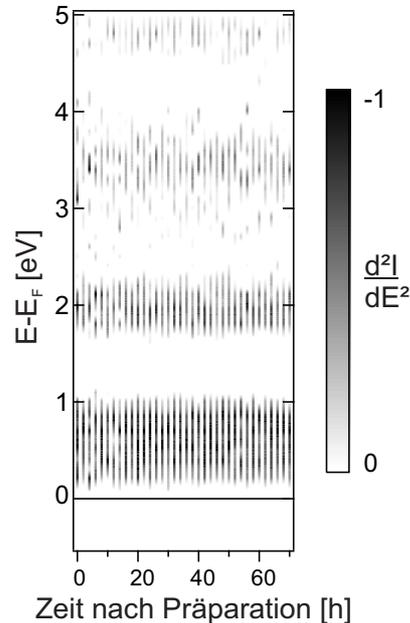
<sup>5</sup>Die Aufnahme für 45 eV wurde an derselben LEED-Optik gemacht wie die weiteren LEED-Aufnahmen in dieser Arbeit und sollte somit für einen Vergleich mit anderen Aufnahmen in der Arbeit verwendet werden. Das LEED-Bild für 35 eV wurde dagegen am LEED-Aufbau der Beamline I in Hiroshima aufgenommen und dient lediglich zur Verdeutlichung der leichten Dreizähligkeit in den Intensitäten.



**Abbildung 6.16.:** a) ARPES-Messungen an 23 nm  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$  für beide Kristallrichtungen, durchgeführt in Hiroshima. b) ARPES-Messungen an einem Volumenkristall, durchgeführt in Århus, zur Verfügung gestellt von Marco Bianchi

b)), so zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede. Die von Marco Bianchi zur Verfügung gestellten ARPES-Messungen an den  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Volumenkristallen zeigen einen deutlich erkennbaren Dirac-Zustand, dessen Dirac-Punkt bei einer energetischen Position von etwa 200 meV unterhalb  $E_F$  liegt. Damit kann davon ausgegangen werden, dass diese Messungen kurze Zeit nach dem Cleave entstanden sind. Nach Sättigung des Zeitverhaltens befindet sich der Dirac-Punkt typischerweise bei einer Energie von etwa 400 meV unterhalb  $E_F$  [Bianchi *et al.* 2012a]. Betrachtet man die Dispersion des Dirac-Zustandes in den ARPES-Messungen der Schichtproben, so ergibt sich eine deutliche Verschiebung des Dirac-Punktes zu einer Energie von etwa 700 meV unterhalb  $E_F$ . Dies deutet auf eine n-Dotierung der Proben durch das Si(111)-Substrat hin. Ein analoges Verhalten wurde bereits bei den in dieser Arbeit verwendeten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Proben festgestellt. Neben der energetischen Verschiebung ist auch eine deutliche Verbreiterung der an den MBE-Proben gemessenen Struktur erkennbar. Berücksichtigt man die Ergebnisse der LEED-Aufnahmen, so lässt sich dieses Phänomen auf eine schlechtere  $\mathbf{k}$ -Auflösung aufgrund einer erhöhten Rauheit der Probenoberfläche durch die Präparation mittels Sputtern zurückführen. Damit ergeben sich erneut Unterschiede im Vergleich der beiden Probenvarianten, die auf eine schlechtere Qualität der Probenoberfläche der MBE-gewachsenen Proben hindeuten. Die generell beobachteten Strukturen sind jedoch bis auf eine n-Dotierung der Schichtproben für beide Varianten dieselben, welche auch trotz der erhöhten Oberflächenrauheit erhalten bleiben.

### Zeitverhalten der MBE-gewachsenen Proben

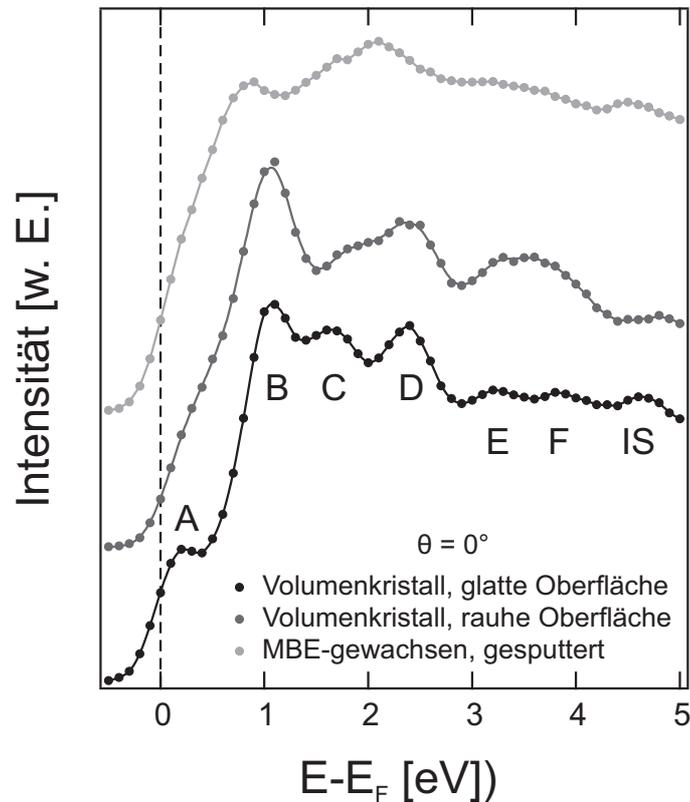


**Abbildung 6.17.:** Intensität der gemessenen IPE-Spektren für  $\theta \approx 10^\circ$  in Abhängigkeit von der Zeit nach der Probenpräparation. Zur deutlicheren Darstellung wird die zweite Ableitung der Spektren gezeigt. Im Gegensatz zu den Volumenkristallen zeigt sich hier keine energetische Verschiebung der beobachteten Strukturen.

Zur Diskussion der erhaltenen IPE-Ergebnisse wird analog zu den Volumenkristallen auch für diese Proben eine mögliche Zeitentwicklung der IPE-Spektren untersucht. Abb. 6.17 zeigt die Intensität von IPE-Spektren, aufgenommen unter einem Winkel von  $\theta = 10^\circ$  in Abhängigkeit von der Zeit nach der Probenpräparation. Zur deutlicheren Darstellung sind jeweils zehn gemessene Spektren in einem Summenspektrum zusammengefasst. Zudem wird die zweite Ableitung der Intensität gezeigt, um die Position der beobachteten Strukturen deutlicher hervorzuheben. Betrachtet man die Abbildung, so ist im Gegensatz zu den Volumenkristall-Proben keine Änderung der energetischen Position mit der Zeit zu erkennen. Stattdessen bleibt die Position für alle Strukturen konstant. Somit ist für diese Proben eine mögliche Bandverbiegung an der Oberfläche bereits nach der Präparation abgeschlossen oder tritt für diese Proben nicht auf.

### Vergleich von IPE-Spektren

Zum Vergleich der IPE-Ergebnisse an den beiden Probenvarianten sind in Abb. 6.18 die für senkrechten Elektroneneinfall an einer MBE-Probe und einer Volumenkristall-Probe gemessenen IPE-Spektren dargestellt. Für eine einfachere Diskussion werden



**Abbildung 6.18.:** IPE-Spektren für senkrechten Elektroneneinfall gemessen an verschiedenen  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Proben. Das an einer MBE-Probe gemessene Spektrum (hellgrau) zeigt deutliche Übereinstimmungen mit dem an einem Volumenkristall mit rauher Oberfläche gemessenen (grau). Das an einer glatten Volumenkristall-Oberfläche gemessene Spektrum (schwarz) zeigt dagegen deutlichere Strukturen, insbesondere für höhere Energien und im Hinblick auf den Dirac-Zustand.

die bekannten Bezeichnungen (A-F + IS) der beobachteten Strukturen verwendet. Betrachtet man das an der MBE-gewachsenen Probe gemessene Spektrum (hellgrau), so ergibt sich allgemein ein deutlich schlechteres Signal-zu-Untergrund-Verhältnis der beobachteten Strukturen. Zusätzlich erscheinen diese deutlich breiter, sodass die Strukturen E und F nicht mehr eindeutig voneinander unterschieden werden können und lediglich als sehr breite und flache Struktur zum Spektrum beitragen. Die Strukturen B, C und D sowie der Bildpotential-Zustand IS sind jedoch im Spektrum wiederzufinden, wobei C lediglich als Schulter an Struktur D zu erkennen ist. Struktur A lässt sich dagegen nicht im Spektrum identifizieren.

Analog zu den Ergebnissen der ARPES-Messungen lässt sich auch für die IPE-Messungen neben der Verbreiterung der Strukturen eine energetische Verschiebung der Positionen der beobachteten Strukturen zu niedrigeren Energien beobachten. Damit wird die These einer n-Dotierung der Proben im Vergleich zu Volumenkris-

tallen weiter unterstützt. Zudem lässt sich auch das Verschwinden der Struktur A aus dem gemessenen Spektrum durch diese Tatsache erklären. Wie in Kap. 6.3 bereits gezeigt, kann Struktur A als Dirac-Zustand interpretiert werden, welcher für senkrechten Elektroneneinfall lediglich aufgrund seiner Lebensdauererweiterung und der Winkelauflösung des Experiments zum Spektrum beiträgt (siehe auch Kap. 3.3). Da in den ARPES-Messungen ein energetischer Abstand des Dirac-Punkts von ca. 700 meV zur Fermienergie im Vergleich zu ca. 400 meV für den Volumenkristall gezeigt werden kann, ist der verbleibende Beitrag des Zustands deutlich geringer und verschwindet durch die zusätzliche Verbreiterung der Strukturen im Spektrum vollständig.

Generell sind als Ursache für die deutliche Verbreiterung der beobachteten Strukturen zwei Tatsachen in Betracht zu ziehen. Zum Einen ist aufgrund der im LEED-Bild beobachteten sechszähligen Symmetrie und der damit verbundenen Oberflächendomänenstruktur eine Mittelung über die Richtungen  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}\bar{M}'$  möglich, welche eine Änderung der Intensitätsverhältnisse der Strukturen untereinander nach sich führen würde. Aus den Ergebnissen aus Kap. 6.3 konnten deutliche Unterschiede in den Intensitäten der Strukturen für die beiden genannten Richtungen festgestellt werden. Diese werden jedoch erst für höhere Winkel groß genug, um bei einer Addition von symmetrischen Winkeln eine Verbreiterung der Strukturen zu erzeugen. In Ab. 6.18 werden dagegen die Spektren für senkrechten Elektroneneinfall betrachtet. Damit tritt dieser Effekt hier nicht auf. Dennoch ist eine deutliche Verbreiterung der Strukturen für die MBE-gewachsenen Proben zu erkennen. Zum Anderen lässt sich der Unterschied auf eine Veränderung der Spektren aufgrund der erhöhten Oberflächenrauheit zurückführen. Diese Interpretation wird durch die Betrachtung des grauen Spektrums in Abb. 6.18 unterstützt.

