

Rastertunnelmikroskopische und
-spektroskopische Untersuchung von
supraleitenden und topologischen
Zuständen in LiFeAs und tr-PtBi₂

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Sven Hoffmann
geboren am 22.07.1992 in Olpe

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
Bergische Universität Wuppertal
2023

Eingereicht am: 26.09.2023

1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Hemker-Heß
2. Gutachter: Prof. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht

Kurzfassung

Die Untersuchung von supraleitenden und topologischen Materialien stellt ein Kernthema der modernen Festkörperphysik dar. Beide Materialklassen eröffnen aufgrund ihrer exotischen Eigenschaften ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise in der Quanten- oder Spininformationstechnik. In dieser Arbeit werden zwei dieser Materialien, LiFeAs und tr-PtBi₂, für die sowohl supraleitende als auch topologische Zustände vorhergesagt beziehungsweise nachgewiesen worden sind, mithilfe von Rastertunnelmikroskopie untersucht. Für beide Probenysteme erlaubt die Aufnahme von hochauflösten Topografien der Oberfläche, Aussagen über Form und Konzentration intrinsischer Defekte zu treffen. Die Detektion der lokalen Zustandsdichte durch Rastertunnelspektroskopie lässt Rückschlüsse auf den supraleitenden Zustand der vorliegenden Materialien zu. Dabei konnte im Falle von LiFeAs die Signatur eines s_{\pm} -Ordnungsparameters in an Defekten gebundenen Zuständen gefunden werden. Rastertunnelspektroskopie an einer der tr-PtBi₂-Proben weist auf das Auftreten eines äußerst robusten supraleitenden Zustands mit einer Breite der Zustandslücke von $\Delta \approx 12.5$ meV und einem oberen kritischen Feld von $B_c \approx 15$ T hin. Andere Proben zeigten keine beziehungsweise eine schwächer ausgeprägte Zustandslücke. Das Probenabhängige Verhalten wurde als Anzeichen eines stark inhomogenen Ordnungsparameters in tr-PtBi₂ interpretiert. Abschließend fand eine Studie der lokalen Variation der Zustandsdichte über die Aufzeichnung von Karten der differentiellen Leitfähigkeit statt. In LiFeAs erlaubte diese, das Verhalten des Flussschlauchgitters unter Einfluss von externen magnetischen Feldern zwischen 0.5 T und 12 T offenzulegen. Dabei wurde festgestellt, dass, im Gegensatz zu vorherigen Berichten, das Flussschlauchgitter in der hier vorliegenden Probe selbst bei hohen Feldern stark geordnet ist und der üblicherweise beobachtete Symmetrievergang von einem hexagonalen zu einem quadratischen Gitter ausbleibt. Es wird argumentiert, dass verschiedene Faktoren wie der Kühlprozess, die Stöchiometrie der Probe, nematische Fluktuationen, Details des Ordnungsparameters oder magnetoelastische Effekte die Struktur des Flussschlauchgitters in LiFeAs beeinflussen. Für tr-PtBi₂ konnte anhand der von fouriertransformierten Karten der differentiellen Leitfähigkeit die Quasiteilcheninterferenz ausgewertet werden. Hierin fanden sich mehrere dominante Streuprozesse, die auf die Streuung von Quasiteilchen zwischen Fermi-Arcs an der Oberfläche des Materials zurückzuführen waren. Dies bestätigt, dass es sich bei tr-PtBi₂ um ein topologisches Weyl-Halbmetall handelt. In Verbindung mit der Beobachtung von supraleitenden Zustandslücken mit Energieskalen, die weit oberhalb der durch vorangegangene Transportmessungen gefundenen kritischen Temperatur für tr-PtBi₂ liegen, lässt sich dieses Material als möglicher topologischer Hochtemperatursupraleiter identifizieren.

Abstract

The investigation of superconducting and topological materials represents a central topic of modern solid-state physics. Both classes of materials, with their respective exotic properties, promise a wide range of potential application, for example in quantum computing or spintronics. In this thesis, state-of-the-art low temperature scanning tunneling microscopy has been employed to study two such Materials, LiFeAs and tr-PtBi₂, for which superconducting as well as topological states have been theoretically predicted and confirmed experimentally. High resolution surface topographies allowed for the analysis of different types of intrinsic defects including their respective concentration in both samples systems. By recording the differential conductance, it is possible to probe the local density of states of samples, through which conclusions about their superconducting states can be drawn. In gap bound states, occurring at defect sites in LiFeAs, were detected and appeared to be in good agreement with a s_{\pm} -order parameter. Tunneling spectra on tr-PtBi₂ revealed the presence of a large gap in the density of states in one of the studied samples. This gap, with a width of $\Delta \approx 12.5$ meV and an upper critical field $B \approx 15$ T, indicates the presence of a robust high-temperature superconducting state in this material. However, for other samples the superconducting gap was found to be either smaller or absent altogether. This sample-dependent behavior was interpreted as a sign of a strongly inhomogeneous order parameter in tr-PtBi₂. Finally, differential conductance maps revealed the local variation of the density of states on the surface of both materials. Through this the magnetic field dependent behavior of vortex matter in LiFeAs could be investigated. In contrast to previous reports, a highly ordered vortex lattice was detected for one of the samples even at high fields of 8 T. Further, no signs of the commonly observed vortex lattice transition from a hexagonal to a square symmetry could be observed in any of the samples investigated here. It is argued that several factors are likely to determine the structure of the vortex lattice in LiFeAs such as details of the cooling procedure, sample stoichiometry, nematic fluctuations, details of the order parameter and magnetoelastic coupling. Fourier transformed differential conductance maps of tr-PtBi₂ revealed complex quasiparticle interference patterns at energies close to the fermilevel. From this, dominant scattering vectors were extracted. By comparing these vectors with scattering patterns derived from density functional theory calculations, they could be attributed to the scattering between Fermi-Arcs connecting Weyl-points of opposite chirality on the surface, thereby confirming tr-PtBi₂ as a topological Weyl-semimetal. These findings make tr-PtBi₂ a prime candidate for a possible topological high temperature superconductor.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie	5
2.1.1 Theorie des Tunnelstroms	7
2.1.2 Rastertunnelspektroskopie	10
2.1.3 Karten differentieller Leitfähigkeit	11
2.1.4 Spektroskopiekarten und Quasiteilcheninterferenz	13
2.2 Supraleitung	16
2.2.1 Ginzburg-Landau-Theorie	17
2.2.2 Supraleiter im Magnetfeld	18
2.2.3 BCS-Theorie	25
2.2.4 Unkonventionelle Supraleitung	29
2.2.5 Gebundene Zustände	38
2.3 Topologische Materialien	42
2.3.1 Topologische Isolatoren	43
2.3.2 Topologische Supraleiter	48
2.3.3 Topologische Halbmetalle	50
3 Experimentelle Anlagen	55
3.1 300mK-STM	55
3.2 30mK-STM	59
3.3 5K-Dip-Stick-STM	63
4 LiFeAs	65
4.1 Defekte in LiFeAs	73
4.2 Untersuchung einzelner Flussschläuche	83
4.3 Flussschlauchgitteranalyse	88
4.4 Zusammenfassung	96
5 Trigonales PtBi₂	99
5.1 Defekte in tr-PtBi ₂	102
5.2 Quasiteilcheninterferenz von tr-PtBi ₂	114
5.2.1 Bandstruktur und kombinierte Zustandsdichte von tr-PtBi ₂	114
5.2.2 Experimentelle Ergebnisse	121

INHALTSVERZEICHNIS

5.2.3	Streuprozesse zwischen Fermi-Arcs	125
5.3	Supraleitung in tr-PtBi ₂	136
5.3.1	Oberflächensupraleitung	138
5.3.2	Inhomogener Ordnungsparameter	142
5.3.3	Topologische Supraleitung	149
5.3.4	Flussschläuche	150
5.4	Zusammenfassung	152
6	Anhang	155
	Abkürzungsverzeichnis	158
	Literaturverzeichnis	159
	Publikationsliste	189
	Danksagung	191
	Eidesstattliche Erklärung	192

1 Einleitung

Die Entdeckung des Auftretens eines widerstandsfreien Ladungstransports unterhalb einer kritischen Temperatur durch *H. Kamerlingh Onnes* im Jahr 1908 [1] hatte gezeigt, dass Elektronensysteme in Festkörpern dazu in der Lage sind, Zustände anzunehmen, deren exotische Eigenschaften über eine – von Form und Position der Bandlücken innerhalb der Bandstruktur abhängigen – klassische Unterteilung der Festkörper in Isolatoren, Halbleiter und Metalle hinausgehen. Erst 50 Jahre später wurde von *Bardeen, Cooper und Schrieffer* [2, 3] eine mikroskopische Theorie zur Erklärung des als Supraleitung benannten Effekts geliefert (BCS-Theorie). Sie führten das Phänomen auf eine durch Phononen unterstützte attraktive Wechselwirkung zwischen Elektronen zurück. Durch die Entdeckung von Hochtemperatursupraleitung in Kupraten [4] oder Eisenbasierten Supraleitern [5] wurde jedoch deutlich, dass die BCS-Theorie nicht ausreicht, um Supraleitung in allen Systemen erklären zu können. Eine vollständiges Verständnis der Supraleitung bleibt bis heute aus. Dennoch bieten Supraleiter eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise für einen energieeffizienten Ladungstransport, in der Quanteninformationstechnik oder bei der Erzeugung hoher Magnetfelder. Die Suche nach immer neuen Materialien mit möglichst hohen Übergangstemperaturen sowie die genaue Analyse der supraleitenden Zustände zur Identifizierung von Mechanismen, die zu diesem Ordnungsphänomen führen, sind zentraler Gegenstand der modernen Festkörperphysik.

Die theoretische Vorhersage und der anschließende experimentelle Nachweis des Quanten-Spin-Hall-Effekts [6, 7] eröffnete 2005 ein neues Gebiet der Festkörperphysik, das sich mit der Untersuchung von Materialien beschäftigt, deren Eigenschaften durch die Topologie des elektronischen Systems bestimmt werden. Diese Klasse der topologischen Materialien weisen Bandlücken in ihrer Bandstruktur auf und zeichnen sich durch das Auftreten exotischer leitfähiger Zustände wie Dirac-, Weyl- oder Majorana-Fermionen an Grenzflächen aus. In Abhängigkeit von der Art der Bandlücke des Festkörpers werden sie in topologische Isolatoren, Halbmetalle oder Supraleiter unterteilt [8–10]. Besonders die für topologische Supraleiter vorhergesagten Majorana-Fermionen versprechen revolutionäre Anwendungsmöglichkeiten in Quantencomputern, wo sie zur Bildung fehlertoleranter Quantenbits (Q-bits) genutzt werden können [11]. Topologische Isolatoren hingegen sind für Anwendungen in der „Spintronic“, bei der magnetische Momente anstelle von Ladungsträgern zum Informationstransport eingesetzt werden, von großem Interesse, da die Randzustände von topologischen Isolatoren spin-filtrierende Eigenschaften besitzen [12]. Aufgrund dessen werden große wissenschaftliche Anstrengungen unternommen, um neue Systeme mit entsprechender Charakteristik zu finden und zu analysieren.

In dieser Arbeit sollen zwei verschiedene Materialien, LiFeAS und tr-PtBi₂, mithil-

fe von Tieftemperaturrastertunnelmikroskopie- und spektroskopie untersucht werden. Für beide Probensysteme wurden zuvor sowohl supraleitende als auch topologische Eigenschaften nachgewiesen beziehungsweise vorhergesagt [13–16]. Unter der Verwendung mehrerer Rastertunnelmikroskope, die Zugang zu sehr tiefen Temperaturen bis hin zu 30 mK sowie hohen magnetischen Feldern bis zu 15 T gewähren, können neben der Kristallstruktur der Proben Details der Zustandsdichte und, über die Messung von Quasiteilcheninterferenzen, die Bandstruktur lokal analysiert werden. Die Arbeit ist dabei in drei Teile unterteilt. Im ersten Teil, bestehend aus Kapitel 2 und 3, werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie sowie der Supraleitung und der topologischen Materialien vorgestellt. In Kapitel 3 erfolgt eine Übersicht der hier verwendeten Messapparaturen.

Den zweiten Teil der Arbeit bildet die Studie von LiFeAs, einem Vertreter der Eisen-basierten Supraleiter. Diese Materialklasse rückte vor Kurzem zurück in den Fokus der Forschung, als das Auftreten topologischer Zustände in Vertretern dieser Gruppe nachgewiesen werden konnte [17]. Dies betrifft vor allem magnetische Flussschläuche in LiFeAs, da rastertunnelspektroskopische Messungen Anzeichen für die Existenz von Majorana-Fermionen innerhalb solcher Strukturen finden konnten [13, 18]. Ein besseres Verständnis über die Formation von Flussschlauchgittern in Eisen-basierten Supraleitern ist folglich von besonderem Interesse. LiFeAs ist ein geeigneter Kandidat für weiterführende Untersuchungen, da auch hier Bandstrukturberechnungen sowie winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie Hinweise auf topologische Zustände liefern [19]. Darüber hinaus unterscheiden sich die Bandstruktur und das Phasendiagramm von LiFeAs stark von denen anderer Vertreter der Eisen-basierten Supraleiter, was zu einer andauernden Debatte über die Natur des Ordnungsparameters dieses Materials führt [20–29]. Um einen Beitrag zu diesen Sachverhalten zu leisten, wurde in Kapitel 4 die lokale Zustandsdichte einer LiFeAs-Probe am Ort von Defekten sowie in der Umgebung einzelner Flussschläuche durch Tunnelspektroskopie untersucht, um Aufschluss über den Ordnungsparameter zu erhalten. Hieraus ergab sich, dass die beobachteten gebundenen Zustände am Ort der Defekte konsistent mit den theoretischen Vorhersagen eines s_{\pm} -Ordnungsparameters in LiFeAs sind [30, 31]. Untersuchungen an weiteren Proben ergaben jedoch, dass signifikante Änderungen in der Konzentration der Arsen-Defekte und damit in der Stöchiometrie des Kristalls anscheinend starke Auswirkungen auf die Supraleitung haben können. Die für diesen Fall gemessene Zustandslücke weist eher auf einen Ordnungsparameter mit d -Wellensymmetrie hin. Es wird argumentiert, dass die Abhängigkeit das Resultat einer Sensitivität des Systems gegenüber einer defektinduzierten Bandverschiebungen ist. Zusätzlich fand eine Analyse des Verhaltens des Flusssliniengitters unter Einfluss verschiedener externer Magnetfelder statt. Dabei konnte festgestellt werden, dass in den hier untersuchten

Proben der zuvor beobachtete Symmetrieübergang des Flussschlauchgitters [32–34] selbst bei hohen Feldern von bis zu 12 T auszubleiben scheint. Dies wird dahingehend interpretiert, dass probenabhängige Parameter wie der supraleitende Ordnungsparameter, nematische Fluktuationen oder magnetoelastische Effekte die Eigenschaften von Flussschlauchgittern in LiFeAs kontrollieren.

Der dritte Teil der Arbeit ist der Untersuchung von tr-PtBi₂ gewidmet. Hierbei handelt es sich um ein Material, das erst vor Kurzem als möglicher topologischer Supraleiter identifiziert werden konnte. So fanden Transportmessungen einen supraleitenden Übergang bei sehr niedrigen Temperaturen unterhalb von 300 mK sowie Anzeichen einer Weyl-Topologie [15, 16]. Dieser Befund wird unterstützt durch Bandstrukturberechnungen, welche ebenfalls vorhersagen, dass es sich hierbei um ein mögliches topologisches Weyl-Halbmetall handelt [16]. Ziel des fünften Kapitels ist es, die Möglichkeiten der Rastertunnelmikroskopie zu nutzen, um Informationen über dieses noch wenig erforschte Probensystem zu erhalten und die vorangegangenen Vermutungen zu bestätigen. Dazu wurde eine topografische Analyse durchgeführt, die die Kristallstruktur sowie die Stöchiometrie der untersuchten Proben offenlegt. Die Vermutung des topologischen halbmetallischen Charakters von tr-PtBi₂ wird durch die Durchführung von Quasiteilcheninterferenz-Messungen überprüft. Hierbei konnte durch den Vergleich der gemessenen Streumuster mit auf Dichtefunktionaltheorie beruhenden theoretischen Vorhersagen Streuprozesse identifiziert werden, die ihren Ursprung in den topologischen Oberflächenzuständen eines Weyl-Halbmetalls – den Fermi-Arcs – haben, womit sich der experimentelle Nachweis der topologischen Natur dieses Materials erbringen ließ. Abschließend erlaubte Tunnelspektroskopie es, über die Detektion von Zustandslücken Rückschlüsse auf einen möglichen supraleitenden Zustand zu ziehen. Die detektierten Zustandslücken erwiesen sich dabei als stark orts- und probenabhängig, was auf einen inhomogenen Ordnungsparameter in tr-PtBi₂ hindeutete. Erstaunlicherweise erreichten die gemessene Breite der Zustandslücke mit $\Delta \approx 12.5$ meV und das gemessene kritische Feld mit $B_c \approx 15$ T sowie die daraus berechnete kritische Temperatur von $T_c \approx 82$ K Werte, die tr-PtBi₂ als potentiellen Hochtemperatursupraleiter identifizieren. In Verbindung mit dem zuvor festgestellten topologischen Charakter dieses Systems würde dies tr-PtBi₂ zu einem neuartigen topologischen Hochtemperatursupraleiter machen.

2 Theoretische Grundlagen

Thema dieser Arbeit ist die Untersuchung der topografischen und elektronischen Eigenschaften von LiFeAs sowie tr-PtBi₂ mithilfe von Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie. Von besonderem Interesse ist dabei die Analyse des supraleitenden Zustands dieser Materialien sowie der im Falle von PtBi₂ erwarteten topologischen Eigenschaften. In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie verdeutlicht sowie ein Einblick in die Theorie der Supraleitung und der Topologie gegeben.

2.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie (STM) (engl. scanning tunneling microscopy) wurde erstmals 1982 von *Binnig* und *Rohrer* vorgestellt [35]. Ein STM kann unter Verwendung des quantenmechanischen Tunneleffekts Aufschluss über die topografischen und elektronischen Eigenschaften einer Oberfläche geben. Dabei ist es möglich, Ortsauflösungen im Ångström-Bereich zu realisieren. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau eines STM.

Eine Spitze, üblicherweise aus Wolfram oder Platin-Iridium, wird in einem Abstand von wenigen Å über der Probe positioniert, sodass bei angelegter Spannung U_T zwischen ihnen ein Tunnelstrom fließen kann. Es ist anzumerken, dass mit einem STM nur Proben eines leitenden Materials (hauptsächlich Metalle) untersucht werden können, da kleine Ströme im pA-Bereich durch Spitze und Probe fließen müssen. Die Positionierung der Spitze erfolgt im einfachsten Fall durch piezoelektrische Kristalle in x-, y- und z-Richtung, die Auslenkungen in der jeweiligen Raumrichtung durch Anlegen einer Spannung ermöglichen. Die Genauigkeit der Piezos liegt dabei in der Regel unterhalb von 1 pm. In modernen STM wird häufig anstatt des zuvor beschriebenen „Tripod“-Scanners, ein Röhrenscanner verwendet. Bei dieser Methode ist die Spitze am Ende eines Hohlzylinders aus einem piezoelektrischen Material montiert, welcher dann durch Anlegen einer entsprechenden Spannung ausgelenkt wird (siehe Abbildung 1) [36]. Je nach Art des Scanners sind maximale Auslenkungen von 1-2 μm üblich. Um Probe und Spitze nahe genug aneinander zu bringen, sodass durch den z-Piezo ein Tunnelkontakt hergestellt werden kann, führt eine weitere Reihe an Piezos eine „Slip-Stick-Bewegung“ aus. Hierzu werden die Piezos, welche die zu bewegende Komponente durch Reibung fixieren, mit einer Sägezahn-Spannungskurve angesteuert. Das bewegliche Bauteil kann der durch den langsamem Anstieg der Spannung erzeugten Bewegung folgen, verbleibt aber aufgrund seiner Trägheit an der neuen Position, wenn die Piezos durch den abrupten Spannungsabfall zurückschnellen. Auf diese Weise lassen sich Verfahrwege im cm-Bereich realisieren. Dabei kann entweder die Probe oder

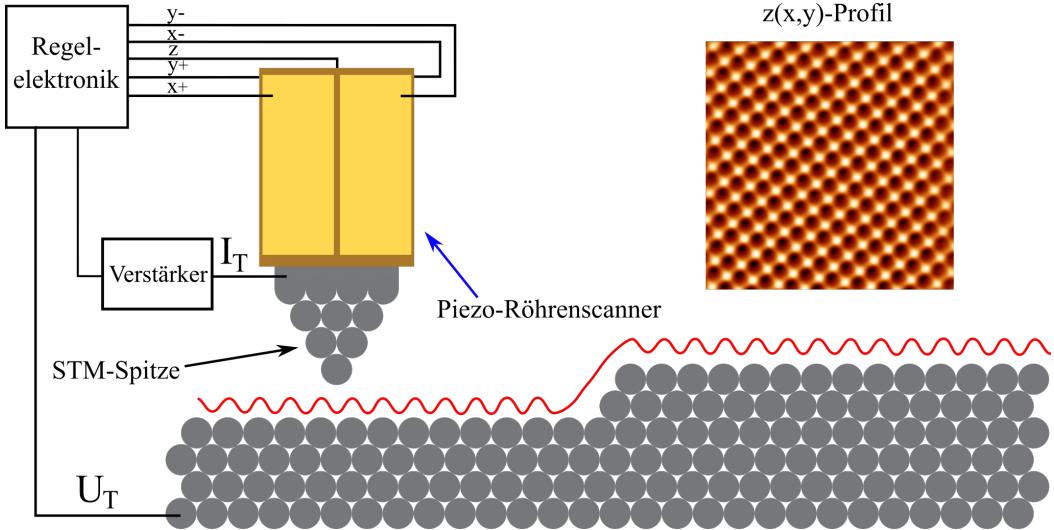


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines STM. Die Spitze mit einem einzelnen Atom an ihrem Ende ist an einem Röhrenpiezo angebracht, welcher durch die Steuerelektronik in alle drei Raumrichtungen ausgelenkt werden kann. Beim Scannen in einer Richtung über die atomare Wellung einer Probe im Konstant-Strom-Modus wird durch die Regelelektronik der Tunnelstrom konstant gehalten, indem die z-Position der Spitze kontinuierlich angepasst wird. Die Spitze folgt demnach der rot eingezeichneten Kurve. Der Bildeinschub zeigt die Topografie $z(x,y)$ einer LiFeAs-Oberfläche (5x5 nm).

der gesamte Scanner bewegt werden [36].

Befinden sich Probe und Spitze im Tunnelkontakt und es fließt ein Tunnelstrom, wird dieser mithilfe eines Transimpedanzverstärkers in eine Spannung übersetzt und über eine Regelschleife an die Auswertelektronik weitergegeben. Die Regelschleife dient dazu, während des Rasters einen konstanten Tunnelstrom aufrechtzuerhalten, indem sie die z-Position in die jeweilige Richtung korrigiert. Aus der sich ändernden z-Position beim Rastern können dann Informationen über die Topografie der Probe gewonnen werden. Diese Messmethode nennt man Konstant-Strom-Modus. Es ist auch möglich, bei gleichbleibender z-Position zu rastern und die Höheninformation aus dem sich ändernden Tunnelstrom zu extrahieren (Konstant-Höhe-Modus). Bei dieser Methode besteht jedoch die Gefahr, dass Spitze und Probe in Kontakt kommen, da die Regelschleife dies nicht verhindert. Diese Methode ermöglicht allerdings deutlich höhere Rastergeschwindigkeiten.

Um die beste erreichbare Auflösung zu erhalten, muss ein großer experimenteller Aufwand betrieben werden, um möglichst viele ungewollte Rauschquellen zu eliminieren. Zunächst ist es von großer Bedeutung, dass das STM von allen externen mechanischen Schwingungen isoliert wird, um Relativbewegungen zwischen Spitze und Probe zu vermeiden. Dies kann durch eine Federaufhängung des gesamten Aufbaus sowie durch aktive Schwingungsdämpfung erreicht werden. Des Weiteren muss die

Elektronik gegen Rauschquellen abgeschirmt sein. Um thermische und atmosphärische Einflüsse zu eliminieren, werden die meisten STM auf wenige Kelvin beziehungsweise Millikelvin herunter gekühlt und in einer Ultrahochvakuumumgebung betrieben.

2.1.1 Theorie des Tunnelstroms

Aufgrund des Tunneleffekts kann zwischen Probe und Spitze ein Strom fließen, obwohl diese sich in einem Abstand von wenigen Å zueinander befinden und somit eine Potentialbarriere zwischen ihnen existiert. Dies ist möglich, da die quantenmechanische Wellenfunktion des elektronischen Systems an den Grenzflächen der Elektroden nicht abrupt auf 0 abfällt, sondern einige Å in die Potentialbarriere eindringen kann. Überlagern sich dabei beide Wellenfunktionen, kann ein Austausch von Ladungsträgern zwischen Probe und Spitze stattfinden. In Abbildung 2 ist der Spitz-Probe-Tunnelkontakt schematisch dargestellt. Die farbigen Bereiche markieren die bis zur Fermi-Energie besetzten Zustände. ϕ_{Probe} und ϕ_{Spitze} sind die Austrittsarbeiten, die sich aus der Differenz der Fermi-Energie und der Vakuumenergie des jeweiligen Systems ergeben. Sie sind gleich der Energie, die ein Elektron benötigt, um das Potential der entsprechenden Elektrode zu verlassen. Sind die Fermi-Niveaus von Probe und Spitze ausgeglichen, finden Tunnelprozesse in beide Richtungen mit der gleichen Häufigkeit statt, womit kein Netto-Tunnelstrom zu detektieren ist. Erst durch Anlegen einer Spannung U verschieben sich beide Fermi-Niveaus um den Betrag eU zueinander, sodass besetzte Spitzenzustände unbesetzten Probenzuständen gegenüberstehen und somit ein Tunnelstrom zwischen ihnen fließen kann.

Die theoretische Beschreibung des Tunnelprozesses basiert auf der Arbeit von *Bardeen* [37]. Die folgenden Darstellungen über die Theorie des Tunnelstroms sind angelehnt an die Ausführungen von *Chen* [36]. Anstatt die Schrödinger-Gleichung für ein kombiniertes System aus Probe und Spitze zu lösen, geht *Bardeen* in seiner Arbeit von zwei getrennten Systemen aus. Für die individuellen Systeme lässt sich die statio-näre Schrödinger-Gleichung lösen und man erhält die Eigenwerte und Eigenfunktionen des jeweiligen Systems. Die Übergangsrate der Elektronen von einer Elektrode in die andere lässt sich dann mittels zeitabhängiger Störungstheorie berechnen. Man erhält folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_{F,S} - eU + \epsilon) - f(E_{F,P} + \epsilon)] \cdot \rho_S(E_{F,S} - eU + \epsilon) \cdot \rho_P(E_{F,P} + \epsilon) \cdot |T(E_{F,S} - eU + \epsilon, E_{F,P} + \epsilon)|^2 d\epsilon \quad (1)$$

mit der Fermi-Dirac-Verteilung

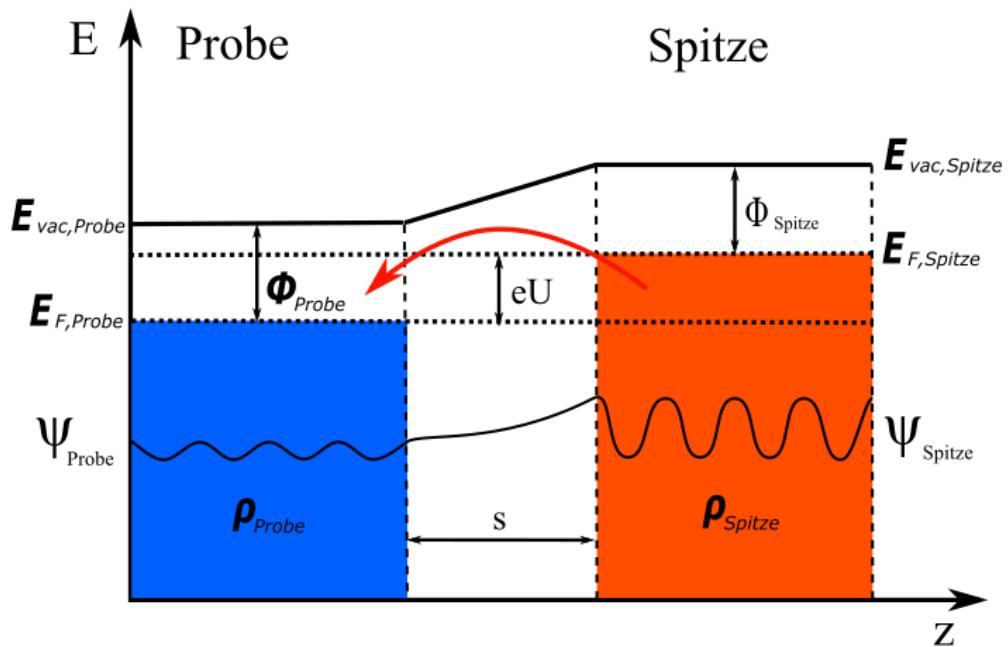


Abbildung 2: Skizze der Tunnelbarriere zwischen Spitze und Probe die sich im Abstand s zueinander befinden und zwischen denen eine Spannung U angelegt ist. Dabei bezeichnet ρ die Zustandsdichte der Probe bzw. der Spitze. E_F und E_{vac} kennzeichnen die Fermi-Energie sowie die Vakuumenergie der jeweiligen Bereiche. Φ gibt die Austrittsarbeit an und Ψ steht für die elektronische Wellenfunktion. Der rote Pfeil markiert das Tunnellen der Elektronen aus besetzten Spitzenzuständen zu unbesetzten Probenzuständen. Abbildung übernommen aus [38].

$$f(E, T) = \left(e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}. \quad (2)$$

Dabei gibt ρ die Zustandsdichte der Probe und Spitze an. T ist ein Übergangsmatrixelement, welches auch als Bardeensches Tunnelmatrixelement bekannt ist. *Bardeen* formuliert dieses Matrixelement wie folgt:

$$T_{PS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} \psi_S^* \nabla \psi_P - \psi_P \nabla \psi_S^* d\tilde{S} \quad (3)$$

ψ sind die jeweiligen Wellenfunktionen und Σ beschreibt eine willkürliche Fläche zwischen Spitze und Probe. Bei STM-Experimenten ist es meist das Ziel, die Topografie und die elektronische Struktur der Probe zu untersuchen. Wie aber anhand von Gleichung (3) erkennbar ist, hängt das Übergangsmatrixelement von Zuständen der Probe und der Spitze ab. Die Spitzenzustände sind aber für gewöhnlich nicht bekannt. Es ist also notwendig, hier eine Näherung vorzunehmen. Weit verbreitet ist die Tersoff-Hamann-Näherung [39]. Dabei wird angenommen, dass sich am Ende der Spitze ein einzelnes Atom befindet, welches durch s -Orbital-Wellenfunktionen (Besselfunktionen

zweiter Art) beschrieben wird. Außerdem ist ρ_S als konstant zu betrachten und die Temperatur mit $T = 0$ K anzunehmen. Des Weiteren ist aufgrund des exponentiellen Abfalls der Wellenfunktionen innerhalb der Potentialbarriere davon auszugehen, dass die Überlagerung beider Funktionen nur sehr klein ist, wodurch deren gegenseitige Beeinflussung ebenfalls gering ist. Es kann deswegen angenommen werden, dass auch das Übergangsmatrixelement keine signifikante Energieabhängigkeit besitzt. Damit vereinfacht sich der Ausdruck für den Tunnelstrom zu:

$$I(\vec{r}_0, U) \propto |T_{PS}| \rho_S \int_0^{eU} \rho_P(\vec{r}_0, E_{F,P} + \epsilon) d\epsilon. \quad (4)$$

Hierbei beschreibt \vec{r}_0 den Ortsvektor des Spitzenorbitals. Für kleine Spannungen ($eV \ll \Phi$) folgt aus (4):

$$I(\vec{r}_0, U) \propto eU \cdot \rho_S \cdot \rho_P(\vec{r}_0, E_{F,P} + eU). \quad (5)$$

Unter der Annahme, dass die Wellenfunktion innerhalb der Barriere mit $\psi_{\mu,P}(\vec{r}) \propto e^{-\kappa z}$ abfällt [36], wobei κ einen von der Höhe der Barriere abhängigen Koeffizienten darstellt, kann man $\rho_P(\vec{r}_0, E) = |\psi_P(\vec{r}_0)|^2 \propto e^{-2\kappa s}$ in (5) einsetzen und erkennt so, dass der Tunnelstrom exponentiell vom Spitze-Probe-Abstand abhängt:

$$I \propto e^{-2\kappa s}. \quad (6)$$

Aus dieser exponentiellen Abhängigkeit resultiert die hohe Oberflächensensitivität eines STM. Wie bereits erwähnt, werden bei den meisten STM-Experimenten Spitzen aus Materialien wie Wolfram verwendet, welches zu den Übergangsmetallen zählt. Eine Wolframspitze lässt sich nur schlecht mit diesem Modell beschreiben, da die Valenzschale von Wolfram aus d -Orbitalen besteht. Außerdem konnten *Tersoff und Hamann* [40, 41] zeigen, dass die in Experimenten erreichte atomare Auflösung nicht mit der Annahme von s -artigen Spitzen-Zuständen vereinbar ist. *Chen* erweiterte deswegen das Tersoff-Hamann-Modell, um auch d - und p -Orbitale in Betracht ziehen zu können. Dazu werden anstelle der Besselfunktion zweiter Art Kugelflächenfunktionen verwendet. Aufgrund der erhöhten Komplexität dieses Ansatzes soll an dieser Stelle nur auf Ref. 40, 41 verwiesen werden. Durch die Berechnungen zeigte sich, dass für d -Band-Metalle wie Wolfram vor allem Orbitale mit einer starken Anisotropie entlang einer Raumrichtung wie das d_{z^2} -Orbital eine stark erhöhte laterale Auflösung bieten. Dies macht auch deutlich, dass die Auflösung des STM sehr stark vom Zustand der Spitze abhängen muss und bereits durch kleine Änderungen drastisch variieren kann.

2.1.2 Rastertunnelspektroskopie

Gleichung (1) und folgende lassen bereits erkennen, dass ein STM neben einer topografischen Analyse auch Auskunft über die elektronische Struktur beziehungsweise die lokale Zustandsdichte (engl. local density of states, kurz LDOS) der Probe geben kann. Ein STM bietet also eine Methode zur Spektroskopie bei gleichzeitiger subatomarer Ortsauflösung. Bei der Rastertunnelspektroskopie (STS) (eng. scanning tunneling spectroscopy) wird die Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung aufgenommen, da sich aus der Ableitung von Gleichung (4) nach U ergibt, dass

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_P(\vec{r}_0, E_{F,P} + eU) |T|^2. \quad (7)$$

ist. Die differentielle Leitfähigkeit des Tunnelkontakte ist also direkt proportional zur Zustandsdichte der Probe. Die Bestimmung von dI/dU kann entweder durch numerische Ableitung oder mithilfe eines Lock-In-Verstärkers erfolgen. Um über die numerische Differentiation die Ableitung zu bestimmen, bedarf es eines sehr guten Signal-Rausch-Verhältnisses des Tunnelstroms. Dies ist im Experiment oftmals nicht gegeben, weswegen der Lock-In-Verstärker häufig zum Einsatz kommt. Der Lock-in-Verstärker moduliert die zwischen Probe und Spitze angelegte Spannung mit einer sinusförmigen Spannung im mV-Bereich bei einer festen Frequenz von ca. 1 kHz. Durch den phasensensitiven Detektor des Lock-in-Verstärkers wird das Messsignal mit dem Modulationssignal multipliziert und in einem Tiefpassfilter integriert. Das Ausgangssignal ist nun proportional zur ersten Ableitung des Tunnelstroms. In Abbildung 3 ist das Funktionsprinzip eines Lock-in-Verstärkers veranschaulicht. Man erkennt, dass zur Realisierung einer hohen Energieauflösung des dI/dU -Spektrums möglichst kleine Modulationsamplituden gewählt werden sollten, wohingegen die Signalstärke von einer höheren Amplitude profitiert. Zur Aufnahme eines Spektrums wird die Spitze über der gewünschten Stelle der Probe positioniert und, nach angemessener Wartezeit zur Stabilisierung der Spitze, die Regelschleife ausgeschaltet, sodass der Abstand zwischen Probe und Spitze konstant bleibt. Nun wird die Tunnelspannung über den gewählten Bereich verfahren und die Werte für Tunnelstrom $I_T(U)$ und differentielle Leitfähigkeit $dI/dU(U)$ aufgenommen. Ein Beispiel für ein dI/dU -Spektrum ist in Abbildung 4b) anhand der supraleitenden Zustandslücke von LiFeAs gezeigt.

