

Rastertunnelmikroskopische und -spektroskopische  
Untersuchung von Supraleitern und  
topologischen Supraleitern



Dissertation

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

vorgelegt von  
Stefan Wilfert  
aus Hof

Würzburg 2018



Eingereicht am 20.09.2018  
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Bode
2. Gutachter: Prof. Dr. Hartmut Buhmann  
der Dissertation

Vorsitzende(r):

1. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Bode
  2. Prüfer: Prof. Dr. Hartmut Buhmann
  3. Prüfer: Prof. Dr. Björn Trauzettel
- im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 03.05.2019

Doktorurkunde ausgehändigt am:



## Zusammenfassung

Quantencomputer können manche Probleme deutlich effizienter lösen als klassische Rechner. Bisherige Umsetzungen leiden jedoch an einer zu geringen Dekohärenzzeit, weshalb die Lebenszeit der Quantenzustände einen limitierenden Faktor darstellt. Topologisch geschützte Anregungen, wie Majorana-Fermionen, könnten hingegen dieses Hindernis überwinden. Diese lassen sich beispielsweise in topologischen Supraleitern realisieren. Bis zum jetzigen Zeitpunkt existieren nur wenige Materialien, die dieses Phänomen aufweisen. Daher ist das Verständnis der elektronischen Eigenschaften für solche Verbindungen von großer Bedeutung.

In dieser Dissertation wird die Koexistenz von Supraleitung an der Probenoberfläche und topologischem Oberflächenzustand (engl. topological surface state, TSS) auf potentiellen topologischen Supraleitern überprüft. Diese beiden Bedingungen sind essentiell zur Ausbildung von topologischer Supraleitung in zeitungsgeschützten Systemen. Hierzu wird mittels Landaulevelspektroskopie und Quasiteilcheninterferenz das Vorhandensein des TSS am Fermienergielevel auf  $Tl_xBi_2Te_3$  und  $Nb_xBi_2Se_3$  verifiziert, die mittels Transportmessungen als supraleitend identifiziert wurden. Anschließend folgen hochaufgelöste Spektroskopien an der Fermienergie, um die supraleitenden Eigenschaften zu analysieren.

Zur Interpretation der analysierten Eigenschaften wird zu Beginn der Ni-haltige Schwere-Fermion-Supraleiter  $TlNi_2Se_2$  untersucht, der eine vergleichbare Übergangstemperatur besitzt. Anhand diesem werden die gängigen Messmethoden der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie für supraleitende Proben vorgestellt und die Leistungsfähigkeit der Messapparatur demonstriert. Im Einklang mit der Literatur zeigt sich ein  $s$ -Wellencharakter des Paarungsmechanismus sowie die Formation eines für Typ II-Supraleiter typischen Abrikosov-Gitters in schwachen externen Magnetfeldern. Im folgenden Teil werden die potentiellen topologischen Supraleiter  $Tl_xBi_2Te_3$  und  $Nb_xBi_2Se_3$  begutachtet, für die eindeutig ein TSS bestätigt wird. Allerdings weisen beide Materialien keine Oberflächensupraleitung auf, was vermutlich durch eine Entkopplung der Oberfläche vom Volumen durch Bandverbiegung zu erklären ist. Unbeabsichtigte Kollisionen der Spitze mit der Probe führen jedoch zu supraleitenden Spitzen, die wesentlich erhöhte Werte für die kritische Temperatur und das kritische Feld zeigen.

Der letzte Abschnitt widmet sich dem supraleitenden Substrat Nb(110), für den der Reinigungsprozess erläutert wird. Hierbei sind kurze Heizschritte bis nahe des Schmelz-

punktes nötig, um die bei Umgebungsbedingungen entstehende Sauerstoffrekonstruktion effektiv zu entfernen. Des Weiteren werden die elektronischen Eigenschaften untersucht, die eine Oberflächenresonanz zum Vorschein bringen. Hochaufgelöste Messungen lassen eine durch die BCS-Theorie gut repräsentierte Struktur der supraleitenden Energielücke erkennen. Magnetfeldabhängige Experimente offenbaren zudem eine mit der Kristallstruktur vereinbare Anisotropie des Paarungspotentials. Mit diesen Erkenntnissen kann Nb(110) zukünftig als Ausgang für das Wachstum von topologischen Supraleitern herangezogen werden.

## Abstract

Quantum computers are able to solve certain problems a lot more efficiently than classical processors. However, current realizations lack of a suitable decoherence time resulting in insufficient lifetimes of quantum states as the major limiting factor. Topological protected excitations such as Majorana fermions living in topological superconductors show great potential to overcome this obstacle. Since there exists only a small amount of materials with these characteristics the understanding of the electronic properties of such compounds is very important.

In this thesis, the coexistence of a topological surface state (TSS) and superconductivity at the sample's surface of potential topological superconductors is studied. These two conditions must be fulfilled for the formation of topological superconductivity in time reversal invariant systems. For this purpose, Landau level spectroscopy and quasiparticle interference are carried out on  $\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  to verify the TSS at the Fermi energy. Transport measurements showed superconductivity in the bulk for both materials. High resolution spectroscopy experiments at the Fermi energy are performed to analyze the superconductivity.

For interpretation of these data, we study the Ni-based heavy fermion superconductor  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  with a comparable transition temperature to the above mentioned compounds. In this context, the common measuring methods of scanning tunneling microscopy and spectroscopy for superconducting samples are presented and the performance capability of our experimental setup is demonstrated. In consistence with the literature, we find an *s*-wave pairing mechanism and the formation of an Abrikosov lattice typical for type II superconductors in small external fields.

The following part of this work is the investigation of the potential topological superconductors  $\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  that clearly confirm the presence of a TSS on both materials. No surface superconductivity can be discovered on both compounds presumably caused due to band bending thus leading to a decoupling of the surface from the bulk. However, unintentional collisions between tip and sample lead to the formation of superconducting tips with considerably higher values for the critical temperature and field as compared to the bulk results.

In the last paragraph, the superconducting substrate Nb(110) is characterized. Firstly, a cleaning procedure including flashing the sample to temperatures close to the melting point is necessary to remove the oxygen reconstruction that has been formed at ambient conditions. A surface resonance is found upon analyzing the electronic properties.

High resolution spectroscopy measurements lead to a superconducting gap in good agreement with the BCS theory. Additionally, magnetic field dependent experiments show an anisotropy of the pair potential accordingly to the crystal symmetry. These findings confirm that Nb(110) shows great potential as a superconducting substrate for growing topological superconductors in the future.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Der quantenmechanische Tunneleffekt . . . . .	3
2.2	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	6
2.3	Rastertunnelspektroskopie . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Physikalische Grundlagen der verwendeten Probenmaterialien</b>	<b>13</b>
3.1	Supraleitung . . . . .	13
3.1.1	Phänomenologische Betrachtung . . . . .	13
3.1.2	BCS-Theorie . . . . .	15
3.2	Topologischer Isolator . . . . .	19
3.2.1	Quanten-Spin-Hall-Effekt . . . . .	20
3.2.2	Übergang zu drei Dimensionen, Bismutchalkogenide . . . . .	21
3.2.3	Landau-Quantisierung Dirac-artiger Zustände . . . . .	25
3.3	Topologische Supraleitung . . . . .	28
3.3.1	Das Majorana-Fermion . . . . .	28
3.3.2	Der eindimensionale Fall . . . . .	29
3.3.3	Topologische Supraleitung in zeitumkehrgeschützten Systemen . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>33</b>
4.1	Präparationssystem . . . . .	34
4.2	STM-Kammer . . . . .	35
4.2.1	Der Kryostat . . . . .	35
4.2.2	Das STM . . . . .	36
4.3	Energieauflösung . . . . .	38
4.3.1	Topografie des Ta(110) . . . . .	39
4.3.2	Elektronische Eigenschaften des Ta(110) . . . . .	41



<b>5</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>45</b>
5.1	Der Schwere-Fermionen-Supraleiter $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$	45
5.1.1	Kristallstruktur und aktueller Forschungsstand	45
5.1.2	Strukturelle Eigenschaften	47
5.1.3	Elektronische Eigenschaften	51
5.2	Topologische Supraleiter	61
5.2.1	Stand der aktuellen Forschung	61
5.2.2	$\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$	65
5.2.3	$\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$	73
5.2.4	Diskussion der Ergebnisse	78
5.3	$\text{Nb}(110)$	79
5.3.1	Probenpräparation und Topografie von $\text{Nb}(110)$	80
5.3.2	Elektronische Eigenschaften von $\text{Nb}(110)$	84
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
	<b>Anhang</b>	<b>95</b>
	Zusätzliche Auswertungen	96
	Abbildungsverzeichnis	98
	Tabellenverzeichnis	99
	Abkürzungsverzeichnis	100
	Verzeichnis eigener Publikationen	101
	<b>Literatur</b>	<b>103</b>



# 1 Einleitung

Durch die stetige Verkleinerung von Computerbauteilen nähern wir uns der Grenze, bei der Quanteneffekte eine entscheidende Rolle spielen. Trotz möglicher Probleme für klassische Rechenoperationen stellt dies gleichzeitig die Möglichkeit dar, Quantenzustände auszunutzen [1]. Im Bereich der Verschlüsselung wäre beispielsweise ein Quantencomputer wesentlich effektiver [2]. Information wird in einem Quantencomputer analog zum herkömmlichen Prozessor binär dargestellt, wobei ein quantenmechanisches Zweizustandssystem, ein sogenanntes Qubit, dient. Hierfür werden zum Beispiel Ionen in Fallen [3], SQUIDs (engl. superconducting quantum interference device, supraleitende Quanteninterferenzeinheit) [4] oder Kernspins von Molekülen verwendet [5].

Das größte Problem bei der Realisierung eines Quantencomputers ist die Dekohärenzzeit, d. h. die Zeit, in der ein Zustand stabil bleibt. Wechselwirkungen mit der Umgebung können die Lebenszeit eines Zustandes reduzieren, weshalb das Qubit extrem gut isoliert sein muss. Aber auch Rechnungen selbst können Fehler verursachen, die zu einer Abnahme der Kohärenz führen [1]. Topologisch geschützte Quasiteilchen, die seit der Entdeckung topologischer Isolatoren (TIs) vor etwa einem Jahrzehnt [6] stark in den Fokus der Wissenschaft gerückt sind, könnten diese Problematik überwinden. Topologische Supraleiter, in denen Majorana-Fermionen existieren, stellen hierbei einen vielversprechenden Ansatz dar. Majorana-Fermionen sind gleichzeitig ihr Antiteilchen und genügen einer nicht-abelschen Statistik, sodass Vertauschungsoperationen nicht kommutieren [7]. Durch die nichtlokale Erzeugung von Qubits mittels gebundener Majorana-Nullmoden wären diese immun gegen lokale Ursachen für Dekohärenz [8].

Entsprechend ist die Untersuchung von Materialsystemen, in denen solche Quasiteilchen vorkommen, von hohem Interesse. In diesem Zusammenhang werden in dieser Arbeit potentielle Kandidaten für topologische Supraleitung analysiert. Dazu gliedert sich die Ausarbeitung in folgende fünf Teile. In Kap. 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messtechniken, die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie vorgestellt. Das anschließende Kap. 3 widmet sich den Materialklassen, wobei erst die Supraleitung eingeführt wird. Daraufhin wird der topologische Isolator präsentiert, ehe auf topologische Supraleitung eingegangen wird. Der experimentelle Aufbau unserer Messanlage wird in Kap. 4 aufgezeigt. Dabei wird zusätzlich die Energieauflösung erläutert, die für die Auswertung der gewonnenen Messdaten entscheidend ist.

Die Messergebnisse werden in Kap. 5 vorgestellt, wobei zuerst die Leistungsfähigkeit unserer Messapparatur anhand des Ni-basierten Schwere-Fermionen-Supraleiters  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  geprüft wird. Dies ist essentiell, um die später erfolgten Experimente auf potentiellen topologischen Supraleitern interpretieren zu können. Hierzu wird die Koexistenz eines topologischen Oberflächenzustandes und Supraleitung an der Oberfläche von Tl-interkaliertem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und Nb-interkaliertem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  untersucht. Des Weiteren werden der Reinigungsprozess sowie die elektronischen Eigenschaften von Nb(110) analysiert. Diese Probe kann zukünftig als supraleitendes Substrat zum Wachstum von topologischen Supraleitern dienen. Im letzten Kap. 6 werden die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Experimente gegeben.

## 2 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der hier verwendeten Messmethoden der Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscope, STM) erläutert. Da in diesem Rahmen nur ein kurzer Überblick erfolgen kann, wird hier auf die einschlägige Fachliteratur [9, 10] verwiesen. Nach einer Einführung des für STM-Messungen zugrunde liegenden quantenmechanischen Tunneleffekts wird die Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie aufgezeigt. Anschließend wird die insbesondere für diese Arbeit wichtige Rastertunnelspektroskopie (engl. scanning tunneling spectroscopy, STS) erklärt.

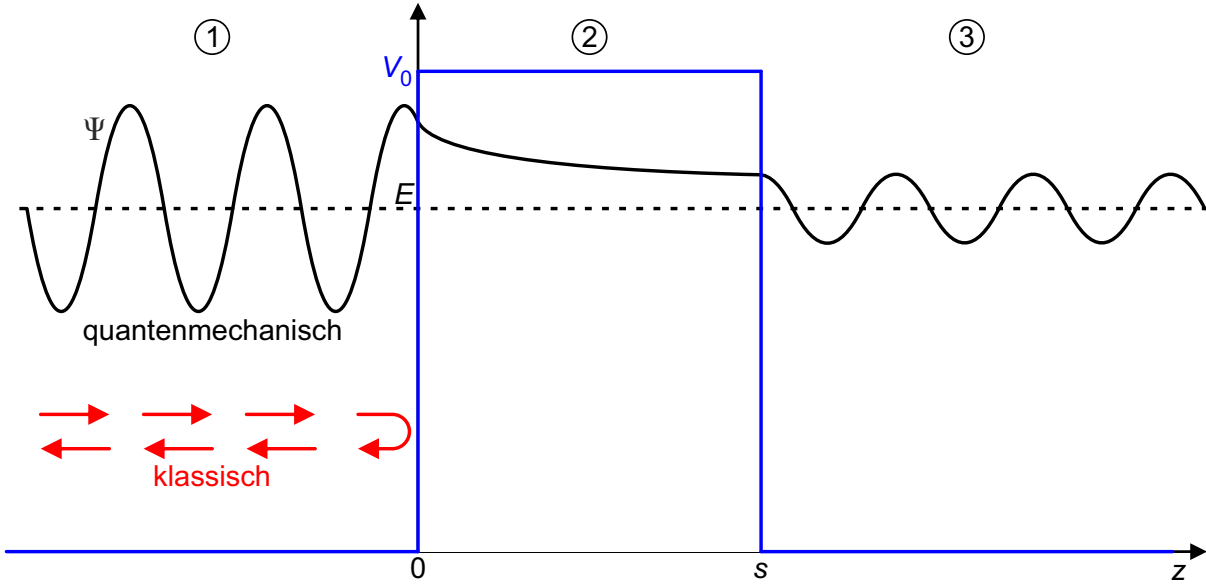
### 2.1 Der quantenmechanische Tunneleffekt

Trifft ein Teilchen der Masse  $m$  auf eine Potentialbarriere, deren Barrierenhöhe  $V_0$  größer als die kinetische Energie  $E$  des Teilchens ist, kann es klassisch betrachtet dieses Potential nicht überwinden. Stattdessen wird es von der Potentialbarriere reflektiert. Wird dieses Problem jedoch quantenmechanisch untersucht, kann das Teilchen aufgrund des Wellen-Teilchen-Dualismus das Potential mit einer nicht verschwindenden Wahrscheinlichkeit durchqueren. Dieses Szenario ist in Abb. 2.1 für den klassischen Fall in rot und den quantenmechanischen in schwarz dargestellt. Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für das aufgezeigte Potential liefert einen zum Tunnelstrom proportionalen Transmissionskoeffizienten

$$T \propto \exp(-2\kappa s) \quad (2.1)$$

mit der Abklingrate  $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ , dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar$  und der Potentialbreite  $s$ . Wird die Potentialbreite als Abstand der Spitze eines Rastertunnelmikroskops zur Probe angesehen, ist leicht zu erkennen, dass dieser exponentielle Zusammenhang hauptverantwortlich für die sehr hohe Sensitivität des Rastertunnelmikroskops auf Höhenänderungen ist.

Dieses Modell ist zwar für das Grundverständnis des Tunneleffekts geeignet, versagt allerdings bei der Erklärung von tatsächlichen Ergebnissen wie der lateralen Auflösung eines STM-Experiments. Daher entwickelten J. Tersoff und D. R. Hamann auf Grundlage der Tunneltheorie



**Abbildung 2.1** Trifft ein Teilchen mit der Wellenfunktion  $\Psi$  auf eine Potentialbarriere, dessen Barrierrhöhe  $V_0$  größer als die Energie  $E$  des Teilchens ist, kann das Teilchen quantenmechanisch (schwarz) mit einer nicht verschwindenden Wahrscheinlichkeit das Potential durchqueren. Dabei nimmt innerhalb der Barriere die Amplitude der Wellenfunktion exponentiell ab. Klassisch (rot) wird das Teilchen an der Potentialbarriere reflektiert.

von J. Bardeen [11] einen erweiterten Ansatz, bei dem auf einer Seite des Potentials die Geometrie der Spitze berücksichtigt wird [12]. Demnach ergibt sich aus dem Bardeen-Formalismus für den Tunnelstrom in erster Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \left\{ \underbrace{f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)]}_{\text{Spitze} \rightarrow \text{Probe}} - \underbrace{f(E_\nu + eU)[1 - f(E_\mu)]}_{\text{Probe} \rightarrow \text{Spitze}} \right\} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu). \quad (2.2)$$

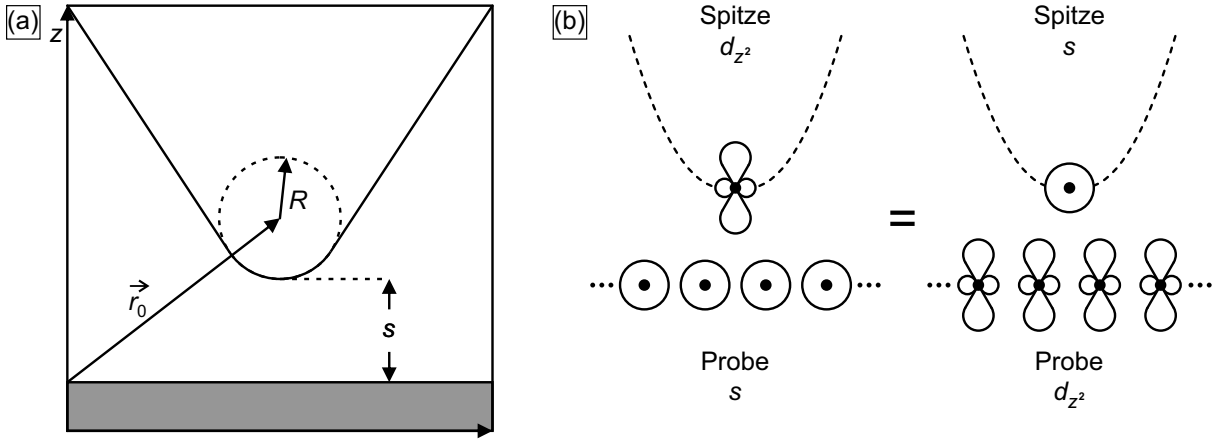
Hierbei sind

$$f(E) = \frac{1}{\exp(E/k_B T) + 1} \quad (2.3)$$

die Fermifunktion mit der Boltzmannkonstante  $k_B$  und  $U$  die angelegte Spannung zwischen Probe und Spitze. Der Ausdruck über der ersten (zweiten) Klammer beschreibt das Tunneln eines Elektrons aus einem besetzten Zustandes der Spitze (Probe) in einen unbesetzten Zustand der Probe (Spitze). Das Tunnelmatrixelement zwischen Spitzenzuständen  $\Psi_\mu$  und Probenzuständen  $\Psi_\nu$  folgt zu [11]

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{dS} (\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^*), \quad (2.4)$$

wobei über eine willkürliche, die beiden Elektroden trennende Fläche  $S$  innerhalb der Vakuum-



**Abbildung 2.2** (a) Kugelsymmetrische Näherung des Spitzenendes nach J. Tersoff und D. R. Hamann [13]. (b) Erweiterung nach J. C. Chen [16]. Eine Vertauschung der  $s$ -artigen Orbitale der Spitze mit den  $d_{z^2}$ -Orbitalen der Probe führt zum gleichen Tunnelvorgang wie zuvor.

barriere zu integrieren ist. Da die am Tunnelprozess beteiligten Spitzenzustände nur schwierig zu bestimmen sind, wird das Ende der Spitze im Rahmen dieses Modells als kugelsymmetrisch angenommen (vgl. Abb. 2.2). Außerdem werden nur  $s$ -Wellenfunktionen für die Spitzenzustände zugelassen, d. h. von 0 verschiedene Bahndrehimpulsquantenzahlen ( $l \neq 0$ ) werden nicht berücksichtigt. Im Grenzfall niedriger Temperaturen und kleiner Spannungen ergibt sich mit der Fermienergie  $E_F$  als Energie des höchsten besetzten Zustandes eines Metalls:

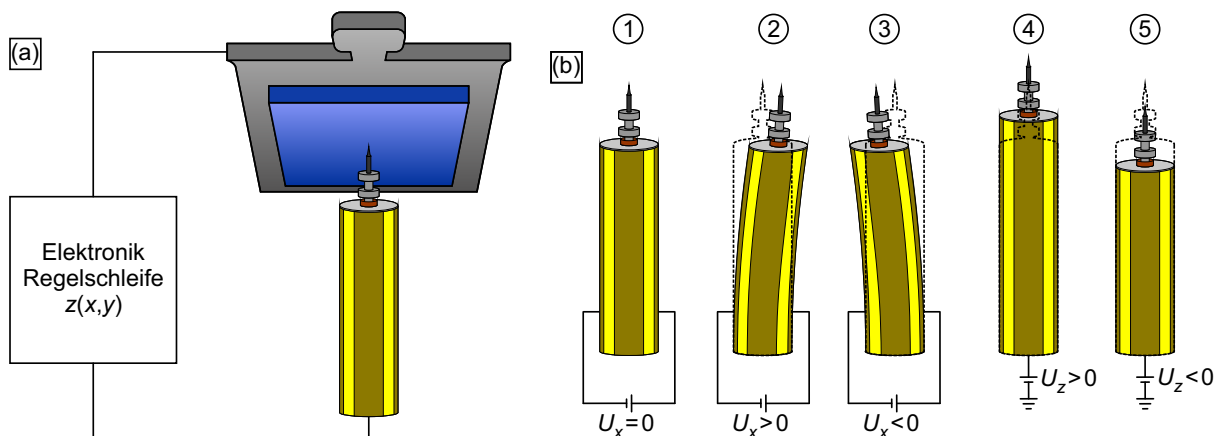
$$I \propto U \rho_S(E_F) \exp(2\kappa R) \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) = U \rho_S(E_F) \exp(2\kappa R) \rho_P(E_F, \vec{r}_0). \quad (2.5)$$

$\rho_{S,P}(E)$  bezeichnet die Zustandsdichte der Spitze bzw. Probe,  $\kappa = \sqrt{2m\Phi}/\hbar$  mit der Austrittsarbeit  $\Phi$  und  $\vec{r}_0$  ist die Position des Mittelpunktes der Kugel am Ende der Spitze mit Radius  $R$ , wie in Abb. 2.2(a) dargestellt. Da die Wellenfunktion der Probenzustände im Vakuum exponentiell in  $z$ -Richtung abklingt  $\{\Psi_{\nu}(\vec{r}_0) \propto \exp[-\kappa(R+s)]\}$ , ergibt sich der aus Gl. 2.1 bekannte Zusammenhang. Daraus kann ein Auflösungsvermögen von etwa  $5 \text{ \AA}$  abgeleitet werden [13]. Allerdings kann dieses Modell nicht erklären, wie experimentell durchaus realisierte atomare Auflösungen von Metalloberflächen mit Gitterkonstanten  $< 3 \text{ \AA}$  möglich sind (vgl. Ref. [14, 15]).

Daher sollten realistischere Ansätze für typische Spitzenmaterialien wie Wolfram herangezogen werden. Diese besitzen fast ausschließlich  $d$ -Orbitale in der Nähe der Fermienergie, wobei insbesondere stark lokalisierte  $d_{z^2}$ -Zustände am Tunnelprozess teilnehmen. Chen konnte durch eine Erweiterung des Tersoff-Hamann-Modells schließlich das Auflösungsvermögen erklären [16]. Mit Hilfe des Gegenseitigkeitsprinzips vertauschte er die  $s$ -Orbitale der Spitze mit  $d_{z^2}$ -Orbitalen der Probe, was dem gleichen Tunnelvorgang wie zuvor entspricht [vgl. Abb. 2.2(b)]. Diese stark lokalisierten Spitzenzustände können deutlich höhere Korugationen und damit atomare Auflösungen auf metallischen Proben konsistent erklären.

## 2.2 Rastertunnelmikroskopie

Die erste experimentelle Realisierung eines Rastertunnelmikroskops gelang 1981 G. Binnig, H. Rohrer und deren Technikern [17], wofür 1986 der Nobelpreis in Physik vergeben wurde [18]. In einem STM wird ein spitz zulaufender Metalldraht in unmittelbare Nähe der Oberfläche einer elektrisch leitenden Probe gebracht, wobei der Abstand hier typischerweise einige  $\text{\AA}$  beträgt. Liegt eine Spannung  $U$  zwischen Probe und Spitze an, fließt aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts (vgl. Kap. 2.1) ein Nettotunnelstrom  $I$  zwischen den beiden Elektroden. Die Spitze sitzt hierbei auf einem röhrenförmigen Piezokristall, mit dem diese hochpräzise über die Probenoberfläche gefahren wird, sodass zeilenweise ein Abbild der Topografie erstellt wird. Die Funktionsweise eines STM ist in Abb. 2.3 dargestellt, wobei in (a) ein schematischer Aufbau gezeigt ist. Abbildung 2.3(b) illustriert die Funktionsweise des Röhrenpiezokristalls. Auf der Außenseite sind vier Goldkontakte entlang der gesamten Länge der Röhre aufgebracht. An diese wird jeweils gegenüberliegend eine Hochspannung  $U_x/U_y$  angelegt, genauer gesagt liegen  $+U_{x/y}/2$  bezüglich Erdpotential am einen Kontakt und  $-U_{x/y}/2$  am gegenüberliegenden Kontakt. An der Innenseite der Röhre ist ein weiterer Kontakt vorhanden, an dem  $U_z$  liegt. Durch den piezoelektrischen Effekt verändert sich die Länge des Kristalls näherungsweise proportional zum Spannungsunterschied zwischen Außenelektroden und Innenkontakt. Folglich verzerrt sich der Piezokristall, sodass sich die Spitze je nach Polung der Spannung  $U_x$  in positive ② oder negative ③  $x$ -Richtung bewegt. Eine Änderung der Spannung  $U_z$  beeinflusst die Gesamtlänge des Piezokristalls, was zur Regelung der Höhe  $z$  genutzt wird (siehe ④ und ⑤).



**Abbildung 2.3** (a) Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops. Die Spitze wird mittels Röhrenpiezo über die Probe bewegt. Dabei wird im Konstanter-Strom-Modus bei vorgegebener Spannung zwischen Probe und Spitze die Höhe  $z$  bei konstant gehaltenem Tunnelstrom in Abhängigkeit der lateralen Position  $(x, y)$  aufgezeichnet. (b) Funktionsweise eines Röhrenpiezokristalls in Ausgangsposition (①). Das Anlegen einer Spannung zwischen gegenüberliegenden Außenkontakten bzw. Innenkontakt und Erde führt zu einer lateralen Bewegung (② und ③) bzw. Längenänderung des Kristalls (④ und ⑤), sodass die Spitze in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann.



In einem STM-Experiment werden zwei Messmodi unterschieden, die nachfolgend erklärt werden. Im Laboralltag wird jedoch nahezu ausnahmslos der Konstanter-Strom-Modus verwendet. Die in dieser Arbeit präsentierten Topografien wurden auch immer mit dieser Variante aufgezeichnet.

**Konstanter-Strom-Modus:** Bei eingestellter Spannung  $U$  wird die Spitzenhöhe  $z$  beim Ab-rastern mittels Regelschleife so angepasst, dass ein konstanter Tunnelstrom fließt. Dadurch kann ein Abbild der Oberflächentopografie  $z(x, y)$  der Probe erzeugt werden. Da der Tunnelstrom jedoch proportional zur Zustandsdichte der Probe ist, entsteht streng genommen ein Bild konstanter Zustandsdichte. Dieser Modus ist gut geeignet, um unbekannte Proben mit größeren Höhenunterschieden zu messen, weil durch die Regelschleife stets die Spitze auf Höhenänderungen reagieren kann. Allerdings ist dadurch die Geschwindigkeit der Messung begrenzt.

**Konstante-Höhe-Modus:** Hierbei wird die Regelschleife ausgesetzt und bei konstanter Höhe  $z$  der Tunnelstrom in Abhängigkeit der lateralen Position  $I(x, y)$  aufgezeichnet. Durch den Wegfall des Nachregelns kann so wesentlich schneller abgerastert werden. Dieser Modus ist jedoch nur für sehr flache Proben geeignet, da der Spitze-Proben-Abstand während der Messung sehr gering ist und dadurch bei größeren Höhenänderungen ein Zusammenstoßen der Probe mit der Spitze vorkommen kann.

## 2.3 Rastertunnelspektroskopie

Die Rastertunnelspektroskopie bietet die Möglichkeit, die Zustandsdichte einer Probe mit sehr hoher räumlicher Auflösung zu untersuchen. Ein guter Überblick über diese Messmethode ist beispielsweise in der Dissertation von M. Ternes zu finden [19]. Bei endlicher Temperatur ergibt sich für den Tunnelstrom folgende Proportionalität [9, 19]:

$$I \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_P(E) \rho_S(E - eU_T) [f_S(E - eU_T) - f_P(E)] dE. \quad (2.6)$$

Differenzieren nach der Spannung ergibt an der Stelle  $U_T$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U_T} &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} dE [-\rho_P(E) \rho_S'(E - eU_T) f_S(E - eU_T) \\ &\quad - \rho_P(E) \rho_S(E - eU_T) (f_S'(E - eU_T) \\ &\quad + \rho_P(E) \rho_S'(E - eU_T) f_P(E)] \end{aligned} \quad (2.7)$$

mit

$$\rho'_S(E) = \frac{d\rho_S(E)}{dE} \quad (2.8)$$

und der Ableitung der Fermifunktion (Gl. 2.3)

$$f'(E) = \frac{df(E)}{dE} = -\frac{\exp(E/k_B T)}{k_B T [1 + \exp(E/k_B T)]^2}. \quad (2.9)$$

Bei Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze [ $\rho'_S(\epsilon) = 0$ ] ist somit die erste Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung proportional zur Zustandsdichte der Probe, verbreitert durch die endliche Temperatur während der Messung:

$$\left. \frac{dI}{dU} \right|_{U_T} \propto \rho_S \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_P(E) f'_S(E - eU_T) dE. \quad (2.10)$$

Wird die Tunnelspitze über der gewünschten Probenposition platziert, kann bei offener Regelschleife ein spannungsabhängiger Stromverlauf aufgezeichnet und dieser numerisch differenziert werden. Jedoch wird zur Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in der Regel ein Lock-In-Verstärker zur Messung des  $dI/dU$ -Signals verwendet [20].

### Lock-In-Verstärker

Zur Erzeugung eines Lock-In-Signals wird zunächst eine sinusförmige Spannung

$$U_m = U_{\text{mod}} \sin(\omega t) = \sqrt{2} U_{\text{mod}}^{\text{rms}} \sin(\omega t) \quad (2.11)$$

zur eigentlichen Tunnelspannung  $U$  addiert. Hierbei wird der quadratisch gemittelte Wert der Amplitude  $U_{\text{mod}}^{\text{rms}}$  eingestellt, der später bei Messungen angegeben ist. Betrachten wir zuerst die Taylor-Entwicklung des Tunnelstroms aus Gl. 2.6 bei konstanter Spitzenzustandsdichte  $\rho_S$  und  $T = 0$ :

$$I \propto \int_0^{eU+eU_m} \rho_P(E) dE = \underbrace{\int_0^{eU} \rho_P(E) dE}_{\propto I(U)} + \underbrace{\rho_P(eU) eU_{\text{mod}} \sin(\omega t)}_{\propto I'(U)} + \mathcal{O}[U_{\text{mod}}^2 \sin^2(\omega t)]. \quad (2.12)$$

Anschließend wird das durch einen Vorverstärker verstärkte Tunnelstromsignal mit dem Referenzsignal des Lock-In-Verstärkers multipliziert, wobei eine Phasendifferenz zwischen den beiden Signalen korrigiert werden muss. Besitzen  $U_{\text{mod}}$  und Referenzsignal die exakt gleiche Frequenz, kann mittels Tiefpass das zum  $dI/dU$ -Signal proportionale Lock-In-Signal herausgefiltert werden.

Die Verwendung einer Modulationsspannung bewirkt jedoch neben der Temperaturverbreiterung (Gl. 2.10) eine zusätzliche Energieverbreiterung. Dabei kann die Modulation als Faltung des ursprünglichen  $dI/dU$ -Signals mit einer Verbreiterungsfunktion der Form [19]

$$F_{\text{mod}}(U_{\text{mod}}, E) = \begin{cases} \frac{2}{\pi U_{\text{mod}}^2} \sqrt{eU_{\text{mod}}^2 - E^2} & \text{für } |E| \leq eU_{\text{mod}} \\ 0 & \text{für } |E| > eU_{\text{mod}} \end{cases} \quad (2.13)$$

angesehen werden.

Ein Lock-In-Verstärker kann neben der Rastertunnelspektroskopie auch zum Erstellen von  $dI/dU$ -Karten genutzt werden. Dazu wird simultan zur Topografie das  $dI/dU$ -Signal aufgenommen. Das Ergebnis liefert eine Karte der lokalen Zustandsdichte  $dI/dU(x, y)$  bei der für die Aufnahme eingestellten Energie  $eU$ . Mit dieser Technik kann beispielsweise die Dispersion eines Oberflächenzustandes sichtbar gemacht werden, bei dem die Interferenz von Quasiteilchen ausgenutzt wird [21–23].

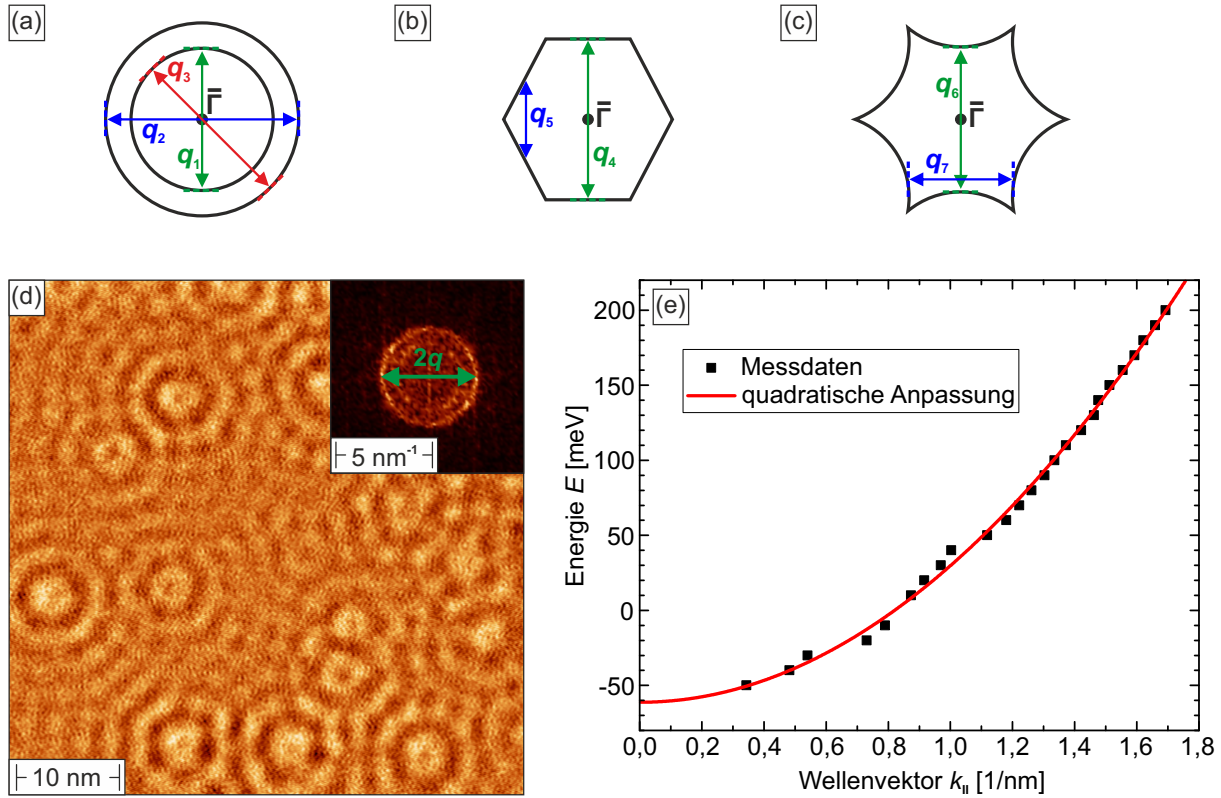
### Quasiteilcheninterferenz

In einem zweidimensionalen Elektronengas [beispielsweise der Oberflächenzustand auf Ag(111)] breiten sich Elektronen in Form von Blochwellen mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_i$  aus. Diese Wellen streuen elastisch an Punktdefekten oder Stufenkanten, sodass Interferenz zwischen der ursprünglichen Welle  $\vec{k}_i$  und der gestreuten Welle  $\vec{k}_f$  auftritt. Dabei resultiert ein Streuvektor:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i. \quad (2.14)$$

Aufgrund der Dispersion des Oberflächenzustandes ändern sich die Wellenvektoren  $\vec{k}_{i,f}(E)$  mit der Energie, wodurch auch  $\vec{q}(E)$  energieabhängig ist. Die Aufnahme der lokalen Zustandsdichte mittels  $dI/dU$ -Karte ermöglicht nun, diese Quasiteilcheninterferenz bei der Energie  $E = eU$  sichtbar zu machen.

Hierfür müssen jedoch zwei Bedingungen erfüllt sein. Zum einen müssen für die einlaufende und gestreute Welle der Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  sowie der Spin  $\vec{S}$  bzw. in stark Spin-Bahn-gekoppelten System der Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  erhalten sein [24]. Zum anderen muss die Intensität des Streuvektors  $\vec{q}$  groß genug sein, um detektiert zu werden. Dazu müssen Bereiche des Schnittes konstanter Energie (engl. constant energy cut, CEC), zwischen denen Streuung stattfindet, hinreichend parallel zueinander ausgerichtet sein (engl. nesting). Abbildungen 2.4(a)-(c) veranschaulichen dies anhand dreier hypothetischer CECs. In (a) sind zwei isotrope Zustände mit unterschiedlichen Radien dargestellt. Die drei potentiellen Streuvektoren verbinden hier Bereiche, die näherungsweise parallel zueinander ausgerichtet sind (siehe gestrichelte Linien). Bei  $\vec{q}_1$  und  $\vec{q}_2$  handelt es sich hierbei um Intraband-, bei  $\vec{q}_3$  um Interband-Streuung. Abbildung 2.4(b)



**Abbildung 2.4** (a)-(c) Hypothetische Schnitte konstanter Energie für zwei isotrope Zustände (a), einen hexagonalen (b) und einen sternförmigen (c) Zustand. Darin sind jeweils potentielle Streuvektoren  $\vec{q}_i$  und gestrichelt näherungsweise parallel zueinander ausgerichtete Bereiche der CECs eingezeichnet. (d)  $dI/dU$ -Karte auf Ag(111) bei einer Spannung  $U = 90$  mV. Kreisförmige Variationen der Zustandsdichte zeugen von Streuung an Punktdefekten. Im Einsatzbild ist die Fourier-Transformation zu sehen. Der Durchmesser des äußeren Kreises entspricht dem Streuvektor  $\vec{q}$ . Stabilisierungsparameter:  $U = 90$  mV,  $I_{\text{set}} = 450$  pA,  $U_{\text{mod}} = 3$  mV. (e) Auftragung des Wellenvektors  $k_{\parallel}$  für diverse Energien  $E = eU$ . Die quadratische Anpassung zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

zeigt einen hexagonalen Zustand, wobei der Streuvektor  $\vec{q}_4$  wiederum ausreichend parallel zueinander angeordnete Bereiche des CECs verbindet. Für  $\vec{q}_5$  ist dies hingegen nicht der Fall, weshalb dessen Intensität stark unterdrückt ist. In dem in Abb. 2.4(c) zu sehenden, sternförmigen CEC existieren zwei Streuvektoren, für die die Nesting-Bedingung erfüllt sind.

Nachfolgend wird das Verfahren der Quasiteilcheninterferenz anhand des Oberflächenzustandes von Ag(111) vorgestellt. Abbildung 2.4(d) zeigt eine Karte der differentiellen Leitfähigkeit auf Ag(111) bei einer Spannung  $U = 90$  mV. Darauf sind kreisförmige Variationen der Zustandsdichte zu erkennen, die durch Streuung der Blochwellen an Punktdefekten verursacht sind. Mittels Fourier-Transformation kann die Länge des Streuvektors aus dem im Realraum aufgenommenen Bild gewonnen werden, was im Einsatzbild dargestellt ist. Hierbei sind zwei Kreise zu beobachten, wobei der äußere auf den Oberflächenzustand zurückzuführen ist und der innere durch Vielteilchen-Wechselwirkungen entsteht (vgl. [25]). Der Durchmesser des äußeren Kreises entspricht hierbei dem doppelten Streuvektor  $\vec{q}$ , der in grün eingezeichnet ist.

Wird die Quasiteilcheninterferenz für verschiedene Spannungen aufgenommen, kann die Dispersion des Oberflächenzustandes sichtbar gemacht werden. In Abb. 2.4(e) ist der aus dem Streuvektor bestimmte Wellenvektor parallel zur Oberfläche von Ag(111)  $k_{\parallel} = |\vec{q}|/2$  für diverse Energien  $E = eU$  aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der Messung im Realraum nicht die Position im reziproken Raum, sondern nur die Differenz zwischen einlaufender und gestreuter Welle bestimmt werden kann [vgl. Streuvektor  $\vec{q}_3$  in Abb. 2.4(a)]. In diesem Fall verläuft die Dispersion des Oberflächenzustandes jedoch symmetrisch um den  $\Gamma$ -Punkt, d. h. wie ein einzelner Zustand aus Abb. 2.4(a) (vgl. Ref. [26]). Eine Anpassung der Messdaten mit der quadratischen Funktion

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \quad (2.15)$$

liefert eine gute Übereinstimmung. Aus den Fitparametern ergibt sich ein Minimum des elektronartigen Oberflächenzustandes  $E_0 = (61 \pm 2)$  meV und eine effektive Masse  $m^* = (0,42 \pm 0,02)m_e$  mit der Elektronenmasse  $m_e$ . Diese Werte stimmen gut mit in der Literatur berichteten Messgrößen überein [22, 26].



## 3 Physikalische Grundlagen der verwendeten Probenmaterialien

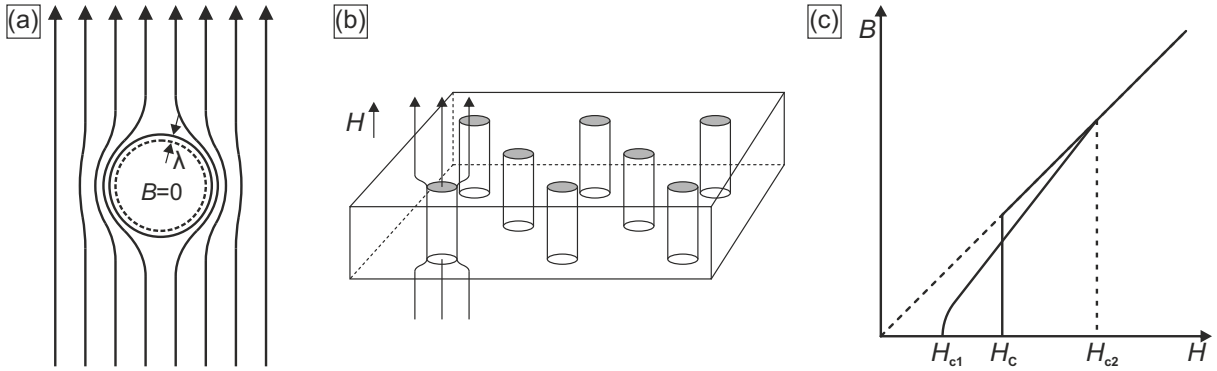
In diesem Kapitel werden für die Interpretation der später folgenden Messungen die notwendigen physikalischen Grundlagen der verwendeten Probenmaterialien behandelt. Da hauptsächlich supraleitende Materialien, topologische Isolatoren oder supraleitende topologische Isolatoren untersucht wurden, wird zunächst die Supraleitung erläutert. Anschließend folgt eine Einführung in die Thematik des topologischen Isolatoren, bevor im letzten Abschnitt die topologische Supraleitung vorgestellt wird.

### 3.1 Supraleitung

Für ein erstes Verständnis wird dieser Effekt zu Beginn phänomenologisch betrachtet, wobei typische supraleitende Eigenschaften und erste theoretische Erklärungsansätze aufgezeigt werden. Daran anschließend wird die BCS-Theorie eingeführt, die auch quantitative Resultate im Einklang mit Experimenten liefert.

#### 3.1.1 Phänomenologische Betrachtung

Nach der erstmaligen Verflüssigung des Gases Helium konnte der niederländische Physiker H. K. Onnes 1911 einen verschwindend geringen Widerstand einiger Metalle unterhalb einer materialspezifischen kritischen Temperatur  $T_C$  feststellen [27–29]. 1933 entdeckten W. Meissner und R. Ochsenfeld den nach ihnen benannten Meissner-Ochsenfeld-Effekt, dass zur Charakterisierung eines Supraleiters der verschwindende Widerstand nicht ausreichend ist, sondern zusätzlich perfekter Diamagnetismus vorherrscht [30]. Dies bedeutet, dass ein Magnetfeld beim Abkühlen eines supraleitenden Materials unter die kritische Temperatur aus diesem verdrängt wird, was durch einen rein perfekten Ladungstransport nicht erklärt werden kann. Dieser Effekt bewirkt jedoch auch, dass die supraleitende Phase durch ein kritisches Feld  $H_C$  zerstört wird [29]. Die supraleitende Phase verringert die freie Energie eines Materials gegenüber des normalleitenden Zustandes. Die Verdrängung des Magnetfeldes bewirkt jedoch einen Energiebetrag, der dieser Energieabsenkung entgegen steht.



**Abbildung 3.1** (a) Schematische Darstellung der Verdrängung des Magnetfeldes aus einem Typ I-Supraleiter. Das Magnetfeld klingt exponentiell mit der Eindringtiefe  $\lambda$  ab. (b) Schematische Darstellung der Shubnikov-Phase eines Typ II-Supraleiters, Flussröhren verlaufen durch den Supraleiter. (c) Vergleich des eindringenden magnetischen Flusses für die beiden verschiedenen Arten von Supraleitern. (a)+(c) in Anlehnung an [29], (b) in Anlehnung an [32].

Eine Beschreibung dieser Phänomene gelang den Brüdern F. und H. London, die folgende zwei Gleichungen für das mikroskopische elektrische bzw. magnetische Feld annahmen [31]:

$$\partial_t \vec{j} = \frac{ne^2}{m} \vec{E} \quad (3.1)$$

$$\text{rot} \vec{j} = -\frac{ne^2}{m} \vec{B}. \quad (3.2)$$

Hierbei ist  $n$  die Teilchenzahldichte der supraleitenden Elektronen,  $e$  die Elementarladung und  $m$  die Masse der Ladungsträger. Die erste Gleichung (3.1) besagt, dass im Gegensatz zum Ohmschen Gesetz ein elektrisches Feld supraleitende Elektronen permanent beschleunigt, was perfekter Leitfähigkeit entspricht. Nach Gl. 3.2 erzeugt ein Magnetfeld Ringströme im Supraleiter, die dem Magnetfeld entgegenwirken, was den Meissner-Ochsenfeld-Effekt repräsentiert. Kombinieren wir die Maxwell-Gleichung  $\mu_0 \vec{j} = \text{rot} \vec{B}$  mit Gl. 3.2, so ergibt sich

$$\text{rot}^2 \vec{B} = \frac{\vec{B}}{\lambda^2} \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{m}{\mu_0 ne^2}. \quad (3.3)$$

Dies bedeutet, dass ein Magnetfeld exponentiell innerhalb eines Supraleiters abklingt, weshalb  $\lambda$  auch Londonsche Eindringtiefe genannt wird. Abbildung 3.1(a) zeigt eine schematische Darstellung der Verdrängung des Magnetfeldes aus dem Inneren eines Supraleiters, wobei lediglich am Rand das Feld eindringt.

Einen thermodynamischen Ansatz lieferte die Ginzburg-Landau-Theorie, in der die freie Energie durch einen ortsabhängigen Ordnungsparameter entwickelt wird [32]. Dessen Betragsquadrat entspricht der Dichte der supraleitenden Ladungen und verschwindet im normalleitenden Zustand. Aus dieser Theorie folgen zwei charakteristischen Längen. Die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge  $\xi_{GL}$  beschreibt, auf welcher Ausdehnung eine Änderung des Ordnungsparameters



stattfinden kann. Zudem lässt sich wiederum die Londonsche Eindringtiefe  $\lambda$  ableiten. Gilt nun  $\lambda > \xi_{GL}$ , besteht die Möglichkeit, dass eine Grenzschicht von Supraleiter und Normalleiter zu einem Energiegewinn führt [32]. Dies führt dazu, dass sich die Verdrängung des Magnetfeldes bei vielen Supraleitern anders als beim Meissner-Ochsenfeld-Effekt darstellt, weshalb zwischen zwei Arten von Supraleitern unterschieden wird.

### Unterscheidung zwischen Typ I- und Typ II-Supraleitern

Während der magnetische Fluss aus einem Typ I-Supraleiter (mit Ausnahme des Randes) bis zu einer kritischen Feldstärke  $H_C$  vollständig verdrängt wird, verläuft in Typ II-Supraleitern ab einem unteren kritischen Feld  $H_{C1}$  der magnetische Fluss in einzelnen Flussquanten (Vortizes) durch den Kristall. In diesen Vortizes bricht die Supraleitung zusammen, sodass sich individuelle Bereiche im normalleitenden Zustand befinden. Diese Mischphase (auch Shubnikov-Phase) ist schematisch in Abb. 3.1(b) dargestellt, wobei die Magnetfeldlinien nur exemplarisch für einen Vortex eingezeichnet sind. Hierbei wird meist ein hexagonales Gitter der Vortizes eingenommen, das nach A. A. Abrikosov benannt ist, der dieses Phänomen 1957 vorhersagte [33]. Bei Feldern  $H \leq H_{C1}$  verhält sich dieser Typ identisch zu erster Art und zeigt perfekten Diamagnetismus. Ebenso bricht die Supraleitung letztlich bei Überschreitung des oberen kritische Feldes  $H_{C2}$  zusammen. Die Abhängigkeiten für beide Arten von Supraleitern ist in Abb. 3.1(c) aufgezeigt. Da das magnetische Feld einen Supraleiter von Typ II nur teilweise durchdringt und somit nicht vollständig verdrängt wird, verringert sich die für das Verdrängen nötige Energie, sodass obere kritische Felder von über 100 T realisierbar sind [34]. Im Gegensatz dazu beträgt  $\mu_0 H_C$  für Typ I-Supraleiter typischerweise nicht mehr als 100 mT [35]. Dies ermöglicht die Verwendung von Typ II-Supraleitern als Spulenmaterial für starke Elektromagnete.

#### 3.1.2 BCS-Theorie

1957 lieferten Bardeen, Cooper und Schrieffer die nach ihnen benannte BCS-Theorie über den Paarungsmechanismus der Supraleitung [36]. Mit dieser Theorie konnten erstmals auch quantitative Ergebnisse erklärt werden, wie beispielsweise der Zusammenhang zwischen Energielücke und kritischer Temperatur. Darin wurde gezeigt, dass eine Paarbildung von Elektronen mit gegensätzlichem Impuls und Spin energetisch günstiger als ein Zustand einzelner Elektronen ist. Dieser Vorgang wird durch eine attraktive Elektron-Phonon-Wechselwirkung erzeugt, was nachfolgend modellhaft erläutert wird.