Um einen möglichen Einfluss einer nicht vollständig glatten Oberfläche zu untersuchen, wurden an einer Probe, welche nur auf einer Hälfte der Probe eine glatte Probenoberfläche aufwies, IPE-Spektren an zwei verschiedenen Positionen auf der Probe aufgenommen. Das graue Spektrum wurde dabei in einem Bereich der Oberfläche aufgenommen, welche im LEED-Bild deutlich verzerrte Spots aufwies. Durch Verändern der Probenposition relativ zum Elektronenstrahl wurde an derselben Präparation auch das schwarze Spektrum an einer glatten Probenoberfläche aufgenommen, in deren Umfeld LEED-Aufnahmen mit scharfen LEED-Spots gemessen wurden. Die Spektren wurden zudem direkt nacheinander aufgenommen, sodass ein direkter Vergleich der beiden Probenoberflächen ohne weitere Einflüsse möglich ist.

Betrachtet man die beiden Spektren, so zeigt sich auch für das Spektrum an einer rauen Volumenkristall-Oberfläche eine Verbreiterung der beobachteten Strukturen. Dabei ergibt sich analog zur MBE-gewachsenen Probe eine einzige Struktur für die

beiden Zustände E und F, sowie das Ausbilden einer Schulter an Struktur D, welche Zustand C darstellt. Die Position der Zustände bleibt allgemein gleich, lediglich Zustand C scheint sich auf den ersten Blick an einer energetisch höheren Position zu befinden. Dies lässt sich unter anderem durch die im Vergleich zu den weiteren Strukturen starke Dispersion des Zustands erklären, welche bei einer veränderten Winkelauflösung auch zu einer scheinbaren Veränderung der Zustandsposition führt [Matzdorf 1998]. Im vorliegenden Fall ergeben sich die Winkelfehler durch eine gewellte bzw. raue Oberfläche aufgrund einer nicht vollständigen Entfernung von Quintupellagen (siehe Fotos in Abb. 6.2). Eine analoge Situation zu den Strukturen C und D ergibt sich für den Bildpotential-Zustand, welcher an der rauhen Oberfläche ebenfalls deutlich schwächer und an einer energetisch höheren Position beobachtet wird. Zusätzlich ergibt sich auch eine deutlich schwächere Intensität für den Dirac-Zustand (A), welcher sich lediglich als leichte Schulter im Spektrum erahnen lässt. Damit zeigen sich insgesamt äquivalente Phänomene auf den rauhen Volumenkristall-Proben und den MBE-gewachsenen Proben. Die deutlich schwächeren und verbreiterten Strukturen lassen sich somit in Kombination mit den Beobachtungen in den LEED- und ARPES-Messungen auf eine deutlich rauere und ungeordnetere Probenoberfläche der MBE-gewachsenen Proben zurückführen. Dennoch sind auch auf den MBE-gewachsenen Proben alle in Kap. 6.3 identifizierten Strukturen zu erkennen. Das für Volumen-Einkristalle beobachtete Zeitverhalten wird daher anscheinend für die MBE-gewachsenen Proben während des Sputterns deutlich beschleunigt bzw. die Bandverbiegung durch die raue Probenoberfläche direkt erzeugt. Die beobachteten Strukturen sind damit ebenfalls als Quantentrogzustände zu bezeichnen. Somit kann insgesamt davon ausgegangen werden, dass MBE-gewachsene  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Filme dieselben Eigenschaften besitzen wie Volumenkristalle und somit für mögliche Anwendungen verwendet werden können.

## 6.5. Fazit

Das vorliegende Kapitel zeigt die Untersuchung der unbesetzten elektronischen Bandstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mittels spinaufgelöster IPE. Die Spektren wurden dabei in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung aufgenommen. Es lassen sich bis zu sieben Strukturen in den Spektren identifizieren. Neben dem Bildladungszustand und dem Dirac-Zustand sind dies weitere Zustände, die bereits in der Literatur bekannt sind und dort als Volumenzustände identifiziert werden [Niesner 2013, Sobota *et al.* 2013]. Im vorliegenden Kapitel wird jedoch eine alternative Interpretation vorgeschlagen.

Aufgrund der Beobachtung einer Verschiebung der energetischen Position der beobachteten Strukturen innerhalb einiger Stunden nach der Präparation lässt sich die

Bildung einer Bandverbiegung der Volumenzustände an der Oberfläche feststellen. Aus Untersuchungen der besetzten Bandstruktur in der Literatur (s. Kap. 6.1) ist bereits bekannt, dass diese Bandverbiegung einen starken Einfluss auf die Bandstruktur hat. So ergeben sich neben einer energetischen Verschiebung der Volumenzustände zusätzliche Quantentrogzustände. Anhand von Modellrechnungen, welche eine Bandverbiegung an der Oberfläche simulieren, wird ein äquivalentes Verhalten für die unbesetzte Bandstruktur beobachtet. Dabei ergeben sich Übereinstimmungen mit den beobachteten Strukturen. Insbesondere die  $k_{\parallel}$ -abhängigen Intensitäten der beobachteten Zustände können lediglich unter Berücksichtigung der Bandverbiegung in den Rechnungen reproduziert werden. Dies wird durch die spin aufgelösten IPE-Messungen weiter unterstützt. Diese zeigen für die beobachteten Strukturen deutliche spinabhängige Intensitätsunterschiede, welche für Volumenzustände nicht erwartet werden. Berechnungen der spinabhängigen IPE-Intensität unter Berücksichtigung der Bandverbiegung zeigen jedoch entsprechende Spinpolarisationen für die entstehenden Quantentrogzustände. Damit ergibt sich eine eindeutige Identifikation der Strukturen als aus der Bandverbiegung resultierende Quantentrogzustände. Zusätzlich wird die energetisch niedrigste beobachtete Struktur anhand der stark spinabhängigen Intensität als Beitrag des Dirac-Zustands identifiziert. Weiterhin wurde die Spinabhängigkeit des Bildpotentialzustandes untersucht. Hier kann innerhalb der experimentellen Unsicherheiten jedoch keine eindeutige Aussage getroffen werden. Ein Vergleich der Messungen an Volumenkristallen und MBE-gewachsenen Proben zeigt außerdem, dass grundsätzlich alle Strukturen auch für die MBE-gewachsenen Proben erkennbar sind. Diese sind in den Spektren jedoch deutlich verbreitert. Die Ursache für dieses Verhalten lässt sich auf eine erhöhte Oberflächenrauigkeit der Proben zurückführen. Dennoch zeigt sich, dass für alle untersuchten Proben eine Bandverbiegung an der Oberfläche festgestellt werden kann und die Messungen der unbesetzten Bandstruktur von Quantentrogzuständen dominiert werden.



## 7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt die Untersuchung der unbesetzten Bandstruktur topologischer Isolatoren mittels der Inversen Photoemission. Hierfür wurden aus der Gruppe von drei Dichalkogeniden, welche als erste dreidimensionale topologische Isolatoren mit einer geordneten Kristallstruktur in der Literatur vorhergesagt und experimentell verifiziert wurden, zwei Probensysteme ausgewählt.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ist dabei das einzige intrinsisch p-dotierte System, bei welchem der Dirac-Punkt im unbesetzten Teil der Bandstruktur liegt.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  stellt dagegen das System mit der größten Bandlücke dar.

Für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sind bisher in der Literatur noch keine detaillierten Informationen über die unbesetzte Bandstruktur vorhanden. Eine 2PPE-Studie [Reimann *et al.* 2014] untersucht lediglich die Dynamik des Bildpotentialzustands sowie des Dirac-Zustands. In dieser Arbeit wurden IPE-Messungen an 50 nm  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Si}(111)$  durchgeführt. ARPES-Messungen an diesen Proben zeigen dabei keine Unterschiede in der erhaltenen Bandstruktur im Vergleich mit ARPES-Messungen an Volumenkristallen. Als Messrichtung wurde für diese Proben die  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung gewählt. Die erhaltene unbesetzte Bandstruktur wird von Volumenzuständen dominiert, welche aufgrund ihrer starken Lokalisation an der Oberfläche als Oberflächenresonanzen betrachtet werden können. Diese zeigen zudem Spinpolarisationen, welche sich in den Messungen widerspiegeln. Insgesamt ergibt sich dabei eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Bandstruktur. Der Dirac-Zustand auf  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kann aufgrund der experimentellen Energie- und Winkelauflösung nicht detailliert untersucht werden. Es können jedoch Signaturen identifiziert werden, die auf einen Beitrag des Dirac-Zustands zu den IPE-Spektren hindeuten. Zusätzlich wurde zudem der Bildladungszustand auf eine mögliche Rashba-Aufspaltung untersucht. Die dabei erhaltene Tendenz stimmt mit den Vorhersagen überein. Die energetische Aufspaltung, vorhergesagt mit etwa 10 meV, ist jedoch nicht aufzulösen.

Desweiteren wurde, zum Vergleich mit einer Ursprungskomponente von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}(111)$  untersucht. Auch hier können in den IPE-Spektren hauptsächlich Volumenzustände identifiziert werden, deren Verhalten bezüglich ihrer Abstrahlcharakteristik denen auf  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sehr ähnelt. Die Übereinstimmungen können dabei auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass die unbesetzte Bandstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  hauptsächlich aus Sb-Strukturen gebildet wird. Auch für dieses System wird der to-

pologische Oberflächenzustand untersucht. Dieser kann in den Spektren eindeutig identifiziert werden. Aufgrund der experimentellen Auflösung ist jedoch auch hier keine detaillierte Untersuchung möglich.