Bisher wurde bei der Betrachtung davon ausgegangen, dass der Tunnelprozess nur bei niedrigen Temperaturen sowie kleinen Spannungen erfolgt. Allerdings zeigt bereits die zur Beschreibung des Tunnelstroms (1) verwendete Fermi-Dirac-Verteilung (2) (siehe Abbildung 4a)), dass dies nicht ohne Weiteres möglich ist. Die Fermi-Dirac-Verteilung zieht bei erhöhten Temperaturen zwingend eine Energieverbreiterung ΔE nach sich. Dies hat vor allem Auswirkungen auf die Spektroskopie, da erhöhte Temperaturen die messbaren Details in den Spektren stark begrenzen. Setzt man die Fermi-

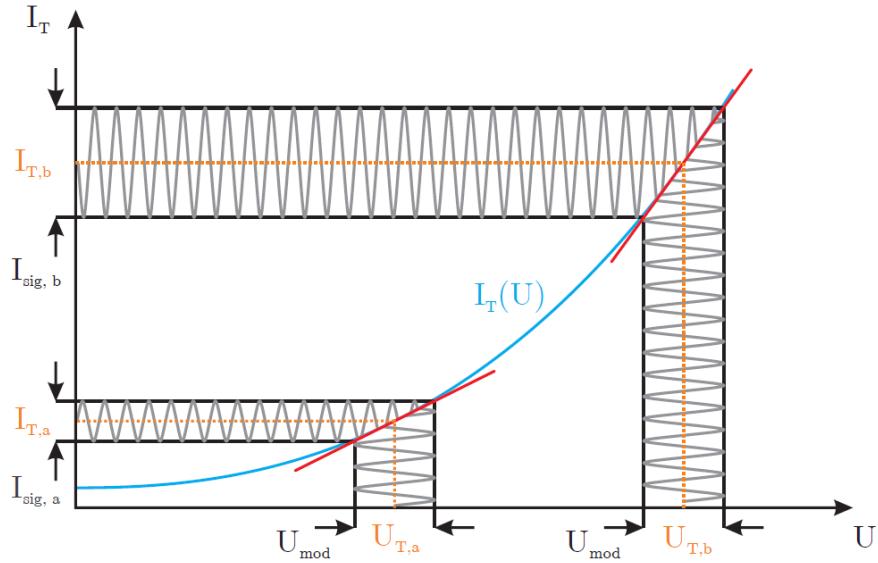


Abbildung 3: Veranschaulichung des Funktionsprinzips eines Lock-in Verstärkers. Das Modulationssignal U_{mod} generiert ein Antwortsignal I_{sig} , welches direkt proportional zum Anstieg der Kurve $I(U)$ bei der angelegten Tunnelspannung U_T ist. Abbildung entnommen aus [42].

Dirac-Verteilung in Gleichung (1) ein, leitet nach der angelegten Tunnelspannung U ab und nimmt das Tunnelmatrixelement M sowie die Zustandsdichte der Spitze ρ_S über den betrachteten Energiebereich als konstant an, so erhält man:

$$\frac{dI}{dU}(U) \propto |T|^2 \rho_S \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{k_B T} \cdot e^{\frac{\epsilon+eU}{k_B T}} \cdot \left(e^{\frac{\epsilon+eU}{k_B T}} + 1 \right)^{-2} \cdot \rho_P(\epsilon) d\epsilon \quad (8)$$

Die differentielle Leitfähigkeit stellt also einer Faltung aus Zustandsdichte der Probe und der Temperaturverbreiterung dar. Der Einfluss der Temperaturverbreiterung auf eine supraleitende Energielücke ist in Abbildung 4b) dargestellt. Die Energieverbreiterung aufgrund der Temperatur lässt sich durch

$$\Delta E \approx 3.5k_B T \quad (9)$$

abschätzen [43].

2.1.3 Karten differentieller Leitfähigkeit

Neben der Topografie, bei der man in Abhängigkeit von der x - und y -Position die z -Verschiebung der Spitze aufnimmt, und der Spektroskopie die es erlaubt an einer festen Position die differentielle Leitfähigkeit und damit die lokale Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Tunnelspannung zu messen, ist es ebenso möglich, die differentielle Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Spitzensposition zu bestimmen. Dies wird realisiert, indem man, in Analogie zur Spektroskopie, während des Rasters eine Si-

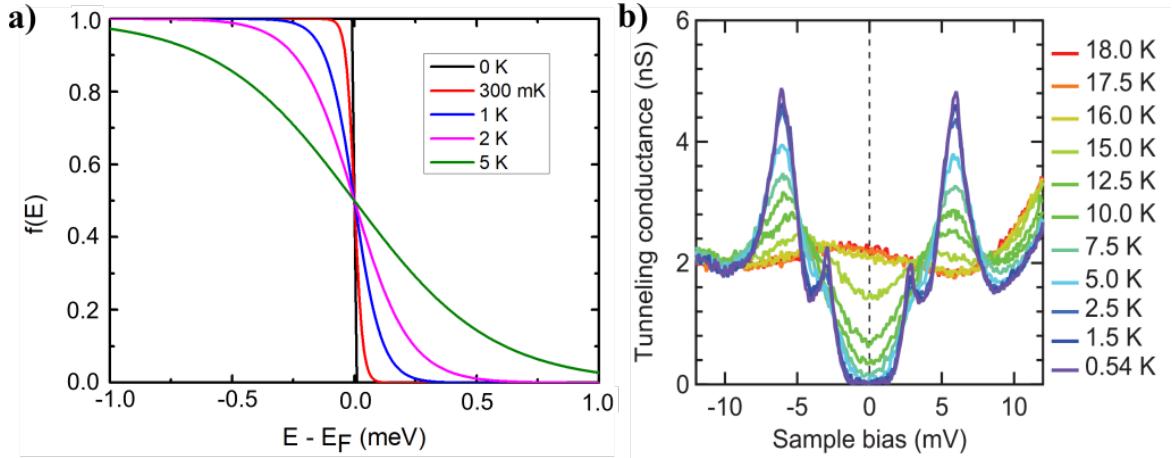
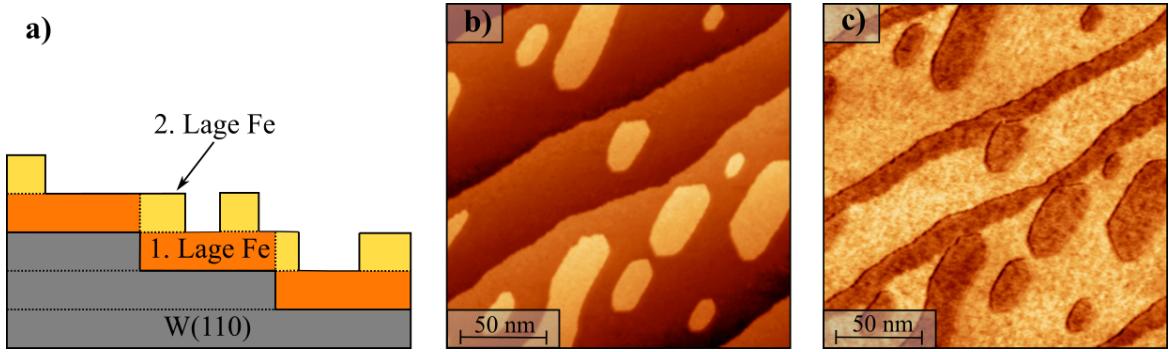


Abbildung 4: a) Fermi-Dirac-Verteilung aufgetragen für verschiedene Temperaturen. b) dI/dU Spektrum der supraleitenden Zustandslücke von LiFeAs bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0.54 K und 18 K. Abbildung b) übernommen aus [33].

nussspannung auf die Tunnelspannung U_T moduliert und mittels Lock-in-Verfahrens die differentielle Leitfähigkeit direkt für jede Position (x, y) abspeichert. Die Resultate solch einer Messung sind, neben der Topografie, Karten der differentiellen Leitfähigkeit, die Aufschluss über den lokalen Verlauf der Zustandsdichte bei der gesetzten Tunnelspannung geben.

Anhand solcher Karten lassen sich beispielsweise Materialunterschiede sichtbar machen. Abbildung 5 zeigt eine Wolfram-Oberfläche, auf die ca. 1.3 Lagen Eisen durch physikalische Gasphasenabscheidung aufgebracht wurden. In der dI/dU -Karte erscheinen die Schichten der zweiten Lage dunkler als die der ersten, wohingegen der Unterschied in der Topografie nicht sofort ersichtlich ist. Dies fällt vor allem an den Stufenkanten auf, wo die Topografie keinen Kontrastunterschied zwischen der ersten und der zweiten Lage zeigt. Darüber hinaus lassen sich durch Messung der differentiellen Leitfähigkeit beispielsweise Unterschiede in der Magnetisierung von Atomen feststellen, wenn die Methode der spin-aufgelösten Rastertunnelmikroskopie [44], bei der ein magnetisches Material (z.B. Chrom) als Spitze dient, zum Einsatz kommt. Die Orientierung des Spins des abschließenden Atoms einer magnetischen Spitze führt zu einer Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Orientierung der magnetischen Momente der Oberflächenatome, welche in dI/dU -Karten sichtbar wird. Ebenso ist es möglich, verschiedene quantenmechanische Phänomene wie Ladungsdichtewellen (engl. charge density wave; kurz CDW) [45] oder Spindichtewellen [46] in Materialien zu detektieren. Oftmals setzt man schnelle Fouriertransformation (FFT) (engl. fast Fourier transformation) der gewonnenen Karten ein, um Ordnungsphänomene, die im Realraum nicht direkt sichtbar sind, im k -Raum zu identifizieren.

Aufgrund des geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses des Lock-in-Signals, im Ver-



gleich zum Tunnelstrom, ist es bei Karten der differentiellen Leitfähigkeit notwendig, an jedem Punkt des Rasters ausreichend Integrationszeit ($\gtrsim 10$ ms) zu gewährleisten, um das Signal zu verbessern. Deswegen sind die Rastergeschwindigkeiten bei dI/dU -Karten im Vergleich zur einfachen Topografie deutlich reduziert. Soll der laterale Verlauf der Zustandsdichte bei mehreren Energien untersucht werden, so besteht die Möglichkeit, dI/dU -Karten bei unterschiedlichen Tunnelspannungen aufzunehmen. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass sich bei gleichbleibenden Tunnelstrom durch Variation der Tunnelspannung auch der Spitze-Probe-Abstand ändert. Dies macht es schwierig, die erhaltenen Karten bei verschiedenen Energien zweifelsfrei miteinander zu vergleichen. Für solche Untersuchungen bietet die nachfolgend betrachtete Methode der Spektroskopiekarten eine bessere Alternative.

2.1.4 Spektroskopiekarten und Quasiteilcheninterferenz

Die bisher diskutierten Messmethoden erlauben entweder die Analyse der Energieabhängigkeit der Zustandsdichte an einem bestimmten Ort der Probe (STS) oder die der positionsabhängigen Verteilung der Zustandsdichte bei einer bestimmten Energie (dI/dU -Karten). Als Kombination beider Methoden erlaubt STM das Aufzeichnen von Spektroskopiekarten. Dafür wird an jeder Position des Rasters ein volles Spektrum aufgezeichnet. Das Resultat sind Datensätze, die Informationen über die Zustandsdichte an allen Stellen des Bildausschnittes und für jede aufgezeichnete Energie enthalten. Um eine hohe Energie-, Realraum- und – über Fouriertransformation der Daten – k -Raumauflösung zu erreichen, ist es notwendig, große Oberflächenausschnitte mit möglichst vielen Messpunkten in (x, y) wie auch Spannungswerten zu untersuchen. Darum ist dies die mit Abstand zeitaufwändigste Messmethode eines STM. Während

Topografien und Einzelspektren mit ausreichender Qualität in wenigen Minuten aufgezeichnet werden und dI/dU -Karten je nach Größe und Auflösung mehrere Stunden beanspruchen können, so benötigt man für eine Spektroskopiekarte mit entsprechender Qualität mehrere Tage bis sogar Wochen. Dies stellt außergewöhnliche Ansprüche an den experimentellen Aufbau, der für diese großen Zeiträume vollkommen stabile Messbedingungen garantieren muss. Wie die experimentellen Rahmenbedingungen für die Aufnahme von hoch-aufgelösten Spektroskopiekarten realisiert werden und welche Bedingungen für die Anfertigung dieser Arbeit zur Verfügung standen, wird in Kapitel 3 näher diskutiert. Abbildung 6 zeigt ein Beispiel eines solchen Datensatzes aus [47] anhand von LiFeAs.

Die energieabhängige lokale Detektion der Zustandsdichte erlaubt, unter anderem, die Aufzeichnung der Quasiteilcheninterferenz (QPI) (engl. quasi particle interference). Dabei führt das Streuen der Elektronenwellen an Defekten zur Ausbildung stehender Wellen und somit zu einer periodischen Modulation der Zustandsdichte. Diese Friedel-Oszillationen [48] lassen sich in Spektroskopiekarten sowie in dI/dU -Karten sichtbar machen (siehe Abbildung 6a)). Die Fouriertransformation einer dI/dU -Karte stellt die Verteilung aller Wellenvektoren q im reziproken Raum dar. Dabei sind die Streuungen mit Wellenvektoren, die Konturen hoher Zustandsdichte in der Fermi-Fläche miteinander verbinden, deutlich verstärkt. Anhand der Fouriertransformierten dI/dU -Aufnahmen bei unterschiedlichen Energien lassen sich also Rückschlüsse auf die Konturen der Fermi-Fläche eines Materials bei den entsprechenden Energien ziehen [49].

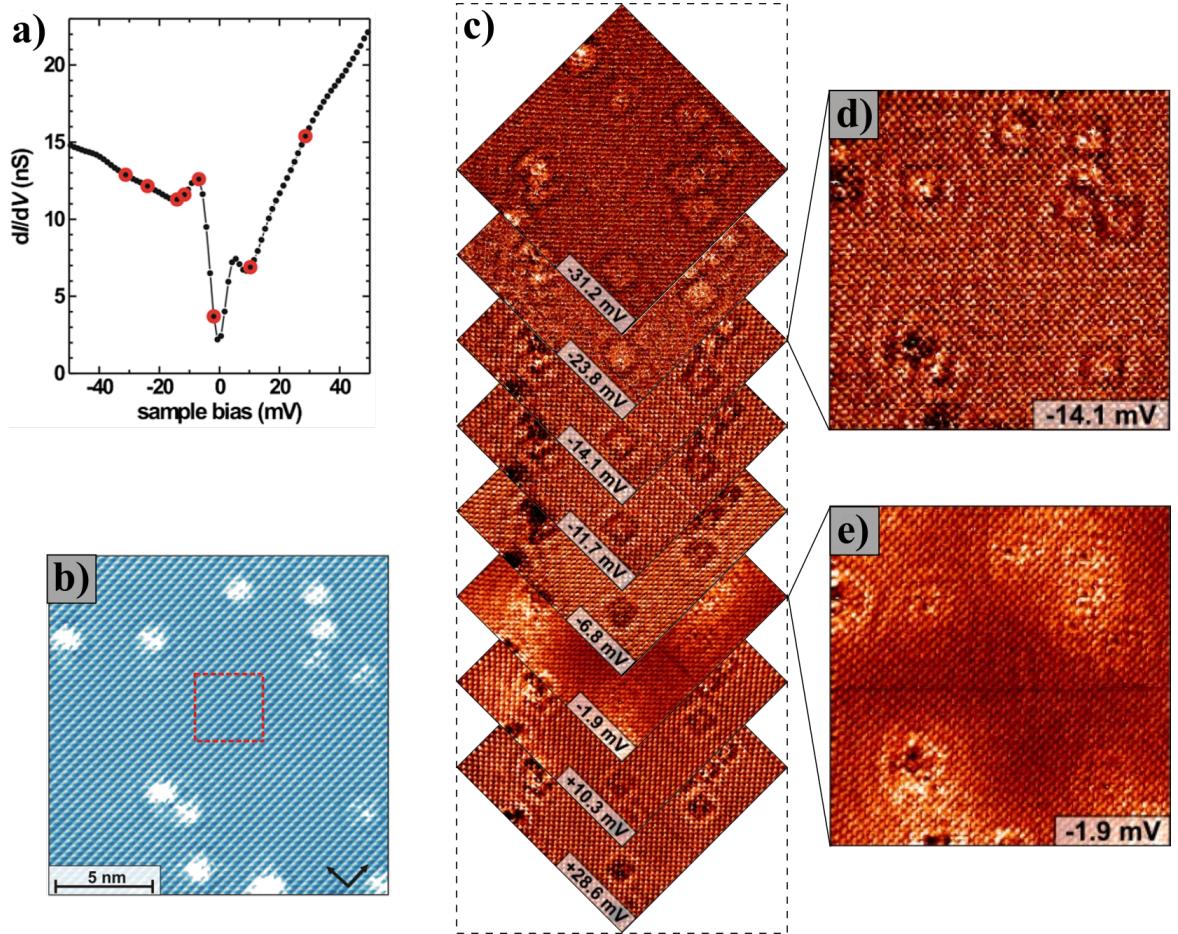


Abbildung 6: Beispiel einer Spektroskopiekarte aufgenommen auf LiFeAs ($T = 5.8$ K). Abbildung a) zeigt ein typisches STS-Spektrum für LiFeAs als Resultat des Mittelwertes mehrere Spektren, die in dem rot markierten Bereich in b) gemessen wurden. Solch ein Spektrum wurde für jeden Punkt in der in b) gezeigten Topografie ($I = 600$ pA, $U = -50$ mV) aufgenommen. An den in a) mit Rot markierten Punkten wurden die Werte für dI/dU extrahiert und als dI/dU -Karte in c) aufgetragen. Man erkennt, dass die, in den vergrößert dargestellten Energieschnitten aus d) und e) deutlich sichtbaren Friedel-Oszillationen, eine Energieabhängigkeit besitzen. Abbildungen entnommen aus [47]

2.2 Supraleitung

Der Begriff Supraleitung wurde 1908 von dem Entdecker dieses Effekts, *H. Kamerlingh Onnes*, geprägt. *Onnes* gelang zum ersten Mal die Verflüssigung von Helium [50], die ihm die Durchführung von Leitfähigkeitsexperimenten bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts ermöglichte. Bei temperaturabhängigen Widerstandsmessungen von Quecksilber [1] beobachtete er, dass ab einer Temperatur von 4.2 K ein abrupter Abfall des Widerstands auf einen Wert, der unterhalb der Auflösung der verwendeten Messapparatur lag (siehe Abbildung 7a)), stattfand. Seit ihrer Entdeckung ist die Supraleitung stetiger Gegenstand der physikalischen Grundlagenforschung. Übergeordnetes Ziel der Forschungsarbeiten ist dabei, neue supraleitende Materialien mit immer höheren Sprungtemperaturen zu finden. Bereits eine große Anzahl der Elemente im Periodensystem besitzt eine supraleitende Phase bei Normaldruck, eine weitere große Gruppe bei hohen Drücken. Im Allgemeinfall haben elementare Supraleiter jedoch nur sehr geringe Sprungtemperaturen. 1933 haben *Walther Meißner* und *Robert Ochsenfeld* [51] durch die Entdeckung des Meißner-Ochsenfeld-Effekts nachgewiesen, dass es sich bei einem Supraleiter nicht nur um einen perfekten Leiter, sondern auch um einen perfekten Diamagneten handelt (siehe Abbildung 7b)). Über die Jahre wurden verschiedene makroskopische Modelle zur Erklärung der Supraleitung erstellt, so zum Beispiel das phänomenologische Modell von *Fritz und Heinz London* [52] oder die Ginzburg-Landau-Theorie [53]. Die erste mikroskopische Erklärung der Supraleitung wurde 1957 durch *Bardeen, Cooper und Schrieffer* [2, 3] (BCS-Theorie) geliefert. Mit dieser auf einer durch Phononen vermittelten attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung beruhenden Theorie lässt sich jedoch nicht die Supraleitung in unkonventionellen Supraleitern erklären, deren Übergangstemperaturen deutlich oberhalb der durch die Standard-BCS-Theorie vorhersagten Grenze von ca. 40 K liegen können [54]. Zu dieser Klasse von supraleitenden Materialien gehören unter anderem die Kupratsupraleiter, die Eisen-basierten Supraleiter und Schwere-Fermionen-Supraleiter [55, 56]. Zum Beispiel liegt die kritische Temperatur von $Hg-Ba-Ca-Cu-O$, einem Vertreter der Kupratsupraleiter, bei $T_c = 133$ K [57]. Diese stellt die bisher höchste gefundene kritische Temperatur bei Normaldruck dar. Aufgrund dessen stellen solche unkonventionellen Supraleiter den vielversprechendsten Ansatz bei der Suche nach Supraleitung bei Raumtemperatur dar. Die genauen Mechanismen, die zum Übergang dieser Systeme in eine supraleitende Phase führen, sind bis heute jedoch nicht vollständig verstanden. Im Folgenden sollen die verschiedenen theoretischen Ansätze zur Erklärung der klassischen Supraleitung vorgestellt sowie mögliche Ansätze für die unkonventionelle Supraleitung kurz erläutert werden. Weiterführende Informationen zum den jeweiligen Sachverhalten können unter anderem den Referenzen [54–56, 58, 59] entnommen werden.

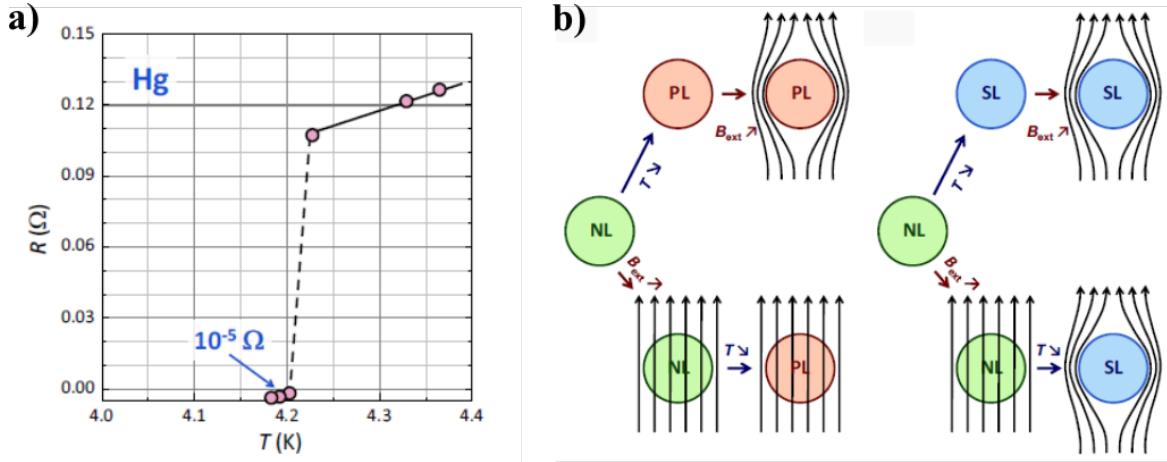


Abbildung 7: a) Messung des Supraleitenden Übergangs in Quecksilber durch Onnes [50]. b) Veranschaulichung des Meißner-Ochsenfeld-Effekts. Links: Normalleiter, der beim Abkühlen zum perfekten Leiter wird, verdrängt ein magnetisches Feld nur dann aus seinem Inneren, wenn das Feld erst nach dem Abkühlen eingeschaltet wird (Lenzsche Regel). Rechts: Ein Normalleiter, der durch Abkühlen in die supraleitende Phase übergeht, verdrängt ein magnetisches Feld auch dann, wenn das Feld bereits vor dem Abkühlen existiert (perfekter Diamagnet). Abbildungen entnommen aus [54].

2.2.1 Ginzburg-Landau-Theorie

Bereits *Fritz und Heinz London* erkannten 1948, dass es sich bei der Supraleitung um ein inhärentes quantenmechanischen Phänomen handelt [52], bei dem sich mikroskopische Quanteneigenschaften auf einer makroskopischen Längenskala manifestieren. *Witali Ginzburg und Lew Landau* (GL) nutzten diese Erkenntnis 1950 bei der Erstellung ihrer makroskopischen phänomenologischen Theorie zur Beschreibung der Supraleitung. Anders als die *London* Brüder führen *Ginzburg und Landau* zusätzlich eine ortsveränderliche Dichte der supraleitenden Ladungsträger $n_s(r)$ ein. Dies ermöglicht beispielsweise die Beschreibung des supraleitenden Zustands an Oberflächen und Grenzflächen. Dafür gingen sie davon aus, dass sich der supraleitende Zustand durch eine komplexe makroskopische bosonische Wellenfunktion $\psi(r)$ beschreiben lässt, wobei das Betragsquadrat der Wellenfunktion der lokalen Ladungsträgerdichte $|\psi(r)|^2 = n_s(r)$ entspricht. Ausgehend von einem thermodynamischen Übergang zweiter Ordnung von dem normalleitenden Zustand in den supraleitenden Zustand bei einer Temperatur T_c kann man die Freie Energie F mithilfe des komplexen Ordnungsparameters ψ wie folgt ausdrücken [58]:

$$F_s = F_n + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m_s} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q_s \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \dots \quad (10)$$

Hierbei sind α und β Entwicklungskoeffizienten und \vec{A} ist das Vektorpotential. Aus Gleichung (10) lassen sich mithilfe des Variationsverfahrens die beiden Ginzburg-Landau-

Differentialgleichungen herleiten.

$$\alpha\psi + \beta |\psi|^2 \psi + \frac{1}{2m_s} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q_s \vec{A} \right) \psi = 0 \quad (11)$$

$$\vec{J}_s = \frac{q_s \hbar}{2m_s i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q_s^2}{m_s} |\psi|^2 \vec{A} \quad (12)$$

In Gleichung (12) steht \vec{J}_s für die Suprastromdichte. Aus diesen Gleichungen lassen sich zwei unterschiedliche Längenskalen ableiten, zum einen die GL-Kohärenzlänge ξ_{GL} , die angibt, auf welcher Längenskala Änderungen von ψ erfolgen können sowie zum anderen die Eindringtiefe λ , welche ein Maß für die Änderung der magnetischen Flussdichte im Supraleiter darstellt. Die Eindringtiefe der GL-Theorie ist dabei identisch zu der der London-Theorie.

$$\xi_{GL} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_s |\alpha|}} \quad (13)$$

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_s}{\mu_0 n_s q_s^2}} \quad (14)$$

2.2.2 Supraleiter im Magnetfeld

Das Verhältnis der im vorherigen Abschnitt eingeführten charakteristischen Längenskalen wird auch als GL-Parameter $\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}}$ bezeichnet [58]. Ist $\xi_{GL} > \lambda_L$, so kann man zeigen, dass in diesem Fall die Ausbildung von Normalleiter-Supraleiter-Grenzflächen die Gesamtenergie des Systems erhöht [54]. Dies ist bei Typ-I-Supraleitern der Fall, welche auf ein externes Magnetfeld reagieren, indem sie dem perfekten Diamagnetismus von Supraleitern entsprechend vollständig aus ihrem Inneren verdrängen, bis ein kritisches Feld B_{cth} erreicht ist, bei welchem der supraleitende Zustand zusammenbricht. Wenn jedoch $\xi_{GL} < \lambda_L$ gilt, kann bereits bei externen Feldern $B_{ext} < B_{cth}$ die Grenzflächenenergie negativ und damit die Gesamtenergie durch Bildung von Grenzflächen gesenkt werden. Somit bilden sich Supraleiter-Normalleiter-Mischzustände aus. Solche Systeme bezeichnet man als Typ-II-Supraleiter. Der Ginzburg-Landau-Parameter stellt also ein Kriterium für die Unterscheidung zwischen Typ-I- und Typ-II-Supraleitern dar. Eine genauere Berechnung der Grenzflächenenergien ergibt folgende Grenze zwischen beiden Typen [58]:

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{Typ-I-Supraleiter} \quad (15)$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{Typ-II-Supraleiter} \quad (16)$$

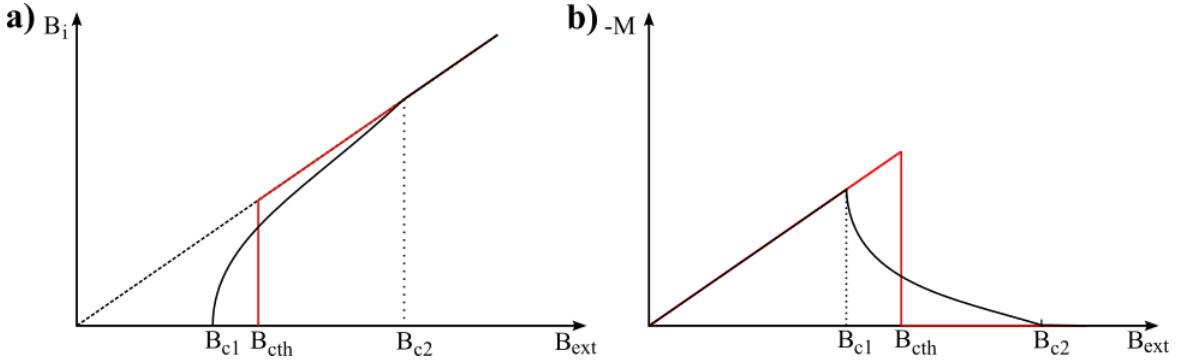


Abbildung 8: Verlauf der a) inneren magnetischen Flussdichte B_i sowie der b) Magnetisierung M für Typ-I- (rote Kurve) und Typ-II- (schwarze Kurve) Supraleiter in Abhängigkeit eines externen Feldes B_{ext} . Es wird ersichtlich, dass bei Typ-II Supraleitern ein partielles Eindringen des magnetischen Feldes in den Supraleiter möglich ist, wenn das externe Feld Werte im Bereich $B_{c1} \leq B_{ext} \leq B_{c2}$ annimmt [54]

Das Verhalten beider Typen von Supraleitern unter Einwirkung eines externen Magnetfeldes, das senkrecht zur Probenoberfläche wirkt, ist in Abbildung 8) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für Typ-I das Magnetfeld im Inneren des Supraleiters $B_i = 0$ bleibt, bis das externe Magnetfeld größer als das kritische Feld wird ($B_{ext} > B_{cth}$). Ab diesem Punkt gilt $B_i = B_{ext}$ und die Supraleitung ist vollständig zerstört. Dies stellt einen Phasenübergang erster Ordnung dar. Bei Typ-II-Supraleitern beobachtet man zunächst dasselbe Verhalten wie für Typ-I. Das Feld wird vollständig aus dem Supraleiter verdrängt. Der Bereich wird auch als Meißner-Phase bezeichnet. Ab einem kritischen Feld B_{c1} , unteres kritisches Feld genannt, beginnt die magnetische Flussdichte im Supraleiter zu steigen und nähert sich mit steigendem B_{ext} asymptotisch an diesen Wert an. Bei $B_{ext} \cong B_{c2}$ (oberes kritisches Feld) gilt wiederum $B_i \cong B_{ext}$ und die Supraleitung bricht zusammen. Hier handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Den Bereich zwischen B_{c1} und B_{c2} wird Shubnikov-Phase [60] genannt. Es ist zu erwähnen, dass die Werte für B_{c2} deutlich höher sein können als die für B_{cth} . Aufgrund dessen sind Typ-II-Supraleiter vor allem interessant, wenn es um Anwendungen von supraleitenden Materialien in der Umgebung von hohen Magnetfeldern geht. Als Lösung der GL-Differentialgleichungen ergibt sich ein Zusammenhang zwischen oberem kritischem Feld B_{c2} und GL-Kohärenzlänge ξ_{GL} , der wie folgt lautet:

$$B_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2} \quad (17)$$

wobei ϕ_0 für das Flussquant steht.

Wie bereits erwähnt, ist die Grenzflächenenergie zwischen normalleitenden und supraleitenden Bereichen bei Typ-II-Supraleitern mit $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ negativ. Das System strebt demzufolge eine Maximierung der Grenzfläche an. A. Abrikosov [60] erkannte, dass

das magnetische Feld den Supraleiter in Form von normalleitenden Flussschläuchen durchdringt. Dabei trägt jeder Flussschlauch genau ein Flussquant und wird durch supraleitende Ringströme abgeschirmt. Die einzelnen Flussschläuche haben eine abstoßende Wirkung aufeinander. Da Flussschläuche in vielen Fällen frei beweglich sind [60], ordnen sie sich folglich in einem Dreiecksgitter an, um den größtmöglichen Abstand zu gewährleisten. Solch ein Flussschlauchgitter wird auch als Abrikosov-Gitter bezeichnet (siehe Abbildung 9). Es kann aber auch vorkommen, dass Flussschläuche, beispielsweise durch Defekte, lokalisiert werden und sich nicht frei anordnen können. Dieser sogenannte Pinning-Effekt (engl. to pin, verankern) kann zu einer Verzerrung des Gitters führen oder die Ausbildung langreichweiterer Ordnung vollständig verhindern. Die Ursache für den Pinning-Effekt lässt sich durch eine einfache energetische Betrachtung des Systems verstehen. In Abschnitt 2.2.3 wird gezeigt, dass durch den Übergang in den supraleitenden Zustand die Gesamtenergie des Systems gesenkt wird. Das Entstehen von Flussschläuchen, welches die Bildung normalleitender Bereiche nach sich zieht, erhöht folglich die Energie des Systems. Die Streuung von Elektronen an Defekten führt allerdings ebenso zu einer Störung der Supraleitung in deren direkter Umgebung und somit zu einer Energieerhöhung [61]. Verlaufen die Flussschläuche durch den Bereich des Materials, in dem sich aufgrund der Defekte die Gesamtenergie des Systems bereits erhöht wird, können die Verluste minimiert werden [54, 58].

Flussschlauchgitter spielen eine wichtige Rolle in der technischen Anwendung von Hochtemperatur-Supraleitern. Aufgrund ihrer hohen kritischen Temperaturen und kritischen Felder eignen sie sich besonders zur Erzeugung hoher Magnetfelder in supraleitenden Elektromagneten, ohne dass große Wärmemengen aufgrund eines elektrischen Widerstands abgeleitet werden müssen. In einem vollkommen reinen, von einem elektrischen Strom durchflossenen Supraleiter, kommt es jedoch aufgrund von Lorentzkräften zur Bewegung der Flussschläuche durch das Material. Der Fluss der Flussschläuche und damit auch der sie umgebenden Abschirmströme erzeugt, der Lenzschen Regel folgend, ein elektrisches Feld, das dem Stromfluss durch den Supraleiter entgegenwirkt [58]. Dies hat zur Folge, dass hochreine Typ-II-Supraleiter in der Shubnikov-Phase einen elektrischen Widerstand und somit einen kritischen Strom von $I_c = 0$ aufweisen. Dieser Effekt ist jedoch zu umgehen, indem man die Beweglichkeit der Flussschläuche einschränkt. Befinden sich Defekte im Supraleiter, so kommt es zum Pinning der Flussschläuche an diesen Defekten, was eine Bewegung verhindert. Durch das Einbringen von Defekten lässt sich demzufolge der kritische Strom von Typ-II-Supraleitern kontrollieren, wodurch die technische Anwendbarkeit von Hochtemperatur-Supraleitern stark ausgeweitet wird.

In Abhängigkeit von der Stärke des Pinning-Effekts werden verschiedene Phasen

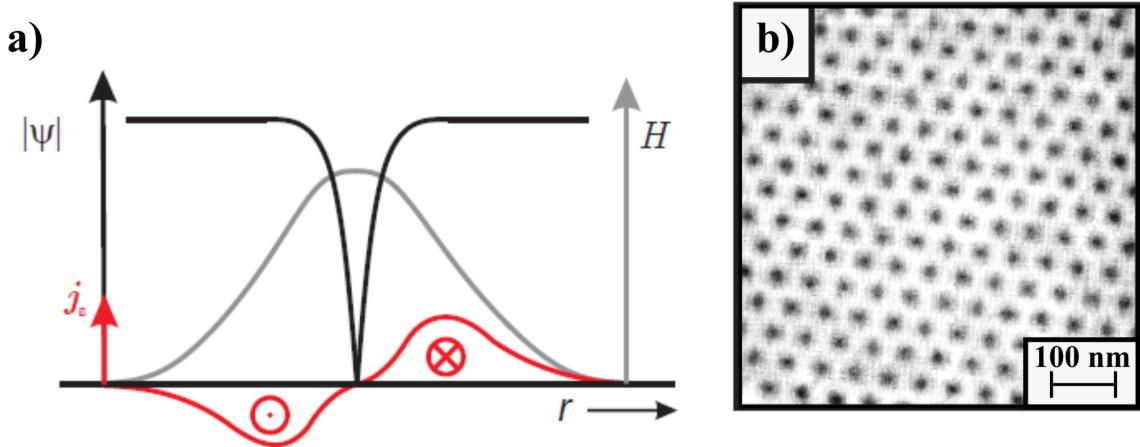


Abbildung 9: a) Verlauf des Betrags der supraleitenden Wellenfunktion $|\psi|$, des magnetischen Feldes H und der Abschirmstromdichte j_s in der Umgebung eines Flusschlauchs. Abbildung entnommen aus [42]. b) dI/dU -Karte des Abrikosov-Gitters von NbSe₂. Abbildung entnommen aus [64].

des Flusschlauchgitters in Hochtemperatursupraleitern unterschieden [58, 62, 63]. Die erste Gruppe stellen die bereits erwähnten, als saubere Supraleiter bezeichneten Materialien dar. In solchen Systemen treten keine bzw. sehr geringe Pinning-Kräfte auf und das typisches hexagonale Abrikosov-Gitter mit langreichweiterer Ordnung wird ausgebildet. Ein Beispiel für solch ein System ist NbSe₂ [64] (siehe Abbildung 9). Ist eine zufällige Verteilung von Defekten, die ein schwaches Pinning-Potential für das Flusschlauchgitter darstellen, vorhanden, geht das System in eine glasartige Phase über [63]. Diese auch als Bragg-Glas bezeichnete Phase ist charakterisiert durch das bedingte Aufrechterhalten der kurzreichweiten hexagonalen Ordnung, wodurch der Strukturfaktor $S(Q)$ weiterhin Bragg-Reflexe aufzeigen kann. Allerdings kommt es zum Verlust der langreichweiten Ordnung. Der Grad der Unordnung ist dabei sowohl von der Stärke des Potentials als auch von der des externen Magnetfelds und der Temperatur abhängig. Da die Flusschläuche jedoch nicht fest an einzelne Defekte gebunden werden, erhält das System eine definierte Abstandsbeziehung zwischen den Flusschläuchen aufrecht. Ist der Pinning-Effekt stark genug, um Flusschläuche an individuelle, meist linienartige Defekte zu binden, befindet sich das Flusschlauchgitter in einem vollständig ungeordnetem Zustand (Bose-Glass). Für eine ausführliche Zusammenfassung über das Verhalten von Flusschlauchsystemen sei auf den Übersichtsartikel von Blatter *et al.* [62] verwiesen.