Nehmen wir ein Atomgitter an, in dem die positiv geladenen Atomrümpfe um ihre Ruhelage schwingen können. Anschließend werden zwei negativ geladene Elektronen in dieses Gitter platziert. Durch die Ladung eines Elektrons werden die umliegenden Atomrümpfe etwas angezogen,

sodass sich dort gegenüber der homogenen Verteilung der Atomrümpfe eine positive Ladung anhäuft. Diese wiederum spürt das zweite Elektron, wodurch es zu einer anziehenden Wechselwirkung der beiden Elektronen kommt. Für die Bildung dieses Paares bestehen nun zwei Möglichkeiten: Einerseits könnten beide Elektronen den gleichen Impuls besitzen, sodass der Gesamtimpuls der Summe der Einzelimpulse entspräche. Andererseits könnten entgegengesetzte Impulse vorliegen, was zu einem verschwindenden Gesamtimpuls führte. Letztere Kombination wird als Cooper-Paar bezeichnet und führt zu einer Verringerung der Gesamtenergie [32, 37].

Zur Entwicklung des supraleitenden Grundzustandes betrachten wir vorerst den Fall ungepaarter freier Elektronen bei  $T = 0$ , die alle Zustände innerhalb einer Fermikugel besetzen. Durch die oben besprochene attraktive Wechselwirkung senken wir die Energie der Elektronen in einem Energieintervall  $\pm \hbar\omega_D$  um die Fermienergie  $E_F$  um den Betrag  $-V$  ab.  $\omega_D$  entspricht hier der Debye-Frequenz des austauschenden Phonons. Für schwerere Isotope einer Atomsorte mit Masse  $M$  verringert sich diese Frequenz ( $\omega_D \propto M^{-0,5}$ ), sodass sich die kritische Temperatur mit steigender Masse des jeweiligen Isotops verkleinert. Dies wird als Isotopeneffekt bezeichnet und wurde beispielsweise für Quecksilber beobachtet [38]. Da in Tunnelexperimenten die Fermienergie bei Spannung  $U=0$  liegt, setzen wir im Folgenden ohne Beschränkung der Allgemeinheit  $E_F = 0$ . An der Oberfläche der Fermikugel entsteht nun ein Zustand, der gleichzeitig von den Cooper-Paaren mit der Wahrscheinlichkeit  $|u_k|^2$  unbesetzt und mit der Wahrscheinlichkeit  $|v_k|^2$  besetzt ist, wobei  $|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$  erfüllt sein muss. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung und die Minimierung der Energie liefern

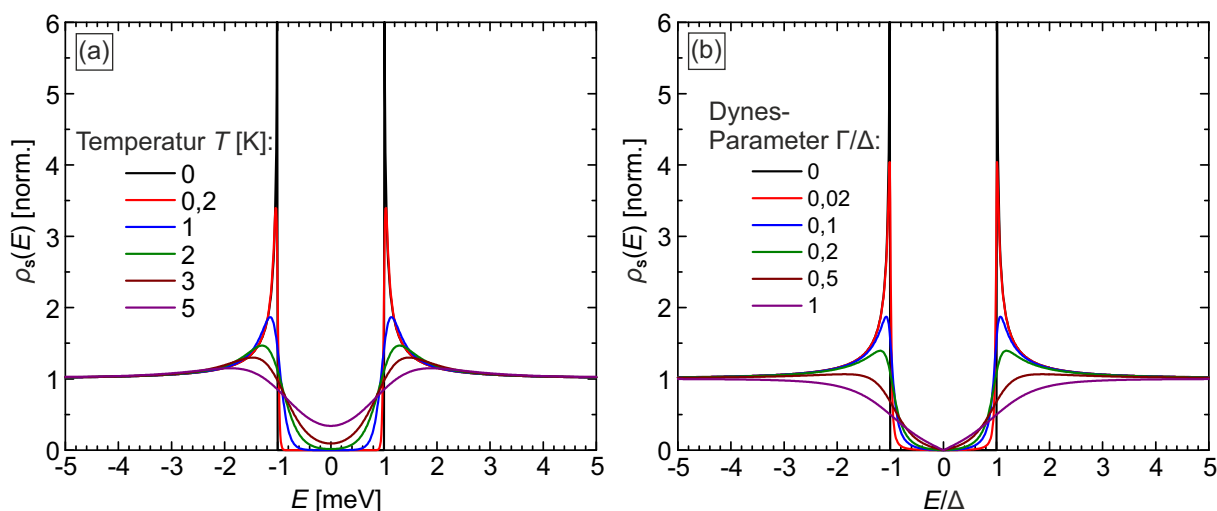
$$|v_k|^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\epsilon_k}{\sqrt{|\Delta|^2 + \epsilon_k^2}} \right], \quad (3.4)$$

wobei  $\epsilon_k$  die Energie der einzelnen Elektronen ohne Wechselwirkung und  $\Delta = -V \sum_k u_k v_k$  entspricht. Letzteres beschreibt das Energieintervall um  $E_F$ , in dem die Besetzungswahrscheinlichkeit stark von 0 oder 1 abweicht [32].

Daraus lässt sich die Kondensationsenergie durch die Paarbildung zu  $-0,5\rho(0)\Delta^2$  ableiten, sodass eine hohe Zustandsdichte am Fermienergie  $\rho(0)$  und eine hohe Paar-Wechselwirkung  $V$  zur Ausbildung von Supraleitung von Vorteil ist. Darüber hinaus kann die Zustandsdichte der supraleitenden Quasiteilchen unter Annahme einer konstanten Zustandsdichte der nicht gepaarten Elektronen in der Nähe der Fermienergie [ $\rho_n(E) \approx \rho_n(0)$ ] zu [32]

$$\rho_s(E) = \begin{cases} \rho_n(0) \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & \text{für } |E| \geq \Delta \\ 0 & \text{für } |E| < \Delta \end{cases} \quad (3.5)$$

genähert werden.  $2\Delta$  ist folglich die Breite der sich am Fermienergie öffnenden Energielücke, deren



**Abbildung 3.2** Einfluss der Temperatur  $T$  (a) und des Dynes-Parameters  $\Gamma$  (b) auf die supraleitende Energielücke. Mit steigendem  $T$  bzw.  $\Gamma$  schwächt sich die Energielücke ab, wobei sich die Intensität der seitlichen Maxima verringert und die Anzahl an Zuständen innerhalb der Energielücke ansteigt.

Betrag benötigt wird, um ein Cooper-Paar aufzubrechen. Abbildung 3.2(a) zeigt in schwarz die auf  $\rho_n(0)$  normierte Zustandsdichte bei  $T = 0$ . Innerhalb der symmetrisch um die Fermienergie  $E_F = 0$  sitzenden Energielücke sind keine Zustände vorhanden. Bei  $\pm\Delta = 1$  meV (willkürlicher Wert) sind zwei Maxima mit unendlicher Intensität zu erkennen, die zu größeren Energiebeträgen hyperbelartig abnehmen.

Realistische Experimente finden bei endlichen Messtemperaturen statt, sodass Cooper-Paare durch thermische Anregung aufgebrochen werden. Die Wahrscheinlichkeit für einen derartig angeregten Zustand ist durch die Fermi-Verteilung gegeben, wodurch  $\rho_s(E)$  mit dieser gefaltet werden muss (vgl. Gl. 2.9). In Abb. 3.2(a) sind zum Vergleich einige Kurven bei unterschiedlicher Temperatur eingezeichnet. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die Intensität der Maxima, die durch die Verbreiterung leicht zu größeren Energiewerten wandern. Zudem werden innerhalb der Energielücke mehr und mehr Zustände besetzt, sodass bei  $T = 5$  K und einer Energielückenbreite  $2\Delta = 2$  meV die Zustandsdichte an der Fermienergie nur noch auf etwa 34% von  $\rho_n(0)$  abfällt.

Darüber hinaus besitzen Cooper-Paare eine endliche Lebensdauer, was eine zusätzliche Verbreiterung der Zustandsdichte bewirkt. Dies wird durch die Addition eines Imaginärteils zur Energie in der Form  $E \rightarrow E - i\Gamma$  bewerkstelligt [39], womit schließlich

$$\rho_s(E, \Gamma) = \begin{cases} \rho_n(0) \frac{|E - i\Gamma|}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - \Delta^2}} & \text{für } |E| \geq \Delta \\ 0 & \text{für } |E| < \Delta \end{cases} \quad (3.6)$$

folgt. Abbildung 3.2(b) zeigt den Einfluss dieses Dynes-Parameters  $\Gamma$  auf die Form der Zustandsdichte. Ähnlich zur Temperaturverbreiterung nimmt mit steigendem  $\Gamma$  die Intensität der Maxima

ab und deren Position wandert leicht zu größeren Energiebeträgen. Des Weiteren werden Zustände innerhalb der Energielücke bevölkert. Im Gegensatz zur Temperaturverbreiterung verbleibt jedoch eine verschwindende Zustandsdichte an der Fermienergie, sodass sich ein V-förmiger Kurvenverlauf ergibt. Zudem sind für Werte des Dynes-Parameter  $\Gamma$  nahe der Energielückenbreite (violett) keine seitlichen Maxima mehr festzustellen.

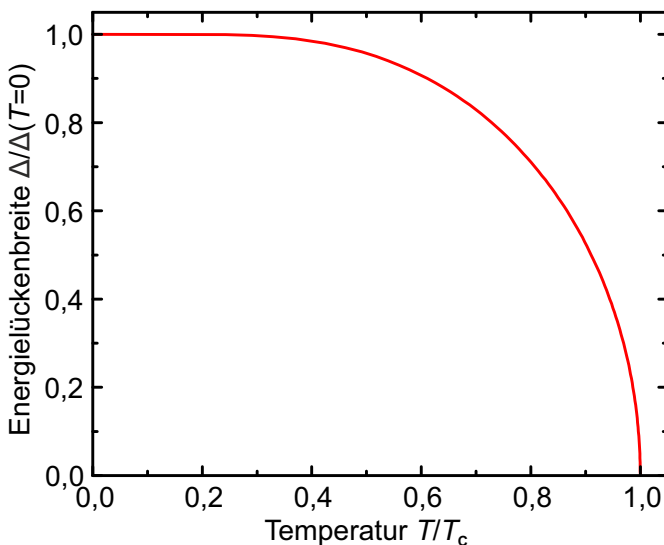
Da durch die thermische Anregung von Cooper-Paaren deren Anzahl reduziert wird, verkleinert sich auch die Bindungsenergie. Dementsprechend verringert eine endliche Temperatur zusätzlich die Energielückenbreite  $\Delta$ , bis diese bei der kritischen Temperatur  $T_C$  verschwindet. Hierbei ergibt sich das Verhältnis

$$\frac{\Delta(T=0)}{k_B T_C} = 1,764, \quad (3.7)$$

das für Typ I-Supraleiter sehr gut erfüllt ist [29]. Die Temperaturabhängigkeit der supraleitenden Energielücke kann aus dem impliziten Zusammenhang [29, 36]

$$\frac{1}{\rho_n(0)V} = \int_0^{k_B T_D} \frac{\tanh \left[ \frac{1}{2k_B T_C} \sqrt{\xi^2 + \Delta(0)^2} \right]}{\sqrt{\xi^2 + \Delta(0)^2}} d\xi, \quad (3.8)$$

und unter Annahme eines schwach gekoppelten Supraleiters ( $T_C \ll T_D$ ) numerisch berechnet werden.  $T_D = \hbar\omega_D/k_B$  ist hierbei die Debye-Temperatur des supraleitenden Materials. Abbildung 3.3 zeigt die aus Gl. 3.8 resultierende Temperaturabhängigkeit der Energielücke. Hierbei wurde die Temperatur  $T$  in Einheiten der kritischen Temperatur  $T_C$  und die Energielückenbreite  $\Delta$  in Einheiten der Lücke bei  $T = 0$  aufgetragen. Weiterhin wurden die Werte  $T_C = 1$  K und  $T_D = 100$  K gewählt, die in der typischen Größenordnung reeller Supraleiter liegen [35]. Am Kurvenverlauf ist zu erkennen, dass die Energielücke für niedrige Temperaturen nahezu konstant



**Abbildung 3.3** Energielückenbreite  $\Delta/\Delta(T = 0)$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T/T_C$  für  $T_C = 1$  K und  $T_D = 100$  K. Die Energielücke bleibt für niedrige Temperaturen zunächst nahezu konstant, bis sie kurz unterhalb  $T_C$  schnell bis auf 0 absinkt.

bleibt und nur sehr langsam kleiner wird. Für  $T$  kurz unterhalb  $T_C$  fällt  $\Delta$  letztlich schnell ab, bis die Energielücke direkt an der kritischen Temperatur verschwindet. Dieser Zusammenhang wurde für viele elementare Supraleiter experimentell verifiziert [40].

### Unkonventionelle Supraleitung

In der BCS-Theorie wird die Bildung der Cooper-Paare durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklärt. Allerdings existieren auch Supraleiter, in denen der Paarungsmechanismus mithilfe anderer attraktiver Wechselwirkungen bewerkstelligt wird, wobei bis zum heutigen Zeitpunkt noch kein genaues Verständnis dieser Paar-Bildung entwickelt werden konnte [41]. Hierbei wird von unkonventioneller Supraleitung gesprochen.

Das erste Material, in dem unkonventionelles Verhalten beobachtet wurde, ist  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [42], das zu den Schwere-Fermionen-Supraleitern zählt. Eine andere Gruppe sind die Kuprate, für die in den späteren 1980er Jahren erstmals Sprungtemperaturen oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff (77 K) entdeckt wurden [43, 44]. Neben weiteren Materialklassen wurde auch in eisen- [45] und nickelhaltigen [46] Verbindungen unkonventionelle Supraleitung gefunden. In Kap. 3.3 wird außerdem auf topologische Supraleitung eingegangen. Für eine detaillierte Diskussion über unkonventionelle Supraleiter eignet sich beispielsweise der Übersichtsartikel von G. R. Stewart [41].

Bei der konventionellen Supraleitung sind hauptsächlich  $s$ -artige Wellenfunktionen beteiligt, d. h. die Energielücke ist isotrop im reziproken Raum. In unkonventionellen Supraleitern spielen jedoch meist Orbitale mit endlichem Bahndrehimpuls ( $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Orbitale) eine wichtige Rolle, deren räumliche Anisotropie entsprechend auch in der Energielücke berücksichtigt werden muss. Dies führt dazu, dass  $\Delta$  in manchen Raumrichtungen des Kristalls maximal wird und in anderen verschwindet, wobei auch Mischzustände aus verschiedenartigen Wellenfunktionen auftreten können [32].

## 3.2 Topologischer Isolator

Ein topologischer Isolator zeigt in seinem Inneren eine verschwindende elektrische Leitfähigkeit, während er auf der Oberfläche idealerweise widerstandsfrei leitet. Entsprechend der Bandtheorie befindet sich die Fermienergie innerhalb der Volumenbandlücke. Zwischen Valenz- und Leitungsband wird ein Oberflächenzustand aufgespannt, der eine feste Spin-Impuls-Beziehung aufweist. Theoretische Vorhersagen [47, 48] führten 2007 zur ersten zweidimensionalen (2D) Realisierung dieses Zustandes in  $\text{HgTe}/(\text{Hg,Cd})\text{Te}$ -Quantentrögen [6].

Zum Verständnis des Zustandekommens eines topologischen Isolators wird nachfolgend kurz der zugrunde liegende Quanten-Spin-Hall-Effekt erklärt. Ausführliche Erläuterungen können in

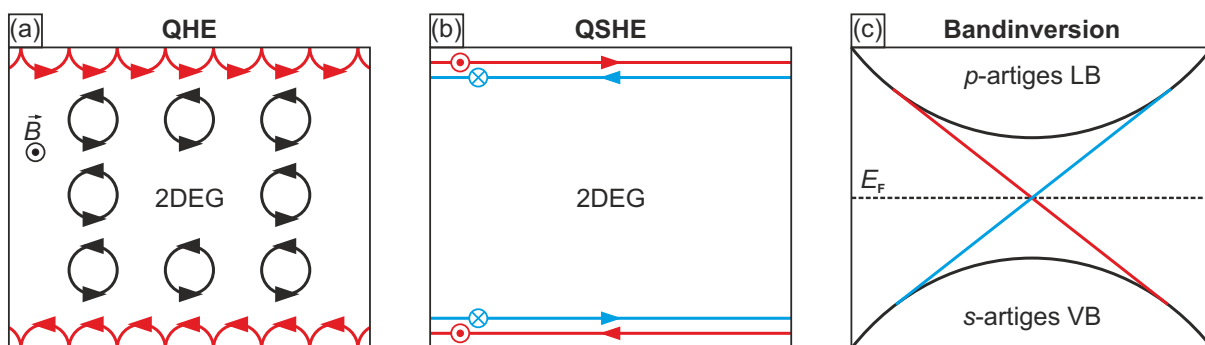
mehreren Übersichtsartikeln [49–51] oder in Fachbüchern [52, 53] nachgeschlagen werden. Daraufhin wird der Übergang zum dreidimensionalen (3D) topologischen Isolator aufgezeigt, dem eine Vorstellung der für diese Arbeit entscheidenden Materialgruppe der Bismutchalkogenide folgt. Schließlich wird auf die Quantisierung des topologischen Oberflächenzustandes in starken Magnetfeldern eingegangen, was die Vermessung der Dispersion mittels Rastertunnelspektroskopie relativ einfach gestaltet.

#### 3.2.1 Quanten-Spin-Hall-Effekt

Wird senkrecht zu einem zweidimensionalen Elektronengas (2DEG) ein starkes Magnetfeld angelegt, so bewegen sich die Elektronen entlang Zyklotronkreisbahnen. Aufgrund dieser Lokalisierung wird das Innere des 2DEG isolierend, während am Rand der Probe die Kreisbahnen nicht geschlossen werden und Randkanäle mit quantisierter Leitfähigkeit entstehen [siehe Abb. 3.4(a)]. Dadurch ergibt sich ein quantisierter Hall-Widerstand, der Vielfache der von Klitzing-Konstante  $h/e^2$  einnimmt, wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $e$  die Elementarladung darstellen. Vorgegeben durch die Magnetfeldrichtung fließen die Elektronen im Randkanal am oberen Ende des Elektronengases in die eine Richtung und am unteren Ende in die andere Richtung. Durch die vorgegebene Ausbreitungsrichtung wird Streuung der Elektronen an Störstellen unterdrückt, sodass dieser Quanten-Hall-Effekt (QHE) auch in verunreinigten Proben zu beobachten ist [51].

Besitzt ein 2DEG eine starke Spin-Bahn-Kopplung, so wird der Spinfreiheitsgrad an den Impuls eines Elektrons gekoppelt. Dies führt nun dazu, dass auch ohne Magnetfeld Randkanäle entstehen können, bei denen die Ausbreitungsrichtung mit der Spinorientierung verknüpft sind. Dies ist als Quanten-Spin-Hall-Effekt (QSHE) bekannt [Abb. 3.4(b)] und kann als Superposition zweier QHE für jeden Spin angesehen werden. Dadurch können die Ladungsträger zwar in beide Richtungen am gleichen Rand der Probe fließen, jedoch ist weiterhin Rückstreuung verboten, da dafür die Spinausrichtung gewechselt werden müsste. Dementsprechend sind die Randkanäle robuste Zustände, solange die Zeitumkehrsymmetrie nicht gebrochen wird [51].

Eine starke Spin-Bahn-Kopplung tritt insbesondere bei schweren Elementen auf. Dies kann zu einer Bandinversion, d. h. zu einer energetischen Vertauschung von Valenz- und Leitungsband führen. In einem klassischen Halbleiter wird das Leitungsband (LB) aus Elektronen in  $s$ -Orbitalen und das Valenzband (VB) aus Elektronen in  $p$ -Orbitalen gebildet und in einem invertierten System entsprechend in umgekehrter Reihenfolge. An der Grenzfläche zwischen einem invertierten und einem nichtinvertierten System entstehen robuste helikale Randkanäle. Abbildung 3.4(c) zeigt einen invertierten Halbleiter, bei dem helikale Randkanäle innerhalb der Bandlücke sitzen, welche zu einer quantisierten Leitfähigkeit führen [54].



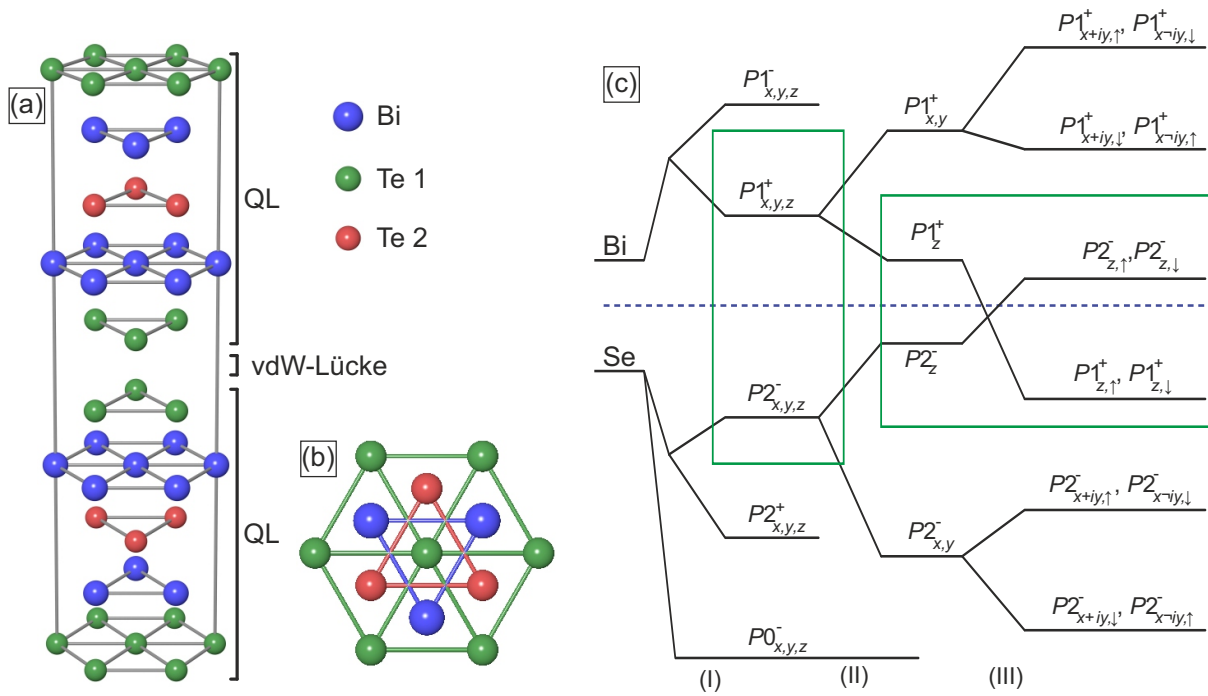
**Abbildung 3.4** Vergleich von Quanten-Hall-Effekt (QHE) in (a) und Quanten-Spin-Hall-Effekt (QSHE) in (b). Während beim QHE durch ein starkes Magnetfeld in einem zweidimensionalen Elektronengas Randkanalleitung entsteht, wird dies beim QSHE durch starke Spin-Bahn-Kopplung verursacht. Bewegungs- und Spinorientierung der Randkanäle sind miteinander verknüpft. (c) Die starke Spin-Bahn-Kopplung führt zur Vertauschung von Valenz (VB)- und Leitungsband (LB) in einem Halbleiter, wodurch zwei helikale Randkanäle in der Bandlücke entstehen. In Anlehnung an [54].

Da für beide Effekte das Volumen isolierend ist und der Rand bzw. die Oberfläche in 3D (vgl. anschließenden Abschnitt) robuste Zustände aufweist, werden diese als topologisch nichttrivial eingeteilt. Hierfür werden topologische Invarianten eingeführt. Im Fall des QHE spiegelt die Chern-Nummer die quantisierte Leitfähigkeit in Einheiten von  $e^2/h$  wider. Die Topologie für den QSHE wird hingegen durch die  $\mathbb{Z}_2$ -Gruppe klassifiziert, die die Werte 0 und 1 enthält. Diese Invariante beträgt 0 für eine gerade und 1 für eine ungerade Anzahl an Randzuständen, wobei sich zwei Zustände paarweise vernichten können, sodass ein System nur mit einer ungeraden Anzahl topologisch geschützt ist [51].

### 3.2.2 Übergang zu drei Dimensionen, Bismutchalkogenide

Bisher wurde der QSHE nur in Heterostrukturen an der Grenzfläche zwischen zwei Halbleiterschichten bei Temperaturen weniger mK realisiert. Daher gestaltet sich die direkte Messung der topologischen Eigenschaften als äußerst komplex. Durch theoretische Betrachtung konnte allerdings die  $\mathbb{Z}_2$ -Invariante auf drei Dimensionen erweitert werden, wobei nun vier Invarianten ( $\nu_0; \nu_1 \nu_2 \nu_3$ ) für die Definition der topologischen Eigenschaften nötig sind. Nimmt erstere den Wert  $\nu_0 = 1$  an, so kommt es zu einem starken topologischen Isolator mit einer ungeraden Anzahl an topologischen Oberflächenzuständen, die durch Zeitumkehrsymmetrie geschützt sind. Dies bedeutet, dass die TSS durch nichtmagnetische Störungen nicht zerstört werden können und somit die Volumenbandlücke überbrücken [52].

Die erste experimentelle Realisierung eines 3D TI gelang mit der Legierung  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , was mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (engl. angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) verifiziert wurde [55]. Hierbei wurden linear dispergierende Oberflächenzustände gefunden, die als Erweiterung der Randkanäle aus 2D [siehe Abb. 3.4(c)] auf Dirac-Kegel in 3D angesehen werden können. Aufgrund der relativ kleinen Volumenbandlücke und der komplizier-



**Abbildung 3.5** (a) Kristallstruktur von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, die aus abwechselnden Lagen von Te und Bi besteht. Jeweils fünf Atomlagen (3 Te + 2 Bi) bilden eine Quintupellage (QL), die voneinander durch eine Van-der-Waals-Lücke getrennt sind, sodass eine einfache Spaltung des Kristalls zwischen zwei QL möglich ist. (b) Draufsicht auf die Kristallstruktur von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Dabei ist in grün die oberste Te-Lage, in blau die zweite Atomlage aus Bi und in rot die dritte Atomlage wiederum aus Te zu sehen. (c) Energieschema von den Atomorbitalen von Bi und Se zu Leitungs- und Valenzband von Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> am  $\Gamma$ -Punkt unter Berücksichtigung der chemischen Bindung (I), des Kristallfeldes (II) und der Spin-Bahn-Kopplung (III). Adaptiert aus [56].

ten elektronischen Struktur an der Fermifläche wurde nach weiteren Materialien gesucht. Die sogenannte zweite Generation der 3D TIs, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, besitzt eine größere Bandlücke, die auch Anwendungen bei Raumtemperatur zulässt. Diese Materialgruppe ist die Basis für in dieser Arbeit analysierte Proben (vgl. Kap. 5.2) und wird im Folgenden näher vorgestellt.

In Abb. 3.5(a) ist die Kristallstruktur beispielhaft für die Verbindung Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> dargestellt (Ersetzen von Bi mit Sb oder Te mit Se ergibt die weiteren Verbindungen). Diese besteht aus Quintupellagen (QL) mit abwechselnden Atomlagen aus Te und Bi, wobei diese untereinander kovalent gebunden sind. Zwischen den einzelnen QL wirken hingegen lediglich Van-der-Waals-Kräfte, sodass die Bindungskräfte zwischen den QL relativ gering sind. Daher kann durch Spalten der Probe im Ultrahochvakuum (UHV) der Messapparatur sehr einfach eine reine Probenoberfläche für STM-/STS-Experimente geschaffen werden. Die individuellen Lagen weisen eine hexagonale Struktur auf und sind ähnlich zu einem kubisch-flächenzentrierten Kristall mit (111)-Orientierung gestapelt. Die in Abb. 3.5(b) dargestellte Draufsicht auf die Kristallstruktur verdeutlicht die Stapelreihenfolge nochmals. Dabei ist in grün die erste Atomlage aus Te, in blau die zweite Lage aus Bi und in rot die dritte Lage erneut aus Te zu erkennen.



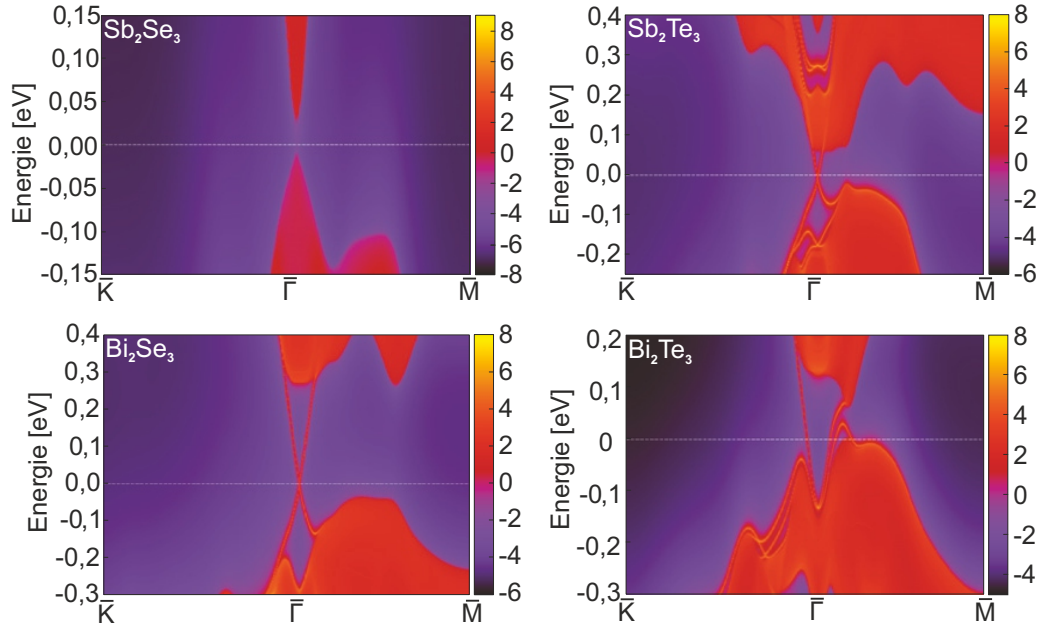
Die starke Spin-Bahn-Kopplung führt auch in dieser Materialgruppe zu einer Bandinversion. Hierzu betrachten wir das Energieschema der Atomorbitale von Bi und Se bis hin zur Entwicklung des Leitungs- und Valenzbandes in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  am  $\Gamma$ -Punkt nach Ref. [56], das in Abb. 3.5(c) zu sehen ist. (I) Als erstes wird die chemische Bindung innerhalb einer QL durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Parität (+,-) bewirkt die Rekombination der Orbitale eine Aufspaltung des  $p$ -Orbitals von Bi in zwei und des  $p$ -Orbitals von Se in drei Zustände. Die Hybridisierung der Orbitale senkt zudem die Se-Zustände energetisch ab und hebt die Bi-Zustände an. (II) Anschließend wird das Kristallfeld berücksichtigt. Aufgrund der Kristallsymmetrie wird hierbei die Energieentartung der entscheidenden Orbitalzustände (grüner Rahmen links) aufgehoben, weshalb  $p_{x,y}$  von  $p_z$  getrennt werden. (III) Schließlich verknüpft die Spin-Bahn-Kopplung Spin- und Bahndrehimpuls unter Erhaltung des Gesamtdrehimpulses. Dies führt zu einer Vergrößerung der Aufspaltung zwischen  $|P1_z^+, \uparrow\rangle$  und  $|P1_{x+iy}^+, \downarrow\rangle$  und ähnlicher Kombinationen. Dementsprechend wird  $|P1_z^+, \uparrow(\downarrow)\rangle$  abgesenkt und  $|P2_z^-, \uparrow(\downarrow)\rangle$  angehoben, was in einer Bandinversion des höchsten Se- bzw. des niedrigsten Bi-Zustandes (grüner Rahmen rechts) resultiert.

Die Bandstruktur für  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wurde von Zhang *et al.* [56] durch *ab initio* Rechnungen ermittelt. Die resultierende Energie-Impuls-Abhängigkeit ist in Abb. 3.6 dargestellt, wobei die einzelnen Materialien oben links angegeben sind. Für  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ist die Spin-Bahn-Kopplung nicht stark genug, um eine Bandinversion herzustellen, weshalb in diesem Fall kein topologischer Isolator entsteht. Die restlichen drei Verbindungen weisen jedoch eine Bandinversion auf. Innerhalb der Energielücke ergibt sich hierbei jeweils ein linear dispergierender Oberflächenzustand am  $\Gamma$ -Punkt. In  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ist der Dirac-Kegel besonders stark ausgeprägt und sitzt in einer etwa 300 meV großen Volumenbandlücke. Der Dirac-Punkt befindet sich hier und auch für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in der Bandlücke, während er bei  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  unterhalb der Valenzband-Oberkante liegt.

ARPES-Messungen verifizierten diese Berechnungen, wobei  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  einen nahezu idealen Dirac-Kegel zeigte. Im Gegensatz dazu weist  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  eine starke Verzerrung durch Spin-Bahn-Kopplung in der hexagonalen Kristallstruktur auf [49], was bereits anhand der Asymmetrie zwischen der  $\overline{\Gamma M}$ - und der  $\overline{\Gamma K}$ -Richtung in der berechneten Dispersion in Abb. 3.6 festzustellen ist. Dieses als Warping bezeichnete Phänomen wurde mittels  $k \cdot p$ -Theorie untersucht und kann durch Berücksichtigung höherer Ordnungen in der Spin-Bahn-Kopplung erklärt werden [57]. Ausgehend vom isotropen Fall  $H_0 = \hbar v_D(k_x \sigma_y - k_y \sigma_x)$  mit den Paulimatrizen  $\sigma_i$  und der Dirac-Geschwindigkeit  $v_D$  lässt sich der Hamiltonoperator bis zur dritten Ordnung formulieren:

$$H(\vec{k}) = E_0(k) + \hbar v_D(k)(k_x \sigma_y - k_y \sigma_x) + \frac{\lambda}{2}(k_+^3 + k_-^3)\sigma_z. \quad (3.9)$$

Der erste Term sorgt hierbei für eine Teilchen-Loch-Asymmetrie und die Dirac-Geschwindigkeit



**Abbildung 3.6** Berechnete Bandstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  auf der (111)-Oberfläche. Rote Flächen repräsentieren Volumenzustände. Am  $\Gamma$ -Punkt sind mit Ausnahme von  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  linear dispergierende Oberflächenzustände in der Volumenbandlücke zu erkennen. Adaptiert aus [56].

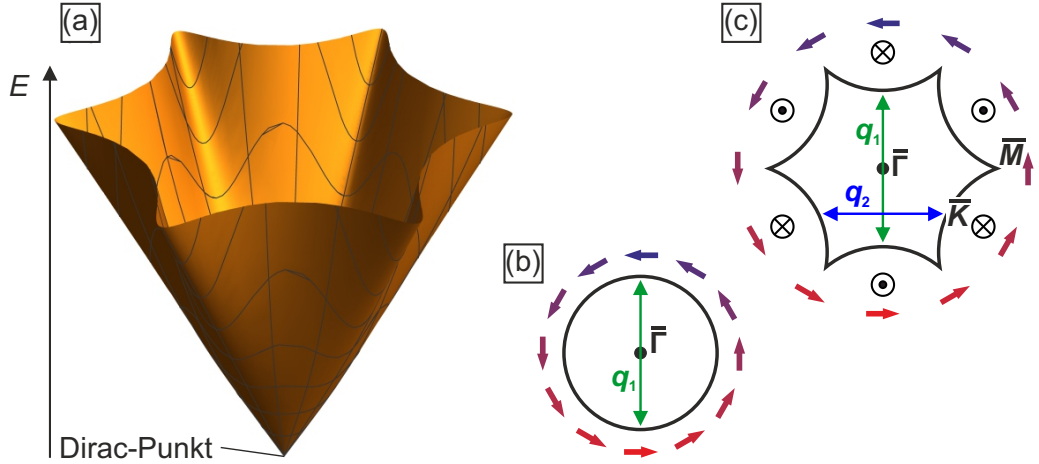
wird um einen Faktor  $v_D(k) = v_D(1 + \alpha k^2)$  korrigiert, wodurch der Dirac-Kegel nicht mehr vollständig linear dispergiert.  $\lambda$  spiegelt die Stärke der hexagonalen Verzerrung wider und  $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$ . Daraus resultiert die Dispersion des verzerrten Oberflächenzustandes zu

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_0(k) \pm \sqrt{\hbar^2 v_D^2(k) k^2 + \lambda^2 k^6 \cos^2(3\theta)} \quad (3.10)$$

mit dem Azimutwinkel  $\theta$  bezüglich der  $k_x$ -Richtung.

In Abb. 3.7(a) ist der obere Zweig des so verformten Dirac-Kegels dargestellt. In der Nähe des Dirac-Punktes ist die Äquipotentialfläche, d. h. der Schnitt konstanter Energie, kreisförmig (b) und die Spinpolarisation (blaurote Pfeile) liegt ausschließlich in der Ebene dieser Fläche. Mit zunehmendem  $k$ -Wert verzerrt sich die Kreisform jedoch zunächst in ein Hexagon und schließlich in eine Schneeflocke, die in (c) gezeigt ist. Durch die starke Spin-Bahn-Kopplung innerhalb der Kristallstruktur entsteht hier eine zusätzliche Spinpolarisation aus der Ebene der Äquipotentialfläche heraus, wobei benachbarte Segmente der Schneeflocke entgegengesetzte Spinorientierung aufweisen.

In Kap. 2.3 wurde erläutert, wie Streukanäle mittels Rastertunnelmikroskopie sichtbar gemacht werden können. Dieses Warping ermöglicht nun dieses Messverfahren auch auf topologischen Isolatoren durchzuführen. Bei einer Energie nahe des Dirac-Punktes existiert nur ein potentieller Streukanal  $\vec{q}_1$ . Wie aus Abb. 3.7(b) ersichtlich, müsste jedoch eine Streuung zwischen zwei orthogonalen Spinrichtungen erfolgen, weshalb diese Rückstreuung verboten ist, solange die Zeitumkehrsymmetrie durch ein magnetisches Moment nicht gebrochen wird. Ist jedoch eine



**Abbildung 3.7** (a) Oberer Zweig eines Dirac-Kegels, der durch Warping für große  $k$ -Werte eine hexagonale Verformung aufweist (siehe Gl. 3.10). (b) In der Nähe des Dirac-Punktes besitzt die Äquipotentialfläche weiterhin eine Kreisform. Die Spinpolarisation (blaurote Pfeile) liegt ausschließlich in der Ebene und es existiert nur ein potentieller Streuvektor  $\vec{q}_1$ . (c) Schematische Äquipotentialfläche weit entfernt vom Dirac-Punkt mit zusätzlicher Spinpolarisation aus der Ebene und einem weiteren Streuvektor  $\vec{q}_2$ . In Anlehnung an [58].

starke Verzerrung präsent, öffnet sich ein zweiter Streukanal  $\vec{q}_2$  zwischen parallelen Bereichen der Schneeflocke in  $\overline{\Gamma M}$ -Richtung. Durch die zusätzliche Spinkomponente aus der Ebene ist diese Streuung nicht mehr verboten und kann entsprechend durch Quasiteilcheninterferenz beobachtet werden.

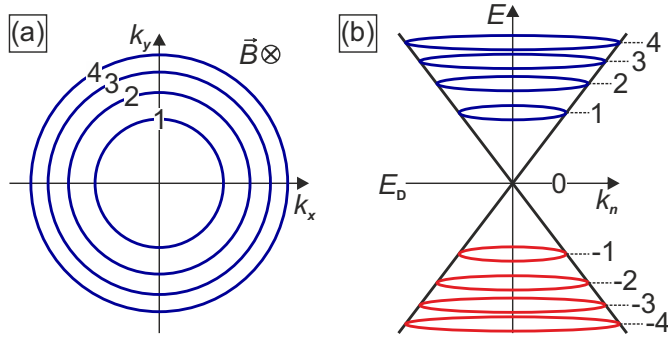
### 3.2.3 Landau-Quantisierung Dirac-artiger Zustände

Bewegt sich ein Elektron in einem homogenen Magnetfeld mit der Flussdichte  $B$ , so wird seine Bewegung in der Ebene senkrecht zur Magnetfeldrichtung ( $z$ -Richtung) auf quantisierte Kreisbahnen eingeschränkt. Die Energieeigenwerte des Ladungsträgers können analog zu einem quantenmechanischen harmonischen Oszillator angegeben werden [59, 60]:

$$E(n, k_z) = \hbar\omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \quad (3.11)$$

Dabei sind  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum,  $\omega_c = eB/m$  die Zyklotronfrequenz mit der Elementarladung  $e$  sowie der Masse  $m$  und  $n$  der Index der Landau-Niveaus. In die Richtung des Magnetfeldes liegt keine Quantisierung vor, sodass sich die Trajektorie des Elektrons als Spirale entlang eines sogenannten Landau-Zylinders beschreiben lässt. Abbildung 3.8(a) zeigt die möglichen Kreisbahnen des Teilchens in der  $x, y$ -Ebene für verschiedene Indizes mit Radien proportional zu  $\sqrt{n}$ .

In Abb. 3.8(b) sind die Schnitte der auf diesen Kreisen sitzenden Landau-Zylinder mit der linearen Dispersion eines Dirac-artigen Zustandes dargestellt. Hierbei wurden elektronartige ( $n \geq 0$ ) Landau-Niveaus in blau und lochartige ( $n \leq 0$ ) in rot markiert. Am Kreuzungspunkt des Dirac-



**Abbildung 3.8** (a) Mögliche Kreisbahnen für einen sich in einem homogenen Magnetfeld bewegendem Ladungsträger. Die Teilchenbahnen nehmen Kreise in der Ebene senkrecht zur Magnetfeldrichtung an, deren Radien proportional zu  $\sqrt{n}$  sind. (b) Schnitte der Landau-Zylinder mit der linearen Dispersion eines Dirac-artigen Zustandes. Elektronartige (blau) und lochartige (rot) Landau-Niveaus sind farblich unterschieden.

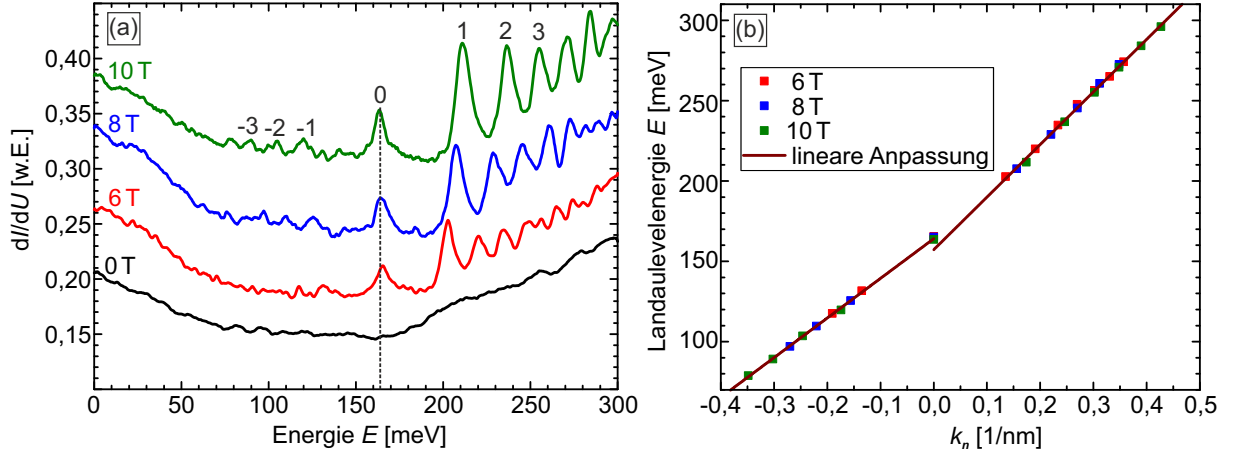
Kegels befindet sich das nullte Landau-Niveau an der Dirac-Energie  $E_D$ . Dies bedeutet, dass die Dirac-Fermionen in einem topologischen Isolator bei Anlegen eines starken Magnetfeldes keinen kontinuierlichen Kegel bevölkern, sondern lediglich in den möglichen Landau-Niveaus existieren. Die Energien der jeweiligen Landau-Niveaus eines Dirac-Zustandes lassen sich zu [61]

$$E_n = E_D + \text{sgn}(n) \hbar v_D \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{2e|n|B}{\hbar}}}_{=k_n} = E_D + \text{sgn}(n) \hbar v_D k_n \quad (3.12)$$

ableiten. Die probenspezifische Größe  $v_D$  repräsentiert wiederum die Dirac-Geschwindigkeit.

Mittels Rastertunnelspektroskopie kann die Formation von Landau-Niveaus in starken externen Magnetfeldern analysiert werden, weshalb dieses Messverfahren als Spektroskopie von Landau-Niveaus (engl. Landau level spectroscopy, LLS) bezeichnet wird. Ursprünglich wurde diese Methode für Halbleiteroberflächen mit parabolischer Dispersion und entsprechend konstanter Energieseparation zwischen den einzelnen Landau-Niveaus verwendet [62]. Graphen besitzt aufgrund seiner Honigwabenstruktur genauso wie topologische Isolatoren eine lineare Dispersion. 2009 konnten erstmals mit LLS quantisierte Oszillationen der Zustandsdichte auf diesem Material beobachtet werden [63]. Wenig später folgte schließlich mit Messungen auf  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  auch der Nachweis für 3D TIs [61, 64].

Dieses Verfahren soll nachfolgend beispielhaft anhand des 3D TI  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  vorgestellt werden. Abbildung 3.9(a) zeigt von uns aufgenommene Spektren einer im UHV gespaltenen Probe dieses Materials ohne Magnetfeld sowie bei drei unterschiedlichen externen Magnetfeldern  $\mu_0 H$ . Die Daten bei 0 T entsprechen dem zu erwartenden Verlauf eines Halbleiters, wobei die Änderung im Anstieg des  $dI/dU$ -Signals bei 70 meV dem Ansatz des Valenzbandes im Volumen repräsentiert [65]. Das Leitungsbandminimum kann über die Volumenbandlücke  $E_g = 210$  meV [66] auf  $E_{LB} \approx 280$  meV abgeschätzt werden. Die nicht verschwindende Intensität innerhalb der Bandlücke ist auf den topologischen Oberflächenzustand und auf eine endliche Leitfähigkeit durch unvermeidbare Defekte beim Wachstumsprozess des Kristalls zurückzuführen. Das Minimum bei etwa 160 meV entspricht der Dirac-Energie  $E_D$ .



**Abbildung 3.9** (a) Rastertunnelspektroskopie auf gespaltenem  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bei unterschiedlichen Magnetfeldern  $\mu_0 H$ . Mit steigendem Feld erhöht sich die Intensität der Landau-Niveaus und die energetische Separation zwischen ihnen. Für das Spektrum bei 10 T sind das nullte sowie jeweils die ersten drei Landau-Niveaus für positive und negative Indizes markiert. Stabilisierungsparameter:  $U = 300$  mV,  $I_{\text{set}} = 300$  pA,  $U_{\text{mod}} = 1$  mV. (b) Auftragung der aus (a) bestimmten Energien der Landau-Niveaus gegen  $k_n$  (vgl. Gl. 3.12). Für positive und negative Landau-Niveaus entsteht jeweils ein linearer Verlauf mit leicht abweichender Steigung.

Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes entstehen Oszillationen der Zustandsdichte, die mit steigendem  $H$  intensiver werden. Des Weiteren nimmt der energetische Abstand zwischen den Maxima zu. Diese Ergebnisse sprechen für die Formation von Landau-Niveaus, die für  $-3 \leq n \leq 3$  für die Daten bei 10 T indiziert sind. Das nullte Landau-Niveau sitzt an der Dirac-Energie  $E_D$  und schiebt folglich nicht bei Änderung der Feldstärke (siehe gestrichelte Linie). Darüber hinaus sind die Landau-Niveaus der positiven Seite in Übereinstimmung mit der Literatur [65, 67] deutlich stärker ausgeprägt.

Für eine quantitative Auswertung wurden die energetischen Positionen der Landau-Niveaus bestimmt. Dazu wurde zunächst der Untergrund der STS-Daten aus Abb. 3.9(a) subtrahiert und anschließend jedes Maximum mittels Gauß-Glocke angepasst (vgl. [68]). Die daraus folgenden Energien der Landau-Niveaus sind in Abb. 3.9(b) mit Farbmarkierung für das jeweilige Magnetfeld gegen den reziproken Wellenvektor  $k_n \propto \sqrt{|n|B}$  (vgl. Gl. 3.12) aufgetragen. Daran ist zu erkennen, dass jeweils ein linearer Verlauf für die elektronartige und die lochartige Seite mit leicht abweichender Steigung entsteht. Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur berichtet [65] sowie in einer unserer Studien diskutiert und auf eine defektinduzierte Unordnung zurückgeführt [69]. Aus den linearen Anpassungen ergeben sich Dirac-Geschwindigkeiten  $v_D(n \geq 0) = (5,0 \pm 0,1)$  m/s bzw.  $v_D(n \leq 0) = (3,7 \pm 0,1)$  m/s. Die Dirac-Energie aus Mittelung der Energie des nullten Landau-Niveaus beträgt  $E_D = (165 \pm 1)$  meV.

### 3.3 Topologische Supraleitung

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln Supraleitung und topologische Isolatoren eingeführt wurden, wird nun deren Kombination erläutert. Ähnlich zu TIs, die geschützte Randkanäle bzw. Oberflächenzustände an der Grenzfläche zu trivialen Materialien aufweisen, entstehen am Rand topologischer Supraleiter geschützte und gebundene Andreev-Zustände. Diese Quasiteilchen tragen weder Ladung noch Spin und sind daher ununterscheidbar zu ihren Antiteilchen [70]. Aus diesem Grund werden sie auch Majorana-Fermionen genannt, die nachfolgend als wichtigste Kennzeichen topologischer Supraleitung vorgestellt werden. Anschließend werden die Ausbildung in einer Dimensionen aufgezeigt und potentielle Realisierungen dieses Phänomens präsentiert. Zum Schluss folgt eine Erläuterung topologischer Supraleitung in zeitungkehrgeschützten Systemen.

#### 3.3.1 Das Majorana-Fermion

Die Dirac-Gleichung beschreibt die Bewegung relativistischer Elektronen und deren Antiteilchen (Positronen). 1937 fand Ettore Majorana heraus, dass diese Theorie auch für neutrale Teilchen anwendbar ist. Daraus folgt jedoch, dass dieses sogenannte Majorana-Fermion gleichzeitig sein Antiteilchen ist. Ein möglicher Kandidat hierfür wäre das Neutrino, was allerdings aufgrund der äußerst geringen Wechselwirkung experimentell noch nicht verifiziert werden konnte [71]. Auch die Supersymmetrie prognostiziert sogenannte Superpartner, die die Eigenschaften von Majorana-Fermionen besitzen und eine entscheidende Rolle in der dunklen Materie spielen könnten [7].

Neben diesen Hochenergieansätzen bietet in der Festkörperphysik topologische Supraleitung eine ideale Grundlage zur Ausbildung eines Majorana-Fermions. Da ein gewöhnliches Elektron in Festkörpern eine durch die Schrödinger-Gleichung beschriebene parabolische Dispersion aufweist, kann dieses nicht die Bedingung der Dirac-Gleichung erfüllen. Topologische Effekte können jedoch an Grenzflächen linear dispergierende Anregungen hervorrufen (vgl. Kap. 3.2). Die Supraleitung wiederum führt zur Paarung von Elektronen und Löchern, welche daraufhin ununterscheidbar werden. Damit ist auch die zweite Bedingung des Majorana-Fermions, dass Teilchen gleich Antiteilchen entspricht, erfüllt [71].

In  $s$ -Wellen-Supraleitern besteht das Cooper-Paar aus Elektronen mit entgegengesetztem Spin, dessen Vernichtungsoperator in zweiter Quantisierung  $d = uc_{\uparrow}^{\dagger} + vc_{\downarrow}$  lautet (Spin-Singlett). Dieser Ausdruck ist allerdings nicht identisch zum Erzeugungsoperator  $d^{\dagger} = v^*c_{\downarrow}^{\dagger} + u^*c_{\uparrow}$ , weshalb kein Majorana-Zustand ( $\gamma^{\dagger} = \gamma$ ) vorliegt [7]. In einer Spin-Triplett-Konfiguration mit paralleler Spinorientierung kann hingegen diese Bedingung erfüllt werden. Da in diesem Fall nur eine Richtung für den Spin existiert, wird diese Supraleitung auch als „spinlos“ bezeichnet.