Im Gegensatz zu  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  existieren für  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bereits Informationen über die unbesetzte Bandstruktur in der Literatur aus mehreren 2PPE-Studien [Niesner *et al.* 2012, Sobota *et al.* 2013, Niesner 2013, Sobota *et al.* 2014]. Diese zeigen ein konsistentes Bild der Bandstruktur, welche neben einem weiteren Dirac-Zustand hauptsächlich aus weiteren Volumenzuständen besteht. Die in dieser Arbeit vorgestellten IPE-Messungen zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit diesen Messungen. Neben den bereits erwähnten Strukturen und dem Dirac-Zustand kann dabei zusätzlich eine weitere Struktur in den Spektren untersucht werden, welche teilweise in den 2PPE-Ergebnissen ebenfalls erkennbar ist, jedoch dort nicht weiter diskutiert wird. Bei der Betrachtung der Spektren fällt eine starke Asymmetrie in der Intensitätsverteilung der Strukturen auf, welche trotz der symmetrischen Anordnung des detektierenden Zählrohrs auftritt. Mittels theoretischer Rechnungen zeigt sich, dass sich dieses Verhalten nur unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Potentials an der Oberfläche zur Simulation einer Bandverbiegung reproduzieren lässt. Damit werden die bisher in der Literatur als Volumenzustände diskutierten Strukturen sowie die bisher unidentifizierte Struktur als Quantentrogzustände interpretiert, welche aus der Bandverbiegung an der Oberfläche resultieren. Ein Vergleich der Messungen an  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Volumenkristallen mit Messungen an 23 nm  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Si}(111)$  zeigt zudem, dass die beschriebenen Zustände auch auf rauen Probenoberflächen erhalten bleiben. Zudem kann mit diesem Vergleich auch die Äquivalenz der unbesetzten Bandstruktur von Volumeneinkristallen und MBE-gewachsenen Proben für  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bestätigt werden.

# A. Anhang

Im Rahmen der Arbeit wurden weitere IPE-Messungen durchgeführt, welche teilweise zur Bestimmung von  $E(k_{\parallel})$ -Dispersionen genutzt wurden. Zur vereinfachten Darstellung wurden diese nicht in den entsprechenden Kapitel gezeigt und sollen hier ergänzt werden. Zudem wurden weitere IPE-Messungen der Vollständigkeit halber ebenfalls hier eingefügt.

## Sb(111)

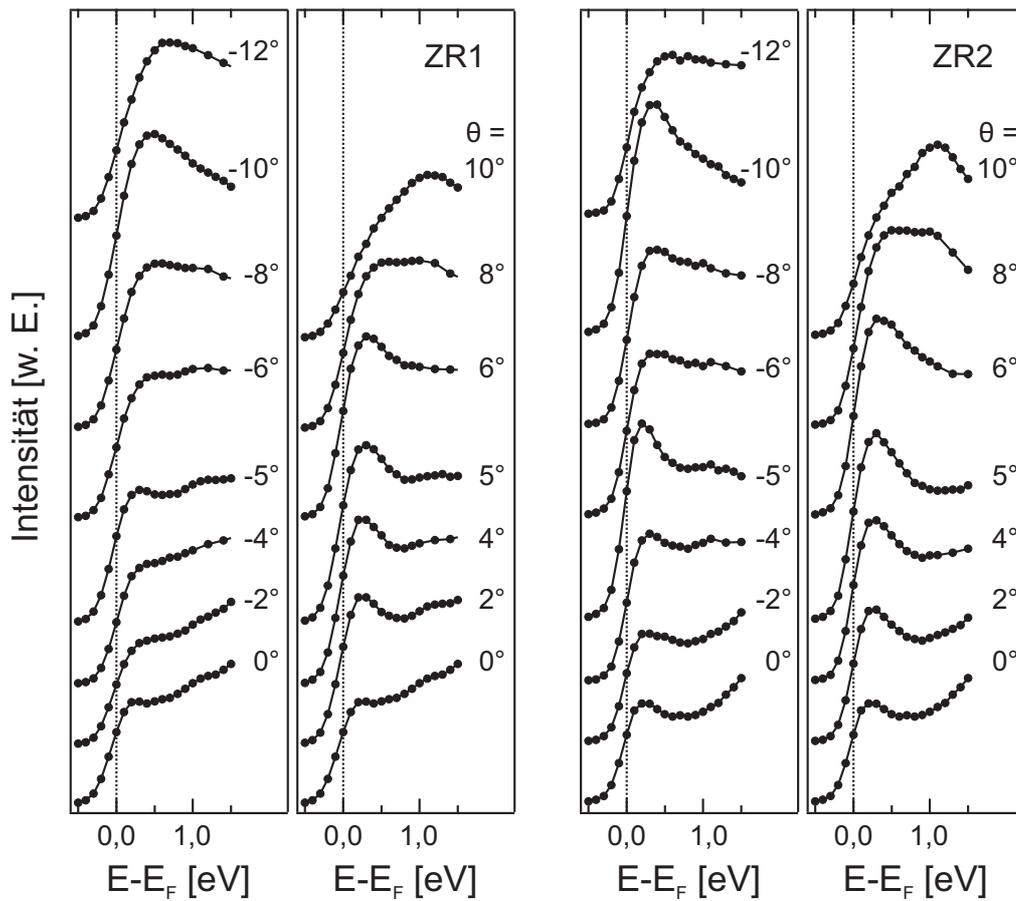
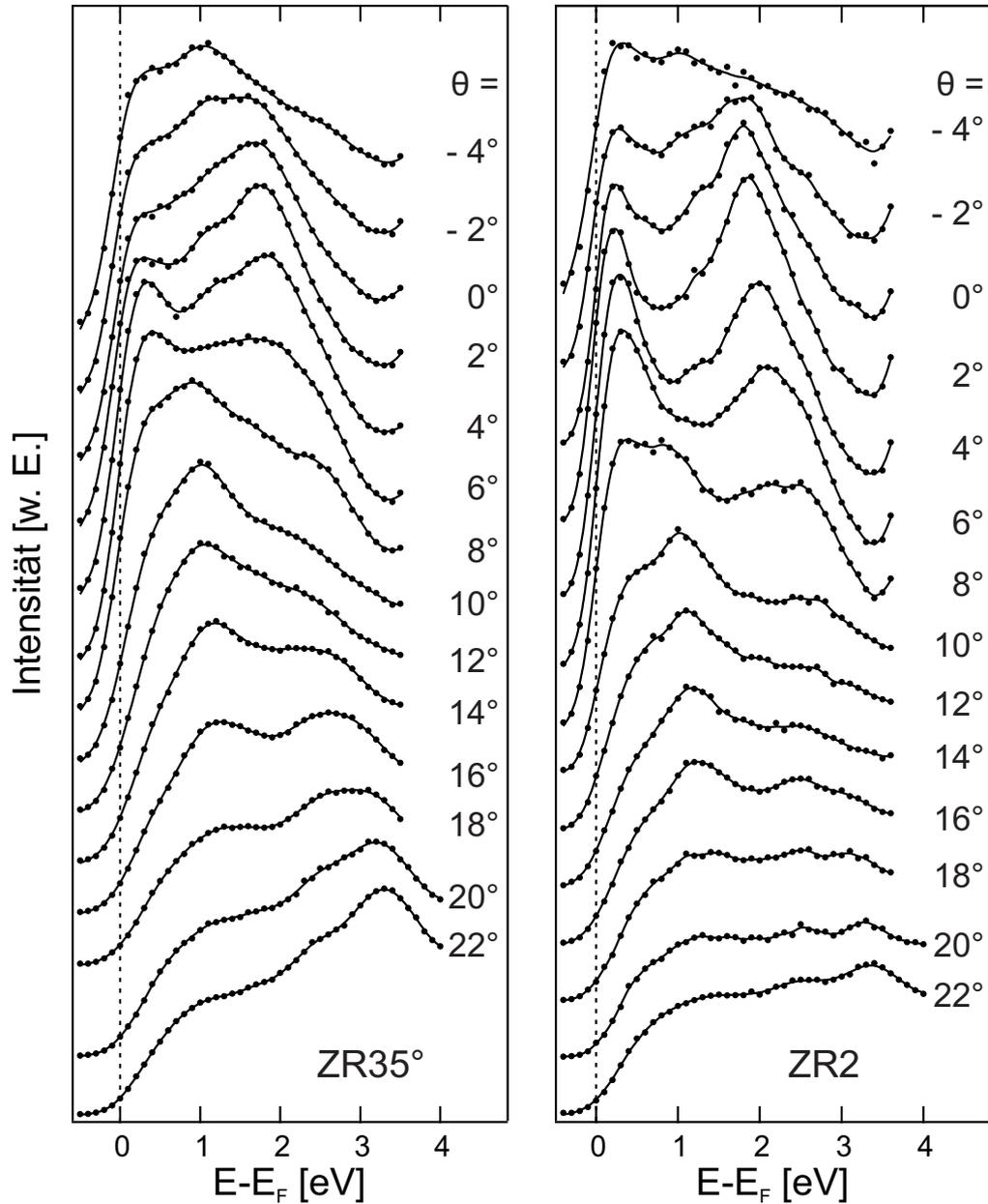
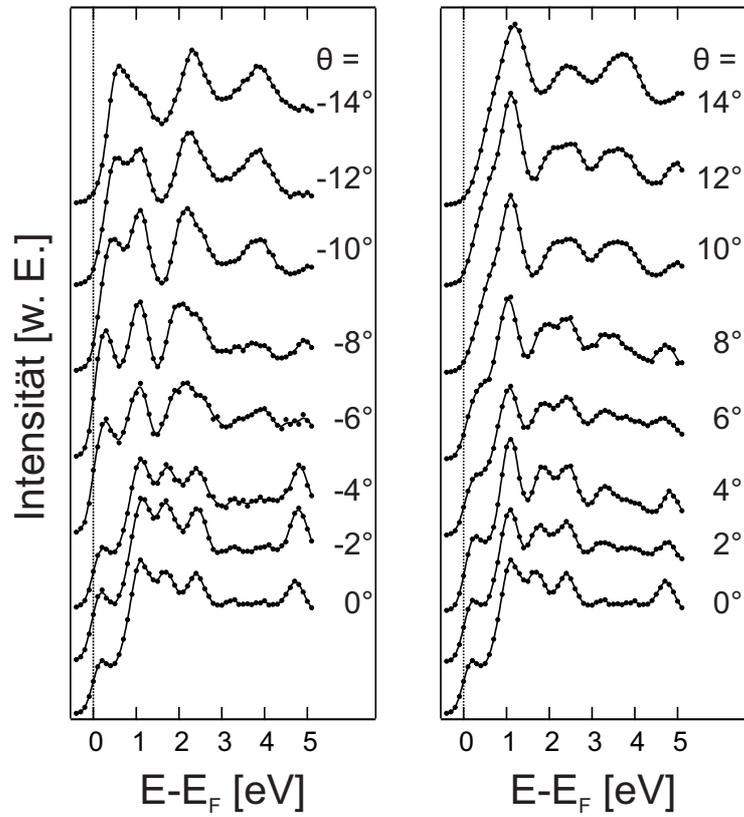


Abbildung A.1.: Spinintegrierte IPE-Messungen an Sb(111) für beide Zählrohre



**Abbildung A.2.:** Spinintegrierte IPE-Messungen an Sb(111) für ein weiteres Zählrohr (ZR35°) und ZR2. Das zusätzliche Zählrohr ist ebenfalls in der Messebene positioniert unter einem Winkel von 35° zum Elektroneneinfall. Die Energieauflösung der Messungen beträgt  $\Delta E(\text{ZR35}^\circ) = 490 \pm 50$  meV bzw.  $\Delta E(\text{ZR2}) = 390 \pm 50$  meV [Wissing 2011].