Betrachtet man den Verlauf der wichtigsten Größen im Bereich eines einzelnen Flusschlauchs, wie er schematisch in Abbildung 9 dargestellt ist, wird ersichtlich, dass die magnetische Flussdichte von ihrem Maximum im Zentrum des Flusschlauchs radial nach außen hin abnimmt. Die Abnahme wird bestimmt durch λ_L . Für den supraleitenden Ordnungsparameter ψ hingegen gilt im Zentrum $\psi = 0$. Dieser Bereich

ist folglich als normalleitend anzunehmen. Die Änderung von ψ geschieht dabei mit der GL-Kohärenzlänge ξ_{GL} . Die Dimensionen eines Flussschlauchs sind dementsprechend durch die charakteristischen Längenskalen einen Supraleiters bestimmt. Es ist also möglich, anhand der Analyse eines Flussschlauchs Rückschlüsse auf die Kohärenzlänge und über Gleichung (17) auch auf das obere kritische Feld zu ziehen. Besonders die Bestimmung des oberen kritischen Feldes ist dabei von Bedeutung, da für manche Materialien (z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $B_{c2} = 160 \pm 25$ T [65]) diese so hoch sein können, dass sie nur schwer experimentell zu erreichen sind und folglich anderweitig bestimmt werden müssen. Im Folgenden soll eine Methode vorgestellt werden, die es ermöglicht, die GL-Kohärenzlänge ξ_{GL} sowie das obere kritische Feld B_{c2} mithilfe von rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen von einzelnen Flussschläuchen zu ermitteln. Die Ausführungen entsprechen denen von *Schlegel et al.* [42, 66].

Ein Flussschlauch stellt immer auch eine Störung des supraleitenden Zustands dar und führt zur Streuung von Quasiteilchen. Dies zieht die Bildung von gebundenen Zuständen und somit eine Änderung der Zustandsdichte im Bereich des Flussschlauchs nach sich [67, 68]. Für eine genauere Betrachtung der Formation gebundener Zustände in Supraleitern soll hier auf Abschnitt 2.2.5 verwiesen werden. Diese Änderung der Zustandsdichte lässt sich mittels dI/dU - oder Spektroskopiekarten sichtbar machen [33, 69]. Abbildung 9b) zeigt eine dI/dU -Karte des Abrikosov-Gitters in NbSe_2 [64]. In Abschnitt 2.1.2 wurde der Einfluss von erhöhter Temperatur auf die Tunnelspektroskopie diskutiert. Dabei wird deutlich, dass Temperaturen von $T > 0$ K eine Energieverbreiterung verursachen. Eine ausreichend hohe thermische Verbreiterung der spektroskopischen Strukturen macht es möglich, die gebundenen Zustände mit der Zustandsdichte normalleitender Elektronen zu nähern [70, 71]. Es ist also gerechtfertigt, anhand einer durch die GL-Theorie beschriebenen Normalleiter-Supraleiter-Grenzfläche eine Methode zur Bestimmung der Kohärenzlänge ξ_{GL} anhand des – mittels STM gemessenen – Verlaufs der Zustandsdichte im Bereich eines Flussschlauchs herzuleiten. Dies geschieht mit dem Ziel, anhand der GL-Theorie eine besser physikalisch begründete Methode zu finden als das herkömmlich verwendete phänomenologische Anpassen einer Exponentialfunktion, um diesen Parameter anhand von STM-Datensätzen zu ermitteln [34, 72, 73].

Ausgangspunkt sind die supraleitende Wellenfunktion ψ_{SC} sowie die normalleitende Wellenfunktion ψ_N . Wie bereits erwähnt und in Abbildung 9a) dargestellt, nimmt die Amplitude von ψ_{SC} im Inneren des Flussschlauchs ab und erreicht $\psi_{SC} = 0$ in dessen Zentrum. Im Umkehrschluss steigt die Anzahl an normalleitenden Elektronen zum Zentrum des Flussschlauchs hin an und erreicht dort ihr Maximum. Die normalleitenden und supraleitenden Wellenfunktionen dringen also jeweils in die angrenzenden Bereiche ein und klingen dort exponentiell ab. Dieses Verhalten wird auch

als Proximity-Effekt (engl.: Nähe) bezeichnet.

Es gilt nun, die GL-Differentialgleichungen für solch ein System zu lösen. Durch die zylindrische Form des Flussschlauchs bietet es sich an, hier in Zylinderkoordinaten zu arbeiten. Dementsprechend wird eine Wellenfunktion der Form

$$\psi_{SC}(r) = \psi_{\text{inf}} f(r) e^{i\theta} \quad (18)$$

als Ansatz gewählt. Dabei ist $e^{i\theta}$ die Phase, $f(r)$ eine von dem Abstand vom Flussschlauchzentrum r abhängige radiale Funktion und ψ_{inf} die ungestörte supraleitende Wellenfunktion. Die Dichte der supraleitenden Elektronen wird durch $|\psi_{SC}(r)|^2$ angegeben. Mit Einsetzen von Gleichung (18) in die erste GL-Differentialgleichung (11) erhält man [58]:

$$f - f^3 - \xi^2 \left[\left(\frac{1}{r} - \frac{2\pi A}{\Phi_0} \right)^2 f - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) \right] = 0 \quad (19)$$

Nach *Tinkham* [58] lässt sich diese Differentialgleichung näherungsweise durch

$$f(r) \approx \tanh \left(\frac{r}{\xi_{GL}} \right) \quad (20)$$

lösen. Daraus ergibt sich für den Verlauf der Dichte der supraleitenden Elektronen in einem Flussschlauch:

$$|\psi_{SC}|^2 = |\psi_{\text{inf}}|^2 [f(r)]^2 = |\psi_{\text{inf}}|^2 \tanh^2 \left(\frac{r}{\xi_{GL}} \right) \quad (21)$$

Da im Flussschlauch aber eine Überlagerung von normalleitenden und supraleitenden Wellenfunktionen vorliegt, müssen beide Zustände in die Betrachtung der Zustandsdichte miteinbezogen werden. Dazu bietet es sich an, das bereits aus Abschnitt 2.1.2 bekannte Tersoff-Harmann-Modell [39] zu nutzen und dieses um einen supraleitenden Term zu erweitern. Für die Zustandsdichte ergibt sich dann (für $T = 0$ K):

$$\rho_{\text{ges}}(E, \vec{r}) = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}^N(\vec{r})|^2 \delta(E_{\nu} - E) + \sum_{\mu} |\psi_{\mu}^{SC}(\vec{r})|^2 \delta(E_{\mu}^{SC} - E) \quad (22)$$

Ein Resultat der BCS-Theorie, welche im nachfolgendem Abschnitt vorgestellt wird, ist es, dass für Supraleiter keine Zustände innerhalb der Energielücke existieren. Dies spiegelt sich in dem Ausdruck für die Anregungsenergien der supraleitenden Quasiteilchen $E_{\mu}^{SC} = \sqrt{E^2 + \Delta^2}$ wider. Aufgrund dessen soll im Folgenden nur die Zustandsdichte am Fermi-Niveau mit $E = E_F = 0$ meV betrachtet werden. Gleichung (22) vereinfacht sich damit zu:

$$\rho_{ges}(E_F, \vec{r}) = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}^N(\vec{r})|^2 \delta(E_{\nu}) + \sum_{\mu} |\psi_{\mu}^{sc}(\vec{r})|^2 \delta(E_{\mu}^{SC}) \quad (23)$$

Da $E_{\mu}^{SC} = \sqrt{E^2 + \Delta^2} > 0$ gilt ist der zweite Term der Gleichung (23) für alle $\mu \neq 0$. Daraus ergibt sich:

$$\rho_{ges}(E_F, \vec{r}) = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}^N(\vec{r})|^2 \delta(E_{\nu}) \propto |\psi_{\nu}^N(E_F, \vec{r})|^2 \quad (24)$$

Das bedeutet, dass nur die normalleitenden Elektronen zur Zustandsdichte am Fermi-Niveau beitragen. Wie die Diskussion der BCS-Theorie in Abschnitt 2.2.3 zeigt, geht beim Übergang des Systems vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand ein Teil der Leitungselektronen in einen paar-gebundenen Zustand über. Diese Elektronenpaare werden als Cooper-Paare bezeichnet [2]. Folglich wird dabei die Anzahl an normalleitenden Elektronen reduziert. Es ist also möglich, anhand der Gesamtteilchendichte eine Aussage über die supraleitende Wellenfunktion zu treffen. Die Gesamtteilchendichte im supraleitenden Zustand wird wie folgt definiert:

$$|\psi_{ges}(\vec{r})|^2 = |\psi_N(\vec{r})|^2 + |\psi_{SC}(\vec{r})|^2 \quad (25)$$

Mit Gleichung (24) erhält man:

$$\rho_{ges}(E_F, \vec{r}) \propto |\psi_{\nu}^N(E_F, \vec{r})|^2 = |\psi_{ges}(\vec{r})|^2 - |\psi_{SC}(\vec{r})|^2 \quad (26)$$

Unter Verwendung von Gleichung (21) ergibt sich ein Ausdruck für den radialen Verlauf der Zustandsdichte am Fermi-Level, welcher proportional zur differentielle Leitfähigkeit bei einer angelegten Tunnelspannung von 0 V (ZBC) (engl. zero bias conductance) in STS-Messungen ist:

$$\frac{dI(r, U)}{dU} \bigg|_{U=0V} \propto \rho_{ges}(E_F, \vec{r}) \propto |\psi_{ges}(\vec{r})|^2 - |\psi_{inf}|^2 \tanh^2 \left(\frac{r}{\xi_{GL}} \right) \quad (27)$$

Werden also in einem STS-Experiment die ZBC-Werte in Abhängigkeit von der Entfernung vom Zentrum einen Flussschlauches gemessen, so können die gewonnenen Daten durch eine Funktion der Form

$$\frac{dI(r, U)}{dU} \bigg|_{U=0V} \propto A - B \tanh^2 \left(\frac{r}{\xi_{GL}} \right) \quad (28)$$

genähert werden. Als Ergebnis der Anpassung erhält man einen Wert für die GL-Kohärenzlänge ξ_{GL} .

2.2.3 BCS-Theorie

Ginzburg und Landau führten 1950 eine makroskopische Wellenfunktion ψ ein, die den Zustand der Elektronen im Supraleiter beschreibt. Es blieb allerdings ungeklärt, wie es zu einer Ausbildung einer solchen makroskopischen Wellenfunktion kommen kann. *John Bardeen, Leon N. Cooper und John R. Schrieffer* (BCS) erkannten, dass dafür eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Metalls existieren muss. Experimentelle Untersuchungen an Supraleitern zeigten eine Abhängigkeit zwischen kritischer Temperatur und der Masse der Gitteratome [74, 75]. Dieses als Isotopen-Effekt bezeichnete Phänomen legt nahe, dass Gitterschwingungen Einfluss auf die Supraleitung haben könnten. *Bardeen, Cooper und Schrieffer* postulierten deshalb, dass diese Wechselwirkung über Phononen vermittelt wird und zur Bildung von Elektronenpaaren führt, die als Cooper-Paare bezeichnet werden. Unterhalb der kritischen Temperatur T_c bilden die Cooper-Paare einen bosonischen, kohärenten Einteilchenzustand mit einer makroskopischen Wellenfunktion. Die Existenz von Cooper-Paaren konnte 1961 mit der Beobachtung der Flussquantisierung durch *Doll und Nähauer* [76] experimentell bestätigt werden. Eine ausführliche Beschreibung der BCS-Theorie findet man beispielsweise in [54]. Hier werden im Folgenden einige wesentliche und für die im Verlauf der Arbeit vorgestellten Ergebnisse relevante Erkenntnisse vorgestellt.

Damit aus der Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine Paarbildung resultiert, muss es zu einer Energieabsenkung des Elektronensystems kommen. Man geht von einem freien Elektronengas bei $T = 0$ K aus, dem zwei zusätzliche Elektronen hinzugefügt werden. Es lässt sich zeigen, dass die attraktive Wechselwirkung zwischen diesen beiden Elektronen mit den Wellenvektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 , vermittelt durch ein virtuelles Phonon mit Wellenvektor \vec{q} , dann maximal ist, wenn $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2 = \vec{k}$ gilt. Elektronen mit $(\vec{k}, -\vec{k})$ nennen wir Cooper-Paare. Um Aufschluss über die Eigenenergien der Cooper-Paare zu erhalten, setzt man für die Paarwellenfunktion

$$\psi(r_1, r_2) = \sum_{\vec{k}=\vec{k}_F}^{\vec{k}_F+\Delta\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (29)$$

ein, wobei $\Delta\vec{k} = m\omega_D/\hbar\vec{k}_F$ die Breite einer, durch die maximale Energie der Phononen $\hbar\omega_D$ (Debye-Frequenz ω_D) gegebenen Kugelschale im k -Raum mit Radius \vec{k}_F beschreibt, in welcher die Elektron-Elektron-Wechselwirkung stattfinden kann. Durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung erhält man:

$$\left(E - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{m} \right) a_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}'=\vec{k}_F}^{\vec{k}_F+\Delta\vec{k}} a_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (30)$$

$V_{\vec{k},\vec{k}'}$ beschreibt dabei das Wechselwirkungspotential der Elektronen, welches sowohl das abstoßende Coulombpotential als auch die durch virtuelle Phononen vermittelte attraktive Wechselwirkung enthält. Unter der Annahme, dass die Wechselwirkung vollkommen isotrop ist, also $V_{\vec{k},\vec{k}'} = -V_0$ für $\vec{k}_F < \vec{k}$ und $\vec{k}' < \vec{k}_F + \Delta\vec{k}$ gilt, lässt sich Gleichung (30) weiter vereinfachen. Durch Einführen der Paarzustandsdichte $\tilde{\rho}(E) \cong \rho(E)/2 \cong \rho(E_F)/2$ und Ersetzen der Summation durch Integration ergibt sich für schwache Wechselwirkungen ($\rho(E_F)V_0 \ll 1$):

$$E \cong 2E_F - 2\hbar\omega_D e^{-4/\rho(E_F)V_0} \quad (31)$$

Man erkennt, dass die Energie der wechselwirkenden Elektronen kleiner ist als $2E_F$. Das bedeutet, dass ein gebundener Zweielektronenzustand entsteht. Bisher wurden nur zwei separate Elektronen betrachtet. In Wirklichkeit treten aber alle Elektronen in einem bestimmten Energiebereich um E_F in Wechselwirkung. Daraus folgt ein Übergang des Elektronensystems in einen neuen Grundzustand, den BCS-Grundzustand. Da es sich um einen Vielteilchenzustand handelt, ist die theoretische Beschreibung äußerst schwierig und langwierig. Deswegen werden hier nur die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst. In der Herleitung verwendet man die Schreibweise der zweiten Quantisierung, was bedeutet, dass man den Streuprozess der Elektronen durch Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren beschreibt. Für den Hamilton-Operator des Systems ergibt sich:

$$H_{BCS} = \sum_{\vec{k},\sigma} \xi_{\vec{k}} n_{\vec{k},\sigma} + \sum_{\vec{k},\vec{k}'} V_{\vec{k},\vec{k}'} c_{\vec{k},\uparrow}^* c_{-\vec{k},\downarrow}^* c_{\vec{k}',\downarrow} c_{\vec{k}',\uparrow} \quad (32)$$

Dabei ist $n_{\vec{k},\sigma}$ der Teilchenzahloperator, $\xi_{\vec{k}}$ die kinetische Einteilchenenergie ($\xi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}} - \mu = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \mu$) und $V_{\vec{k},\vec{k}'}$ das bereits bekannte attraktive Wechselwirkungspotential, das weiterhin als Isotrop angenommen werden kann. μ bezeichnet hierbei das chemische Potential. Als Ansatz für die Vielteilchenwellenfunktion wählten *Bardeen, Cooper und Schrieffer*:

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_{\vec{k}} (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^* c_{-\vec{k},\downarrow}^*) |0\rangle \quad (33)$$

Hier steht $|0\rangle$ für den Vakuumgrundzustand ohne Teilchen und $u_{\vec{k}}$, $v_{\vec{k}}$ sind komplexe Wahrscheinlichkeitsamplituden. Ihre Betragsquadrate werden als Kohärenzfaktoren bezeichnet. Sie geben die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass ein Zustand mit dem Wellenvektor \vec{k} besetzt bzw. unbesetzt ist ($|u_{\vec{k}}|^2 + |v_{\vec{k}}|^2 = 1$). Durch Minimierung mittels Variationsrechnung von $\langle H \rangle = \langle \psi_{BCS} | H | \psi_{BCS} \rangle$ lässt sich zeigen, dass:

$$|v_{\vec{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right] \quad (34)$$

$$|u_{\vec{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right] \quad (35)$$

mit $E_{\vec{k}} = \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2}$ und dem Paarpotential $\Delta_{\vec{k}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} u_{\vec{k}'} v_{\vec{k}'}$, ist. Ω gibt herbei das gesamte Probenvolumen an. Durch Einsetzen der Gleichungen (34) und (35) in den Hamilton-Operator aus Gleichung (32) wird deutlich, dass die Größe $|\Delta_{\vec{k}}|$ eine einfache physikalische Bedeutung hat. Sie beschreibt die Energiefülle im Anregungsspektrum der Quasiteilchen (für $\xi_{\vec{k}} = 0$) und wird als supraleitende Energiefülle bezeichnet.

$$\Delta_{\vec{k}} = - \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \Delta_{\vec{k}'} \frac{\tanh(E_{\vec{k}'} / 2k_B T)}{2E_{\vec{k}'}} \quad (36)$$

Die Größe $\Delta_{\vec{k}}$ wird häufig auch Ordnungsparameter genannt. Vereinfachend kann angenommen werden, dass das Wechselwirkungspotential und die Energiefülle isotrop sind und somit $\Delta_{\vec{k}} = \Delta$ und $V_{\vec{k}, \vec{k}'} = -V_0$ gilt. Für $T \rightarrow 0$ K, unter Verwendung der Paarzustandsdichte $\tilde{D}(E) \cong D(E_F)/2$ und der Annahme der schwachen Kopplung ($\rho(E_F)V_0 \ll 1$), kann für die supraleitende Energiefülle folgender Ausdruck hergeleitet werden:

$$\Delta(0) = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh \frac{2}{V_0\rho(E_F)}} \cong 2\hbar\omega_D e^{-2/V_0\rho(E_F)} \quad (37)$$

Gleichung (37) besitzt große Ähnlichkeit mit Gleichung (31), die die Energieabsenkung zweier Elektronen aufgrund der Paarbildung angibt. Ebenso lässt sich ein Ausdruck für die kritische Temperatur des Supraleiters angeben als:

$$k_B T_c = 1.13 \hbar\omega_D e^{-2/\rho(E_F)V_0} \quad (38)$$

Man erkennt, dass sowohl die Breite der supraleitenden Energiefülle als auch die kritische Temperatur eines BCS-Supraleiters durch die Debye-Frequenz ω_D bestimmt werden. Da ω_D von der Atommasse abhängt, ist dies eine Erklärung für den in Supraleitern beobachteten Isotopeneffekt.

Entfernt man ein Elektron mit $\vec{k} \uparrow$ aus einem Cooper-Paar $(\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow)$, bleibt ein Elektron mit $-\vec{k} \downarrow$ und der Energie $E_{\vec{k}} = \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2}$ übrig. Zum Aufbrechen eines Cooper-Paars bedarf es also einer Energie von $2E_{\vec{k}}$. Da $\xi_{\vec{k}}$ beliebig sein kann, ist die minimale Anregungsenergie also $2\Delta_{\vec{k}}$.

Die Zustandsdichte eines Supraleiters lässt sich aus der Tatsache herleiten, dass beim Übergang vom Normalleiter zum Supraleiter keine Zustände verloren gehen [54]. Unter

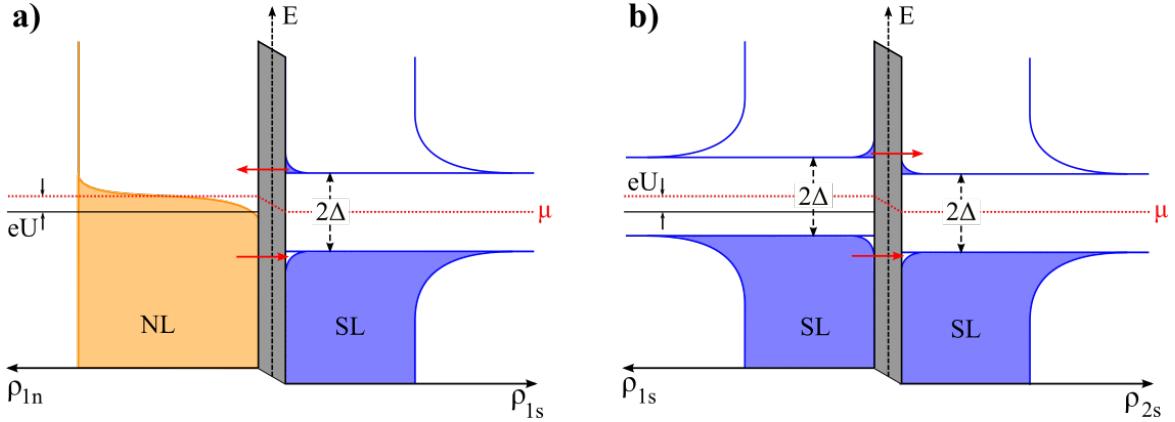


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Tunnelprozesses zwischen a) einem Normalleiter und einem Supraleiter und b) zwischen zwei Supraleitern bei angelegter Spannung U . Aufgetragen ist die Zustandsdichte ρ (horizontal) über die Energie E (vertikal). Δ bezeichnet die supraleitende Energielücke. Die roten Pfeile markieren die möglichen Tunnelprozesse der Elektronen von besetzten zu unbesetzten Zuständen [54].

der Annahme, dass $\rho_n(\xi_{\vec{k}}) \cong \rho_n(E_F)$ ist, kann man für $T = 0$ K die Quasiteilchenzustandsdichte angeben als:

$$\rho_s(E_{\vec{k}}) = \rho_n(\xi_{\vec{k}}) \frac{d\xi_{\vec{k}}}{dE_{\vec{k}}} = \begin{cases} \rho_n(E_F) \frac{E_{\vec{k}}}{\sqrt{E_{\vec{k}}^2 - \Delta^2}} & E_{\vec{k}} > \Delta \\ 0 & E_{\vec{k}} < \Delta \end{cases} \quad (39)$$

Der schematische Verlauf der Quasiteilchenzustandsdichte ist in Abbildung 10 dargestellt. Diese Abbildung dient gleichzeitig zur Veranschaulichung des Tunnelprozesses zwischen einem Normalleiter und einem Supraleiter sowie zwischen zwei Supraleitern. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit nicht von den Kohärenzfaktoren $u_{\vec{k}}$ und $v_{\vec{k}}$ abhängt, kann das Tunneln zwischen Supraleitern durch ein einfaches Halbleitermodell beschrieben werden. Der elastische Nettotunnelstrom zwischen zwei Metallen wird durch Gleichung (1) gegeben. Für einen Normalleiter/Supraleiter-Tunnelkontakt kann gezeigt werden, dass für $T \rightarrow 0$ K die Zustandsdichte des Supraleiters direkt aus der Messung des Tunnelleitwerts G bestimmt werden kann.

$$G_{ns}(U) = G_{nn} \frac{\rho_{s2}(eU)}{\rho_{n2}(E_F)} \quad (40)$$

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde immer von einer Temperatur $T \approx 0$ K ausgegangen. Im Experiment sind Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts jedoch nur sehr schwer zu bewerkstelligen, sodass oftmals bei Temperaturen von einigen K gemessen werden muss. Bei Temperaturen, die im Bereich $0 < T < T_c$ liegen, kommt es zur thermischen Anregung von Quasiteilchen. Angeregte Quasiteilchen besitzen nicht länger einen bosonischen Charakter, sondern verhalten sich wie Fermionen, das heißt sie

gehorchen der Fermi-Dirac-Verteilung. Die thermisch angeregten Quasiteilchen verringern damit die Anzahl der Cooper-Paare. Dies führt zu einer Temperaturabhängigkeit der Zustandslücke, die sich für $T \rightarrow T_c$ schließt. Für Temperaturen oberhalb von 0 K muss die Temperaturabhängigkeit durch numerische Lösung des Integrals

$$1 = \frac{\rho(E_F)}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(E_{\vec{k}}/2k_B T)}{2E_{\vec{k}}} d\xi_{\vec{k}} \quad (41)$$

bestimmt werden [77]. Tunnelexperimente mithilfe eines Rastertunnelmikroskops bei verschiedenen Temperaturen, wie in Abbildung 4b) zu sehen, machen die Temperaturabhängigkeit der Zustandslücke deutlich.

2.2.4 Unkonventionelle Supraleitung

Bardeen, Cooper und Schrieffer gingen bei der Aufstellung ihrer Theorie davon aus, dass virtuelle Phononen die attraktive Wechselwirkung in Supraleitern vermitteln. Dementsprechend konnten das resultierende Wechselwirkungspotential $V_{\vec{k},\vec{k}'}$ und folglich auch der Ordnungsparameter Δ_k als isotrop angenommen werden. Es besteht also keine Abhängigkeit von der Richtung von \vec{k} . Es hat sich aber gezeigt, dass diese Annahmen nur auf eine kleine Gruppe von supraleitenden Materialien zuzutreffen scheinen. Dieser Gruppe gehören vor allem die elementaren Supraleiter wie Blei oder Niob an. Solche Systeme lassen sich mit hoher Genauigkeit durch die BCS-Theorie beschreiben und werden allgemein als konventionelle Supraleiter bezeichnet. Die Suche nach Supraleitern mit immer höherer kritischer Temperatur, welche enorme Vorteile in der technischen Anwendung versprechen, zeigte, dass ein Großteil der supraleitenden Materialien nicht durch die klassische BCS-Theorie beschrieben werden kann. Nennenswerte Materialgruppen stellen hier die Kuprat-, die Schwere-Fermionen- und die Eisen-basierten-Supraleiter dar. Es wurde schnell klar, dass in diesen als unkonventionelle Supraleiter bezeichneten Systemen Phononen nicht die alleinige Antwort auf die Frage nach der Ursache für die Kopplung zwischen Elektronen sind. Seit der Entdeckung von unkonventioneller Supraleitung sind verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden, um die Supraleitung in diesen Systemen zu erklären [59]. Dennoch konnte bis jetzt keine einheitliche mikroskopische Theorie aufgestellt werden. Die Lösung dieses Problems stellt ein Kernthema der modernen Festkörperphysik dar. Wie die Erkenntnisse der BCS-Theorie auf den unkonventionellen Fall auszudehnen sind und welche Eigenschaften unkonventionelle supraleitende Zustände besitzen, soll in diesem Abschnitt erläutert werden. Die Ausführungen entsprechen dabei denen von *Gross und Marx* [54]. Außerdem werden zwei repräsentative Materialgruppen, die Kuprat- und die Eisen-basierten Supraleiter, vorgestellt. Für eine detaillierte Darlegung der einzelnen Materialklassen sowie deren Eigenschaften und Vertreter sei auf

die Artikel von *Stewart* [55] und *Norman* [56] verwiesen. Eingehende Erläuterungen zur Theorie unkonventioneller Supraleiter lassen sich aus dem Übersichtsartikel von *Sigrist und Ueda* [59] entnehmen.

Da für die Beschreibung des Ordnungsparameters in unkonventionellen Supraleitern nicht mehr von einem isotropen Wechselwirkungspotential ausgegangen werden kann, sondern die Möglichkeit einer \vec{k} -Abhängigkeit besteht, ist es notwendig, die erlaubten Symmetrien der Paarwellenfunktion der Elektronen zu betrachten. Für Fermionen besitzt die Gesamtwellenfunktion neben dem Ortsanteil $\psi(r_1, r_2)$ auch einen Spinanteil $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$. Das Pauli-Prinzip bedingt, dass die Gesamtwellenfunktion von Fermionen antisymmetrisch sein muss. Ein symmetrischer Ortsanteil bedingt also einen antisymmetrischen Spinanteil und umgekehrt. Mit dem Gesamtspin S , der die Werte $S = 0$ für antisymmetrische Singulett-Paarung oder $S = 1$ für symmetrische Triplet-Paarung annehmen kann, sowie der Drehimpulsquantenzahl L , die den orbitalen Charakter des Ortsanteils widerspiegelt, ergibt sich folglich:

$$\text{Singulett-Paarung: } S = 0 \quad L = 0, 2, 4, \dots \quad (42)$$

$$\text{Triplet-Paarung: } S = 1 \quad L = 1, 3, 5, \dots \quad (43)$$

In Analogie zum Wasserstoffatom werden die zugehörigen Paarungen als s -, d -, ... wellenartig bzw. p -, f -, ... wellenartig bezeichnet. Abbildung 11 zeigt die verschiedenen Symmetrien des Ortsanteils für s -, p - und d -Wellensymmetrie. Das für den konventionellen Fall angenommene isotrope, also symmetrische, Wechselwirkungspotential $V_{\vec{k}, \vec{k}'} = -V_0$ zieht einen ebenso symmetrischen Ortsanteil nach sich. Dementsprechend muss ein antisymmetrischer Spinanteil und somit eine Singulett-Paarung vorliegen. Der Ordnungsparameter eines konventionellen Supraleiters mit $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$ Cooper-Paaren ist demnach, im einfachsten Fall, ein s -wellenartiger Zustand mit $S = 0$ und $L = 0$. Dies bestätigt, dass die im vorangegangenen Abschnitt gemachte Annahme eines isotropen Ordnungsparameters $\Delta_k = \Delta$ gerechtfertigt war. Hieraus ergibt sich auch eine weitere Definition unkonventioneller Supraleiter. Alle Systeme, die eine Drehimpulsquantenzahl $L > 0$ aufweisen, sind folglich als unkonventionell zu bezeichnen [78].

Die aus der Vielteilchenbetrachtung des BCS-Grundzustands resultierende Beziehung für die Energielücke Δ_k (36) ist nicht nur auf die durch Phononen unterstützte konventionelle Supraleitung beschränkt, sondern lässt sich auch darüber hinaus anwenden. Andere Paarungsmechanismen können über die Wahl von $V_{\vec{k}, \vec{k}'}$ betrachtet werden. Da (36) eine nichtlineare Gleichung darstellt, ist deren Lösung äußerst aufwendig und

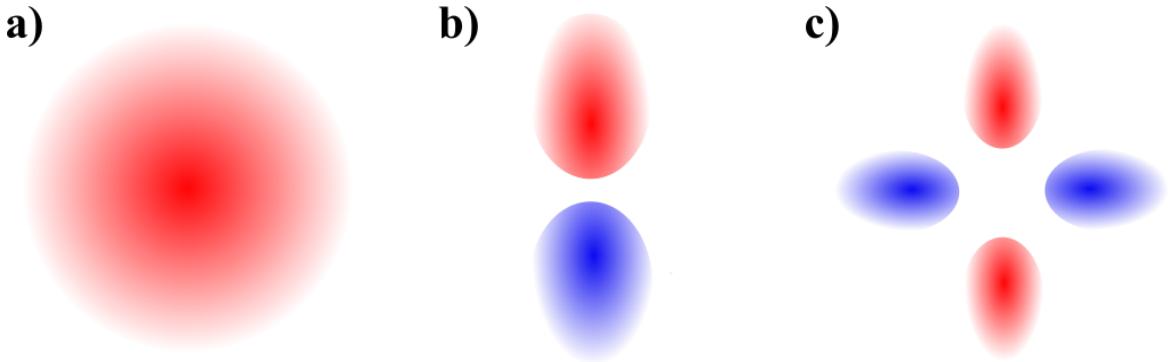


Abbildung 11: Veranschaulichung des Ortsanteils (Orbitalteils) für unterschiedliche Paarwellensymmetrien: (a) s -Wellensymmetrie ($L = 0$), (b) p -Wellensymmetrie ($L = 1$) und (c) d -Wellensymmetrie ($L = 2$). Verschiedene Farben weisen auf eine Änderung des Vorzeichens bzw. eine Phasenänderung um π hin [54].

wird hier nicht weiter besprochen. Genauere Informationen können Ref. 59 entnommen werden. Vereinfachend ist aber davon auszugehen, dass der Ordnungsparameter die Symmetrie des zugrunde liegenden Wechselwirkungspotentials widerspiegeln muss. Demnach ist es angebracht, nach solchen Lösungen zu suchen, die der Gruppentheorie zufolge mit der Symmetrie von $V_{\vec{k},\vec{k}'}$ kompatibel sind. Wie der Ordnungsparameter in unkonventionellen Supraleitern aussehen kann und welche Mechanismen als Vermittler der attraktiven Wechselwirkung infrage kommen, soll nun anhand von zwei Beispielen kurz vorgestellt werden.

Kuprate

Supraleitung in Kupraten wurde erstmals 1986 durch *Bednorz und Müller* in der Verbindung LaBaCuO entdeckt [4]. Mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 30$ K stellte dies die erste Erhöhung der maximal bekannten Sprungtemperatur, seitdem 1973 Supraleitung mit $T_c = 23.3$ K in Nb_3Ge gefunden wurde [79], dar. Kurz darauf fanden *Chu et al.* [80] eine Sprungtemperatur von $T_c = 93$ K in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und überschritten damit bereits die Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff. Nach aktuellem Stand ist HgBaCaCuO das System mit der höchsten Sprungtemperatur von $T_c = 133$ K unter Atmosphärendruck [57]. All diese Materialien haben gemeinsam, dass CuO -Ebenen die Grundbausteine der Kristallstruktur bilden. Daher stammt auch der Name Kuprate. Die Anordnung der Atome in den CuO -Ebenen weist dabei für gewöhnlich eine große Ähnlichkeit mit der der bekannten Perowskit-Strukturen auf (siehe Abbildung 12b)) [81]. Zwischen den CuO -Lagen befinden sich Lagen anderer Elemente, welche als Ladungsreservoir dienen. Dotierung des Materials führt dabei zur Injektion von Ladungsträgern (Löcher oder Elektronen) in die CuO -Ebenen [54].

Das Phasendiagramm der Kuprate ist schematisch in Abbildung 12a) dargestellt. Im undotiertem Zustand handelt es sich bei diesen Materialien um antiferromagnetisch

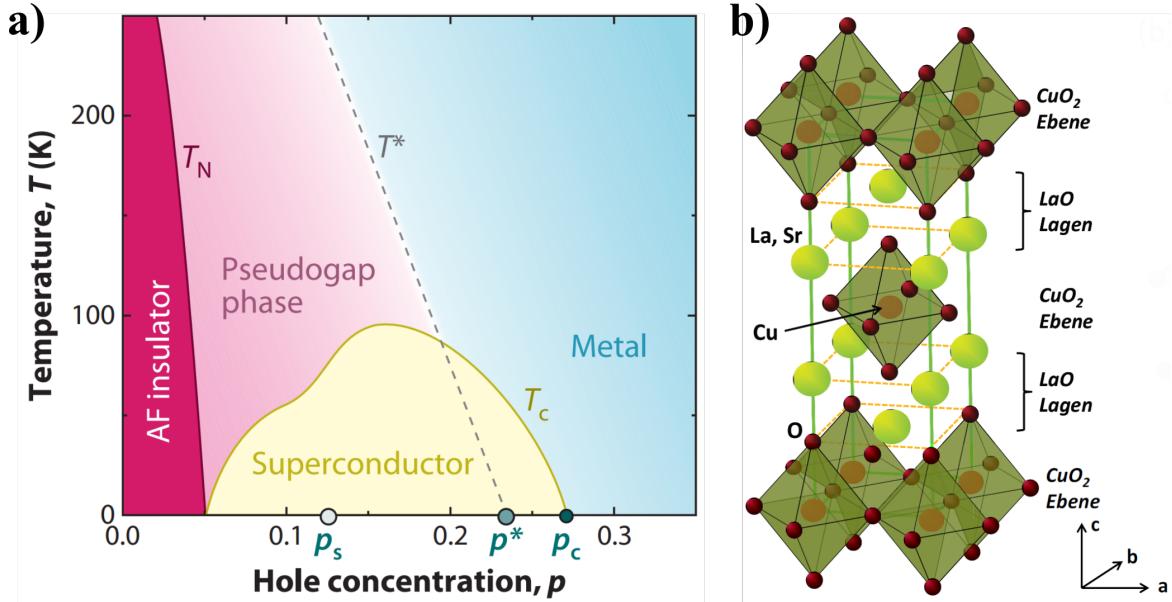


Abbildung 12: a) Generisches Phasendiagramm der Kuprat-Supraleiter für Loch-Dotierung. Abbildung entnommen aus [82]. b) Kristallstruktur von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Abbildung entnommen aus [54].

ordnende Mott-Isolatoren [83]. Bei steigender Dotierung sinkt die Neél-Temperatur und letztendlich wird die magnetische Ordnung vollständig unterdrückt. Die Unterdrückung der magnetischen Ordnung führt zur Ausbildung eines supraleitenden Bereichs im Phasendiagramm. Dabei steigt die kritische Temperatur zunächst mit der Dotierung an. Diesen Bereich bezeichnet man auch als unterdotiert. Die Sprungtemperatur erreicht einen Maximalwert bei optimaler Dotierung. Im überdotierten Bereich nimmt T_c wieder ab und das System geht in eine metallische Phase über.