Aufgrund des Pauli-Prinzips muss für spinlose Paarung eine ungerade Parität (antisymmetrische Ortswellenfunktion) vorliegen, d. h.  $p$ -Wellen-Supraleitung in einer Dimension (1D) bzw.  $(p_x + ip_y)$ -Supraleitung in 2D [7]. Prinzipiell hätte auch  $f$ -Wellen-Supraleitung eine ungerade Parität.

### 3.3.2 Der eindimensionale Fall

Betrachten wir eine 1D Kette mit  $p$ -Wellen-Paarungsmechanismus nach Kitaev [72], bei der alle Spins in die gleiche Richtung orientiert und benachbarte Elektronen gepaart sind. Jedes Elektron kann dabei in seinen Real- und Imaginärteil aufgespalten werden, die jeweils ein Majorana-Fermion darstellen [73]:

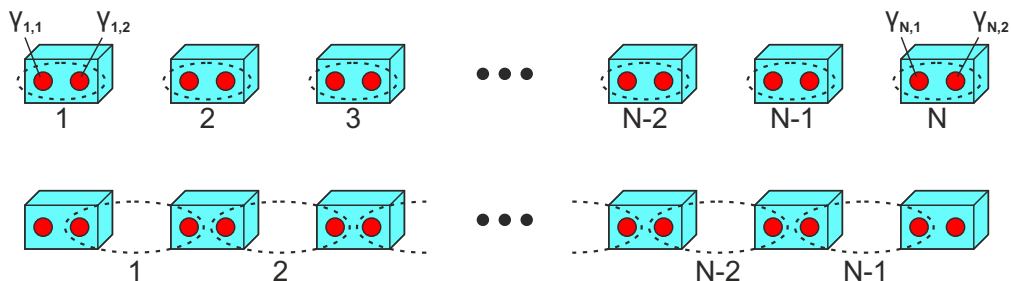
$$c_i = \frac{1}{2}(\gamma_{i,1} + i\gamma_{i,2}) \quad c_i^\dagger = \frac{1}{2}(\gamma_{i,1} - i\gamma_{i,2}) \quad (3.13)$$

mit Majorana-Operatoren  $\gamma_{i,1/2}$  auf Platz  $i$  der Kette. Abbildung 3.10 zeigt eine schematische Darstellung dieser Kette, wobei in der oberen Reihe die Aufspaltung jedes Elektrons in zwei Majorana-Fermionen zu sehen ist. Dominiert die Kopplung zwischen unterschiedlichen Kettenplätzen gegenüber derjenigen für die einzelnen Elektronen, können aus Gl. 3.13 neue Operatoren konstruiert werden, die benachbarte Plätze kombinieren [73]:

$$\tilde{c}_i = \frac{1}{2}(\gamma_{i+1,1} + i\gamma_{i,2}). \quad (3.14)$$

Dies ist in der unteren Reihe von Abb. 3.10 zu erkennen. Die beiden Majorana-Operatoren an den Enden der Kette können zu einem nicht lokalisierten, fermionischen Zustand zusammengefügt werden. Dessen Besetzung benötigt keine Energie, solange die Wellenfunktionen der Endzustände nicht überlappen, weshalb sie auch als Majorana-Nullmoden bezeichnet werden.

Eine Realisierung dieses Modells wurde für Randkanäle von 2D TIs vorgeschlagen, in denen durch den Proximityeffekt Supraleitung induziert wird [74]. Da die Randkanäle jeweils nur ei-



**Abbildung 3.10** Schematische Darstellung einer 1D Kette mit  $p$ -Wellen-Supraleitung nach Kitaev [72]. Oben: Der Operator jedes Fermions kann in zwei Majorana-Operatoren,  $\gamma_{i,1}$  und  $\gamma_{i,2}$ , aufgespalten werden. Unten: Kombination zweier Majorana-Operatoren benachbarter Plätze,  $\gamma_{i+1,1}$  und  $\gamma_{i,2}$ . Zwei ungepaarte Zustände bleiben an den Enden der Kette, die eine nicht lokalisierte Nullmode bilden. In Anlehnung an [73].

ne Spinrichtung aufweisen [vgl. Abb. 3.4(b)], stellen diese die beschriebene Kitaev-Kette dar. Zusätzlich müssen ferromagnetische Isolatoren herangezogen werden, um an zwei Stellen des Randkanals die Zeitumkehrinvarianz zu brechen und somit die Enden der Kette zu erzeugen, an denen sich die Majorana-Nullmoden formieren.

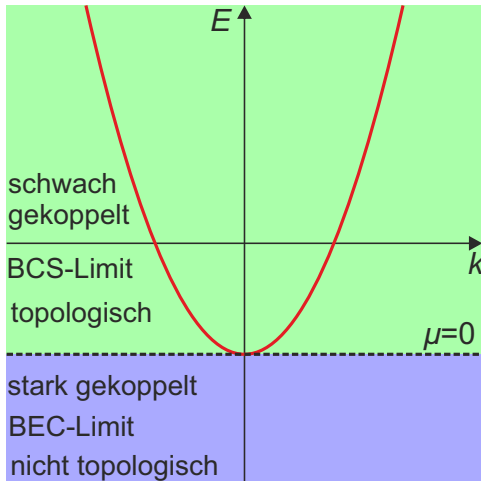
Ein vielversprechender Ansatz ist eine Kette aus magnetischen Atomen, die auf ein supraleitendes Substrat aufgebracht werden. Die magnetischen Momente dieser Atome verursachen gebundene Zustände innerhalb der supraleitenden Energielücke, die als Yu-Shiba-Rusinov-Zustände bekannt sind. Wird nun der Abstand der Atome so klein gewählt, dass die Wellenfunktionen der gebundenen Zustände signifikant überlappen, können sich die magnetischen Momente in einer in der Ebene liegenden Spinspirale anordnen [74, 75]. Berechnungen dieses Systems zeigten, dass bei Wahl geeigneter Parameter Majorana-Nullmoden an den Enden dieser magnetischen Kette auftreten [75]. Weitere Möglichkeiten werden beispielsweise in Ref. [74] diskutiert.

### 3.3.3 Topologische Supraleitung in zeitumkehrgeschützten Systemen

Im Falle höherer Dimensionen konzentrieren wir uns auf das Gebiet zeitumkehrgeschützter Systeme mit starker Spin-Bahn-Kopplung, welche in den letzten Jahren im Fokus der Forschung standen. Für den interessierten Leser eignen sich Ref. [7, 53], um eine allgemeinere Betrachtung und weitere potentielle Realisierungen zu finden. Beispielsweise wurde  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  als möglicher Kandidat für chirale  $(p_x + ip_y)$ -Supraleitung ausführlich analysiert, jedoch herrscht bisher keine Einigkeit darüber, ob dieses Material tatsächlich einen topologischen Supraleiter darstellt [70]. Zuvor sahen wir, dass gerade Parität mit Spin-Singlett-Paarung und ungerade Parität mit Spin-Triplett-Paarung einhergehen. Durch die starke Spin-Bahn-Kopplung in zeitumkehrgeschützten Systemen ist diese Übereinstimmung jedoch nicht mehr gegeben. Allerdings führt gerade Parität unweigerlich zu topologisch trivialer Supraleitung. Ungerade Parität bewirkt hingegen definitiv topologische Supraleitung, falls die Fermifläche eine ungerade Anzahl an zeitumkehrinvarianten Zuständen einschließt, d. h. beispielsweise in einem TI [70].

Dieser Zusammenhang kann am einfachsten am Übergang des schwach gekoppelten BCS-Limits zum stark gekoppelten Bose-Einstein-Kondensat (BEC, alle Zustände befinden sich im gleichen quantenmechanischen Zustand) verstanden werden. Abbildung 3.11 zeigt diesen Übergang anhand eines Volumenbands in einem Supraleiter mit ungerader Parität. Für den BCS-Fall liegt das chemische Potential  $\mu$  innerhalb des Bandes, während sich  $\mu$  im BEC-Fall unterhalb des Bandminimums befindet. Der Übergang erfolgt entsprechend, wenn das chemische Potential genau mit dem Minimum zusammenfällt, sodass die Fermifläche in einem Punkt bei  $k = 0$  resultiert. Für ein Paarpotential mit ungerader Parität gilt  $\Delta(k) = -\Delta(-k)$ , weshalb  $\Delta$  entsprechend für  $k = 0$  verschwinden muss, sodass eine lückenlose Dispersion des Quasiteilchens auftritt. Somit kann der BCS-Fall nicht adiabatisch in den BEC-Fall überführt werden und ist topologisch





**Abbildung 3.11** Volumenband eines Supraleiters mit ungerader Parität. Liegt das chemische Potential  $\mu$  innerhalb des Bandes, ist das System schwach gekoppelt (BCS-Limit) und topologisch geschützt. Befindet sich  $\mu$  hingegen unterhalb des Bandminimums, herrscht starke Kopplung (BEC-Limit) mit trivialer Topologie. In Anlehnung an [7].

nichttrivial. Im Gegensatz dazu gilt für gerade Parität  $\Delta(k) = \Delta(-k)$ , weshalb  $\Delta$  für  $k = 0$  einen endlichen Wert annehmen kann. Nun ist ein adiabatischer Übergang möglich und es ergibt sich eine triviale Topologie. Daraus folgt, dass ungerade Parität den entscheidenden Faktor zur Ausbildung von topologischer Supraleitung darstellt [70].

Die anschließende Betrachtung soll anhand des von Fu und Berg vorgeschlagenen Modellmaterials  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [76] durchgeführt werden. Die starke Spin-Bahn-Kopplung verknüpft den Spin eines Elektrons mit seinem Bahndrehimpuls und Orbitalcharakter. Zusätzlich wird die Kristallsymmetrie (vgl. Abb 3.5) in diese Wechselwirkung einbezogen. Im oberen und unteren Teil der Quintupellage von  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sitzen die beiden entscheidenden Orbitale, sodass die elektronische Struktur durch Stapelung von Doppellagen entlang der  $z$ -Achse gebildet werden kann. Die Asymmetrie zwischen  $z$  und  $-z$  erzeugt ein elektrisches Feld, dass für die obere und untere Lage in entgegengesetzte Richtung zeigt. Daraus resultiert ein Spin-Bahn-Kopplungsterm der Hamiltonfunktion [70, 76]

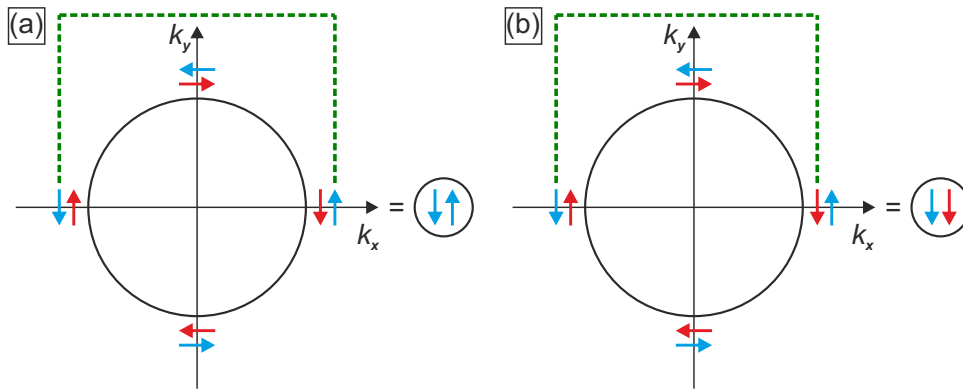
$$H_{\text{SOC}} = \hbar v_{\text{D}} \sigma_z (k_x s_y - k_y s_x), \quad (3.15)$$

wobei  $\sigma_z = \pm 1$  für die beiden Orbitale steht und  $s_i = \pm 1$  die Spinorientierung parallel bzw. antiparallel zur  $z$ -Achse berücksichtigt.

Da  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nur eine schwache Korrelation des elektronischen Systems aufweist, kann von einer kurzreichweitigen Paarungswechselwirkung ausgegangen werden. Mit dieser Annahme können vier Paarungsmechanismen in diesem Material existieren, die in Tab. 3.1 aufgelistet sind [70, 71, 76]. In der ersten Spalte wird der Paarungstyp genannt, wobei sich der erste Index auf das Orbital und der zweite auf die Spinrichtung bezieht. Weiterhin ist die jeweilige Parität und Spinkonfiguration angegeben. Die letzte Spalte gibt Aufschluss über die Form der supraleitenden Energielücke, wobei sich Pole ( $k_z = \pm k_{\text{F}}$ ) und Äquator ( $k_z = 0$ ) auf die Fermikugel beziehen. Bis auf den ersten Paarungsmechanismus wird stets eine ungerade Parität realisiert.  $\Delta_2$  und

**Tabelle 3.1** Mögliche Paarungsmechanismen im potentiellen topologischen Supraleiter  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nach [71, 76]. Hierbei bezieht sich der erste Index auf das Orbital und der zweite auf die Spinrichtung.

Paarungstyp	Parität	Spin	Form der Energielücke
$\Delta_1 : c_{1\uparrow}c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}c_{2\downarrow}; c_{1\uparrow}c_{1\downarrow} - c_{2\downarrow}c_{2\uparrow}$	gerade	Singlett	isotrop, keine Knoten
$\Delta_2 : c_{1\uparrow}c_{2\downarrow} + c_{1\downarrow}c_{2\uparrow}$	ungerade	Triplet	anisotrop, keine Knoten
$\Delta_3 : c_{1\uparrow}c_{1\downarrow} - c_{2\uparrow}c_{2\downarrow}$	ungerade	Singlett	Knoten an Polen
$\Delta_4 : c_{1\uparrow}c_{2\uparrow}, c_{1\downarrow}c_{2\downarrow}$	ungerade	Triplet	Knoten oder Minimum am Äquator


**Abbildung 3.12** Konstante-Energie-Schnitte durch den Dirac-Kegel eines TIs mit Spinpolarisation der Orbitale (blaue und rote Pfeile). Bei der Formation von Cooper-Paaren existieren zwei verschiedene Paarungssymmetrien. In (a) wird das Cooper-Paar aus Elektronen des gleichen Orbitals aufgebaut, sodass ein Singlett-Zustand entsteht. In (b) wird das Cooper-Paar jedoch aus Elektronen unterschiedlicher Orbitale zusammengesetzt, wodurch ein Triplet-Zustand resultiert. In Anlehnung an [71].

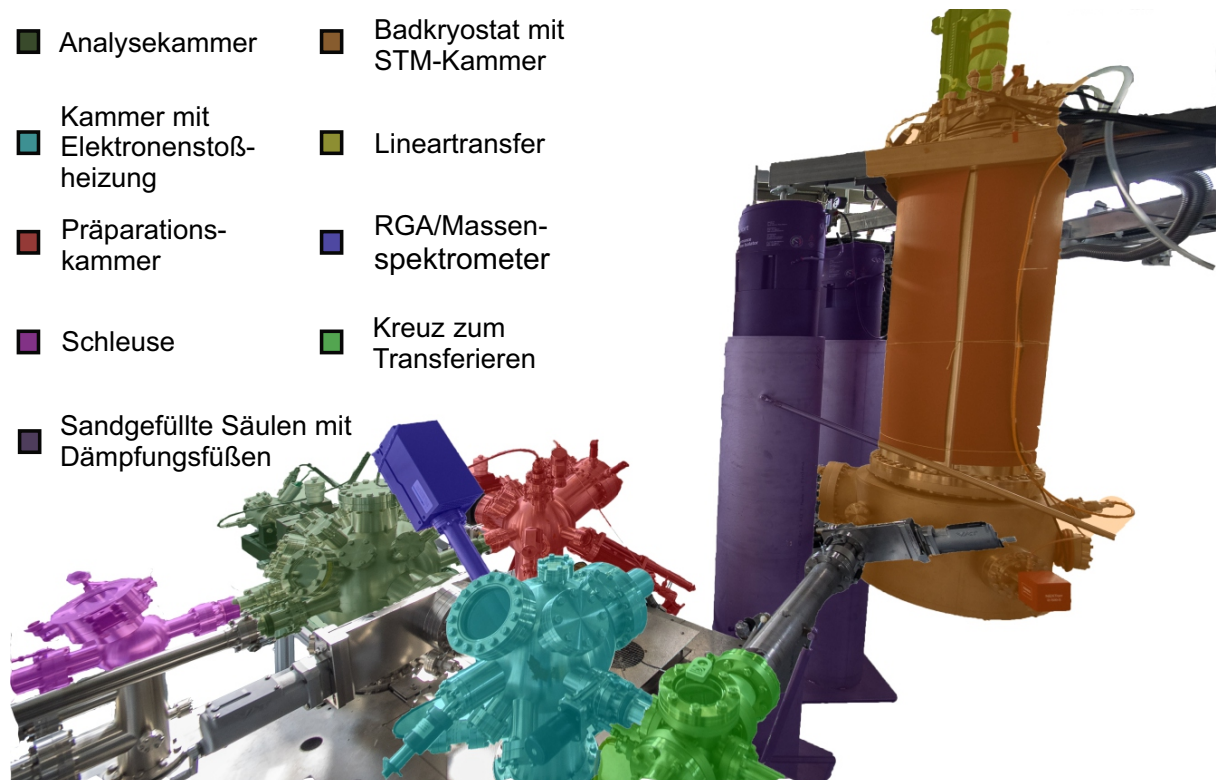
$\Delta_4$  besitzen zudem eine Spin-Triplett-Konfiguration, wobei mikroskopische Berechnungen  $\Delta_2$  bevorzugen [71, 76].

In Gl. 3.10 wurde bereits der Effekt des Warpings durch das Zusammenspiel von Spin-Bahn-Kopplung und Kristallstruktur eingeführt. Der resultierende Term führt zu einer Spinpolarisation in die  $z$ -Richtung, wodurch das Paarungspotential  $\Delta_4$  stabilisiert wird. Dies bricht die Rotationssymmetrie entlang dieser Richtung in ähnlicher Art und Weise wie nematische Ordnung, weshalb  $\Delta_4$  als nematischer Supraleiter bezeichnet wird [71].

In Abb. 3.12 wird nochmals der Paarungsmechanismus anhand von Schnitten konstanter Energie durch den Dirac-Kegel eines TIs veranschaulicht. Die Spinpolarisation der beiden Orbitale ist mit blauen bzw. roten Pfeilen gekennzeichnet. Wird das Cooper-Paar aus Elektronen des gleichen Orbitals aufgebaut (a), entsteht ein Spin-Singlett-Zustand ( $\Delta_1$  und  $\Delta_3$ ). Dominiert hingegen die attraktive Wechselwirkung zwischen Elektronen unterschiedlicher Orbitale (b), ergibt sich ein Spin-Triplett-Zustand mit paralleler Ausrichtung ( $\Delta_2$  und  $\Delta_4$ ).

## 4 Experimenteller Aufbau

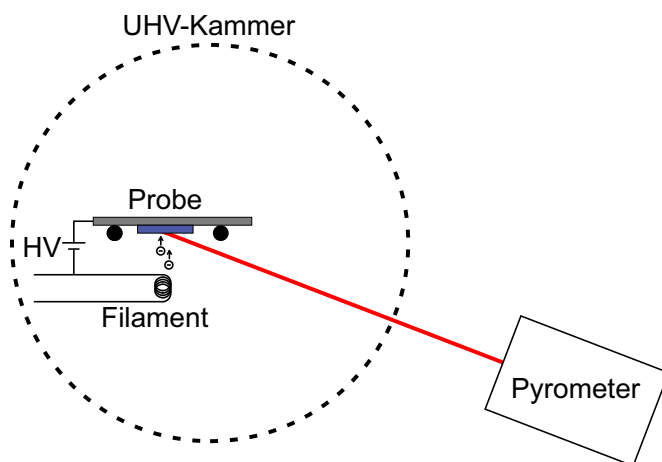
Dieses Kapitel widmet sich dem Aufbau und der Charakterisierung der Messapparatur (siehe Abb. 4.1), an der nahezu alle in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse gewonnen wurden. Der experimentelle Aufbau wurde von O. Storz während seiner Dissertation (vgl. Ref. [77]) entwickelt und konstruiert. Zunächst werden die beiden Hauptbestandteile der Anlage, die STM-Kammer mit STM und Kryostat sowie das aus vier Einzelkammern bestehende Probenpräparationssystem, vorgestellt. Abschließend wird auf die Energieauflösung eingegangen, die eine erhebliche Rolle bei der Auswertung der Messdaten spielt.



**Abbildung 4.1** Die Messapparatur gliedert sich in die zwei Hauptbestandteile STM-Kammer und Präparationskammer, die wiederum aus vier einzelnen Kammern besteht. Präparationskammer und STM-Kammer sind durch ein Kreuz miteinander verbunden. Die jeweiligen Kammern sind farblich gekennzeichnet und beschriftet. Entnommen aus [78].

## 4.1 Präparationssystem

Das kommerziell von der Firma SPECS erworbene Präparationssystem besteht aus mehreren UHV-Kammern: (i) In der eigentlichen Präparationskammer (in Abb. 4.1 rot eingefärbt) können Proben auf einem Manipulator mittels Widerstandsheizter bis zu einer Temperatur von etwa  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden. Dieser Manipulator besitzt darüber hinaus einen Anschluss zur Kühlung mit flüssigem Stickstoff, sodass Probentemperaturen  $T \geq -170\text{ }^{\circ}\text{C}$  realisierbar sind. Weiterhin können mit einem Ionenzerstäuber grobe Verunreinigungen der Probe durch Beschuss mit Argon-Ionen entfernt werden. Durch mehrere Verdampfer (Elektronenstrahl oder Knudsenzelle) besteht die Möglichkeit, kontrollierte Mengen verschiedener Materialien auf die Probenoberfläche aufzubringen. Außerdem kann mit Hilfe der niederenergetischen Elektronenbeugung (engl.: Low Energy Electron Diffraction, LEED) die Kristallstruktur und Reinheit der Probe untersucht werden. (ii) Die Analyse-kammer (oliv) wird im Moment ausschließlich als Transferkammer genutzt, könnte allerdings auch mit einem Halbkugelanalysator ergänzt werden, um Photoelektronenspektroskopie durchzuführen. (iii) In einer weiteren Kammer befindet sich eine Elektronenstoßheizung. Da für die Präparation von sauberen Probenoberflächen teilweise Temperaturen nahe des Schmelzpunktes der Proben von z. T. über  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  nötig sind, wurde ein in Abb. 4.2 dargestellter Aufbau der Elektronenstoßheizung verwendet, bei dem die Probentemperatur gut zu kontrollieren ist. Dabei wird die Probe mit der polierten Seite nach unten auf die Probenaufnahme gelegt, die aus zwei Wolframdrähten besteht. Darunter befindet sich das Filament zur Erzeugung der Elektronen, die mittels Hochspannung (HV) auf die Probe beschleunigt werden und so den Kristall heizen. Durch ein Fenster wird mit einem Pyrometer die Temperatur gemessen, wobei das Pyrometer exakt auf die Probe fokussiert werden muss, um den Einfluss des Filaments zu minimieren. Bei einer Probentemperatur von  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt der Fehler der durch das Filament zusätzlich erzeugten Wärmestrahlung etwa  $10\text{ K}$ , was mittels Vergleichsmessungen mit und ohne Probe ermittelt wurde.



**Abbildung 4.2** Schematischer Aufbau der Elektronenstoßheizung. Die Probe liegt mit der polierten Seite nach unten auf zwei Wolframdrähten, die bezüglich des darunter befindlichen Filaments auf einer positiven Hochspannung liegen. Mit einem Pyrometer kann die Temperatur der Probenoberfläche präzise bestimmt werden.

An dieser Kammer ist außerdem ein Massenspektrometer (Restgasanalysator, RGA) angebaut, mit dem sich Partialdrücke bestimmter Gase oder die chemische Zusammensetzung des Restgases analysieren lassen. (iv) An die Analysekommer anschließend liegt die Schleuse (lila), durch die mit Hilfe eines separaten Pumpsystems Proben oder Spitzen schnell ins UHV-System überführt werden können.

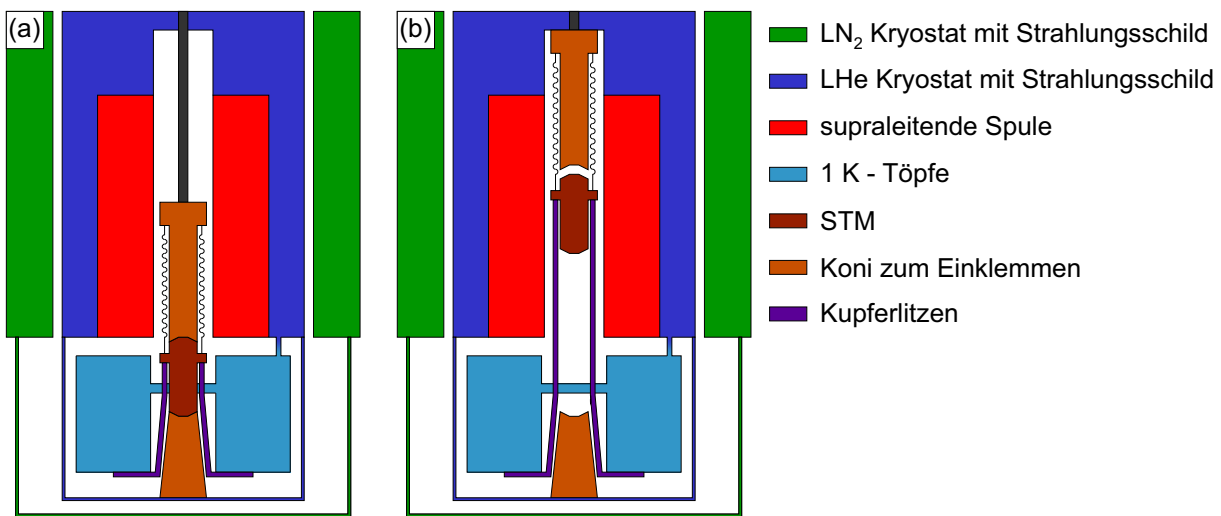
## 4.2 STM-Kammer

Über ein Kreuz (grün) werden Proben bzw. Spitzen aus dem Präparationssystem in die STM-Kammer (orange) transferiert, wobei hier auch direkt Proben in das UHV-System eingebracht werden können. Die STM-Kammer ist an einem dreieckig geformten Stahlgerüst aufgehängt, das wiederum auf pneumatischen Dämpfungsfüßen (violett) sitzt. Letztere stehen auf sandgefüllten Säulen und dienen zur mechanischen Entkopplung der STM-Kammer von Gebäudeschwingungen. Innerhalb dieser Kammer befinden sich Stickstoff- und Heliumkryostat sowie der eigentliche Messkopf. Proben und Spitzen können mit einer mechanischen Hand (engl. wobble stick) aus der aus dem Kreuz kommenden Transferstange in das STM oder die Garage transferiert werden. Zum Verständnis dieses Aufbaus werden nachfolgend die beiden wichtigsten Bestandteile näher erläutert.

### 4.2.1 Der Kryostat

Der in Abb. 4.3 schematisch dargestellte Badkryostat der Firma CryoVac besteht aus einem zylinderförmigen Tank, der etwa 50 l flüssiges Helium (LHe) fasst und eine Basistemperatur von  $T_{\text{LHe}} = 4.2 \text{ K}$  besitzt. Im Zentrum des unteren Teils dieses Tanks befindet sich eine nach unten geöffnete Röhre, um die eine supraleitende Spule zur Erzeugung eines Magnetfeldes von bis zu 12.5 T sitzt. Um den Heliumkryostat herum befindet sich ein Hohlzylinder mit ähnlichem Volumen für flüssigen Stickstoff ( $\text{LN}_2$ ) mit einer Basistemperatur von  $T_{\text{LN}_2} = 77 \text{ K}$ . Damit wird die im Vergleich zu Raumtemperatur auf den Heliumkryostat treffende Wärmestrahlung um ein Vielfaches reduziert, da nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz der Wärmefluss proportional zur vierten Potenz der Temperatur ist. Zur Reduktion der Wärmestrahlung auf die unterhalb des Heliumtanks angebrachten Bauteile sind an beiden Kryostaten Strahlungsschilde mit verschließbaren Fenstern zum Proben- bzw. Spitzenaustausch angebracht.

Innerhalb des Heliumschildes befindet sich eine Garage zur Lagerung von bis zu acht Proben und Spitzen sowie zwei 1 K-Töpfe. Diese sind über ein dünnes Rohr mit dem LHe-Reservoir verbunden und können mit einem Ventil abgetrennt werden. Außerdem besteht durch Abpumpen des verdampfenden Heliums die Möglichkeit, die Temperatur der 1 K-Töpfe auf bis zu  $T_{1 \text{ K}} = 1,1 \text{ K}$  zu erniedrigen. Mittels hochflexibler Kupferlitzen ist das zentral befindliche STM thermisch an



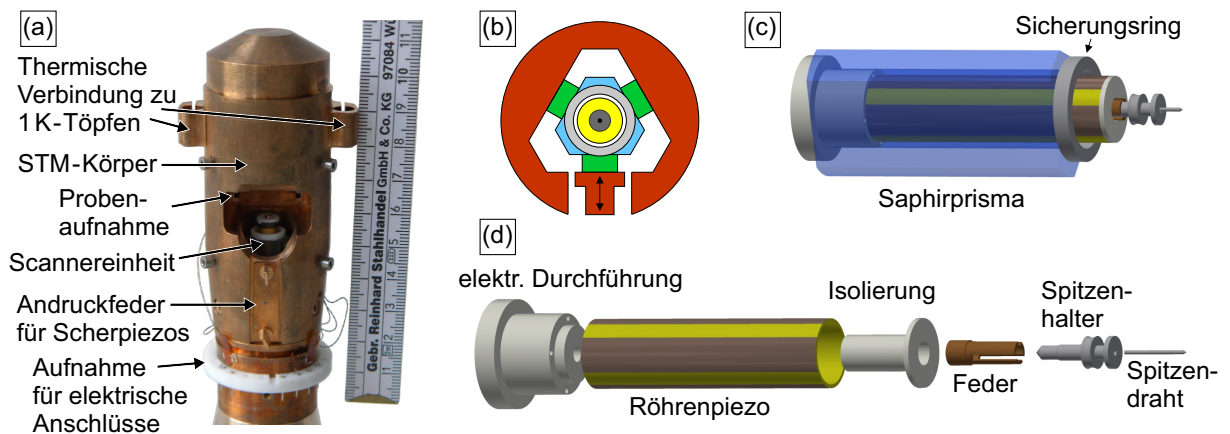
**Abbildung 4.3** Schematischer Aufbau des Kryostaten. Während das STM in (a) fest in der Austauschposition eingeklemmt sitzt, hängt es in (b) frei in der Messposition. Die einzelnen Bauteile sind farblich gekennzeichnet.

die 1 K-Töpfe angekoppelt. Dieses kann in zwei unterschiedliche Positionen gebracht werden. In der unteren Position [Austauschposition, vgl. Abb. 4.3(a)] wird das STM zwischen einem im Schild befestigten und einem in der Röhre des Heliumkryostaten befindlichen Konus eingeklemmt. Dadurch wird ein stabiler Transfer von Proben oder Spitzen ermöglicht. Durch einen mit dem in der Röhre sitzenden Konus verbundenen Lineartransfer (gelb in Abb. 4.1) kann das STM über CuBe-Federn in die obere Position [Messposition, vgl. Abb. 4.3(b)] gehoben werden. Dort ist das STM thermisch und mechanisch vom Heliumkryostaten entkoppelt und erreicht so eine minimale Temperatur von  $T_{\text{STM}} = 1,2 \text{ K}$ . Zusätzlich kann hier mit der supraleitenden Spule ein Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche angelegt werden.

#### 4.2.2 Das STM

Der ursprüngliche Messkopf des Aufbaus wurde aufgrund mehrerer Umbaumaßnahmen und Reparaturen im Laufe dieser Arbeit ersetzt. Da dieser bereits ausführlich in Ref. [77] beschrieben wurde, wird hier nur der neue Messkopf gezeigt. Sein Design berücksichtigt die Gegebenheiten der bereits vorhandenen Messapparatur und basiert zusätzlich auf Erfahrungen anderer STMs innerhalb der Arbeitsgruppe.

Abbildung 4.4(a) zeigt eine Fotografie des zylinderförmigen Messkopfes, welcher aus Phosphorbronze angefertigt ist. Dieses Material weist hohe mechanische Stabilität und Korrosionsbeständigkeit sowie eine akzeptable thermische Leitfähigkeit auf (vgl. [79]). Letztere ist von Vorteil, um bei Temperaturänderung — beispielsweise beim Abkühlen von LHe-Temperatur zur Basistemperatur — schnellstmöglich ein thermisches Gleichgewicht zu erreichen, sodass Drifteffekte während der Messung minimiert werden. Darüber hinaus ist Phosphorbronze diamagnetisch,



**Abbildung 4.4** (a) Fotografie des Messkopfes mit Beschriftung der einzelnen Komponenten. Rechts ist zusätzlich eine Skala in cm gegeben. (b) Schematische Draufsicht auf Scannereinheit im Messkopf. Das Saphirprisma (blau) der Scannereinheit wird von sechs jeweils paarweise angeordneten Scherpiezos (grün) gehalten, wobei der Anpressdruck eines Paares reguliert werden kann. (c) 3D-Ansicht der Scannereinheit, die in (d) nach Entfernen des Saphirprismas als Explosionszeichnung dargestellt ist.

was unerlässlich für Messungen bei starken externen Magnetfeldern ist.

Vor allem eine hohe mechanische Stabilität ist für STM-Messungen essentiell, um die Einkopplung mechanischer Schwingungen zu verringern. Eine hohe Stabilität des STM-Körpers führt zu hohen Eigenfrequenzen, was wiederum zu einer geringen Antwortfunktion auf mechanische Schwingungen mit meist sehr niedrigen Frequenzen führt. Deshalb wurde der Teil des Messkopfes, der Probenaufnahme und Scannereinheit beinhaltet, aus einem Stück hergestellt. Da eine elektrische Spannung an die Probe angelegt werden muss, ist die Probenaufnahme mit nicht leitfähigem Klebstoff in die dafür vorgesehene Aussparung im Zylinder eingeklebt.

Am oberen Ende befindet sich ein zum Gegenkonus in der Röhre des Kryostaten passender Konus. Etwas darunter sind Flügel zum Ankoppeln der Kupferlitzen angebracht. Hierbei werden die jeweils zylinderförmigen Enden der beiden Kupferlitzen in die runden Aussparungen der Flügel geschoben und angepresst, sodass eine hohe thermische Leitfähigkeit zu den 1 K-Töpfen gewährleistet ist. Seitlich am STM-Körper sind drei Bleche aus einer Tantal-Wolfram-Legierung geschraubt, mit denen das STM an die CuBe-Federn gehängt wird. Im ursprünglichen Design des STMs dienten diese Bleche zusätzlich zum Anbringen von UHV-Schaum, der Schwingungsbewegungen in der Messposition dämpft (siehe Ref. [77]). Diese Dämpfung ist mit dem neuen stabileren Aufbau nicht mehr nötig und führt durch die geringere thermische Ankopplung (fehlender Kontakt zwischen Helium-Kryostat und UHV-Schaum) zu einer etwas niedrigeren minimalen Messtemperatur.

Im unteren, leicht konisch zulaufenden Teil wird die Scannereinheit von sechs jeweils paarweise angeordneten Scherpiezokristallen gehalten, die für die Grobannäherung der gesamten Scannereinheit an die Probe verantwortlich sind. Hierbei sind zwei Paare fest im STM-Körper verbaut, während das letzte Paar mit einer Andruckfeder gegen das Saphirprisma der Scannereinheit

gedrückt wird, wobei der Anpressdruck mit Hilfe zweier Schrauben an einer Blattfeder *in situ* geregelt werden kann [vgl. Abb. 4.4(b)]. Dieser Aufbau ist dem Patent von S. H. Pan [80] nachempfunden. Wird eine Spannung an die Scherpiezokristalle angelegt, so verschieben sich deren Ober- und Unterseite relativ zueinander. Wird nun eine Sägezahnspannung verwendet, kann die Scannereinheit dem langsamen Anstieg und der damit verbundenen Auslenkung folgen. Beim schnellen Abfall der Spannung hingegen ist der Scanner zu träge und bleibt an gleicher Position, sodass gesamte Scannereinheit je nach Polung nach oben bzw. nach unten bewegt werden kann. Diese Bewegung wird als Haftgleit- oder auch „Stick-Slip-Bewegung“ bezeichnet.

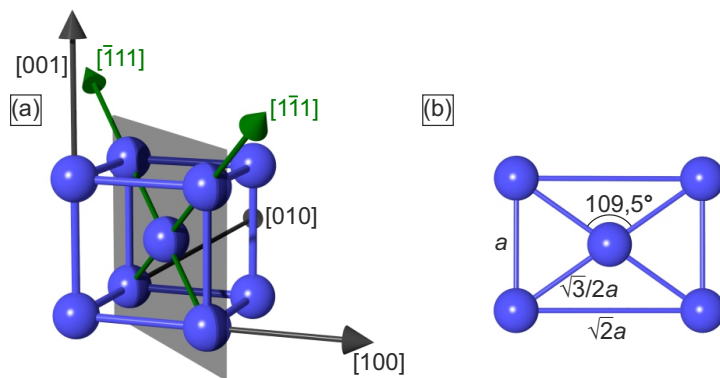
Die als 3D-Modell in Abb. 4.4(c) dargestellte Scannereinheit besteht aus dem für das Abrastern der Probe nötigen Röhrenpiezokristall, der einseitig von einer keramischen elektrischen Durchführung gehalten wird. Diese führt die elektrischen Kontakte zum Röhrenpiezo sowie zur Spitze und ist im Inneren des hohlzylindrischen Saphirprismas verklebt. Das Saphirprisma besitzt drei abgeflachte, polierte Seiten, die jeweils im  $120^\circ$ -Winkel zueinander stehen und auf die Scherpiezokristalle drücken. Die Keramik der Durchführung sowie ein zusätzlich angebrachter Ring am oberen Ende des Saphirprismas stehen über die abgeflachten Seiten hinaus, sodass die beiden Sicherungen in Maximalstellungen des Scanners an den Scherpiezos anstoßen und somit ein Herausfahren des Scanners unterbinden. Am anderen Ende des Röhrenpiezos sitzt die mittels Keramik isolierte Feder aus Phosphorbronze. Diese dient zur Aufnahme des mit einem metallischen Draht bestückten Spitzenhalters aus Molybdän. An dieser Spitze wird der Tunnelstrom zwischen Probe und Draht abgegriffen. Zur Veranschaulichung des Aufbaus der Scannereinheit ist diese in Abb. 4.4(d) als Explosionszeichnung dargestellt.

An der Unterseite des STMs befindet sich der Konus passend zum Gegenkonus im Heliumschild, der als separates Bauteil an den oberen Zylinder geschraubt ist. Ringförmig um ihn ist eine Aufnahme für elektrische Kontakte angebracht, an der die kryostatseitigen Zuleitungen mit den Kabeln des STMs verbunden werden. Die kryostatseitigen Zuleitungen werden dabei in den Kupferlitzen geführt, um ein sicheres Mitbewegen beim Transfer zwischen Austausch- und Messposition zu gewährleisten.

### 4.3 Energieauflösung

Zur Bestimmung der Energieauflösung eines STMs eignen sich hinreichend energetisch scharfe spektroskopische Zustände, insbesondere supraleitende Energielücken (vgl. Kap. 3.1). In diesem Fall wird der Typ I Supraleiter Ta in Form eines Einkristalls mit Probenorientierung (110) betrachtet. Ta kristallisiert im kubisch raumzentrierten Gitter (engl. body-centered cubic, bcc) mit einer Volumengitterkonstante  $a^{\text{bulk}}(\text{Ta}) = 3,301 \text{ \AA}$  [81]. Abbildung 4.5 (a) zeigt ein Modell dieses Gittertyps. Zusätzlich sind die Hochsymmetrierichtungen eingezeichnet und die (110)-





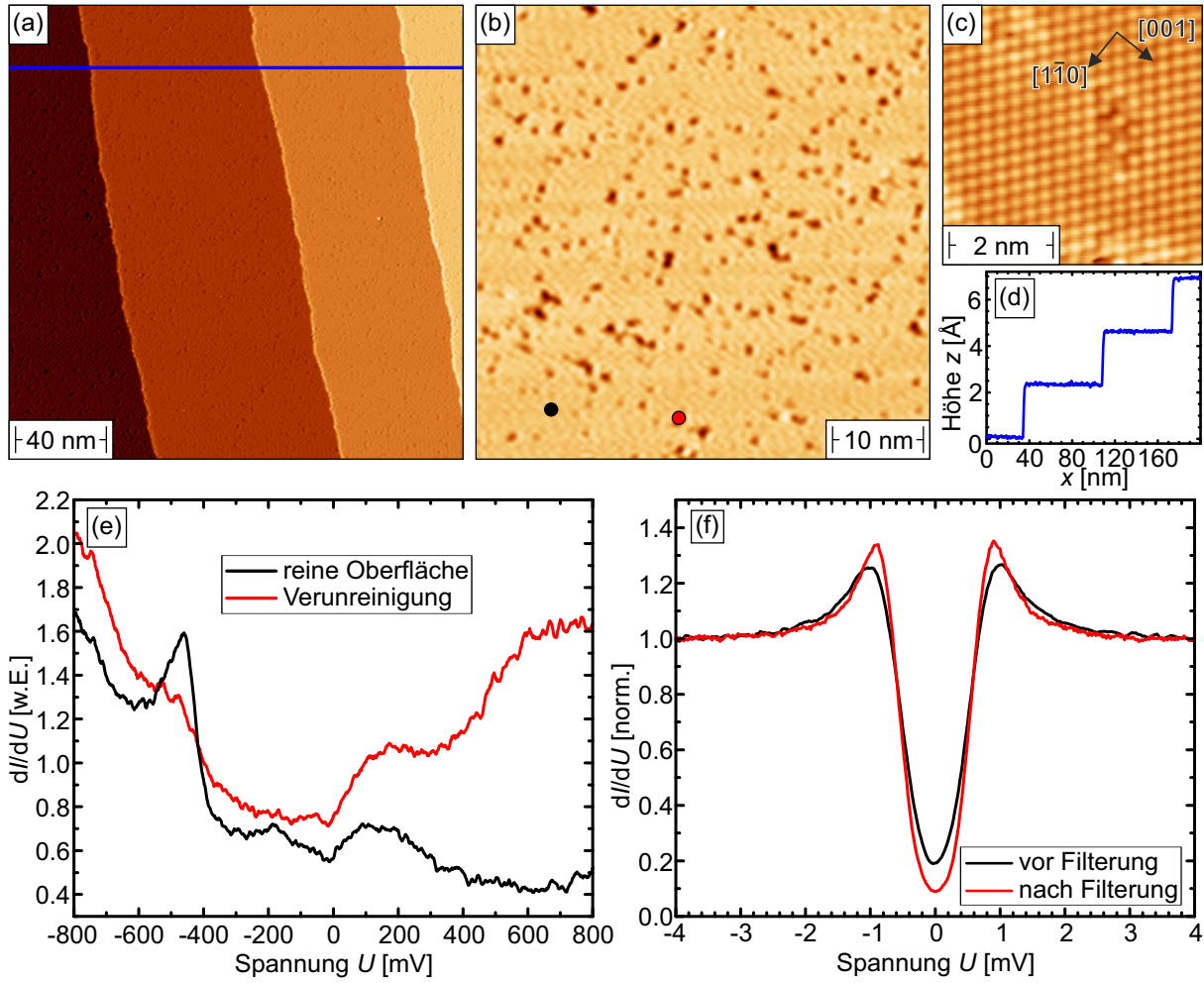
**Abbildung 4.5** (a) Modell des kubisch raumzentrierten Gitters mit Hochsymmetrierichtungen. In grau ist die (110)-Ebene markiert, die der Probenorientierung des Kristalls entspricht. (b) Draufsicht auf die (110)-Ebene mit Angabe der Gitterparameter in unterschiedlichen Richtungen.

Ebene grau markiert. Diese ist in Abb. 4.5(b) als Draufsicht dargestellt und die Gitterparameter sind in den unterschiedlichen Richtungen angegeben.

### 4.3.1 Topografie des Ta(110)

Da die Probenoberfläche dieses Kristalls an Umgebungsbedingungen eine Sauerstoffrekonstruktion aufweist [82], muss diese im UHV entfernt werden, um mögliche Einflüsse auf die Zustandsdichte zu minimieren. Hierzu wurde Ta(110) zunächst 960 mal mittels Elektronenstoßheizung für 1 min auf eine Temperatur  $T_{\text{Heiz}} = 2100\text{ °C}$  erhitzt, wobei zehnmünütige Pausen zwischen den einzelnen Heizschritten stattfanden. Eine ausführlichere Beschreibung der Probenpräparation und die damit erzielte Probenoberfläche kann in Ref. [68] nachgeschlagen werden. Zur weiteren Erhöhung der Probenreinheit wurden daraufhin zusätzliche 140 Zyklen bei  $T_{\text{Heiz}} = 2740\text{ °C}$  mit einer Heizphase von 30 s durchgeführt.

Abbildung 4.6(a) zeigt eine Übersichtsaufnahme der Ta(110)-Oberfläche nach dem letzten der oben genannten Zyklen. Darauf sind vier Terrassen mit einer Breite zwischen 50 nm und 100 nm zu erkennen, die von einatomar hohen, nahezu parallel zueinander verlaufenden Stufen getrennt werden. Auf den Terrassen sind homogen verteilt meist rundliche Vertiefungen zu beobachten, was an der vergrößerten Aufnahme auf einer einzelnen Terrasse in Abb. 4.6(b) deutlicher zu sehen ist. Aufgrund der Sauerstoffrekonstruktion der nicht präparierten Probe ist davon auszugehen, dass diese Vertiefungen durch Sauerstoffverunreinigungen verursacht sind. Da Ta jedoch eine hohe Reaktionsfähigkeit besitzt [82], kommen auch andere Bestandteile des Restgases (z. B. CO, H<sub>2</sub>O) als Verunreinigung in Frage. Diese Vertiefungen besitzen einen Durchmesser von etwa 1 nm und Tiefen zwischen 10 pm und 60 pm, wobei diejenigen Verunreinigungen, die eine starke Abweichung von der Kreisform aufweisen, tiefer sind. Dies legt die Vermutung nahe, dass diese Defekte aus mehreren Sauerstoffatomen bestehen. Darüber hinaus existieren zwei unterschiedlich tiefe, runde Verunreinigungen, die eventuell auf verschiedenen Gitterplätzen liegen oder durch abweichende Fremdatome entstehen. Insgesamt beträgt der Anteil der Verunreinigungen deutlich unter 10% der Oberfläche.



**Abbildung 4.6** (a) Übersichtsaufnahme der Ta(110)-Oberfläche. (b) Vergrößerte Darstellung einer Terrasse mit einem Anteil an Verunreinigung von unter 10%. (c) Atomare Auflösung mit Gitterkonstante in Übereinstimmung zum Volumen. (d) Höhenprofil entlang der blauen Linie in (a). Der Höhenunterschied zwischen den einzelnen Terrassen stimmt mit der Gitterkonstante von Ta überein. (e) Übersichtsspektrum der Ta(110)-Oberfläche an den beiden farblich markierten Positionen in (b). Die Oberflächenresonanz der reinen Oberfläche bei -460 mV ist in der Verunreinigung stark abgeschwächt. (f) Normierte, hochaufgelöste Spektroskopie der Supraleitung auf Ta(110) ohne (schwarz) und mit (rot) elektronischer Filterung bzw. Erdung. Stabilisierungsparameter: (a) und (b)  $U = -800$  mV,  $I_{\text{set}} = 200$  pA, (c)  $U = -10$  mV,  $I_{\text{set}} = 5$  nA, (e)  $U = -800$  mV,  $I_{\text{set}} = 200$  pA,  $U_{\text{mod}} = 8$  mV, (f)  $U = -5$  mV,  $I_{\text{set}} = 500$  pA (schwarz)/300 pA (rot),  $U_{\text{mod}} = 0,1$  mV,  $T = 1,24$  K (schwarz)/1,27 K (rot).

In Abb. 4.6(c) ist eine für bcc-Gitter typische atomare Auflösung zu sehen. Deren Gitterkonstante in Nächster-Nachbar-Richtung  $a_{\text{NN}}[\text{Ta}(110)] = (2,9 \pm 0,2) \text{ \AA}$  stimmt gut mit der Volumengitterkonstante  $a_{\text{NN}}^{\text{bulk}}[\text{Ta}(110)] = \frac{\sqrt{3}}{2} a^{\text{bulk}}(\text{Ta}) = 2,859 \text{ \AA}$  überein. Abb. 4.6(d) zeigt das Höhenprofil entlang der blauen Linie in der Übersichtsaufnahme in (a). Der Höhenunterschied der einzelnen Terrassen beträgt  $a_{\text{H}}[\text{Ta}(110)] = (2,3 \pm 0,1) \text{ \AA}$  und besitzt damit ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit der Volumengitterkonstante  $a_{\text{H}}^{\text{bulk}}[\text{Ta}(110)] = \frac{1}{\sqrt{2}} a^{\text{bulk}}(\text{Ta}) = 2,334 \text{ \AA}$ .

### 4.3.2 Elektronische Eigenschaften des Ta(110)

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften werden Spektren auf der Ta(110)-Oberfläche aufgenommen. Abbildung 4.6(d) zeigt jeweils ein Übersichtsspektrum in einem sauberen Bereich der Probe (schwarz) und in einer Vertiefung (rot). Über weite Teile ähneln sich die beiden Spektren. Am Fermi-niveau ist jeweils ein lokales Minimum zu erkennen, dem in den unbesetzten Zuständen eine leichte Erhöhung der Zustandsdichte folgt. Während sich bei der reinen Oberfläche ein flacher Verlauf anschließt, erhöht sich das  $dI/dU$ -Signal für die Verunreinigung bei  $U = 400$  mV nochmals etwas. Für negative Spannungen ist in beiden Fällen eine Zunahme der Zustandsdichte auszumachen, jedoch ist für sauberes Ta ein starkes Maximum bei  $-460$  mV sichtbar, das bei der Verunreinigung deutlich abgeschwächt ist. Diese Daten stimmen sehr gut mit den Spektroskopiekurven aus [82] überein, bei denen ebenfalls eine Abschwächung dieses Maximums bei Verunreinigungen beobachtet wurde. Hierbei wird dieses Maximum als Oberflächenresonanz assoziiert, die mittels Photoelektronenspektroskopie [83] und Berechnungen der Oberflächen-elektronenstruktur [84] identifiziert wurde.

Zur Bestimmung der Energieauflösung werden hochaufgelöste Spektren auf Ta(110) aufgenommen. Abbildung 4.6(e) zeigt in schwarz ein Spektrum auf Ta(110) in einem Spannungsintervall von  $-4$  mV bis  $+4$  mV bei einer nominalen Messtemperatur  $T = 1,24$  K. Für die später folgende quantitative Auswertung wurden diese Daten auf einen linearen Untergrund normiert. Da durch Drift während der Messung der Spitze-Probe-Abstand etwas variieren kann und zudem die Probe keine perfekt konstante Zustandsdichte im normalleitenden Zustand besitzen muss, weisen die Rohdaten der Spektroskopie meist eine leichte Verkippung zur Horizontalen auf. Dies kann mithilfe eines linearen Untergrunds in erster Näherung berücksichtigt werden. Direkt an der Fermienergie besitzt das  $dI/dU$ -Signal ein Minimum, bei dem die Leitfähigkeit auf ca. 20% sinkt. Symmetrisch darum steigt die Zustandsdichte stark an, bis sie auf beiden Seiten ein Maximum einnimmt. Zum Ende des Spannungsintervalls sinkt sie nahezu auf den Wert im normalleitenden Zustand der Probe. Dieser Verlauf entspricht genau dem einer supraleitenden Energielücke.