## $\text{Bi}_2\text{Se}_3$



**Abbildung A.3.:** Serie von spinintegriert gemessenen IPE-Spektren zwischen  $\theta = -14^\circ$  und  $14^\circ$ , die Messung erfolgte mit ZR2 entlang  $\bar{\Gamma}\bar{M}$



# Literaturverzeichnis

- Aguilera, I., Friedrich, C., Bihlmayer, G. & Blügel, S. (2013), 'GW study of topological insulators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ : Beyond the perturbative one-shot approach', *Phys. Rev. B* **88**, 045206.
- Analytis, J. G., Chu, J.-H., Chen, Y., Corredor, F., McDonald, R. D., Shen, Z. X. & Fisher, I. R. (2010), 'Bulk Fermi surface coexistence with Dirac surface state in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ : A comparison of photoemission and Shubnikov-de Haas measurements', *Phys. Rev. B* **81**, 205407.
- Anderson, T. L. & Krause, H. B. (1974), 'Refinement of the  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$  structures and their relationship to nonstoichiometric  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  compounds', *Acta Crystallogr. Sect. B - Struct. Sci.* **30**, 1307.
- Ando, T., Matsumoto, Y. & Uemura, Y. (1975), 'Theory of Hall Effect in a Two-Dimensional Electron System', *J. Phys. Soc. Jpn* **39**, 279.
- Ando, Y. (2013), 'Topological Insulator Materials', *J. Phys. Soc. Jpn* **82**, 102001.
- Bahramy, M. S., King, P. D. C., de la Torre, A., Chang, J., Shi, M., Patthey, L., Balakrishnan, G., Hofmann, P., Arita, R., Nagaosa, N. & Baumberger, F. (2012), 'Emergent quantum confinement at topological insulator surfaces', *Nat. Commun.* **3**, 1159.
- Barrett, C. S., Cucka, P. & Haefner, K. (1963), 'The crystal structure of antimony at 4.2, 78 and 298 °k', *Acta Crystallogr.* **16**, 451.
- Bendt, G., Zastrow, S., Nielsch, K., Mandal, P. S., Sanchez-Barriga, J., Rader, O. & Schulz, S. (2014), 'Deposition of topological insulator  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  films by an MOCVD process', *J. Mater. Chem. A* **2**, 8215.
- Benia, H. M., Lin, C., Kern, K. & Ast, C. R. (2011), 'Reactive Chemical Doping of the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Topological Insulator', *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177602.
- Benia, H. M., Yaresko, A., Schnyder, A. P., Henk, J., Lin, C. T., Kern, K. & Ast, C. R. (2013), 'Origin of Rashba splitting in the quantized subbands at the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  surface', *Phys. Rev. B* **88**, 081103.
- Bentmann, H., Kuzumaki, T., Bihlmayer, G., Blügel, S., Chulkov, E. V., Reinert, F. & Sakamoto, K. (2011), 'Spin orientation and sign of the Rashba splitting in  $\text{Bi}/\text{Cu}(111)$ ', *Phys. Rev. B* **84**, 115426.
- Bernevig, B. A., Hughes, T. L. & Zhang, S.-C. (2006), 'Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in  $\text{HgTe}$  Quantum Wells', *Science* **314**, 1757.

- Bernevig, B. A. & Zhang, S.-C. (2006), ‘Quantum Spin Hall Effect’, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802.
- Bianchi, M., Guan, D., Bao, S., Mi, J., Iversen, B. B., King, P. D. C. & Hofmann, P. (2010), ‘Coexistence of the topological state and a two-dimensional electron gas on the surface of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ’, *Nat. Commun.* **1**, 128.
- Bianchi, M., Hatch, R. C., Guan, D., Planke, T., Mi, J., Iversen, B. B. & Hofmann, P. (2012a), ‘The electronic structure of clean and adsorbate-covered  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ : an angle-resolved photoemission study’, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 124001.
- Bianchi, M., Hatch, R. C., Li, Z., Hofmann, P., Song, F., Mi, J., Iversen, B. B., Abd El-Fattah, Z. M., Löptien, P., Zhou, L., Khajetoorians, A. A., Wiebe, J., Wiesendanger, R. & Wells, J. W. (2012), ‘Robust Surface Doping of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  by Rubidium Intercalation’, *ACS Nano* **6**, 7009.
- Bianchi, M., Hatch, R. C., Mi, J., Iversen, B. B. & Hofmann, P. (2011), ‘Simultaneous Quantization of Bulk Conduction and Valence States through Adsorption of Nonmagnetic Impurities on  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ’, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 086802.
- Borisova, S., Kampmeier, J., Luysberg, M., Mussler, G. & Grützmacher, D. (2013), ‘Domain formation due to surface steps in topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films grown on Si(111) by molecular beam epitaxy’, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 081902.
- Borisova, S., Krumrain, J., Luysberg, M., Mussler, G. & Grützmacher, D. (2012), ‘Mode of Growth of Ultrathin Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Films on Si(111) Substrates’, *Cryst. Growth Des.* **12**, 6098.
- Brahlek, M., Kim, Y. S., Bansal, N., Edrey, E. & Oh, S. (2011), ‘Surface versus bulk state in topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  under environmental disorder’, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 012109.
- Budke, M., Allmers, T., Donath, M. & Rangelov, G. (2007a), ‘Combined experimental setup for spin- and angle-resolved direct and inverse photoemission’, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 113909.
- Budke, M., Renken, V., Liebl, H., Rangelov, G. & Donath, M. (2007b), ‘Inverse Photoemission with energy resolution better than 200 meV’, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 083903.
- Bychkov, Y. A. & Rashba, E. I. (1984), ‘Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy’, *JETP Lett.* **39**, 66.
- Cacho, C., Crepaldi, A., Battiato, M., Braun, J., Cilento, F., Zacchigna, M., Richter, M. C., Heckmann, O., Springate, E., Liu, Y., Dhessi, S. S., Berger, H., Bugnon, P., Held, K., Grioni, M., Ebert, H., Hricovini, K., Minár, J. & Parmigiani, F. (2015), ‘Momentum-Resolved Spin Dynamics of Bulk and Surface Excited States in the Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ’, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 097401.
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. (2009), ‘The electronic properties of graphene’, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109.

- Caywood, L. P. & Miller, G. R. (1970), 'Anisotropy of the Constant-Energy Surfaces in  $n$ -Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  from Galvanomagnetic Coefficients', *Phys. Rev. B* **2**, 3209.
- Chen, C., He, S., Weng, H., Zhang, W., Zhao, L., Liu, H., Jia, X., Mou, D., Liu, S., He, J., Peng, Y., Feng, Y., Xie, Z., Liu, G., Dong, X., Zhang, J., Wang, X., Peng, Q., Wang, Z., Zhang, S., Yang, F., Chen, C., Xu, Z., Dai, X., Fang, Z. & Zhou, X. J. (2012), 'Robustness of topological order and formation of quantum well states in topological insulators exposed to ambient environment', *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 3694.
- Chen, Y. L., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Liu, Z. K., Mo, S.-K., Qi, X. L., Zhang, H. J., Lu, D. H., Dai, X., Fang, Z., Zhang, S. C., Fisher, I. R., Hussain, Z. & Shen, Z.-X. (2009), 'Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ', *Science* **325**, 178.
- Chen, Y. L., Liu, Z. K., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Zhang, H. J., Yan, B. H., Mo, S.-K., Moore, R. G., Lu, D. H., Fisher, I. R., Zhang, S. C., Hussain, Z. & Shen, Z.-X. (2010), 'Single Dirac Cone Topological Surface State and Unusual Thermoelectric Property of Compounds from a New Topological Insulator Family', *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266401.
- Crapper, M., Kilcoyne, A. & Woodruff, D. (1990), 'A simple parallel isochromat detector for inverse photoemission', *Phys. Scripta* **41**, 546.
- Crepaldi, A., Cilento, F., Ressel, B., Cacho, C., Johannsen, J. C., Zacchigna, M., Berger, H., Bugnon, P., Grazioli, C., Turcu, I. C. E., Springate, E., Kern, K., Grioni, M. & Parmigiani, F. (2013), 'Evidence of reduced surface electron-phonon scattering in the conduction band of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  by nonequilibrium ARPES', *Phys. Rev. B* **88**, 121404.
- Crepaldi, A., Ressel, B., Cilento, F., Zacchigna, M., Grazioli, C., Berger, H., Bugnon, P., Kern, K., Grioni, M. & Parmigiani, F. (2012), 'Ultrafast photo-doping and effective Fermi-Dirac distribution of the Dirac particles in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ', *Phys. Rev. B* **86**, 205133.
- Datta, S. & Das, B. (1990), 'Electronic analog of the electro-optic modulator', *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665.
- Davison, S. G. & Steslicka, M. (1992), *Basic Theory of Surface States*, number 46 in 'Monographs on the Physics and Chemistry of Materials', Oxford University Press Inc., New York.
- Desinger, K., Dose, V., Göbl, M. & Scheidt, H. (1984), 'Momentum resolved bremsstrahlung isochromat spectra from  $\text{Ni}(001)$ ', *Solid State Commun.* **49**, 479.
- Donath, M. (1994), 'Spin-dependent electronic structure at magnetic surfaces: The low-Miller-index surfaces of nickel', *Surf. Sci. Rep.* **20**, 251.
- Donath, M. & Ertl, K. (1992), 'Adsorbate-induced enhancement of image-potential surface states on  $\text{Ni}(110)$ ', *Surf. Sci.* **262**, L49.
- Donath, M., Glöbl, M., Senftinger, B. & Dose, V. (1986), 'Photon polarization effects in inverse photoemission from  $\text{Cu}(001)$ ', *Solid State Commun.* **60**, 237.