Dass in Kupraten, wie im Falle der herkömmlichen BCS-Supraleiter, die Bildung von Cooper-Paaren den Übergang des Systems in die supraleitende Phase nach sich zieht, konnte schnell experimentell nachgewiesen werden. So zeigte sowohl der Josephson-Effekt [84] als auch die Flussquantisierung innerhalb magnetischer Flussschlüsse [85] das Verhalten, welches von einem aus Cooper-Paaren bestehenden Grundzustand zu erwarten wäre [86]. Des Weiteren ergaben Kernspinresonanz-Messungen ein Verhalten des Knight-Shift, welches auf einen Spin-Singulett-Zustand der Paarwellenfunktion hindeutet [87]. Unter dieser Annahme lassen sich Lösungen für Gleichung (36) für ein System mit tetragonaler Symmetrie, wie sie bei Kupraten vorliegt, in Form eines d -Wellen-Ordnungsparameters finden.

$$\Delta_k = \frac{\Delta_m}{2} (\cos k_x a - \cos k_y a) = \Delta_m \cos 2\phi \quad (44)$$

Hierbei ist Δ_m der Maximalwert von Δ_k und ϕ der Winkel relativ zu k_x . Solch ein Ordnungsparameter zeichnet sich durch einen Vorzeichenwechsel unter 90°-Rotation

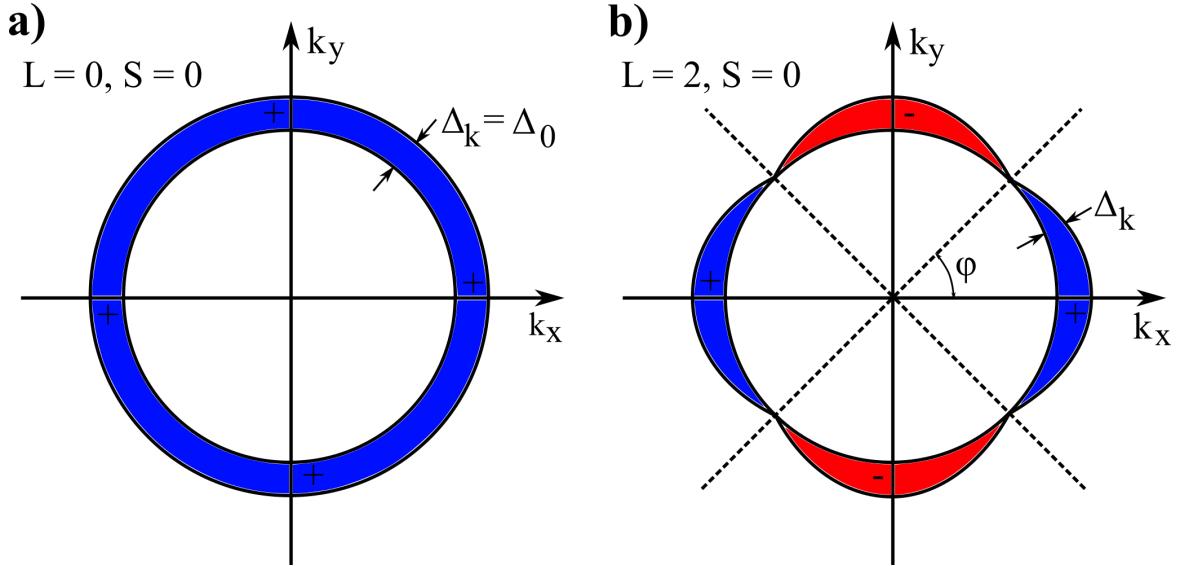


Abbildung 13: Schematische Darstellung von $\Delta_{\mathbf{k}}$ für a) s -Wellensymmetrie und b) d -Wellensymmetrie. Für s -wellenartige Paarwellenfunktionen ist $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0$ isotrop. Bei d -wellenartigen Paarwellenfunktionen finden Vorzeichenwechsel entlang der Knotenlinien (gestrichelt) statt [54].

sowie ein Verschwinden der Zustandslücke entlang von Knotenlinien, an denen der Vorzeichenwechsel stattfindet, aus (siehe Abbildung 13b)). Die eingehende Untersuchung des Ordnungsparameters mittels einer Vielzahl von Methoden hat bestätigt, dass in optimal dotierten Kupraten eine Paarwellenfunktion mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie vorzuliegen scheint [86]. Die Nähe der supraleitenden Kuprate zu ihren antiferromagnetisch ordnenden undotierten Grundformen legt nahe, dass magnetische Kopplungen eine Rolle bei der Bildung der Cooper-Paare spielen könnten. Im Zusammenhang mit einer $d_{x^2-y^2}$ -Paarsymmetrie werden vor allem antiferromagnetische Fluktuationen als mögliche Ursache der Kopplung genannt, da diese, wie anhand theoretischer Betrachtungen gezeigt wurde, eine ebensolche Paarwellenfunktion nach sich ziehen würden [88]. Die Existenz von Spinfluktuationen in Kupraten oberhalb und unterhalb von T_c konnte ebenfalls experimentell nachgewiesen werden [89–91], was diese These weiter unterstützt. Aufgrund dessen, dass die meisten experimentellen Ergebnisse jedoch einen Spielraum in ihrer Interpretation bezüglich des zugrundeliegenden Kopplungsmechanismus zulassen, konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt keine eindeutige Antwort auf die Frage nach der Ursache für Paarbildung in Kupraten gefunden werden. Für eine genauere Darlegung dieses Sachverhalts steht eine Vielzahl von Übersichtsartikeln zur Verfügung [82, 92–94], wobei die Ausführungen von *Tsuei und Kirtley* [86] hervorzuheben sind.

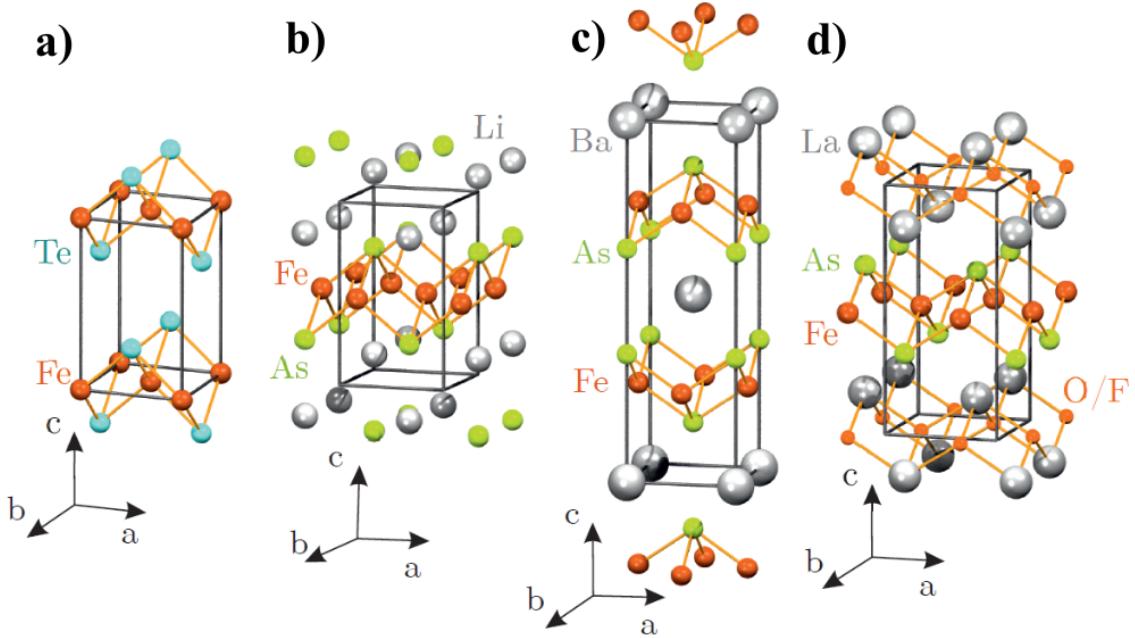


Abbildung 14: Kristallstruktur von a) 11-FeTe, b) 111-LiFeAs, c) 122-BaFe₂As₂, d) 1111-LaFeAsO_{1-x}F_x. Abbildung entnommen aus [42].

Eisen-basierte Supraleiter

Die Beobachtung von Supraleitung in den Materialien LaFePO_{1-x}F_x und kurz darauf in LaFeAsO_{1-x}F_x mit einer Übergangstemperatur von $T_c = 26$ K durch *Kamihara et al.* [5, 95] kam unerwartet, da man bis zu dem Zeitpunkt davon ausging, dass in solchen Eisen-basierten Verbindungen aufgrund des starken magnetischen Moments des Eisens keine Supraleitung möglich sein sollte. Dass diese Materialklasse entgegen allen Erwartungen auch noch hohe Übergangstemperaturen aufweist, machte sie schnell zu einem zentralen Thema der modernen Festkörperphysik.

Wie schon die Kuprate sind Eisen-basierte Supraleiter lagenartig aufgebaut und besitzen eine tetragonale Kristallstruktur. Den Grundbaustein der Eisen-basierten Supraleiter bilden dabei die FeA-Schichten, welche aus Eisen und einem weiteren Element A der Stickstoff- (As, P) oder Sauerstoffgruppe (Te, Se) bestehen. Dabei formen Eisen und das zusätzliche Element jeweils quadratische Gitter in der ab -Ebene, welche um 45° zueinander verdreht sind. Je nach Stöchiometrie des Systems und Komplexität der Schichten, die die FeA-Lagen voneinander trennen, unterscheidet man verschiedene Gruppen der Eisen-basierten Supraleiter. Eine Übersicht dieser Gruppen ist in Abbildung 14 dargestellt. Die bereits genannte Verbindung LaFeAsO gehört zur 1111 Gruppe. Das in dieser Arbeit untersuchte LiFeAs ist der 111-Gruppe zuzuordnen. Eine detailliertere Vorstellung dieses Materials wird in Kapitel 4 erfolgen. Weitere Beispiele sind FeTe aus der 11-Gruppe und BaFe₂As₂, ein Vertreter der 122-Gruppe [96].

Die Phasendiagramme von LaFeAsO_{1-x}F_x und Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ sind in Abbil-

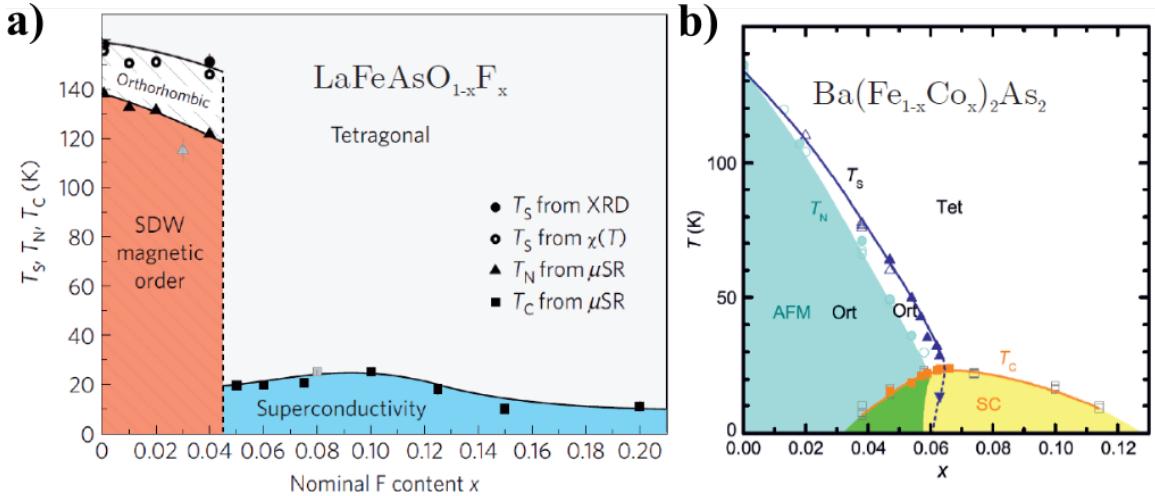


Abbildung 15: Phasendiagramm von a) $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und b) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Der undotierte Bereich wird durch eine antiferromagnetisch ordnende Phase dominiert, welcher ein struktureller Übergang zu einer orthorhombischen Kristallstruktur vorausgeht. Die magnetische Ordnung wird mit zunehmender Dotierung unterdrückt und Supraleitung bildet sich aus. In b) kommt es zu Überlagerung von Antiferromagnetismus und Supraleitung. Abbildungen entnommen aus [97, 98].

dung 15 dargestellt [97, 98]. Diese Beispiele sind repräsentativ für das generelle Phasendiagramm der meisten Eisen-basierten Supraleiter. Oberflächlich fällt eine große Ähnlichkeit des Phasendiagramms zu dem der Kuprate auf. So zeigen die undotierten Verbindungen ebenfalls eine antiferromagnetisch geordnete Phase, deren Néel-Temperatur mit steigender Dotierung abnimmt. Die Dotierung führt gleichermaßen zur Ausbildung einer supraleitenden Kuppel im Phasendiagramm. Im Gegensatz zu den Kupraten handelt es sich bei den Eisen-basierten Supraleiter aber nicht um Isolatoren, sondern um Metalle. Dem Übergang in die antiferromagnetisch ordnende Phase geht ein struktureller Übergang des Systems von tetragonaler zur orthorhombischen Kristallgeometrie voran. Begleitet wird dieser durch Ausbildung einer nematischen Phase der elektronischen Struktur des Systems. Nematizität bezeichnet dabei einen Zustand des Elektronensystems, bei dem die Rotationssymmetrie gebrochen wird und eine Anisotropie der elektronischen Eigenschaften des Systems entsteht [99]. Eine weitere Besonderheit dieser Verbindungen ist, wie man anhand von Abbildung 15b) gut erkennt, dass es zu einer Überlagerung von Antiferromagnetismus und Supraleitung im Phasendiagramm kommen kann. Die Koexistenz von magnetischer Ordnung und Supraleitung macht diese Systeme zum optimalen Versuchsobjekt, um die These der durch magnetische Kopplung unterstützten Supraleitung zu untersuchen. Dafür bietet es sich an, zunächst die Bandstruktur dieser Materialien zu betrachten.

Die Bandstruktur von Eisen-basierten Supraleitern zeichnet sich durch einen komplexen Multiband-Charakter aus. Das bedeutet, dass eine Vielzahl von Bändern das

Fermi-Niveau kreuzen und die elektronischen Eigenschaften dieser Materialien bestimmen [100]. Die Fermi-Flächen der meisten Eisen-basierten Supraleiter haben gemein, dass sie aus lochartigen Bändern am Γ -Punkt sowie elektronenartigen Bändern am M-Punkt [100, 101] bestehen. Form und Größe dieser auch als „Taschen“ bezeichneten Bänder sind dabei stark abhängig von Material und Dotierung [96]. Die mittels Dichtefunktionaltheorie berechnete schematische Form der Fermi-Fläche von LaFeAsO [102] sowie die durch winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (ARPES) (engl. angle resolved photoemission spectroscopy) gemessene Fermi-Fläche [103] sind in Abbildung 16 zu sehen. Anhand der Fermi-Fläche lassen sich Rückschlüsse über die möglichen Streuprozesse der Ladungsträger ziehen. Wie anhand von Abbildung 16a) erkennbar ist, besitzen die Bänder am Γ -Punkt und die am M-Punkt dieselben Radien. Somit existierte ein immer wieder auftretender Streuvektor Q_{AFM} (blau), der ganze Bereiche der Fermi-Fläche verbindet. Demzufolge wird die Streung zwischen den Elektronen- und Lochbändern (Interband-Streuung) durch den Streuvektor Q_{AFM} dominiert. Dieses Phänomen bezeichnet man auch als Nesting (engl. to nest, verschachteln). Ebenso existiert ein Streuvektor Q_{SDW} (grün) der, aufgrund der kreisförmigen Bänder, die Intraband-Streuung dominiert.

Der hohe Grad an Nesting führt dazu, dass das System durch Bildung von Dichtewellen mit den entsprechenden Wellenvektoren die Gesamtenergie reduzieren kann (Peierls Instabilität) [104]. Das Resultat ist eine antiferromagnetische Spin-Dichte-Welle (SDW), welche das Phasendiagramm der leicht dotierten Eisen-basierten Supraleiter bestimmt. Das Auftreten von Dichtewellen in Eisen-basierten Supraleiter wurde wiederholt mithilfe der Rastertunnelmikroskopie experimentell nachgewiesen [45, 46]. Bei ansteigender Dotierung führt die zunehmende Verformung der Bänder zu einer Reduktion des Nestings und somit zu einer Unterdrückung der Dichtewellen sowie der magnetischen Ordnung und unterstützt gleichzeitig die Supraleitung [96].

Wie bereits bei den Kupraten liegt es nahe, hier antiferromagnetische Spinfluktuationen als Ursache der Kopplung anzunehmen. Unterstützt wird die Annahme durch inelastische Neutronenstreuungs- und Kernspinresonanz-Experimente die Spinfluktuationen in Eisen-basierten Supraleitern nachweisen konnten [32, 105–107]. Die beobachteten kommensurablen Spinfluktuationen sind wiederum eine Folge des Nestings der Fermi-Fläche. Des Weiteren zeigt die Kernspinresonanz, dass der Spinanteil der Wellenfunktion antisymmetrisch sein muss ($S = 0$) [108, 109]. Somit sind nur Singulett-Ordnungsparameter mit s -, d -,... Symmetrie möglich. Da das Wechselwirkungspotential $V_{\vec{k},\vec{k}'}$ ausgehend von antiferromagnetischen Spinfluktuationen repulsiv und somit negativ ist, würde dies bei einer herkömmlichen s -Wellensymmetrie zu einem negativen und damit antibindenden Ordnungsparameter führen. Um also eine Paarbindung zu erhalten, ist es notwendig, dass der Ordnungsparameter einen Vorzei-

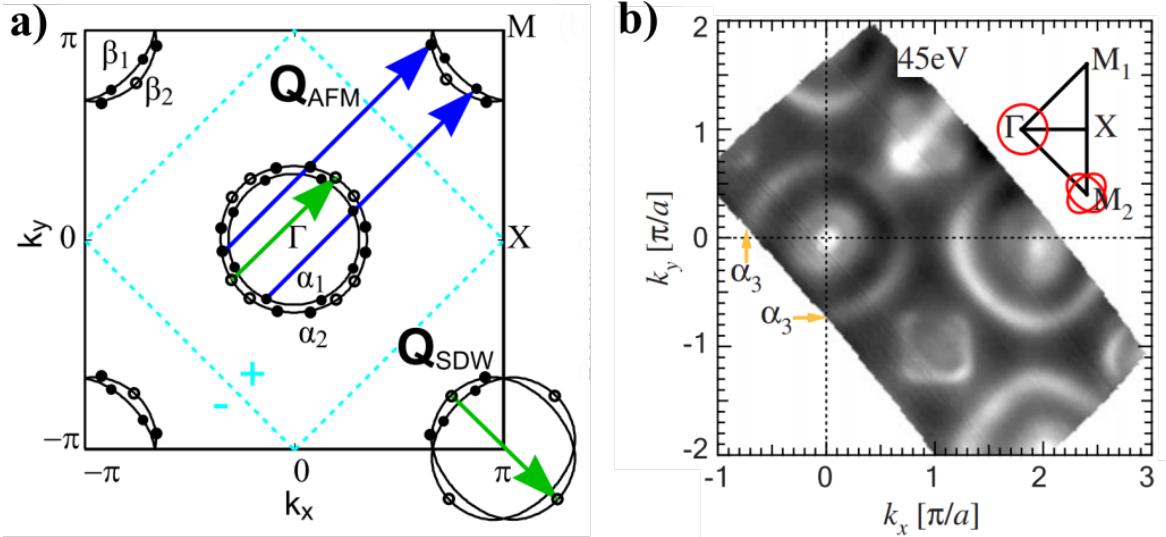


Abbildung 16: Berechnete Fermi-Fläche von LaFeAsO. Die Pfeile markieren die Nesting-Streuvektoren Q_{AFM} und Q_{SDW} . Die gestrichelte Linie (cyan) repräsentiert die Knotenlinien und zeigt den Ort des Vorzeichenwechsels des Ordnungsparameters zwischen Elektronen und Lochbändern an. Abbildung entnommen aus [102]. b) ARPES-Messungen der Fermi-Fläche von LaFeAsO. Der Vergleich mit a) zeigt dieselben ringförmigen Strukturen am Γ -Punkt sowie die zwei zueinander um 90° verdrehten Ellipsen am M-Punkt. Abbildung entnommen aus [103].

chenwechsel enthält. *Mazin et al.* [110] schlugen hierfür eine s_{\pm} -Paarwellensymmetrie vor. Solch ein Ordnungsparameter, der in seiner einfachsten Form durch

$$\Delta_k = \Delta_m (\cos k_x + \cos k_y) \quad (45)$$

beschrieben werden kann, zeichnet sich dadurch aus, dass er im Raum einen von der Gittersymmetrie unabhängigen s -Wellencharakter aufweist und der Vorzeichenwechsel zwischen den Ordnungsparametern auf den Elektronen- und Lochartigen Bändern stattfindet. Es handelt sich also um einen Ordnungsparameter, welcher zwar einen Vorzeichenwechsel aufweist, aber keine Knotenpunkte besitzt. QPI [33, 47, 111, 112] und phasensensitive Josephson-Tunnelexperimente [113–115] erbrachten Ergebnisse, die kompatibel mit einem solchen s_{\pm} -Zustand sind und gleichzeitig eine d -Wellensymmetrie ausschließen. Es ist deswegen allgemein akzeptiert, dass Eisen-basierte Supraleiter eine s_{\pm} -Paarwellensymmetrie besitzen, welche durch antiferromagnetische Fluktuationen hervorgerufen wird. Wie bereits bei den Kupraten lassen aber alle Theorien sowie die Interpretationen der experimentellen Ergebnisse einen Spielraum bezüglich der Natur des Ordnungsparameters und dessen Ursprungs zu, weswegen eine einheitliche mikroskopische Theorie der Supraleitung in Fe-basierten Supraleitern bis jetzt nicht formuliert werden konnte. Für eine detaillierte Übersicht über die Materialklasse der Eisen-basierten Supraleiter sei an dieser Stelle auf die Vielzahl an

verfügbarer Übersichtsartikeln verwiesen [96, 100, 101, 116].

2.2.5 Gebundene Zustände

Defekte sind ein unvermeidbarer Bestandteil von Festkörpern. Jegliche Störung des periodischen Gitters stellt dabei einen Defekt dar, wobei diese in verschiedensten Formen auftreten können. Eine Grenzfläche des Kristalls kann somit als Defekt betrachtet werden, aber auch Stapelfehler oder Korngrenzen fallen unter diese Definition. Des Weiteren sind Liniendefekte wie Stufenkanten oder Schraubenversetzungen möglich. Am häufigsten sind aber Punktdefekte, welche durch Leerstellen im Kristallgitter, durch zusätzliche Zwischengitteratome sowie bei Substitution von Gitteratomen durch ein anderes Element entstehen können. Jede Störung des Kristallgitters hat auch gleichzeitig einen Einfluss auf die elektronische Struktur des Systems. So stellt jeder Defekt ein Streupotential dar, an dem die quantenmechanischen Wellenfunktionen der Teilchen und Quasiteilchen im Festkörper streuen. Dies führt beispielsweise zur Ausbildung von stehenden Wellen der Zustandsdichte des Systems, Friedel-Oszillationen [48]. In Supraleitern kommt es ebenfalls zur Streuung der supraleitenden Quasiteilchen an solchen Defekten. Das Resultat sind gebundene Zustände, die sich je nach Art des vorliegenden Streupotentials sowie dem supraleitenden Ordnungsparameter unterscheiden [61].

Ein Defekt ist grundsätzlich zu dem ihn umgebenden Kristall durch seine elektronische Konfiguration verschieden. Dies führt zur Ausbildung eines Coulombpotentials, welches als Streupotential agiert. In Metallen wird die Coulombwechselwirkung auf Längenskalen der Gitterkonstante abgeschirmt [61]. Damit kann das Streupotential als lokalisiert am Ort des Defekts angenommen werden. Neben der elektrostatischen Wechselwirkung kann auch eine magnetische Austauschwechselwirkung zwischen dem Spin des Defekts und den umgebenden Elektronen stattfinden, was wiederum zu einem Streupotential führt. Ein prominentes Beispiel für Streuung an magnetischen Momenten in Metallen ist der Kondo-Effekt [117]. Es ist allgemein bekannt, dass magnetische Momente in Supraleitern die Zeitumkehrinvarianz verletzen und somit die Paarbildung stören [61]. Dies führt, wie durch *Yu* [118], *Shiba* [119] und *Rusinov* [120] gezeigt wurde, zur Ausbildung gebundener Quasiteilchen-Zustände innerhalb der supraleitenden Zustandslücke. Im Gegensatz zu magnetischen Defekten erkannten *Anderson* [121] sowie *Abrikosov* und *Gor'kov* [122], dass in konventionellen *s*-Wellen-Supraleitern nichtmagnetische Störstellen keinen Einfluss auf den supraleitenden Ordnungsparameter nehmen, da sie die Kramers-Entartung nicht aufheben (Anderson-Theorem) und demzufolge auch keine gebundenen Zustände gebildet werden. In unkonventionellen Supraleitern hingegen stören sowohl magnetische als auch nichtmagnetische Defekte die Paarbildung [122, 123]. Dies macht die Untersuchung von gebundenen Zuständen an Defekten zu einem einfachen, aber aussagekräftigen Mittel, um zwischen konven-

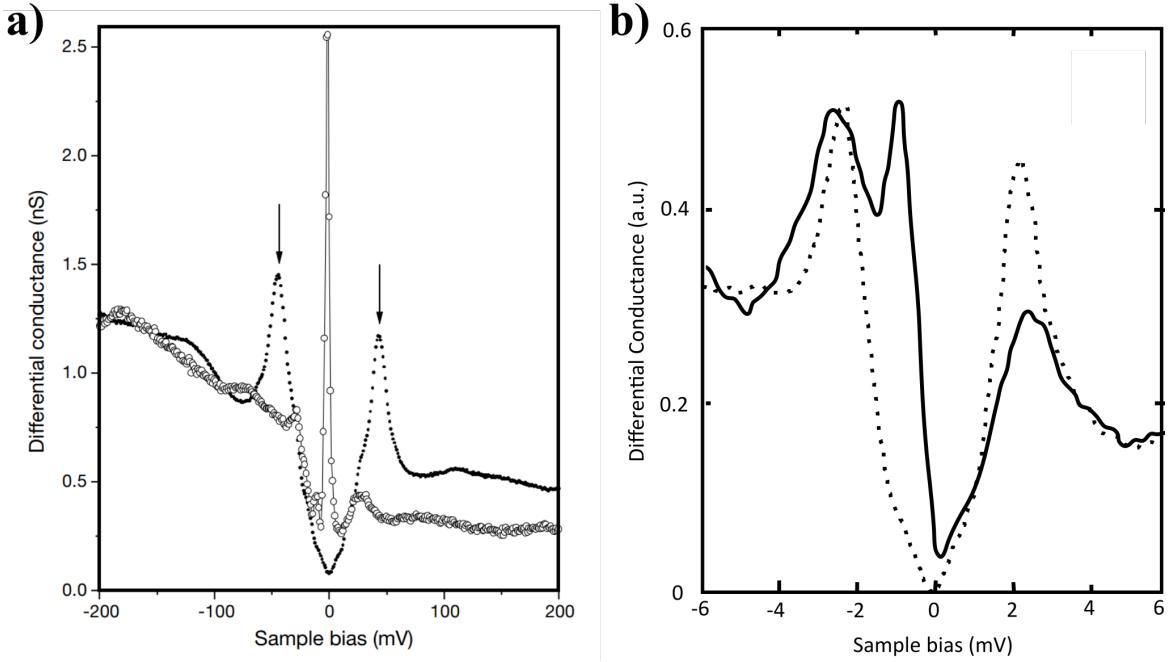


Abbildung 17: a) STS- dI/dU -Spektrum am Ort eines Zn-Defektatoms in einer BSCCO-Oberfläche. Der deutliche Peak in der Nähe des Fermi-Niveaus ($\Omega = -1.5$ meV) sowie die Unterdrückung der Zustandslücke sind Nachweise für einen gebundenen Zustand. Abbildung entnommen aus [124] b) STS- dI/dU -Spektrum ($T = 0.4$ K, $U_{bias} = 10$ mV, $I_T = 0.1$ nA) am Ort eines Se-Defekts auf einer FeSe-Oberfläche. Auch hier ist die Zustandslücke unterdrückt und es erscheint ein durch den gebundenen Zustand verursachter Peak in der Nähe des Fermi-Niveaus ($\Omega \approx -1$ meV). Abbildung entnommen aus [125]. In beiden Abbildungen zeigen die gestrichelten Linien Spektren, aufgenommen an einem Ort weit weg von Defekten. Sie sind somit repräsentativ für die ungestörte supraleitende Zustandslücke der jeweiligen Materialien.

tioneller und unkonventioneller Supraleitung zu unterscheiden. Auf eine Ausführung der genauen theoretischen Grundlagen von defektinduzierten gebundenen Zuständen in Supraleitern soll an dieser Stelle verzichtet werden und es sei auf den Übersichtsartikel von *Balatsky et al.* [61] verwiesen.

Die an den Defekten lokalisierten Änderungen der Zustandsdichte aufgrund der gebundenen Quasiteilchenzustände lassen sich ideal mit den Mitteln der Rastertunnelmikroskopie untersuchen. So konnte *Yazdani* [126] zeigen, dass Adsorbatatome auf einer supraleitenden Nioboberfläche nur dann zu einer Änderung der Zustandsdichte um das Fermi-Niveau führen, wenn die Adsorbate ein magnetisches Moment besitzen und unterstützte damit das Anderson-Theorem sowie die Vorhersagen von *Yu, Shiba* und *Rusinov*. Die Theorie, dass in unkonventionellen Supraleitern, wie beispielsweise den Kupraten mit d -Paarwellensymmetrie, auch nichtmagnetische Defekte gebundene Zustände erzeugen [123], konnte durch STM-Experimente an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCO) [124, 127, 128] nachgewiesen werden. Abbildung 17a) zeigt ein Spektrum der differentiellen Leitfähigkeit um das Fermi-Niveau auf einer BSCCO-Oberfläche am

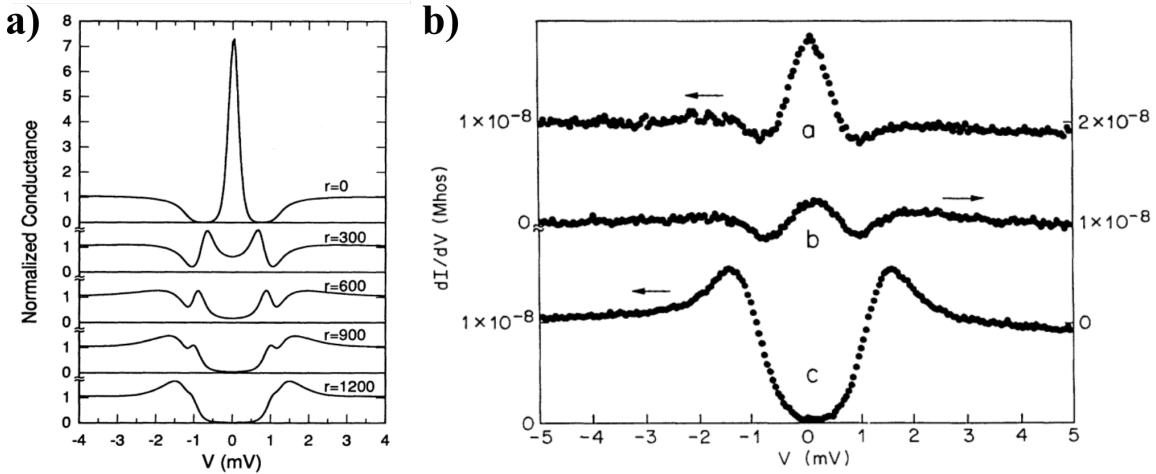


Abbildung 18: a) Berechnete differentielle Leitfähigkeit um das Fermi-Niveau für einen gebundenen Zustand im Inneren eines Flussschlauchs, aufgetragen für verschiedene Abstände vom Zentrum des Flussschlauchs. Abbildung entnommen aus [71]. b) STS- dI/dU -Spektrum ($T = 1.85$ K, $B = 0.02$ T) in Abhängigkeit vom Abstand vom Zentrum eines Flussschlauchs auf NbSe_2 . Die erhöhte differentielle Leitfähigkeit am Fermi-Niveau erbringt den experimentellen Nachweis für gebundene Zustände in Flussschläuchen. Abbildung entnommen aus [64].

Ort eines Zn-Defektes [124]. Der dominante Peak nahe des Fermi-Niveaus wird durch den vorhandenen gebundenen Zustand verursacht. In Grafik b) derselben Abbildung ist das dI/dU -Spektrum an einer Se-Leerstelle eines FeSe-Kristalls, welcher zu den Fe-basierten Supraleitern mit s_{\pm} -Ordnungsparameter zählt, zu sehen [125]. Auch hier zeigt der scharfe Peak innerhalb der Energielücke die Existenz eines gebundenen Zustands an. Position (Energie), Intensität und auch Anzahl der Peaks sind dabei von der Art des Defekts und dem zugrunde liegenden Ordnungsparameter abhängig [61]. Demzufolge bietet die Analyse von defektinduzierten gebundenen Zuständen mittels STM sowie der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Voraussagen eine Möglichkeit, Erkenntnisse über die Natur des Ordnungsparameters in Supraleitern zu erlangen.

Neben den bisher diskutierten, durch atomare Defekte hervorgerufenen gebundenen Zuständen ist anzumerken, dass jegliche lokale Störung des supraleitenden Zustands als Streupotential agiert und folglich die Streuung von Quasiteilchen verursacht und somit die Formation von gebundenen Zuständen nach sich ziehen kann. Besonders hervorzuheben sind dabei die in Abschnitt 2.2.2 diskutierten magnetischen Flussschläuche in Typ-II-Supraleitern. *Hess et al.* [64] konnten zeigen, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau in Flussschläuchen einer NbSe_2 -Oberfläche stark erhöht ist (siehe Abbildung 18b)). Diese Änderung der Zustandsdichte konnte auf einen gebundenen Quasiteilchenzustand zurückgeführt werden [70, 71, 129]. Abbildung 18a) zeigt die von *Gygi et al.* berechnete differentielle Leitfähigkeit des Tunnelstroms in

Abhängigkeit des Abstand vom Zentrum eines Flussschlauchs. Auch hier zeigen die theoretischen Berechnungen eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen in 18b). Anhand der gebunden Zustände in Flussschauchen lassen sich ebenfalls wichtige Aussagen über den supraleitenden Ordnungsparameter des Systems treffen [33, 71, 130].

2.3 Topologische Materialien

Der Begriff Topologie bezieht sich auf einen Zweig der Mathematik, welcher sich mit der Charakterisierung und Klassifizierung von Objekten beschäftigt, die invariant unter stetiger Deformation sind. Dabei sind stetige Deformationen als solche Prozesse definiert, bei denen sich Objekte ohne Auftrennung, also ohne das Erzeugen zusätzlicher Löcher, ineinander umformen lassen. Entsprechende Objekte besitzen folglich dieselbe Topologie. Ein prominentes Beispiel für die topologische Klassifikation von Objekten ist das des Donuts und der Kaffeetasse, welche beide jeweils ein Loch enthalten und somit topologisch äquivalent sind. Die Größe, welche sich unter stetiger Deformation nicht ändert – auch topologische Invariante genannt – bezeichnet man in diesem Fall als „Genus“ des Objekts. Für dieses Konzept lassen sich Analogien in der Physik von Festkörpern finden. Beispielsweise können Elektronensysteme mit einer Zustandslücke, die besetzte von unbesetzten Elektronenzuständen trennen, durch Hamilton-Funktionen beschrieben werden. Änderungen dieser Hamilton-Funktion, welche die Zustandslücke nicht schließen, sind dabei als stetige Deformationen zu verstehen. Es ist demzufolge nicht möglich, die Topologie eines Systems zu ändern, ohne dass ein Phasenübergang, bei dem sich die Zustandslücke schließt, stattfindet. Es liegt nahe, dass sich dieser Ansatz auf Materialien mit Zustandslücken, wie zum Beispiel Isolatoren und Supraleiter, anwenden lässt. Die Bezeichnung der topologischen Materialien bezieht sich dabei auf ebensolche Systeme, die eine topologische Invariante, welche verschieden zu der herkömmlicher Materialien ist, aufweist. Diese werden auch „topologisch nichttrivial“ genannt.

Zu den topologischen Zuständen zählen unter anderem der Quanten-Hall-Zustand, der Quanten-Spin-Hall-Isolator, topologische Isolatoren und topologische Supraleiter. Aber auch Dirac- und Weyl-Halbmetalle können topologisch nichttrivial sein. Für solche Szenarien werden besondere Eigenschaften wie exotische elektronische Zustände in der Form von Dirac-, Weyl- oder Majorana-Fermionen vorhergesagt [8], worin das große wissenschaftliche Interesse an dieser Materialklasse begründet liegt. Es existiert eine Vielzahl an Übersichtsartikeln, welche sich sowohl mit der Theorie von als auch den experimentellen Ergebnissen zu topologischen Materialien befassen [8–10, 12, 131–142]. Besonders hervorzuheben sind dabei die Ausführungen von *Hasan* und *Kane* [8], *Sato* und *Ando* [9] sowie *Lv*, *Qin* und *Ding* [10]. Da eine detaillierte Betrachtung aller Aspekte dieses umfangreichen Feldes der Festkörperphysik den Rahmen dieser Arbeit übersteigt, wird an dieser Stelle auf diese Artikel für zusätzliche Informationen verwiesen. Im Folgenden sollen kurz verschiedene topologische Zustände mitsamt ihren Eigenschaften und einige repräsentative experimentelle Ergebnisse zu wichtigen Vertretern vorgestellt werden.