Gegen Ende dieser Arbeit wurden an der Messapparatur zusätzliche elektronische Tiefpassfilter mit einer Grenzfrequenz  $f_{\text{Filter}} = 1$  kHz an die Hochspannungssignale  $X_{\pm}$  und  $Y_{\pm}$  des Röhrensensors angebracht. Spannung und  $Z$ -Signal waren bereits vorher gefiltert. Darüber hinaus wurden die Temperatursensoren an der Probenaufnahme des STMs sowie an den 1 K-Töpfen und die Hochspannungszuleitung der Scherpiezos geerdet. Es ist bekannt, dass hochfrequentes Rauschen die Energieauflösung einer Messung negativ beeinflussen kann [85]. In Abb. 4.6(e) ist in rot eine Spektroskopie nach dieser Filterung bzw. Erdung bei einer Messtemperatur  $T = 1,27$  K zu sehen. Ein Vergleich beider Spektren zeigt trotz identischer Messtemperatur eine deutlich stärkere Ausprägung des Zustandsdichteminimums und der seitlichen Maxima für den gefilterten

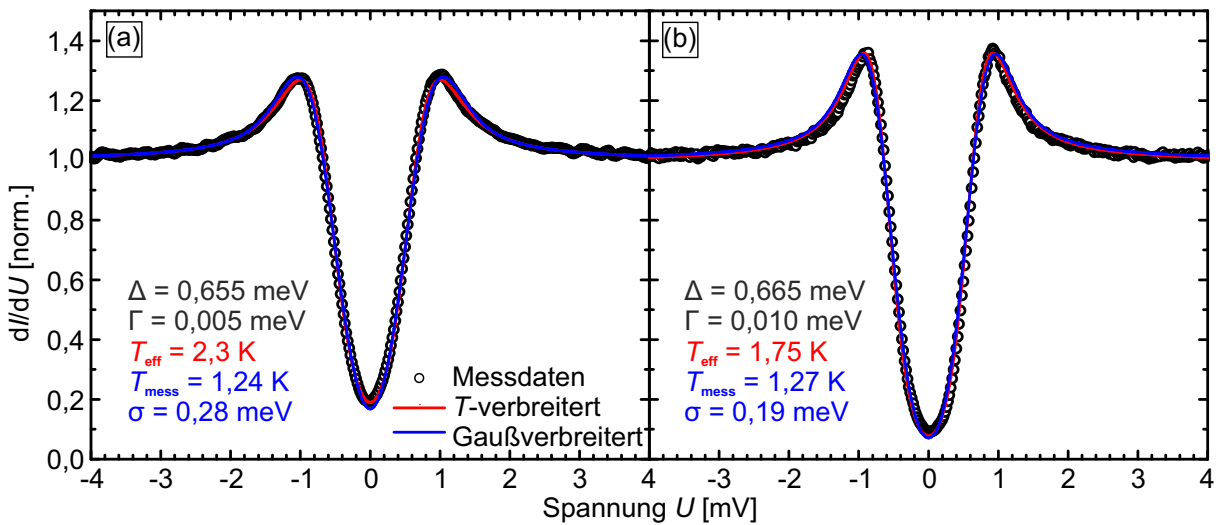
Fall.

Für eine quantitative Analyse der beiden Spektren werden diese mit Anpassungsfunktionen genähert. Hierzu wird unter Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze im entscheidenden Energiebereich um das Ferminiveau die supraleitende Energielücke nach Gl. 3.6 mit der Verbreiterung durch die Temperatur (Gl. 2.9) sowie durch die Modulation (Gl. 2.13) gefaltet. Zur Berücksichtigung der oben erwähnten Verbreiterung durch elektronisches Rauschen werden zwei unterschiedliche Methoden aufgezeigt. In der Literatur wird häufig eine erhöhte effektive Messtemperatur  $T_{\text{eff}}$  genutzt [86–88]. Eine weitere Möglichkeit ist die zusätzliche Faltung mit einer Gauß-förmigen Verbreiterung

$$F_{\text{Gauß}}(E, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{E}{\sigma}\right)^2\right] \quad (4.1)$$

mit dem Anpassungsparameter  $\sigma$ , welche für Ursachen mit mehreren Faktoren gut geeignet sein sollte.

Abbildung 4.7 zeigt den Vergleich beider Methoden für das Spektrum im ungefilterten Fall in (a) und für den gefilterten Fall in (b). Die jeweiligen Anpassungsparameter sind in der Grafik angegeben. In allen Anpassungen werden die Messdaten durch den Fit sehr gut repräsentiert, sodass kein Vorteil der einen Verbreiterungsmethode gegenüber der anderen festzustellen ist. Filterung und Erdung führen jedoch zu einer deutlichen Verbesserung. Während die Energielücke  $\Delta$  nahezu identisch bleibt, werden die Werte für die Verbreiterung deutlich reduziert. Die effektive Messtemperatur  $T_{\text{eff}}$  sinkt von 2,3 K auf 1,75 K, was einer Reduzierung der Abweichung von der tatsächlichen Messtemperatur  $T_{\text{mess}}$  von über 50% darstellt. Entsprechend verringert



**Abbildung 4.7** Spektroskopiedaten aus Abb. 4.6(e) mit entsprechend angepasster BCS-Theorie ohne (a) und mit (b) Filterung bzw. Erdung. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Verbreiterungsfunktionen der supraleitenden Energielücke verwendet. Stabilisierungsparameter siehe Abb. 4.6.

sich die Gauß-Verbreiterung von 0,28 meV auf 0,19 meV. Insgesamt bleibt also festzuhalten, dass eine Tiefpassfilterung aller elektrischen Zuleitungen zum STM eine effektive Methode zur Verbesserung der Energieauflösung darstellt. Da jedoch die Filterung erst am Ende dieser Arbeit vorgenommen wurde, wurden alle Messergebnisse mit Ausnahme von Nb(110) ohne Filterung gewonnen. Um die trotz zusätzlicher Filterung und Erdung verbleibende Verbreiterung zu eliminieren, könnte eine effizientere Abschirmung der Zuleitungen innerhalb des Kryostaten erfolgen. Auch ein Vorverstärker für den Tunnelstrom und ein Spannungsteiler für die Probenspannung bei tiefen Temperaturen könnte die Energieauflösung weiter verbessern.



## 5 Experimentelle Ergebnisse

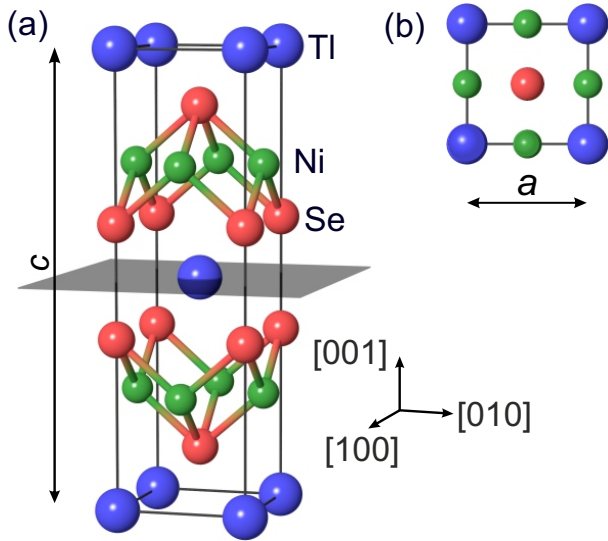
In diesem Kapitel werden die Messergebnisse einiger Probensysteme aufgezeigt und diskutiert, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Als erstes wird das Schwere-Fermionen-System  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  analysiert. Hierbei werden die wesentlichen Untersuchungsmöglichkeiten für Supraleitung mittels STM vorgestellt. Einhergehend wird verifiziert, dass wir mit unserer Messapparatur die entscheidenden supraleitenden Kennzeichen prüfen können. Anschließend folgen zwei topologische Isolatoren, die mittels volumensensitiven Messmethoden als supraleitend identifiziert wurden. Zuletzt werden die Resultate des elementaren Typ II-Supraleiters  $\text{Nb}(110)$  dargestellt. Dieser Kristall kann in zukünftigen Experimenten als supraleitendes Substrat dienen, um Proben mit topologischer Supraleitung zu wachsen.

### 5.1 Der Schwere-Fermionen-Supraleiter $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$

#### 5.1.1 Kristallstruktur und aktueller Forschungsstand

Bevor die eigentlichen Messergebnisse vorgestellt werden, werden kurz die Kristallstruktur dieses Materials und Resultate anderer Studien aufgezeigt.  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  kristallisiert in der tetragonalen  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur [89], die in Abb. 5.1(a) dargestellt ist. Die Einheitszelle besteht aus Lagen der jeweiligen Atomsorte, wobei die Elektronenkonfigurationen  $\text{Tl}^{1+}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  und  $\text{Ni}^{1,5+}$  vorliegen [90]. Dementsprechend ist zu erwarten, dass die Bindungsstärke zwischen Ni–Se höher ist als zwischen Tl–Se. Dadurch wird beim Spalten dieses Kristalls eine (001)-Ebene innerhalb der Tl–Se-Bindung bevorzugt, die in grau markiert und in Abb. 5.1(b) nochmals als Draufsicht zu sehen ist. Die Gitterkonstante innerhalb der (001)-Ebene beträgt  $a(\text{TlNi}_2\text{Se}_2) = 3,870 \text{ \AA}$  und entlang der [001]-Richtung  $c(\text{TlNi}_2\text{Se}_2) = 13,435 \text{ \AA}$ . Das Ni-Untergitter ist im Gegensatz zu den beiden anderen Atomsorten um  $45^\circ$  rotiert, wobei der Nächste-Nachbar-Abstand um einen Faktor  $\sqrt{2}$  im Bezug zu  $a(\text{TlNi}_2\text{Se}_2)$  verringert ist.

$\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  zeigt Pauli-Paramagnetismus, was erstmals von Newmark beobachtet wurde [91]. In derselben Studie wurden auch Widerstandsmessungen durchgeführt, jedoch keine Supraleitung für Temperaturen  $T > 2 \text{ K}$  festgestellt. 2013 hingegen wurde in diesem Material Supraleitung mit einer kritischen Temperatur des Volumenmaterials  $T_C^{\text{bulk}} = 3,7 \text{ K}$  entdeckt. Messungen der elektrischen Wärmekapazität offenbarte schwere Elektronen mit einer effektiven Elektronenmasse  $m^* = (17 \pm 3)m_e$ , welche vergleichbar mit Verbindungen derselben Kristallstruktur ist



**Abbildung 5.1** (a) Einheitszelle der  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Kristallstruktur von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  mit farblich gekennzeichneten Atomsorten. Die grau eingefärbte Ebene ist die bevorzugte Spaltebene des Kristalls. (b) Draufsicht auf (001)-Ebene. Das Ni-Untergitter ist um  $45^\circ$  gegenüber der Anordnung der Tl-Atome verdreht und besitzt eine um  $\sqrt{2}$  verringerte Gitterkonstante.

[90]. Allerdings ist die effektive Masse wesentlich geringer als bei typischen Schwere-Fermionen-Supraleitern [42], was aufgrund der fehlenden  $f$ -Schalen-Atomsorte in  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  nicht verwunderlich ist. Oberhalb der kritischen Temperatur zeigt  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  ein metallisches Verhalten und durch die Lagenstruktur sind Anisotropieeffekte nur schwach ausgeprägt. Des Weiteren deutet die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität auf einen Supraleiter mit Multibandcharakter, da die Daten mit einer Anpassung mittels einfacher Energielücke nur ungenügend repräsentiert werden. Ein Fit aus der Summe zweier Energielücken mit einem Verhältnis von  $\Delta_1/\Delta_2 = 0,42$  kann die Resultate hingegen gut beschreiben [90]. Die Magnetfeldabhängigkeit der Wärmekapazität weist außerdem eine Proportionalität zu  $\sqrt{H}$  auf, was typisch für  $d$ -Wellen-Supraleiter ist. Das obere kritische Feld  $\mu_0 H_{c2}(T = 0) = 0,802 \text{ T}$  reduziert sich für unsere Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,2 \text{ K}$  auf 0,5 bis 0,6 T [90].

Tieftemperaturmessungen der Wärmeleitfähigkeit fanden einen sehr kleinen elektronischen Beitrag  $\kappa_0/T$ , was knotenfreie Supraleitung befürwortet [92]. Diese These wird darüber hinaus durch eine sehr schwache Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa_0/T$  für niedrige Feldstärken untermauert. Dabei wurde zudem in Übereinstimmung zu anderen Multiband-Supraleitern eine S-förmige Abhängigkeit für den gesamten Feldstärkebereich von 0 bis  $H_{C2}$  gefunden. Diese Eigenschaft kann nicht auf eine schlechte Kristallqualität zurückgeführt werden, da aufgrund des großen Verhältnisses der mittleren freien Weglänge der Elektronen zur Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  eine hohe Reinheit aufweist. Zur Untersuchung von Unordnung innerhalb der Probe wurde in einer weiteren Studie systematisch Se durch S ersetzt [93]. Dabei reduziert sich die kritische Temperatur mit steigendem S-Anteil bis zu einem Minimum bei gleichem Verhältnis von Se und S ( $\text{TlNi}_2\text{SeS}$ ). Anschließend steigt  $T_C$  wieder leicht an, bis bei vollständiger Ersetzung  $T_C = 2,3 \text{ K}$  resultiert. Dabei ändert sich auch die Magnetfeldabhängigkeit der Wärmekapazität zu einer linearen Proportionalität, was für  $s$ -Wellen-Supraleitung spricht. Für alle Komposi-



tionen nehmen jedoch weiterhin schwere Elektronen mit unveränderter effektiven Masse teil. Messungen der optischen Reflektivität zeigte die Öffnung einer Pseudobandlücke im mittleren Infrarotbereich, die durch die Entstehung einer Ladungsdichtewelle verursacht sein könnte [94].  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  agiert mit diesen Eigenschaften als Brücke zwischen Kuprat- oder Fe-basierten und konventionellen Schwere-Fermionensupraleitern und stellt damit eine ideale Plattform zum Vertiefen des Verständnisses unkonventioneller Supraleitung dar [90].

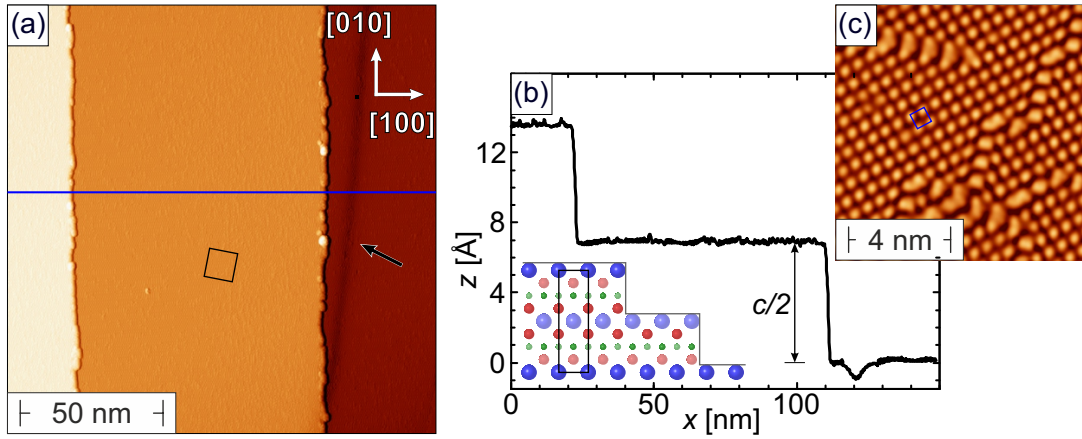
Neben diesen volumensensitiven Messungen wurde auch eine oberflächensensitive Analyse mit Photoelektronenspektroskopie in Kombination mit Ramanspektroskopie und Berechnungen der Banddispersion durchgeführt [95]. Demnach kreuzen vier Bänder die Fermienergie, welche nahe des  $Z$ -Punktes eine „Kamelrücken“-artige Form einnehmen. Am  $\Gamma$ -Punkt befinden sich in den besetzten Zuständen einige lochartige Bänder knapp unterhalb des Fermi-niveaus. Insgesamt ähnelt die Bandstruktur der von anderen „122“-Fe-basierten Pniktiden wie  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [96], die ebenfalls Supraleiter darstellen.

### 5.1.2 Strukturelle Eigenschaften

Die für diese Studie verwendeten Proben stammten aus der gleichen Arbeitsgruppe, die in  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  Supraleitung entdeckte [90]. Die Kristalle wurden mit einer Selbst-Fluss-Methode gewachsen, wobei die jeweiligen Reinmaterialien im stöchiometrischen Verhältnis von  $\text{Tl:Ni:Se}=1:2:2$  in einem Aluminiumoxidtiegel vermischt wurden. Dieser wurde in einer evakuierten Quarzröhre für zwölf Stunden bei  $950^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend mit einer Rate von  $6\text{ K/h}$  auf  $700^\circ\text{C}$  abgekühlt, bevor weiteres Abkühlen folgte (vgl. Ref. [90]). Die resultierenden Kristalle besaßen eine Ausdehnung von  $2\times 2\times 0,2\text{ mm}^3$  und wurden für die jeweilige Messung mit leitfähigem Kleber auf einen Inconel-Proben-träger aufgebracht. Zum Spalten wurden Zylinder aufgeklebt, die *in situ* bei einem Druck  $p_{\text{Spalt}} \leq 5 \cdot 10^{-10}\text{ mbar}$  abgeschlagen wurden. Dadurch wurde ein Teil des Kristalls abgetrennt, sodass eine reine Probenoberfläche für die STM-Messungen resultierte.

Neben den elektronischen Eigenschaften untersuchten wir auch strukturelle Charakteristika der Probenoberfläche von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ , die hier kurz zusammengefasst werden. Eine detaillierte Analyse dieser Ergebnisse ist in Ref. [97] zu finden. Hierbei ist zu beachten, dass diese Daten nicht an der in Kap. 4 beschriebenen Messapparatur gewonnen wurden, sondern an zwei kommerziellen STMs der Firma Omicron, die für den jeweils benötigten Temperaturbereich während des Messens bzw. zum Spalten geeignet waren. Hierbei wurde das LT-STM für Anwendungen bei  $5\text{ K}$  und das VT-STM in einem Temperaturintervall von  $50\text{-}300\text{ K}$  genutzt.

In Abb. 5.2(a) ist eine Übersichtsaufnahme der Topografie von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  dargestellt, die bei einer Temperatur  $T_{\text{Spalt}} = 5\text{ K}$  gespalten wurde. Darauf sind drei atomar flache Terrassen abgebildet, die durch geradlinige und parallel verlaufende Stufenkanten voneinander getrennt sind. Ein Vergleich mit den kristallografischen Orientierungen der Probe lässt erkennen, dass die Richtung



**Abbildung 5.2** (a) Übersichtsaufnahme der Topografie von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ , welches bei einer Temperatur  $T_{\text{Spalt}} = 5 \text{ K}$  gespalten wurde. (b) Höhenprofil entlang der blauen Linie in (a). Die Stufenhöhe beträgt eine halbe Gitterkonstante der Einheitszelle in  $[001]$ -Richtung. (c) Vergrößerte Aufnahme einer Terrasse in dem in (a) markierten Quadrat, in dem eine  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -Rekonstruktion zu erkennen ist. Stabilisierungsparameter: (a)  $U = 500 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 10 \text{ pA}$ , (c)  $U = 10 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 250 \text{ pA}$ . Mit freundlicher Genehmigung von M. Schmitt und P. Sessi [97].

der Stufenkanten präferentiell der  $[010]$ -Richtung folgt. Gelegentlich treten dunklere Linien in der Topografie auf, von denen eine beispielhaft mit einem Pfeil in Abb. 5.2(a) markiert ist. Die Tiefe dieser Linie beträgt in etwa  $1 \text{ \AA}$  und resultiert vermutlich durch eine (tiefer im Volumen des Kristalls liegende) Versetzung innerhalb der Kristallstruktur, die entweder bei der Kristallzucht oder beim Spalten entstand. Ein Höhenprofil entlang der blauen Linie ist in Abb. 5.2(b) zu sehen. Die Stufenhöhe  $h = (6,7 \pm 0,3) \text{ \AA}$  stimmt mit der halben Höhe der in der linken unteren Ecke skizzierten Einheitszelle von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  [ $c(\text{TlNi}_2\text{Se}_2)/2 = 6,718 \text{ \AA}$ ] überein.

Ein Blick auf die Kristallstruktur von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  [Abb. 5.1(a)] verrät, dass diese spiegelsymmetrisch zu Tl-Schicht ist. Daher ist davon auszugehen, dass beim Spalten die Hälfte der Tl-Atome auf der Seite der Probe und die andere Hälfte auf der Seite des Spaltzylinders verbleibt. Ähnliches resultiert beim Vergleich der Elektronenkonfigurationen. Tatsächlich ist der  $\text{Ni}_2\text{Se}_2$ -Block nicht neutral, sondern weist eine Nettoladung von  $-1 \text{ C}$  pro Einheitszelle auf, während die entsprechende Ladung von  $+1$  sich gleichermaßen auf die benachbarten Tl-Lagen aufteilt. Wären nun die Tl-Konzentrationen der beiden Spaltseiten nicht identisch, folgte eine Ladungsdichte von  $\neq 0,5 e^-$  pro Einheitszelle. Dies wiederum führte zum Aufbau eines divergierenden elektrostatischen Potentials ähnlich zu einer  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche, was als „polare Katastrophe“ bezeichnet wird [98]. Somit wäre jegliche Struktur mit einer Tl-Konzentration von  $\neq 0,5$  Atomen pro Einheitszelle energetisch ungünstig. Die Vermeidung einer von dieser Tl-Konzentration abweichenden Konfiguration kann durch die Ausbildung einer Oberflächenrekonstruktion realisiert werden.

Mehrere Studien von „122“ Fe-basierten Pniktiden behandelten bereits die Oberflächenstruktur identisch kristallisierender Proben [99–104]. Berechnungen ternärer Eisenarsenide der Zu-

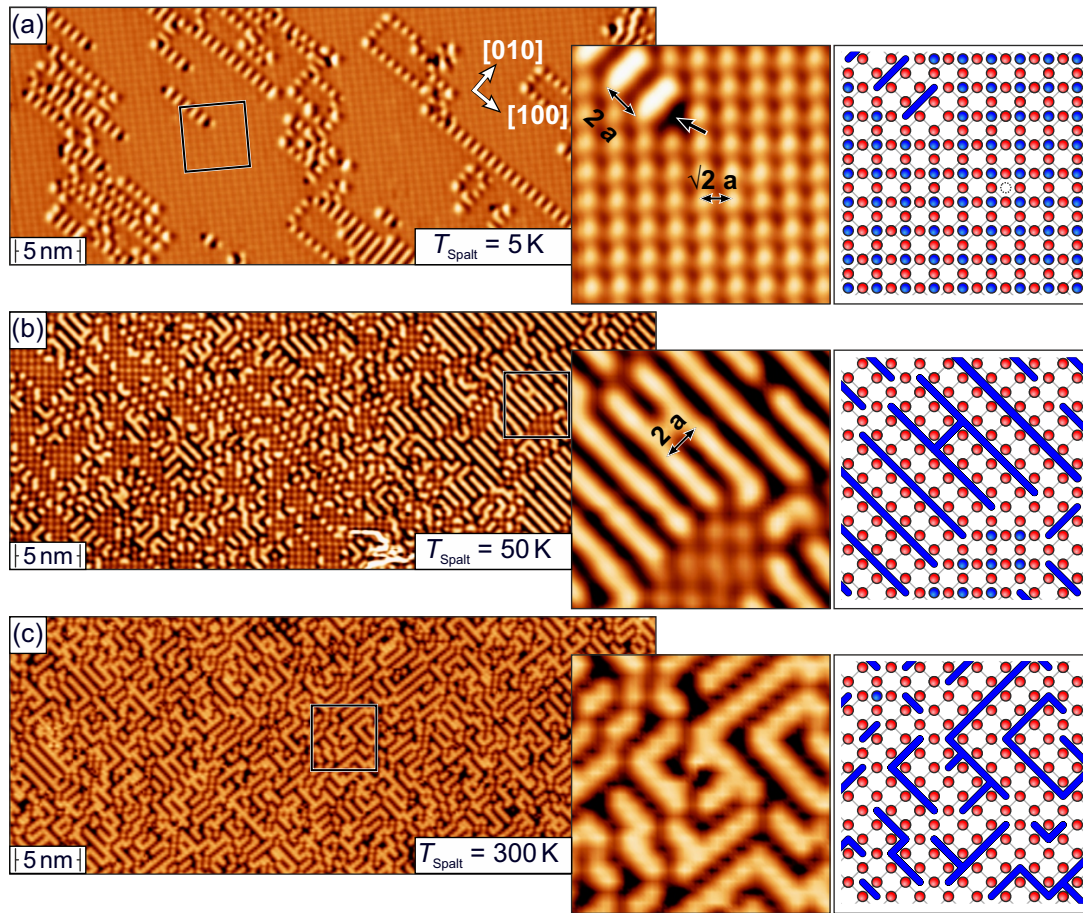
sammensetzung  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A=\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  oder  $\text{Ca}$ ) sagen Oberflächen mit einer  $A$ -Terminierung voraus, wobei aufgrund der zuvor erläuterten Ladungsproblematik  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ - oder  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktionen gegenüber nicht rekonstruierten  $(1 \times 1)$ -Oberflächen bevorzugt werden [102]. STM-Untersuchungen an  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  [100, 104] und an leicht dotiertem  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [99, 101, 103] zeigten bereits die Koexistenz dieser beiden Rekonstruktionen. Darüber hinaus wurde zum Teil eine Abhängigkeit der Oberflächenstruktur von der Spalttemperatur beobachtet [101].

Abbildung 5.2(c) stellt eine vergrößerte Aufnahme des in (a) durch ein schwarzes Quadrat markierten Bereichs dar. Der Großteil der Oberfläche ist von einer quadratischen Struktur bedeckt [siehe blaues Quadrat in (b)], die einer  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Rekonstruktion entspricht. Dieses quadratische Gitter ist mit einem Netzwerk aus kurzen, periodisch angeordneten Streifen durchzogen, deren Abstand sich auf  $2a(\text{TlNi}_2\text{Se}_2)$  beläuft und die in die Hochsymmetrierichtungen [100] und [010] orientiert sind. Diese Streifen stimmen folglich mit der  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion überein, die bereits auf den Fe-basierten Supraleitern beobachtet wurde [99–104]. Wie bereits zuvor diskutiert, können beide Bereiche der Oberfläche die polare Katastrophe vermeiden. Eine detaillierte Analyse der Oberfläche offenbart, dass die Streifen aus zwei bis fünf einzelnen Tl-Atomen bestehen.

Abbildung 5.3 fasst den Einfluss der Spalttemperatur auf die Oberflächenstruktur von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  zusammen. Dabei ist links jeweils eine Übersichtsaufnahme bei  $T_{\text{Spalt}} = 5 \text{ K}$  in (a), bei  $T_{\text{Spalt}} = 50 \text{ K}$  in (b) und bei  $T_{\text{Spalt}} = 300 \text{ K}$  in (c) dargestellt. Mittig folgt eine vergrößerte Aufnahme, die in der Übersichtsaufnahme markiert ist. Die rechte Spalte modelliert die Topografien in der mittleren, wobei Se-Atome der obersten Lage in rot und Tl-Atome in blau gezeichnet sind. Reihen von Tl-Atomen im Abstand nächster Nachbarn sind nicht individuell, sondern als durchgezogene Linien dargestellt. In einigen Bereichen der Oberfläche sind homogene Domänen der Streifen mit Durchmessern bis zu 20 nm festzustellen.

Bei der niedrigsten Spalttemperatur wird, wie bereits diskutiert, die Oberfläche von einer  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Rekonstruktion dominiert, die von kleinen Bereichen einer  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion getrennt werden. Eine Erhöhung der Spalttemperatur auf  $T_{\text{Spalt}} = 50 \text{ K}$  führt zu einer ähnlichen Oberflächenstruktur, wobei jedoch der Anteil der  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion deutlich ansteigt. Zum Teil dominiert lokal eine der beiden Orientierungen der Streifen, was sich im Mittel jedoch aufgrund der Kristallsymmetrie ausgleicht. Wird die Probe bei Raumtemperatur gespalten ( $T_{\text{Spalt}} = 300 \text{ K}$ ), so entsteht eine „wurmartige“ Struktur aus Streifen, die weiterhin der  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion entspricht. Allerdings ist die Länge der Streifen stark reduziert und beide Orientierungen sind auch in kleineren Gebieten gleichverteilt vorzufinden. Bereiche der  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Rekonstruktion sind bei dieser Spalttemperatur nicht mehr existent.

Zusätzlich wurde die bei  $T_{\text{Spalt}} = 50 \text{ K}$  gespaltene Probe mit einer Rate von 1 K/min erhitzt und die Topografie regelmäßig kontrolliert. Ausgehend von einer Situation wie in Abb. 5.3(b) mit



**Abbildung 5.3** Einfluss der Spalttemperatur auf die Topografie von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . Es wird jeweils eine Übersichtsaufnahme in der linken Spalte, eine vergrößerte Aufnahme im markierten Bereich in der mittleren Spalte und ein Modell in der rechten Spalte gezeigt. Bei letzterem sind die Se-Atome der obersten Lage in rot und Tl-Atome in blau dargestellt. (a) Bei einer Spalttemperatur  $T_{\text{Spalt}} = 5 \text{ K}$  sind große Bereiche einer  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$ -Rekonstruktion festzustellen. (b) Spalten bei  $T_{\text{Spalt}} = 50 \text{ K}$  führt zusätzlich zu Streifen. (c) Für  $T_{\text{Spalt}} = 300 \text{ K}$  ist eine „wurmartige“ Struktur zu sehen. Stabilisierungsparameter: (a)  $U = 1(0,5) \text{ V}$ ,  $I_{\text{set}} = 20(500) \text{ pA}$ ,  $T_{\text{mess}} = 5 \text{ K}$ , (b)  $U = 50 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 20 \text{ pA}$ ,  $T_{\text{mess}} = 50 \text{ K}$ , (c)  $U = 1 \text{ V}$ ,  $I_{\text{set}} = 300 \text{ pA}$ ,  $T_{\text{mess}} = 5 \text{ K}$ . Mit freundlicher Genehmigung von M. Schmitt und P. Sessi [97].

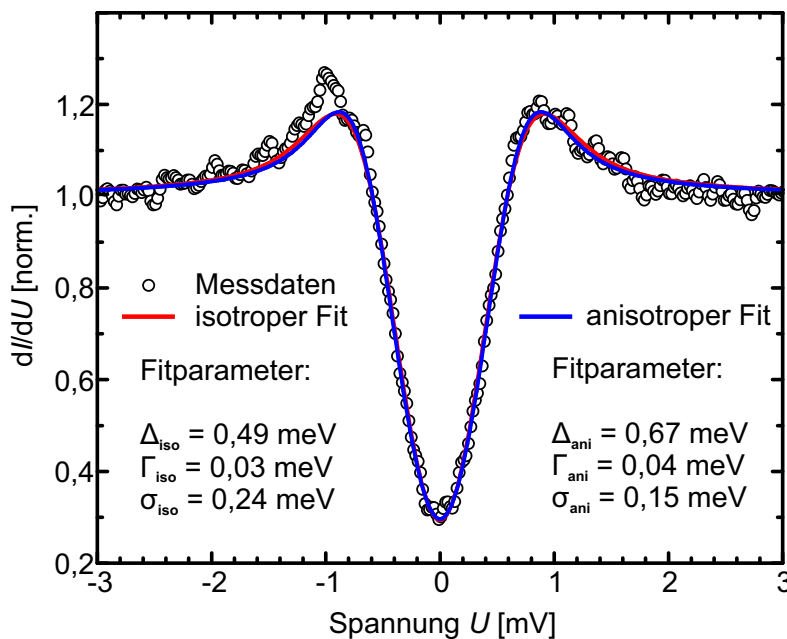
einer Koexistenz beider Rekonstruktionen verändert sich die Oberfläche dramatisch. Bei einer Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 120 \text{ K}$  ist die  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion komplett verschwunden und wurde durch ein aus Tl-Dimeren bestehendes Gitter ersetzt. Letztere Struktur transformiert sich in eine kompliziertere Streifenform bei einer weiteren Erhöhung der Messtemperatur um 3 K. Bei  $T_{\text{mess}} = 126 \text{ K}$  geht die gesamte Oberfläche in die „wurmartige“ Struktur über, die bereits auf bei Raumtemperatur gespaltenen Proben beobachtet wurde [vgl. Abb. 5.3(c)]. Diese Formierung ist ein irreversibler Prozess und kann durch eine erneute Abkühlung der Probe nicht wieder in eine aus  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ - und  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktionen bestehende Topografie überführt werden. Somit reicht die Energie bei niedriger Spalttemperatur nicht aus, um die Tl-Atome in eine energetisch stabile Anordnung zu transformieren. Dies ist erst ab einer Temperatur von etwa 126 K erfüllt.

### 5.1.3 Elektronische Eigenschaften

Nach der Zusammenfassung der strukturellen Ergebnisse über die Oberfläche von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  werden nun die elektronischen Eigenschaften vorgestellt. Da die Spalt- und Messtemperatur einen starken Einfluss auf die Oberflächenstruktur besitzen, wäre die Analyse unterschiedlicher Rekonstruktionen interessant. Im Gegensatz zu den kommerziellen STMs kann das Spalten der Probe in unserem Aufbau baulich bedingt nicht direkt im Messkopf stattfinden. Daher wurde dieser Prozess in der innerhalb des Heliumschildes befindlichen Garage durchgeführt. Auch wenn die Temperatur während des Spaltens nahe des Siedepunkts von Helium (4,2 K) liegen dürfte, musste daraufhin die Probe mit einer nicht gekühlten mechanischen Hand in das STM transferiert werden. Die damit verbundene Erwärmung der Probe konnte nicht qualifiziert werden. Alle aufgenommenen Topografien zeigten jedoch die „wurmartige“ Struktur, sodass nur Ergebnisse für diese Rekonstruktion vorliegen.

#### Struktur der supraleitenden Energielücke

Abbildung 5.4 zeigt das hochaufgelöste STS-Signal von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ , das mit einer normalleitenden W-Spitze bei einer nominalen Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,18 \text{ K}$  aufgenommen wurde. Die ursprünglichen Rohdaten wurden auf einen linearen Untergrund normiert (vgl. Kap. 4.3.2). Die ausgeprägte supraleitende Energielücke scheint einen eher V-förmigen Verlauf einzunehmen und das  $dI/dU$ -Signal verschwindet nicht vollständig innerhalb der Energielücke, sondern fällt nur auf etwa 30% des Wertes im Spannungsbereich der normalleitenden Zustandsdichte ab. Um abzuklären, inwieweit dies auf eine eventuelle Anisotropie der Energielücke oder lediglich auf eine begrenzte Energieauflösung zurückzuführen ist, wurden die Messdaten zum einen mit einer



**Abbildung 5.4** Hochaufgelöstes STS-Signal von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ , das mit einer normalleitenden W-Spitze aufgenommen wurde. Die Messdaten wurden mit einer isotropen und einer anisotropen Energielücke nach der BCS-Theorie (Gl. 3.6) angepasst, wobei die jeweiligen Fitparameter angegeben sind. Stabilisierungsparameter:  $U = -5 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 200 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 0,1 \text{ mV}$ ,  $T_{\text{mess}} = 1,18 \text{ K}$ .

isotropen (rote Linie) und zum anderen mit einer anisotropen (blau) Energielücke nach Gl. 3.6 angepasst, wobei jeweils eine zusätzliche Gauß-Verbreiterung verwendet wurde. Zum Berücksichtigen der Anisotropie wurde die Energielücke mit einer Winkelabhängigkeit

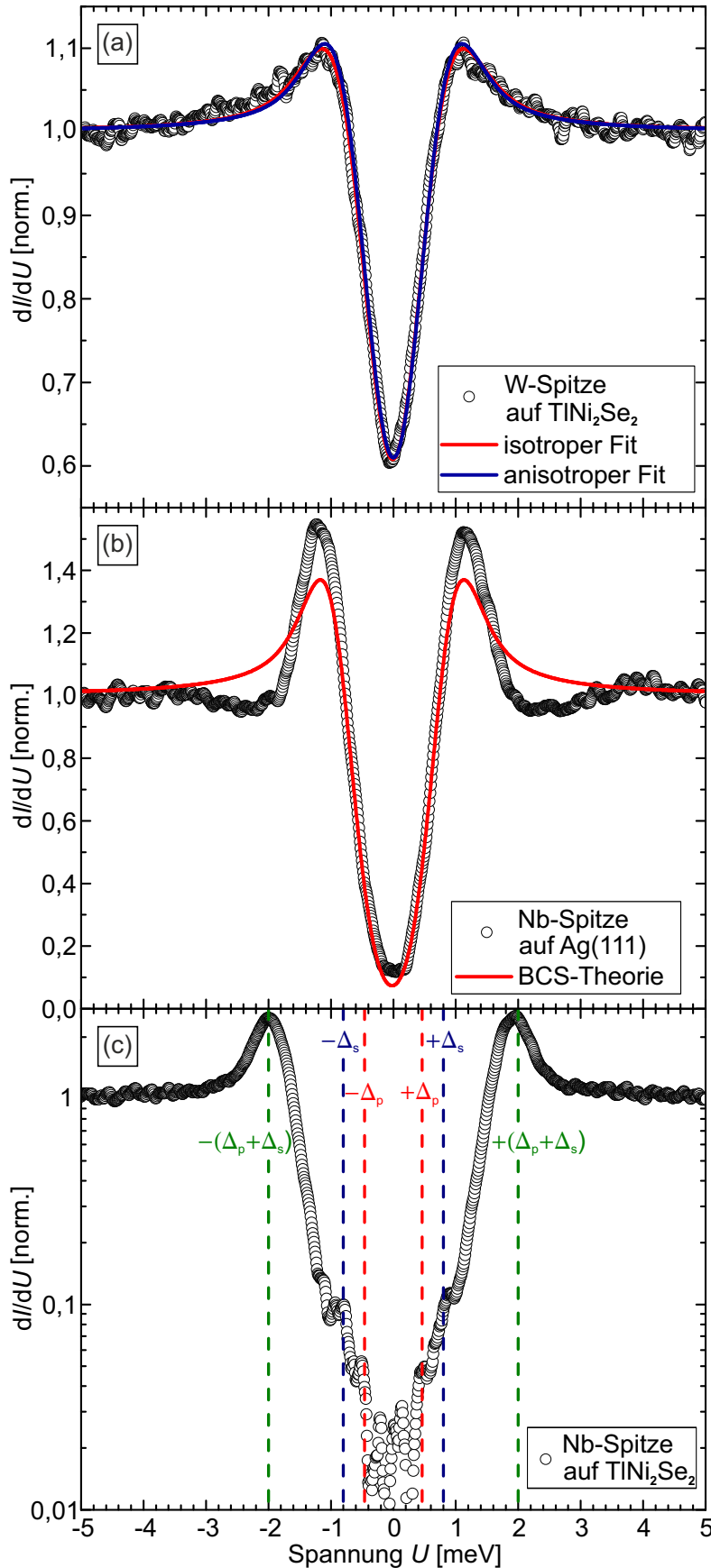
$$\Delta(\theta) = \Delta[\cos(\theta)] \quad (5.1)$$

erweitert. Im Fall des isotropen Fits resultiert eine Energielücke  $\Delta_{\text{iso}} = 0,49 \text{ meV}$ , ein Dynesparameter  $\Gamma_{\text{iso}} = 0,03 \text{ meV}$  und ein Gauß-Parameter  $\sigma_{\text{iso}} = 0,24 \text{ meV}$ , während sich im anisotropen Fall  $\Delta_{\text{ani}} = 0,67 \text{ meV}$ ,  $\Gamma_{\text{ani}} = 0,04 \text{ meV}$  und  $\sigma_{\text{ani}} = 0,15 \text{ meV}$  ergibt.

Für beide Varianten werden die Messdaten sehr gut durch die Anpassungskurven repräsentiert, sodass durch diese Methode keine klare Entscheidung gefällt werden kann. Somit reichen diese STS-Daten nicht aus, um zu entscheiden, ob  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  einen isotropen  $s$ - oder einen anisotropen  $p/d$ -Wellenpaarungsmechanismus aufweist. Jedoch existiert die Möglichkeit, die Energieauflösung in einem STS-Experiment zu erhöhen, indem eine supraleitende Spitze anstatt der normalleitenden W-Spitze verwendet wird [105, 106]. In diesem Fall verwendeten wir einen Nb-Draht als Spitzenmaterial.

In Abb. 5.5 ist ein Vergleich unterschiedlicher Spitzen zur Messung der supraleitenden Energielücke von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  dargestellt. Da die Spektroskopien mit der supraleitenden Spitze [Abb. 5.5(c)] mit dem ursprünglichen Messkopf durchgeführt wurden, wurde aufgrund der besseren Vergleichbarkeit ein zu Abb. 5.4 abweichender Datensatz herangezogen, der ebenfalls mit dem vorherigen Messkopf gewonnen wurde. Abbildung 5.5(a) zeigt erneut STS-Daten von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ , die mit einer W-Spitze bei einer Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,48 \text{ K}$  aufgenommen wurden. Hier sinkt das  $dI/dU$ -Signal auf etwa 60% bezüglich des normalleitenden Wertes ab und die V-Form ist nochmals etwas stärker ausgeprägt. Auch in diesem Fall wurden die Messdaten mit einer isotropen (rot) und einer anisotropen (blau) Energielücke angepasst, wobei beide Methoden eine gute Übereinstimmung liefern. Die Energielücke beträgt für die isotrope Variante  $\Delta_{\text{iso}} = (0,42 \pm 0,02) \text{ meV}$  und für die anisotrope  $\Delta_{\text{ani}} = (0,59 \pm 0,02) \text{ meV}$ , sodass auch hier quantitativ ein deutlich unterschiedliches Ergebnis festzustellen ist.

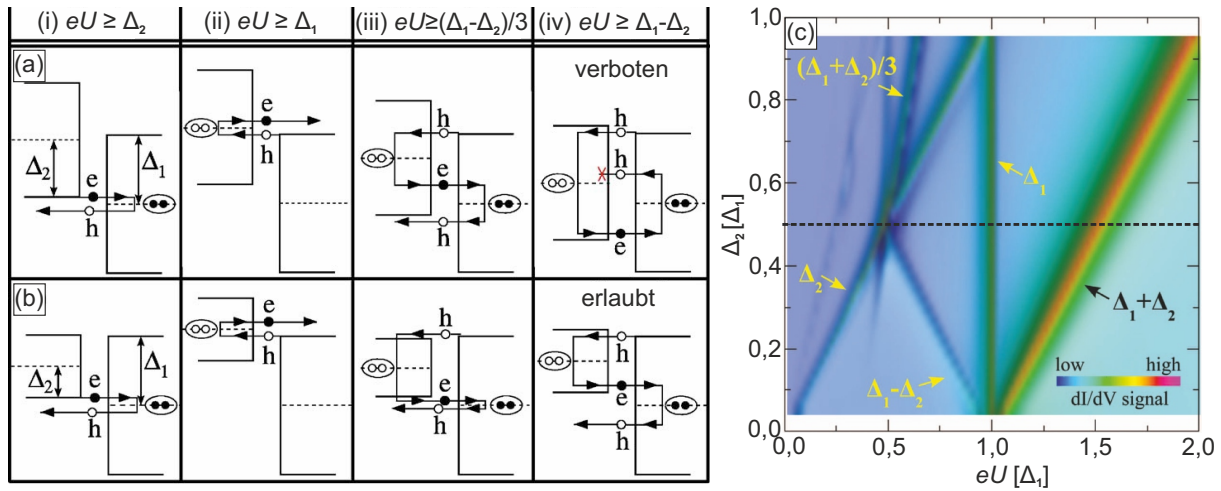
Abbildung 5.5(b) zeigt Spektroskopiedaten, die mit einer supraleitenden Nb-Spitze auf einem normalleitenden Ag(111)-Einkristall bei  $T_{\text{mess}} = 1,63 \text{ K}$  aufgenommen wurden. Die Messung offenbart eine deutlich stärker ausgeprägte supraleitende Energielücke, in der das  $dI/dU$ -Signal nahezu auf 0 abfällt. Außerdem kommen die seitlichen Maxima wesentlich stärker zur Geltung. Zusätzlich ist in rot ein Fit nach der BCS-Theorie mit isotroper Energielücke eingezeichnet. Dieser weicht vor allem im Bereich der Maxima von den Messdaten ab, was typisch für Spektren von Nb-Spitzen ist [107]. Nichtsdestotrotz kann die Größe der Energielücke der Nb-Spitze zu  $\Delta_s = (0,75 \pm 0,05) \text{ meV}$  abgeschätzt werden.



**Abbildung 5.5** (a) STS-Signal von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ , das mit einer normalleitenden W-Spitze aufgenommen wurde. Die Messdaten wurden mit einer isotropen (rot) und anisotropen (blau) Energielücke angepasst. Stabilisierungsparameter:  $U = -5 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 200 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 0,1 \text{ mV}$ ,  $T_{\text{mess}} = 1,48 \text{ K}$ . (b) STS-Signal einer supraleitenden Nb-Spitze auf einem Ag(111)-Einkristall aufgenommen und mittels BCS-Theorie angepasst. Stabilisierungsparameter:  $U = -6 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 200 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 0,1 \text{ mV}$ ,  $T_{\text{mess}} = 1,63 \text{ K}$ . (c) STS-Signal von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  mit der in (b) verwendeten supraleitenden Spitze in einer logarithmischen Skala. Die Maxima innerhalb der Energielücke bei  $\pm 0,45 \text{ meV}$  und  $\pm 0,8 \text{ meV}$  entsprechen den Energielücken der Probe bzw. Spitze. Stabilisierungsparameter:  $U = -6 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 200 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 0,1 \text{ mV}$ ,  $T_{\text{mess}} = 1,59 \text{ K}$ .

Anschließend wurde mit der exakt gleichen Spitze ein Spektrum auf  $\text{TiNi}_2\text{Se}_2$  bei  $T_{\text{mess}} = 1,59 \text{ K}$  aufgenommen, was in Abb. 5.5(c) dargestellt ist. Zur Erhöhung des Kontrastes wurde eine logarithmische Skala für das  $dI/dU$ -Signal gewählt. Dieses wird von zwei Maxima bei  $\pm(2,0 \pm 0,1) \text{ meV}$  dominiert, während innerhalb der Energielücke kleinere Maxima bei  $\pm 0,45 \text{ meV}$  und  $\pm 0,8 \text{ meV}$  zu erkennen sind. Zur Auswertung der spektroskopischen Daten wird eine Studie von M. Ternes *et al.* [107] herangezogen, in der systematisch die Tunneleigenschaften asymmetrischer Supraleiter–Isolator–Supraleiter-Kontakte analysiert wurden. Dabei wurde festgestellt, dass unabhängig von den jeweiligen Messbedingungen stets zwei dominierende Maxima bei der positiven und negativen Energie der Summe aus den Energielücken der Probe bzw. der Spitze  $[\pm(\Delta_p + \Delta_s)]$  auftreten. Daher ist davon auszugehen, dass die in unseren Messdaten dominierenden Maxima ebenfalls dieser Summe entsprechen  $[\Delta_{\text{sum}} = \pm(2,0 \pm 0,1) \text{ meV}]$ .

Zusätzlich fanden Ternes *et al.* weitere Merkmale bei den Energien  $\pm\Delta_p$ ,  $\pm\Delta_s$ ,  $\pm(\Delta_p - \Delta_s)$  und  $\pm(\Delta_p + \Delta_s)/3$ , welche durch Andreev-Reflexionen verursacht sind [107]. Diese entstehen, wenn ein Elektron aus einem normalleitenden Zustand beim versuchten Übertritt in einen Supraleiter als Loch reflektiert wird. Dabei gibt es die Energie von  $2\Delta$  ab und erzeugt ein Cooper-Paar im Supraleiter. Abbildungen 5.6(a) und (b) zeigen schematisch die Prozesse für  $\Delta_2 \geq 0,5\Delta_1$  bzw.  $\Delta_2 \leq 0,5\Delta_1$ . Die Intensität der Maxima hängt stark von den gewählten Stabilisierungsparamete-



**Abbildung 5.6** Schematische Darstellung der wichtigsten Andreev-Reflexionen für asymmetrischer Supraleiter–Isolator–Supraleiter-Kontakte für  $\Delta_2 \geq 0,5\Delta_1$  (a) und  $\Delta_2 \leq 0,5\Delta_1$  (b). (i)  $eU \geq \Delta_2$ : Ein Elektron (e) tunnelt vom linken in den rechten Supraleiter und wird als Loch (h) reflektiert, wobei ein Cooper-Paar im rechten Supraleiter erzeugt wird. (ii)  $eU \geq \Delta_1$ : Ein Loch tunnelt vom rechten in den linken Supraleiter und wird als Elektron reflektiert, wobei ein Cooper-Paar im linken Supraleiter vernichtet wird. (iii)  $eU \geq (\Delta_1 + \Delta_2)/3$ : Prozess einer zweifachen Reflexion, wobei ein Cooper-Paar im rechten Supraleiter erzeugt und im linken vernichtet wird. (iv)  $eU \geq \Delta_1 - \Delta_2$ : Spezialfall von (iii), wobei für  $\Delta_2 \geq 0,5\Delta_1$  das Loch in der Energielücke des linken Supraleiters erzeugt werden müsste, weshalb dieser Prozess verboten ist. (c) Berechnung des  $dI/dU$ -Signals zwischen zwei Supraleitern für verschiedene Verhältnisse der Energielücken bei  $T = 0$ . Es sind stets Maxima bei  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  und  $\Delta_1 + \Delta_2$  sichtbar. Maxima bei  $\Delta_1 - \Delta_2$  existieren nur für  $\Delta_2 \leq 0,5\Delta_1$  und Maxima bei  $(\Delta_1 + \Delta_2)/3$  verschwinden für  $\Delta_2 < 0,3\Delta_1$ . Adaptiert aus [107].



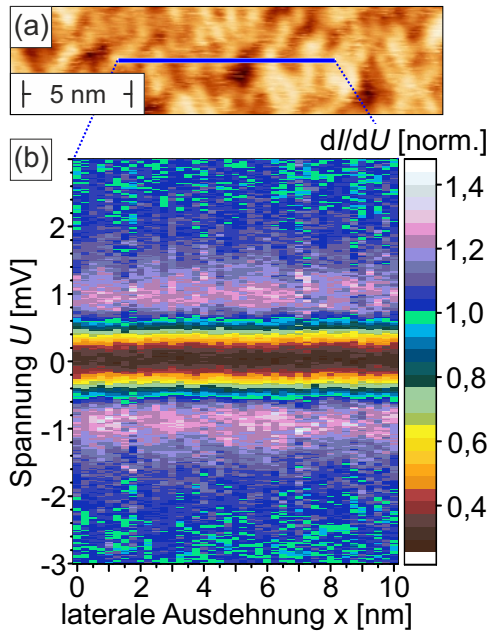
tern ab. Der Tunnelwiderstand unserer Stabilisierungsparameter ist mit  $R_T = 3 \cdot 10^7 \Omega$  relativ groß, sodass die Intensität bei  $\pm(\Delta_p + \Delta_s)/3$  sehr gering ist und somit nicht detektiert werden kann. Gehen wir nun davon aus, dass die Maxima bei  $\pm 0,8 \text{ meV}$  der Energielücke der Nb-Spitze und diejenigen bei  $\pm 0,45 \text{ meV}$  der Energielücke von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  entsprechen, fällt  $(\Delta_p - \Delta_s)$  etwa mit der Energielücke der Probe  $\Delta_p$  zusammen. Dadurch sind keine weiteren Maxima zu erkennen, weil sie durch die endliche Verbreiterung nicht einzeln auflösen sind. Dieser Prozess wäre ohnehin verboten, weil  $\Delta_p \geq 0,5\Delta_s$  [vgl. Abb.fig:Ternes(a)(iv)]. In Abb. 5.6(c) ist  $dI/dU$ -Signal zwischen zwei Supraleitern für verschiedene Verhältnisse der Energielücken bei  $T = 0$  dargestellt, wobei unser Experiment etwa an der gestrichelten Linie wiederzufinden ist. Hieran sind nochmals die Positionen der entscheidenden Maxima zu erkennen.