- Dönges, E. (1951), ‘Über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. III. Über Tellurohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über Antimon- und Wismut(III)-tellurid und Wismut(III)-selenid’, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **265**, 56.
- Dose, V. (1977), ‘VUV isochromat spectroscopy’, *Appl. Phys. B* **14**, 117.
- Dose, V. (1985), ‘Momentum-resolved inverse photoemission’, *Surf. Sci. Rep.* **5**, 337.
- Dose, V., Altmann, W., Goldmann, A., Kolac, U. & Rogozik, J. (1984), ‘Image-Potential States Observed by Inverse Photoemission’, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1919.
- Dose, V., Fauster, T. & Schneider, R. (1986), ‘Improved resolution in VUV isochromat spectroscopy’, *App. Phys. A* **40**, 203.
- Eberhardt, W. & Himpsel, F. J. (1980), ‘Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices’, *Phys. Rev. B* **21**, 5572.
- Echenique, P., Berndt, R., Chulkov, E., Fauster, T., Goldmann, A. & Höfer, U. (2004), ‘Decay of electronic excitations at metal surfaces’, *Surf. Sci. Rep.* **52**, 219.
- Echenique, P. M. & Pendry, J. B. (1978), ‘The existence and detection of Rydberg states at surfaces’, *J. Phys. C* **11**, 2065.
- Eelbo, T., Sikora, M., Bihlmayer, G., Dobrzański, M., Kozłowski, A., Miotkowski, I. & Wiesendanger, R. (2013), ‘Co atoms on Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> revealing a coverage dependent spin reorientation transition’, *New J. Phys.* **15**, 113026.
- Eremeev, S., Koroteev, Y. & Chulkov, E. (2010), ‘Effect of the atomic composition of the surface on the electron surface states in topological insulators A<sub>2</sub>B<sub>3</sub><sup>VVI</sup>’, *JETP Letters* **91**, 387.
- Eremeev, S. V., Nechaev, I. A., Koroteev, Y. M., Echenique, P. M. & Chulkov, E. V. (2012), ‘Ideal two-dimensional electron systems with a giant rashba-type spin splitting in real materials: Surfaces of bismuth tellurohalides’, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 246802.
- Falicov, L. & Lin, P. (1966), ‘Band Structure and Fermi Surface of Antimony: Pseudopotential Approach’, *Phys. Rev.* **141**, 562.
- Fauster, T. & Steinmann, W. (1995), *Two-photon photoemission spectroscopy of image states*, Vol. 2 of *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, Amsterdam, North-Holland, chapter 8, p. 347.
- Förster, T., Krüger, P. & Rohlfing, M. (2015), ‘Ab initio studies of adatom- and vacancy-induced band bending in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>’, *Phys. Rev. B* **91**, 035313.
- Förster, T. (2012), Ab-initio Untersuchungen des topologischen Isolators Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Master’s thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.
- Förster, T. (2014), persönliche Mitteilung.

- Fu, L. & Kane, C. (2006), ‘Time reversal polarization and a  $Z_2$  adiabatic spin pump’, *Phys. Rev. B* **74**, 195312.
- Fu, L. & Kane, C. L. (2007), ‘Topological insulators with inversion symmetry’, *Phys. Rev. B* **76**, 045302.
- Fu, L., Kane, C. L. & Mele, E. J. (2007), ‘Topological insulators in three dimensions’, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803.
- Fujimori, S., Yagi, S., Yamazaki, H. & Funakoshi, N. (1988), ‘Crystallization process of SbTe alloy films for optical storage’, *J. Appl. Phys.* **64**, 1000.
- Funnemann, D. & Merz, H. (1986), ‘10 eV photon detector for inverse photoemission’, *J. Phys. E* **19**, 554.
- Giani, A., Boulouaz, A. and Pascal-Delannoy, F., Foucaran, A., Charles, E. & Boyer, A. (1999), ‘Growth of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films by MOCVD’, *Mater. Sci. Eng. B* **64**, 19.
- Gobrecht, H. & Seeck, S. (1969), ‘Abhängigkeit der effektiven Masse von der Ladungsträgerkonzentration im  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ’, *Zeitschrift für Physik* **222**, 93.
- Gomes, K. K., Ko, W., Mar, W., Chen, Y., Shen, Z.-X. & Manoharan, H. C. (2009), ‘Quantum Imaging of Topologically Unpaired Spin-Polarized Dirac Fermions’, arXiv0909.0921 [cond-mat.mes-hall].
- Gonze, X., Michenaud, J.-P. & Vigneron, J.-P. (1990), ‘First-principles study of As, Sb, and Bi electronic properties’, *Phys. Rev. B* **41**, 11827.
- Hasan, M. Z. & Kane, C. L. (2010), ‘Colloquium: Topological insulators’, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045.
- Hasan, M. Z. & Moore, J. E. (2011), ‘Three-dimensional topological insulators’, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 55.
- Heinzmann, U. & Dil, J. H. (2012), ‘Spin-orbit-induced photoelectron spin polarization in angle-resolved photoemission from both atomic and condensed matter targets’, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 173001.
- Henk, J., Scheunemann, T., Halilov, S. V. & Feder, R. (1996), ‘Magnetic dichroism and electron spin polarization in photoemission: analytical results’, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 47.
- Himpsel, F. (1990), ‘Inverse photoemission from semiconductors’, *Surf. Sci. Rep.* **12**, 3.
- Hoechst, H. & Ast, C. R. (2004), ‘The Fermi surfaces of thin Sb(111) films’, *J. Electron Spectrosc.* **137-140**, 441.
- Hoesch, M., Muntwiler, M., Petrov, V. N., Hengsberger, M., Patthey, L., Shi, M., Falub, M., Greber, T. & Osterwalder, J. (2004), ‘Spin structure of the Shockley surface state on Au(111)’, *Phys. Rev. B* **69**, 241401.

- Hsieh, D., Qian, D., Wray, L., Xia, Y., Hor, Y. S., Cava, R. J. & Hasan, M. Z. (2008), 'A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase', *Nature* **452**, 970.
- Hsieh, D., Wray, L., Qian, D., Xia, Y., Dil, J. H., Meier, F., Patthey, L., Osterwalder, J., Bihlmayer, G., Hor, Y. S., Cava, R. J. & Hasan, M. Z. (2010), 'Direct observation of spin-polarized surface states in the parent compound of a topological insulator using spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy in a Mott-polarimetry mode', *New J. Phys.* **12**, 125001.
- Hsieh, D., Xia, Y., Qian, D., Wray, L., Dil, J. H., Meier, F., Osterwalder, J., Patthey, L., Checkelsky, J. G., Ong, N. P., Fedorov, A. V., Lin, H., Bansil, A., Grauer, D., Hor, Y. S., Cava, R. J. & Hasan, M. Z. (2009a), 'A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime', *Nature* **460**, 1101.
- Hsieh, D., Xia, Y., Qian, D., Wray, L., Meier, F., Dil, J. H., Osterwalder, J., Patthey, L., Fedorov, A. V., Lin, H., Bansil, A., Grauer, D., Hor, Y. S., Cava, R. J. & Hasan, M. Z. (2009b), 'Observation of Time-Reversal-Protected Single-Dirac-Cone Topological-Insulator States in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ', *Phys. Rev. Lett.* **103**, 146401.
- Hyde, G., Beale, H., Spain, I. & Woollam, J. (1974), 'Electronic properties of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  crystals', *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1719.
- Ishida, H. (2014), 'Rashba spin splitting of Shockley surface states on semi-infinite crystals', *Phys. Rev. B* **90**, 235422.
- Issi, J.-P. (1979), 'Low temperature transport properties of the Group V semimetals', *Austr. J. Phys.* **32**, 585.
- James, R. & Tunstall, N. (1920), 'XXVI. The crystalline structure of antimony', *Philosophical Magazine Series 6* **40**, 233.
- Jiang, Y., Sun, Y. Y., Chen, M., Wang, Y., Li, Z., Song, C., He, K., Wang, L., Chen, X., Xue, Q.-K., Ma, X. & Zhang, S. B. (2012), 'Fermi-Level Tuning of Epitaxial  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Thin Films on Graphene by Regulating Intrinsic Defects and Substrate Transfer Doping', *Phys. Rev. Lett.* **108**, 066809.
- Kadono, T., Miyamoto, K., Nishimura, R., Kanomaru, K., Qiao, S., Shimada, K., Namatame, H., Kimura, A. & Taniguchi, M. (2008), 'Direct evidence of spin-polarized band structure of  $\text{Sb}(111)$  surface', *Appl. Phys. Lett.* **93**, 252107.
- Kampmeier, J., Borisova, S., Plucinski, L., Luysberg, M., Mussler, G. & Grützmacher, D. (2015), 'Suppressing Twin Domains in Molecular Beam Epitaxy Grown  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Topological Insulator Thin Films', *Cryst. Growth Des.* **15**, 390.
- Kane, C. L. & Mele, E. J. (2005a), 'Quantum Spin Hall Effect in Graphene', *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801.
- Kane, C. L. & Mele, E. J. (2005b), ' $\mathbb{Z}_2$  Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect', *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802.
- Kevan, S. D. (1983), 'Evidence for a New Broadening Mechanism in Angle-Resolved Photoemission from  $\text{Cu}(111)$ ', *Phys. Rev. Lett.* **50**, 526.