2.3.1 Topologische Isolatoren

Der 1980 durch *von Klitzing et al.* [143] entdeckte Quanten-Hall-Effekt stellte den ersten Zustand dar, dessen topologische Klassifizierung grundsätzlich verschieden zu allen zuvor bekannten Systemen ist [144]. In einem 2D-Elektronengas unter Einfluss eines starken Magnetfeldes kommt es zur Bewegung der Elektronen auf kreisförmigen Umlaufbahnen und somit zur Ausbildung von Landau-Niveaus mit den Energien $E_n = \hbar\omega_c(n + 1/2)$, wobei $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ die Zyklotronfrequenz ist. Diese Niveaus sind bis zur Fermi-Energie mit Elektronen besetzt und ansonsten leer. Damit existiert eine Energielücke der Breite $\hbar\omega_c$ zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen, so dass dieses System grundsätzlich als Isolator aufgefasst werden kann. Anders als bei Isolatoren führt ein elektrisches Feld aber zu einer quantisierten Hall-Leitfähigkeit mit [143]

$$\sigma_{xy} = \nu \frac{e^2}{2\pi\hbar}. \quad (46)$$

Die Quantisierung von σ_{xy} , angegeben durch ν , nimmt dabei exakt ganzzahlige Werte an. Die hohe Präzision und Robustheit gegenüber Änderungen des Elektronengases dieser Quantisierung ist ein direktes Resultat der topologischen Natur des Quanten-Hall-Effekts [145]. Dies liegt darin begründet, dass der Quanten-Hall-Zustand eine topologische Invariante, genannt Chern-Invariante n , besitzt, welche verschieden zu der anderer Systeme wie herkömmlichen Isolatoren oder Vakuumzuständen ist [8]. Grenzt ein Quanten-Hall-Zustand mit $n = 1$ an ein Vakuum mit $n = 0$ können beide Zustände per Definition nicht mittels einer stetigen Deformation, also ohne einen Phasenübergang und die damit einhergehende Schließung der Zustandslücke, ineinander überführt werden. Als Folge dessen müssen sich an den Rändern des Systems Randzustände ohne Zustandslücke ausbilden, sodass sich die topologische Invariante ändern kann [8]. Die Oberflächenzustände des Quanten-Hall-Zustands, wie auch die anderer topologischer Materialien, sind dabei direkt an die Existenz der Zustandslücke innerhalb des Systems gebunden. Dies hat zur Folge, dass diese Zustände äußerst robust gegen Änderungen des elektronischen Systems sind, solange kein Phasenübergang stattfindet.

Die Ausbildung von Oberflächenzuständen in Quanten-Hall-Systemen lässt sich anhand einer einfachen klassischen Betrachtung verstehen (siehe Abbildung 19a)). Elektronen des 2D-Elektronengases bewegen sich entsprechend der Ausrichtung des Magnetfelds auf konzentrischen Kreisbahnen derselben Drehrichtung. Betrachtet man ein Teilchen, welches sich genau am Rand der Probe befindet, so wird es eine halbkreisförmige Bewegung vollführen, bis es wieder auf die Grenzfläche trifft. Ein Verlassen der Probe ist aufgrund der Potentialbarriere nicht möglich. Das Magnetfeld verhindert gleichzeitig, dass es entlang des Pfades, entgegengesetzt zur Drehrichtung, zum Aus-

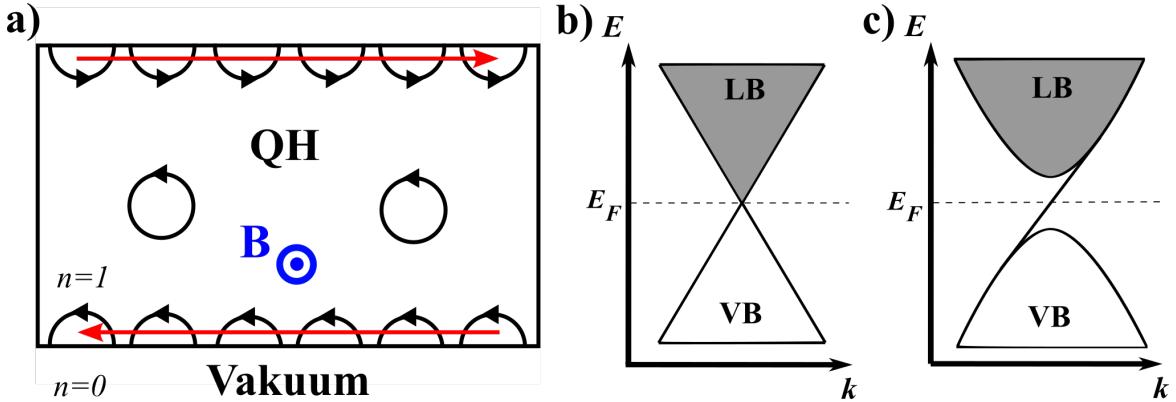


Abbildung 19: a) Veranschaulichung des Quanten-Hall-Zustands. Elektronen des 2D-Elektronengases vollführen unter Einfluss des Magnetfeldes B Bewegungen auf Kreisbahnen. Am Rand treffen die rotierenden Elektronen auf eine Potentialbarriere und werden reflektiert, sodass eine neue Kreisbewegung beginnt. Auf diese Weise bilden sich leitfähige Kanäle am Rand des Quanten-Hall-Zustands aus, welche den Elektronenfluss nur in eine Richtung zulassen (roter Pfeil). b) zeigt die schematische Bandstruktur von Graphen. Linear dispergierende Bänder treffen sich am Fermi-Niveau und bilden einen Dirac-Punkt. c) stellt die Bandstruktur von Graphen unter Einfluss eines starken periodischen Magnetfeldes dar. Das Magnetfeld hebt die Entartung am Dirac-Punkt auf und führt zu Bandverbiegungen und der Öffnung einer Zustandslücke. Der resultierende Quanten-Hall-Zustand besitzt leitfähige Randzustände innerhalb der Zustandslücke, welche ein Band bilden, das Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) miteinander verbindet.

gangspunkt zurück kehrt. Somit muss der Zyklus sich wiederholen. Hieraus ergibt sich, dass der Elektronentransport in Quanten-Hall-Zuständen ausschließlich über leitfähige Kanäle an den Grenzflächen des Systems geschieht. Zusätzlich sind diese leitfähigen Kanäle zwingend chiral. Dies soll heißen, dass der Transport von Teilchen derselben Ladung nur in eine Richtung erlaubt ist [8].

Haldane [146] konnte zeigen, dass sich dieses Modell für ein 2D-Elektronengas auf die Bandstruktur von Festkörpern übertragen lässt. Dazu betrachtete er Graphen unter Einfluss eines periodischen magnetischen Feldes. Im feldfreien Zustand zeichnet sich die Bandstruktur $E(k)$ von Graphen dadurch aus, dass sich Valenz- und Leitungsband an mehreren Punkten, genannt Dirac-Punkte, in der Brillouin-Zone berühren. Die Dispersion von $E(k)$ ist dabei in der Nähe dieser Punkte annähernd linear (siehe Abbildung 19b)) womit die effektive Masse $m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right)^{-1} \approx 0$ wird [147]. Solche massefreien relativistischen Elektronen werden durch die Dirac-Gleichung beschrieben und als Dirac-Fermionen bezeichnet [148, 149]. Durch Anlegen eines periodischen magnetischen Feldes wird die Zeitumkehrinvarianz gebrochen und die Entartung am Dirac-Punkt aufgehoben. Dies führt zur Öffnung einer Zustandslücke sowie einer Bandverbiegung, womit die Elektronen nicht länger massefrei sind. *Haldane* konnte zeigen, dass es sich bei diesem Zustand nicht um einen klassischen Isolator, sondern um

einen Quanten-Hall-Zustand handelt. Als Folge dessen bilden die chiralen leitfähigen Zustände am Rand der Probe ein Band innerhalb der Zustandslücke, welches Valenzband und Leitungsband miteinander verbindet (siehe Abbildung 19c)). Die Detektion dieser Oberflächenzustände stellt ein deutliches Indiz für die topologische Natur eines Materials bei der experimentellen Untersuchung dar. Oberflächensensitive Methoden wie ARPES und STM eignen sich demzufolge besonders zur Identifizierung von potentiellen topologischen Materialien.

Die Existenz eines weiteren topologischen Zustands, dem des Quanten-Spin-Hall-Isolators, wurde 2005 durch *Kane und Mele* [6] in Graphen vorhergesagt. Es zeigte sich, dass der Quanten-Spin-Hall-Isolator im Gegensatz zum Quanten-Hall-Zustand invariant unter Zeitumkehr bleibt. Damit ist allerdings auch die Chern-Invariante $n = 0$ wodurch nach dem Modell von *Thouless* [144] ein topologischer Zustand nicht zu erwarten wäre. *Kane und Mele* [6] konnten jedoch beweisen, dass aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkung unterschiedliche Topologien von Isolatoren auch dann möglich sind, wenn die Zeitumkehr-Symmetrie erhalten bleibt [8]. Dazu führten sie eine weitere topologische Invariante ν ein, welche auch als Z_2 -Invariante bezeichnet wird. Bezieht man den Spin der Elektronen sowie eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung in das Modell nach *Haldane* mit ein, erhält man zwei unabhängige Hamilton-Operatoren für Spin-up- und Spin-down-Elektronen [8]. Der Quanten-Spin-Hall-Isolator lässt sich folglich als ein System aus zwei Quanten-Hall-Zuständen verstehen, wobei die Hall-Leitfähigkeit σ für up- und down-Spin unterschiedliche Vorzeichen besitzt. Daraus resultieren ebenfalls leitfähige Zustände innerhalb der Zustandslücke. Diese formen zwei Bänder zwischen Valenz- und Leitungsband (siehe Abbildung 20b)), wobei ein Band den Transport von Spin-up-Elektronen in die eine und das andere den von Spin-down-Elektronen in die entgegengesetzte Richtung zulässt (siehe Abbildung 20a)). Aufgrund dieser Eigenschaft bezeichnet man diese Zustände auch als „helical“ (engl. schraubenförmig). Die spinpolarisierten Randzustände sind aufgrund ihrer topologischen Natur äußerst robust gegen Änderungen des Elektronensystems und werden somit selbst in Systemen mit großer Unordnung, beispielsweise durch Defekte, erwartet. Zusammen mit den spinfiltrierenden Eigenschaften macht dies den Quanten-Spin-Hall-Isolator besonders interessant für Anwendungen, beispielsweise in der Spin-Elektronik („Spintronics“) [12].

Graphen bietet sich aufgrund seiner Bandstruktur zwar als ideale Plattform für die theoretische Betrachtung von Quanten-Spin-Hall-Isolatoren an, ist aber durch die eher geringe Spin-Bahn-Wechselwirkung von Kohlenstoff ein unwahrscheinlicher Kandidat für eine reale Umsetzung dieses Zustands [150, 151]. Vielmehr sind schwere Elemente mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung geeignetere Materialien. *Bernevig et al.* [152] sagten 2006 die Existenz eines Quanten-Spin-Hall-Isolators in HgCdTe -

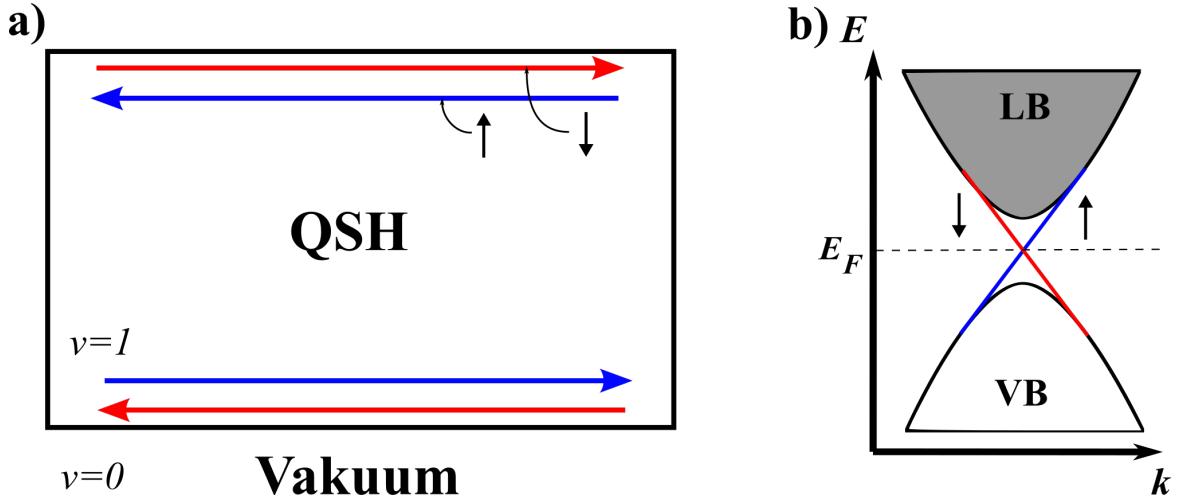


Abbildung 20: a) Veranschaulichung eines Quanten-Spin-Hall-Isolators als zwei Quanten-Hall-Zustände mit entgegengesetzter Richtung des Ladungstransports in Abhängigkeit von der Orientierung des Spins der Elektronen. b) Die spinpolarisierten leitfähigen Zustände formen zwei Bänder innerhalb der Zustandslücke.

Quantentöpfen vorher. Bereits ein Jahr nach der theoretischen Vorhersage gelang *König et al.* [7] erstmals der experimentelle Nachweis des Quanten-Spin-Hall-Isolators in ebendiesem System. Der schematische Aufbau der HgCdTe-Quantentöpfe ist in Abbildung 21a) veranschaulicht. Sie bestehen aus zwei Lagen CdTe, welche durch eine Lage HgTe mit einer Breite d von einigen nm voneinander getrennt sind. Die Eigenschaften des Systems hängen dabei stark von der Breite dieser Zwischenschicht ab. *Bernevig et al.* erkannten, dass ein Quanten-Spin-Hall-Zustand dann zu erwarten ist, wenn eine Bandinversion vorliegt. Diese tritt auf, sobald es zu einer Überschneidung zwischen dem im Falle von CdTe s -artigen Valenzband und p -artigen Leitungsband kommt (siehe Abbildung 21b)). Dies ist bei HgCdTe-Quantentöpfen möglich, da HgTe im Gegensatz zu CdTe ein p -artiges Valenzband und s -artiges Leitungsband besitzt. Liegt die Breite der HgTe-Zwischenschicht unterhalb eines Grenzwertes, so dominiert die Bandstruktur von CdTe und das System verhält sich wie ein normaler Isolator. Oberhalb einer kritischen Breite d_c hingegen kommt es aufgrund des wachsenden Einflusses der HgTe-Bandstruktur zu einer Bandinversion. Die sich aus dem überschneidenden Valenz- und Leitungsband ergebende Entartung der Zustände wird wiederum durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgehoben, sodass sich eine Zustandslücke öffnet (siehe Abbildung 21b)). Der resultierende Zustand ist ein Quanten-Spin-Hall-Zustand mit topologisch geschützten leitfähigen Randzuständen. Für eine detaillierte Übersicht über den Quanten-Spin-Hall-Isolator in HgCdTe-Quantentöpfen sowie das Prinzip der Bandinversion sei auf Ref. 12 verwiesen.

Es wurde schnell klar, dass sich das Prinzip des 2D-Quanten-Spin-Hall-Isolators auch auf drei Dimensionen erweitern lässt [153–155]. Solche Systeme werden als topo-

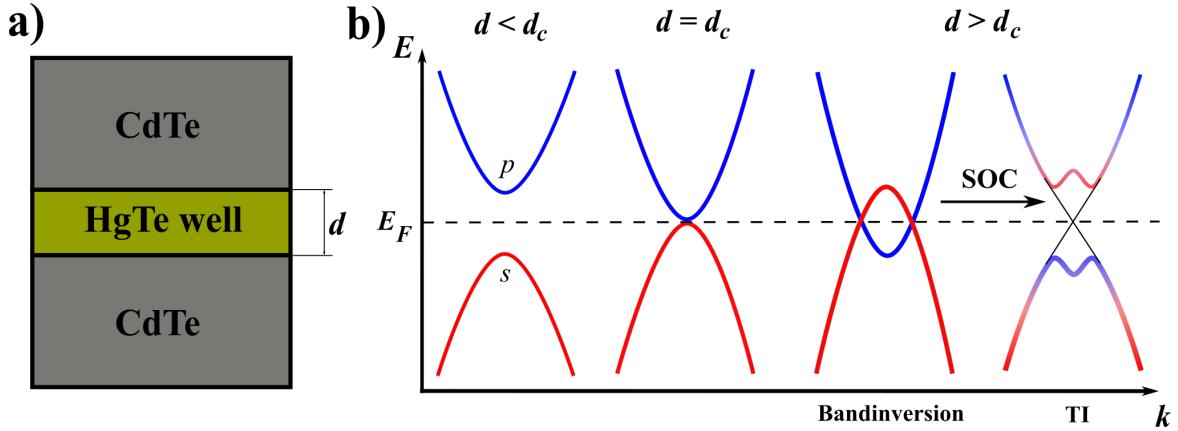


Abbildung 21: a) Schematischer Aufbau eines HgCdTe-Quantentopfes. b) skizzenhafte Bandstruktur des Quantentopfes in Abhängigkeit von der HgTe-Schichtdicke d . Für $d < d_c$ gleicht die Bandstruktur der von CdTe mit s -artigem (rot) Valenzband und p -artigem (blau) Leitungsband. Mit steigendem d erhöht sich der Einfluss der HgTe-Bandstruktur auf das System, welche im Vergleich zu CdTe invertiert ist, sodass sich die Zustandslücke zunächst bei $d = d_c$ schließt und es für $d > d_c$ zu einer Überschneidung von Valenz- und Leitungsband kommt. Unter Einfluss von Spin-Bahn-Wechselwirkung führt diese Bandinversion zur Öffnung einer Zustandslücke, welche einem Quanten-Spin-Hall-Isolator zugeordnet werden kann.

logische Isolatoren bezeichnet [154]. Wie bereits bei Quanten-Hall- und Quanten-Spin-Hall-Zuständen besteht hier ein direkter Zusammenhang zwischen der topologischen Ordnung und dem Auftreten von leitfähigen 2D-Oberflächenzuständen. Ebenso erwies sich Bandinversion in Verbindung mit Spin-Bahn-Wechselwirkung als entscheidend bei der Realisierung von topologischen Isolatoren [156]. Die Existenz eines solchen Zustands wurde zunächst 2007 für $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ vorhergesagt [153] und kurz darauf experimentell nachgewiesen [157]. In den folgenden Jahren sind weitere Materialien als solche identifiziert worden. Zu den prominenten Vertretern dieser Materialklasse gehören unter anderem Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 [158–160]. Die experimentellen Untersuchungen erfolgen dabei vorrangig mittels oberflächensensitiver Methoden wie ARPES oder STM, da sich so die charakteristischen Oberflächenzustände effektiv nachweisen lassen. Es wurde gezeigt, dass diese Zustände die Form eines aus Graphen bekannten zweidimensionalen massefreien Dirac-Fermions annehmen [132]. Die Bandstruktur der Oberfläche eines dreidimensionalen topologischen Isolators bildet demzufolge einen Dirac-Punkt bei einer Energie E_D , in dessen Umgebung $E(k)$ eine kegelförmige lineare Dispersion aufweist. Zusätzlich sind der Dirac-Punkt und der ihn umgebende Dirac-Kegel frei von Spinentartung und weisen ähnlich wie die Randzustände des Quanten-Spin-Hall-Isolators eine feste Richtungsbeziehung zwischen Impuls und Spin der Elektronen auf [132]. Die theoretische Form des Oberflächenzustands eines topologischen Isolators ist in Abbildung 22a) dargestellt. In Panel b) der Abbildung sind Ergebnisse aus ARPES-Messungen an Bi_2Se_3 gezeigt [158]. Der kegelförmige Oberflä-

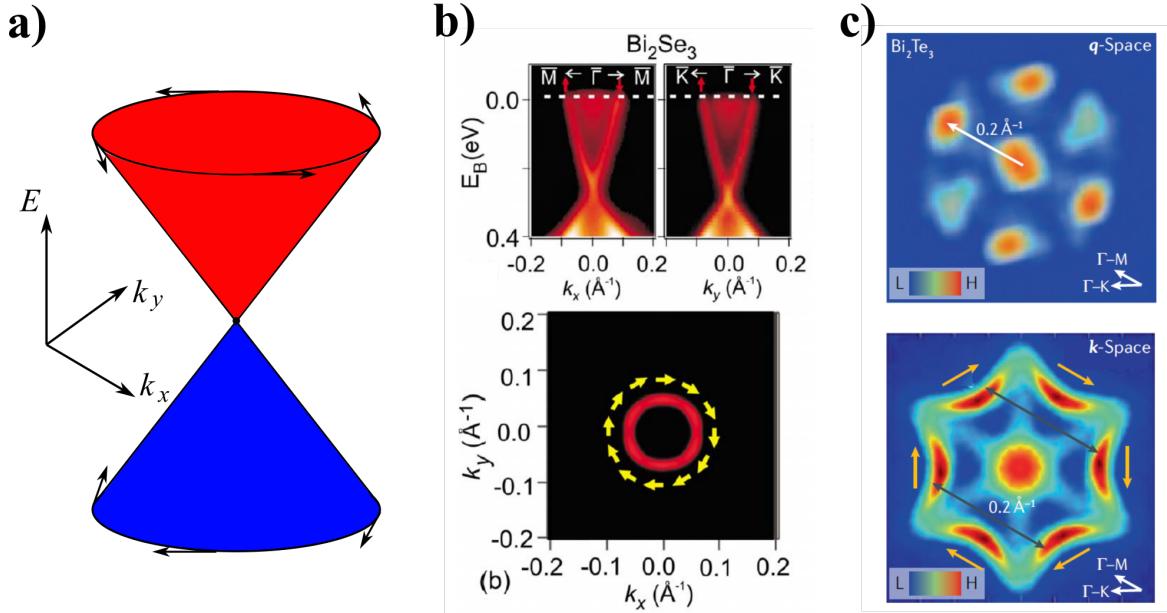


Abbildung 22: a) Skizze der modellhaften Bandstruktur der Oberflächenzustände von topologischen Isolatoren. Die spinpolarisierten kegelförmigen Bänder treffen am Dirac-Punkt aufeinander. b) ARPES-Messungen des Oberflächenzustands von Bi_2Se_3 . Dirac-Punkt und Dirac-Kegel sind klar zu erkennen. Energieschnitte zeigen die kreisförmigen chiralen Fermi-Flächen. c) QPI- (oben) und ARPES- (unten) Messungen des Oberflächenzustands von Bi_2Te_3 . Die Fermi-Flächen sind hexagonal verformt. Abbildungen entnommen aus [8, 112, 158, 161]

chenzustand, der sich zum Dirac-Punkt hin verjüngt, ist deutlich zu erkennen. Darüber hinaus gelang es mittels spinaufgelöster Photoemission, den chiralen Charakter des Zustands nachzuweisen [160]. Andere topologische Isolatoren, wie beispielsweise Bi_2Te_3 , weisen hingegen keine ideal kreisförmigen Fermi-Flächen auf. Wie man anhand der in 22c) abgebildeten QPI-Messung und ARPES-Daten sieht, ist hier eine hexagonale Verformung der Fermi-Fläche zu beobachten [112, 161]. Dieser Effekt konnte von *Fu* [162] auf die deutlich größere Fermi-Fläche von Bi_2Te_3 zurückgeführt werden.

2.3.2 Topologische Supraleiter

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bei der Betrachtung der Bandstruktur von Graphen sowie der der Oberflächenzustände von topologischen Isolatoren erwähnt, dass Elektronen in diesen Systemen die Form von massefreien Dirac-Fermionen, welche eine Lösung der relativistischen Dirac-Gleichung darstellen, annehmen. Die Dirac-Gleichung, formuliert 1928 von *Paul Dirac* [163], stellt den ersten erfolgreichen Versuch dar, Quantenmechanik mit den Erkenntnissen der speziellen Relativitätstheorie zu verbinden. Darauf aufbauend wurde ein Vielzahl von Modifikationen dieser Theorie unternommen, um verschiedenste Systeme zu beschreiben. Die wohl bekannteste darunter ist die theoretische Arbeit von *E. Majorana* [164], welcher die Existenz neu-

traler Teilchen, genannt Majorana-Fermionen, vorhersagte, die ihre eigenen Antiteilchen sind und einer nichtabelschen Statistik gehorchen. Des Weiteren fand *H. Weyl* [165], dass zwei massefreie Teilchen entgegengesetzter Chiralität, die jeweils die Hälfte eines herkömmlichen Dirac-Fermions darstellen, ebenfalls Lösung von modifizierten Dirac-Gleichungen sind. Diese als Weyl-Fermionen bezeichneten Teilchen werden im nachfolgenden Abschnitt über topologische Halbmetalle von Bedeutung sein. Obwohl diese Theorien auf große Aufmerksamkeit in der modernen Teilchenphysik gestoßen sind, gelang es nicht, die Existenz fundamentaler Teilchen mit entsprechenden Eigenschaften nachzuweisen. Wie jedoch bereits anhand von Dirac-Fermionen in Graphen oder an der Oberfläche von topologischen Isolatoren gezeigt werden konnte, bieten Quasiteilchen in Festkörpern die Möglichkeit, solche exotischen Zustände zu untersuchen. Besonders die Realisierung von Quasiteilchen, die sich als Majorana-Fermionen erweisen könnten, erweckte erhöhtes wissenschaftliches Interesse. Grund dafür ist unter anderem die mögliche Anwendung solcher Zustände bei der Konstruktion von fehlertoleranten topologischen Quantencomputern [11].

Neben den bisher betrachteten Isolatoren stellt Supraleitung einen weiteren Zustand von Elektronensystemen mit einer Zustandslücke dar. Auch hier ist es möglich, diesen Zustand entsprechend seiner Topologie zu klassifizieren und topologisch nichttriviale Konfigurationen zu finden. Dies tritt beispielsweise in topologischen Isolatoren auf, die unterhalb einer kritischen Temperatur in eine supraleitende Phase übergehen, oder auch in Systemen, in denen ein trivialer Supraleiter und ein Material mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung eine Grenzfläche bilden [9]. Solche als topologische Supraleiter bezeichneten Systeme besitzen in Analogie zu den topologischen Isolatoren Grenzflächenzustände ohne Zustandslücke. In eben diesen Randzuständen werden die gesuchten Majorana-Fermionen vermutet [9]. Tatsächlich wurde gezeigt, dass gebundene Zustände an den Rändern oder innerhalb von Flussschläuchen eines topologischen Supraleiters Majorana-Charakteristik aufweisen [9]. Folglich nennt man diese auch gebundene Majorana-Zustände.

Dabei befinden sich solche Majorana-Zustände energetisch stets am Fermi-Niveau und führen dort zu einer Erhöhung der Zustandsdichte, wie es in Abbildung 23 dargestellt wird [166]. Mittels Rastertunnelspektroskopie ist es möglich, die Erhöhung der Zustandsdichte in Form eines Peaks um die Fermi-Energie, also bei einer Tunnelspannung von 0 V, zu detektieren. Auf diese Weise konnten bereits einige Probensysteme als potentielle topologische Supraleiter identifiziert werden. So zeigten sowohl Sr_2RuO_4 als auch $\text{Cu}_{0.3}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ Peaks am Fermi-Niveau in Tunnelexperimenten [167, 168] (siehe Abbildung 23b). Weitere Systeme, die Anzeichen für topologische Supraleitung und Majorana-Fermionen zeigten, sind unter anderem Eisenketten auf einer supraleitenden Bleioberfläche [169] oder auch Eisen-basierte Supraleiter wie $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ oder LiFeAs ,

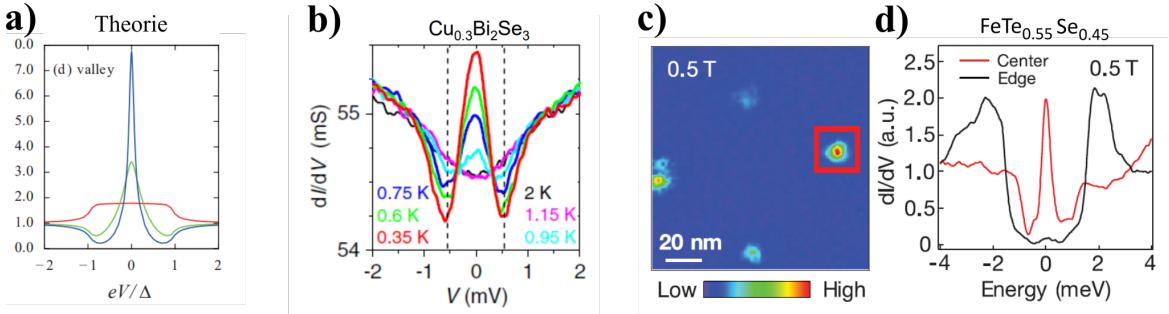


Abbildung 23: a) Theoretisch berechnete Tunnelspektren für Majorana-Fermionen an der Oberfläche eines topologischen Supraleiters. Abbildung entnommen aus [166]. b) Punktkontaktspektroskopie an Cu_{0.3}Bi₂Se₃. Abbildung entnommen aus [167]. c) dI/dU -Abbildung (120x120 nm²) der Oberfläche von FeTe_{0.55}Se_{0.45} bei 0.5 T. d) STS-Tunnelspektren im Zentrum und am Rand eines Flussschlauchs in c). Abbildungen entnommen aus [18].

wo entsprechende Zustände innerhalb von Flussschlüchen nachgewiesen werden konnten (siehe Abbildung 23c,d)) [18].

2.3.3 Topologische Halbmetalle

Die bisherige Betrachtung topologischer Materialien beschränkte sich auf Systeme, welche eine Zustandslücke aufweisen. Die Existenz topologisch nichttrivialer Zustände ist jedoch nicht zwangsläufig an das Auftreten von Bandlücken gebunden. So wurden bereits kurz nach der Entdeckung des dreidimensionalen topologischen Isolators topologische Zustände in Halbmetallen vorhergesagt. Diese Materialklasse besitzt in der Regel keine Zustandslücke, weist aber im Gegensatz zu herkömmlichen Metallen nur geringe bis verschwindende Zustandsdichten um das Fermi-Niveau auf. In bestimmten Halbmetallen wird diese reduzierte Zustandsdichte durch Kreuzung bzw. Berührung von Valenz- und Leitungsband an Punkten innerhalb der Brillouin-Zone hervorgerufen [10]. Wang *et al.* konnten zeigen, dass in solchen Systemen eine topologische Invariante grundsätzlich zu erwarten ist [170]. Sie werden dementsprechend als topologische Halbmetalle bezeichnet. Wie bereits bei den topologischen Isolatoren, ist der Ursprung dieser Zustände in einer Bandinversion in Verbindung mit Spin-Bahn-Wechselwirkung zu finden (siehe Abbildung 24). Allerdings kommt es im Falle von topologischen Halbmetallen nicht zu einer vollständigen Ausbildung einer Zustandslücke. Aufgrund zusätzlicher Symmetriegruppen erfolgt die Formation der Zustandslücke an allen Punkten der Brillouin-Zone mit Ausnahme einzelner Hochsymmetriepunkte wie beispielsweise dem Γ -Punkt. An diesen Punkten berühren sich die Bänder und bilden entweder Dirac- oder Weyl-Punkte. Welche Form vorliegt, ist abhängig von der jeweiligen Verletzung der Symmetriegruppen. Ist entweder die Zeitumkehr-Symmetrie T oder die Inversions-Symmetrie I gebrochen, liegt ein Weyl-Halbmetall vor. Sind bei-

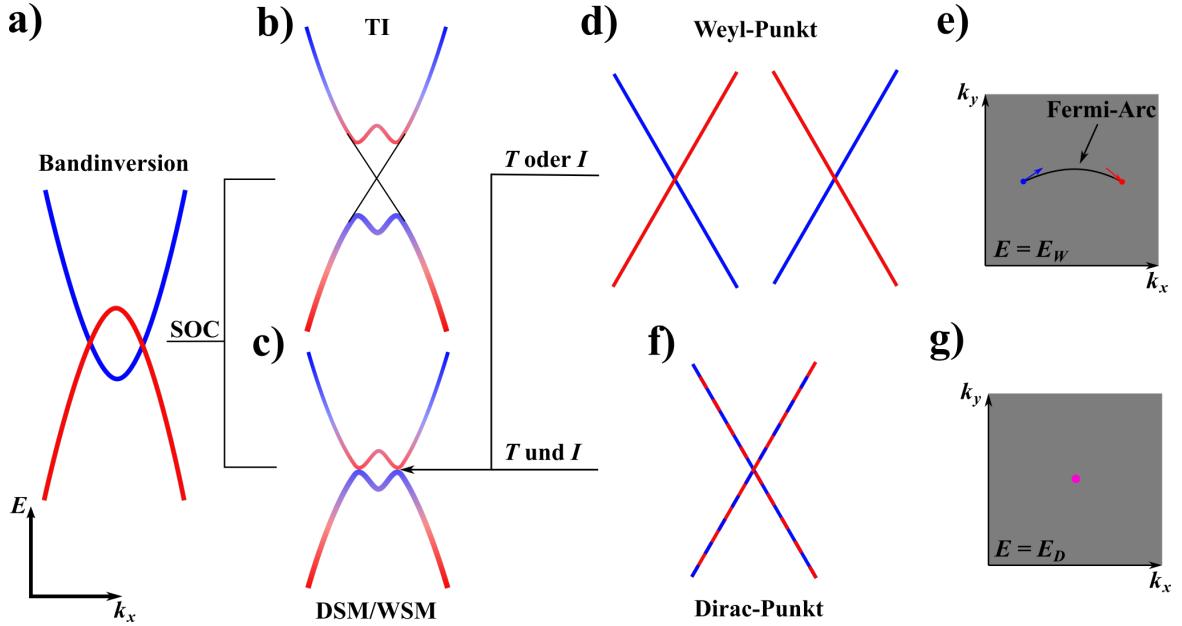


Abbildung 24: Schematische Darstellung der durch Bandinversion erzeugten topologischen Zustände in Weyl- bzw. Dirac-Halbmetallen (WSM/DSM). a) Bandinversion in Verbindung mit Spin-Bahn-Wechselwirkung (SOC) führt entweder b)zu vollständiger Öffnung einer Zustandslücke und Realisierung eines topologischen Isolators (TI) oder c) unter Einfluss zusätzlicher Symmetriegruppen zur teilweisen Öffnung einer Zustandslücke, sodass sich Valenz- und Leitungsband an Hochsymmetriepunkten berühren. Diese Punkte unterscheidet man in d) zweifach entartete chirale Weyl-Punkte und f) vierfach entartete, nicht chirale Dirac-Punkte. e,g) Oberflächenprojektionen der Weyl- bzw. Dirac-Punkte bei deren jeweiliger Energie. Weyl-Punkte treten dabei immer in Paaren auf und werden an der Oberfläche durch nicht geschlossene Bänder, genannt Fermi-Arcs, verbunden [10, 138].

de Symmetrien gebrochen, handelt es sich um ein Dirac-Halbmetall [138]. In beiden Fällen tritt der lineare Verlauf der Bänder, charakteristisch für massefreie Fermionen, auf. Allerdings sind Dirac-Punkte vierfach entartet und frei von Chiralität, wohingegen Weyl-Punkte zweifache Entartung und entweder positive oder negative Händigkeit aufweisen. Ein Dirac-Punkt lässt sich folglich als die Summe zweier Weyl-Punkte entgegengesetzter Chiralität beschreiben. Die Händigkeit der Weyl-Punkte bedingt darüber hinaus, dass diese immer in Paaren auftreten müssen [171, 172].