Da  $\pm 0,45 \text{ meV}$  gut mit der bestimmten Energielücke von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  im isotropen Fall  $\Delta_{\text{iso}} = (0,42 \pm 0,02) \text{ meV}$  [vgl. Abb. 5.5(a)] und die beiden weiteren Maxima gut mit der Energielücke der Nb-Spitze  $\Delta_s = (0,75 \pm 0,05) \text{ meV}$  [vgl. Abb. 5.5(b)] übereinstimmen, können wir auf einen isotropen Paarungsmechanismus mit  $s$ -Wellencharakter schließen. Lediglich die nominelle Summe beider Energielücken  $(\Delta_p + \Delta_s) = (1,2 \pm 0,1) \text{ meV}$  weicht von den Positionen der dominierenden Maxima bei  $\pm\Delta_{\text{sum}} = \pm(2,0 \pm 0,1) \text{ meV}$  ab. Diese Abweichungen sind höchstwahrscheinlich durch die endliche Energieauflösung zu erklären, die zu einem Verschieben der seitlichen Maxima einer supraleitenden Energielücke führt [vgl. Abb. 3.2].

Auch die Transportmessungen [90, 92] deuteten auf einen  $s$ -Wellencharakter hin, was durch unsere Messungen bestätigt wurde. Die weitere These einer multiplen Energielücke kann nicht vollständig verifiziert oder ausgeschlossen werden. Falls die detektierte Energielücke tatsächlich von mehreren Lücken verursacht ist, dann ist der Effekt auf die STS-Daten bei einer minimalen Messtemperatur  $T_{\text{mess}} \approx 1,2 \text{ K}$  zu gering, um klar aufgelöst zu werden.

### Ortsaufgelöste Messungen

STM/STS-Experimente sind in der Lage, Ortsauflösungen bis zu atomaren Skalen zu erreichen. Daher kann in einem nächsten Schritt der Einfluss der in Kap. 5.1.2 diskutierten Oberflächenrekonstruktion analysiert werden. Beispielsweise wurde in den verwandten Probensystemen  $\text{KNi}_2\text{Se}_2$  [108] und  $\text{KNi}_2\text{S}_2$  [109] eine hohe Korrelation zwischen dem supraleitenden Zustand und von Ladungsordnung verursachten Phänomenen beobachtet, sodass eine ortsaufgelöste Messung der Supraleitung, insbesondere angesichts der Oberflächenrekonstruktion auf  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ , interessant ist. Dazu wurden entlang der  $10 \text{ nm}$  langen blauen Linie in der in Abb. 5.7(a) dargestellten Topografie einzelne Spektren im Abstand von jeweils  $250 \text{ pm}$  aufgezeichnet. Wie bereits zuvor erwähnt, war auf den Proben, die in unserem experimentellen Aufbau gespalten wurden, ausschließlich die „wurmartige“ Struktur zu erkennen.

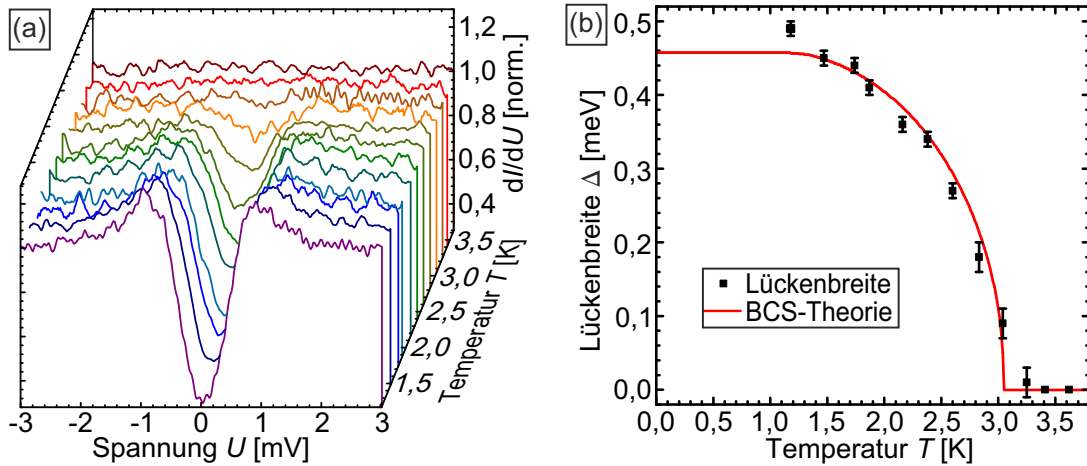


**Abbildung 5.7** (a) Topografie von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ , die die „wurmartige“ Oberflächenrekonstruktion zeigt. (b) Entlang der 10 nm langen blauen Linie in (a) gemessene normierte Tunnelspektren. Es ist kein signifikanter Einfluss der Rekonstruktion auf die Breite oder die Form der supraleitenden Energielücke festzustellen. Stabilisierungsparameter:  $U = -5 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 200 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 0,1 \text{ mV}$ ,  $T_{\text{mess}} = 1,18 \text{ K}$ .

Die resultierenden Spektren sind in Abb. 5.7(b) dargestellt, wobei das  $dI/dU$ -Signal mit einer Farbkodierung repräsentiert wird. Obwohl die untersuchte Trajektorie mehrere Maximal- und Minimalwerte der Rekonstruktion abdeckt, ist in den STS-Daten keine signifikante Veränderung der Breite oder der Form der Energielücke festzustellen. Auch auf anderen Bereichen der Probe war keine sichtbare Variation zu beobachten. Die Rekonstruktion stellt lediglich die kleinstmögliche Deformierung der Kristallstruktur dar, um die Polarität der obersten  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ -Lage zu minimieren. Da die Supraleitung jedoch ein makroskopischer Zustand ist, ist ein nicht vorhandener Einfluss der Oberflächenrekonstruktion auf die Supraleitung nicht verwunderlich. Entsprechend stimmen die elektronischen Eigenschaften der Probeoberfläche weitgehend mit denjenigen des Volumens überein, sodass oberflächensensitive Messmethoden wie STM/STS und volumensensitive Transportmessungen nahezu identische Resultate liefern.

### Temperaturabhängigkeit

Für eine weitere Charakterisierung der Energielücke wurden temperaturabhängige Spektren auf  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  aufgenommen, wobei ein Bereich von der niedrigsten Messtemperatur bis etwa 4 K durchfahren wurde. Abbildung 5.8(a) zeigt die spektroskopischen Daten für mehrere verschiedene Temperaturen, beginnend bei  $T_{\text{mess}} = 1,18 \text{ K}$  in violett. Mit steigender Temperatur verringert sich die Breite der zunächst deutlich ausgeprägten Energielücke, bis bei etwa  $T_{\text{mess}} = 3,2 \text{ K}$  (dunkelorange Linie) keine Supraleitung mehr zu erkennen ist. Zur weiteren Analyse der Temperaturabhängigkeit wird jedes Spektrum durch die BCS-Theorie (Gl. 3.6) unter Verwendung einer isotropen Energielücke und einer Gauß-Verbreiterung angepasst. Diese Anpassungen können im Anhang in Abb. A.1 nachgeschlagen werden. Die so bestimmten Energielückenbreiten sind



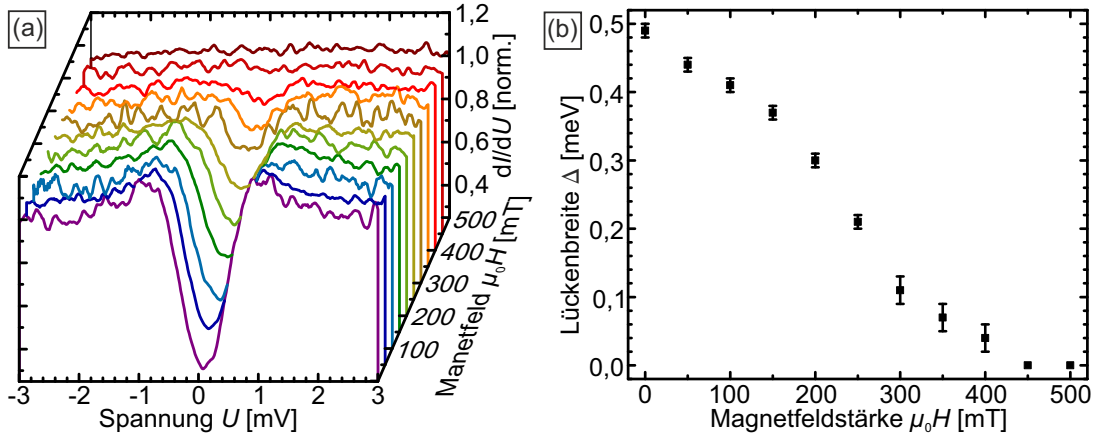
**Abbildung 5.8** (a) Temperaturabhängige STS-Daten von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . Bei der niedrigsten erreichbaren Messtemperatur (violett) ist eine stark ausgeprägte Energielücke zu erkennen, deren Breite sich mit zunehmender Temperatur verringert, bis die Supraleitung bei  $T_{\text{mess}} = 3,2$  K (orange) verschwindet. (b) Auftragung der temperaturabhängigen Breite der Energielücke, die durch Anpassen der Spektren aus (a) mit Gl. 3.6 bestimmt wurde (vgl. Abb. A.1). Stabilisierungsparameter:  $U = -5$  mV,  $I_{\text{set}} = 200$  pA,  $U_{\text{mod}} = 0,1$  mV.

in Abbildung 5.8(b) gegen die Temperatur aufgetragen. Die daraus resultierende Abhängigkeit lässt sich gut durch den aus der BCS-Theorie erwarteten Zusammenhang (rote Kurve) beschreiben. Hierbei wurde die mittels Messung der Wärmekapazität abgeschätzte Debye-Temperatur  $T_D = 175$  K [90] in Gl. 3.8 eingesetzt und die Energielückenbreite numerisch berechnet. Unter Annahme des ebenfalls aus der BCS-Theorie folgenden Verhältnisses  $\Delta(T = 0)/k_B T_C = 1,764$  (Gl. 3.7) ergibt sich eine kritische Temperatur  $T_C = 3,05$  K. Dieses Ergebnis ist zwar etwas kleiner als der Wert aus den Transportmessungen [90], trotzdem deutet die hohe Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit abermals auf einen  $s$ -Wellenpaarungsmechanismus ähnlich zur Standard-BCS-Theorie hin.

### Magnetfeldabhängigkeit

In Kap. 3.1 wurde bereits erläutert, dass Supraleitung durch ein externes magnetisches Feld abgeschwächt und letztlich zerstört wird. Um dieses Phänomen auf  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  zu untersuchen, wurden Spektroskopien bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken bis  $\mu_0 H = 500$  mT durchgeführt. Da bei der berichteten oberen kritischen Feldstärke  $\mu_0 H_{c2}(T = 0) = 802$  mT [90] ein inhomogener Typ II-Supraleiter zu erwarten ist, wurde bei jedem Feld darauf geachtet, möglichst weit von einem Vortex entfernt zu messen (vgl. Kap. 5.1.3). Abbildung 5.9(a) zeigt diese in Schritten von 50 mT. Liegt kein Magnetfeld an, ist wiederum eine ausgeprägte supraleitende Energielücke festzustellen (violett). Mit steigendem Feld verringert sich die Breite der Energielücke, bis bei  $\mu_0 H \approx 400$  mT (rot) keine Supraleitung mehr zu erkennen ist.

Identisch zur Temperaturabhängigkeit wurden die einzelnen Spektren durch die BCS-Theorie



**Abbildung 5.9** (a) Magnetfeldabhängige STS-Daten von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  bei einer Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,18$  K. Mit steigender Feldstärke  $\mu_0 H$  verringert sich die Breite der Energielücke, bis die Supraleitung bei  $\mu_0 H \approx 400$  mT (rot) verschwindet. (b) Auftragung der magnetfeldabhängigen Breite der Energielücke, die durch Anpassen der Spektren aus (a) mit Gl. 3.6 bestimmt wurde (vgl. Abb. A.2). Stabilisierungsparameter:  $U = -5$  mV,  $I_{\text{set}} = 200$  pA,  $U_{\text{mod}} = 0,1$  mV.

angepasst. Die individuellen Fits sind abermals im Anhang in Abb. A.2 zu finden. Die resultierenden Breiten der Energielücke von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  sind in Abb. 5.9(b) gegen die magnetische Feldstärke  $\mu_0 H$  aufgetragen. Dabei ist ein monotoner Abfall der supraleitenden Energielückenbreite zu beobachten, bis bei 450 mT kein von einer konstanten Zustandsdichte abweichendes  $dI/dU$ -Signal mehr zu erkennen ist. Folglich nimmt das obere kritische Feld einen Wert  $400 \text{ mT} \leq \mu_0 H_{c2} \leq 450 \text{ mT}$  an.

Genauso wie bei der kritischen Temperatur ist an der Oberfläche eine etwas niedrigere kritische Feldstärke im Vergleich zu volumensensitiven Transportmessungen [90] festzustellen. Möglicherweise wird die Bindungsstärke von Cooper-Paaren in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche geringfügig abgeschwächt, sodass die Supraleitung der Oberfläche etwas weniger stark ausgeprägt ist als im Volumen. Allerdings stellten wir keinen signifikanten Einfluss der Rekonstruktion auf die Supraleitung fest. Somit bleibt letztendlich zu schlussfolgern, dass die Supraleitung in  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  hauptsächlich von Volumeneigenschaften bestimmt wird und strukturelle Merkmale kaum zum Tragen kommen.

### Abrikosov-Gitter

In einem Typ II-Supraleiter wird ein externes Magnetfeld bis zu einem unteren kritischen Limit  $H_{C1}$  vollständig verdrängt. Für größere Feldstärken laufen einzelne normalleitende magnetische Flussschläuche (Vortizes) durch den Supraleiter, die sich häufig in einem sogenannten Abrikosov-Gitter anordnen, bis die Supraleitung bei einem oberen kritischen Feld  $H_{C2}$  komplett zusammenbricht (vgl. Kap. 3.1). Dieser Effekt wurde erstmals 1989 mit einem STM auf dem Übergangsmetallchalkogenid  $\text{NbSe}_2$  beobachtet [110]. Dabei ordneten sich die Vortizes in ei-

ner regelmäßigen hexagonalen Struktur. Während zwischen den Flussschläuchen weiterhin eine deutlich ausgeprägte supraleitende Energielücke festzustellen war, war im Zentrum der Vortizes ein Maximum direkt an der Fermienergie (engl. zero bias peak, ZBP) zu erkennen.

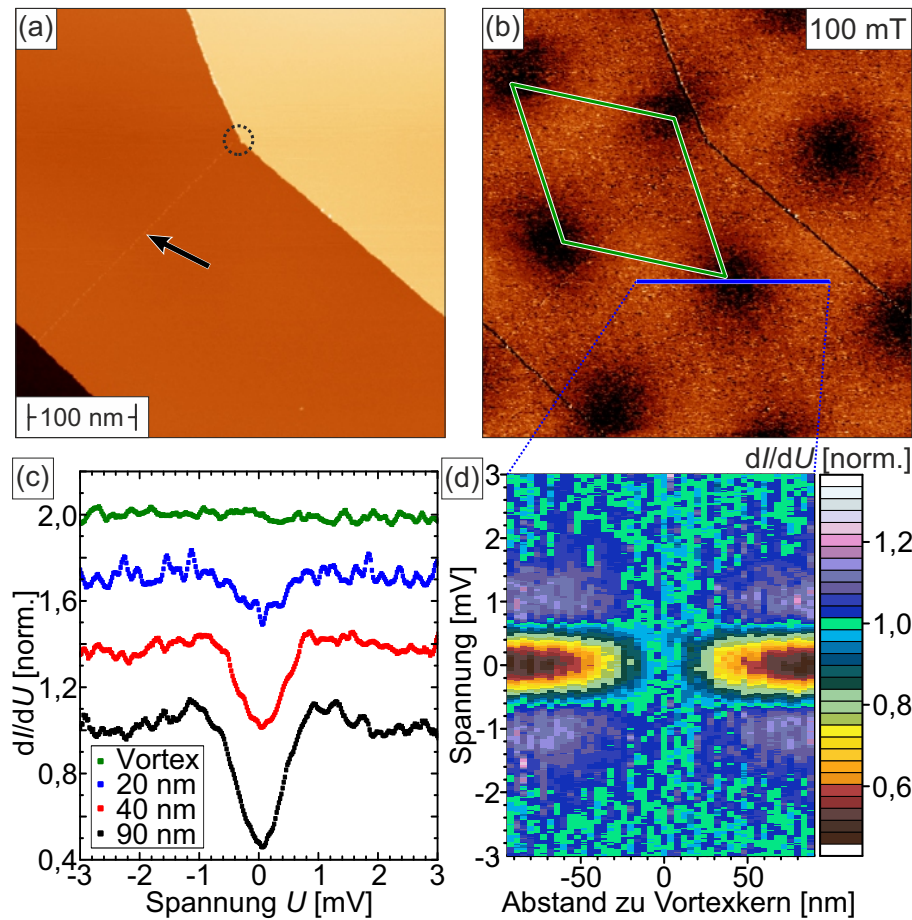
Abbildung 5.10(a) zeigt eine Übersichtsaufnahme der Topografie eines  $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$  großen Bereiches der  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ -Probe. Die Oberfläche besteht aus drei atomar flachen Terrassen, die von Stufenkanten der Höhe  $h = (6,8 \pm 0,2)\text{ \AA}$  getrennt werden. Dieser Wert stimmt mit dem in Abb. 5.2 überein, was einer halben Höhe der Einheitszelle  $c/2$  entspricht. Weiterhin ist in einer der Stufenkanten ein leichter Knick vorzufinden, der mit einem gestrichelten Kreis markiert ist. Ausgehend davon ist senkrecht zur Stufenkante eine Versetzungslinie zu sehen, die bis zur benachbarten Stufenkante läuft (siehe Pfeil). Diese stammt vermutlich ähnlich zu den in Abb. 5.2(a) beobachtbaren Vertiefungslinien von Defekten in der Kristallstruktur, die während der Zucht der Probe oder des Spaltens entstehen.

Gleichzeitig zur Topografie wurde eine Karte der differentiellen Leitfähigkeit bei einem externen Magnetfeld der Stärke  $\mu_0 H = 100\text{ mT}$  aufgenommen, die in Abb. 5.10(b) dargestellt ist. Dabei wurde als Stabilisierungsspannung  $U = -1\text{ mV}$  gewählt, da in etwa bei dieser Energie ein Maximum der supraleitenden Energielücke liegt, das in einem Vortexkern verschwinden sollte. Die  $dI/dU$ -Karte offenbart tatsächlich mehrere rund geformte Regionen mit reduzierter Zustandsdichte, die sich in einem hexagonalen Gitter anordnen. Der Durchmesser dieser Bereiche beträgt jeweils ungefähr  $60\text{--}70\text{ nm}$ . An diesen Regionen verlaufen Flussquanten durch die Probe und zerstören lokal die Supraleitung (vgl. Kap. 3.1). Jeder dieser Vortizes spiegelt exakt einen Flussquant  $\Phi_0 = h/2e$  wider, wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $e$  die Elementarladung ist. Daraus lässt sich die benötigte Fläche  $A$  pro individuellem Vortex bei gegebener magnetischer Flussdichte  $B$  zu

$$A = \frac{\Phi_0}{B} \quad (5.2)$$

berechnen. Die theoretisch zu erwartende Einheitszelle des Abrikosov-Gitters ist als grüne Raute eingezeichnet, die gut mit dem im Experiment beobachteten Gitter übereinstimmt.

In Abb. 5.10(c) sind Spektroskopien direkt im Kern eines Vortex und an weiteren drei Positionen mit angegebenem Abstand zum Vortexkern dargestellt, wobei die einzelnen normierten  $dI/dU$ -Signale aus Gründen der Übersicht vertikal verschoben sind. Bei großem Abstand von  $90\text{ nm}$  ist ein Spektrum mit deutlich erkennbaren Charakteristika für Supraleitung festzustellen. Mit kleiner werdender Distanz schwächt sich jedoch die supraleitende Energielücke ab, bis sie im Vortexkern komplett verschwindet. Abbildung 5.10(d) zeigt Spektroskopien entlang der in (b) eingezeichneten  $180\text{ nm}$  langen Trajektorie durch einen Vortex, wobei das  $dI/dU$ -Signal als Farbkodierung repräsentiert wird. Hieran ist nochmals die Abschwächung der Supraleitung



**Abbildung 5.10** (a) Topografie von  $\text{TiNi}_2\text{Se}_2$ . (b) Abbildung der differentiellen Leitfähigkeit auf dem in (a) dargestellten Probenbereich bei einer Magnetfeldstärke von 100 mT. Die Ausbildung eines Abrikosov-Gitters ist zu erkennen, dessen Einheitszelle den theoretischen Erwartungen nach Gl. 5.2 (grüne Raute) entspricht. (c) Beispielhafte Auswahl an Spektroskopen direkt im Kern eines Vortex und an Positionen mit angegebenen Abständen zu diesem. Mit abnehmendem Abstand zum Vortexkern schwächt sich die supraleitende Energielücke ab, bis sie im Vortexkern komplett verschwindet. (d) Normierte STS-Daten entlang der 180 nm langen Trajektorie in (b) als Funktion des Abstandes zum Vortexkern. Stabilisierungsparameter: (a)/(b)  $U = -1$  mV,  $I_{\text{set}} = 50$  pA,  $U_{\text{mod}} = 0,1$  mV, (c)/(d)  $U = -5$  mV,  $I_{\text{set}} = 200$  pA,  $U_{\text{mod}} = 0,1$  mV,  $T_{\text{mess}} = 1,18$  K.

durch einen durch die Probe verlaufendes Flussquant zu erkennen. Während am linken und rechten Rand von Abb. 5.10(d) (großer Abstand zum Vortexkern) eine deutliche Reduzierung der Zustandsdichte am Fermienergie und schwach ausgeprägte Maxima bei  $\pm 1$  mV festzustellen sind, ist das  $dI/dU$ -Signal im Zentrum konstant.

Im Gegensatz zu dem später folgenden  $\text{Nb}(110)$  (vgl. Abb. 5.25) oder ähnlichen Messungen auf  $\text{NbSe}_2$  [110] ist bei  $\text{TiNi}_2\text{Se}_2$  im Vortexkern kein Maximum direkt an der Fermienergie zu erkennen. Über die genaue Ursache kann ich hier nur spekulieren. Es ist bekannt, dass eine solche Anomalie nur in sehr sauberen Proben zu beobachten ist. Beispielsweise wurde eine Abschwächung und letztlich eine Vernichtung des ZBP durch Dotierung von  $\text{NbSe}_2$  mit Ta ( $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ ) beobachtet [111]. Der Übergang erfolgte in etwa bei Unterschreitung eines Verhältnisses der mitt-

leren freien Weglänge  $l$  zur Kohärenzlänge  $\xi_{||}$  von  $l/\xi_{||} = 1$ . Transportmessungen an  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  zeigten zwar deutlich ein Fermi-Flüssigkeits-Verhalten und ein hohes Restwiderstandsverhältnis, was für eine gute Kristallqualität spricht, jedoch ist die Abwesenheit eines ZBP durch Gitterstörungen im Volumenmaterial nicht auszuschließen. Tatsächlich beträgt die mittlere freie Weglänge  $l = 17,3 \text{ nm}$  und die Kohärenzlänge  $\xi_{||} = 20,3 \text{ nm}$  [90], was zu einem Verhältnis  $l/\xi_{||} = 0,85$  führt. Nach den Erkenntnissen aus Ref. [111] wäre es somit nicht verwunderlich, dass kein ZBP vorhanden ist. Es bleibt zu untersuchen, inwieweit die Oberflächenrekonstruktion einen Einfluss auf die Lebensdauer der für den ZBP verantwortlichen Quasiteilchen besitzt. Da wir jedoch mit unserem experimentellen Ausbau keine bei tieferen Temperaturen sichtbaren Strukturen [vgl. Abb. 5.3(a)/(b)] analysieren konnten, war eine derartige Überprüfung für uns unmöglich. Allerdings weist auch  $\text{NbSe}_2$  eine Koexistenz einer Rekonstruktion auf der Oberfläche aufgrund einer Ladungsdichtewelle [112] und eines ZBPs [110] auf, sodass eine Rekonstruktion nicht zwangsläufig ein Ausschlusskriterium darstellt.

## 5.2 Topologische Supraleiter

In diesem Kapitel werden experimentelle Ergebnisse für potentielle topologische Supraleiter vorgestellt. Zunächst wird jedoch der aktuelle Forschungsstand aufgezeigt, wobei die Ergebnisse mehrerer Studien vergleichend gegenübergestellt werden. Anschließend folgen STM- und STS-Messungen an den dotierten Bismutchalkogeniden  $\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , für die bereits Supraleitung im Volumen nachgewiesen wurde [113, 114].

### 5.2.1 Stand der aktuellen Forschung

In Kap. 3.3 wurde bereits die grundlegende Theorie zur Ausbildung eines topologischen Supraleiters erläutert. Hier wird nun eine Übersicht über experimentelle Studien von Materialien mit potentieller topologischer Supraleitung präsentiert. Zur Herstellung derartiger Probensysteme wurden mehrere Möglichkeiten in Betracht gezogen. In einer theoretischen Untersuchung führte der Proximityeffekt zwischen einem  $s$ -Wellen-Supraleiter und dem Oberflächenzustand eines starken topologischen Isolators zu  $(p_x + ip_y)$ -Supraleitung, die gebundene Majorana-Zustände (engl. Majorana bound states, MBS) in Vortizes erzeugen [115]. Daraufhin konnten erfolgreich planare Heterostrukturen durch Wachstum von topologischen Isolatoren auf  $\text{NbSe}_2$  hergestellt werden [116, 117]. Auf einem fünf Quintupellagen dicken  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  konnte mit diesem Verfahren im Vortextkern ein gebundener Majorana-Zustand entdeckt werden [118].

Aus materialwissenschaftlicher Sicht wäre es allerdings interessant, intrinsische topologische Supraleiter herzustellen. Vor allem die Interkalation bzw. die Dotierung von Bismutchalkogeniden ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) stellt für diesen Zweck ein aussichtsreiches Verfahren dar. Die Interkalati-

on bedeutet in diesem Zusammenhang die Einbindung von zusätzlichen Atomen in die Van-der-Waals-Lücke zwischen zwei Quintupellagen des TIs. Im Gegensatz dazu werden bei der Dotierung Defekte in der eigentlichen Kristallstruktur erzeugt und entsprechend ursprüngliche Atome ersetzt. Tabelle 5.1 fasst die wichtigsten an interkalierten oder dotierten topologischen Supraleitern durchgeführten Studien zusammen. Dabei wird in der ersten Spalte das Material und die jeweilige Konzentration an interkalierten/dotierten Atomen  $x$  aufgelistet. Anschließend folgen die experimentellen Techniken, die für die Analyse der Proben Verwendung fanden. Danach werden die kritische Temperatur  $T_C$  und das kritische Magnetfeld  $\mu_0 H_C$  genannt, wobei bei letzterem wie in unserem Aufbau das Feld parallel zur Probennormale angelegt wurde. Die vorletzte Spalte gibt an, ob ein topologischer Oberflächenzustand experimentell verifiziert wurde. Da die Existenz des TSS am Fermi-niveau notwendig für die Ausbildung von topologischer Supraleitung ist, ist hierbei klarzustellen, dass alle Experimente direkt an der Fermienergie durchgeführt wurden oder in den Studien gezeigt wurde, dass der TSS die Fermienergie überschreitet. Zum Schluss ist noch die Referenz zu den einzelnen Studien aufgeführt.

Nach dem theoretischen Vorschlag von L. Fu und E. Berg [76] war  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit  $0.10 \leq x \leq 0.15$  das erste topologische Material, in dem Supraleitung mit einer kritischen Temperatur  $T_C = 3,8 \text{ K}$  und einem kritischen Feld  $\mu_0 H_C = 1,7 \text{ T}$  nachgewiesen wurde [119]. Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction, XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigten zwar eine gute Kristallqualität im makroskopischen als auch im mikroskopischen Bereich und die Interkalation von Cu in der Van-der-Waals-Lücke. Allerdings wird in dieser Studie auch von zusätzlichen Phasen mit abweichender Zusammensetzung berichtet, was die gute Kristallqualität in Frage stellt. Darüber hinaus verschwindet der Widerstand der Proben nicht vollständig unterhalb der Übergangstemperatur. Wurde Cu hingegen dotiert und dabei Bi ersetzt, so wurde keine Supraleitung festgestellt. In einer weiteren Studie zu diesem Material mit etwas höherem Cu-Anteil  $x = 0,25$  wurden Quantenoszillationen mittels Magnetometrie entdeckt und als Beweis für die Existenz eines TSS angesehen [120]. Weiterhin wurde mittels Punktkontaktspektroskopie ein Maximum am Fermi-niveau (ZBP) beobachtet, das über  $1,15 \text{ K}$  und  $0,8 \text{ T}$  verschwindet [121]. Dies spricht für die Existenz von gebundenen Majorana-Zuständen, wobei andere Mechanismen zur Ausbildung eines ZBPs ausgeschlossen werden konnten.

Neben diesen volumensensitiven Messmethoden wurden auch STM/STS-Experimente auf  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit  $x = 0,2$  durchgeführt, welche eine inhomogene Probe offenbarten, die nur in manchen Bereichen Supraleitung zeigte [87]. Ein relativ niedriger supraleitender Volumenanteil wurde auch von anderen Studien berichtet, was durch ein geschicktes Wachstumsverfahren auf etwa 50% verbessert werden konnte [130]. In den STM/STS-Messungen von Levy *et al.* [87] war zu erkennen, dass die supraleitende Energielücke gut mit der BCS-Theorie vereinbar war, was für reine  $s$ -Wellenpaarung spricht. Die Magnetfeldabhängigkeit hatte eine gute Überein-



**Tabelle 5.1** Überblick über experimentelle Studien von potentiellen interkalierten topologischen Supraleitern. Die aufgelisteten kritischen Felder  $\mu_0 H_C$  wurden jeweils parallel zur Probennormale angelegt. n. gen. bedeutet, dass diese Messgröße in der Studie nicht genannt wurde.

Material (Konzentration)	Experimentelle Technik	$T_C$	$\mu_0 H_C$	TSS bestätigt?	Ref.
<b>Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>					
(0.10 ≤ x ≤ 0.15)	Transport, XRD, TEM, STM	3,8 K	1,7 T	Nein	[119]
(x = 0.25)	Transport, Magnetometrie	3,3 K	n. gen.	Ja	[120]
(x = 0.3)	Punktkontaktspektroskopie	3,2 K	n. gen.	Nein	[121]
(x = 0.2)	STM, STS	n. gen.	1,7 T (0,95 K)	Nein	[87]
(x = 0.3)	NMR	3,4 K	n. gen.	Nein	[122]
(x = 0.3)	Wärmekapazität	3,2 K	n. gen.	Nein	[123]
(x = 0.31)	STM, STS	n. gen.	2,5 T (0,02 K)	Nein	[124]
<b>Sr<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>					
(x ≤ 0.065)	Transport	2,57 K	≈ 1 T	Ja	[125]
(x = 0.1)	Transport, SEM, TEM	2,9 K	1,4 T (0 K)	Nein	[126]
(x = 0.2)	STM, STS	5 K	≥ 5 T	Ja	[127]
<b>Nb<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>					
(x = 0.25)	Transport, STM, ARPES	3,6 K	0,15 T (2 K)	Ja	[114]
(x = 0.25)	Magnetometrie	3 K	0,6 T	Nein	[128]
<b>Tl<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>					
(x = 0.6)	Transport	2,28 K	1,06 T	Nein	[113]
(x = 0.5)	ARPES	n. gen.	n. gen.	Ja	[129]

stimmung mit Transportmessungen [119]. Nur bei sehr geringen Tunnelwiderständen (kleiner Spitze-Probe-Abstand) wurde ein ZBP festgestellt, der vermutlich durch eine Kontamination der Spitze durch einen Zusammenstoß mit der Probe verursacht wurde, sodass die Spitze selbst supraleitend wurde. Allerdings wurde in dieser Studie nicht die Existenz eines TSS in den supraleitenden Gebieten der Probe überprüft. Im Gegensatz zu dem aus den STS-Daten folgenden Paarungsmechanismus fanden Kernspinresonanz- (engl. nuclear magnetic resonance, NMR) [122] und Wärmekapazitätsmessungen [123] eine gebrochene Spinrotationssymmetrie, die auf eine unkonventionelle Triplet-Paarung hindeutet. In einer kürzlich erschienenen STM/STS-Studie wurde eine Abhängigkeit der supraleitenden Energielücke von der Orientierung eines parallel zur Oberfläche angelegten Magnetfeldes gefunden, die ebenfalls für nematische Supraleitung spricht [124].

Auch die Interkalation von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit Sr führte zu Supraleitung mit  $T_C = 2,57 \text{ K}$  und  $\mu_0 H_C \approx 1 \text{ T}$ , was durch Transportmessungen gefunden wurde [125]. Eine Dotierung zeigte ähnlich zu Cu abermals keinen Erfolg. Magnetfeldabhängige Messungen offenbarten Quantenoszillationen, was die Existenz eines TSS bestätigte. Eine systematische Untersuchung des Sr-Anteils führte zu einem optimalen Wert  $x = 0,1$ , wodurch die kritische Temperatur auf  $T_C = 2,9 \text{ K}$  und das kritische Feld auf  $1,4 \text{ T}$  nach Interpolation auf  $0 \text{ K}$  gesteigert werden konnten [126]. Da jedoch die geringste Messtemperatur nur etwas unterhalb der Sprungtemperatur lag, ist von einer stark fehlerbehafteten Interpolation auszugehen. STM/STS-Experimente auf  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  offenbarten zwei verschiedene Oberflächenbereiche [127]. Während auf sauberen Probenbereichen mit atomar flachen Terrassen keine Supraleitung zu finden war, wurde auf Gebieten mit Clustern unterschiedlicher Größe eine V-förmige Energielücke entdeckt. Zeitgleich wurde mittels LLS die Präsenz eines TSS attestiert, auch wenn lediglich ein sehr schmaler Energiebereich um die Fermienergie untersucht wurde, was die Bestimmung einer linearen Dispersion für einen Dirac-artigen Zustand schwierig gestaltet. Darüber hinaus überschreiten die in dieser Analyse berichteten Werte für die kritische Temperatur  $T_C = 5 \text{ K}$  und das kritische Feld  $\mu_0 H_C \geq 5 \text{ T}$  bei Weitem diejenigen aus den zuvor genannten Transportmessungen [125, 126], was die Interpretation der Messungen unglaublich erscheinen lässt.

Eine dritte Atomsorte, mit deren Interkalation Supraleitung in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  generiert wurde, ist Nb, wobei eine kritische Temperatur  $T_C = 3,6 \text{ K}$  und ein kritisches Feld  $\mu_0 H_C(2 \text{ K}) = 0,15 \text{ T}$  erzielt wurden [114]. Im Gegensatz zu  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  lag in diesem Fall der supraleitende Volumenanteil nahezu bei 100%. Die Dotierung mit Nb führte zumindest für Temperaturen über  $2 \text{ K}$  abermals zu keiner Supraleitung. STM-Messungen zeigten atomar flache Terrassen mit Clustern unterschiedlicher Größe, die eventuell von interkaliertem Nb stammen. ARPES-Daten offenbarten einen Dirac-artigen Oberflächenzustand mit einem Dirac-Punkt in den besetzten Zuständen bei  $E_D \approx -300 \text{ meV}$ . Des Weiteren wurde durch Magnetometrie festgestellt, dass ähnlich zu  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [122, 123] die Supraleitung stark an die Kristallsymmetrie gekoppelt ist, sodass der Grundzustand der Supraleitung eine nematische Ordnung einnimmt [128].

2016 wurde Supraleitung in  $\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit einer kritischen Temperatur  $T_C = 2,28 \text{ K}$  und einem kritischen Feld  $\mu_0 H_C = 1,06 \text{ T}$  bei einem optimalen Tl-Anteil  $x = 0,6$  gefunden [113]. Röntgenbeugung zeugt von einer guten Kristallqualität und zeigt im Gegensatz zu Cu- und Sr-interkaliertem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  eine Verringerung der Gitterkonstante senkrecht zu den QL. Entsprechend deutet dies auf eine Einbindung von Tl-Atomen in die QL und nicht in die Van-der-Waals-Lücke hin. Der supraleitende Volumenanteil beträgt nahezu 100%, verringert sich bei der Lagerung der Proben bei Raumtemperatur jedoch durch Migration von Tl. ARPES-Messungen auf  $\text{Tl}_{0,5}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  verifizierten die Existenz eines TSS, der isoliert von Volumenzuständen ist [129]. Das chemische Potential liegt zudem innerhalb der Volumenbandlücke, was dieses Probensystem ideal zur Un-

tersuchung von topologischer Supraleitung macht.

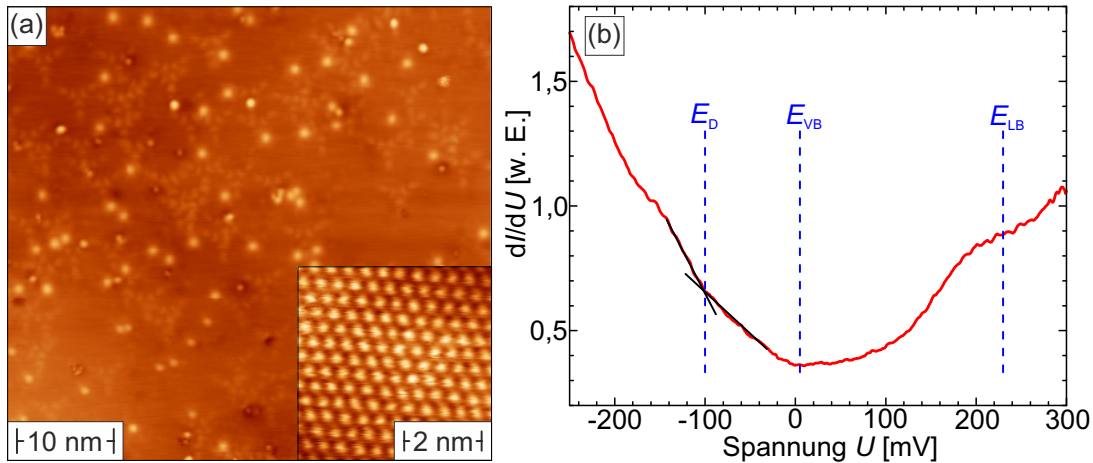
Auch wenn die in Tab. 5.1 aufgelisteten Studien von topologischer Supraleitung in interkaliierten Bismutchalkogeniden berichten, kann keines dieser Ergebnisse zweifelsfrei die Koexistenz von Supraleitung an der Oberfläche und topologischem Oberflächenzustand bestätigen. Transportmessungen [113, 114, 119–121, 125, 126] sind volumensensitiv, sodass auch ein sehr hoher supraleitender Volumenanteil wenig Aussagekraft für die Oberfläche besitzt. In einer Studie wurde zwar eindeutig Oberflächensupraleitung nachgewiesen, jedoch wird die Existenz eines TSS nicht diskutiert [87]. Lediglich G. Du *et al.* [127] behaupten beide Phänomene beobachtet zu haben, wobei allerdings kritische Werte für Temperatur und Feld stark von volumensensitiven Messungen abweichen. Darüber hinaus wird trotz eines kritischen Feldes von  $\mu_0 H_C \approx 5$  T keine für Typ II-Supraleiter zu erwartende Formation von Vortizes gezeigt, was die Gültigkeit dieser Daten in Frage stellt.

### 5.2.2 $\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Die in unseren Experimenten verwendeten  $\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Proben wurden von der Arbeitsgruppe gewachsen, die 2016 darin Supraleitung entdeckten [113]. Hierbei wurde ein Anteil an Tl  $x = 0,6$  gewählt, da diese Kristalle den höchsten supraleitenden Volumenanteil besitzen. Zum Wachstum wurden die hochreinen Ausgangsmaterialien Tl (99,99%), Bi (99,9999%) und Te (99,9999%) zunächst von Sauerstoffverunreinigungen befreit. Anschließend wurden die drei Atomsorten miteinander vermischt, in einer evakuierten Quarzampulle versiegelt und für 48 h auf 1123 K erhitzt. Danach wurde die Ampulle mit einer Rate von 5 K/h auf 823 K abgekühlt, bevor ein Abschrecken in Eiswasser erfolgte (vgl. Ref. [113] und [131] für technische Details). Für die resultierenden Kristalle wurden zuerst mittels Messung der magnetischen Suszeptibilität die supraleitenden Eigenschaften verifiziert. Daraufhin wurden die Proben auf die für STM/STS-Experimente geeignete Größe geschnitten, auf einen Probenträger aufgebracht und zum späteren Spalten ein Spaltzylinder aufgeklebt. Das Spalten selbst erfolgte innerhalb des UHV-Systems bei Drücken  $p_{\text{Spalt}} \leq 5 \cdot 10^{-10}$  mbar mit anschließendem Einlegen der Probe in das STM. Aufgrund der hohen Mobilität von Tl bei Raumtemperatur wurden die Proben — mit Ausnahmen des Aufklebens auf den Probenträger und des Transports von der Arbeitsgruppe der Kristallzüchter (Köln) zum STM-Labor (Würzburg) — bei Flüssigstickstofftemperaturen (77 K) oder innerhalb des LHE-Schildes ( $\approx 4,2$  K) gelagert.

#### Der topologische Oberflächenzustand

Die in Abb. 5.11(a) dargestellte Topografie von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  lässt eine atomar flache Terrasse erkennen. Darauf sind typische Defekte für p-dotiertes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  festzustellen, wobei hauptsächlich



**Abbildung 5.11** (a) Topografie von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , auf der eine atomar flache Terrasse mit für p-dotiertes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  typischen Defekten zu erkennen ist. Das Einsatzbild zeigt eine atomare Auflösung, deren Gitterkonstante gut mit dem von reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  vereinbar ist. (b) Übersichtsspektroskopie von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  auf einem defektfreien Bereich. Die für den topologischen Isolator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  typischen Merkmale Dirac-Punkt  $E_D$ , Valenzbandmaximum  $E_{VB}$  und Leitungsbandminimum  $E_{LB}$  sind gekennzeichnet. Stabilisierungsparameter: (a)  $U = -300$  mV,  $I_{\text{set}} = 50$  pA, (b)  $U = -400$  mV,  $I_{\text{set}} = 100$  pA,  $U_{\text{mod}} = 5$  mV,  $T_{\text{mess}} = 4,2$  K.

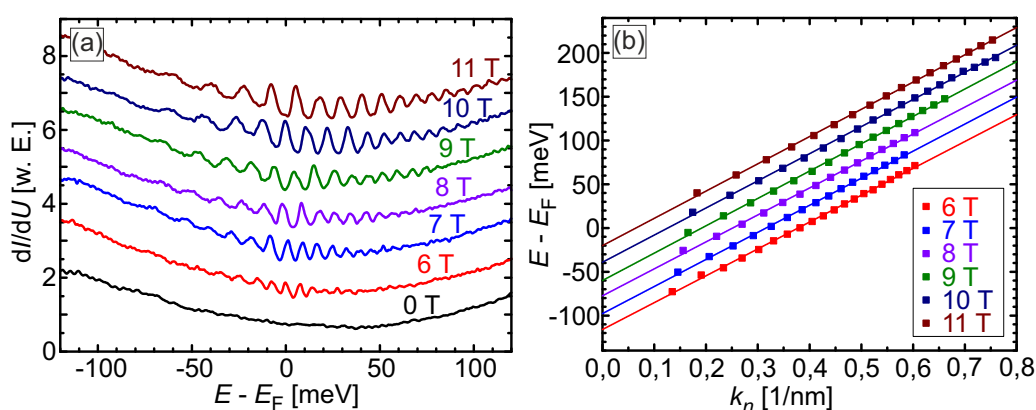
Bi-Fehlbesetzungen in der ersten bzw. fünften Schicht (Te) der obersten Quintupellage auftreten (vgl. Ref. [132]). Eine quantitative Analyse ergibt eine Anzahl von  $(220 \pm 15)$  Defekten auf einem  $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$  großen Gebiet. Dieser Wert ist um ein Vielfaches geringer als die in dieser Fläche zu erwartende Menge von ca. 9.000 Tl-Atomen innerhalb der ersten Quintupellage von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Daraus wäre zu folgern, dass Tl keine Gitterplätze in der Kristallstruktur des Ausgangsmaterials einnimmt. Jedoch steht diese These im Gegensatz zu den Beobachtungen durch Röntgenbeugung [113], die gegen eine Interkalation in der Van-der-Waal-Lücke sprechen. Zwar besteht die Möglichkeit, dass die durch Tl-Ersetzungen entstehenden Defekte in der STM-Topografie nicht zu detektieren sind. Allerdings sind durch Te verursachte Defekte deutlich in STM-Aufnahmen zu erkennen [132]. Da Tl im Vergleich zu Bi sogar eine um zwei Elektronen abweichende Valenz (Te nur ein Elektron) besitzt, ist davon auszugehen, dass auch Tl-Defekte sichtbar wären. Eventuell führt die Interkalation von Tl in die Van-der-Vaals-Lücke von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  zu einer stärkeren Anziehung zwischen den Quintupellagen, sodass sich die Gitterkonstante von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  senkrecht zu den QL im Gegensatz zu Cu- und Sr-interkaliertem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  verringert. Im Einsatzbild von Abb. 5.11(a) ist eine atomare Auflösung der Oberfläche zu sehen. Die experimentell bestimmte Gitterkonstante beläuft sich auf  $a(\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3) = (4,4 \pm 0,2) \text{ \AA}$  und ist somit gut mit der Volumengitterkonstante von reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $a^{\text{bulk}}(\text{Bi}_2\text{Te}_3) 4,37 \text{ \AA} (4,2 \text{ K})$  [133] vereinbar.

Abbildung 5.11(b) zeigt eine Übersichtsspektroskopie von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , die mindestens 3 nm entfernt von einem Defekt aufgenommen wurde. In Ref. [134] werden durch den Vergleich von ARPES- und STS-Experimenten auf reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  die entscheidenden Merkmale im  $dI/dU$ -

Signal identifiziert. Auch wenn sich dieses Verfahren nicht direkt auf  $\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  übertragen lässt, ähneln sich die elektronischen Eigenschaften der beiden Materialien [129]. Daher werden nachfolgend die Merkmale in den Daten aus Abb. 5.11(b) entsprechend interpretiert, was konsistente Resultate zur anschließenden LLS liefert. Das Maximum des Volumenvaleanzbandes ist energetisch bei minimaler differentieller Leitfähigkeit angesiedelt, sodass sich für  $E_{\text{VB}}$  ein Wert weniger mV oberhalb der Fermienergie ergibt. Der etwas abgeflachte Bereich im Anstieg der unbesetzten Zustände korrespondiert zum Minimum des Volumenleitungsbandes bei  $E_{\text{LB}} = (230 \pm 10)$  mV. Im Gegensatz zu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  liegt der Dirac-Punkt ähnlich zu reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nicht innerhalb der Volumenbandlücke [56], sondern ist an einer Änderung der Steigung des Anstiegs des  $dI/dU$ -Signals in den besetzten Zuständen zu erkennen. Demzufolge ergibt sich durch den Schnittpunkt einer linearen Approximation der beiden Steigungen (schwarze Linien)  $E_{\text{D}} = (-100 \pm 20)$  mV.

In Kap. 3.2.2 wurde bereits geschildert, dass LLS die Möglichkeit bietet, die Dispersion eines Dirac-artigen Oberflächenzustandes zu detektieren. Abbildung 5.12(a) zeigt spektroskopische Daten auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bei 0 T (schwarz) und bei sechs unterschiedlichen externen Magnetfeldern zwischen 6 und 11 T. Hierbei wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die einzelnen Kurven gegeneinander verschoben. Während das Spektrum ohne Feld einen Verlauf ähnlich zu dem Spektrum in Abb. 5.11(b) aufweist, sind bei hohen Magnetfeldern mehrere Maxima in einem Energieintervall von  $\pm 100$  meV zu erkennen. Mit steigender Feldstärke steigt die Intensität der einzelnen Maxima und ihre energetische Trennung nimmt zu. Außerdem vergrößert sich der Energiebereich, in dem diese Variationen des  $dI/dU$ -Signals zu sehen sind.

Dies signalisiert die Ausbildung einer Reihe von Landau-Niveaus, die in Dirac-Materialien eine Dispersion nach Gl. 3.12 einnehmen. Alle für  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  erkennbaren Maxima stellen elektron-

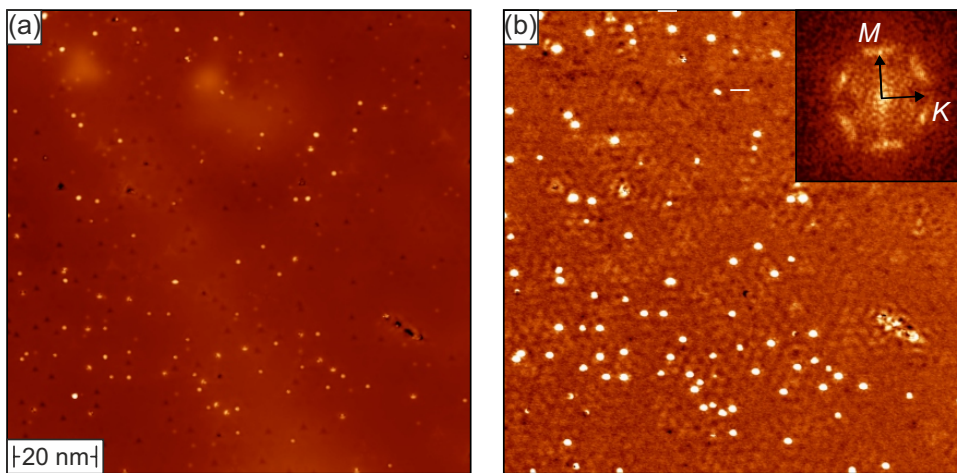


**Abbildung 5.12** (a) STS-Daten auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  aufgenommen bei mehreren unterschiedlichen externen Magnetfeldern. Mit steigendem Feld sind immer stärker ausgeprägte Landau-Niveaus zu erkennen. (b) Energien der Landau-Niveaus in Abhängigkeit von  $k_n$  (vgl. Gl. 3.12) mit einem linearen Verlauf, wie für einen Dirac-artigen Oberflächenzustand zu erwarten ist. Die einzelnen Magnetfelder wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit um jeweils 20 meV verschoben. Stabilisierungsparameter:  $U = -150$  mV,  $I_{\text{set}} = 600$  pA,  $U_{\text{mod}} = 1$  mV,  $T_{\text{mess}} = 1,7$  K.

artige Landau-Niveaus dar, lochartige sind in Übereinstimmung mit früheren Experimenten auf reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nicht zu beobachten [135]. Zur quantitativen Analyse werden die Spektroskopien aus Abb. 5.12(a) angepasst. Dazu wird zunächst der Untergrund entfernt, bevor jedes individuelle Maximum mit einer Gauß-Glocke genähert wird. Damit lassen sich die energetischen Positionen der Landau-Niveaus feststellen, die in Abb. 5.12(b) in Abhängigkeit von  $k_n$  (vgl. Gl. 3.12) dargestellt sind. Für jede Magnetfeldstärke ist hierbei eine separate Auftragung durchgeführt, wobei diese zur besseren Lesbarkeit erneut gegeneinander verschoben sind. Unschwer ist jeweils ein linearer Zusammenhang festzustellen, wobei die Steigung im Rahmen des Fehlers für alle Felder identisch ist. Aus der linearen Anpassung ergibt sich eine Dirac-Energie  $E_D = -(118 \pm 1) \text{ meV}$  und eine Dirac-Geschwindigkeit  $v_D = (4,7 \pm 0,1) \cdot 10^5 \text{ m/s}$ . Letztere stimmt sehr gut mit dem in der Literatur berichteten Wert für reines  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  überein [135].

Neben der linearen Dispersion ist die Abwesenheit von Rückstreuung ein weiteres charakteristisches Merkmal eines topologischen Oberflächenzustandes. Quasiteilcheninterferenz (vgl. Kap. 2.3) ist in der Lage, Streuprozesse von TSS sichtbar zu machen [136–138]. Abbildung 3.7(b) und (c) in Kap. 3.2 veranschaulichten bereits mögliche Streuvektoren ( $\vec{q}_1/\vec{q}_2$ ) innerhalb der Äquipotentialfläche eines topologischen Isolators nahe des Dirac-Punktes (b) und weiter entfernt von diesem (c), wo durch die starke Spinbahnkopplung die Äquipotentialfläche in Form einer Schneeflocke verzerrt ist. Hierbei ist  $\vec{q}_1$  als Rückstreuung verboten, solange die Zeitumkehrsymmetrie nicht gebrochen wird. Bei stärkerer Verzerrung öffnet sich jedoch der erlaubte Streukanal  $\vec{q}_2$  in  $\overline{\Gamma M}$ -Richtung.