- Köhler, H. & Landwehr, G. (1971), ‘Constant Energy Surfaces of n-Type Bismuth Selenide from the Shubnikov-de Haas Effect’, *Phys. Stat. Solidi B* **45**, K109.
- King, P. D. C., Hatch, R. C., Bianchi, M., Ovsyannikov, R., Lupulescu, C., Landolt, G., Slomski, B., Dil, J. H., Guan, D., Mi, J. L., Rienks, E. D. L., Fink, J., Lindblad, A., Svensson, S., Bao, S., Balakrishnan, G., Iversen, B. B., Osterwalder, J., Eberhardt, W., Baumberger, F. & Hofmann, P. (2011), ‘Large Tunable Rashba Spin Splitting of a Two-Dimensional Electron Gas in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ’, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 096802.
- King, P. D. C., Veal, T. D. & McConville, C. F. (2008), ‘Nonparabolic coupled Poisson-Schrödinger solutions for quantized electron accumulation layers: Band bending, charge profile, and subbands at InN surfaces’, *Phys. Rev. B* **77**, 125305.
- King, P. D. C., Veal, T. D., McConville, C. F., Zúñiga Pérez, J., Muñoz Sanjosé, V., Hopkinson, M., Rienks, E. D. L., Jensen, M. F. & Hofmann, P. (2010), ‘Surface Band-Gap Narrowing in Quantized Electron Accumulation Layers’, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 256803.
- Kohmoto, M. (1985), ‘Topological invariant and the quantization of the Hall conductance’, *Ann. Phys.* **160**, 343.
- Kolac, U., Donath, M., Ertl, K., Liebl, H. & Dose, V. (1988), ‘High-performance GaAs polarized electron source for use in inverse photoemission spectroscopy’, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 1933.
- Koleini, M., Frauenheim, T. & Yan, B. (2013), ‘Gas Doping on the Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Surface’, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 016403.
- Kong, D., Chen, Y., Cha, J. J., Zhang, Q., Analytis, J. G., Lai, K., Liu, Z., Hong, S. S., Koski, K. J., Mo, S.-K., Hussain, Z., Fisher, I. R., Shen, Z.-X. & Cui, Y. (2011), ‘Ambipolar field effect in the ternary topological insulator  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  by composition tuning’, *Nat. Nano* **6**, 705.
- König, M., Wiedmann, S., Brüne, C., Roth, A., Buhmann, H., Molenkamp, L. W., Qi, X.-L. & Zhang, S.-C. (2007), ‘Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells’, *Science* **318**, 766.
- Krishna Moorthy, P. A. & Shivakumar, G. K. (1986), ‘Thermoelectric Power of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Films’, *Crys. Res. Technol.* **21**, 783.
- Krüger, P. (2012), persönliche Mitteilung.
- Krüger, P. (2013), persönliche Mitteilung.
- Krüger, P. (2014), persönliche Mitteilung.
- Krumrain, J., Mussler, G., Borisova, S., Stoica, T., Plucinski, L., Schneider, C. & Grützmaier, D. (2011), ‘MBE growth optimization of topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films’, *J. Cryst. Growth* **324**, 115.
- Lange, P. W. (1939), ‘Ein Vergleich zwischen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ’, *Naturwissenschaften* **27**, 133.

- Langenkämper, C. (2012), Unbesetzte elektronische Struktur des topologischen Isolatoren  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , Master's thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.
- Langenkämper, C. (2013), persönliche Mitteilung.
- LaShell, S., McDougall, B. A. & Jensen, E. (1996), 'Spin Splitting of an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy', *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3419.
- Li, Y.-Y., Wang, G., Zhu, X.-G., Liu, M.-H., Ye, C., Chen, X., Wang, Y.-Y., He, K., Wang, L.-L., Ma, X.-C., Zhang, H.-J., Dai, X., Fang, Z., Xie, X.-C., Liu, Y., Qi, X.-L., Jia, J.-F., Zhang, S.-C. & Xue, Q.-K. (2010), 'Intrinsic Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Thin Films on Si and Their Thickness Limit', *Adv. Mater.* **22**, 4002.
- Liu, W., Peng, X., Wei, X., Yang, H., Stocks, G. M. & Zhong, J. (2013), 'Surface and substrate induced effects on thin films of the topological insulators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ', *Phys. Rev. B* **87**, 205315.
- Liu, Y. & Allen, R. (1995), 'Electronic structure of the semimetals Bi and Sb', *Phys. Rev. B* **52**, 1566–1577.
- Liu, Y., Weinert, M. & Li, L. (2012), 'Spiral Growth without Dislocations: Molecular Beam Epitaxy of the Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  on Epitaxial Graphene/ $\text{SiC}(0001)$ ', *Phys. Rev. Lett.* **108**, 115501.
- Löptien, P., Zhou, L., Wiebe, J., Khajetoorians, A. A., Mi, J. L., Iversen, B. B., Hofmann, P. & Wiesendanger, R. (2014), 'Screening and atomic-scale engineering of the potential at a topological insulator surface', *Phys. Rev. B* **89**, 085401.
- Mahboob, I., Veal, T. D., McConville, C. F., Lu, H. & Schaff, W. J. (2004), 'Intrinsic Electron Accumulation at Clean InN Surfaces', *Phys. Rev. Lett.* **92**, 036804.
- Matzdorf, R. (1998), 'Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy - Some case studies on noble-metal surfaces', *Surf. Sci. Rep.* **30**, 153.
- McLaughlan, J. R., Llewellyn-Samuel, E. M. & Crampin, S. (2004), 'Spin-orbit splitting of image states', *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 6841.
- Menshchikova, T., Eremeev, S. & Chulkov, E. (2011), 'On the origin of two-dimensional electron gas states at the surface of topological insulators', *JETP Letters* **94**, 106.
- Menshchikova, T. V., Otrokov, M. M., Tsirkin, S. S., Samorokov, D. A., Bebnava, V. V., Ernst, A., Kuznetsov, V. M. & Chulkov, E. V. (2013), 'Band Structure Engineering in Topological Insulator Based Heterostructures', *Nano Lett.* **13**, 6064.
- Min, H., Hill, J. E., Sinitsyn, N. A., Sahu, B. R., Kleinman, L. & MacDonald, A. H. (2006), 'Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets', *Phys. Rev. B* **74**, 165310.

- Mishra, S. K., Satpathy, S. & Jepsen, O. (1997), ‘Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide’, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 461.
- Miyamoto, K., Kimura, A., Kuroda, K., Okuda, T., Shimada, K., Namatame, H., Taniguchi, M. & Donath, M. (2012), ‘Spin-Polarized Dirac-Cone-Like Surface State with  $d$  Character at  $W(110)$ ’, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 066808.
- Moore, J. (2009), ‘Topological insulators: The next generation’, *Nat. Phys.* **5**, 378.
- Moore, J. E. (2010), ‘The birth of topological insulators’, *Nature* **464**, 194.
- Moore, J. E. & Balents, L. (2007), ‘Topological invariants of time-reversal-invariant band structures’, *Phys. Rev. B* **75**, 121306.
- Nagano, M., Kodama, A., Shishidou, T. & Oguchi, T. (2009), ‘A first-principles study on the Rashba effect in surface systems’, *J Phys: Condens. Matter* **21**, 064239.
- Narayan, A., Rungger, I. & Sanvito, S. (2012), ‘Topological surface states scattering in antimony’, *Phys. Rev. B* **86**, 201402.
- Niesner, D. (2013), Two-photon photoemission studies of graphene and topological insulators, PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- Niesner, D., Fauster, T., Ereemeev, S. V., Menshchikova, T. V., Koroteev, Y. M., Protogenov, A. P., Chulkov, E. V., Tereshchenko, O. E., Kokh, K. A., Alekperov, O., Nadjafov, A. & Mamedov, N. (2012), ‘Unoccupied topological states on bismuth chalcogenides’, *Phys. Rev. B* **86**, 205403.
- Niesner, D., Otto, S., Fauster, T., Chulkov, E., Ereemeev, S., Tereshchenko, O. & Kokh, K. (2014), ‘Electron dynamics of unoccupied states in topological insulators’, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **195**, 258.
- Niu, C., Dai, Y., Zhu, Y., Ma, Y., Yu, L., Han, S. & Huang, B. (2012), ‘Realization of tunable Dirac cone and insulating bulk states in topological insulators  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ’, *Sci. Rep.* **2**, 976.
- Noh, H.-J., Jeong, J., Cho, E.-J., Lee, H.-K. & Kim, H.-D. (2011), ‘Persistence of surface states despite impurities in the surface of topological insulators’, *Europhys. Lett.* **96**, 47002.
- Noh, H.-J., Jeong, J., Cho, E.-J., Park, J., Kim, J. S., Kim, I., Park, B.-G. & Kim, H.-D. (2015), ‘Controlling the evolution of two-dimensional electron gas states at a metal/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  interface’, *Phys. Rev. B* **91**, 121110.
- Noh, H.-J., Koh, H., Oh, S.-J., Park, J.-H., Kim, H.-D., Rameau, J. D., Valla, T., Kidd, T. E., Johnson, P. D., Hu, Y. & Li, Q. (2008), ‘Spin-orbit interaction effect in the electronic structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  observed by angle-resolved photoemission spectroscopy’, *Europhys. Lett.* **81**, 57006.

- Olbrich, P., Golub, L. E., Herrmann, T., Danilov, S. N., Plank, H., Bel'kov, V. V., Mussler, G., Weyrich, C., Schneider, C. M., Kampmeier, J., Grützmacher, D., Plucinski, L., Eschbach, M. & Ganichev, S. D. (2014), 'Room-Temperature High-Frequency Transport of Dirac Fermions in Epitaxially Grown Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>- and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Based Topological Insulators', *Phys. Rev. Lett.* **113**, 096601.
- Pan, Z.-H., Vescovo, E., Fedorov, A. V., Gardner, D., Lee, Y. S., Chu, S., Gu, G. D. & Valla, T. (2011), 'Electronic Structure of the Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy: Evidence for a Nearly Full Surface Spin Polarization', *Phys. Rev. Lett.* **106**, 257004.
- Park, K., Beule, C. D. & Partoens, B. (2013), 'The ageing effect in topological insulators: evolution of the surface electronic structure of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> upon K adsorption', *New J. Phys.* **15**(11), 113031.
- Park, S. R., Jung, W. S., Kim, C., Song, D. J., Kim, C., Kimura, S., Lee, K. D. & Hur, N. (2010), 'Quasiparticle scattering and the protected nature of the topological states in a parent topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>', *Phys. Rev. B* **81**, 041405.
- Passek, F. & Donath, M. (1992), 'Spin-split image-potential-induced surface state on Ni(111)', *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1101–1104.
- Pauly, C., Bihlmayer, G., Liebmann, M., Grob, M., Georgi, A., Subramaniam, D., Scholz, M. R., Sánchez-Barriga, J., Varykhalov, A., Blügel, S., Rader, O. & Morgenstern, M. (2012), 'Probing two topological surface bands of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by spin-polarized photoemission spectroscopy', *Phys. Rev. B* **86**, 235106.
- Pendry, J. B. (1980), 'New Probe for Unoccupied Bands at Surfaces', *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1356.
- Pershoguba, S. S. & Yakovenko, V. M. (2012), 'Spin-polarized tunneling current through a thin film of a topological insulator in a parallel magnetic field', *Phys. Rev. B* **86**, 165404.
- Pierce, D. T., Celotta, R. J., Wang, G.-C., Unertl, W. N., Galejs, A., Kuyatt, C. E. & Mielczarek, S. R. (1980), 'The GaAs spin polarized electron source', *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 478.
- Pierce, D. T. & Meier, F. (1976), 'Photoemission of spin-polarized electrons from GaAs', *Phys. Rev. B* **13**, 5484.
- Pierce, D. T., Meier, F. & Zürcher, P. (1975), 'Negative electron affinity GaAs: A new source of spinpolarized electrons', *Appl. Phys. Lett.* **26**, 670.
- Plucinski, L., Herdt, A., Fahrendorf, S., Bihlmayer, G., Mussler, G., Doring, S., Kampmeier, J., Matthes, F., Burgler, D. E., Grützmacher, D., Blügel, S. & Schneider, C. M. (2013), 'Electronic structure, surface morphology, and topologically protected surface states of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films grown on Si(111)', *J. Appl. Phys.* **113**, 053706.