Weyl-Halbmetalle besitzen, in Analogie zu anderen topologischen Materialien, topologische Oberflächenzustände an Grenzflächen zu topologisch trivialen Systemen. In Weyl-Halbmetallen werden diese Zustände als Fermi-Arcs (engl. arc, Bogen) bezeichnet. Diese haben die Form eines nicht geschlossenen Bandes, welches die Projektion zweier Weyl-Punkte entgegengesetzter Chiralität an der Oberfläche miteinander verbindet (siehe Abbildung 24e)) [10]. Die Detektion der Fermi-Arcs mittels oberflächensensitiver Methoden ermöglicht die experimentelle Identifizierung potentieller Weyl-Halbmetalle. Abbildung 25 zeigt Messungen mittels winkelaufgelöster Photoe-

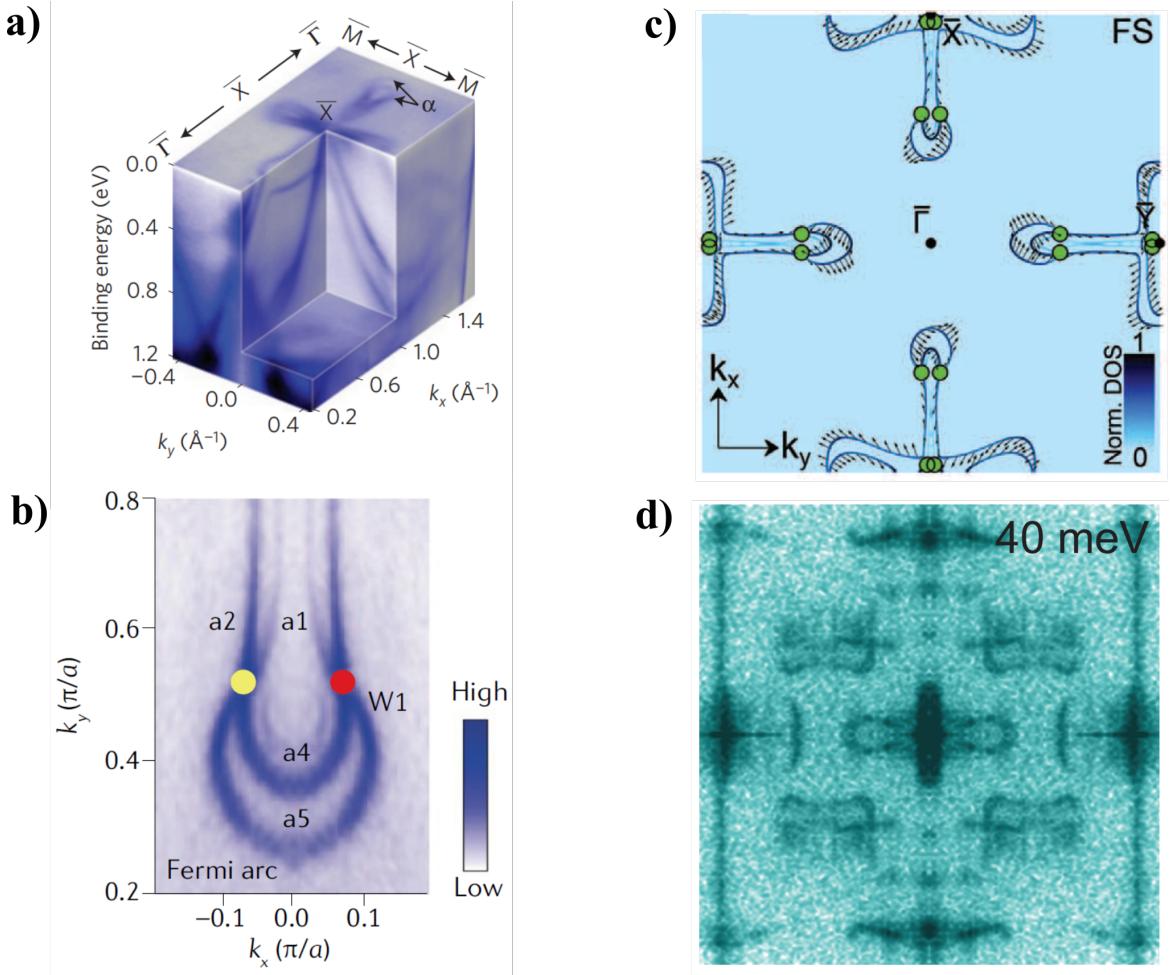


Abbildung 25: a) Bandstruktur von TaAs gemessen mittels ARPES. b) Ausschnitt konstanter Energie mit $E = 40$ meV. Man erkennt die Fermi-Arcs, welche zwei Weyl-Punkte (gelb und rot) miteinander verbinden. c) Theoretisch berechnete Bandstruktur an der Oberfläche von TaAs. d) STM-QPI-Messung an TaAs. Die zu erkennenden Streumuster können Streuprozessen zwischen den in c) gezeigten Fermi-Arcs zugeordnet werden. Abbildungen entnommen aus [173, 175].

missionsspektroskopie und rastertunnelmikroskopische QPI-Messungen an TaAs. Die in Panel a) dargestellte Bandstruktur zeigt die Fermi-Arcs, die die zwei im Panel b) markierten Weyl-Punkte miteinander verbinden [173]. Ebenso lassen sich anhand der QPI Rückschlüsse auf die Existenz von Fermi-Arcs ziehen, indem man bestimmte Streuvektoren in entsprechenden FFT-Spektroskopiekarten nachweist, welche der Streuung zwischen Fermi-Arcs zugeordnet werden können [174, 175] (siehe Abbildung 25c,d)).

Die Besonderheiten der Bandstruktur von topologischen Halbmetallen, insbesondere die der chiralen Weyl-Punkte, führt zu weiteren interessanten Eigenschaften dieser Systeme, welche sich mittels anderer experimenteller Methoden wie Transport, Shubnikov-de-Hass-Oszillations-Messungen oder optischer Prozesse analysieren lassen.

So konnten Transporteigenschaften wie ein negativer longitudinaler Magnetwiderstand [176] bzw. ein planarer [177] oder anormaler Hall-Effekt für Weyl-Halbmetalle festgestellt werden [178–180]. Darüber hinaus wird die Möglichkeit der topologischen Supraleitung in topologischen Halbmetallen untersucht [181–184]. Für eine umfassende Übersicht zu experimentellen und theoretischen Erkenntnissen zu topologischen Halbmetallen sei an dieser Stelle auf Ref. 10 verwiesen.

3 Experimentelle Anlagen

Das Erreichen tiefer Messtemperaturen sowie eine exzellente Abschirmung gegen elektrisches Rauschen und mechanische Schwingungen sind grundsätzliche Voraussetzungen für hochwertige Rastertunnelexperimente. Zur genauen Untersuchung von durch quantenmechanische Effekte dominierten Zuständen sind jedoch oftmals weitaus extremere Bedingungen notwendig als herkömmliche Versuchsaufbauten bereitstellen können. Zum einen haben viele supraleitende Materialien geringe Sprungtemperaturen, die durch die Messtemperatur unterschritten werden müssen. Des Weiteren ist, wie in Abschnitt 2.1.2 gezeigt wurde, die Messtemperatur ausschlaggebend für die Energieauflösung bei der Rastertunnelspektroskopie, weswegen eine möglichst geringe Basistemperatur des STM prinzipiell erstrebenswert ist. Erschwerend kommt hinzu, dass die Durchführung von Langzeitmessungen zur Aufnahme von dI/dU - und Spektroskopiekarten, die ausschlaggebende Informationen über die elektronische Struktur der zu untersuchenden Systeme liefern können, eine lange Standzeit bei diesen tiefen Temperaturen bedingt. Um ausreichend Messzeit sowie hohe energetische und räumliche Auflösung zu gewährleisten, ist es ebenfalls notwendig sicherzustellen, dass keine äußeren Einflüsse, wie elektrische oder magnetische Felder sowie mechanische Schwingungen, die Messung über einen langen Zeitraum hinweg beeinflussen. Demzufolge muss ein Messaufbau über eine gute elektromagnetische Abschirmung und ein Schwingungsdämpfungssystem verfügen. Zur Studie magnetischer Eigenschaften von Probenystemen ist es von Vorteil, wenn die Möglichkeit besteht, die Probe gezielt einem externen magnetischen Feld auszusetzen. Es ist ebenso von Bedeutung, dass ein STM über verschiedene Wege der Proben- und Spaltenpräparation verfügt. Dies wird in der Regel durch eine Ultrahochvakuumssystem realisiert.

Zur Durchführung der für diese Arbeit relevanten Messungen wurden drei verschiedene Eigenbau-Rastertunnelmikroskope verwendet. Diese werden im Folgenden, ihrer jeweiligen Basistemperatur entsprechend, als 300mK-STM, 30mK-STM und 5K-Dipstick-STM bezeichnet. In diesem Kapitel sollen die Anlagen kurz vorgestellt und die technische Umsetzung der zuvor diskutierten experimentellen Voraussetzungen erläutert werden.

3.1 300mK-STM

Wie die meisten STM-Aufbauten besteht das 300mK-STM aus vier Funktionsgruppen: STM-Messkopf, Kryostaten mit supraleitenden Magneten, Schwingungsdämpfungssystem und Ultrahochvakuumkammern. In Abbildung 26 ist der gesamte Aufbau dargestellt. Für eine detaillierte Aufführung aller Bauteile und eine vollständige Charakterisierung der Anlage sei an dieser Stelle auf die Dissertation von *Danny Bau-*

mann [43, 185] verwiesen. Im Folgenden soll nur auf die wichtigsten Komponenten und Eigenschaften des Systems eingegangen werden.

Das Kernstück der Anlage bildet der STM-Messkopf, welcher die Scannereinheit aus Röhrenpiezo mit Spitzenaufnahme und dem Grobantrieb in Form eines „Slip-Stick“-Motors sowie die Probenaufnahme umfasst. Der STM-Kopf selbst ist aus massiver Bronze gefertigt, um die Wärmeleitfähigkeit zu erhöhen. Gleichzeitig führt die Steifigkeit des Bronzekörpers zu einer geringeren Anfälligkeit des STM gegenüber Schwingungen. Um den Wärmeeintrag durch Strahlung zu minimieren und gleichzeitig die thermische Ankopplung an den Kryostaten zu maximieren, ist der STM-Körper zusätzlich mit einer Goldbeschichtung versehen. Für den Transfer von Proben und Spitzen ist der STM-Kopf an einem beweglichen Manipulator montiert, der es erlaubt, das STM aus dem Kryostaten in die daruntergelegene STM-Kammer zu verfahren. Somit ist garantiert, dass sich alle Komponenten des STM, inklusive Proben und Spitze, ständig unter Ultrahochvakuumbedingungen befinden. In der Messposition ruht das STM innerhalb des Kryostaten und liegt gleichzeitig im Zentrum des supraleitenden 9 T Elektromagneten, was ein homogenes magnetisches Feld durch die Probenebene sicherstellt.

Das Ultrahochvakuumsystem besteht aus mehreren Kammern, die eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Präparation von Proben und Spitzen bereitstellen. Im Zentrum des Systems befindet sich die STM-Kammer, in welcher die Proben- und Spitzentransfers in den STM-Messkopf stattfinden. Hier ist zusätzlich ein Karussell montiert, in dem an 23 Plätzen vorbereitete Proben und Spitzen für den schnellen Transfer in das STM gelagert werden können. An die STM-Kammer schließen die Präparations- und die Analysekammer an. Die Analysekammer ist mit einem Elektronendiffraktometer und einem Auger-Analysator ausgestattet, mit welchen die präparierten Proben charakterisiert werden können. Die Präparationskammer dient dem Namen entsprechend der Präparation von Proben und Spitzen. Hier stehen verschiedene Heizelemente und eine „Sputter-Gun“ zur Reinigung von Probenoberflächen und Spitzen zur Verfügung. Zusätzlich sind Elektronenstrahlverdampfer eingebaut, mit deren Hilfe Probenoberflächen mit verschiedenen Materialien bedampft werden können. Dies ermöglicht es auch, Spitzen mit beispielsweise magnetischen Metallen wie Chrom zu bedampfen und somit zu funktionalisieren. Solche Spitzen können dann eingesetzt werden, um Messmethoden wie die der spinaufgelösten Rastertunnelmikroskopie zu realisieren [44]. An die Präparationskammer ist eine Schleuse angebracht, mit der neue Proben und Spitzen in das Ultrahochvakuumsystem überführt werden können. Der gesamte Aufbau ist auf einem Stahlgestell montiert. Dieses Gestell sitzt an drei Punkten auf Betonpfeilern auf. Zwischen Gestell und den Pfeilern sind pneumatische Dämpfungselemente der Firma BILZ installiert. Diese erzeugen sowohl horizontal als auch vertikal Luft-

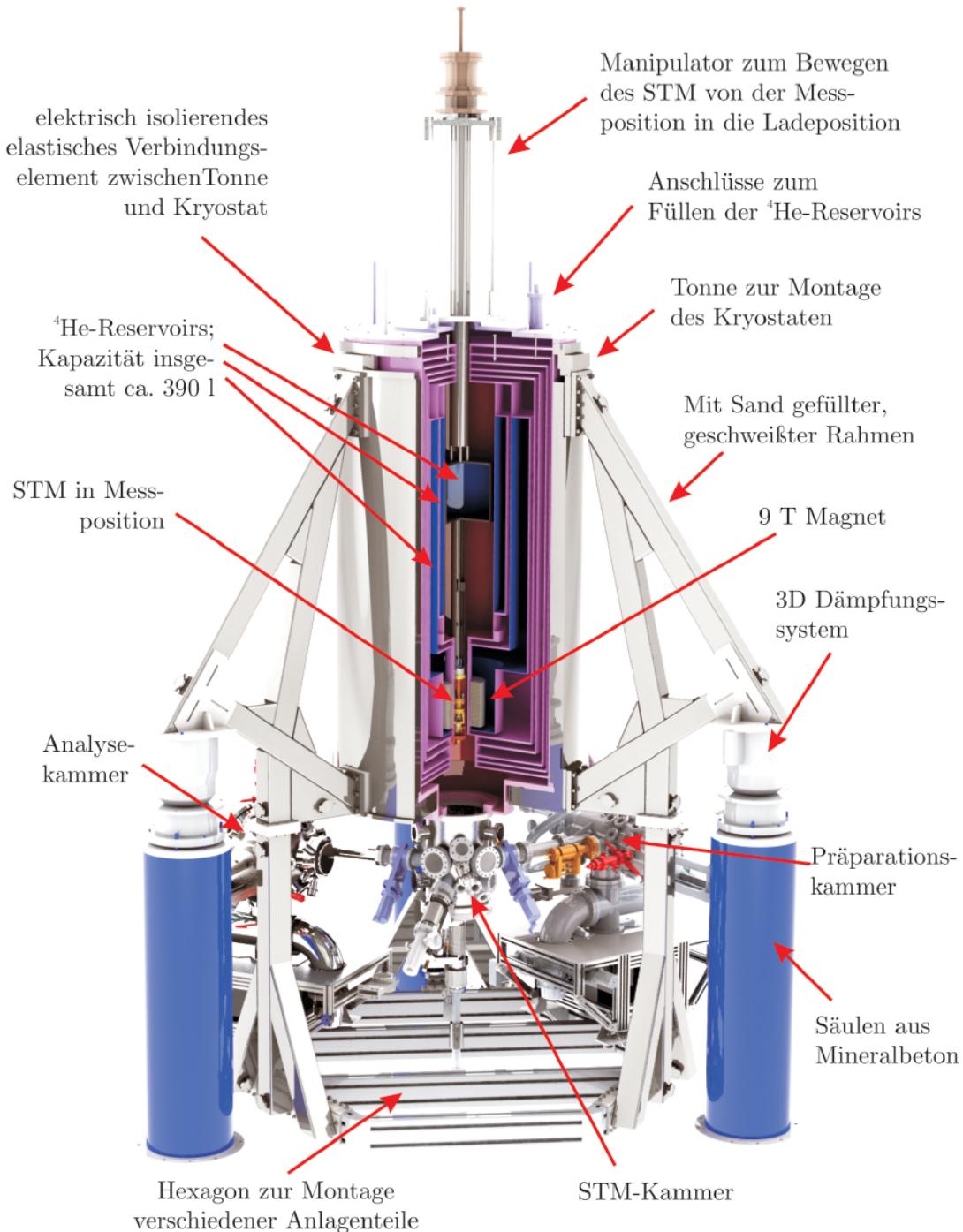


Abbildung 26: 3D-CAD-Zeichnung des 300mK-STM. Gezeigt sind alle wesentlichen Bestandteile der Anlage. Dies umfasst den Kryostaten mit supraleitenden 9 T Magneten, die Vakuumkammern sowie das Dämpfungssystem. Der Kryostat ist im Schnitt dargestellt, um den inneren Aufbau des He-Reservoirs und das STM in Messposition sichtbar zu machen. Abbildung entnommen aus [43].

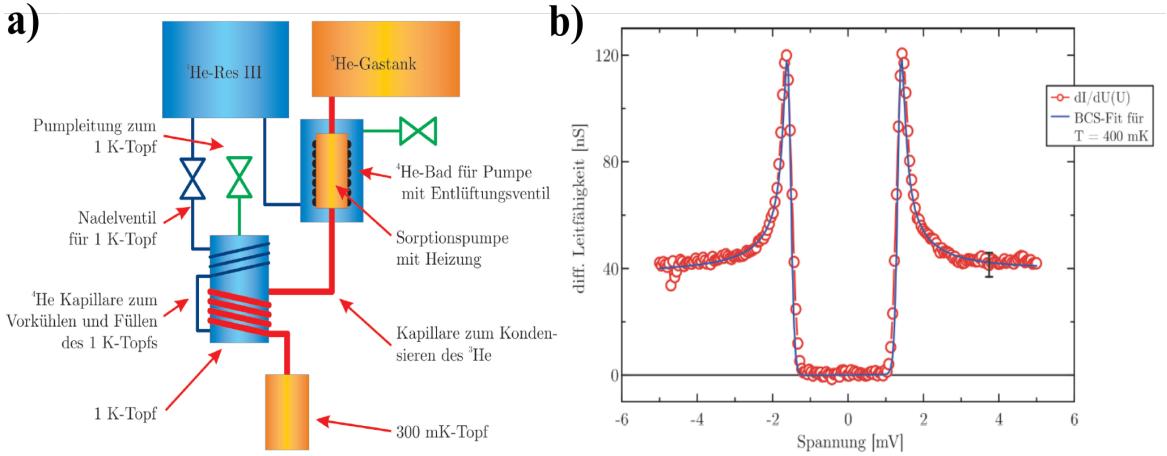


Abbildung 27: a) Schematische Darstellung des ^3He -Verdampfungskryostaten des 300-mK-STM. Orange und rot markieren Bauteile, die ^3He führen. Blau kennzeichnet Komponenten, die flüssiges ^4He führen. b) dI/dU -Spektrum der supraleitenden Zustandslücke von Niob. Aufgenommen mit einer Niobspitze auf einem Wolframkristall bei einer Temperatur von 300 mK. Anpassung mittels der temperaturverbreiterten BCS-Zustandslücke ergab eine elektronische Temperatur von ca. 400 mK. Abbildungen entnommen aus [43].

kissen, auf denen die gesamte Anlage ruht. Somit ist eine effektive Entkopplung zu Gebäudeschwingungen in allen drei Raumrichtungen gewährleistet.

Um die angestrebte Basistemperatur von 300 mK zu erreichen, kommt ein Kryostat der Firma JANIS [186] zu Einsatz. Dieser besteht aus einer Kombination zwischen einem ^4He -Badkryostaten und einem ^3He -Verdampfungskryostaten. Der Badkryostat besitzt ein Fassungsvermögen von insgesamt 390 l flüssigem ^4He und dient dazu, alle Komponenten des ^3He -Verdampfungskryostaten und des STM sowie den Magneten auf 4.2 K zu kühlen. Durch die komplexe Vakuumisolation wird der Eintrag von Wärme aus der Umgebung an die inneren Bauteile verhindert. Die Verwendung eines Verdampfungskryostaten, um Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur von flüssigem ^4He zu erreichen, hat den Vorteil, dass diese Methode vollkommen passiv agiert, also ohne die Verwendung aktiver Pumpen, die eine Zirkulation von Kühlmittel aufrechterhalten, auskommt. Dies ist von Bedeutung, da der Verdampfungskryostat direkt am STM montiert ist und somit möglichst schwingungsfrei operieren muss. Das Funktionsprinzip des ^3He -Verdampfungskryostaten ist in Abbildung 27a) skizziert. Der 1K Topf wird aus einem ^4He -Reservoir zum Teil mit flüssigem ^4He gefüllt. Durch eine externe Pumpe wird an der über dem flüssigem Helium befindlichen Gasphase gepumpt, was zu einer Verringerung des Drucks unterhalb des Dampfdrucks von flüssigem Helium und folglich zu einer erhöhten Verdampfungsrate der Flüssigkeit führt. Die dazu benötigte Verdampfungswärme kühlt den 1K-Topf auf ca. 1,2 K. ^3He besitzt eine geringere Atommasse und somit eine geringere Siedetemperatur sowie einen höheren Dampf-

druck als ^4He . Bei Normaldruck beträgt die Siedetemperatur ca. 3.1 K. Die Kühlung des 1K-Topfes führt dazu, dass gasförmiges ^3He zu kondensieren beginnt und sich im 300mK-Topf ansammelt. Sobald das gesamte ^3He verflüssigt wurde, kann die externe Pumpe ausgeschaltet werden, womit das System nun weitestgehend schwingungsfrei operiert. Um die angestrebte Basistemperatur von 300 mK zu erreichen, ist es aber notwendig, an der Gasphase des 300mK-Topfes zu pumpen. Dazu setzt man hier eine passive Adsorptionspumpe aus Kohlenstoff ein. Helium adsorbiert an der Oberfläche des Kohlenstoffes, solange es auf eine Temperatur nahe 4 K gekühlt wird. Dies entspricht einem Pumpen an der ^3He -Gasphase und führt zu einer Senkung der Temperatur des 300mK-Topfes, welcher direkt an das STM gekoppelt ist. So lassen sich Temperaturen am STM-Kopf von bis zu 300 mK realisieren. Die Standzeit des Systems bei Basistemperatur hängt von der Menge an verflüssigtem ^3He ab. Im Falle dieser Anlage beträgt die maximale Standzeit bei einer STM-Temperatur von 300 mK etwa 80 h. Es ist ebenso möglich, das STM ohne Verwendung des Verdampfungskryostaten zu betreiben. Dann beträgt die minimale Messtemperatur ca. 6 K. In dieser Betriebsart wird die Standzeit durch die Füllmenge des ^4He -Reservoirs begrenzt, welche hier ca. 7 Tagen entspricht [43].

Eine entscheidende Charakteristik des Rastertunnelmikroskops stellt die zu erreichende Energieauflösung dar. Sie ist ausschlaggebend dafür, mit welcher Genauigkeit spektroskopische Messungen durchgeführt werden können. Die Energieauflösung wird, wie bereits erwähnt, durch die realisierbare Messtemperatur bestimmt, aber auch andere Einflüsse wie elektrisches Rauschen oder mechanische Schwingungen können zu einer reduzierten Energieauflösung beitragen. Um die tatsächliche Energieauflösung eines STM zu bestimmen, bietet es sich an, ein scharfes Feature in der Zustandsdichte eines Probensystems mittels Spektroskopie aufzulösen. Anhand der Verbreiterung der Strukturen kann die aufgrund der Temperatur geminderte tatsächliche Energieauflösung bestimmt werden. In der Praxis wird dazu häufig die Energiedicke eines konventionellen BCS-Supraleiters wie Niob genutzt. Passt man die Funktion der temperaturabhängigen BCS-Zustandsdicke aus Gleichung 36 an das Spektrum an, erhält man eine Abschätzung der tatsächlichen elektronischen Temperatur und damit der Energieauflösung des Systems. Dies wurde, wie in Abbildung 27b) gezeigt, für das 300mK-STM durchgeführt. Der Fit ergab eine Temperatur von ca. 400 mK, was einer Energieauflösung nach $E = 3.5k_B T$ von ca. 160 μeV entspricht [43].

3.2 30mK-STM

Das Grundkonzept bei der Entwicklung und Konstruktion des 30mK-STM war es, die bereits hervorragenden Eigenschaften des 300mK-STM weiter zu verbessern, indem niedrigere Temperaturen, längere Standzeiten sowie eine effektivere Schwingungs-

dämpfung angestrebt wurden. Der gesamte Aufbau wird im Detail in der Dissertation von *Sebastian Schimmel* [187] vorgestellt und charakterisiert. Wie zuvor soll an dieser Stelle nur eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Elemente und Eigenschaften stattfinden. Abbildung 28 zeigt eine Grafik des Systems. Anders als beim 300mK-STM wurde hier ein „Top Loading“-Konzept gewählt, bei dem die Proben und Spitzen aus dem Vakuumsystem nach unten in das STM eingeschleust werden können. Das STM verbleibt dabei im Kryostaten. Das Vakuumsystem besteht aus zwei Kammern. In der Präparationskammer können mithilfe von Verdampfern und Heizern Proben und Spitzen für die Messungen vorbereitet werden. Die Transferkammer ist mit einem Karussell zur Lagerung der Proben und Spitzen sowie einem 2-stufigen Transfermanipulator ausgestattet, welcher den Transfer von Proben und Spitzen in das STM möglich macht. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen waren die beschriebenen Ultra-hochvakuumkammern allerdings noch nicht installiert. Anstelle dessen wurden eine Behelfstransferkammer und ein manueller Manipulator für den Proben- und Spitzentransfer verwendet. Der STM-Kopf besitzt ein monolithisches Design und ist aus den zuvor genannten Gründen aus massiver vergoldeter Bronze gefertigt. Das STM wird direkt am Kältepunkt eines $^{3/4}\text{He}$ -Mischungskryostaten der Firma JANIS [186] angebracht. STM und Mischungskryostat befinden sich innerhalb eines ^4He -Badkryostaten desselben Herstellers mit einem Fassungsvermögen von 80 l. Innerhalb des Badkryostaten wurde ein supraleitender 9/4-T-Vektormagnet verbaut, in dessen Zentrum das STM positioniert ist. Das Bad aus flüssigen Helium dient zur Kühlung aller Komponenten auf Temperaturen nahe 4 K. Ohne Verwendung des Mischungskryostaten können so STM-Messungen bei ca. 6 K durchgeführt werden.

Der schematische Aufbau des Mischungskryostaten ist in Abbildung 29a) veranschaulicht. Dieses System verwendet ein Gemisch aus ^3He und ^4He , welches in einem geschlossenen Kreislauf mit Hilfe einer Rootspumpe zirkuliert wird. Das Prinzip des Mischungskryostaten beruht auf der Arbeit von *London* [188] und wird in [189] eingehend behandelt und soll hier nicht weiter ausgeführt werden. Die Verwendung eines Mischungskryostaten erlaubt es, Temperaturen im Bereich von 10 mK bis 50 mK zu erreichen. Da es sich bei dieser Methode um eine durch Pumpen aufrechterhaltene Kühlung handelt, bei der das $^{3/4}\text{He}$ -Gemisch durch Leitungen in direkter Nähe zum STM zirkuliert, entstehen so unvermeidbare Schwingungen, die die Messungen stören können. Es ist deswegen von großer Bedeutung, den Einfluss dieser Schwingungen so gering wie möglich zu halten. Dazu werden vergleichsweise geringe Flussraten des $^{3/4}\text{He}$ -Gemischs gewählt. Dies verringert zwar die maximale Kühlleistung des Kryostaten, reduziert aber die verursachten Schwingungen drastisch. Mit einer effektiven Abschirmung gegen den Wärmeeintrag aus der Umgebung lassen sich auch unter reduzierter Kühlleistung noch Basistemperaturen von 30 mK am STM realisie-

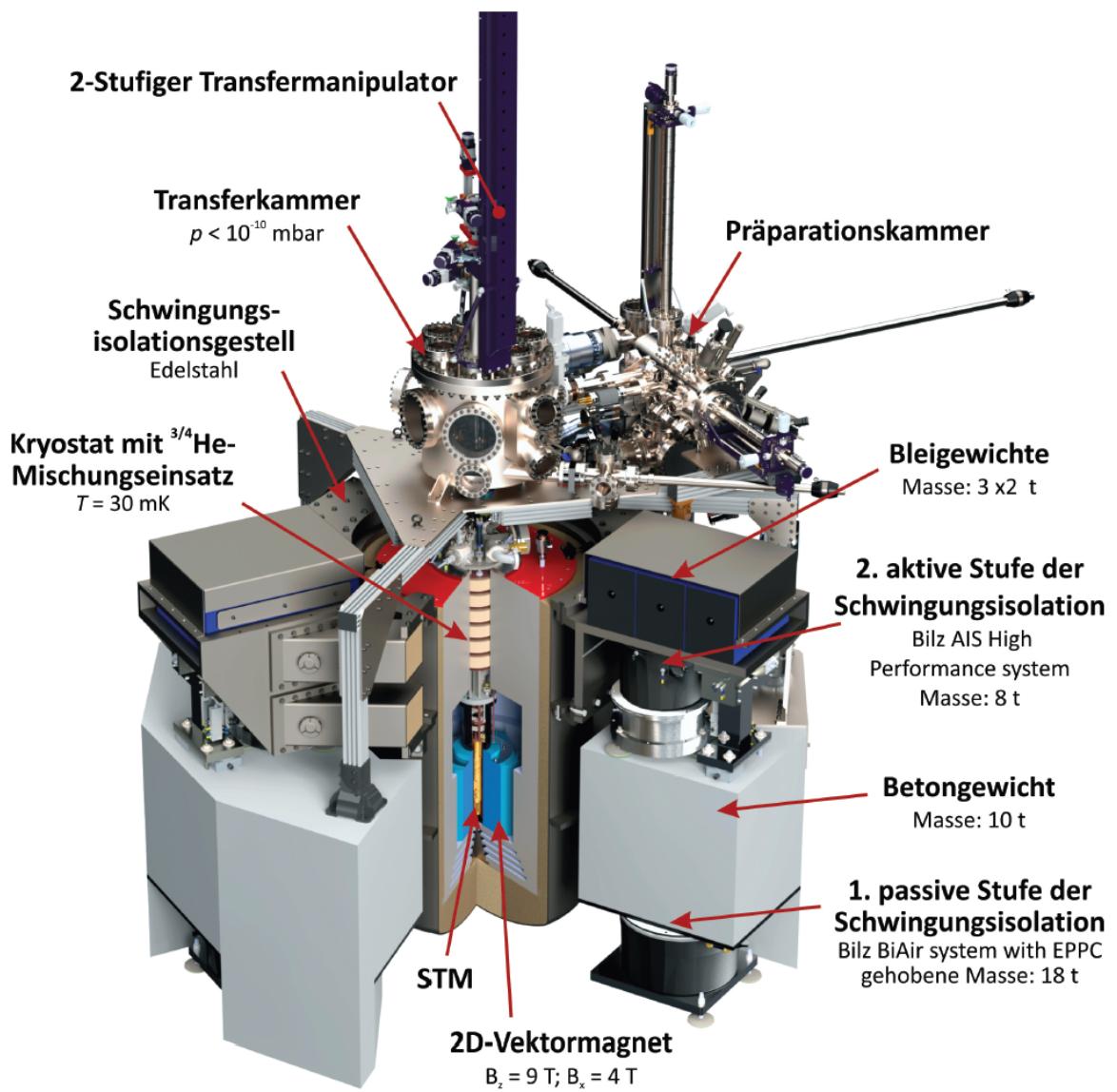


Abbildung 28: 3D-CAD-Zeichnung des 30mK-STM. Alle wesentlichen Bauteile sind abgebildet und beschriftet. Dies umfasst den Kryostaten mit 9/4 T Vektormagneten, die Ultrahochvakuumanlage und das zweistufige Dämpfungssystem. Der Kryostat ist im Schnitt dargestellt, um das STM sowie den sich darüber befindlichen $^{3/4}$ He-Mischungskryostaten sichtbar zu machen. Abbildung entnommen aus [187].

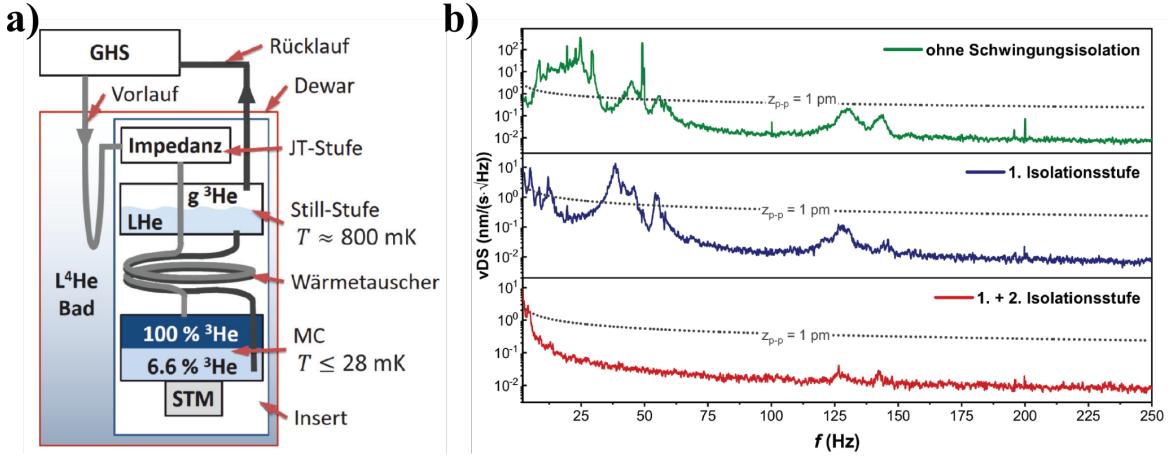


Abbildung 29: a) Schematische Veranschaulichung des Funktionsprinzips des $^{3/4}\text{He}$ -Mischkryostaten. b) Spektralanalyse der Daten eines einachsigen (z-Richtung) Bewegungssensors, welche jeweils ohne Dämpfung, bei eingeschalteter passiver Isolationsstufe sowie bei eingeschalteter aktiver und passiver Dämpfung am STM-Gestell aufgenommen wurden. Aufgetragen ist die aus einer FFT resultierende spektrale Amplitudendichte der gemessenen Geschwindigkeit vDS über der Frequenz. Beide Abbildungen entnommen aus [187].

ren. Des Weiteren ist es notwendig, den Eintrag der durch die laufende Rootspumpe erzeugten Schwingungen zu unterdrücken. Dazu wird diese in einiger Entfernung vom Rest der Anlage installiert und alle Schlauchverbindungen werden zwischen dem externen Komponenten des Mischungskreislaufs und der eigentlichen Anlage mit Sand beschwert und fest an die Stufen des Dämpfungssystems gekoppelt. Der große Vorteil eines Mischungskryostaten ist, neben den niedrigen zu erreichenden Temperaturen, dass die Standzeit bei diesen Temperaturen nur durch die Verdampfungsrate des äußeren ^4He -Reservoirs begrenzt ist. Im Falle dieser Anlage beträgt die Standzeit ca. eine Woche. Dies erlaubt es, selbst zeitaufwendige Messungen wie die Aufnahme von Spektroskopiekarten auf Basistemperatur von 30 mK durchzuführen.

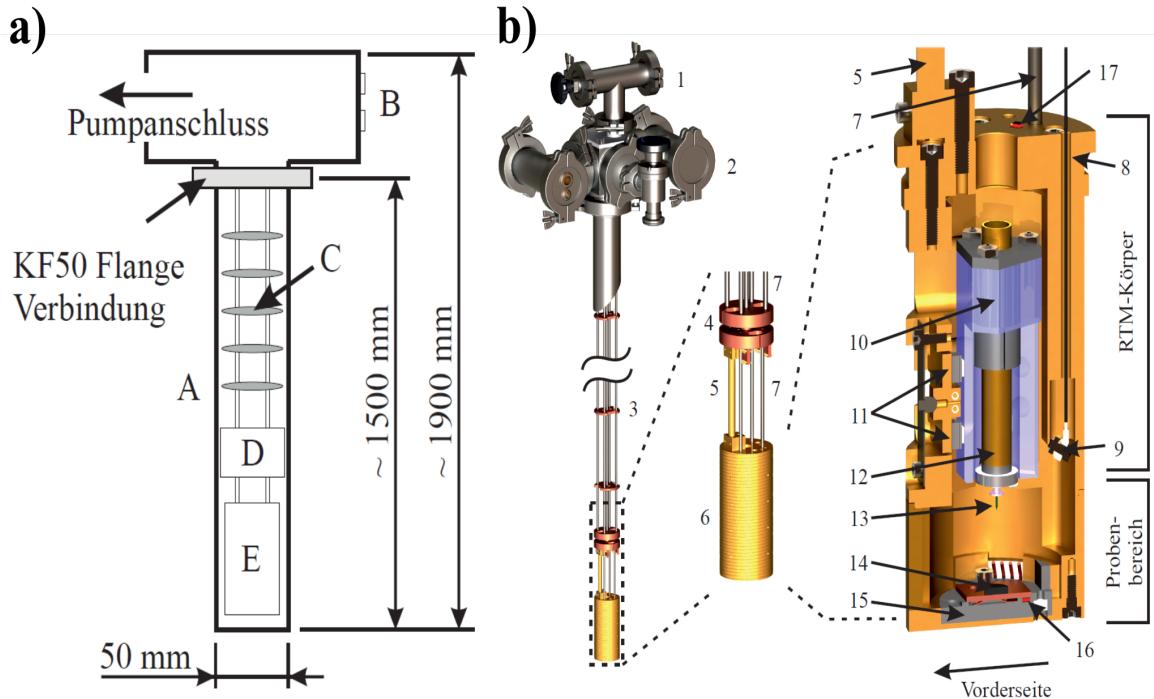
Voraussetzung für solche Messungen und das Erreichen der durch die geringe Messtemperatur ermöglichten hohen Energieauflösung ist, dass das System von äußeren Einflüssen möglichst effektiv entkoppelt wird. Um das zu garantieren, wurde für dieses STM ein komplexes und leistungsfähiges Schwingungsdämpfungssystem installiert. Die Schwingungsdämpfung ist in zwei Stufen aufgebaut. Drei fest mit dem Laborfundament verbundene pneumatische Dämpfungselemente eines passiven BILZ-EPPC-Systems [190] heben einen 10 t schweren Betonring aus. Um die verbleibende Schwingungen weiter zu reduzieren, ist auf dem Betonring ein zusätzliches Dämpfungssystem angebracht. In diesem Fall kommen drei BILZ-AIS-Dämpfer [190] zum Einsatz. Diese sind im Gegensatz zur ersten Ebene aktive Dämpfer, die Bewegungen des STM in allen drei Raumrichtungen gezielt entgegenwirken. Die aktiven Dämpfungselemente tragen ein sehr steifes und schweres Stahlgestell, auf welchem die gesamte Messapparatur

samt Kryostat und Vakuumkammern montiert ist. Abbildung 29b) zeigt Frequenzanalysen eines Bewegungssensors, aufgezeichnet unter den verschiedenen Betriebsmodi des Dämpfungssystems [187]. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch den Einsatz beider Dämpfungsstufen der Übertrag von Schwingungen des Laborbodens auf den Messaufbau beinahe vollständig verhindert wird.

Durch die niedrigen Messtemperaturen und die exzellente Schwingungsdämpfung hat diese Anlage das Potential einer theoretisch erreichbaren Energieauflösung von $\Delta E = 9 \mu\text{eV}$ [187]. Zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit war es allerdings nicht möglich, die tatsächliche Energieauflösung des STM zu bestimmen. Grund dafür sind die noch fehlenden Vakuumkammern, ohne die keine Proben eines konventionellen BCS-Supraleiters, der für diese Charakterisierung notwendig ist, präpariert werden konnten.