Abbildung 5.13(a) zeigt die Topografie von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bei einer Spannung  $U = 400 \text{ mV}$ . Bei diesem Spannungswert sind die in Abb. 5.11(a) sichtbaren Defekte nur noch sehr schwach fest-



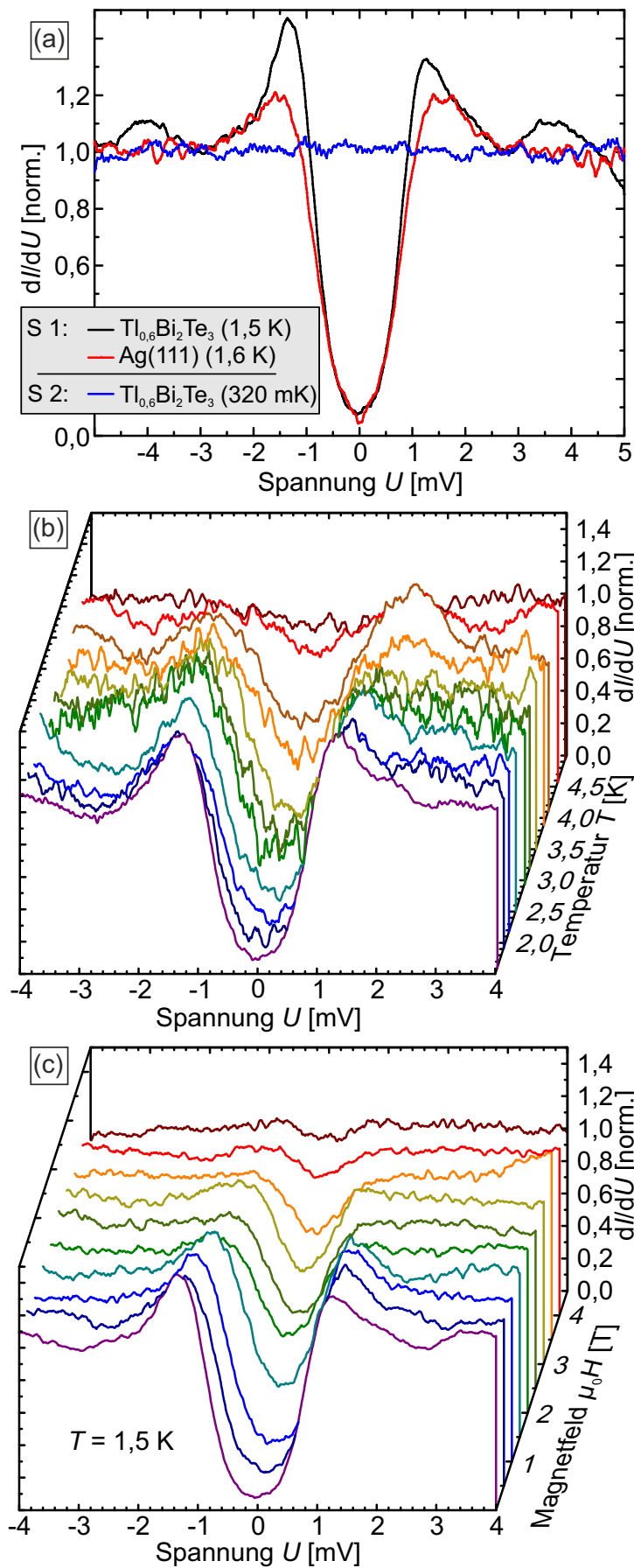
**Abbildung 5.13** (a) Topografie auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit runden Clustern auf der Oberfläche. (b) Simultan zu (a) aufgenommene  $dI/dU$ -Karte auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Anhand der Fourier-Transformation im Einsatzbild ist keine Rückstreuung festzustellen. Stabilisierungsparameter:  $U = 400 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 50 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 10 \text{ mV}$ ,  $T_{\text{mess}} = 4,8 \text{ K}$ . Mit freundlicher Genehmigung von P. Sessi.

zustellen. Jedoch sind runde Cluster mit einer Höhe von bis zu 400 pm auszumachen, die von Fremdatomen oder eventuell von interkaliertem Tl stammen könnten. In Abb. 5.13(b) ist die simultan zur Topografie in (a) aufgenommene  $dI/dU$ -Karte auf  $Tl_{0,6}Bi_2Te_3$  ungefähr 500 mV oberhalb des Dirac-Punktes dargestellt, deren Fourier-Transformation im Einsatzbild zu sehen ist. Tatsächlich sind Intensitätsmaxima in die zu erwartende Richtung festzustellen, während in die Orientierung der Rückstreuung  $\overline{\Gamma K}$  ein verschwindendes Signal zu beobachten ist. Dementsprechend kann Rückstreuung für den mittels LLS gefundenen Dirac-artigen Zustand ausgeschlossen werden, was die Existenz eines topologischen Oberflächenzustandes bestätigt.

### Supraleitende Eigenschaften

Mittels LLS und Quasiteilcheninterferenz wurde auf  $Tl_{0,6}Bi_2Te_3$  also ein topologischer Oberflächenzustand mit einem Dirac-Punkt bei  $E_D = -(118 \pm 1)$  meV gefunden. Dieser Wert liegt etwa 60 meV niedriger als der durch ARPES-Messungen an neu gewachsenen Proben bestimmte Wert in der Studie von Trang *et al.* [129]. Darin wurde auch gezeigt, dass  $E_D$  nach einer zwölfstündigen Wartezeit selbst bei einem Druck  $p = 2 \cdot 10^{-10}$  torr durch Alterungsprozesse an der Oberfläche um 220 meV in Richtung der besetzten Zustände wandert. Dies bedeutet, dass es zu einer auf Halbleitern typischen Bandverbiegung an der Grenzfläche der Probe zum Vakuum kommt. Da wir ebenfalls eine Verschiebung des Dirac-Punktes zu den besetzten Zuständen beobachteten, liegt auch hier eine Bandverbiegung vor. Nichtsdestotrotz bietet die sehr niedrige Zustandsdichte an der Fermienergie exzellente Bedingungen zur Untersuchung, inwieweit Dirac-Elektronen an der Supraleitung beteiligt sind.

Zur Überprüfung von supraleitenden Eigenschaften an der Oberfläche von  $Tl_{0,6}Bi_2Te_3$  wurden hochaufgelöste Spektroskopien am Fermienergielevel durchgeführt. Ein beispielhaftes  $dI/dU$ -Signal bei einer nominellen Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,5$  K ist in Abb. 5.14(a) als schwarze Kurve zu sehen. Es ist eine stark ausgeprägte, U-förmige supraleitende Energielücke zu erkennen, bei der die Zustandsdichte bei Spannung 0 auf eine fast verschwindende Intensität abfällt und deutliche Maxima bei  $E \approx \pm 1,3$  meV sitzen. Die Temperaturabhängigkeit der mit dieser Spitze (S1) gemessenen Energielücke ist in Abb. 5.14(b) dargestellt. Mit steigender Temperatur schwächt sich die Supraleitung ab, bis sie bei etwa 5,0 K verschwindet. Dieser Wert ist mehr als doppelt so hoch wie die berichtete kritische Temperatur des Volumenmaterials von  $Tl_{0,6}Bi_2Te_3$   $T_C^{\text{bulk}} = 2,28$  K [113]. Auch für die Magnetfeldabhängigkeit ist eine deutliche Abweichung zu den Transportmessungen festzustellen. Abbildung 5.14(c) zeigt  $dI/dU$ -Daten für mehrere Feldstärken  $\mu_0 H$  von 0 bis 4,5 T. Wie zu erwarten schwächt sich auch in diesem Fall die Supraleitung mit steigendem Feld ab. Jedoch ist selbst in der Spektroskopie bei der höchsten Magnetfeldstärke eine leichte Energielücke zu erkennen. Dieses Ergebnis übersteigt den Volumenwert  $\mu_0 H_{C2} \approx 0,4$  T bei unserer Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,5$  K [113] um ein Vielfaches.



**Abbildung 5.14** (a) Normierte Spektroskopien auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Das mit Spitze S1 aufgenommene Spektrum offenbart eine supraleitende Energielücke bei  $T_{\text{mess}} = 1,5 \text{ K}$ . Allerdings ist auf normalleitendem  $\text{Ag}(111)$  ein sehr ähnliches Ergebnis (rot) festzustellen, was auf eine supraleitende Spitze deutet. Bei Verwendung von Spitze S2 (blau) kann auch bei  $T_{\text{mess}} = 0,32 \text{ K}$  keine Supraleitung entdeckt werden. (b) Temperaturabhängige  $dI/dU$ -Daten auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit Spitze S1. Die Energielücke verschwindet ab einer Temperatur von etwa  $5 \text{ K}$ . (c) Magnetfeldabhängige  $dI/dU$ -Daten auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit Spitze S1 bei  $T_{\text{mess}} = 1,5 \text{ K}$ . Selbst bei  $4,5 \text{ T}$  ist eine schwach ausgeprägte supraleitende Energielücke auszumachen. Stabilisierungsparameter:  $U = -5 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 50 \dots 200 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 0,1 \text{ mV}$ .

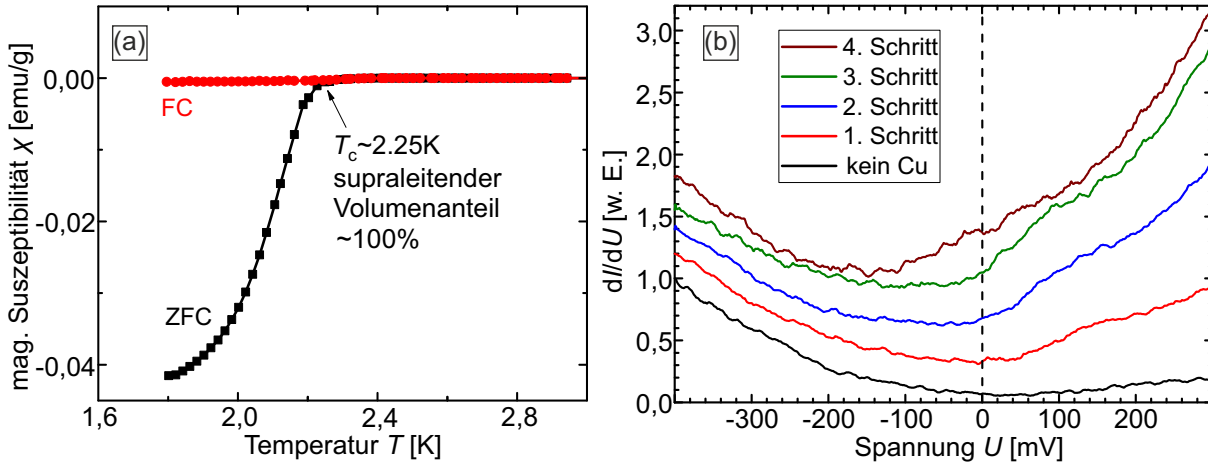


Hierbei ist zu bemerken, dass die bisher vorgestellten Resultate keine Ausnahme bilden, sondern regelmäßig Spektroskopien aufgenommen wurden, die supraleitende Energielücken aufwiesen. Dieses Ergebnis wurde selbst dann erzielt, wenn neu präparierte Wolframspitzen Verwendung fanden. Die Höhe der in unseren Messdaten gefundenen kritischen Feldstärke deutet stark auf einen Typ II-Supraleiter hin, bei dem genauso wie bei  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  (Kap. 5.1.3) magnetische Fluss-schläuche bei einem angelegten Feld  $H_{C1} \leq H \leq H_{C2}$  durch die Probe laufen. Allerdings war es niemals möglich, dieses Phänomen auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zu beobachten, sodass diese Messdaten durch die Spitze verursacht sein könnten.

Um diesen Verdacht zu überprüfen, wurde mit derselben Spitze wie auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (S 1) auf dem normalleitenden Einkristall  $\text{Ag}(111)$  angenähert und eine hochaufgelöste Spektroskopie bei einer Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,6 \text{ K}$  aufgenommen. Dieses  $dI/dU$ -Signal ist in Abb. 5.14(a) als rote Kurve zu sehen. Auch hier ist eine supraleitende Energielücke zu beobachten, die eine im Vergleich zu  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nahezu eine identische Breite aufweist. Leichte Abweichungen vor allem im Bereich der Maxima können durch eine etwas höhere Messtemperatur oder eine deutlich größere Zustandsdichte am Fermi-niveau des metallischen  $\text{Ag}(111)$  gegenüber des topologischen Isolators mit Halbleitereigenschaften verursacht sein. Damit kann klar bestätigt werden, dass die zuvor festgestellte Supraleitung durch die Spitze hervorgerufen wurde, die vermutlich durch eine Kollision mit der Probe einen supraleitenden Cluster aufsammlte.

Erstaunlich ähnliche Ergebnisse wurden kürzlich in einer STM/STS-Studie auf dem potentiellen topologischen Supraleiter  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  präsentiert [127]. Darin wurde von einer kritischen Temperatur  $T_C \approx 5 \text{ K}$  und einer oberen kritischen Magnetfeldstärke  $\mu_0 H_{C2} \approx 5 \text{ T}$  berichtet. Beide Werte übersteigen wesentlich die Resultate aus volumensensitiven Messungen [125, 126]. Darüber hinaus stimmen diese außergewöhnlich gut mit unseren Experimenten aus Abb. 5.14(b) und (c) überein. Auch in diesem Probensystem sollten sich Vortizes bei einem Magnetfeld  $H_{C1} \leq H \leq H_{C2}$  bilden, was jedoch in oben genannter Studie nicht diskutiert wird, weshalb auch deren Daten zu hinterfragen sind.

Nur bei sehr hoher Sorgfalt im Umgang mit der Spitze und während des Annäherungsvorgangs auf die Oberfläche von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  war es uns möglich, eine Kollision zwischen Probe und Spitze zu verhindern. Auch wenn alle von uns untersuchten Proben zuvor in Transportmessungen Supraleitung mit einer kritischen Temperatur  $T_C \approx 2,3 \text{ K}$  zeigten, konnten wir mit diesen reinen W-Spitzen keine supraleitende Energielücke in hochaufgelösten Spektren feststellen. Allerdings ist unsere niedrigst erreichbare Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,5 \text{ K}$  nur etwa 35% geringer als die Übergangstemperatur im Volumen. Aus diesem Grund kooperierten wir mit der Arbeitsgruppe von A. F. Otte an der Technischen Universität in Delft, wo wir STM/STS-Messungen an einer kommerziellen Messapparatur der Firma Unisoku (USM-1300) mit einer Basistemperatur von 320 mK durchführten. In Abb. 5.14(a) sind neben den mit Spitze S 1 aufgenommenen Spektren



**Abbildung 5.15** (a) Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bei Kühlung mit (FC/rot) und ohne (ZFC/schwarz) angelegtem Magnetfeld. Keine signifikante Abweichung der kritischen Temperatur oder des supraleitenden Volumenanteils ist festzustellen. Zur Verfügung gestellt von Z. Wang. (b) Übersichtsspektroskopen bei unterschiedlichen Mengen an Cu-Adatomen auf der Oberfläche von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Mit zunehmender Cu-Konzentration schiebt die Volumenbandlücke systematisch zu den besetzten Zuständen. Stabilisierungsparameter:  $U = -400$  mV,  $I_{\text{set}} = 200$  pA,  $U_{\text{mod}} = 3$  mV,  $T_{\text{mess}} = 4, 2$  K.

(schwarz/rot)  $dI/dU$ -Daten bei  $T_{\text{mess}} = 320$  mK mit reiner W-Spitze S 2 (blau) dargestellt. Auch bei der nun wesentlich niedrigeren Messtemperatur ist keine Supraleitung zu beobachten.

Aus all den präsentierten Ergebnissen können drei mögliche Szenarien abgeleitet werden: (i) Die Probe war direkt nach der Kristallzucht supraleitend, doch durch die hohe Mobilität der Tl-Atome reduzierte sich der supraleitende Volumenanteil aufgrund von unzureichender Kühlung oder weiterer Alterungsprozesse [113]. (ii) Supraleitung liegt nur im Volumen vor und der Proximityeffekt auf die Dirac-Elektronen ist zu schwach, um an der Oberfläche detektiert zu werden. (iii) Die kritische Temperatur an der Oberfläche von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ist um ein Vielfaches niedriger als der Wert im Volumen ( $T_C = 2, 3$  K).

Zur Überprüfung des Szenarios (i) schickten wir nach unseren Messungen in Delft [vgl. blaue Kurve in Abb. 5.14(a)] die Probe zurück nach Köln, wo nochmals die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  überprüft wurde. Dabei wird die Probe einmal ohne (engl. zero field cooling, ZFC) und einmal mit (engl. field cooling, FC) extern angelegtem Magnetfeld abgekühlt. Aus den beiden Werten der magnetischen Suszeptibilität bei niedrigster Temperatur kann daraufhin der supraleitende Volumenanteil und aus der Temperaturabhängigkeit die kritische Temperatur bestimmt werden [139]. Abbildung 5.15(a) zeigt diese Messung, die im Vergleich zu derjenigen direkt nach der Kristallsynthese keine signifikanten Abweichungen der kritischen Temperatur und des supraleitenden Volumenanteils aufweist. Dementsprechend kann diese Ursache für die Abstinenz von Supraleitung in STS-Experimenten ausgeschlossen werden. Um Szenario (ii) zu analysieren, wurde die Volumenzustandsdichte am Fermi-niveau erhöht, was eventuell die Kopplung der Cooper-Paare aus dem Volumen mit den Dirac-Elektronen ver-

stärkt. Dazu dotierten wir die kalte Oberfläche der Probe innerhalb des STM-Messkopfes mit Cu-Atomen. Bereits in einer früheren Studie in unserer Arbeitsgruppe wurde gezeigt, dass das Aufbringen von Übergangsmetallen auf topologische Isolatoren zu einer deutlichen Verschiebung der Volumenbandlücke führt [138]. In diesem Fall wählten wir diamagnetisches Cu, um Einflüsse durch magnetische Momente auf die Supraleitung zu verhindern. In Abb. 5.15(b) sind Übersichtsspektren für die reine  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Oberfläche und nach vier Aufdampfschritten von Cu-Adatomen dargestellt. Während zunächst das Minimum der Zustandsdichte leicht oberhalb der Fermienergie angesiedelt ist, schiebt dieses mit zunehmender Cu-Konzentration systematisch in Richtung der besetzten Zustände. Nach dem letzten Schritt liegt die Volumenbandlücke etwa 200 meV tiefer als ursprünglich, sodass sich das Fermienergielevel deutlich innerhalb des Leitungsbandes befindet. Nichtsdestotrotz konnte mit dieser Methode weiterhin keine Supraleitung bis zu unserer minimalen Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,5 \text{ K}$  beobachtet werden.

Das Aufdampfen von Cu vergrößert die bereits angesprochene Bandverbiegung an der Oberfläche, sodass die Dirac-Elektronen des topologischen Oberflächenzustandes noch stärker von den Cooper-Paaren aus dem Volumen entkoppelt sind. Dadurch ist das Szenario (iii) vermutlich zutreffend, d. h. die kritische Temperatur der Oberfläche ist um ein Vielfaches niedriger als der entsprechende Wert im Volumen. Unsere Messungen bei 320 mK zeigten, dass selbst eine Unterschreitung von  $T_C^{\text{bulk}}$  um einen Faktor von sieben nicht ausreicht, um an der Probenoberfläche von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Supraleitung zu detektieren. Eventuell könnte der Bandverbiegung durch eine p-Dotierung der Oberfläche mit geeigneten Atomen bzw. Molekülen wie  $\text{C}_{60}$  [140] entgegengewirkt werden, sodass die Entkopplung verringert wird.

### 5.2.3 $\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Die von uns analysierten  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Proben wurden in der Arbeitsgruppe von Y. S. Hor gewachsen. Dazu wurden Nb(99,99%), Bi(99,999%) und Se(99,999%) in ihrem stöchiometrischen Verhältnis gemischt, in einer evakuierten Quarzampulle versiegelt und für drei Tage bei  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend folgte eine Abkühlung auf  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $0,1 \text{ K/min}$ , bevor die Probe in Eiswasser abgeschreckt wurde (vgl. Ref. [114] für technische Details). Identisch zu  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wurden die resultierenden Kristalle auf Inconel-Probenräger aufgebracht und mit einem Spaltzylinder versehen. Der Spaltvorgang erfolgte in der UHV-Anlage bei  $p_{\text{Spalt}} \leq 5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ , wonach die Probe in das STM eingelegt wurde. Alterungseffekte wie die hohe Mobilität von Tl in  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sind nicht bekannt, sodass eine Lagerung bei kalten Temperaturen nicht notwendig war.

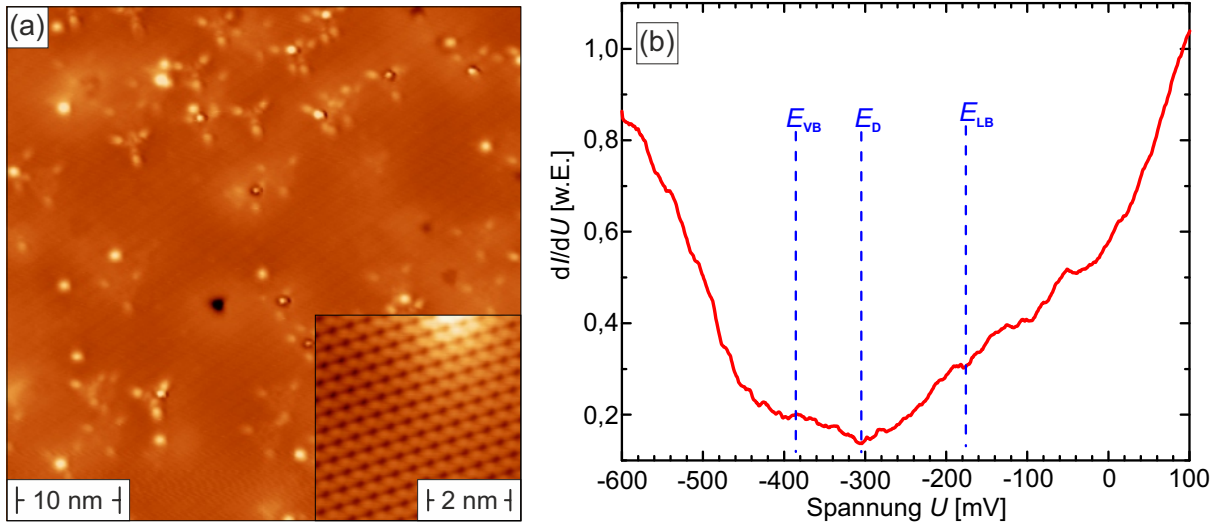
### Der topologische Oberflächenzustand

In Abb. 5.16(a) ist die Topografie von  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  dargestellt, wobei eine atomar flache Terrasse zu sehen ist. Darauf sind einige unterschiedliche Defekte zu erkennen, die typisch für den topologischen Isolator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sind [141]. Auch in diesem Fall sind mit  $(85 \pm 9)$  Defekten auf einem  $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$  großen Gebiet um ein Vielfaches weniger als etwa 4200 Störstellen festzustellen, die bei der Ersetzung von Bi bzw. Se durch Nb-Atome in der eigentlichen Kristallstruktur zu erwarten wären. Entsprechend deutet dieses Ergebnis auf eine Interkalation von Nb in die Van-der-Waals-Lücke, was auch in Ref. [114] berichtet wurde. Im Einsatzbild ist eine atomare Auflösung von  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  gezeigt, aus der eine Gitterkonstante  $a(\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3) = (4, 2 \pm 0, 2) \text{ \AA}$  bestimmt wird. Dieser Wert stimmt gut mit der Volumengitterkonstante von reinem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   $a^{\text{bulk}}(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = 4, 13 \text{ \AA} (10 \text{ K})$  [142] überein.

Abbildung 5.16(b) zeigt eine Übersichtsspektroskopie auf  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , die etwa 4 nm entfernt von jeglichen Defekten aufgenommen wurde. Identisch zu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [134] werden in Ref. [143] ARPES- und STS-Daten auf reinem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  verglichen, um die Merkmale des Spektrums zu identifizieren. Der Dirac-Punkt befindet sich hier am Zustandsdichtenminimum, was in unserer Probe bei  $E_{\text{D}} = -(305 \pm 10) \text{ mV}$  liegt. In den beiden davon ausgehenden Anstiegen folgen leichte Plateaus, die das Valenzbandmaximum bzw. das Leitungsbandminimum kennzeichnen. Demzufolge erhalten wir  $E_{\text{VB}} = -(385 \pm 20) \text{ mV}$  sowie  $E_{\text{LB}} = -(175 \pm 20) \text{ mV}$ , wobei aufgrund der geringen energetischen Schärfe der zum Auslesen herangezogenen Merkmale relativ große Fehler entstehen. Jedoch stimmt die in der Literatur berichtete Bandlückenbreite von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   $E_{\text{g}} = (220 \pm 5) \text{ meV}$  [144] mit unserer gut überein.

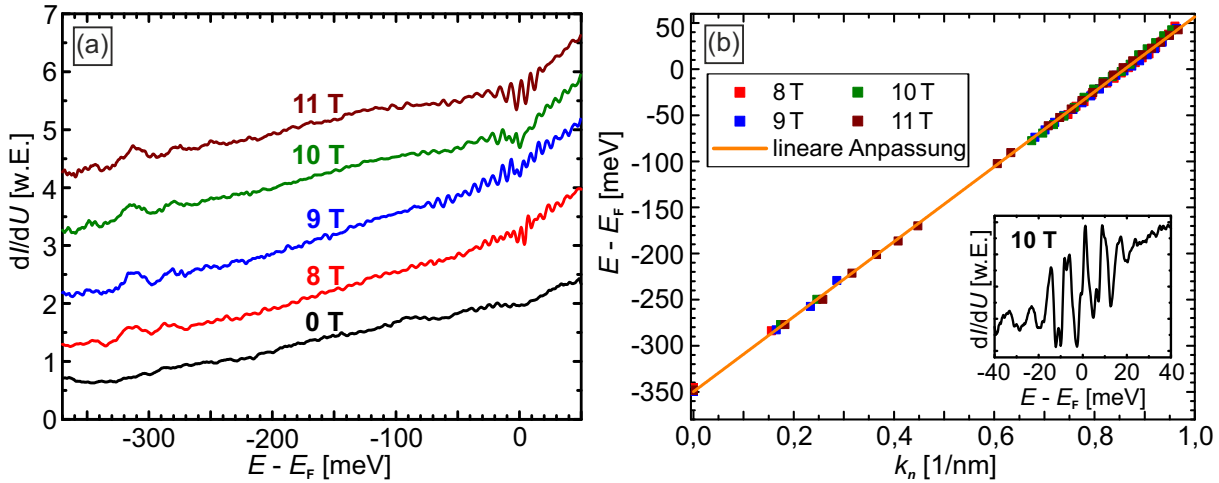
LLS kann zumindest für die Dirac-Energie einen deutlich genaueren Wert liefern. Des Weiteren kann mit dieser Methode die Existenz eines topologischen Oberflächenzustandes verifiziert werden. In Abb. 5.17(a) sind Spektroskopien bei 0 T und bei vier unterschiedlichen Feldstärken dargestellt. Während das  $dI/dU$ -Signal ohne Feld ähnlich zu den Daten aus Abb. 5.16(b) aussieht, sind in den weiteren Messungen im Energieintervall von -350 bis -200 meV sowie um die Fermienergie herum mehrere Variationen der Zustandsdichte zu erkennen. Erstere sind relativ breit und die Separierung zwischen den einzelnen Maxima groß, die Variationen an der Fermienergie sind hingegen wesentlich schärfer und weniger stark getrennt. Insgesamt sind diese Landau-Niveaus im Vergleich zu  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  allerdings deutlich schwächer ausgeprägt.

Für eine quantitative Analyse wird abermals eine Subtraktion des Untergrunds durchgeführt und die individuellen Maxima durch Gauß-Glocken angepasst. Die resultierenden Energien der Landau-Niveaus sind in Abb. 5.17(b) gegen  $k_n$  (vgl. Gl. 3.12) aufgetragen. Aufgrund der hier fehlenden Maxima zwischen den beiden Bereichen mit Variationen wurde der Index der Landau-Niveaus  $n$  für das Energieintervall an der Fermienergie soweit verschoben, bis für jegliche Landau-



**Abbildung 5.16** (a) Topografie von  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  auf der eine atomar flache Terrasse mit für  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  typischen Defekten zu erkennen ist. Das Einsatzbild zeigt eine atomare Auflösung, deren Gitterkonstante gut mit dem von reinem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vereinbar ist. (b) Übersichtsspektroskopie von  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  auf einem defektfreien Bereich. Die für den topologischen Isolator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  typischen Merkmale Dirac-Punkt  $E_D$ , Valenzbandmaximum  $E_{VB}$  und Leitungsbandminimum  $E_{LB}$  sind gekennzeichnet. Stabilisierungsparameter: (a)  $U = -400$  mV,  $I_{\text{set}} = 30$  pA, (b)  $U = -600$  mV,  $I_{\text{set}} = 200$  pA,  $U_{\text{mod}} = 3$  mV,  $T_{\text{mess}} = 1,6$  K.

Niveaus ein linearer Trend (orange Gerade, siehe Dispersion nach Gl. 3.12) festzustellen war. Für eine bessere Statistik während dieses Verfahrens wird hier auf eine separate Auftragung für jedes Feld verzichtet, jedoch die Farbkodierung aus Abb. 5.17(a) übernommen. Aus den Anpassungsparametern wird die Position des Dirac-Punktes  $E_D = -(350 \pm 1)$  meV und die Dirac-Geschwindigkeit  $v_D = (6,2 \pm 0,1)$  m/s bestimmt. Die Dirac-Energie weicht etwas zu dem aus Abb. 5.16(b) ermittelten Wert ab, was vermutlich dadurch erklärt werden kann, dass für die beiden Messungen zwei verschiedene Proben verwendet wurden, die ein leicht unterschiedliches Dotierungsniveau besitzen (vgl. Ref. [69]). In einer Studie zu Landau-Niveaus auf reinem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [61] wurde zwar explizit kein Wert für die Dirac-Geschwindigkeit genannt, die Steigung in ihrer Auftragung scheint allerdings gut mit unserer übereinzustimmen. In einer ähnlichen Analyse wird von  $v_D = (3,4 \pm 0,1)$  m/s berichtet, jedoch ist deren Auswertung widersprüchlich [64]. ARPES-Messungen offenbarten ein im Vergleich zu unserem Experiment leicht niedrigeres Ergebnis [145]. Auch wenn in Abb. 5.17(a) der Energiebereich unterhalb des Dirac-Punktes nicht mehr dargestellt ist, sind wie zuvor für  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  keine Landau-Niveaus für negative Indizes zu beobachten. Für reines  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  wurden in der Literatur ebenfalls keine derartigen Landau-Niveaus berichtet [61, 64]. Des Weiteren zeigten Hanaguri *et al.*, dass die Landau-Niveaus direkt an der Fermienergie eine Feinstruktur aufweisen [61]. Dieses Phänomen beobachteten wir auch auf  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , was im Einsatzbild von Abb. 5.17(b) zu erkennen ist. Dabei spalten sich die Minima und Maxima der Variationen in einem Energieintervall von ungefähr  $\pm 20$  meV um die Fermienergie in zwei bis drei getrennte Zustände auf.

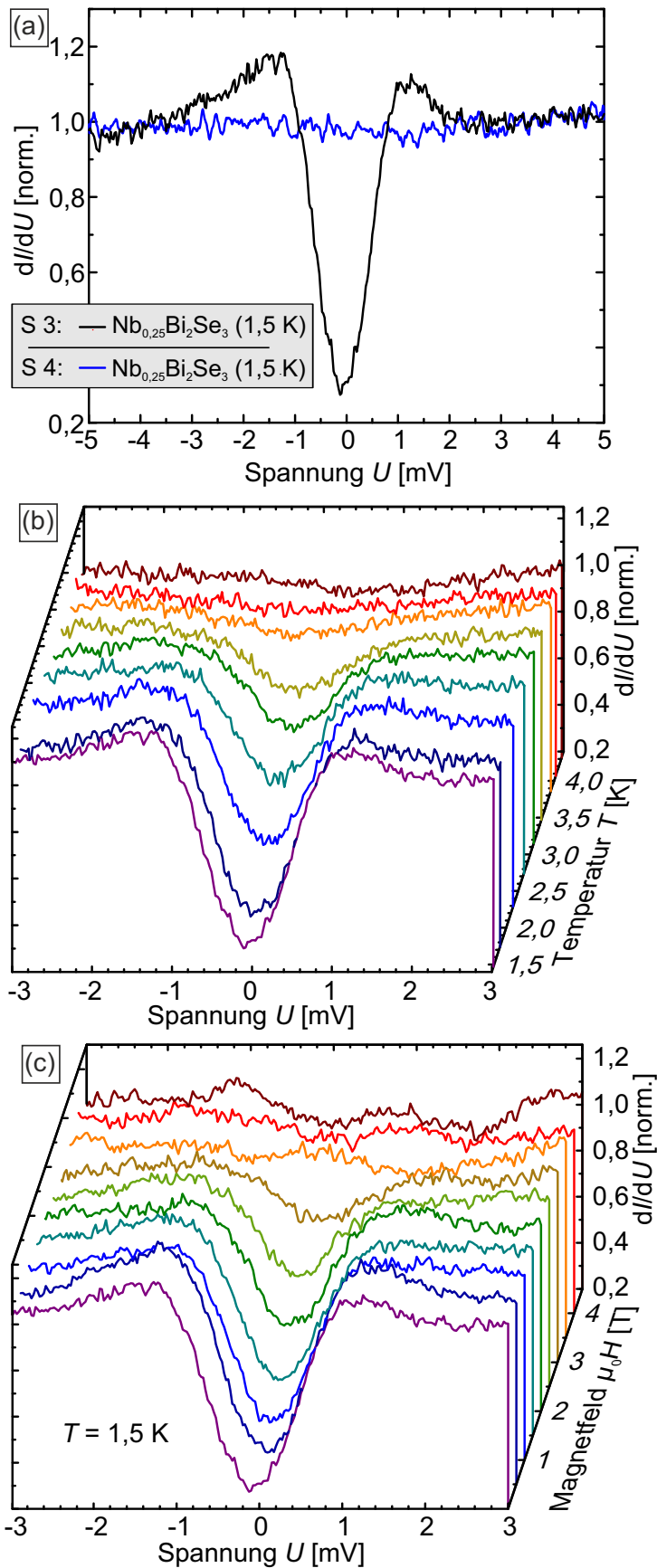


**Abbildung 5.17** (a) STS-Daten auf  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  aufgenommen bei mehreren unterschiedlichen externen Magnetfeldern. Mit steigendem Feld sind immer stärker ausgeprägte Landau-Niveaus zu erkennen. (b) Energien der Landau-Niveaus in Abhängigkeit von  $k_n$  (vgl. Gl. 3.12) mit einem linearen Verlauf, wie für einen Dirac-artigen Oberflächenzustand zu erwarten ist. Stabilisierungsparameter:  $U = -400$  mV,  $I_{\text{set}} = 3$  nA,  $U_{\text{mod}} = 1$  mV,  $T_{\text{mess}} = 1,6$  K.

### Supraleitende Eigenschaften

Nachdem durch LLS die Existenz eines Dirac-artigen Oberflächenzustandes auf  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bestätigt werden konnte, werden anschließend die supraleitenden Eigenschaften der Oberfläche analysiert. Dazu werden hochaufgelöste  $dI/dU$ -Daten am Fermi-niveau aufgenommen. Abbildung 5.18(a) zeigt in schwarz beispielhaft ein Spektrum bei einer nominellen Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,5$  K, das eine ausgeprägte supraleitende Energielücke mit einer V-Form erkennen lässt. Das Signal sinkt hier innerhalb der Lücke auf etwa 30% des Niveaus im normalleitenden Zustand ab. In Abb. 5.18(b) sind temperaturabhängige Spektroskopien mit der exakt gleichen Spitze S3 dargestellt, die für die Aufnahme der schwarzen Kurve in (a) Verwendung fand. Mit zunehmender Temperatur schwächt sich die Supraleitung erwartungsgemäß ab, bis sie bei etwa 3,8 K verschwindet. Dieser Wert liegt nur etwas oberhalb der für das Volumen berichteten kritischen Temperatur in  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  von  $T_C^{\text{bulk}} = 3,2$  K [114].

Anders verhält es sich jedoch bei der Magnetfeldabhängigkeit der Energielücke, die in Abb. 5.18(c) zu sehen ist. Auch hier nimmt die Supraleitung mit steigender Magnetfeldstärke ab, bevor sie bei etwa 3,5 T nicht mehr zu erkennen ist. Leichte Variationen der Zustandsdichte bei größeren Feldstärken sind vermutlich durch die Feinstruktur der Landau-Niveaus (vgl. Abb. 5.17) verursacht. Damit wird das kritische Feld im Volumen  $\mu H_C^{\text{bulk}} = 0,2$  T bei unserer Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,5$  K [114] um mehr als das 15-fache überschritten. Zudem konnten trotz des sehr hohen Wertes keine magnetischen Flussschläuche beobachtet werden. Diese Ergebnisse spiegeln exakt das Verhalten auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wider, sodass auch hier davon auszugehen ist, dass die ursprünglich reine W-Spitze durch eine leichte Kollision mit der Probe einen supraleitenden



**Abbildung 5.18** (a) Normierte Spektroskopien auf  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Das mit Spitze S3 aufgenommene Spektrum (schwarz) offenbart eine supraleitende Energielücke bei  $T_{\text{mess}} = 1,5 \text{ K}$ . Bei Verwendung von Spitze S4 (blau) kann auch bei gleicher  $T_{\text{mess}}$  keine Supraleitung entdeckt werden. (b) Temperaturabhängige  $dI/dU$ -Daten auf  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit Spitze S3. Die Energielücke verschwindet etwa ab einer Temperatur von 3,5 K. (c) Magnetfeldabhängige  $dI/dU$ -Daten auf  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit Spitze S3 bei  $T_{\text{mess}} = 1,5 \text{ K}$ . Die Supraleitung nimmt mit steigendem Feld ab, bevor sie ab etwa 3 T nicht mehr zu detektieren ist. Für hohe Felder sind Variationen aufgrund der Feinstruktur der Landau-Niveaus zu erkennen. Stabilisierungsparameter:  $U = -5 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 200 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 0,1 \text{ mV}$ .

Cluster aufgesammelt hatte. Nur durch äußerste Sorgfalt beim Umgang mit neu präparierten W-Spitzen war es möglich, eine Kollision zu verhindern und die eigentliche Zustandsdichte der Probenoberfläche von  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  abzubilden. Abbildung 5.18(a) zeigt in blau das mit Spitze S4 aufgenommene Spektrum, in dem keine Supraleitung festzustellen ist.

Die Abstinenz von Oberflächensupraleitung auf  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  deutet wiederum auf eine Entkopplung des topologischen Oberflächenzustandes von den im Volumen existierenden Cooper-Paaren hin. Genauso wie  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zeigt auch  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  eine Bandverbiegung an der Oberfläche, die durch unkompenzierte Ladungsträger hervorgerufen wird [146]. Durch die relativ geringe Ladungsträgerdichte an der Oberfläche reicht diese Bandverbiegung soweit in Richtung des Volumens, dass der Proximityeffekt der Cooper-Paare stark abgeschwächt wird und (zumindest bei unserer niedrigsten Messtemperatur) keine Supraleitung in den Dirac-Elektronen detektiert werden kann.

#### 5.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Die topografischen Aufnahmen der potentiellen topologischen Supraleiter  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  zeigten jeweils eine deutlich unterhalb der Dotierdichte liegende Defektkonzentration. Daraus ist auf eine Interkalation von Tl bzw. Nb in die Van-der-Waals-Lücke zu schließen, auch wenn Röntgenbeugungsexperimente hierfür untypische Ergebnisse zeigten [113].

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels LLS und Quasiteilcheninterferenz bestätigte eindeutig die Existenz eines linear dispergierenden topologischen Oberflächenzustandes an der Fermienergie auf beiden Proben systemen. Auch wenn Messungen der magnetischen Suszeptibilität supraleitende Volumenanteile von nahezu 100% offenbarten [113, 114], konnten unsere stark oberflächensensitiven und hochaufgelösten STS-Daten keine Supraleitung finden. Dies spricht für die Entkopplung der Oberfläche vom supraleitenden Volumen, welche möglicherweise auf Bandverbiegung zurückzuführen ist. Die Dotierung mit Cu-Atomen im Falle von  $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  führte zu einer deutlichen Verschiebung der Volumenbandlücke. Trotz der einhergehenden Erhöhung der Zustandsdichte am Fermienergielevel war weiterhin keine Oberflächensupraleitung festzustellen, sodass die Entkopplung zwischen Oberfläche und Volumen bestehen blieb.

Darüber hinaus führen lediglich leichte Kollisionen der Spitze mit der Probe bei beiden untersuchten potentiellen topologischen Supraleitern regelmäßig zu supraleitenden Spitzen. Obwohl beide Elektroden — Oberfläche der Probe und reine W-Spitze — normalleitende Materialien darstellen, erzeugt ein Zusammenstoß Supraleitung mit deutlich größerer kritischer Temperatur und Magnetfeldstärke als die berichteten Werte im Volumen durch Transportmessungen. Diese Diskrepanz kann durch die geringe Ausdehnung des von der Spitze aufgesammelten supraleitenden Clusters erklärt werden (engl. size effect) [147]. Hierbei soll auch erwähnt werden, dass W selbst eine Tendenz zu Supraleitung besitzt [148, 149]. Allerdings beobachteten wir ähnliche Re-



sultate niemals auf nicht supraleitenden Proben wie undotierter topologischer Isolatoren, was die These der Aufnahme von supraleitendem Material deutlich bevorzugt. Eine Untersuchung von Nanopartikeln der analysierten Probensysteme könnte genauere Erkenntnisse darüber liefern.

### 5.3 Nb(110)

In Kap. 3.3 wurde die Realisierung topologischer Supraleitung in einer Kette aus magnetischen Atomen auf einem supraleitenden Substrat diskutiert. Rechnungen zeigten, dass starke Spin-Bahn-Kopplung zu gebundenen Majorana-Zuständen an den Enden dieser Kette führen kann [75]. Durch selbstordnendes Wachstum von Fe-Atomen auf Pb(110) konnte das vorgeschlagene Probensystem umgesetzt werden [150]. Tatsächlich zeigte sich an den Enden der Fe-Kette ein Maximum an der Fermienergie, das auf die Ausbildung eines MBS hindeutet. Mittels höher aufgelöster Messungen wurde jedoch beobachtet, dass diesem Zustand eine Resonanz überlagert ist, sodass sich die Interpretation der Ergebnisse schwierig gestaltet [151].

In einer kürzlich erschienenen Studie wurden Fe-Ketten aus individuellen Atomen mittels STM-Spitze auf dem Supraleiter Re(0001) hergestellt [152]. Durch dieses Verfahren konnten Probleme beim selbstordnenden Wachstum des vorherigen Probensystems, wie mangelnde Kontrolle der Kettenlänge, vermieden werden. Während einzelne Fe-Atome auf Re(0001) typische Yu-Shiba-Rusinov-Zustände innerhalb der supraleitenden Energielücke erzeugen, hybridisieren diese beim Zusammenführen mehrerer Atome. Spinpolarisierte Messungen bestätigen eine Spinspirale entlang der Kette. Eine erhöhte Zustandsdichte am Fermienergielevel an den Enden dieser Ketten zeugen von der Ausbildung von MBS, was mittels Berechnungen bestätigt wurde.

Die niedrige kritische Temperatur von Re  $T_C(\text{Re}) = 1,4 \text{ K}$  [35] setzt allerdings eine sehr geringe Messtemperatur voraus. Aus diesem Grund eignen sich für die Realisierung solcher Probensysteme Substrate mit höherer Sprungtemperatur, insbesondere Nb mit  $T_C(\text{Nb}) = 9,5 \text{ K}$  [35], auch wenn die Spin-Bahn-Kopplung aufgrund der geringeren Ordnungszahl um ein Vielfaches niedriger ausfällt. Nb kristallisiert im kubisch raumzentrierten Gitter [ $a^{\text{bulk}}(\text{Nb}) = 3,330 \text{ \AA}$ ] [81] und die (110)-Oberfläche zeigt ähnlich zu Ta(110) (vgl. Kap. 4.3) eine Sauerstoffrekonstruktion.

Bisherige Studien konnten keinen Reinigungsprozess für dieses Substrat identifizieren, der eine saubere Oberfläche garantiert. LEED-Experimente von Haas [153] zeigten nach Heizen der Probe auf  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  ausschließlich Beugungsmaxima für sauberes Nb(110). In einer anderen LEED-Studie wurde durch 30-minütiges Heizen bei  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem folgenden Heizschritt auf  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$  für wenige Sekunden ein ähnliches Ergebnis erreicht [154]. Allerdings mittelt diese Technik über eine größere Fläche und ist nicht oberflächensensitiv genug, um kleinere Verunreinigungen auszuschließen. Des Weiteren konnte durch längeres Heizen auf  $2427 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration festgestellt werden [155]. Ionenzerstäuben und Erhitzen auf  $1227 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigten

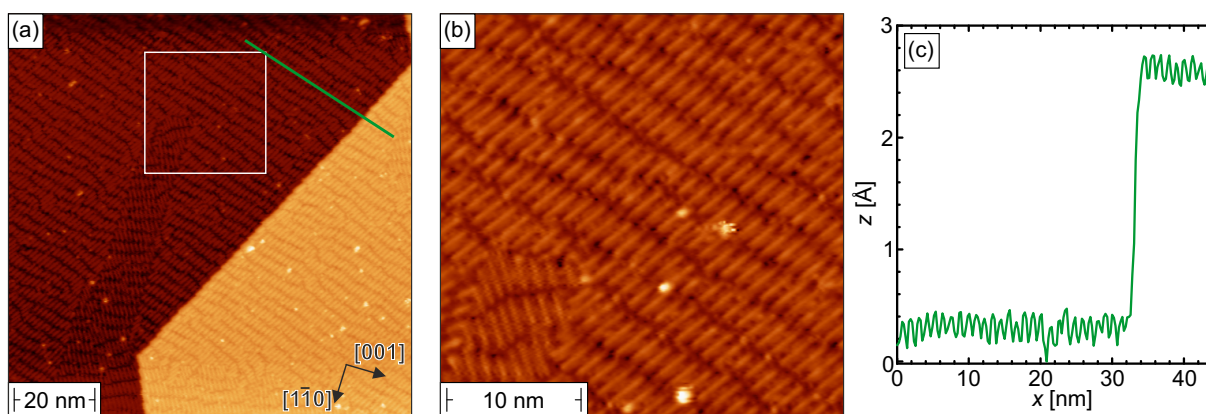
in STM-Messungen eine deutlich rekonstruierte Oberfläche [156]. Eine ähnliche Rekonstruktion fanden Razinkin und Kuznetsov, die bis zu Heiztemperaturen von 2000 °C stabil blieb [157]. Im Rahmen der Bachelorarbeit von J. Hagen wurde darüber hinaus bereits in unserer Arbeitsgruppe das Reinigen des Nb(110) untersucht [158]. Jedoch konnte mittels Ionenätzen und anschließendem Heizen zu verschiedenen Temperaturen zwischen 1000 und 1900 °C keine saubere Oberfläche erzielt werden.

### 5.3.1 Probenpräparation und Topografie von Nb(110)

In diesem Kapitel wird die Reinigung von Nb(110) durch Heizschritte zu sukzessiv höheren Endtemperaturen präsentiert. Identisch zu Ta kristallisiert Nb in der bcc-Struktur mit einer Gitterkonstante  $a^{\text{bulk}}(\text{Nb}) = 3,300 \text{ \AA}$  [81]. Der von der Firma Mateck erworbene Einkristall wurde mit Wolframdraht auf einem Wolframprobenträger aufgebunden, wobei zwischen dem Kristall und dem Probenträger zum Verhindern einer Legierungsbildung eine Nb- sowie eine W-Folie platziert wurden. Nach Einschleusen in das UHV-System wurde der Kristall zum Entfernen grober Verunreinigungen aus der Atmosphäre zunächst zwei Stunden mit Ionenätzen gereinigt. Daraufhin wurde die Probe mit der Elektronenstoßheizung mehrmalig kurzzeitig (wenige 10 s) geheizt.

In einem ersten Heizschritt wurde die Nb(110)-Probe zweimalig je 30 s auf eine maximale Temperatur  $T_{\text{Heiz}} = 1800 \text{ °C}$  erhitzt. Abbildung 5.19(a) zeigt eine Übersichtsaufnahme der resultierenden Probenoberfläche, die sehr große Übereinstimmung zu Daten in der Literatur [157] aufweist. Die durch eine einatomar hohe Stufenkante getrennten Terrassen besitzen eine aus periodisch angeordneten Streifen bestehende Rekonstruktion, wobei die Streifen in zwei unterschiedlichen Raumrichtungen verlaufen. Zusätzlich sind auf der Rekonstruktion einige runde Cluster auszumachen, die vermutlich von Verunreinigungen durch Fremdatome stammen. Die Stufenkante verläuft geradlinig mit leichten Einkerbungen an den Enden der Streifen und weist scharfe Knicke unter einem Winkel von  $(127 \pm 2)^\circ$  auf. Im rechten unteren Eck der Topografie sind die kristallografischen Raumrichtungen des Kristalls eingezeichnet, die mithilfe einer atomaren Auflösung der reinen Nb(110)-Oberfläche [siehe Abb. 5.21(c)] bestimmt wurden (vgl. Abb. 4.5).

In Abb. 5.19(b) ist eine vergrößerte Aufnahme der in (a) mit einem weißen Quadrat markierten Fläche dargestellt. Die Streifen sind meist bündig angeordnet, wobei deren Länge zwischen 2 und 3,5 nm variiert. Die beiden Orientierungen der Streifen nehmen einen Winkel von  $(70 \pm 3)^\circ$  ein und fallen mit den Nächste-Nachbar-Richtungen  $[1\bar{1}0]$  und  $[\bar{1}10]$  zusammen (vgl. Ref. [157]). Abbildung 5.19(c) zeigt das Höhenprofil entlang der grünen Linie in (a). Die Höhe der Stufenkante beträgt  $a_{\text{H}}[\text{Nb}(110)] = (2,3 \pm 0,1) \text{ \AA}$  und stimmt gut mit der Höhe im Volumen  $a_{\text{H}}^{\text{bulk}}[\text{Nb}(110)] = \frac{1}{\sqrt{2}}a^{\text{bulk}}(\text{Nb}) = 2,334 \text{ \AA}$  überein. Die Periodizität der Streifen ergibt

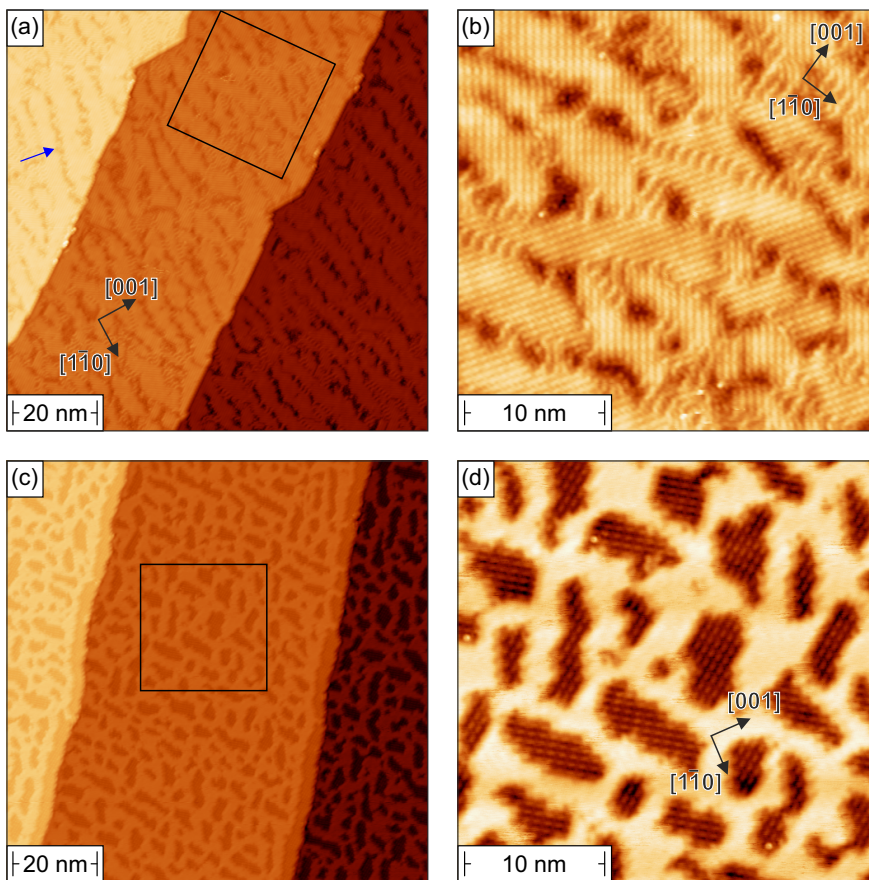


**Abbildung 5.19** (a) Übersichtsaufnahme von Nb(110) nach zweistündiger Ionenzerstäubung und anschließendem zweifachen Heizen auf  $T_{\text{Heiz}} = 1800^\circ\text{C}$ . Die Oberfläche weist periodisch angeordnete Streifen auf, die in zwei unterschiedlichen Raumrichtungen auftreten. (b) Detailaufnahme der Streifen an der in (a) markierten Stelle. (c) Höhenprofil entlang der grünen Linie in (a). Stabilisierungsparameter:  $U = -100\text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 100\text{ pA}$ .

sich zu  $a_{\text{Streifen}} = (1,12 \pm 0,05)\text{ nm}$  bei einer Korrugation von  $(19 \pm 2)\text{ pm}$ . Diese Rekonstruktion passt gut zu dem in Ref. [154] vorgeschlagenen Modell von NbO(111) auf Nb(110).