- Plucinski, L., Mussler, G., Krumrain, J., Herdt, A., Suga, S., Grützmacher, D. & Schneider, C. M. (2011), 'Robust surface electronic properties of topological insulators: Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films grown by molecular beam epitaxy', *Appl. Phys. Lett.* **98**, 222503.
- Qi, X.-L. & Zhang, S.-C. (2011), 'Topological insulators and superconductors', *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057.
- Raoux, S., Xiong, F., Wuttig, M. & Pop, E. (2014), 'Phase change materials and phase change memory', *MRS Bulletin* **39**, 703.
- Rauch, T., Flieger, M., Henk, J. & Mertig, I. (2013), 'Nontrivial interface states confined between two topological insulators', *Phys. Rev. B* **88**, 245120.
- Reimann, J., Gütde, J., Kuroda, K., Chulkov, E. V. & Höfer, U. (2014), 'Spectroscopy and dynamics of unoccupied electronic states of the topological insulators Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S', *Phys. Rev. B* **90**, 081106.
- Reinert, F. (2003), 'Spin-orbit interaction in the photoemission spectra of noble metal surface states', *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 693.
- Reinert, F., Nicolay, G., Schmidt, S., Ehm, D. & Hüfner, S. (2001), 'Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy', *Phys. Rev. B* **63**, 115415.
- Rose, J. & Schuchardt, R. (1983), 'A theoretical investigation of the fermi surfaces of bismuth and antimony', *Phys. Stat. Solidi B* **117**, 213.
- Roy, S., Meyerheim, H. L., Ernst, A., Mohseni, K., Tusche, C., Vergniory, M. G., Menshchikova, T. V., Otrokov, M. M., Ryabishchenkova, A. G., Aliev, Z. S., Babanly, M. B., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E., Chulkov, E. V., Schneider, J. & Kirschner, J. (2014a), 'Tuning the Dirac Point Position in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(0001) via Surface Carbon Doping', *Phys. Rev. Lett.* **113**, 116802.
- Roy, S., Meyerheim, H. L., Mohseni, K., Ernst, A., Otrokov, M. M., Vergniory, M. G., Mussler, G., Kampmeier, J., Grützmacher, D., Tusche, C., Schneider, J., Chulkov, E. V. & Kirschner, J. (2014), 'Atomic relaxations at the (0001) surface of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals and ultrathin films', *Phys. Rev. B* **90**, 155456.
- Royer, W. A. & Smith, N. V. (1988), 'Refracting instrument for ultraviolet inverse photoemission spectroscopy', *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 737.
- Schlenk, T., Bianchi, M., Koleini, M., Eich, A., Pietzsch, O., Wehling, T. O., Frauenheim, T., Balatsky, A., Mi, J.-L., Iversen, B. B., Wiebe, J., Khajetoo-riani, A. A., Hofmann, P. & Wiesendanger, R. (2013), 'Controllable Magnetic Doping of the Surface State of a Topological Insulator', *Phys. Rev. Lett.* **110**, 126804.
- Schmiedeskamp, B., Irmer, N., David, R. & Heinzmann, U. (1991), 'A new spin effect in photoemission with unpolarized light: Experimental evidence of spin polarized electrons in normal emission from Pt(111) and Au(111)', *Appl. Phys. A* **53**, 418.

- Scholz, M. R., Sánchez-Barriga, J., Braun, J., Marchenko, D., Varykhalov, A., Lindroos, M., Wang, Y. J., Lin, H., Bansil, A., Minár, J., Ebert, H., Volykhov, A., Yashina, L. V. & Rader, O. (2013), ‘Reversal of the Circular Dichroism in Angle-Resolved Photoemission from  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ’, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 216801.
- Seibel, C., Bentmann, H., Braun, J., Minár, J., Maaß, H., Sakamoto, K., Arita, M., Shimada, K., Ebert, H. & Reinert, F. (2015), ‘Connection of a Topological Surface State with the Bulk Continuum in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ ’, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 066802.
- Seibel, C., Maaß, H., Ohtaka, M., Fiedler, S., Jünger, C., Min, C.-H., Bentmann, H., Sakamoto, K. & Reinert, F. (2012), ‘Single Dirac cone on the Cs-covered topological insulator surface  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ ’, *Phys. Rev. B* **86**, 161105.
- Seo, J., Roushan, P., Beidenkopf, H., Hor, Y. S., Cava, R. J. & Yazdani, A. (2010), ‘Transmission of topological surface states through surface barriers’, *Nature* **466**, 343.
- Shockley, W. (1939), ‘On the Surface States Associated with a Periodic Potential’, *Phys. Rev.* **56**, 317.
- Smith, N. V. (1988), ‘Inverse photoemission’, *Rep. Prog. Phys.* **51**, 1227.
- Sobota, J. A., Yang, S., Analytis, J. G., Chen, Y. L., Fisher, I. R., Kirchmann, P. S. & Shen, Z.-X. (2012), ‘Ultrafast Optical Excitation of a Persistent Surface-State Population in the Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ’, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 117403.
- Sobota, J. A., Yang, S.-L., Kemper, A. F., Lee, J. J., Schmitt, F. T., Li, W., Moore, R. G., Analytis, J. G., Fisher, I. R., Kirchmann, P. S., Devereaux, T. P. & Shen, Z.-X. (2013), ‘Direct Optical Coupling to an Unoccupied Dirac Surface State in the Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ’, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 136802.
- Sobota, J., Yang, S.-L., Leuenberger, D., Kemper, A., Analytis, J., Fisher, I., Kirchmann, P., Devereaux, T. & Shen, Z.-X. (2014), ‘Ultrafast electron dynamics in the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  studied by time-resolved photoemission spectroscopy’, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **195**, 249.
- Soumyanarayanan, A., Yee, M. M., He, Y., Lin, H., Gardner, D. R., Bansil, A., Lee, Y. S. & Hoffman, J. E. (2013), ‘Imaging the Nanoscale Band Structure of Topological Sb’, arXiv1311.1758 [cond-mat.mes-hall].
- Stolwijk, S. D., Wortelen, H., Schmidt, A. B. & Donath, M. (2014), ‘Rotatable spin-polarized electron source for inverse-photoemission experiments’, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 013306.
- Straub, D. & Himpsel, F. J. (1984), ‘Identification of Image-Potential Surface States on Metals’, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1922.
- Sugawara, K., Sato, T., Souma, S., Takahashi, T., Arai, M. & Sasaki, T. (2006), ‘Fermi Surface and Anisotropic Spin-Orbit Coupling of  $\text{Sb}(111)$  Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy’, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046411.

- Takagaki, Y., Giussani, A., Perumal, K., Calarco, R. & Friedland, K.-J. (2012), 'Robust topological surface states in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  layers as seen from the weak antilocalization effect', *Phys. Rev. B* **86**, 125137.
- Takeuchi, K., Suda, A. & Ushioda, S. (2001), 'Local variation of the work function of Cu(111) surface deduced from the low energy photoemission spectra', *Surface Science* **489**, 100.
- Tamm, I. (1932), 'Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen', *Z. Phys.* **76**, 849.
- Teo, J., Fu, L. & Kane, C. (2008), 'Surface states and topological invariants in three-dimensional topological insulators: Application to  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ', *Phys. Rev. B* **78**, 045426.
- Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P. & den Nijs, M. (1982), 'Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential', *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405.
- Ueda, Y., Furuta, A., Okuda, H., Nakatake, M., Sato, H., Namatame, H. & Taniguchi, M. (1999), 'Photoemission and inverse-photoemission studies of  $\text{Bi}_2\text{Y}_3$  (Y=S, Se, Te) semiconductors', *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 677.
- Valla, T., Pan, Z.-H., Gardner, D., Lee, Y. S. & Chu, S. (2012), 'Photoemission Spectroscopy of Magnetic and Nonmagnetic Impurities on the Surface of the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Topological Insulator', *Phys. Rev. Lett.* **108**, 117601.
- Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. & O'Quinn, B. (2001), 'Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit', *Nature* **413**, 597.
- Vergniory, M., Menshchikova, T., Ereemeev, S. & Chulkov, E. (2012), 'Ab initio study of 2DEG at the surface of topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ', *JETP Letters* **95**, 213.
- ViolBarbosa, C. E., Shekhar, C., Yan, B., Ouardi, S., Fecher, G. H. & Felser, C. (2013), 'Direct observation of band bending in topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ '.
- von Klitzing, K. (1986), 'The quantized hall effect', *Rev. Mod. Phys.* **58**, 519.
- von Klitzing, K., Dorda, G. & Pepper, M. (1980), 'New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance', *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494.
- Wang, D., Chen, L., Liu, H. & Wang, X. (2013), 'Topological phase transitions in  $\text{Sb}(111)$  films driven by external strain and electric field', *Europhys. Lett.* **104**, 57011.
- Wang, E., Tang, P., Wan, G., Fedorov, A. V., Miotkowski, I., Chen, Y. P., Duan, W. & Zhou, S. (2015), 'Robust Gapless Surface State and Rashba-Splitting Bands upon Surface Deposition of Magnetic Cr on  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ', *Nano Lett.* **15**, 2031.