3.3 5K-Dip-Stick-STM

Das Eintauch-Rastertunnelmikroskop („Dip-Stick-STM“) stellt ein – im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Systemen – stark vereinfachtes Konzept dar, welches sich speziell für temperaturstabile Langzeitmessungen an spaltbaren Probenmaterialien eignet. Das System verzichtet dabei vollständig auf die sonst üblichen Vakuumkammern. Details über das Design und dessen Leistungsfähigkeit lassen sich Ref. 78 entnehmen. Der Aufbau eines Dip-Stick-STM ist in Abbildung 30 schematisch und in 3D-Detailaufnahmen dargestellt. Der STM-Kopf mit Probenaufnahme und Scanner-einheit ist am Ende eines langen Stabes montiert. Der Stab, besetzt mit mehreren Bronzeplättchen, welche als Temperaturschilde dienen, wird in einer Edelstahlröhre platziert und luftdicht verschlossen. Diese Röhre lässt sich dann mit einer externen Pumpe evakuieren. Danach wird sie mitsamt STM in einen He-Badkryostaten eingetaucht. Durch eine thermische Ankopplung des STM-Kopfes an die Wand der nun auf 4.2 K gekühlten Ummantelung lassen sich so Messtemperaturen von ca. 5 K erreichen. Diese Temperatur kann konstant gehalten werden, solange sich flüssiges Helium im Kryostaten befindet. Je nach Wahl des Kryostaten sind so Standzeiten bis hin zu 4 Wochen realisierbar. Dies ermöglicht die Durchführung von Langzeitmessungen, welche besonders zur Aufnahme von hochaufgelösten Spektroskopiekarten nötig sind. Gleichzeitig agiert die He-gekühlte Stahlummantelung als Kryoabsorptionspumpe, wodurch ein Ultrahochvakuum aufrechterhalten werden kann. Somit sind saubere Probenoberflächen über die gesamte Messzeit sichergestellt. Aufgrund der fehlenden Vakuumkammern können in diesem System nur Proben untersucht werden, bei denen saubere Probenoberflächen durch Spaltvorgänge erzeugt werden können. Dafür ist ein von außen bedienbarer Spaltmechanismus installiert, der das Spalten der Proben unter Vakuumbedingungen und bei tiefen Temperaturen ermöglicht. Ein den STM-Kopf um-



schließender Heizbecher erlaubt die präzise Einstellung der Messtemperatur auf Werte zwischen 5 und 30 K zur Durchführung temperaturabhängiger Messungen. Unter Verwendung eines Magnetkryostaten können ebenfalls magnetfeldabhängige Messungen bis hin zu 17 T realisiert werden. Wie bei den anderen STM ist eine Schwingungsisolation unabdingbar. Dafür sind die Kryostaten mittels pneumatischer Dämpfungsfüße vom Laborboden entkoppelt.

4 LiFeAs

LiFeAs gehört zur Materialklasse der Eisen-basierten Supraleiter, die bereits in Abschnitt 2.2.4. vorgestellt wurden, und ist der 111-Gruppe zuzuordnen. Wie alle Eisen-basierten Supraleiter besitzt LiFeAs eine tetragonale Kristallstruktur mit den Gitterkonstanten $a = b = 3.78 \text{ \AA}$ sowie $c = 6.3 \text{ \AA}$ [14, 191] und ist lagenartig aufgebaut. Hier werden die FeAs-Schichten von zwei aufeinanderfolgenden Lithium-Lagen, welche jeweils ein quadratisches Gitter formen, getrennt. Die Kristallstruktur von LiFeAs ist schematisch in Abbildung 31a) dargestellt. Die Li-Lagen sind dabei nur schwach gebunden und können einfach mechanisch getrennt werden. Bei solch einem Spaltungs-vorgang entstehen zwei ladungsneutrale Li-Oberflächen, die keine Oberflächenzustände aufweisen [20]. Aufgrund dessen ist LiFeAs optimal geeignet für Untersuchungen mittels oberflächensensitiver Methoden (ARPES, STM, ...), da davon auszugehen ist, dass die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche die des Festkörpers widerspiegeln. Darüber hinaus erlaubt eine ladungsfreie Oberfläche es, STM-Topografiemessungen mit hoher Auflösung durchzuführen, wie anhand von Abbildung 31b) ersichtlich wird.

Es existieren mehrere Verfahren zur Herstellung von polykristallinen und monokristallinen LiFeAs-Proben [14, 191, 192]. Die in dieser Arbeit untersuchten LiFeAs-Einkristalle wurden durch ein Selbstfluss-Verfahren nach Ref. 193 hergestellt. Dabei werden die Elemente in einem molaren Verhältnis von $\text{Li/Fe/As} = 3:2:3$ in einen Al_2O_3 -Tiegel gegeben. Der Tiegel wird dann in einem Behälter aus Niob luftdicht eingeschlossen, welcher wiederum in einer Quarzampulle versiegelt wurde. Aufgrund der hohen Anfälligkeit von Li sowie des resultierenden LiFeAs gegenüber Wasser und um Oxidation zu verhindern, werden alle Schritte unter einer reinen Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Mixtur wird anschließend im Verlauf von 18 Stunden auf 1363 K erhitzt. Diese Temperatur wird für 5 weitere Stunden gehalten und im Anschluss mit einer Rate von 4.5 K/h auf 873 K gesenkt. Das Resultat sind LiFeAs-Einkristalle in Form von Plättchen mit Dimensionen von ca. $(12 \pm 6) \times (12 \pm 6) \times (0.3 \pm 0.05) \text{ mm}^3$. Röntgendiffraktometrie und Kernquadrupolresonanz-Spektroskopie bestätigen die hohe Reinheit und Qualität der Kristalle [193]. In Abbildung 31c) ist die Fotografie eines solchen Kristalls gezeigt.

Betrachtet man das Phasendiagramm von $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1+y}\text{As}$ und $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$, dargestellt in Abbildung 32 [29], so wird ein signifikanter Unterschied zu den Phasendiagrammen anderer Eisen-basierter Supraleiter (vergleiche Abbildung 15) deutlich. Im Gegensatz zu den meisten Eisen-basierten Supraleitern, bei denen die supraleitende Übergangstemperatur durch Dotierung ansteigt und bei einer optimalen Substitutionsrate ihr Maximum erreicht, weist LiFeAs im undotierten Zustand die höchste Übergangstemperatur mit $T_c \approx 18 \text{ K}$ auf. LiFeAs ist damit ein stöchiometrischer Hochtemperatursupraleiter [14, 192]. Des Weiteren fällt auf, dass LiFeAs keine magnetisch

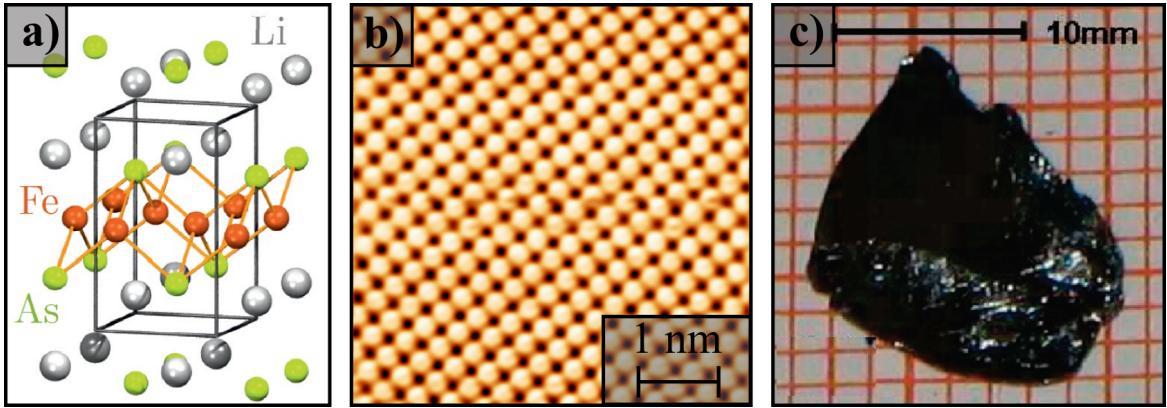


Abbildung 31: a) Schematische Darstellung des Kristallgitters von LiFeAs. Die FeAs-Schichten werden durch zwei Lagen eines quadratischen Lithium-Gitters voneinander getrennt. Abbildung entnommen aus [42]. b) Topografie 5x5 nm² ($I = 1 \text{ nA}$, $U = 15 \text{ mV}$) der Oberfläche von LiFeAs. Man erkennt das quadratische Gitter der Li-Oberfläche, die durch den Spaltvorgang entsteht. c) Fotografie eines im Selbstfluss-Verfahren gewachsenen LiFeAs-Einkristalls mit einer Größe von über 1 cm. Abbildung entnommen aus [193].

ordnende Phase zu besitzen scheint, wohingegen eine antiferromagnetische Spindichetewelle das Phasendiagramm des Großteils der bekannten Eisen-basierten Supraleiter im unterdotierten Bereich dominiert. Ebenso kann kein struktureller Übergang sowie die üblicherweise damit einhergehende nematische Phase in LiFeAs beobachtet werden.

Es wird davon ausgegangen, dass die Ordnungsphänomene in Eisen-basierten Supraleitern durch starke antiferromagnetische Fluktuationen, welche ein Resultat des Nestings der Fermi-Fläche mit dem antiferromagnetischen Wellenvektor $Q_{AFM} = (\pi, \pi)$ sind, entstehen [95, 97, 194, 195]. ARPES-Messungen an LiFeAs hingegen haben ergeben, dass Nesting in diesem Material nicht gegeben ist [20, 23]. *Borisenko et al.* beobachteten drei lochartige Taschen am Γ -Punkt sowie zwei elektronenartige Taschen am M-Punkt. Zwei Bänder, die Berechnungen zufolge aus den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Eisens gebildet werden, formen die kleinen Taschen, die die hohe Intensität am Γ -Punkt in Abbildung 33a) verursachen. Dabei schneiden beide Bänder gerade so das Fermi-Level und bilden eine beinahe punktförmige Fermi-Fläche. Dies führt zur Formation einer van-Hove-Singularität, die für die hohe Zustandsdichte am Γ -Punkt verantwortlich ist [196] (siehe Abbildung 33c,d)). Die große äußere lochartige Fermi-Fläche, die die Form eines abgerundeten Quadrats besitzt und als 2-dimensional betrachtet werden kann, wie anhand der in 33f,g) gezeigten, durch Dichtefunktionaltheorie berechneten, 3D-Darstellung der Fermi-Fläche erkennbar ist, entstammt den d_{xy} -Orbitalen [21, 23] (siehe Abbildung 33d,e)). Beide elektronenartigen Bänder am M-Punkt weisen in Abhängigkeit von k_z entweder die Form von abgerundeten Quadraten oder zwei sich überschneidenden Ellipsen auf [20]. Auch hier lässt sich

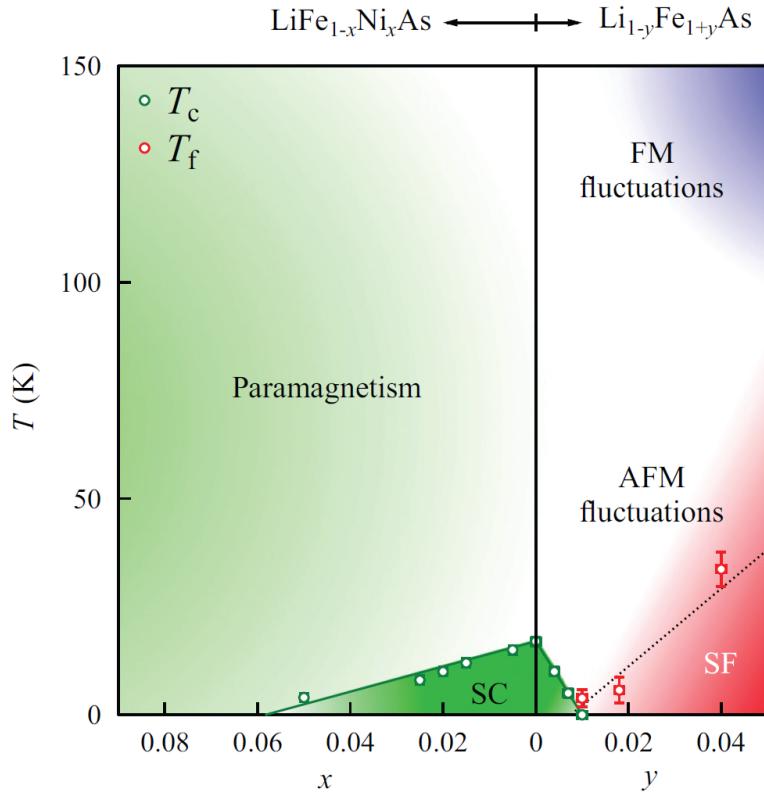


Abbildung 32: Phasendiagramm von $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1+y}\text{As}$ und $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ als Resultat von Magnetometrie und Myonen-Spin-Rotationsmessungen. Das Material zeigt Phasen der Supraleitung (SC), von gefrorenen Spinzuständen (SF), ferromagnetische (FM) und antiferromagnetische (AFM) Fluktuationen sowie Paramagnetismus. Abbildung entnommen aus [29].

in innere und äußere Fermi-Fläche unterscheiden, welche jeweils d_{xy} -beziehungsweise d_{xz}/d_{yz} -Charakter besitzen [197]. In Abbildung 33a) sind die Formen und Größe der Fermi-Flächen skizziert. Dabei repräsentieren die gestrichelten Linien die elektronenartigen Bänder am M-Punkt. Man erkennt, dass alle Fermi-Flächen unterschiedliche Größen aufweisen. Aufgrund dessen ist das Auftreten von Nesting in LiFeAs auszuschließen [20].

Aus der zu anderen Eisen-basierten Supraleitern verschiedenen Form der Fermi-Fläche und sich dem unterscheidenden Dotierungsverhalten ergibt sich umgehend die Frage nach Natur und Ursprung der Supraleitung in LiFeAs. Es gilt zu klären, ob, trotz der Abwesenheit von Nesting, ein durch Spinfluktuationen vermittelter s_{\pm} -Ordnungsparameter für LiFeAs infrage kommt oder sich die Supraleitung, obgleich der enormen strukturellen Ähnlichkeit zu anderen Eisen-basierten Supraleitern wie NaFeAs, grundlegend unterscheidet. Die ersten Kernspinresonanzspektroskopie-Messungen an LiFeAs bestätigen die Abwesenheit von magnetischer Ordnung, beobachten aber das Auftreten antiferromagnetischer Fluktuationen ober- und unterhalb von T_c [198–200]. Ebenso sind Messungen mittels inelastischer Neutronenstreuung

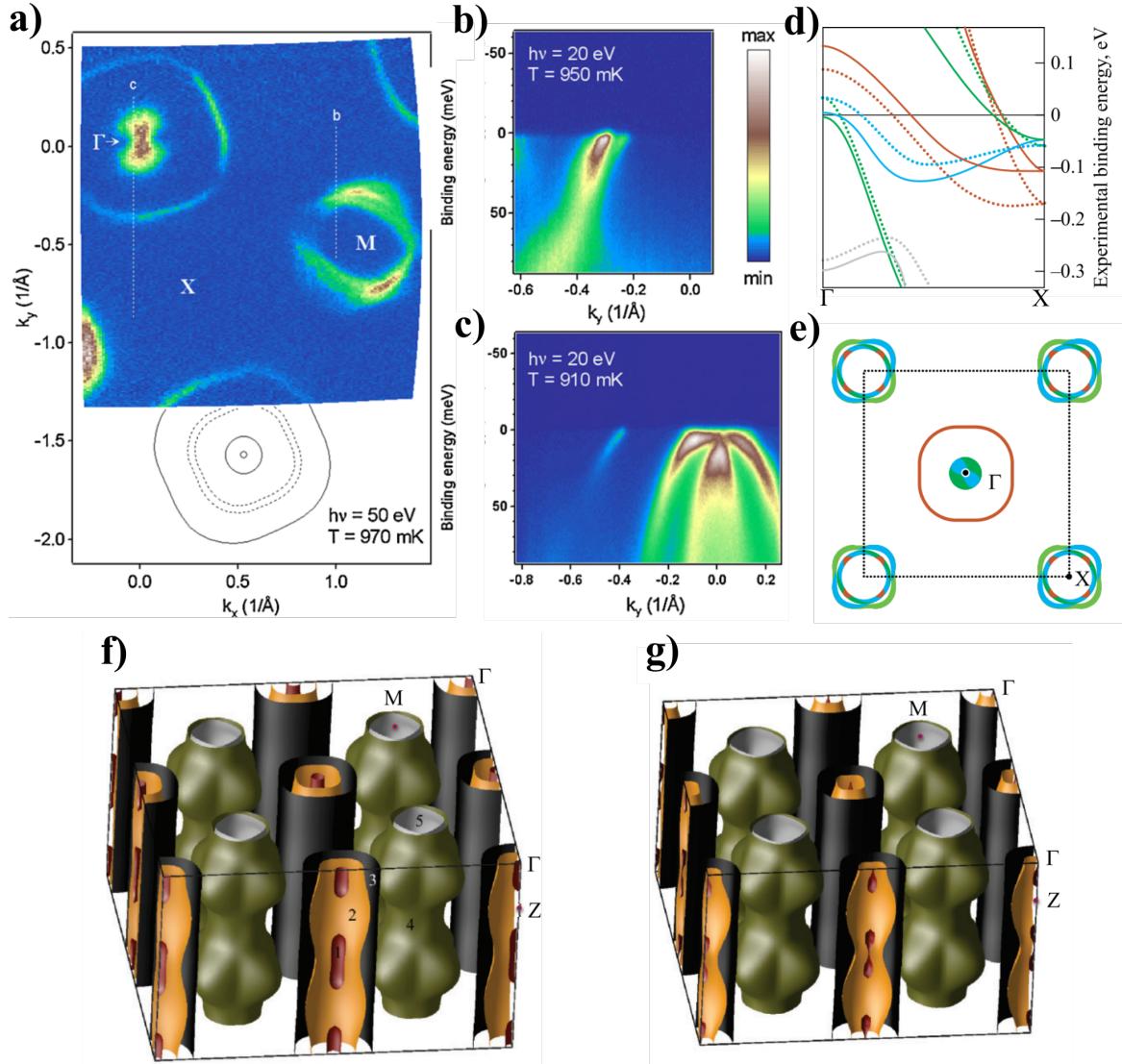


Abbildung 33: Darstellungen der Bandstruktur und Fermi-Flächen von LiFeAs. a), b), c) ARPES-Messungen an LiFeAs: a) Impulsverteilung (k_x , k_y) der Photoemissionsintensität integriert über einen 5-meV-Bereich um das Fermi-Niveau. Durchgezogene schwarze Linien markieren die Konturen der lochartigen Bänder um den Γ -Punkt und gestrichelte Linien die der elektronenartigen Bänder am M-Punkt. b), c) Energie-Impuls-Schnitte entlang der in a) markierten Linien. Abbildungen entnommen aus [20]. d) Experimentell (durchgezogen) und theoretisch (gestrichelt) bestimmte Bandstruktur von LiFeAs. Die Farbe markiert den orbitalen Charakter der jeweiligen Bänder. e) Skizzierte Fermi-Fläche in (k_x , k_y) erstellt anhand von d). Abbildungen entnommen aus [101]. f), g) Durch Dichtefunktionaltheorie berechnete 3D-Darstellung der Fermi-Fläche. In g) wurde das Fermi-Niveau durch leichte Elektronendotierung verschoben. Abbildung entnommen aus [26].

in der Lage, antiferromagnetische Fluktuationen in LiFeAs nachzuweisen [201–203]. *Qureshi et al.* konnten zeigen, dass Spinfluktuationen in LiFeAs-Einkristallen mit einem incommensurablen Wellenvektor nahe Q_{AFM} auftreten. Allerdings ist ihre Intensität deutlich geringer verglichen mit den kommensurablen Spinfluktuationen in herkömmlichen Eisen-basierten Supraleitern wie BaFe₂As₂ [203]. Durch den Vergleich der Neutronenstreuung mit Ergebnissen aus ARPES-Untersuchungen fanden *Knolle et al.*, dass diese Fluktuationen das Resultat von Streuprozessen zwischen den elektronenartigen Bändern am M-Punkt und der großen zweidimensionalen lochartigen Tasche um den Γ -Punkt sind [24]. Dieses Szenario weist große Ähnlichkeit mit dem der anderen Eisen-basierten Supraleitern auf und lässt die Schlussfolgerung zu, dass der supraleitende Zustand in LiFeAs ähnlich oder sogar identisch mit dem der verwandten Materialien sein könnte. Folglich wäre in diesem Fall von einem s_{\pm} -Ordnungsparameter auszugehen. Diese Annahme findet zahlreiche theoretische [110, 204–207] und experimentelle [22, 24, 125, 201, 208, 209] Unterstützung. Allerdings werden auch andere Ordnungsparameter wie eine durch orbitale Fluktuationen hervorgerufene s_{++} -Welle [23, 24, 210–212] oder eine Triplet-p-Wellenpaarung in Verbindung mit ferromagnetischen Fluktuationen diskutiert [47, 213–215]. Auch der Einfluss von Phononen [21, 23, 216] auf die Paarbildung kann nicht ausgeschlossen werden.

ARPES-Experimente beobachteten drei sich unterscheidende Zustandslücken in LiFeAs [21–23, 217–219]. Sie entstammen den verschiedenen Fermi-Flächen des Materials. Die Größe der Zustandslücke ist dabei abhängig von der Fermi-Fläche, auf welcher sich diese öffnet. Dabei kann die größte Zustandslücke Δ_1 dem inneren lochartigen Band am Γ -Punkt zugeordnet werden. Die mittlere Zustandslücke Δ_3 öffnet sich auf dem elektronenartigen Bändern am M-Punkt. Δ_2 , die kleinste Zustandslücke, befindet sich auf der großen äußeren lochartigen Tasche. Alle Ordnungsparameter weisen kein Anzeichen von Knotenlinien auf, was gegen einen d - oder p -Wellencharakter spricht. Zusätzlich sind Δ_2 und Δ_3 anisotrop [22]. Die verschiedenen Zustandslücken und ihre Symmetrie im k -Raum sind in den Abbildungen 34a) und b) dargestellt [22]. Die anisotropen Zustandslücken weisen eine vierfache Rotationssymmetrie auf. Diese Beobachtungen bestätigen die unkonventionelle Natur der Supraleitung in LiFeAs [22, 23]. *Borisenko et al.* interpretierten dieses Verhalten als Anzeichen eines s_{++} -Ordnungsparameters, hervorgerufen durch orbitale Fluktuationen [210, 211]. *Umezawa et al.* kamen anhand eigener ARPES-Daten allerdings zum dem Ergebnis, dass ein s_{\pm} -Ordnungsparameter vorliegt und sehen antiferromagnetische Spin-Fluktuation als wahrscheinlichste Ursache der Supraleitung an [22, 110].

STM/STS-Untersuchungen an LiFeAs bestätigen den Multibandcharakter des Ordnungsparameters. So zeigen Tieftemperatur-STS-Messungen das Auftreten von zwei Zustandslücken mit einer Größe von jeweils 5.3 meV und 2.5 meV [221] (siehe Abbil-

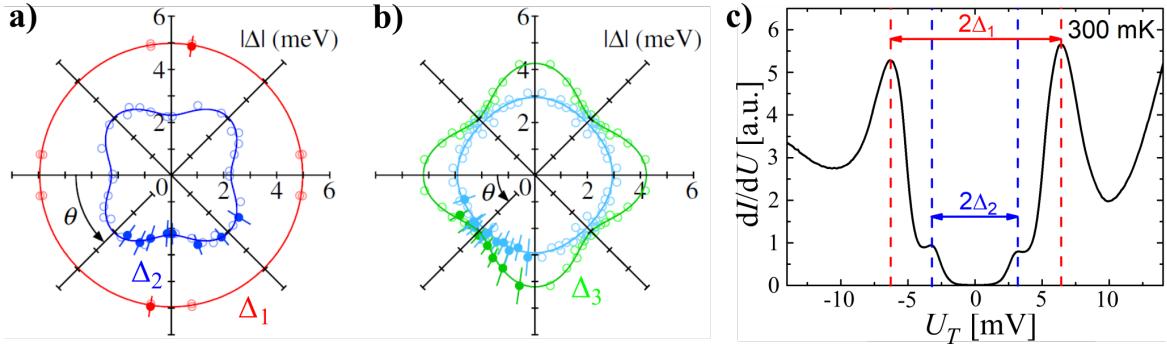


Abbildung 34: Größe der Zustandslücken a) Δ_1 und Δ_2 sowie b) Δ_3 in Abhängigkeit von θ als Resultat von ARPES-Messungen. Man erkennt die deutliche Anisotropie von Δ_2 und Δ_3 . Gefüllte Punkte repräsentieren Messdaten, wohingegen leere Punkte der vierfach Symmetrie entsprechend symmetrierte Daten darstellen. Abbildungen entnommen aus [22]. c) Tieftemperatur-STS-Spektrum der Zustandslücke von LiFeAs. Δ_1 und Δ_2 stimmen mit den ARPES-Daten überein. Δ_3 wird durch STS nicht detektiert. Abbildung entnommen aus [220].

dung 34c)). In Übereinstimmung mit ARPES-Messungen können diese Zustandslücken der großen Lücke Δ_1 und der kleinen Lücke Δ_2 der lochartigen Bänder zugeordnet werden. Tunnelprozesse in die elektronenartigen Bänder am Brillouin-Zonenrand sind aufgrund der großen horizontalen Impulskomponente stark reduziert, weswegen Δ_3 durch STS nicht detektiert wird [39, 222]. Wie anhand des in Abbildung 34c) gezeigten Spektrums ersichtlich wird, fällt die differentielle Leitfähigkeit innerhalb der Zustandslücke auf 0 ab. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die Zustandslücke keine Knotenpunkte besitzt, was wiederum für s -Wellenpaarung spricht [110, 221].

QPI-Messungen mittels STM sind ebenfalls in der Lage, Informationen über die Symmetrie des Ordnungsparameters zu liefern [112, 130, 223–227]. *Hänke et al.* nutzten dies, um den Ordnungsparameter in LiFeAs zu untersuchen [47]. Dazu wurden Spektroskopiekarten in einem Energiebereich zwischen 50 mV und -50 mV aufgenommen. Die in den Karten auftretenden, durch Streuung von Leitungselektronen hervorgerufenen periodischen Modulationen der Zustandsdichte erlauben Rückschlüsse auf mögliche Streuprozesse, welche wiederum durch die zugrunde liegende Symmetrie des Ordnungsparameters beeinflusst werden. In Abbildung 35 wird die Fouriertransformation der dI/dU -Karte bei einer spezifischen Energie (siehe Abbildung 35b)) mit theoretisch berechneten QPI-Mustern für verschiedene Ordnungsparameter verglichen. Eine Übereinstimmung der Theorie mit den experimentellen Daten ist nur für die in Panel f) gezeigte p -Wellensymmetrie ersichtlich. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die Streuprozesse durch die von den inneren lochartigen Bändern erzeugte van-Hove-Singularität dominiert werden und so eine durch Nesting hervorgerufene s_{\pm} -Supraleitung unwahrscheinlich erscheint. *Chi et al.* führten ähnliche Versuche durch, kamen im Gegensatz dazu aber nach Betrachtung der Austauschregeln der beteiligten

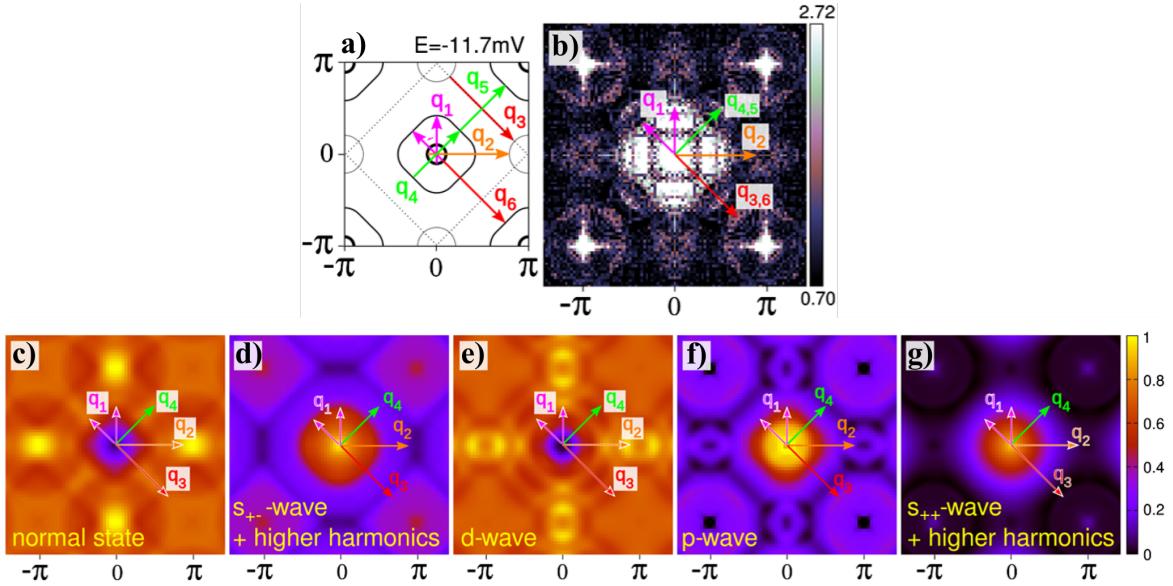


Abbildung 35: a) Schematische Abbildung der Fermi-Fläche von LiFeAs im k -Raum. Die Pfeile repräsentieren mögliche Streuvektoren. b) Fouriertransformierte Abbildung einer STM-QPI-Messung im q -Raum. Bereiche hoher Intensität stehen für erhöhte Streuung mit dem entsprechenden Streuvektor. c)-g) Berechnete Streumuster für verschiedene Ordnungsparameter. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist für den in f) dargestellten p -Wellen-Ordnungsparameter zu beobachten. Abbildung entnommen aus [47].

Streuprozesse zu dem Ergebnis, dass nur ein s_{\pm} -Ordnungsparameter die QPI-Daten in LiFeAs erklären kann [228].

Eine Eigenschaft der meisten Eisen-basierten Supraleiter ist das spontane Brechen der vierfachen Rotationssymmetrie C_4 zu einer reduzierten zweifachen C_2 -Symmetrie in der nematischen Phase. Keine der bisher diskutierten experimentellen Untersuchungen wies jedoch darauf hin, dass LiFeAs eine solche Phase besitzt. In kürzlich publizierten hochauflösten ARPES-Messungen beobachteten *Kushnirenko et al.* jedoch, dass es unterhalb von T_c zu einer Brechung der C_4 -Symmetrie der Zustandslücken auf allen Fermi-Flächen kommt [197] und das System in eine nematisch ordnende supraleitende Phase übergeht. Dies gibt Grund zur Annahme, dass es eine tiefere Verknüpfung zwischen beiden Ordnungsphänomenen besteht. Tatsächlich existieren theoretische Vorhersagen einer durch nematische Fluktuation unterstützten Supraleitung [229, 230]. *Kushnirenko et al.* argumentieren, dass solch ein Zustand zumindest anteilig d -Wellen-Charakter besitzt. Weitere Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen Supraleitung und nematischen Fluktuationen konnten anhand von STM- und Kernspinresonanz-Experimenten gefunden werden [220, 231, 232].

Zusätzlich zu den sich in manchen Fällen widersprechenden Befunden in Bezug auf die supraleitenden Ordnungsparameter wird eine starke Probenabhängigkeit der Eigenschaften des Materials beobachtet. Transportmessungen zeigen deutliche Diskre-

panzen zwischen Berichten bezüglich der supraleitenden Eigenschaften, beispielsweise der GL-Kohärenzlänge und des oberen kritischen Feldes, von LiFeAs [208, 233–240]. Abbildung 36 trägt einige dieser Ergebnisse zusammen. Man erkennt direkt den deutlichen Unterschied zwischen den verschiedenen $H_{c2}(T)$ -Kurven. Des Weiteren wurde beobachtet, dass LiFeAs äußerst sensiv auf bereits geringe Substitutionen von Fe auf Li-Gitterplätzen mit einer Reduktion der kritischen Temperatur reagiert [27, 29] (siehe Abbildung 32). Gründe für solch eine Abhängigkeit lassen sich wiederum in der Fermi-Fläche finden. Dadurch, dass die inneren Lochbänder gerade so das Fermi-Niveau schneiden und so eine beinahe punktförmige Fermi-Fläche bilden, ist die Größe dieser Taschen sehr sensiv gegenüber Bandverschiebungen, wie sie durch Änderungen der Stöchiometrie oder Gitterabstände hervorgerufen werden können [241]. *Cao et al.* konnten zeigen, dass dieser Effekt zu einem Übergang des Systems zwischen verschiedenen supraleitenden Zuständen führen kann. Die Nähe von LiFeAs zu solch einer Instabilität wurde ebenfalls von *Baek et al.* vorgeschlagen [214, 215]. Es ergab sich anhand von Kernspinresonanz-Knight-Shift-Messungen, dass diese für zwei verschiedene Proben entweder auf eine Singulett- oder Triplett-Paarung hinwiesen. Weitere Argumente für verschiedene supraleitende Zustände in LiFeAs werden durch STM-Experimente von *Nag et al.* [242] sowie Transportmessungen durch *Bombor* [240] geliefert. Temperaturabhängige STS-Messungen der Zustandslücke zeigen, dass sich ab einer Temperatur von 18 K eine Umverteilung der Zustandsdichte um das Fermi-Niveau einsetzt, was den Übergang in die supraleitende Phase markiert. Allerdings ist erst unterhalb von 16 K die Formation einer Zustandslücke klar erkennbar. Diese Beobachtungen werden unterstützt durch Transportmessungen, die berichten, dass verschiedene Proben bei einer Temperatur von entweder 18 K oder 16 K den Übergang zur Supraleitung zeigten. Dies sind Anzeichen dafür, dass in LiFeAs zwei supraleitende Zustände mit unterschiedlichen Übergangstemperaturen auftreten könnten. Existiert LiFeAs tatsächlich in der Nähe einer Instabilität, die dafür sorgt, dass die supraleitenden Eigenschaften und möglicherweise der supraleitende Zustand selbst von kleinen Änderungen der Stöchiometrie abhängt, wäre dies eine simple Erklärung der sich von-einander unterscheidenden Beobachtungen.

Aus den in diesem Kapitel vorgestellten wissenschaftlichen Veröffentlichungen zeichnet sich ab, dass die Frage nach Art und Ursprung des supraleitenden Ordnungsparameters in LiFeAs noch nicht vollständig geklärt ist. Auch wenn viel auf eine – in Analogie zu anderen Eisen-basierten Supraleitern – durch antiferromagnetische Spinfluktuationen vermittelte Supraleitung mit s_{\pm} -Paarwellenfunktionen hindeutet, so existiert auch eine signifikante Anzahl an Publikationen, die dies infrage stellen. Weitere Untersuchungen des supraleitenden Zustands dieses Materials sind notwendig, um den Sachverhalt zu klären. Dies ist zusätzlich motiviert durch den vor Kurzem

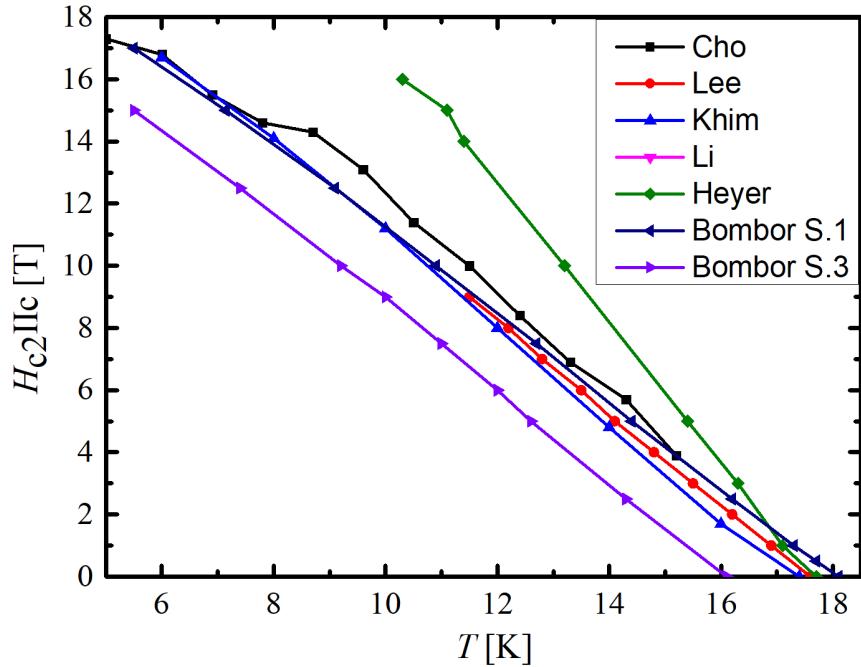


Abbildung 36: $H_{c2}(T)$ als Resultat verschiedener Transportmessungen aus Ref. [208, 235–240]. Man erkennt die deutliche horizontale Verschiebung einzelner Kurven zueinander. Besonders auffällig ist das Ergebnis von Heyer *et al.*, welches einen zu den anderen Daten unterschiedlichen Anstieg aufweist.

erfolgten Nachweis topologisch nichttrivialer Zustände in LiFeAs [19] sowie der daraus resultierenden Möglichkeit der topologischen Supraleitung und Majorana-Fermionen. Tatsächlich zeigten STM-Experimente erste Anzeichen von Majorana-Zuständen innerhalb von Flusschläuchen in LiFeAs [13]. Aufgrund dessen sind weitere Erkenntnisse zur Formation von Flusschlauchgittern in LiFeAs von besonderem Interesse. In diesem Teil der Arbeit werden rastertunnelmikroskopische und spektroskopische Studien an LiFeAs durchgeführt. Zunächst sind einzelne Defekte und deren gebundene Zustände untersucht worden, um mögliche Rückschlüsse auf den supraleitenden Ordnungsparameter zu ziehen. Anschließend wird die Analyse einzelner Flusschläuche genutzt, um Parameter des supraleitenden Zustands, wie die GL-Kohärenzlänge ξ_{GL} und das obere kritische Feld H_{c2} , aus den Messdaten zu extrahieren. Zusätzlich erfolgten Studien des Verhaltens von Flussliniengittern in LiFeAs-Proben unter Einfluss verschiedener magnetischer Felder.