Da noch die gesamte Oberfläche rekonstruiert ist und wir an den elektronischen Eigenschaften der reinen Nb(110)-Oberfläche interessiert sind, sind weitere Präparationsschritte nötig. Daher wird der Kristall auf der Elektronenstoßheizung bei sukzessiv höherer Maximaltemperatur geheizt und jeweils die Topografie per STM bestimmt. Abbildung 5.20(a) zeigt die resultierende Probenoberfläche, nachdem Nb(110) 200 mal je 30 s auf eine Maximaltemperatur  $T_{\text{Heiz}} = 2160^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Zu erkennen sind drei durch einatomar hohe Stufenkanten getrennte Terrassen, auf denen weiterhin eine Rekonstruktion vorhanden ist. Zuvor noch vorhandene Cluster auf der Probenoberfläche sind nun nicht mehr zu beobachten. Die Stufenkanten laufen immer noch in bevorzugte Richtungen, allerdings sind die zuvor beobachteten scharfen Knicke schwächer ausgeprägt. Die Rekonstruktion besitzt wiederum zwei Orientierungen unter einem Winkel von  $(107 \pm 3)^\circ$ , wobei einzelne Bereiche durch grabenartige Vertiefungen (siehe blauer Pfeil) voneinander getrennt sind. Die in Abb. 5.20(b) vergrößerte Aufnahme auf den in (a) mit einem schwarzen Quadrat markierten Bereich einer Terrasse offenbart, dass die Rekonstruktion aus sehr kurzen Streifen besteht, die in einem rechteckigen Gitter angeordnet sind. Die Periodizität längs der Streifen in diesem Gitter beträgt  $(7,6 \pm 0,5)\text{ \AA}$  und senkrecht zu den Streifen  $(5,7 \pm 0,3)\text{ \AA}$ . Die Korrugation der Rekonstruktion beläuft sich auf  $(15 \pm 1)\text{ pm}$ . Somit bleibt festzustellen, dass die Oberfläche des Nb(110) bei dieser Präparationstemperatur weiterhin vollständig rekonstruiert ist.

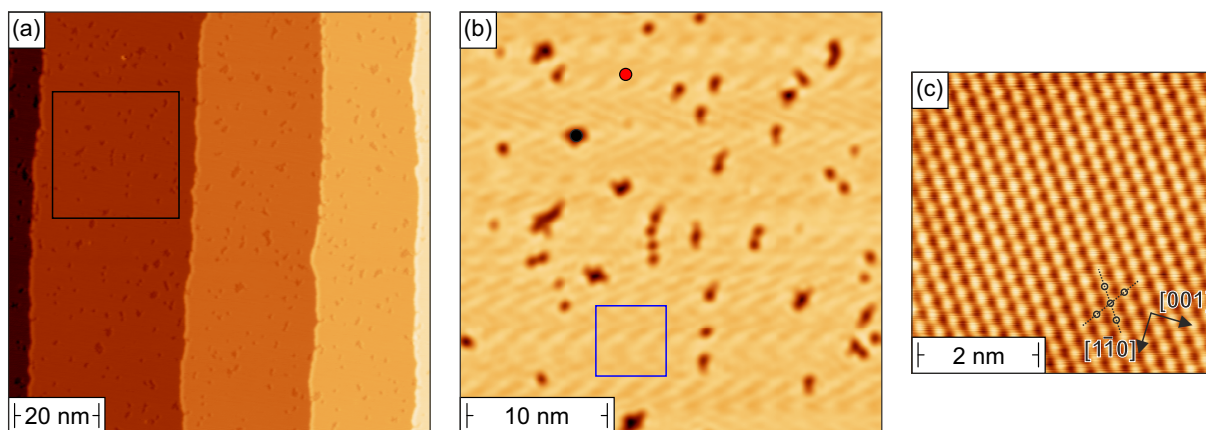
Im nächsten Schritt wurde die Maximaltemperatur auf  $T_{\text{Heiz}} = 2280^\circ\text{C}$  erhöht und 20 weitere Heizzyklen durchgeführt. In Abbildung 5.20(c) ist erneut eine Übersichtsaufnahme dargestellt, auf der drei jeweils durch einatomar hohe Stufen getrennte Terrassen zu sehen sind. Über die



**Abbildung 5.20** (a) Übersichtsaufnahme von Nb(110) nach 200-maligem Erhitzen auf  $T_{\text{Heiz}} = 2160^\circ\text{C}$ . (b) Detailaufnahme einer Terrasse an der in (a) markierten Stelle. Die Oberfläche zeigt nun eine andere Rekonstruktion und grabenartige Vertiefungen. (c) Übersichtsaufnahme von Nb(110) nach weiteren 20 Heizschritten auf  $T_{\text{Heiz}} = 2280^\circ\text{C}$ . (d) Detailaufnahme einer Terrasse an der in (c) markierten Stelle. Die Oberfläche ist zum Teil nicht mehr rekonstruiert. Stabilisierungsparameter: (a)-(b)  $U = -1\text{ V}$ ,  $I_{\text{set}} = 200\text{ pA}$ , (c)-(d)  $U = -1\text{ V}$ ,  $I_{\text{set}} = 100\text{ pA}$ .

gesamte Probe ist ein Netz von erhöhter Topografie zu erkennen, wobei tiefer liegende Bereiche durch erhöhte voneinander getrennt sind. Die Stufenkanten weisen nun keine Knicke mehr auf und laufen parallel zueinander. Demzufolge reicht die thermische Energie bei dieser Heiztemperatur aus, um die Stufen parallel entsprechend der Verkippung des Kristalls gegenüber der  $[110]$ -Richtung auszurichten. Entlang der Stufenkanten verläuft jeweils ein 2 bis 3 nm breiter ununterbrochener Streifen des niedrigeren Bereichs.

Eine vergrößerte Aufnahme einer Terrasse an dem mit einem Quadrat markierten Bereich ist in Abb. 5.20(d) dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass die niedriger liegenden Bereiche weiterhin eine Rekonstruktion aufweisen, die der vorherigen sehr stark ähnelt. In diesem Fall beträgt die Periodizität längs der kurzen Streifen  $(7,8 \pm 0,5)\text{Å}$  und senkrecht der Streifen  $(5,7 \pm 0,3)\text{Å}$ , was exakt dem Gitter zuvor entspricht. Unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Aufnahmewinkels stimmen darüber hinaus die Orientierungen überein, sodass von derselben Rekonstruktion auszugehen ist. Die Richtungen senkrecht zu den kurzen Streifen fallen hierbei mit den Nächste-Nachbar-Richtungen  $[1\bar{1}1]$  bzw.  $[\bar{1}11]$  zusammen, die theoretisch einen Winkel von  $109,5^\circ$  in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert einnehmen. Die etwa 60 pm höher erscheinenden Bereiche zeigen hingegen keine Rekonstruktion, sodass es sich um reines Nb handeln sollte. Der Anteil an rekonstruierten Bereichen nimmt knapp 40% ein, was noch kein



**Abbildung 5.21** (a) Übersichtsaufnahme von Nb(110) nach weiteren zwölf Heizschritten auf  $T_{\text{Heiz}} = 2410^\circ\text{C}$ . (b) Detailaufnahme einer Terrasse an der in (a) markierte Stelle. Die Oberfläche ist nahezu frei von Rekonstruktionen. (c) Atomare Auflösung der in (b) blau markierten Fläche. Stabilisierungsparmeter: (a)-(b)  $U = -1\text{ V}$ ,  $I_{\text{set}} = 100\text{ pA}$ , (c)  $U = -10\text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 5\text{ nA}$ .

zufriedenstellendes Ergebnis darstellt.

Daher wurde die Probe in weiteren zwölf Heizvorgängen bei einer erhöhten Temperatur  $T_{\text{Heiz}} = 2410^\circ\text{C}$  präpariert. Da diese Temperatur bereits sehr nahe am Schmelzpunkt von Nb ( $T_{\text{Schmelz}} = 2477^\circ\text{C}$ ) liegt, muss die Temperatur während des Heizens sorgfältig kontrolliert werden, um eine Beschädigung des Kristalls zu vermeiden. Abbildung 5.21(a) zeigt eine Übersichtsaufnahme mit vier Terrassen, die abermals durch einatomar hohe Stufenkanten getrennt sind. Diese laufen wiederum parallel zueinander. An der in Abb. 5.21(b) dargestellten vergrößerten Aufnahme auf einer Terrasse im markierten Bereich in (a) ist zu erkennen, dass die Rekonstruktion nun nur noch aus einzelnen, meist rundlichen Vertiefungen besteht, die einen Anteil von 5% ausmachen. Die maximale Tiefe dieser Defekte beträgt 60 pm, was identisch zur vorherigen Präparation [vgl. Abb. 5.20(d)] ist. Die Streifen auf der reinen Oberfläche sind auf Rauschen während der Messung zurückzuführen.

In Abb. 5.21(c) ist eine atomare Auflösung der reinen Nb(110)-Oberfläche im in (b) blau markierten Bereich zu sehen. Daraus werden die kristallografischen Raumrichtungen bestimmt, die im unteren rechten Eck eingezeichnet sind. Weiterhin sind mit Kreisen die Einheitszelle und mit gestrichelten Linien die Nächste-Nachbar-Richtungen gekennzeichnet. Der Abstand der Atome in diesen beiden Orientierungen ergibt sich zu  $a_{\text{NN}}[\text{Nb}(110)] = (3,0 \pm 0,2)\text{ \AA}$  und ist in guter Übereinstimmung zur Volumengitterkonstante  $a_{\text{NN}}^{\text{bulk}}[\text{Nb}(110)] = \frac{\sqrt{3}}{2}a^{\text{bulk}}(\text{Nb}) = 2,858\text{ \AA}$ . Somit kann bestätigt werden, dass die nicht rekonstruierte Oberfläche tatsächlich reines Nb(110) darstellt, woraufhin spektroskopische Messungen zur Analyse der elektronischen Eigenschaften folgen können.

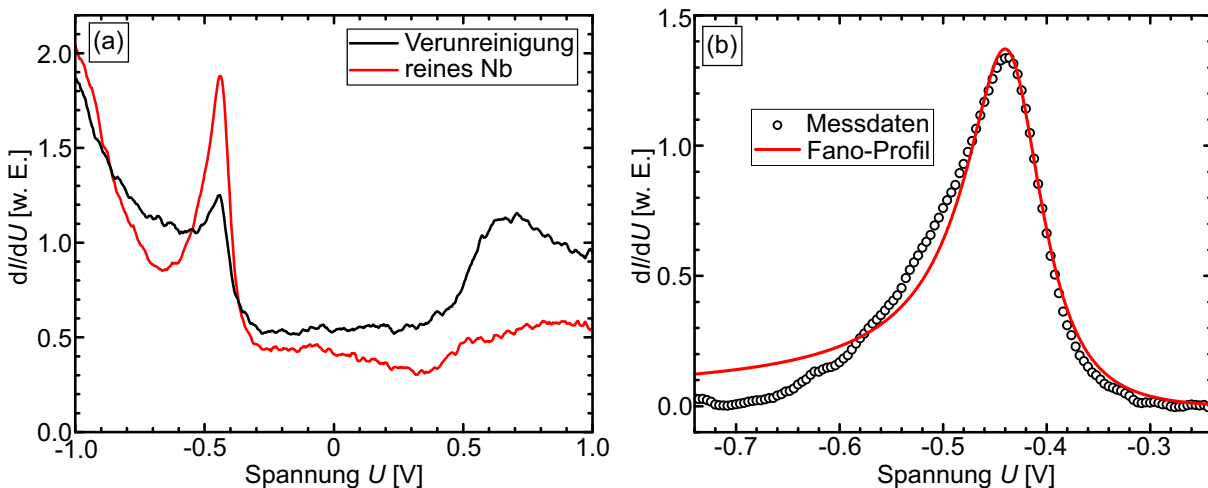
### 5.3.2 Elektronische Eigenschaften von Nb(110)

#### Übersichtsspektroskopie

Abbildung 5.22(a) zeigt jeweils ein Spektrum im Energieintervall von -1 bis +1 V auf der reinen Nb(110)-Oberfläche in rot und an einer Verunreinigung in schwarz. Die entsprechenden Positionen sind in Abb. 5.21(b) farblich analog gekennzeichnet. Der grundsätzliche Verlauf ist für beide Fälle ähnlich, jedoch ist für reines Nb ein stark ausgeprägtes Maximum bei einer Spannung von -0,44 V zu erkennen, das an der Verunreinigung deutlich abgeschwächt ist. In den unbesetzten Zuständen steigt darüber hinaus die Zustandsdichte bei etwa 0,5 V für die Verunreinigung stärker an als im sauberen Gebiet. Insgesamt ergibt sich damit ein sehr ähnliches Resultat wie bei Ta(110) [vgl. Abb. 4.6(e)], was aufgrund der identischen Valenz und Kristallstruktur auch zu erwarten ist.

Zur näheren Analyse des Maximums innerhalb der besetzten Zustände wird dieses angepasst. Dazu wird zuerst der Untergrund des  $dI/dU$ -Signals subtrahiert und anschließend das Maximum mit einem Fano-Profil gefittet. Diese Kurvenform eignet sich für die Beschreibung der Überlagerung von diskreten Energieniveaus mit Kontinuumszuständen [159]. In Abb. 5.22(b) sind die vom Untergrund bereinigten Messdaten sowie der Fit im entscheidenden Energiebereich gezeichnet. Die Anpassungskurve repräsentiert die Messdaten gut, wobei das Maximum  $E_{\text{Max}} = -(433 \pm 5) \text{ meV}$  beträgt. Leichte Abweichungen sind vermutlich durch eine ungenaue Subtraktion des Untergrunds zu erklären.

Dieses Maximum wurde bereits von Photoemissionsstudien als das dominierende Signal identifiziert [160–162]. Wird dem sauberen Nb Wasserstoff ausgesetzt, so schwächt sich die Intensität



**Abbildung 5.22** (a) Übersichtsspektroskopie von Nb(110) an den in Abb. 5.21(b) markierten Stellen. Das Spektrum auf reinem Nb zeigt ein stark ausgeprägtes Maximum bei -0,43 V, welches an der Verunreinigung deutlich abgeschwächt ist. (b) Anpassung des untergrundbereinigten, auf reinem Nb aufgenommenen Maximums mittels Fano-Profil. Stabilisierungsparameter:  $U = -1 \text{ V}$ ,  $I_{\text{set}} = 200 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 10 \text{ mV}$ ,  $T_{\text{mess}} = 4,2 \text{ K}$ .

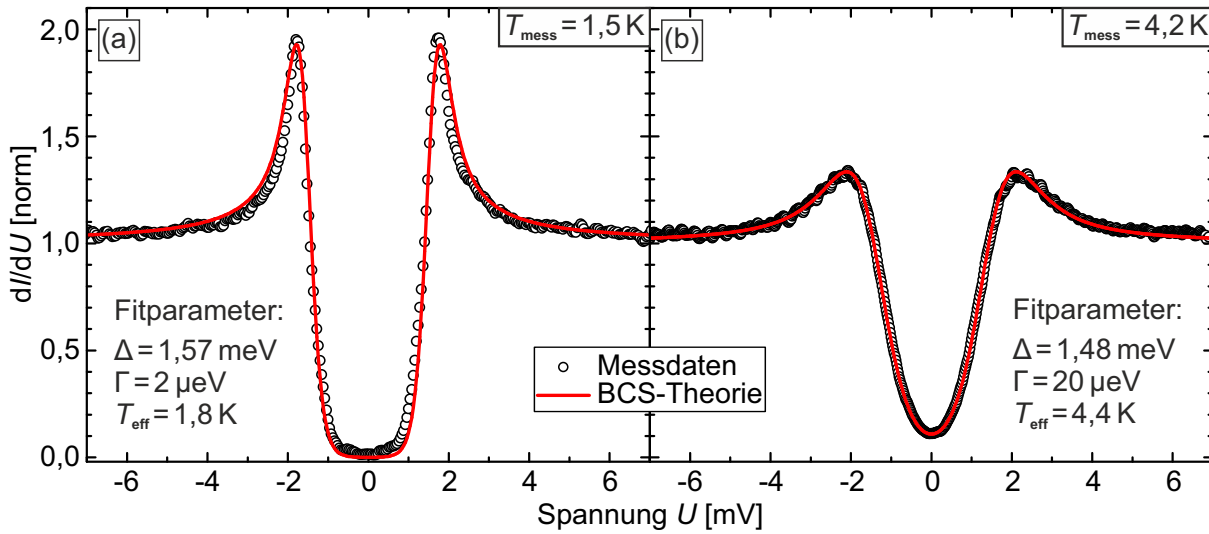
mit steigender H<sub>2</sub>-Bedeckung ab [161, 162]. Identische Ergebnisse lieferte eine Kontamination mit Wasser [162]. Ein ähnlicher Effekt könnte somit an den Verunreinigungen mit Sauerstoff existieren, da dort ebenfalls die Intensität des Maximums verringert ist. Ein Vergleich mit berechneter Bandstruktur [163] zeigte, dass dieses Maximum vom  $4d \Sigma_1$ -Band stammt, das von  $\Gamma$  nach  $N$  dispergiert und kurz unterhalb des Fermi-niveaus ein Minimum einnimmt. Dieses Volumenband ist bei reinem Nb bis zur Oberfläche ausgedehnt, bei einer Verunreinigung jedoch dort abgeschwächt, sodass es mit oberflächensensitiven Messmethoden wie STM oder Photoelektronenspektroskopie nur noch mit geringerer Intensität zu sehen ist.

### Struktur der supraleitenden Energielücke

Zur Analyse der supraleitenden Eigenschaften von Nb(110) werden hochaufgelöste Spektroskopien durchgeführt. Abbildung 5.23(a) zeigt beispielhaft eine STS-Kurve bei einer Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,5 \text{ K}$ , die über einem sauberen Bereich der Nb(110)-Probe aufgenommen wurde. Hierbei wurden bereits die in Kap. 4.3.2 erläuterte Filterung und Erdung vorgenommen. Auf rekonstruierten Gebieten der Oberfläche war jedoch kein signifikanter Unterschied zu reinem Nb(110) festzustellen. Daher ist davon auszugehen, dass die an der Oberfläche gemessenen Eigenschaften der Supraleitung durch diejenigen des Volumenmaterials dominiert werden. Eine sehr stark ausgeprägte, U-förmige supraleitende Energielücke ist zu erkennen, bei der das  $dI/dU$ -Signal innerhalb der Energielücke auf 0 absinkt. Die Maxima am Rand besitzen in etwa eine Intensität der doppelten Zustandsdichte vom normalleitenden Bereich des Spektrums.

Für eine quantitativere Analyse wurden die STS-Daten mit der BCS-Theorie nach Gl. 3.6 und einer Verbreiterung durch eine erhöhte effektive Temperatur  $T_{\text{eff}}$  angepasst (rote Linie). Wird eine Verbreiterung durch eine zusätzliche Faltung mit einer Gauß-Glocke durchgeführt, resultiert quasi der identische Fit. Experiment und Theorie stimmen großteils sehr gut überein, lediglich die Schultern der Maxima fallen in den Messdaten etwas steiler ab und innerhalb der Energielücke ist eine leicht weniger scharfe Form zu erkennen. Eventuell sind dies Anzeichen einer leicht anisotropen Energielückenfunktion aufgrund der Tatsache, dass Nb ein Typ II-Supraleiter ist. Die durch die Anpassung erhaltene Breite der Energielücke  $\Delta(1,5 \text{ K}) = (1,57 \pm 0,02) \text{ meV}$  liegt leicht oberhalb des in der Literatur berichteten Wertes am absoluten Nullpunkt  $\Delta(\text{Nb}) = 1,525 \text{ meV}$  [35]. Der relativ zur Energielückenbreite sehr kleine Dynes-Parameter  $\Gamma$  deutet auf eine sehr hohe Lebenszeit der Cooper-Paare in Nb hin.

Zum Vergleich wurden auch Messdaten bei  $T_{\text{mess}} = 4,2 \text{ K}$  angefertigt, die in Abb. 5.23(b) zu sehen sind. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in diesem Fall der im STM-Kopf verbaute Temperatursensor nicht geerdet war, was zu einer leicht größeren Verbreiterung führen kann. Die erhöhte Messtemperatur bewirkt eine deutlich schwächer ausgeprägte supraleitende Energielücke, bei der das  $dI/dU$ -Signal am Fermi-niveau auf etwa 10% des Signals im normalleitenden



**Abbildung 5.23** (a) Normierte Spektroskopie auf reinem Nb(110) bei einer Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 1,5 \text{ K}$ , die eine stark ausgeprägte supraleitende Energielücke offenbart. (b) Normierte Spektroskopie auf reinem Nb(110) bei  $T_{\text{mess}} = 4,2 \text{ K}$ , in der die Energielücke aufgrund der höheren Messtemperatur deutlich schwächer ausfällt. Beide  $dI/dU$ -Signale wurden mit der BCS-Theorie nach Gl. 3.6 angepasst (rot) und die jeweiligen Fitparameter angegeben. Stabilisierungsparameter:  $U = -10 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 400/200 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 0,1 \text{ mV}$ .

Spannungsbereichs absinkt und entsprechend nicht mehr komplett verschwindet. Auch die Intensität der Maxima fällt wesentlich geringer aus.

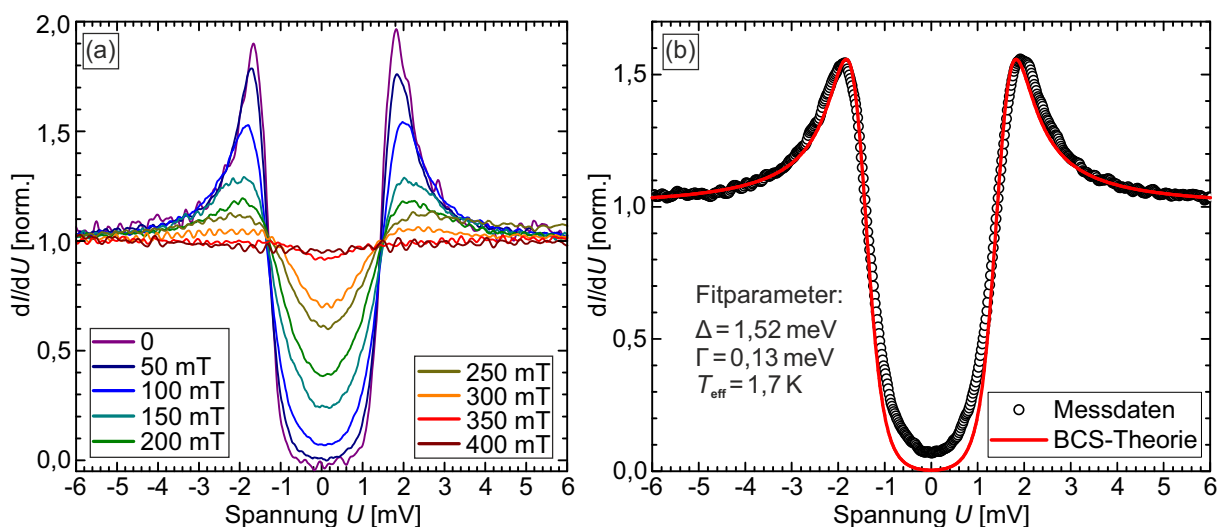
Genauso wie im ersten Fall werden die Messdaten mit der BCS-Theorie angepasst, was erneut in rot eingezeichnet ist. Hieraus ergibt sich eine Energielückenbreite  $\Delta(4,2 \text{ K}) = (1,48 \pm 0,02) \text{ meV}$ , die um 6% gegenüber der Messung bei  $T_{\text{mess}} = 1,5 \text{ K}$  verringert ist. Der Dynes-Parameter steigt um ein Vielfaches, sodass sich die Lebensdauer der Cooper-Paare wesentlich verkürzt. Die gegenüber der nominellen Messtemperatur nur etwas erhöhte effektive Temperatur zeugt darüber hinaus von einer lediglich schwachen energetischen Verbreiterung durch elektronisches Rauschen, obwohl der Temperatursensor während der Messung nicht geerdet war.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass sich die supraleitende Energielücke durch eine um fast das Dreifache erhöhte Messtemperatur nur etwas verringert. Da die in unserem experimentellen Aufbau höchste stabile Messtemperatur  $T_{\text{mess}} = 4,2 \text{ K}$  nur 44% der Sprungtemperatur von Nb ( $T_C = 9,5 \text{ K}$ ) beträgt, ist dies nach der BCS-Theorie (vgl. Gl. 3.8) auch so zu erwarten. Die Abnahme von  $\Delta(T = 4,2 \text{ K}) = 4,4 \text{ K}$  um etwa 6% bezüglich  $\Delta(T = 1,5 \text{ K}) = 1,5 \text{ K}$  fällt jedoch im Vergleich zur Theorie ( $\approx 2\%$ ) zu hoch aus. Nichtsdestotrotz lassen sich die auf der Nb(110)-Oberfläche gemessenen supraleitenden Eigenschaften gut durch die BCS-Theorie beschreiben.

### Magnetfeldabhängigkeit

In einem nächsten Schritt wird die Magnetfeldabhängigkeit der Supraleitung analysiert. Dazu wurden bei verschiedenen externen magnetischen Feldern Punktspektroskopien durchgeführt,





**Abbildung 5.24** (a) Normierte Spektroskopien bei unterschiedlichen externen Magnetfeldern  $\mu_0 H$ . Mit zunehmendem Feld schwächt sich die supraleitende Bandlücke ab, bis sie bei etwa 400 mT komplett verschwindet. (b) Mit BCS-Fit angepasste Daten aus (a) bei  $\mu_0 H = 100$  mT. Die Anpassung liefert kein zufriedenstellendes Ergebnis. Stabilisierungsparameter:  $U = -10$  mV,  $I_{\text{set}} = 500$  pA,  $U_{\text{mod}} = 0,1$  mV,  $T_{\text{mess}} = 1,3$  K.

wobei darauf geachtet wurde, dass die Messung möglichst weit von einem Vortex entfernt stattfand [vgl. Abb. 5.25(b)]. Abbildung 5.24(a) zeigt normierte Spektroskopien bei unterschiedlichen externen Magnetfeldern  $\mu_0 H$ . Ohne Feld ist eine stark ausgeprägte supraleitende Energielücke zu erkennen. Mit zunehmender Feldstärke schwächt sich die Energielücke ab, bis sie bei etwa 400 mT komplett verschwindet. Dementsprechend beträgt das obere kritische Feld an der Oberfläche des Nb(110) in unseren Messungen  $\mu_0 H_{C2} = 350 - 400$  mT bei einer nominellen Proben­temperatur  $T_{\text{mess}} = 1,3$  K. Diese Feldstärke liegt in guter Übereinstimmung zu in der Literatur berichteten Werten von Nb [164, 165].

In Abb. 5.24(b) wurden die Daten aus (a) bei  $\mu_0 H = 100$  mT mittels isotroper BCS-Theorie angepasst. An den deutlichen Abweichungen innerhalb der Energielücke ist zu erkennen, dass kein zufriedenstellendes Ergebnis möglich ist. Vermutlich ist trotz maximalem Abstand zu den Vortizes der Einfluss durch die Flussquanten so stark, dass Zustände innerhalb der Lücke entstehen. Mit steigender Feldstärke erhöht sich die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment, weshalb auf eine quantitative Analyse der Magnetfeldabhängigkeit mittels Fittens verzichtet wird.

### Abrikosov-Gitter

Da genauso wie  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  (vgl. Kap. 5.1.3) auch Nb einen Typ II-Supraleiter darstellt, wird nachfolgend die Ausbildung eines Abrikosov-Gitters untersucht. Abbildung 5.25(a) zeigt eine große Übersichtsaufnahme von  $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$  mit fünf atomar flachen Terrassen, die von jeweils einatomar hohen Stufenkanten getrennt sind. Wie bereits zuvor in Abb. 5.21(a) verlaufen die

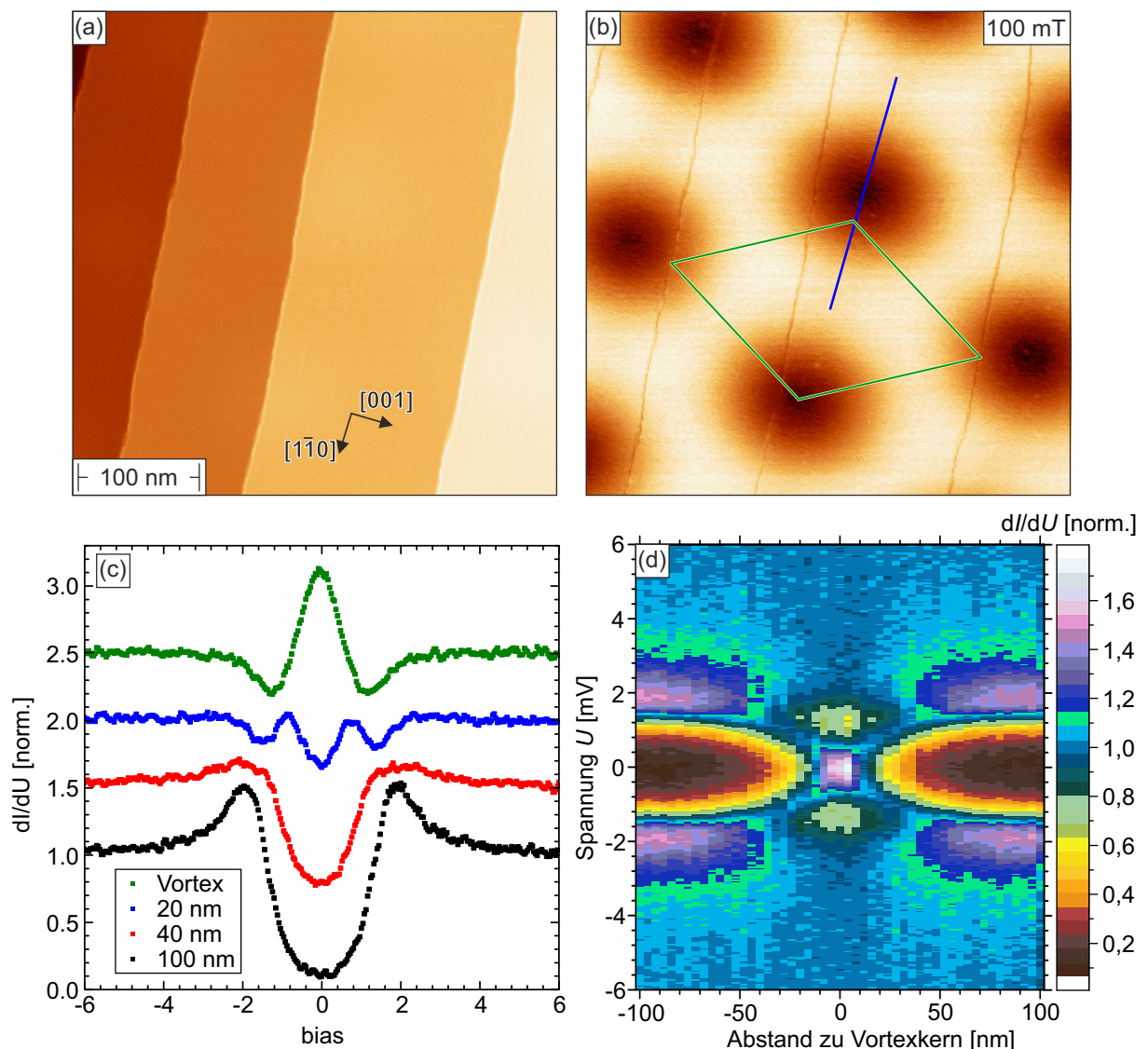
Stufen parallel zueinander. Die verbliebenen Reste der Sauerstoffrekonstruktion sind aufgrund des großen Scanbereichs nicht aufzulösen.

In Abb. 5.25(b) ist die zur Topografie in (a) simultan aufgenommene Karte der differentiellen Leitfähigkeit bei einer Spannung  $U = 1,8 \text{ mV}$  und einem externen magnetischen Feld  $\mu_0 H = 100 \text{ mT}$  dargestellt. Bei diesem Spannungsbetrag befinden sich die Maxima am Rand der supraleitenden Energielücke, sodass bei dieser Energie ein Kontrast zwischen Bereichen aufrecht erhaltener Supraleitung und Gebiete mit magnetischen Flussschläuchen zu erwarten ist. Tatsächlich sind mehrere rund geformte Senken mit einem Durchmesser von ungefähr  $120 \text{ nm}$  zu erkennen, die sich in einem hexagonalen Gitter anordnen. An diesen Stellen laufen magnetische Flussquanten durch die Nb(110)-Probe. Ein Vergleich mit den kristallografischen Raumrichtungen offenbart, dass eine Nächste-Nachbar-Orientierung des Abrikosov-Gitters der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Nb-Kristalls entspricht. Da sich die Orientierung des Gitters bei mehreren Messserien nicht veränderte, ist davon auszugehen, dass diese Anordnung der Vortizes ein energetisches Minimum darstellt.

Die zu erwartende Einheitszelle des hexagonalen Abrikosov-Gitters nach Gl. 5.2 bei dem verwendeten magnetischen Feld  $\mu_0 H = 100 \text{ mT}$  ist in Abb. 5.25(b) als grüne Raute eingezeichnet. Unschwer ist zu erkennen, dass die Theorie eine höhere Dichte an Vortizes voraussagt, wobei die Abweichung etwa 25% beträgt. Auch wenn die benötigte Messzeit für die gezeigte Aufnahme mehrere Stunden beträgt, kann eine so große Diskrepanz nicht durch Drifteffekte erklärt werden. Eine nicht korrekte Kalibrierung des Röhrenscanners kann aufgrund atomarer Auflösungen mehrerer Proben [vgl. Abb. 4.6(c) und 5.21(c)] ebenfalls nicht die Ursache sein. Des Weiteren kann eine Fehlkalibrierung des Steuergeräts für das Magnetfeld ausgeschlossen werden, da bei der Untersuchung anderer Proben eine gute Übereinstimmung gefunden wurde (vgl. Kap. 5.1.3). Eventuell variiert die Vortexdichte über die Ausdehnung der Probe etwas, sodass in manchen Bereichen eine geringe Anzahl an Flussschläuchen pro Fläche zu beobachten ist.

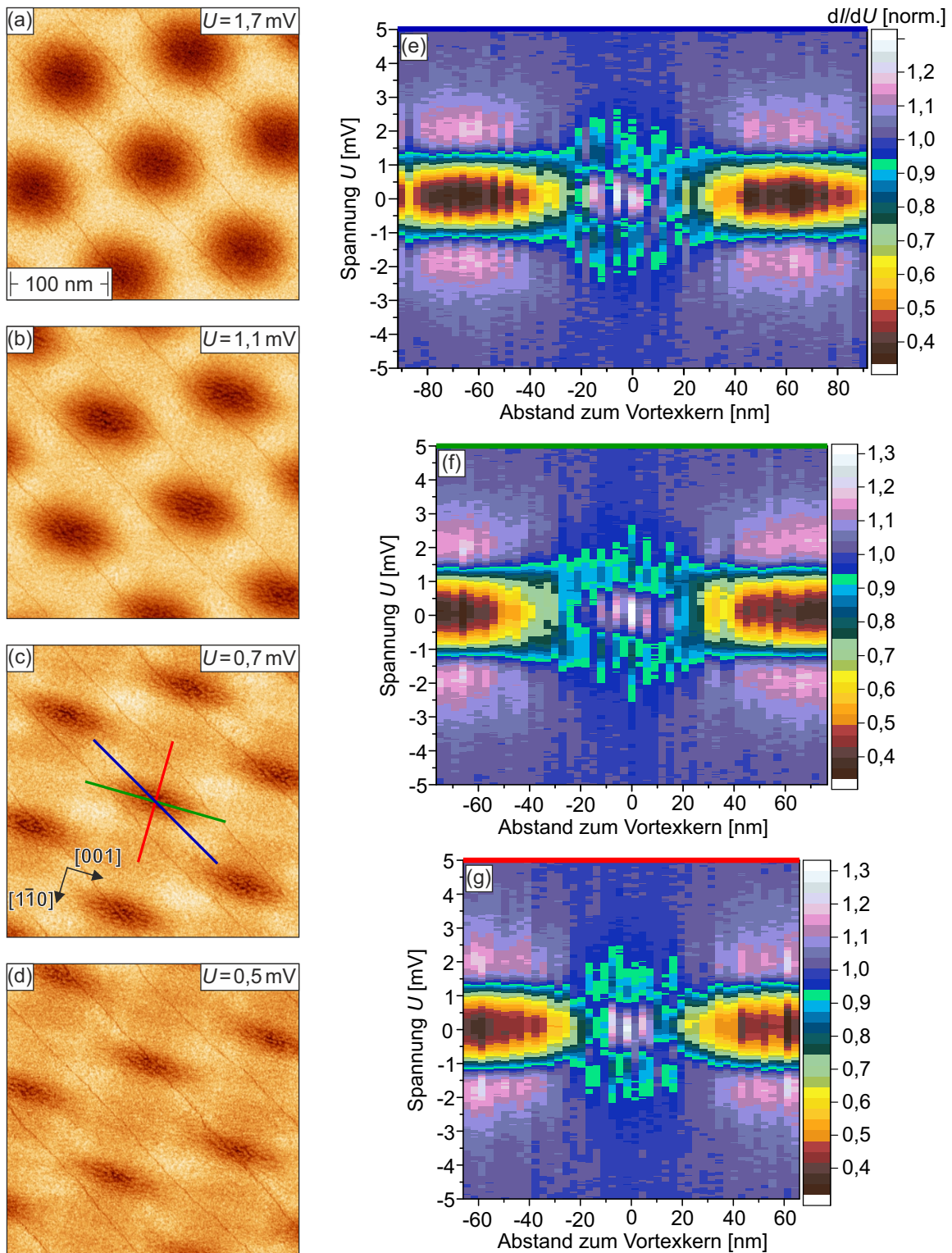
Zur Analyse der Struktur der Vortizes wurden zusätzlich Punktspektren mit unterschiedlichen Abständen zum Vortextkern aufgenommen. Beispielhaft sind einige dieser Spektroskopien in Abb. 5.25(c) dargestellt. Bei großer Entfernung ( $100 \text{ nm}$ ) ist eine ausgeprägte supraleitende Energielücke zu erkennen, bei der die Maxima deutlich sichtbar sind und das  $dI/dU$ -Signal innerhalb der Energielücke nahezu auf 0 absinkt. In einem Abstand von  $40 \text{ nm}$  zum Vortextkern ist bereits eine Abschwächung der Supraleitung festzustellen. Wird die Entfernung halbiert ( $20 \text{ nm}$ ), entstehen in der Energielücke symmetrisch um die Fermienergie zwei Maxima bei etwa  $\pm 0,9 \text{ mV}$ . Direkt im Zentrum des Vortex ist schließlich ein dominanter ZBP zu sehen.

Für eine bessere Sichtbarkeit der Entwicklung der jeweiligen Maxima sind in Abb. 5.25(d) Punktspektren entlang der  $200 \text{ nm}$  langen, in (b) blau eingezeichneten Trajektorie durch einen Flussschlauch mit einer Auflösung von  $4 \text{ nm}$  gezeigt. Die Intensität des  $dI/dU$ -Signals ist als Farb-



**Abbildung 5.25** (a) Topografie von Nb(110). (b) Abbildung der differentiellen Leitfähigkeit auf dem in (a) dargestellten Probenbereich bei einer Magnetfeldstärke von 100 mT. Die Ausbildung eines Abrikosov-Gitters ist zu erkennen, dessen Fluss Schlauchdichte im Vergleich zu der erwarteten Einheitszelle (grüne Raute) etwas zu gering ist. (c) Beispielhafte Auswahl an Spektroskopien direkt im Kern eines Vortex und an Positionen mit angegebenem Abstand zu diesem. Für große Abstände ist eine ausgeprägte supraleitende Energielücke zu erkennen, im Vortextkern hingegen ein dominantes Maximum am Fermi-niveau. (d) Normierte STS-Daten entlang der 200 nm langen, blau markierten Trajektorie in (b) als Funktion des Abstandes zum Vortextkern. Stabilisierungsparameter: (a)/(b)  $U = -1,8$  mV,  $I_{\text{set}} = 30$  pA,  $U_{\text{mod}} = 0,1$  mV, (c)/(d)  $U = -10$  mV,  $I_{\text{set}} = 200$  pA,  $U_{\text{mod}} = 0,1$  mV  $T_{\text{mess}} = 1,5$  K.

kodierung kenntlich gemacht. Am Rand dieser Linie (großer Abstand zum Vortextkern) ist die Supraleitung deutlich ausgeprägt, und schwächt sich zum Zentrum hin ab, bis sie bei ungefähr  $\pm 20$  nm komplett verschwindet. Dort laufen die beiden im blauen Spektrum in (c) zu sehenden Maxima X-förmig von der Breite der Energielücke im ungestörten Fall startend zusammen, wo am Kreuzungspunkt (Vortextkern) das in der grünen Kurve in (c) festgestellte dominierende Maximum entsteht. Exakt dieses Verhalten beobachteten auch Hess *et al.* wiederum auf NbSe<sub>2</sub>



**Abbildung 5.26** (a)-(d) Differentielle Leitfähigkeit bei den angegebenen Spannungen  $U$  und einem externen Magnetfeld  $\mu_0 H = 200 \text{ mT}$ . Mit kleiner werdendem Spannungsbetrag verformen sich die zunächst runden Vortizes zu flacheren Ellipsen. (e)-(g) Punktspektroskopien entlang der in (c) in blau, grün und rot eingezeichneten Trajektorien. Die Oberseite jedes Grafen ist entsprechend farblich gekennzeichnet. Stabilisierungsparameter: (a)-(d)  $U$  wie angegeben,  $I_{\text{set}} = 20 - 30 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 0,1 \text{ mV}$ , (e)-(g)  $U = -7 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{set}} = 300 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{mod}} = 0,1 \text{ mV}$   $T_{\text{mess}} = 1,3 \text{ K}$ .

[166], was kurz zuvor bereits durch Berechnungen vorhergesagt wurde [167]. Darüber hinaus wurde im Einklang mit der hexagonalen Kristallstruktur von NbSe<sub>2</sub> eine hexagonale, sternartige Verformung der Vortizes festgestellt [168]. Eine detaillierte Theorie über die gebundenen Zustände an Vortizes lieferten Hayashi *et al.* [169]. Demnach wird in der Nähe eines Fluss Schlauchs das Paarpotential unterdrückt, was wiederum als Quantentopf fungiert. Daran binden Quasiteilchen, die mit dem Abstand zum Vortextkern dispergieren. Aufgrund von Anisotropie des Paarungsmechanismus variiert diese Dispersion in unterschiedlichen Raumrichtungen, was zu der beobachteten Verformung der Vortizes führt.

Auch wir untersuchten dieses Phänomen auf Nb(110). Dazu wurden Karten der differentiellen Leitfähigkeit bei verschiedenen Spannungen innerhalb der supraleitenden Energielücke aufgenommen. Abbildung 5.26(a)-(d) zeigen die jeweiligen Abrikosov-Gitter bei den angegebenen Spannungen  $U$  und einem externen Magnetfeld  $\mu_0 H = 200$  mT. Bei  $U = 1,7$  mV sind wie in Abb. 5.25(b) kreisförmige Vortizes zu erkennen. Für kleiner werdende Spannungsbeträge verformen sich die Flussschläuche jedoch zunehmend zu immer flacher werdenden Ellipsen. Die Orientierung des kurzen Durchmessers zeigt dabei in die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Nb(110)-Kristalls. Darüber hinaus spiegelt die Verformung eine zweifache Symmetrie wider, was im Einklang zur Symmetrie der Kristallstruktur einer bcc(110)-Oberfläche steht. Folglich ist davon auszugehen, dass die Anisotropie des Paarungsmechanismus stark vom Kristallgitter abhängt.

Für eine nähere Analyse wurden Punktspektroskopien mit einer Auflösung von 3 nm entlang der drei Trajektorien in Abb. 5.26(c) bei  $U = 0,7$  mV (blaue, grüne und rote Linie) durchgeführt. Diese drei Orientierungen entsprechen den Hochsymmetrierichtungen des anisotropen Abrikosov-Gitters. Die so gewonnenen Daten sind als Heatmap in den Abb. 5.26(e)-(g) dargestellt. Hierbei wurde die Oberseite der Diagramme entsprechend farblich gekennzeichnet. Zudem repräsentiert die Farbkodierung wiederum die Intensität des  $dI/dU$ -Signals. Ein Vergleich der drei Verläufe zeigt, dass der durch die Flussschläuche nicht supraleitende Bereich in Richtung der kurzen Halbachse der Ellipsen (rot) etwas schmaler ist. Sonst sind jedoch kaum Abweichungen zwischen diesen drei Pfaden festzustellen.

Vor allem an der  $dI/dU$ -Karte bei  $U = 0,7$  mV sind neben der Anisotropie zusätzlich Bereiche leicht erhöhter Zustandsdichte zwischen den Vortizes in Nächster-Nachbar-Richtung zu erkennen. Die blaue Trajektorie [Abb. 5.26(e)] verläuft durch diese Gebiete bei einem Abstand zum Vortextkern  $\approx \pm 70$  nm. An den Spektren ist allerdings kein hierfür spezifisches Merkmal zu finden, sodass die Ursache dieser erhöhten Zustandsdichte in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden kann.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedenartige Supraleiter hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht. Für das Schwere-Fermionen-System  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  ergaben sich im Vergleich zu volumensensitiven Transportmessungen an der Oberfläche nahezu identische Werte für die kritische Temperatur und das kritische Magnetfeld der Supraleitung. Die „wurmartige“ Oberflächenrekonstruktion besitzt keinen signifikanten Einfluss auf die supraleitende Energielücke, sodass die Supraleitung in diesem Material vom Volumen dominiert wird. Die Form der Energielücke sowie deren Temperaturabhängigkeit konnte gut durch die BCS-Theorie mit isotropem Paarpotential beschrieben werden, wodurch der aus den Transportmessungen vorgeschlagene  $s$ -Wellencharakter ohne Knoten bestätigt werden konnte. Die Existenz einer Multibandlücke konnte jedoch bei unserer minimalen Messtemperatur nicht abschließend geklärt werden. Darüber hinaus beobachteten wir die Ausbildung eines hexagonalen Abrikosov-Gitters für kleine Magnetfeldstärken, dessen Dichte mit der Flussdichte übereinstimmte. Im Zentrum der Vortizes verschwand die Supraleitung, wobei keine gebundenen Zustände direkt an der Fermienergie festzustellen waren, was vermutlich auf eine bezüglich der Kohärenzlänge kurze mittlere freie Weglänge in  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  zurückzuführen ist. Offen bleibt eine Untersuchung der Supraleitung auf der ebenfalls auftretenden  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -Rekonstruktion, die in unserem experimentellen Aufbau nicht realisiert werden konnte.

Des Weiteren wurde die mögliche Koexistenz von Oberflächensupraleitung und topologischem Oberflächenzustand auf den potentiellen topologischen Supraleitern  $\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  analysiert. Für beide Materialien konnte mittels Landaulevelspektroskopie ein linear dispergierender Oberflächenzustand verifiziert werden, wobei im Falle von  $\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  durch Quasiteilcheninterferenz zusätzlich die Abstinenz von Rückstreuung bestätigt wurde. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig das Vorhandensein eines TSS am Fermienergielevel, was eine notwendige Bedingung für topologische Supraleitung in derartigen Proben systemen darstellt. Auch wenn Messungen der magnetischen Suszeptibilität einen supraleitenden Volumenanteil in  $\text{Tl}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  von nahezu 100% ergaben, konnte durch oberflächensensitive STS-Experimente bis zu Messtemperaturen  $T_{\text{mess}} = 320 \text{ mK}$  keine Supraleitung festgestellt werden. Auch Oberflächendotierung und die damit einhergehende Erhöhung der Volumenzustandsdichte an der Fermienergie brachten keine Supraleitung zum Vorschein. Durch diese Dotierung wurde jedoch die ohnehin vorhandene Bandverbiegung an der Oberfläche verstärkt, was zu einer Entkopplung von Volumen und Ober-

fläche führte. Möglicherweise könnte eine  $p$ -artige Dotierung diese Problematik überwinden und Supraleitung an der Oberfläche offenbaren.

Nichtsdestotrotz wurden bei hochaufgelösten Spektroskopien supraleitende Energielücken entdeckt, die vermutlich auf kleinere Kollisionen zwischen Spitze und Probenmaterial zurückzuführen waren. Dadurch entstanden für beide Materialien supraleitende Spitzen, deren kritische Temperaturen und Feldstärken die Werte der Transportmessungen deutlich überstiegen. Auch wenn eine solche Erhöhung durch die begrenzte Größe der supraleitenden Cluster an der Spitze ausgelöst worden sein könnte, bleibt abzuklären, welche Eigenschaften Nanopartikel von topologischen Supraleitern aufzeigen.