- Wang, G., Zhu, X., Wen, J., Chen, X., He, K., Wang, L., Ma, X., Liu, Y., Dai, X., Fang, Z., Jia, J. & Xue, Q. (2010), 'Atomically smooth ultrathin films of topological insulator  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ', *Nano Res.* **3**, 874.
- Wang, J., Chen, X., Zhu, B.-F. & Zhang, S.-C. (2012), 'Topological p-n junction', *Phys. Rev. B* **85**, 235131.
- Wang, X., Bian, G., Miller, T. & Chiang, T.-C. (2012), 'Fragility of Surface States and Robustness of Topological Order in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  against Oxidation', *Phys. Rev. Lett.* **108**, 096404.
- Wang, X., Wang, P., Huang, D. & Tan, W. (2012), 'Effects of surface modification on the properties of topological surface states in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ', *Phys Lett A* **376**, 768.
- Wang, Y. H., Hsieh, D., Sie, E. J., Steinberg, H., Gardner, D. R., Lee, Y. S., Jarillo-Herrero, P. & Gedik, N. (2012f), 'Measurement of Intrinsic Dirac Fermion Cooling on the Surface of the Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Using Time-Resolved and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy', *Phys. Rev. Lett.* **109**, 127401.
- Weinelt, M. (2002), 'Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces', *J. Phys.* **14**, R1099.
- West, D., Sun, Y. Y., Wang, H., Bang, J. & Zhang, S. B. (2012), 'Native defects in second-generation topological insulators: Effect of spin-orbit interaction on  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ', *Phys. Rev. B* **86**, 121201.
- Wissing, S. (2011), Rashba-Effekt in unbesetzten Elektronenzuständen der Au(111)-Oberfläche, Diplomarbeit, Universität Münster.
- Wissing, S. N. P., Eibl, C., Zumbülte, A., Schmidt, A. B., Braun, J., Minàr, J., Ebert, H. & Donath, M. (2013), 'Rashba-type spin splitting at Au(111) beyond the Fermi level: the other part of the story', *New J. Phys.* **15**, 105001.
- Wortelen, H., Mirhosseini, H., Miyamoto, K., Schmidt, A. B., Henk, J. & Donath, M. (2015), 'Tuning the spin signal from a highly symmetric unpolarized electronic state', *Phys. Rev. B* **91**, 115420.
- Wray, L. A., Xu, S., Xia, Y., Qian, D., Fedorov, A. V., Lin, H., Bansil, A., Fu, L., Hor, Y. S., Cava, R. J. & Hasan, M. Z. (2011), 'Spin-orbital ground states of superconducting doped topological insulators: A majorana platform', *Phys. Rev. B* **83**, 224516.
- Wray, L. A., Xu, S.-Y., Xia, Y., Hsieh, D., Fedorov, A. V., Hor, Y. S., Cava, R. J., Bansil, A., Lin, H. & Hasan, M. Z. (2011a), 'A topological insulator surface under strong coulomb, magnetic and disorder perturbations', *Nat Phys* **7**, 32.
- Xia, Y., Qian, D., Hsieh, D., Wray, L., Pal, A., Lin, H., Bansil, A., Grauer, D., Hor, Y. S., Cava, R. J. & Hasan, M. Z. (2009), 'Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface', *Nat Phys* **5**, 398.
- Xu, J., Wang, E., Ting, C. & Su, W. (1993), 'Tight-binding theory of the electronic structures for rhombohedral semimetals', *Phys. Rev. B* **48**, 17271.

- Yao, G., Luo, Z., Pan, F., Xu, W., Feng, Y. P. & Wang, X.-s. (2013), ‘Evolution of Topological Surface States in Antimony Ultra-Thin Films’, *Sci. Rep.* **3**, 2010.
- Yashina, L. V., Sánchez-Barriga, J., Scholz, M. R., Volykhov, A. A., Sirotina, A. P., Neudachina, Vera, S., Tamm, M. E., Varykhalov, A., Marchenko, D., Springholz, G., Bauer, G., Knop-Gericke, A. & Rader, O. (2013), ‘Negligible Surface Reactivity of Topological Insulators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  towards Oxygen and Water’, *ACS Nano* **7**, 5181.
- Zak, J. (1985), ‘Symmetry criterion for surface states in solids’, *Phys. Rev. B* **32**, 2218.
- Zeng, Z., Morgan, T. A., Fan, D., Li, C., Hirono, Y., Hu, X., Zhao, Y., Lee, J. S., Wang, J., Wang, Z. M., Yu, S., Hawkrige, M. E., Benamara, M. & Salamo, G. J. (2013), ‘Molecular beam epitaxial growth of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  topological insulators on GaAs(111) substrates: a potential route to fabricate topological insulator p-n junction’, *AIP Advances* **3**, 072112.
- Zhang, H., Liu, C.-X., Qi, X.-L., Dai, X., Fang, Z. & Zhang, S.-C. (2009), ‘Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface’, *Nat Phys* **5**, 438.
- Zhang, J.-M., Ming, W., Huang, Z., Liu, G.-B., Kou, X., Fan, Y., Wang, K. L. & Yao, Y. (2013), ‘Stability, electronic, and magnetic properties of the magnetically doped topological insulators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ’, *Phys. Rev. B* **88**, 235131.
- Zhang, W., Yu, R., Zhang, H., Dai, X. & Fang, Z. (2010), ‘First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ’, *New J. Phys.* **12**, 065013.
- Zhang, Y., Chang, C.-Z., He, K., Wang, L.-L., Chen, X., Jia, J.-F., Ma, X.-C. & Xue, Q.-K. (2010a), ‘Doping effects of Sb and Pb in epitaxial topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films: An in situ angle-resolved photoemission spectroscopy study’, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 194102.
- Zhang, Z., Feng, X., Guo, M., Ou, Y., Zhang, J., Li, K., Wang, L., Chen, X., Xue, Q., Ma, X., He, K. & Wang, Y. (2013a), ‘Transport properties of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  topological insulator heterostructures’, *Phys. Stat. Solidi (RRL)* **7**, 142.
- Zhu, Z.-H., Levy, G., Ludbrook, B., Veenstra, C. N., Rosen, J. A., Comin, R., Wong, D., Dosanjh, P., Ubaldini, A., Syers, P., Butch, N. P., Paglione, J., Elfmov, I. S. & Damascelli, A. (2011), ‘Rashba Spin-Splitting Control at the Surface of the Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ’, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 186405.
- Zhuo-Jin, X., Shao-Long, H., Chao-Yu, C., Ya, F., He-Mian, Y., Ai-Ji, L., Lin, Z., Dai-Xiang, M., Jun-Feng, H., Ying-Ying, P., Xu, L., Yan, L., Guo-Dong, L., Xiao-Li, D., Li, Y., Jun, Z., Shen-Jin, Z., Zhi-Min, W., Feng-Feng, Z., Feng, Y., Qin-Jun, P., Xiao-Yang, W., Chuang-Tian, C., Zu-Yan, X. & Xing-Jiang, Z. (2014), ‘Weak Electron-Phonon Coupling and Unusual Electron Scattering of Topological Surface States in Sb(111) by Laser-Based Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy’, *Chin. Phys. Lett.* **31**, 067305.

Zumbülte, A., Schmidt, A. B. & Donath, M. (2015), 'Momentum resolution in inverse photoemission', *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 013908.

Zumbülte, A. M. (2009), Bestimmung der Winkeldivergenz einer Elektronenquelle für die Inverse Photoemission, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.

# Lebenslauf



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich in in der Zeit meines Studiums und meiner Promotion unterstützt und so zum Gelingen der Dissertation beigetragen haben.

- Bedanken möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Markus Donath für die Möglichkeit der Promotion in seiner Arbeitsgruppe, die interessante Aufgabenstellung, das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und die stets hilfreiche Betreuung.
- Prof. Dr. Peter Krüger danke ich für die Übernahme des Zweitgutachten.
- Prof. Dr. Tilmann Kuhn danke ich für die Übernahme der Zweitbetreuung während der Promotion.
- Dr. Anke Schmidt danke ich für die vielen hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen in experimentellen und theoretischen Angelegenheiten. Danke dafür, dass du mich in und neben der Physik stets sicher auf den Boden der Tatsachen zurückgebracht hast.
- Prof. Dr. Philip Hofmann vom Institut für Physik und Astronomie in Århus danke ich für die Bereitstellung der  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Einkristall-Proben. Dr. Richard Hatch danke ich für die Einführung in die Handhabung Scotch-tape gecleavter Proben. Auch Dr. Marco Bianchi hat durch viele kleinere und größere Informationen zu diesen Proben zum Gelingen der Dissertation beigetragen.
- Dr. Gregor Mussler vom Peter-Grünberg Institut PI-9 des Forschungszentrum Jülich danke ich für die Bereitstellung der  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Filmproben.
- Prof. Dr. Akio Kimura und Dr. Koji Miyamoto danke ich für die Bereitstellung der  $\text{Sb}(111)$  sowie für die Möglichkeit Messungen an der Beamline 1 des Hiroshima Synchrotron Radiation Center durchführen zu können.
- Prof. Dr. Peter Krüger und Tobias Förster danke ich für die zahlreichen Rechnungen ohne die das Gelingen der Arbeit nicht möglich gewesen wäre.
- Christian Langenkämper, Sune Wissing und Katharina Ritter danke ich für die gute Zeit im Labor und Büro und die vielen Diskussionen über apparative und theoretische Probleme genauso wie über Gott und die Welt.

- Bei Hubert Wensing, Werner Mai und dem gesamten Team der feinmechanischen Werkstatt bedanke ich für die Hilfe bei allen kleineren und größeren technischen Problemen und Herausforderungen im Labor.
- Sabine Goßling danke ich für die Unterstützung bei allen größeren und kleineren organisatorischen und bürokratischen Angelegenheiten. Deine Tür steht fast immer offen.
- allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme in die Gruppe und das angenehme Arbeitsklima. Man konnte stets ein offenes Ohr für Fragen und Probleme jeglicher Art finden.
- Ich danke meinen Eltern und Brüdern dafür, dass sie mich ein Leben lang begleiten und unterstützen.
- Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Mann Christoph für die stete Unterstützung und Rücksicht während der Promotion und insbesondere für die große Geduld in der Endphase der Dissertation. Ohne deine Liebe und Kraft hätte ich dies kaum schaffen können.