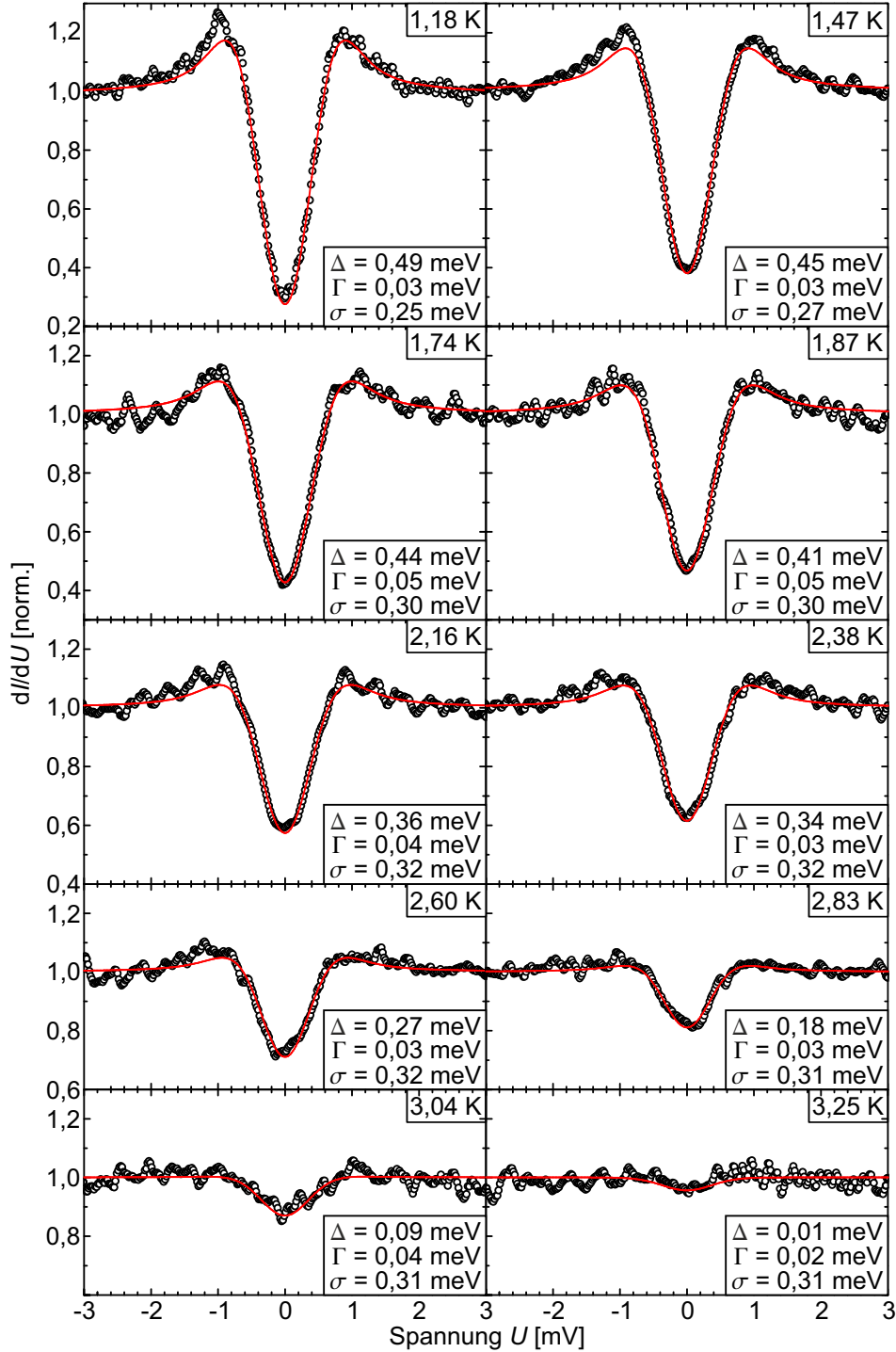
Neben zeitumkehrgeschützte Systeme können auch eindimensionale magnetische Ketten auf supraleitenden Substraten zur Ausbildung gebundener Majorana-Zustände führen. In diesem Zusammenhang wurden die Reinigung und die elektronischen Eigenschaften von Nb(110) untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass mehrmaliges kurzzeitiges Heizen auf Temperaturen  $T_{\text{Heiz}} = 2410^\circ\text{C}$  eine effektive Methode zur Entfernung der Sauerstoffrekonstruktion darstellt. Damit konnte eine Nb(110)-Oberfläche erzielt werden, die lediglich 5% Verunreinigungen aufwies. Ähnlich zu Ta(110) wurde mittels STS eine Oberflächenresonanz in den besetzten Zuständen entdeckt, deren Intensität in verunreinigten Bereichen gegenüber sauberer Gebiete deutlich abgeschwächt war. Die supraleitende Energielücke konnte durch einen isotropen BCS-Fit gut angepasst werden, wobei die Breite der Lücke gut mit Literaturwerten übereinstimmte. Auch die kritische Magnetfeldstärke  $\mu_0 H_{C2} \approx 400\text{ mT}$  wurde bereits in einigen Studien berichtet. Ähnlich zu TlNi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> wurde bei kleinen Flussdichten ein hexagonales Abrikosov-Gitter festgestellt, das eine Anisotropie in Richtung der Hochsymmetrierichtungen der Kristallstruktur zeigte. In den Vortizes wurden dispergierende gebundene Zustände beobachtet, die im Kern zu einem stark ausgeprägten ZBP zusammenliefen.

Nachdem nun eine saubere Probenoberfläche erzielt und die elektronischen Eigenschaften analysiert wurden, können in zukünftigen Experimenten magnetische Adatome aufgedampft werden. Erste Spektroskopien auf Fe-Einzelatomen zeigten gebundene Yu-Shiba-Rusinov-Zustände innerhalb der supraleitenden Energielücke, deren Hybridisierung bei Zusammenführen der individuellen Atome zu einer Kette zu Majorana-Nullmoden führen könnten.



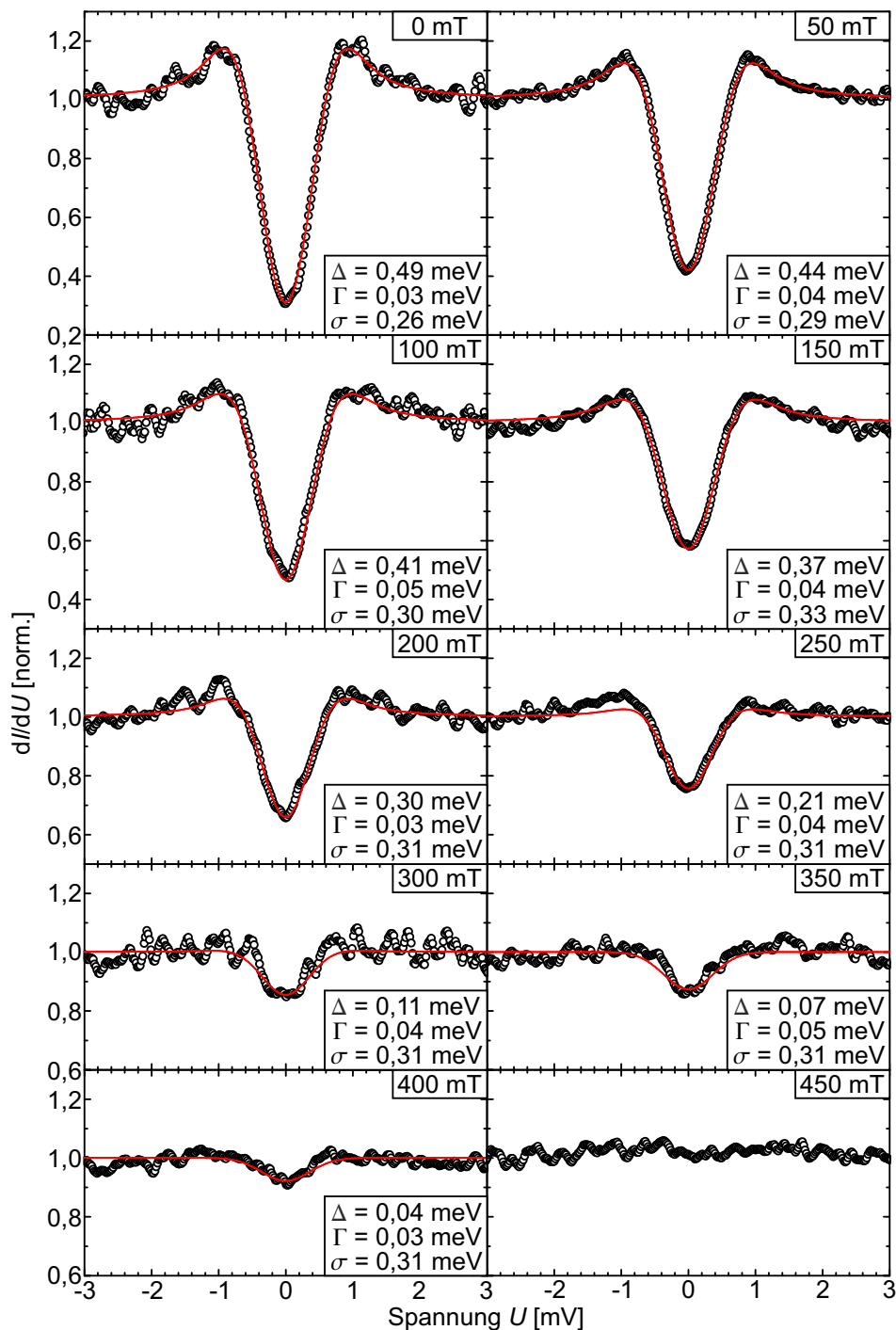
# Anhang

## Temperaturabhängigkeit der Energielücke von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$



**Abbildung A.1** Temperaturabhängige STS-Daten von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . Für jedes Spektrum wurde eine Anpassung durch die BCS-Theorie mit isotroper Energielücke und Gauß-Verbreiterung durchgeführt. Die jeweilige Messtemperatur und die entsprechenden Anpassungsparameter sind in den Grafiken angegeben. Die Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abb. 5.8(b) dargestellt. Stabilisierungsparameter:  $U = -5$  mV,  $I_{\text{set}} = 200$  pA,  $U_{\text{mod}} = 0,1$  mV.

## Magnetfeldabhängigkeit der Energielücke von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$



**Abbildung A.2** Magnetfeldabhängige STS-Daten von  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . Für jedes Spektrum wurde eine Anpassung durch die BCS-Theorie mit isotroper Energielücke und Gauß-Verbreiterung durchgeführt. Das jeweilige Magnetfeld und die entsprechenden Anpassungsparameter sind in den Grafiken angegeben. Die Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abb. 5.8(b) dargestellt. Stabilisierungsparameter:  $U = -5$  mV,  $I_{\text{set}} = 200$  pA,  $U_{\text{mod}} = 0,1$  mV.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Tunneleffekt . . . . .	4
2.2	Tersoff-Hamann-Modell der Spitzenform und Erweiterung nach Chen . . . . .	5
2.3	Funktionsweise von STM und Röhrenpiezokristall . . . . .	6
2.4	Quasiteilcheninterferenz auf Ag(111) . . . . .	10
3.1	Supraleiter im Magnetfeld . . . . .	14
3.2	Supraleitende Energielücke . . . . .	17
3.3	Energielückenbreite in Abhängigkeit der Temperatur . . . . .	18
3.4	Vergleich von QHE und QSHE . . . . .	21
3.5	Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	22
3.6	Berechnete Bandstruktur von $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	24
3.7	Verzerrung des Dirac-Kegels für große $k$ -Werte . . . . .	25
3.8	Quantisierung in Landau-Niveaus . . . . .	26
3.9	LLS auf $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . . . . .	27
3.10	1D Kette mit $p$ -Wellen-Supraleitung . . . . .	29
3.11	Übergang von BCS- zu BEC-Limit . . . . .	31
3.12	Paarungsmechanismus in topologischen Isolatoren . . . . .	32
4.1	Aufbau der Messapparatur . . . . .	33
4.2	Aufbau der Elektronenstoßheizung . . . . .	34
4.3	Schematischer Aufbau des Kryostaten . . . . .	36
4.4	STM und Scannereinheit . . . . .	37
4.5	Modell des bcc-Gitters . . . . .	39
4.6	Topografie und Übersichtsspektroskopie der Ta(110)-Oberfläche . . . . .	40
4.7	Fit der Supraleitung auf Ta(110) . . . . .	42
5.1	Kristallstruktur von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . . . . .	46
5.2	Übersichtsaufnahme von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . . . . .	48
5.3	Einfluss der Spalttemperatur bei $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . . . . .	50
5.4	Supraleitende Energielücke von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . . . . .	51
5.5	Vergleich unterschiedlicher Spitzen . . . . .	53
5.6	Andreev-Reflexionen für asymmetrischer Supraleiter–Isolator–Supraleiter-Kontakte . . . . .	54
5.7	Ortsaufgelöste Messung der supraleitenden Energielücke von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . . . . .	56
5.8	Temperaturabhängigkeit der Energielücke von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . . . . .	57
5.9	Magnetfeldabhängigkeit der Energielücke von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . . . . .	58
5.10	Abrikosov-Gitter von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . . . . .	60

5.11	Topografie und Übersichtsspektroskopie von $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	66
5.12	LLS auf $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	67
5.13	Quasiteilcheninterferenz auf $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	68
5.14	Supraleitung auf $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .	70
5.15	Magnetische Suzeptibilität von $\text{Tl}_{0,6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ und Cu-Dotierung . . . . .	72
5.16	Topografie und Übersichtsspektroskopie von $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . . . .	75
5.17	LLS auf $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . . . .	76
5.18	Supraleitung auf $\text{Nb}_{0,25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . . . .	77
5.19	Topografie von Nb(110) nach erster Präparation . . . . .	81
5.20	Topografie von Nb(110) nach weiterer Präparation . . . . .	82
5.21	Topografie von reinem Nb(110) . . . . .	83
5.22	Übersichtsspektren von Nb(110) . . . . .	84
5.23	Supraleitende Energielücke auf Nb(110) . . . . .	86
5.24	Magnetfeldabhängigkeit der supraleitenden Energielücke von Nb . . . . .	87
5.25	Abrikosov-Gitter auf Nb(110) . . . . .	89
5.26	Anisotropie des Abrikosov-Gitters auf Nb(110) . . . . .	90
A.1	Einzelspektren der Temperaturabhängigkeit von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . . . . .	96
A.2	Einzelspektren der Magnetfeldabhängigkeit von $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ . . . . .	97

## Tabellenverzeichnis

3.1	Paarungsmechanismen im potentiellen topologischen Supraleiter $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . .	32
5.1	Überblick über experimentelle Studien von potentiellen interkalierten topologischen Supraleitern . . . . .	63

## Abkürzungsverzeichnis

<b>1D</b>	one-dimensional	eindimensional
<b>2D</b>	two-dimensional	zweidimensional
<b>2DEG</b>	two-dimensional electron gas	zweidimensionales Elektronengas
<b>3D</b>	three-dimensional	dreidimensional
<b>ARPES</b>	Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy	Winkelaufgelöste Photoelektronen- spektroskopie
<b>bcc</b>	body-centered cubic	kubisch raumzentriert
<b>BCS</b>	Bardeen Cooper Schrieffer	Bardeen Cooper Schrieffer
<b>BEC</b>	Bose Einstein Condensate	Bose-Einstein-Kondensat
<b>CEC</b>	Constant Energy Cut	Schnitt konstanter Energie
<b>FC</b>	Field Cooling	Abkühlen mit Magnetfeld
<b>fcc</b>	face-centered cubic	kubisch flächenzentriert
<b>HV</b>	High Voltage	Hochspannung
<b>LB</b>	Conduction Band	Leitungsband
<b>LEED</b>	Low Energy Electron Diffraction	Niederenergetische Elektronenbeugung
<b>LLS</b>	Landau Level Spectroscopy	Landaulevelspektroskopie
<b>MBS</b>	Majorana Bound State	gebundener Majorana-Zustand
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance	Kernspinresonanz
<b>QHE</b>	Quantum Hall Effect	Quanten-Hall-Effekt
<b>QL</b>	Quintuple Layer	Quintupellage
<b>QSHE</b>	Quantum Spin Hall Effect	Quanten-Spin-Hall-Effekt
<b>RGA</b>	Residual Gas Analyzer	Restgasanalysator
<b>SQUID</b>	Superconducting Quantum Interference Device	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit
<b>STM</b>	Scanning Tunneling Microscope/Microscopy	Rastertunnelmikroskop(ie)
<b>STS</b>	Scanning Tunneling Spectroscopy	Rastertunnelspektroskopie
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy	Transmissionselektronenmikroskopie
<b>TI</b>	Topological Insulator	Topologischer Isolator
<b>TSS</b>	Topological Surface State	Topologischer Oberflächenzustand
<b>UHV</b>	Ultra High Vacuum	Ultrahochvakuum
<b>VB</b>	Valence Band	Valenzband
<b>XRD</b>	X-ray diffraction	Röntgenbeugung
<b>ZBP</b>	Zero Bias Peak	Maximum am Fermi-niveau
<b>ZFC</b>	Zero Field Cooling	Abkühlen ohne Magnetfeld

## Verzeichnis eigener Publikationen

- Kemmer, J., Wilfert, S., Kügel, J., Mauerer, T., Hsu, P.-J., Bode, M.: „Growth and magnetic domain structure of ultra-thin Fe-films on Rh(001)“. *Phys. Rev. B* **91** 184412 (2015).
- Sessi, P., Storz, O., Bathon, T., Wilfert, S., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E., Bihlmayer, G. und Bode, M.: „Scattering properties of the three-dimensional topological insulator  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ : Coexistence of topologically trivial and nontrivial surface states with opposite spin-momentum helicity“. *Phys. Rev. B* **93** 035110 (2016).
- Sessi, P., Biswas, R. R., Bathon, T., Storz, O., Wilfert, S., Barla, A., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E., Fauth, K., Bode, M. und Balatsky, A. V.: „Dual nature of magnetic dopants and competing trends in topological insulators“. *Nat. Comm.* **7** 12027 (2016).
- Storz, O., Cortijo, A., Wilfert, S., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E., Vozmediano, M. A. H., Bode, M., Guinea, F., Sessi, P.: „Mapping the effect of defect-induced strain disorder on the Dirac states of topological insulators“. *Phys. Rev. B* **94** 121301 (2016).
- Sessi, P., Di Sante, D., Szczerbakow, A., Glott, F., Wilfert, S., Schmidt, H., Bathon, T., Dziawa, P., Greiter, M., Neupert, T., Sangiovanni, G., Story, T., Thomale, R. und Bode, M.: „Robust spin-polarized midgap states at step edges of topological crystalline insulators“. *Science* **354** 1269 (2016).
- Wilfert, S., Schmitt, M., Schmidt, H., Mauerer, T., Sessi, P., Wang, H., Mao, Q., Fang, M., Bode, M.: „Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of the heavy-electron superconductor  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ “. *Phys. Rev. B* **97** 014514 (2018).
- Storz, O., Sessi, P., Wilfert, S., Dirker, C., Bathon, T., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E., Bode, M.: „Landau Level Broadening in the Three-Dimensional Topological Insulator  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ “. *Phys. Status Solidi RRL* **201800112** (2018).
- Wilfert, S., Sessi, P., Wang, Z., Schmidt, H., Martínez-Velarte, M. C., Lee, S. H., Hor, Y. S., Otte, A. F., Ando, Y., Wu, W., Bode, M.: „Scanning tunneling spectroscopy investigations of superconducting-doped topological insulators: Experimental pitfalls and results“. *Phys. Rev. B* **89** 085133 (2018).





## Literatur

- [1] Nayak, C., Simon, S. H., Stern, A. *et al.*: „Non-Abelian anyons and topological quantum computation“. *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1083 (2008) (siehe S. 1).
- [2] Shor, P. W.: „Algorithms for quantum computation: discrete logarithms and factoring“. *Proceedings 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science*, 124 (1994) (siehe S. 1).
- [3] Benhelm, J., Kirchmair, G., Roos, C. F. *et al.*: „Towards fault-tolerant quantum computing with trapped ions“. *Nat. Phys.* **4**, 463 (2008) (siehe S. 1).
- [4] Barends, R., Kelly, J., Megrant, A. *et al.*: „Superconducting quantum circuits at the surface code threshold for fault tolerance“. *Nature* **508**, 500 (2014) (siehe S. 1).
- [5] Pla, J. J., Tan, K. Y., Dehollain, J. P. *et al.*: „High-fidelity readout and control of a nuclear spin qubit in silicon“. *Nature* **496**, 334 (2013) (siehe S. 1).
- [6] König, M., Wiedmann, S., Brüne, C. *et al.*: „Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells“. *Science* **318**, 766 (2007) (siehe S. 1, 19).
- [7] Alicea, J.: „New directions in the pursuit of Majorana fermions in solid state systems“. *Rep. Prog. Phys.* **75**, 076501 (2012) (siehe S. 1, 28–31).
- [8] Akhmerov, A. R., Nilsson, J. und Beenakker, C. W. J.: „Electrically Detected Interferometry of Majorana Fermions in a Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216404 (2009) (siehe S. 1).
- [9] Chen, C. J.: „Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Second Edition“. Oxford University Press, USA (2013) (siehe S. 3, 7).
- [10] Wiesendanger, R.: „Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications“. Cambridge University Press (2010) (siehe S. 3).
- [11] Bardeen, J.: „Tunnelling from a Many-Particle Point of View“. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961) (siehe S. 4).
- [12] Tersoff, J. und Hamann, D. R.: „Theory of the scanning tunneling microscope“. *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985) (siehe S. 4).
- [13] Tersoff, J. und Hamann, D. R.: „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983) (siehe S. 5).

- [14] Wintterlin, J., Wiechers, J., Brune, H. *et al.*: „Atomic-Resolution Imaging of Close-Packed Metal Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 59 (1989) (siehe S. 5).
- [15] Wöll, C., Chiang, S., Wilson, R. J. *et al.*: „Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy“. *Phys. Rev. B* **39**, 7988 (1989) (siehe S. 5).
- [16] Chen, C. J.: „Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448 (1990) (siehe S. 5).
- [17] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. *et al.*: „Tunneling through a controllable vacuum gap“. *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982) (siehe S. 6).
- [18] Nobelprize.org Nobel Media AB: „The Nobel Prize in Physics 1986“. URL: [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1986/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/) (2014) (siehe S. 6).
- [19] Ternes, M.: „Scanning Tunneling Spectroscopy at the Single Atom Scale“. Dissertation. École polytechnique fédérale de Lausanne (2006) (siehe S. 7, 9).
- [20] Systems, S. R.: „Model SR810 DSP Lock-In Amplifier“. (2000) (siehe S. 8).
- [21] Crommie, M. F., Lutz, C. P. und Eigler, D. M.: „Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas“. *Nature* **363**, 524 (1993) (siehe S. 9).
- [22] Li, J., Schneider, W.-D. und Berndt, R.: „Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111)“. *Phys. Rev. B* **56**, 7656 (1997) (siehe S. 9, 11).
- [23] Hasegawa, Y. und Avouris, P.: „Direct observation of standing wave formation at surface steps using scanning tunneling spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071 (1993) (siehe S. 9).
- [24] El-Kareh, L., Bihlmayer, G., Buchter, A. *et al.*: „A combined experimental and theoretical study of Rashba-split surface states on the  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  Pb/Ag(111) $R30^\circ$  surface“. *New J. Phys.* **16**, 045017 (2014) (siehe S. 9).
- [25] Sessi, P., Silkin, V. M., Nechaev, I. A. *et al.*: „Direct observation of many-body charge density oscillations in a two-dimensional electron gas“. *Nat. Comm.* **6**, 8691 (2015) (siehe S. 10).
- [26] Nicolay, G., Reinert, F., Hufner, S. *et al.*: „Spin-orbit splitting of the L-gap surface state on Au(111) and Ag(111)“. *Phys. Rev. B* **65**, 033407 (2001) (siehe S. 11).
- [27] Delft, D. van und Kes, P.: „The discovery of superconductivity“. *Phys. Today* **63**, 38–43 (2010) (siehe S. 13).

- [28] Onnes, H. K.: „Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures.“ *Leiden Comm.* **120b** (1911) (siehe S. 13).
- [29] Tinkham, M.: „Introduction to Superconductivity, Second Edition“. Dover Publications, Inc. (2004) (siehe S. 13, 14, 18).
- [30] Meissner, W. und Ochsenfeld, R.: „Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit“. *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933) (siehe S. 13).
- [31] London, F. und London, H.: „The electromagnetic equations of the supraconductor“. *Proc. Roy. Soc.* **149**, 71 (1935) (siehe S. 14).
- [32] Buckel, W. und Kleiner, R.: „Supraleitung, 7. Auflage“. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2013) (siehe S. 14–16, 19).
- [33] Abrikosov: „On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group“. *J. Exp. Theor. Phys.* **5**, 1174 (1957) (siehe S. 15).
- [34] Senatore, C., Flükiger, R., Cantoni, M. *et al.*: „Upper critical fields well above 100 T for the superconductor  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  with  $T_c = 46$  K“. *Phys. Rev. B* **78**, 054514 (2008) (siehe S. 15).
- [35] Kittel, C.: „Einführung in die Festkörperphysik, 14. Auflage“. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH (2006) (siehe S. 15, 18, 79, 85).
- [36] Bardeen, J., Cooper, L. N. und Schrieffer, J. R.: „Theory of Superconductivity“. *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957) (siehe S. 15, 18).
- [37] Cooper, L. N.: „Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas“. *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956) (siehe S. 16).
- [38] Reynolds, C. A., Serin, B., Wright, W. H. *et al.*: „Superconductivity of Isotopes of Mercury“. *Phys. Rev.* **78**, 487 (1950) (siehe S. 16).
- [39] Dynes, R. C., Narayanamurti, V. und Garno, J. P.: „Direct Measurement of Quasiparticle-Lifetime Broadening in a Strong-Coupled Superconductor“. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1509 (1978) (siehe S. 17).
- [40] Townsend, P. und Sutton, J.: „Investigation by Electron Tunneling of the Superconducting Energy Gaps in Nb, Ta, Sn, and Pb“. *Phys. Rev.* **128**, 591 (1962) (siehe S. 19).
- [41] Stewart, G. R.: „Unconventional Superconductivity“. *Adv. Phys.* **6**, 75 (2017) (siehe S. 19).
- [42] Steglich, F., Aarts, J., Bredl, C. D. *et al.*: „Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism:  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ “. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979) (siehe S. 19, 46).

- [43] Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J. *et al.*: „Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure“. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987) (siehe S. 19).
- [44] Lejay, P., De Rango, P., Sulpice, A. *et al.*: „Superconductivity up to 110 K in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> compounds“. *Rev. Phys. Appl.* **24**, 485 (1989) (siehe S. 19).
- [45] Kamihara, Y., Hiramatsu, H., Hirano, M. *et al.*: „Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP“. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006) (siehe S. 19).
- [46] Kozhevnikov, V. L., Leonidova, O. N., Ivanovskii, A. L. *et al.*: „New enlargement of the novel class of superconductors“. *arXiv* **0804.4546** (2008) (siehe S. 19).
- [47] Kane, C. L. und Mele, E. J.: „Z<sub>2</sub> Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect“. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005) (siehe S. 19).
- [48] Bernevig, B. A. und Zhang, S.-C.: „Quantum Spin Hall Effect“. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802 (2006) (siehe S. 19).
- [49] Hasan, M. Z. und Kane, C. L.: „Colloquium: Topological insulators“. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010) (siehe S. 20, 23).
- [50] Qi, X.-L. und Zhang, S.-C.: „Topological insulators and superconductors“. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011) (siehe S. 20).
- [51] Maciejko, J., Hughes, T. L. und Zhang, S.-C.: „The Quantum Spin Hall Effect“. *Annu. Rev. Condens. Ma. P.* **2**, 31 (2011) (siehe S. 20, 21).
- [52] Ortmann, F., Roche, S. und Valenzuela, S. O.: „Topological Insulators“. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2015) (siehe S. 20, 21).
- [53] Bernevig, B. A. und Hughes, T. L.: „Topological insulators and topological superconductors“. Princeton Univ. Press (2013) (siehe S. 20, 30).
- [54] Qi, X.-L. und Zhang, S.-C.: „The quantum spin Hall effect and topological insulators“. *Phys. Today* **63**, 33 (2010) (siehe S. 20, 21).
- [55] Hsieh, D., Qian, D., Wray, L. *et al.*: „A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase“. *Nature* **452**, 970 (2007) (siehe S. 21).
- [56] Zhang, H., Liu, C.-X., Qi, X.-L. *et al.*: „Topological insulators in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with a single Dirac cone on the surface“. *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009) (siehe S. 22–24, 67).
- [57] Fu, L.: „Hexagonal Warping Effects in the Surface States of the Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>“. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266801 (2009) (siehe S. 23).

- [58] Bathon, T.: „Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie des binären Topologischen Isolators  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ “. Diplomarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2013) (siehe S. 25).
- [59] Landau, L.: „Diamagnetismus der Metalle“. *Z. Phys.* **64**, 629 (1930) (siehe S. 25).
- [60] Cohen-Tannoudji, C.: „Quantenmechanik, Band 1, 4. Auflage“. Walter de Gruyter, Berlin (2009) (siehe S. 25).
- [61] Hanaguri, T., Igarashi, K., Kawamura, M. *et al.*: „Momentum-resolved Landau-level spectroscopy of Dirac surface state in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Phys. Rev. B* **82**, 081305 (2010) (siehe S. 26, 75).
- [62] Wildöer, J. W. G., Harmans, C. J. P. M. und Kempen, H. van: „Observation of Landau levels at the  $\text{InAs}(110)$  surface by scanning tunneling spectroscopy“. *Phys. Rev. B* **55**, R16013(R) (1997) (siehe S. 26).
- [63] Miller, D. L., Kubista, K. D., Rutter, G. M. *et al.*: „Observing the Quantization of Zero Mass Carriers in Graphene“. *Science* **324**, 924 (2009) (siehe S. 26).
- [64] Cheng, P., Song, C., Zhang, T. *et al.*: „Landau Quantization of Topological Surface States in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 076801 (2010) (siehe S. 26, 75).
- [65] Pauly, C., Saunus, C., Liebmann, M. *et al.*: „Spatially resolved Landau level spectroscopy of the topological Dirac cone of bulk-type  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$ : Potential fluctuations and quasiparticle lifetime“. *Phys. Rev. B* **92**, 085140 (2015) (siehe S. 26, 27).
- [66] Sehr, R. und Testardi, L. R.: „The optical properties of  $p$ -type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  alloys between 2–15 microns“. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1219 (1962) (siehe S. 26).
- [67] Schwab, P. und Dzierzawa, M.: „Landau levels in a topological insulator“. *Phys. Rev. B* **85**, 155403 (2012) (siehe S. 27).
- [68] Dirker, C.: „Charakterisierung eines Rastertunnelmikroskops und Untersuchung supraleitenden Tantals“. Masterarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2018) (siehe S. 27, 39).
- [69] Storz, O., Cortijo, A., Wilfert, S. *et al.*: „Mapping the effect of defect-induced strain disorder on the Dirac states of topological insulators“. *Phys. Rev. B* **94**, 121301 (2016) (siehe S. 27, 75).
- [70] Ando, Y. und Fu, L.: „Topological Crystalline Insulators and Topological Superconductors: From Concepts to Materials“. *Annu. Rev. Condens. Ma. P.* **6**, 361 (2015) (siehe S. 28, 30, 31).

- [71] Sato, M. und Ando, Y.: „Topological superconductors: a review“. *Rep. Prog. Phys.* **80**, 076501 (2017) (siehe S. 28, 31, 32).
- [72] Kitaev, A. Y.: „Unpaired Majorana fermions in quantum wires“. *Phys. Usp.* **44**, 131 (2001) (siehe S. 29).
- [73] Leijnse, M. und Flensberg, K.: „Introduction to topological superconductivity and Majorana fermions“. *Semicond. Sci. Tech.* **27**, 124003 (2012) (siehe S. 29).
- [74] Elliott, S. R. und Franz, M.: „Colloquium: Majorana fermions in nuclear, particle, and solid-state physics“. *Rev. Mod. Phys.* **87**, 137 (2015) (siehe S. 29, 30).
- [75] Nadj-Perge, S., Drozdov, I. K., Bernevig, B. A. *et al.*: „Proposal for realizing Majorana fermions in chains of magnetic atoms on a superconductor“. *Phys. Rev. B* **88**, 020407 (2013) (siehe S. 30, 79).
- [76] Fu, L. und Berg, E.: „Odd-Parity Topological Superconductors: Theory and Application to  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 097001 (2010) (siehe S. 31, 32, 62).
- [77] Storz, O.: „Aufbau eines Rastertunnelmikroskops für Landau Level-Spektroskopie auf topologischen Isolator-Oberflächen“. Dissertation. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2016) (siehe S. 33, 36, 37).
- [78] Schmidt, H.: „Rastertunnelmikroskopische und -spektroskopische Untersuchungen der supraleitenden Topologischen Isolatoren  $\text{NbBi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{TlBi}_2\text{Te}_3$ “. Masterarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2016) (siehe S. 33).
- [79] „NE-Metallhalbfabrikate Leistungsprogramm, Zinnbronze“. Schreier Metall (2003) (siehe S. 36).
- [80] Pan, S. H.: „International Patent Publication Number WO 93/19494“. International Bureau, World Intellectual Property Organization (1993) (siehe S. 38).
- [81] „Mathematica – ElementData function, Version 10.3“. Wolfram Research, Inc. (2015) (siehe S. 38, 79, 80).
- [82] Eelbo, T., Zdravkov, V. und Wiesendanger, R.: „STM study of the preparation of clean Ta(110) and the subsequent growth of two-dimensional Fe islands“. *Surf. Sci.* **653**, 113 (2016) (siehe S. 39, 41).
- [83] Kneedler, E., Skelton, D., Smith, K. E. *et al.*: „Surface-state–surface-resonance transition on Ta(011)“. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 3151 (1990) (siehe S. 41).
- [84] Hoof, J. B. A. N. van, Crampin, S. und Inglesfield, J. E.: „The surface state–surface resonance transition on Ta(011)“. *J. Phys. Condens. Mat.* **4**, 8477 (1992) (siehe S. 41).

- [85] Thalmann, M., Pernau, H.-F., Strunk, C. *et al.*: „Comparison of cryogenic low-pass filters“. *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 114703 (2017) (siehe S. 41).
- [86] Assig, M., Etzkorn, M., Enders, A. *et al.*: „A 10 mK scanning tunneling microscope operating in ultra high vacuum and high magnetic fields“. *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 033903 (2013) (siehe S. 42).
- [87] Levy, N., Zhang, T., Ha, J. *et al.*: „Experimental Evidence for *s*-Wave Pairing Symmetry in Superconducting  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Single Crystals Using a Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117001 (2013) (siehe S. 42, 62, 63, 65).
- [88] Roychowdhury, A., Gubrud, M. A., Dana, R. *et al.*: „A 30 mK, 13.5 T scanning tunneling microscope with two independent tips“. *Rev. Sci. Instr.* **85**, 043706 (2014) (siehe S. 42).
- [89] Klepp, K. und Boller, H.: „Ternäre Thallium-Übergangsmetall-Chalkogenide mit  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur“. *Monats. Chem.* **109**, 1049 (1978) (siehe S. 45).
- [90] Wang, H., Dong, C., Mao, Q. *et al.*: „Multiband Superconductivity of Heavy Electrons in a  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$  Single Crystal“. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 207001 (2013) (siehe S. 45–47, 55, 57, 58, 61).
- [91] Newmark, A., Huan, G., Greenblatt, M. *et al.*: „Magnetic ordering in  $\text{TlCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_2$  with the  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  structure“. *Solid State Commun.* **71**, 1025 (1989) (siehe S. 45).
- [92] Hong, X. C., Zhang, Z., Zhou, S. Y. *et al.*: „Multigap nodeless superconductivity in nickel chalcogenide  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ “. *Phys. Rev. B* **90**, 060504 (2014) (siehe S. 46, 55).
- [93] Wang, H., Mao, Q., Chen, H. *et al.*: „Superconductivity and disorder effect in  $\text{TlNi}_2\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$  compounds“. *J. Phys. Condens. Mat.* **27**, 395701 (2015) (siehe S. 46).
- [94] Wang, X. B., Wang, H. P., Wang, H. *et al.*: „Optical properties of  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ : Observation of pseudogap formation“. *Phys. Rev. B* **92**, 245129 (2015) (siehe S. 47).
- [95] Xu, N., Matt, C. E., Richard, P. *et al.*: „Camelback-shaped band reconciles heavy-electron behavior with weak electronic Coulomb correlations in superconducting  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ “. *Phys. Rev. B* **92**, 081116 (2015) (siehe S. 47).
- [96] Ding, H., Nakayama, K., Richard, P. *et al.*: „Electronic structure of optimally doped pnictide  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ : a comprehensive angle-resolved photoemission spectroscopy investigation“. *J. Phys. Condens. Mat.* **23**, 135701 (2011) (siehe S. 47).
- [97] Wilfert, S., Schmitt, M., Schmidt, H. *et al.*: „Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of the heavy-electron superconductor  $\text{TlNi}_2\text{Se}_2$ “. *Phys. Rev. B* **97**, 014514 (2018) (siehe S. 47, 48, 50).

- [98] Nakagawa, N., Hwang, H. Y. und Muller, D. A.: „Why some interfaces cannot be sharp“. *Nat. Mater.* **5**, 204 (2006) (siehe S. 48).
- [99] Yin, Y., Zech, M., Williams, T. L. *et al.*: „Scanning Tunneling Spectroscopy and Vortex Imaging in the Iron Pnictide Superconductor BaFe<sub>1.8</sub>Co<sub>0.2</sub>As<sub>2</sub>“. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 097002 (2009) (siehe S. 48, 49).
- [100] Niestemski, F. C., Braun Nascimento, V., Hu, B. *et al.*: „Unveiling the Atomic and Electronic Structure at the Surface of the Parent Pnictide SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>“. *arXiv* **0906.2761** (2009) (siehe S. 48, 49).
- [101] Masee, F., Jong, S. de, Huang, Y. *et al.*: „Cleavage surfaces of the BaFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>As<sub>2</sub> and Fe<sub>y</sub>Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> superconductors: A combined STM plus LEED study“. *Phys. Rev. B* **80**, 140507 (2009) (siehe S. 48, 49).
- [102] Gao, M., Ma, F., Lu, Z.-Y. *et al.*: „Surface structures of ternary iron arsenides AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A = Ba, Sr, or Ca)“. *Phys. Rev. B* **81**, 193409 (2010) (siehe S. 48, 49).
- [103] Zhang, H., Dai, J., Zhang, Y. *et al.*: „ $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  structure and charge inhomogeneity at the surface of superconducting BaFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>As<sub>2</sub> ( $x = 0 - -0.32$ )“. *Phys. Rev. B* **81**, 104520 (2010) (siehe S. 48, 49).
- [104] Dreyer, M., Gubrud, M., Saha, S. *et al.*: „Sr adatoms on As bridge positions on SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> observed by scanning tunneling microscopy at 4.2 K“. *J. Phys. Condens. Mat.* **23**, 265702 (2011) (siehe S. 48, 49).
- [105] Ji, S.-H., Zhang, T., Fu, Y.-S. *et al.*: „High-Resolution Scanning Tunneling Spectroscopy of Magnetic Impurity Induced Bound States in the Superconducting Gap of Pb Thin Films“. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226801 (2008) (siehe S. 52).
- [106] Ruby, M., Heinrich, B. W., Pascual, J. I. *et al.*: „Experimental Demonstration of a Two-Band Superconducting State for Lead Using Scanning Tunneling Spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 157001 (2015) (siehe S. 52).
- [107] Ternes, M., Schneider, W.-D., Cuevas, J.-C. *et al.*: „Subgap structure in asymmetric superconducting tunnel junctions“. *Phys. Rev. B* **74**, 132501 (2006) (siehe S. 52, 54).
- [108] Neilson, J. R., Llobet, A., Stier, A. V. *et al.*: „Mixed-valence-driven heavy-fermion behavior and superconductivity in KNi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>“. *Phys. Rev. B* **86**, 054512 (2012) (siehe S. 55).
- [109] Neilson, J. R., McQueen, T. M., Llobet, A. *et al.*: „Charge density wave fluctuations, heavy electrons, and superconductivity in KNi<sub>2</sub>S<sub>2</sub>“. *Phys. Rev. B* **87**, 045124 (2013) (siehe S. 55).



- [110] Hess, H. F., Robinson, R. B., Dynes, R. C. *et al.*: „Scanning-Tunneling-Microscope Observation of the Abrikosov Flux Lattice and the Density of States near and inside a Fluxoid“. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 214 (1989) (siehe S. 58, 60, 61).
- [111] Renner, C., Kent, A. D., Niedermann, P. *et al.*: „Scanning tunneling spectroscopy of a vortex core from the clean to the dirty limit“. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1650 (1991) (siehe S. 60, 61).
- [112] Coleman, R., Giambattista, B., Hansma, P. *et al.*: „Scanning tunnelling microscopy of charge-density waves in transition metal chalcogenides“. *Adv. Phys.* **37**, 559 (1988) (siehe S. 61).
- [113] Wang, Z., Taskin, A. A., Frölich, T. *et al.*: „Superconductivity in  $\text{Tl}_{0.6}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Derived from a Topological Insulator“. *Chem. Mater.* **28**, 779 (2016) (siehe S. 61, 63–66, 69, 72, 78).
- [114] Qiu, Y., Sanders, N., Dai, J. *et al.*: „Time reversal symmetry breaking superconductivity in topological materials“. *arXiv* **1512.03519** (2015) (siehe S. 61, 63–65, 73, 74, 76, 78).
- [115] Fu, L. und Kane, C. L.: „Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096407 (2008) (siehe S. 61).
- [116] Wang, M.-X., Liu, C., Xu, J.-P. *et al.*: „The Coexistence of Superconductivity and Topological Order in the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Thin Films“. *Science* **336**, 52 (2012) (siehe S. 61).
- [117] Dai, W., Richardella, A., Du, R. *et al.*: „Proximity-effect-induced Superconducting Gap in Topological Surface States - A Point Contact Spectroscopy Study of  $\text{NbSe}_2/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Superconductor-Topological Insulator Heterostructures“. *Sci. Rep.* **7**, 7631 (2017) (siehe S. 61).
- [118] Xu, J.-P., Wang, M.-X., Liu, Z. L. *et al.*: „Experimental Detection of a Majorana Mode in the core of a Magnetic Vortex inside a Topological Insulator-Superconductor  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{NbSe}_2$  Heterostructure“. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 017001 (2015) (siehe S. 61).
- [119] Hor, Y. S., Williams, A. J., Checkelsky, J. G. *et al.*: „Superconductivity in  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and its Implications for Pairing in the Undoped Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057001 (2010) (siehe S. 62, 63, 65).
- [120] Lawson, B. J., Hor, Y. S. und Li, L.: „Quantum Oscillations in the Topological Superconductor Candidate  $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 226406 (2012) (siehe S. 62, 63, 65).
- [121] Sasaki, S., Kriener, M., Segawa, K. *et al.*: „Topological Superconductivity in  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 217001 (2011) (siehe S. 62, 63, 65).

- [122] Matano, K., Kriener, M., Segawa, K. *et al.*: „Spin-rotation symmetry breaking in the superconducting state of  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Nat. Phys.* **12**, 852 (2016) (siehe S. 63, 64).
- [123] Yonezawa, S., Tajiri, K., Nakata, S. *et al.*: „Thermodynamic evidence for nematic superconductivity in  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Nat. Phys.* **13**, 123 (2017) (siehe S. 63, 64).
- [124] Tao, R., Yan, Y., Liu, X. *et al.*: „Direct visualization of the nematic superconductivity in  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *arXiv* **1804.09122** (2018) (siehe S. 63).
- [125] Liu, Z., Yao, X., Shao, J. *et al.*: „Superconductivity with Topological Surface State in  $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10512 (2015) (siehe S. 63–65, 71).
- [126] Shruti, Maurya, V. K., Neha, P. *et al.*: „Superconductivity by Sr intercalation in the layered topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Phys. Rev. B* **92**, 020506 (2015) (siehe S. 63–65, 71).
- [127] Du, G., Shao, J., Yang, X. *et al.*: „Drive the Dirac electrons into Cooper pairs in  $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Nat. Comm.* **8**, 14466 (2017) (siehe S. 63–65, 71).
- [128] Asaba, T., Lawson, B. J., Tinsman, C. *et al.*: „Rotational Symmetry Breaking in a Trigonal Superconductor Nb-doped  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Phys. Rev. X* **7**, 011009 (2017) (siehe S. 63, 64).
- [129] Trang, C. X., Wang, Z., Takane, D. *et al.*: „Fermiology of possible topological superconductor  $\text{Tl}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Te}_3$  derived from hole-doped topological insulator“. *Phys. Rev. B* **93**, 241103 (2016) (siehe S. 63, 64, 67, 69).
- [130] Kriener, M., Segawa, K., Ren, Z. *et al.*: „Electrochemical synthesis and superconducting phase diagram of  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ “. *Phys. Rev. B* **84**, 054513 (2011) (siehe S. 62).
- [131] Wang, Z., Segawa, K., Sasaki, S. *et al.*: „Ferromagnetism in Cr-doped topological insulator  $\text{TlSbTe}_2$ “. *APL Mater.* **3**, 083302 (2015) (siehe S. 65).
- [132] Thomas, B., Simona, A., Paolo, S. *et al.*: „Experimental Realization of a Topological p–n Junction by Intrinsic Defect Grading“. *Adv. Mater.* **28**, 2183 (2016) (siehe S. 66).
- [133] Barnes, J., Rayne, J. und Ure, R.: „Lattice expansion of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  from 4.2 K to 600 K“. *Phys. Lett. A* **46**, 317 (1974) (siehe S. 66).
- [134] Alpichshev, Z., Analytis, J. G., Chu, J.-H. *et al.*: „STM Imaging of Electronic Waves on the Surface of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : Topologically Protected Surface States and Hexagonal Warping Effects“. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016401 (2010) (siehe S. 66, 74).
- [135] Okada, Y., Zhou, W., Dhital, C. *et al.*: „Visualizing Landau Levels of Dirac Electrons in a One-Dimensional Potential“. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 166407 (2012) (siehe S. 68).

- [136] Roushan, P., Seo, J., Parker, C. V. *et al.*: „Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture“. *Nature* **460**, 1106 (2009) (siehe S. 68).
- [137] Sessi, P., Otrokov, M. M., Bathon, T. *et al.*: „Visualizing spin-dependent bulk scattering and breakdown of the linear dispersion relation in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>“. *Phys. Rev. B* **88**, 161407 (2013) (siehe S. 68).
- [138] Sessi, P., Reis, F., Bathon, T. *et al.*: „Signatures of Dirac fermion-mediated magnetic order“. *Nat. Comm.* **5**, 5349 (2014) (siehe S. 68, 73).
- [139] Lueken, H.: „Magnetochemie“. Teubner Studienbücher (1999) (siehe S. 72).
- [140] Sque, S., Jones, R., Öberg, S. *et al.*: „Transfer doping of diamond: The use of C60 and C60F36 to effect p-type surface conductivity“. *Physica B Condens. Mat.* **376**, 268 (2006) (siehe S. 73).
- [141] Mann, C., West, D., Miotkowski, I. *et al.*: „Mapping the 3D surface potential in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>“. *Nat. Comm.* **4**, 2277 (2013) (siehe S. 74).
- [142] Chen, X., Zhou, H. D., Kiswandhi, A. *et al.*: „Thermal expansion coefficients of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crystals from 10 K to 270 K“. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 261912 (2011) (siehe S. 74).
- [143] Kim, S., Ye, M., Kuroda, K. *et al.*: „Surface Scattering via Bulk Continuum States in the 3D Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>“. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 056803 (2011) (siehe S. 74).
- [144] Martinez, G., Piot, B. A., Hakl, M. *et al.*: „Determination of the energy band gap of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>“. *Sci. Rep.* **7**, 6891 (2017) (siehe S. 74).
- [145] Xia, Y., Qian, D., Hsieh, D. *et al.*: „Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface“. *Nat. Phys.* **5**, 398 (2009) (siehe S. 75).
- [146] Benia, H. M., Lin, C., Kern, K. *et al.*: „Reactive Chemical Doping of the Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Topological Insulator“. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177602 (2011) (siehe S. 78).
- [147] Zhang, Y., Wong, C. H., Shen, J. *et al.*: „Dramatic enhancement of superconductivity in single-crystalline nanowire arrays of Sn“. *Sci. Rep.* **6**, 32963 (2016) (siehe S. 78).
- [148] Basavaiah, S. und Pollack, S. R.: „Superconductivity in  $\beta$ -Tungsten Films“. *J. Appl. Phys.* **39**, 5548 (1968) (siehe S. 78).
- [149] Schmidt, P. H., Castellano, R. N., Barz, H. *et al.*: „Variation of superconducting transition temperatures of transition-metal thin films deposited with the noble gases“. *J. Appl. Phys.* **44**, 1833 (1973) (siehe S. 78).
- [150] Nadj-Perge, S., Drozdov, I. K., Li, J. *et al.*: „Observation of Majorana fermions in ferromagnetic atomic chains on a superconductor“. *Science* **346**, 602 (2014) (siehe S. 79).

- [151] Ruby, M., Pientka, F., Peng, Y. *et al.*: „End States and Subgap Structure in Proximity-Coupled Chains of Magnetic Adatoms“. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 197204 (2015) (siehe S. 79).
- [152] Kim, H., Palacio-Morales, A., Posske, T. *et al.*: „Toward tailoring Majorana bound states in artificially constructed magnetic atom chains on elemental superconductors“. *Sci. Adv.* **4** (2018) (siehe S. 79).
- [153] Haas, T.: „A study of the niobium (110) surface using low energy electron diffraction techniques“. *Surf. Sci.* **5**, 345 (1966) (siehe S. 79).
- [154] Pantel, R., Bujor, M. und Bardolle, J.: „Continuous measurement of surface potential variations during oxygen adsorption on the (100), (110) and (111) faces of niobium using mirror electron microscope“. *Surf. Sci.* **62**, 589 (1977) (siehe S. 79, 81).
- [155] Franchy, R., Bartke, T. U. und Gassmann, P.: „The interaction of oxygen with Nb(110) at 300, 80 and 20 K“. *Surf. Sci.* **366**, 60 (1996) (siehe S. 79).
- [156] Sürgers, C., Schöck, M. und Löhneysen, H. v.: „Oxygen-induced surface structure of Nb(110)“. *Surf. Sci.* **471**, 209 (2001) (siehe S. 80).
- [157] Razinkin, A. S. und Kuznetsov, M. V.: „Scanning tunneling microscopy (STM) of low-dimensional NbO structures on the Nb(110) surface“. *Phys. Met. Metallogr.* **110**, 531 (2010) (siehe S. 80).
- [158] Hagen, J.: „Präparation und Charakterisierung von Nb(110)-Oberflächen“. Bachelorarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2017) (siehe S. 80).
- [159] Fano, U.: „Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts“. *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961) (siehe S. 84).
- [160] Smith, R. J., Williams, G. P., Colbert, J. *et al.*: „Electronic-structure studies of the Nb (110) surface“. *Phys. Rev. B* **22**, 1584 (1980) (siehe S. 84).
- [161] Smith, R.: „Band edge singularities and the surface density of states in Nb (110)“. *Solid State Comm.* **37**, 725 (1981) (siehe S. 84, 85).
- [162] Colera, I., Segovia, J. de, Wincott, P. *et al.*: „An ultraviolet photoemission study of H<sub>2</sub>O adsorption on Nb(110)“. *Surf. Sci.* **292**, 61 (1993) (siehe S. 84, 85).
- [163] Elyashar, N. und Koelling, D. D.: „Self-consistent relativistic APW calculation of the electronic structure of niobium with a non-muffin-tin potential“. *Phys. Rev. B* **15**, 3620 (1977) (siehe S. 85).
- [164] Finnemore, D. K., Stromberg, T. F. und Swenson, C. A.: „Superconducting Properties of High-Purity Niobium“. *Phys. Rev.* **149**, 231 (1966) (siehe S. 87).

- [165] Karasik, V. R. und Shebalin, I. Y.: „Superconducting Properties of Pure Niobium“. *Sov. Phys. JETP* **30**, 1068 (1970) (siehe S. 87).
- [166] Hess, H. F., Robinson, R. B. und Waszczak, J. V.: „Vortex-Core Structure Observed with a Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2711 (1990) (siehe S. 91).
- [167] Shore, J. D., Huang, M., Dorsey, A. T. *et al.*: „Density of states in a vortex core and the zero-bias tunneling peak“. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 3089 (1989) (siehe S. 91).
- [168] Hess, H., Robinson, R. und Waszczak, J.: „STM spectroscopy of vortex cores and the flux lattice“. *Physica B Condens. Mat.* **169**, 422 (1991) (siehe S. 91).
- [169] Hayashi, N., Ichioka, M. und Machida, K.: „Star-Shaped Local Density of States around Vortices in a Type-II Superconductor“. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4074 (1996) (siehe S. 91).



# Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne der Mithilfe und Unterstützung vieler Personen nicht möglich gewesen. Daher möchte ich mich an dieser Stelle bei diesen bedanken:

- *Prof. Dr. Matthias Bode* für die freundliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl und die Möglichkeit, meine Dissertation in der Experimentellen Physik II anzufertigen. Seine offene Tür und Unterstützung während meiner Forschung dienten mir jederzeit als große Hilfe.
- *Prof. Dr. Hartmut Buhmann* für die Bereitschaft zur Anfertigung des Zweitgutachtens.
- *Dr. Paolo Sessi* für viele ergiebige Diskussionen. Seine wertvollen Ideen und Leidenschaft in der Forschung dienten mir stets als Motivation.
- *Dr. Oliver Storz* für den Aufbau der Messapparatur und die Einführung in das Eigenleben dieser. Unsere gemeinsame Zeit im Labor ebnete mir den Weg zu meinen eigenen Projekten.
- *Kathrin Schneider, Henrik Schmidt, Chris Dirker* und *Dr. Artem Odobesko* für die freundliche und erfrischende Zusammenarbeit im Labor.
- den vielen anderen Kooperationspartnern und Koautoren, ohne denen meine Forschungsarbeit nicht möglich gewesen wäre.
- *Dr. Jens Kügel* für zahlreiche Diskussionen und das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- *Anita Gebhardt* für ihre herausragende Hilfsbereitschaft bei Problemen aller Art.
- allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls für das sehr angenehme Arbeitsklima.
- *der wissenschaftlichen Werkstatt* für die Anfertigung aller noch so komplizierten Bauteile.
- *Becky* für alles.
- *meiner Familie* für die Unterstützung während des gesamten Studiums.