4.1 Defekte in LiFeAs

Für die meisten Hochtemperatur-Supraleiter ist es nötig, die Materialien zu dotieren und somit zusätzliche Defekte und einen damit einhergehenden Ladungstransfer zu erzeugen, um den supraleitenden Zustand hervorzurufen. Der Einfluss, den Defekte auf die elektronische Struktur nehmen, ist demzufolge von großer Bedeutung für die

Supraleitung. In LiFeAs, einem stöchiometrischen Supraleiter, hat sich gezeigt, dass dieses System sehr sensiv auf chemische Substitutionen mit einer Erniedrigung der Übergangstemperatur reagiert [27, 29]. Studien über die Art und Anzahl von Defekten, die in LiFeAs auftreten, wie auch deren Effekt auf den supraleitenden Zustand könnten sich als entscheidend für ein besseres Verständnis des Ordnungsparameters in diesem Material erweisen. In Abschnitt 2.2.5 wurde erläutert, dass Defekte in Supraleitern gebundene Zustände nach sich ziehen können. Dabei sind solche Zustände für konventionelle s -Wellen-Supraleiter nur zu erwarten, wenn es sich um magnetische Defekte handelt [121, 122]. Für unkonventionelle Supraleitung, wie die für LiFeAs vorgeschlagene s_{\pm} -Paarwellenfunktion, hingegen können sowohl magnetische als auch nichtmagnetische Defekte zu gebundenen Zuständen führen [122, 123]. Die durch das Auftreten von gebundenen Zuständen modifizierte Zustandsdichte am Ort verschiedener Defekte für unterschiedliche Ordnungsparameter in LiFeAs wurde mehrfach theoretisch berechnet [30, 31]. Durch den Vergleich von Tunnelspektren mit den theoretischen Vorhersagen lassen sich so Rückschlüsse auf den Ordnungsparameter ziehen.

Die Defekte in LiFeAs und deren gebundene Zustände wurden bereits in drei unabhängigen Publikationen mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht [31, 243, 244]. Die Untersuchungen fanden eine Vielzahl unterschiedlicher Defekte, von denen manche die Kristallsymmetrie erhalten (Fe-D₂-1, Fe-D₂-2, As-D₄, Li-D₄-1, Li-D₄-2), während andere sie brechen (Fe-C₂, As-D₁, Li-D₁). Die Bezeichnung der Defekte erfolgt dabei in Abhängigkeit von deren Gitterposition sowie ihrer jeweiligen Symmetrie nach der Schönfliess-Notation [245]. Eine genaue Übersicht über die verschiedenen Defekte wird im Verlauf dieses Unterkapitels gegeben. *Grothe et al.* konnten die Existenz von gebundenen Zuständen innerhalb der Zustandslücke nachweisen [243]. Durch den Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen wird dies als Nachweis eines s_{\pm} -Ordnungsparameters interpretiert. Bei den ersten Veröffentlichungen wurde die Zustandsdichte am Ort der Defekte bei Messtemperaturen detektiert, die es nicht erlaubten, die gebundenen Zustände scharf aufzulösen, was eine genaue Analyse bezüglich Position und Intensität schwierig machte [243, 244]. *Chi et al.* präsentierten jedoch Tunnelspektren, die bei einer Messtemperatur von 1.5 K aufgenommen wurden, welche ausreichend war, um Details im Verlauf der Zustandsdichte zu identifizieren [31]. Allerdings wurden in Ref. 31 nur die am häufigsten auftretenden Fe-D₂-1/2-Defekte betrachtet. Zu den übrigen Defekten existieren bisher keine publizierten hochauflösten Spektren.

Für diesen Teil der Arbeit wurde eine LiFeAs-Probe, die im Folgenden immer als Probe 2 bezeichnet wird, mithilfe des 300mK-STM analysiert. Dazu sind Topografien der Oberfläche aufgenommen worden, um die verschiedenen Defekte zu identifizieren und deren Konzentration abzuschätzen. Des Weiteren soll die durch eine niedrige

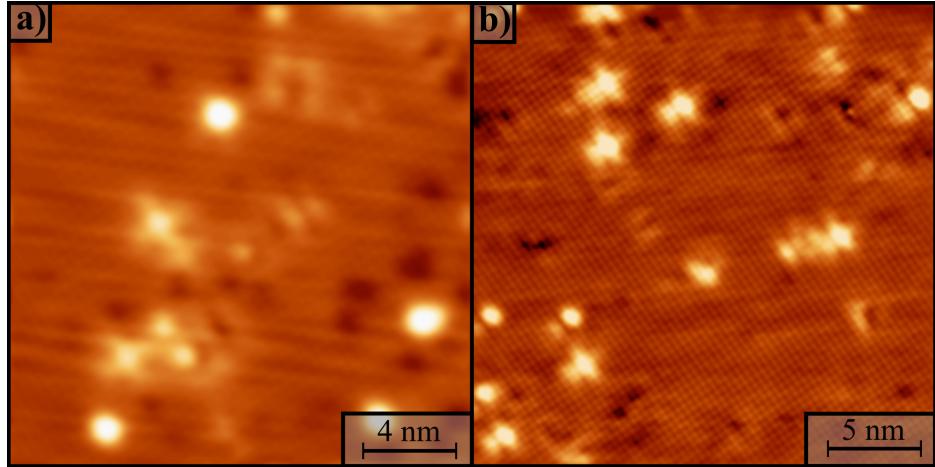


Abbildung 37: STM-Topografien der LiFeAs-Oberfläche von Probe 2 ($I = 600$ pA, $U = 30$ mV). a) 20×20 nm 2 b) 25×25 nm 2 . Die für LiFeAs typischen Defekte sind als helle und dunkle Strukturen erkennbar.

Messtemperatur bedingte hohe Energieauflösung des Messaufbaus genutzt werden, um hochauflöste Tunnelspektren der Zustandsdichte am Ort der einzelnen Defekte zu sammeln. Abschließend werden Ergebnisse zu einer weiteren Probe (Probe 3) vorgestellt und mit früheren Messungen aus Ref. 43 verglichen (Probe 4).

Abbildung 37 zeigt zwei Topografieaufnahmen der Oberfläche von Probe 2. Neben der atomaren Wellung sind die verschiedenen natürlich auftretenden Defekte in LiFeAs als helle oder dunkle Strukturen zu erkennen. In Abbildung 38 werden Detailaufnahmen aller in Probe 2 identifizierten Defekte dargestellt. Zusätzlich sind Höhenprofile, welche entlang der in den Topografien markierten Linien aufgenommen wurden, abgebildet. Die in 38b) und e) zu sehenden hantelförmigen Defekte wurden bereits in einer Vielzahl von STM-Untersuchungen beobachtet [33, 228, 243, 244]. *Grothe et al.* schlussfolgerten aufgrund der Symmetrie dieser Defekte, dass sie den Eisen-Plätzen im Kristallgitter entstammen müssen [243]. Folglich werden sie, entsprechend der zuvor genannten Notation, als Fe-D2-1 und Fe-D2-2 bezeichnet. Ebenso sind sowohl der in 38h) gezeigte, der Substitution eines Li-Atoms im Gitter zuzuordnende Li-D4-1-Defekt als auch die markante ringförmige Struktur, welche als Resultat eines Defektes auf dem Gitterplatz des As entsteht (As-D4) und in 38n) zu sehen ist, aus den vorangegangenen Veröffentlichungen bekannt [244]. Auch Fehlstellen im Li-Gitter der Oberfläche (siehe Abbildung 38e)) treten auf und sind als Li-D4-2 zu benennen. 38k) zeigt einen Defekt, der große Ähnlichkeit mit den bekannten Li-D4-1-Strukturen aufweist, allerdings deutlich größer und höher erscheint. Es liegt nahe, dass diese Defekte ebenfalls durch Substitution eines Li-Atoms entstehen und somit als Li-D4-3 zu bezeichnen sind. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um Adsorbate auf der Oberfläche handelt. Dagegen spricht jedoch, dass keine erhöhte Mobilität dieser Strukturen unter dem Einfluss der STM-Spitze festgestellt werden konnte, wie es von schwach

gebundenen Adsorbaten zu erwarten wäre. Ebenso wurden die in 38q) abgebildeten sternförmigen Defekte hier zum ersten Mal identifiziert. Durch ihre Geometrie kommen sowohl As- als auch Li-Gitterplätze für diesen Defekt infrage. Es war aber zu beobachten, dass solch ein Defekt beim Scannen durch die Spitze aufgenommen und durch eine Fehlstelle im Li-Gitter ersetzt wurde. Dies bestätigt, dass es sich hier ebenfalls um Li-Defekte handelt. Somit sind diese Strukturen im Folgenden als Li-D4-4 bezeichnet.

Um sowohl die gesamte Defektkonzentration als auch die Konzentrationen der jeweiligen Defekte im Verhältnis zueinander abzuschätzen, wird die Anzahl der Defekte anhand mehrere Topografieaufnahmen der Oberfläche bestimmt. Mit der Oberflächenkonzentration lässt sich die Konzentration der Defekte im Festkörper annähern. Insgesamt ist eine Fläche von 32000 nm^2 analysiert worden. Dabei wurden alle Defekte mit Ausnahme der Li-D4-2-Fehlstellen gezählt, da sich gezeigt hat, dass diese Defekte äußerst mobil sind und regelmäßig durch die Spitze beim Rastern erzeugt oder entfernt werden [244]. Ihre Oberflächenkonzentration ist somit nicht repräsentativ für den Festkörper. Die Auszählung ergab eine Gesamtkonzentration der Defekte von 0.2 % pro Einheizzelle. Mit 57 % tritt über die Hälfte der Defekte auf den Eisen-Gitterplätzen auf (Fe-D2-1, Fe-D2-2). 31 % der Defekte sind dem Li-D4-1-Typ und 6.8 % den As-D4-Strukturen zuzuordnen. Die übrigen 5.2 % verteilen sich auf die restlichen Defektarten.

Neben der topografischen Analyse der Defekte zeigt Abbildung 38 ebenfalls Untersuchungen zum Einfluss der Defekte auf die lokale Zustandsdichte. In den Panels 38c,f,i,l,o,r) sind Spektren der differentiellen Leitfähigkeit am Ort der jeweiligen Defekte abgebildet. Die ungestörte Zustandslücke, aufgenommen an einer Position weit weg von jeglichen Defekten, ist in allen Grafen als dünne gepunktete Linie eingefügt. Die Kanten der zwei beobachteten Zustandslücken werden durch die horizontalen gestrichelten Linien markiert. Für die Defekte auf den Eisengitterplätzen (Fe-D2-1 und Fe-D2-2) ist ein gebundener Zustand innerhalb der Zustandslücke erkennbar. Er zeichnet sich durch eine Erhöhung der Zustandsdichte in der Nähe der kleinen Zustandslücke Δ_2 bei einer Energie von ca. 2.4 mV aus. Dabei ist der gebundene Zustand des Fe-D2-1-Defekts deutlich stärker ausgeprägt als für Fe-D2-2. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von *Grothe et al.* und *Chi et al.* [31, 243] überein. Li-D4-1-Defekte weisen ebenfalls einen deutlichen gebundenen Zustand bei derselben Energie wie die Eisen-Defekte auf. Auch bei As-D4-Strukturen zeigt ein klarer Peak innerhalb der Zustandslücke die Existenz eines gebundenen Zustands an. Er befindet sich ebenfalls in der Nähe der Kante von Δ_2 , jedoch bei negativen Spannungen. Der gebundene Zustand der sternförmigen Li-D4-4-Defekte ist wiederum, in Analogie zu den vorherigen Beispielen, bei positiven Energien zu finden. Von allen untersuchten Zuständen liegt hier mit Abstand die höchste Intensität vor. Hinzu kommt, dass hier am Ort des De-

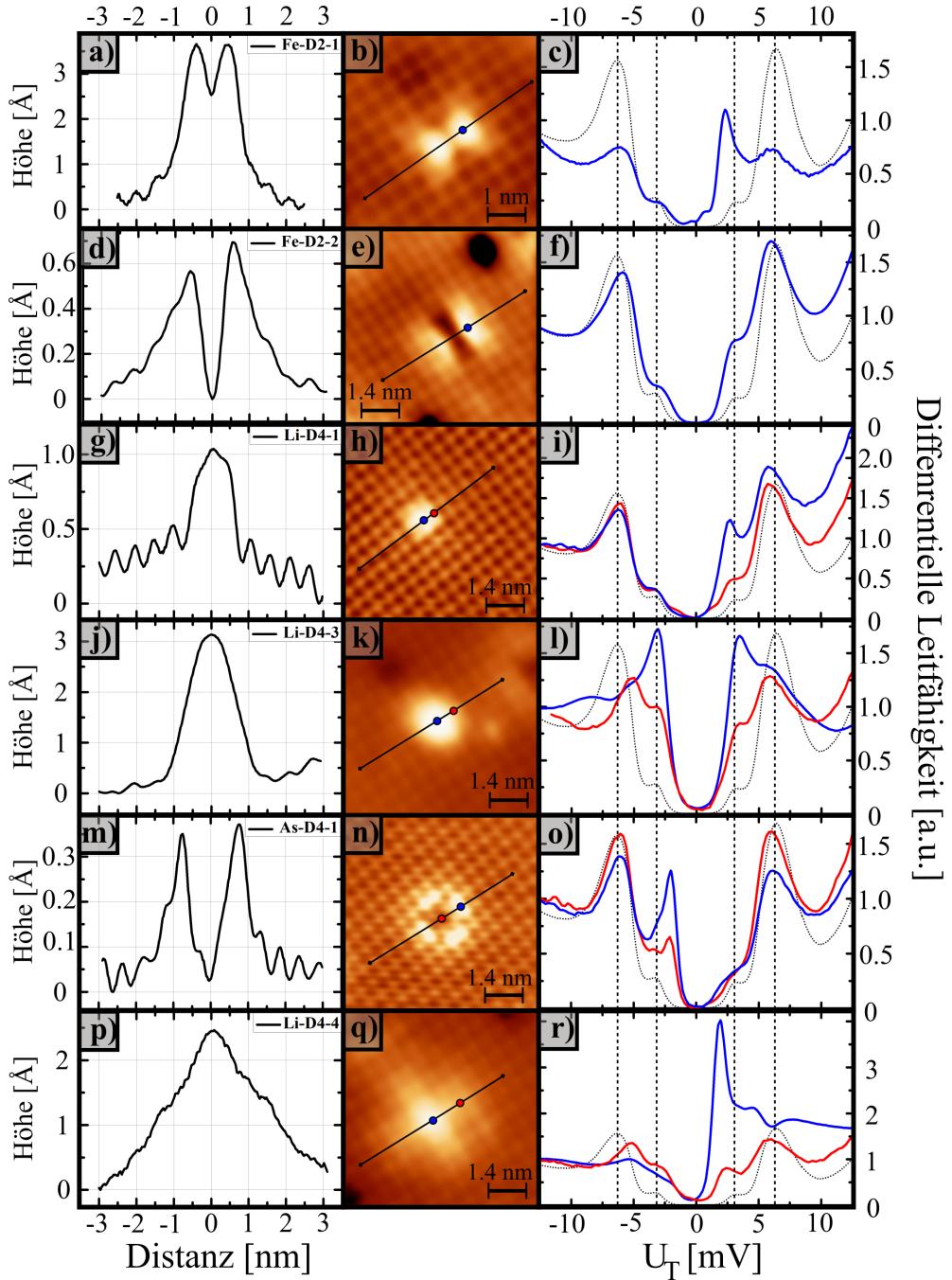


Abbildung 38: Detailaufnahmen der in der untersuchten LiFeAs-Probe vorkommenden Defekte ($I = 600$ pA, $U = 30$ mV). Links finden sich die entlang der in den Topographien markierten schwarzen Linien aufgenommenen Höhenprofile der einzelnen Defekte. Rechts sind Spektren der differentiellen Leitfähigkeit am Ort der Defekte abgebildet. Die genaue Position ist durch rote oder blaue Markierungen in den Topografien verdeutlicht. Dabei wurden die blauen Kurven immer am Ort der höchsten Intensität des gebundenen Zustands gemessen. Die schwarz gepunkteten Spektren sind Messungen an Orten weit weg von Defekten und stellen die ungestörte Zustandslücke dar. Mit den vertikalen gestrichelten Linien werden die Positionen der Kanten der Zustandslücken hervorgehoben. a-c) Fe-D2-1, d-e) Fe-D2-2, f-i) Li-D4-1, j-l) Li-D4-3, m-o) As-D4-1, p-r) Li-D4-4.

fektes die supraleitende Zustandslücke stark unterdrückt zu sein scheint, wie anhand der für die blaue Kurve in 38r) reduzierten Kohärenzpeaks ersichtlich wird. Ein ähnliches Verhalten wird für die Li-D4-3-Defekte beobachtet. Auch hier verschwinden die Kohärenzpeaks der großen Zustandslücke Δ_1 beinahe vollständig, wohingegen die der inneren Lücke verstärkt erscheinen. Es ist jedoch unklar, ob es sich hierbei um eine Verschiebung des spektralen Gewichts auf die innere Zustandslücke aufgrund einer Unterdrückung von Δ_1 handelt oder ob zwei symmetrische gebundene Zustände an den Kanten der Zustandslücke für diese Beobachtung verantwortlich sind.

Verschiedene Publikationen haben sich mit der theoretischen Berechnung der defektgebundenen Zustände in Eisen-basierten Supraleitern [246–248] sowie speziell in Li-FeAs [30, 31], befasst. *Gastiasoro et al.* berechneten die gebundenen Zustände für einen s_{\pm} -Ordnungsparameter in LiFeAs für unterschiedliche Defektpotentiale nichtmagnetischer und magnetischer Defekte. Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse schwacher Defektpotentiale von jeweils -0.7 , -0.40 , 0.4 und 0.75 eV für nichtmagnetische Streuzentren. Es fällt eine große Ähnlichkeit zwischen den theoretischen Vorhersagen und den hier gemessenen Zustandsdichten am Ort der verschiedenen Defekte auf. So zeigen die Berechnungen für negative (attraktive) Streupotentiale an der Position der Störstelle (blaue Kurven) eine deutliche Erhöhung der Zustandsdichte im Bereich der Kante von Δ_2 bei positiven Energien (siehe Abbildung 39a,b)). Dasselbe Verhalten konnte für die Fe-D2-1-, Fe-D2-2-, Li-D4-1- und Li-D4-4-Defekte beobachtet werden. Gebundene Zustände bei ähnlichen, aber negativen Energien treten für ein positives (repulsives) Streupotential auf (siehe Abbildung 39c,d)). Dies ist wiederum in guter Übereinstimmung mit den Messungen an As-D4-Defekten. Die für magnetische Defekte berechneten Zustandsdichten zeigen hingegen keine offensichtliche Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Ein attraktives beziehungsweise repulsives durch Coulombwechselwirkung vermitteltes Streupotential weist jeweils auf positiv oder negativ geladene Störstellen hin.

Das Auftreten gebundener Zustände an nichtmagnetischen Defekten ist, wie bereits in vorherigen Kapiteln diskutiert, ein Anzeichen für unkonventionelle Supraleitung und schließt einen konventionellen s -Wellenparameter in LiFeAs folglich aus. Darüber hinaus stellt die gute Übereinstimmung zwischen der für einen s_{\pm} -Ordnungsparameter berechneten und der gemessenen Zustandsdichte am Ort der Defekte ein deutliches Indiz für solch eine Symmetrie des supraleitenden Zustands dar. Zu derselben Schlussfolgerung kamen auch *Chi et al.*, die Messungen an Fe-Defekten mit Berechnungen für s_{\pm} - und s_{++} -Wellensymmetrien verglichen [31].

Neben der bereits vorgestellten Probe wurden mit dem 300mK-STM weitere LiFeAs-Kristalle untersucht. Im Folgenden sollen Ergebnisse zu zwei Proben vorgestellt werden, deren Defektkonzentrationen sich von dem im vorangegangenen Abschnitt diskutiert.

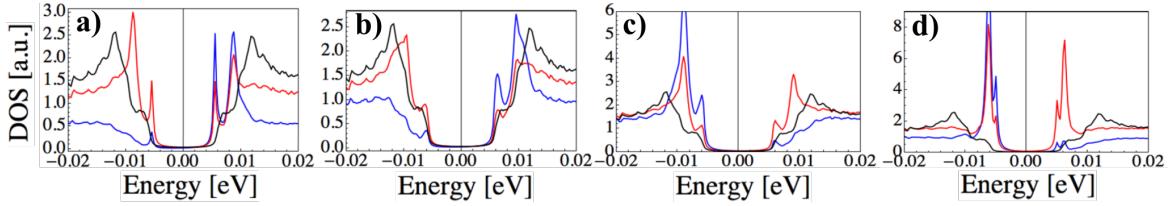


Abbildung 39: Berechnete lokale Zustandsdichte von LiFeAs am Ort eines nichtmagnetischen Defektes (blau), der nächsten Gitterposition (rot) und weit weg von Defekten (schwarz) für ein Streupotential von jeweils a) -0.7, b) -0.4, c) 0.4 und d) 0.75 eV. Abbildungen entnommen aus [30].

tierten Fall stark unterscheiden, obwohl sie mittels derselben, bereits beschriebenen, Methode hergestellt wurden. Die Daten zu dem, als Probe 3 bezeichneten Kristall sind im Rahmen der Anfertigung dieser Arbeit erhoben worden. Diese Ergebnisse sollen mit Messungen von *Danny Baumann* aus dessen Dissertation [43] verglichen werden (Probe 4).

Abbildung 40 zeigt Topografien der Oberfläche beider Proben. Der Unterschied zu Probe 2 (siehe Abbildung 37) wird sofort ersichtlich. Sowohl in Probe 3 als auch in Probe 4 dominieren die ringförmigen As-D4-Defekte (blauer Pfeil) die Oberfläche. Zusätzlich können Li-D4-Defekte (grüner Pfeil) identifiziert werden. Wie bereits bei Probe 2 wurde die Anzahl der Defekte an der Oberfläche anhand der Topografieaufnahmen ausgezählt, um so die Defektkonzentration zu bestimmen. Daraus ergibt sich eine Konzentration an Defekten von 1,3 % pro Einheitszelle für Probe 3 und 1,6 % pro Einheitszelle für Probe 4. In Probe 3 sind dabei 74 % der Defekte den As-D4- und 25 % den Li-D4-1-Typen zuzuordnen. Bei Probe 4 ist die Aufteilung mit 77 % As-D4 und 22 % Li-D4 sehr ähnlich. Die Anzahl anderer Defekte ist äußerst gering und bildet das restliche Prozent in beiden Proben. Dies stellt eine deutliche Erhöhung der Defektkonzentrationen im Vergleich zu Probe 2 dar.

Wie bereits bei Probe 2 wurden Spektren an defektfreien Positionen der Probe sowie am Ort der As-D4-Defekte aufgenommen. Die Ergebnisse sind, zusammen mit einem Spektrum von Probe 2, welches unter annähernd gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, in Abbildung 41 dargestellt. Alle Spektren wurden bei einer Temperatur von 300 mK gemessen. Man erkennt, dass sich der Verlauf der Zustandsdichte um das Fermi-Niveau im Vergleich mit Probe 2 unterscheidet. Die Zustandslücke, deren Breite mit $\Delta_1^{3,4} \approx 5$ mV vergleichbar mit der bereits bekannten Zustandslücke Δ_1 ist, erscheint eher V-förmig und es finden sich keine Anzeichen für Δ_2 . Darüber hinaus sinkt die Zustandsdichte am Fermi-Niveau nicht auf 0 ab. Solch eine Form der Zustandslücke ist ungewöhnlich für einen *s*-wellenartigen Ordnungsparameter, wie er in den vorangegangenen Untersuchungen für Probe 2 bestätigt werden konnte. Vielmehr ist dies typisch für supraleitende Ordnungsparameter, die Knotenpunkte auf-

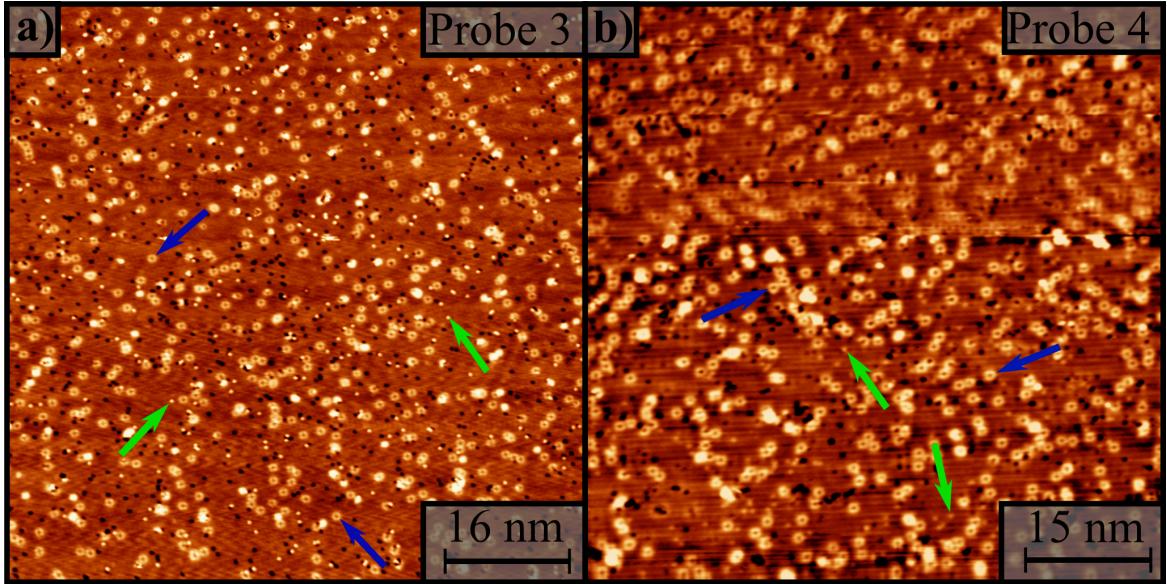


Abbildung 40: Topografie der Oberfläche von LiFeAs. a) Probe 3 ($77 \times 77 \text{ nm}^2$, $I = 1 \text{ nA}$, $U = -100 \text{ mV}$) und b) Probe 4 ($70 \times 70 \text{ nm}^2$, $I = 20 \text{ pA}$, $U = 10 \text{ mV}$), aufgenommen bei $T = 6 \text{ K}$. Der blaue Pfeil markiert As-D4-Defekte, wohingegen der grüne Pfeil Li-D4-1 hervorhebt.

weisen, wie es beispielsweise bei einer d -Wellensymmetrie in Kupratsupraleitern wie $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ der Fall ist (vergleiche Abbildung 17a)) [86]. Zusätzlich können in beiden Proben am Ort der As-D4-Defekte keine Anzeichen auf einen gebundenen Zustand gefunden werden.

Es ist denkbar, dass sich die beobachteten Unterschiede bezüglich der Zustandslücke zwischen Probe 3/4 und Probe 2 aus einer Änderung des supraleitenden Zustands von einer s - zu d -Wellensymmetrie ergeben. Kernspinresonanz-Experimente lassen vermuten, dass verschiedene LiFeAs-Proben unterschiedliche Ordnungsparameter der jeweiligen Symmetrien aufweisen können [214, 215]. Gleichzeitig beobachteten STM- und Transportmessungen das Auftreten zweier bestimmter verschiedener Übergangstemperaturen in LiFeAs [240, 242] was ebenfalls auf sich unterscheidende Zustände hinweisen könnte. *Baek et al.* gingen davon aus, dass diese Änderungen des supraleitenden Zustands möglicherweise durch geringe Abweichungen in der Stöchiometrie der Kristalle hervorgerufen werden [214, 215]. Tatsächlich haben frühere Untersuchungen gezeigt, dass LiFeAs äußerst sensitiv auf die Substitution von Li durch Fe reagiert [27, 29]. In diesem Fall führten Substitutionsraten von $y = 0.02$ in $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1+y}\text{As}$ zu einer Unterdrückung der Supraleitung. Es liegt also nahe anzunehmen, dass Substitutionen auf den As-Gitterplätzen, die hier in derselben Größenordnung vorzuliegen scheinen, ähnlich drastische Auswirkungen haben können, besonders wenn man bedenkt, dass der Vergleich der hier gemessenen gebundenen Zustände in Probe 2 mit den theoretischen Vorhersagen ergeben hat, dass die meisten Defekte entweder mit einer positiven

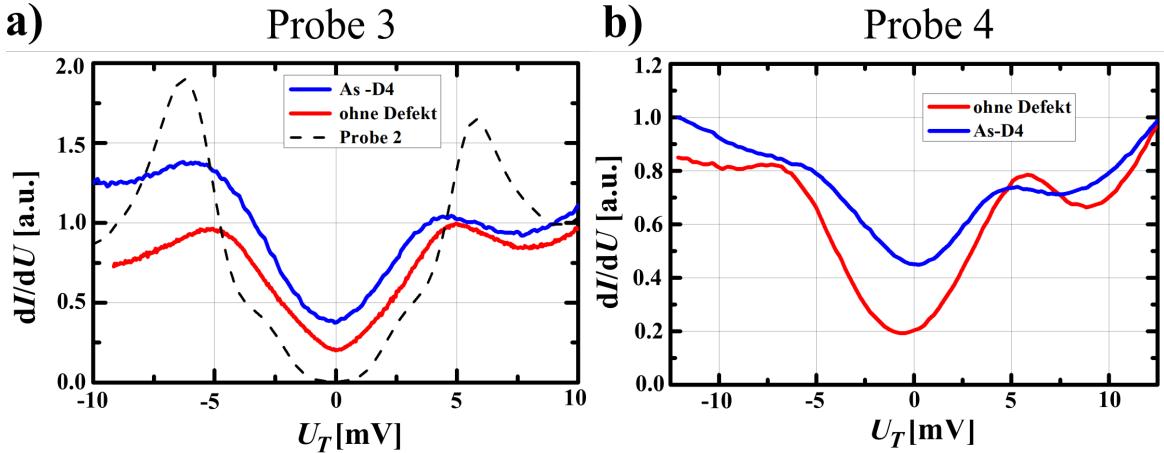


Abbildung 41: dI/dU -Spektren am Ort eines As-D4-Defektes und an einer Position ohne Defekt aufgenommen für a) Probe 3 und b) Probe 4 bei einer Temperatur von $T = 300$ mK.

(Fe-D2, Li-D1) oder negativen (As-D4) Ladung kompatibel sind. Dies lässt vermuten, dass ein von der Konzentration der jeweiligen Defekte abhängiger Ladungstransfer stattfindet.

Darüber hinaus konnten *Cao et al.* mittels STS beobachten, dass Falten in der oberen Kristalllage von LiFeAs, die aufgrund von Spannungen im Material entstehen können, unterschiedliche Formen der Zustandslücke in Abhängigkeit von der Orientierung der Falten in Relation zu den Kristallachsen aufweisen [241]. Dies wurde als Anzeichen eines sich ändernden supraleitenden Zustands interpretiert. Abbildung 42 zeigt Messungen an Probe 2 aus dieser Arbeit, die die Beobachtungen von *Cao et al.* reproduzieren. Das Spektrum in b), aufgenommen auf dem hell erscheinenden Liniendefekt in a) entlang der Fe-As-Richtung, zeigt in Analogie zu den Messungen an Probe 3 und 4 eine einzelne V-förmige Zustandslücke, deren Breite jedoch der von Δ_2 entspricht. Dabei weist die Form der Zustandslücke wiederum große Ähnlichkeit mit der eines d -wellenartigen Ordnungsparameters auf (vergleiche Abbildung 17a)). *Cao et al.* führten das Fehlen von Δ_1 in diesem Fall sowie die ebenfalls beobachtete Verbreiterung von Δ_1 und Δ_2 für Falten entlang der Fe-Fe-Richtung auf eine Bandverschiebung der lochartigen Bänder, aufgrund der sich ändernden Spannungen im Material und die damit einhergehende Änderung der Gitterabstände in der Region der Falten zurück. Der Dichtefunktionaltheorie zufolge führen Spannungen in der Fe-As- (Typ-II) bzw. Fe-Fe-Richtung (Typ-I) des Kristalls zum Absinken bzw. Anheben der Bänder (siehe Abbildung 42c-d)). Dies führt im Fall der Typ-II-Falten dazu, dass nur noch das d_{xy} -Band, auf welchem Δ_2 sich öffnet, das Fermi-Niveau schneidet. Eine Erklärung, warum die Zustandslücke hier eine Form aufweist, die nicht direkt mit einem s -wellenartigen Ordnungsparameter zu vereinbaren ist, konnte bisher jedoch nicht gefunden werden. Es sollte an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass eine ge-

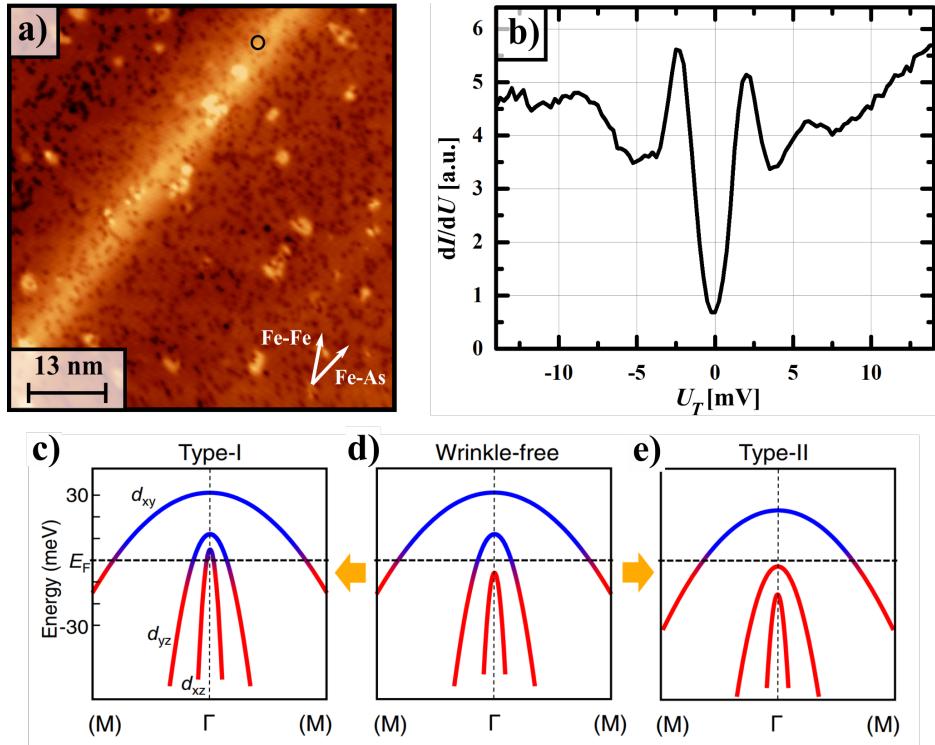


Abbildung 42: a) Topografie der Oberfläche von Probe 2 ($65 \times 65 \text{ nm}^2$, $I = 100 \text{ pA}$, $U = 15 \text{ mV}$) mit einer Falte in der Fe-As-Richtung (Typ-II). b) dI/dU -Spektren am Ort des Liniendefektes (schwarzer Kreis). c-d) Darstellung der Bandverschiebung aufgrund von Spannungen für Falten in der Fe-Fe- (Typ-I) und Fe-As-Richtung (Typ-II). Abbildungen c-e) entnommen aus [241].

wisse Übereinstimmung der gemessenen Zustandslücke am Ort eines Li-D4-3-Defektes (siehe Abbildung 38) mit der für Typ-II-Falten besteht. Dies impliziert, dass diese Art von Defekten lokal zu einer Bandverschiebung ähnlich der von Falten beitragen könnte.

Bandverschiebungen, ausgelöst durch einen Ladungstransfer aufgrund von Defekten, könnten ebenfalls Aufschluss über die Beobachtungen an Probe 3 und 4 geben. Auch hier wurde eine V-förmige Zustandslücke mit einer von 0 verschiedenen Zustandsdichte am Fermi-Niveau festgestellt, die allerdings eine Breite von Δ_1 besitzt, was sich nicht direkt mit dem in Abbildung 42c-e) dargestellten Modell aus Ref. 241 vereinbaren lässt, da die Form der Bänder bedingt, dass, wenn d_{yz} , auf welchem sich Δ_1 öffnet, das Fermi-Niveau schneidet, d_{xy} dies auch tut (siehe Abbildung 42c)). Dennoch ergibt sich aus diesem Ansatz, dass selbst kleine Bandverschiebungen starken Einfluss auf die Topologie der Fermi-Flächen haben müssen. Grund dafür ist die Nähe der Spitzen der d_{xz} - und d_{yz} -Bänder zum Fermi-Niveau, sodass sich bereits bei kleinen Verschiebungen die Größe der durch sie gebildeten Fermi-Flächen drastisch ändert. Es liegt nahe, dass dies ebenfalls Auswirkungen auf die Supraleitung hat, deren Ursprung diesen Bändern zuzuordnen ist. Hierin könnte die Ursache der hier

beobachteten sich ändernden Form der Zustandslücke zwischen den Proben 3/4 und 2, die einen möglichen Wechsel des supraleitenden Zustands von s - zu d -wellenartig anzeigt, und der aus der Literatur bekannten starken Probenabhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften zu finden sein. Zusätzlich wurde anhand der gebundenen Zustände festgestellt, dass die As-D4-Defekte, deren Konzentration in Probe 3 und 4 stark erhöht ist, als einzige ein repulsives Streupotential besitzt, was die Sensitivität des Systems auf diesen speziellen Defekt erklären könnte. Es liegt folglich nahe anzunehmen, dass Bandverschiebungen ausgelöst durch eine von den As-D4-Defekten ausgehende Lochdotierung eine Änderung des supraleitenden Zustands induzieren. Unterstützt wird diese Annahme von Ergebnissen aus der Dissertation von *Pranab Kumar Nag* [249], der Quasiteilcheninterferenz-Messungen an LiFeAs-Proben mit vergleichbaren Defektkonzentrationen durchführte und fand, dass diese tatsächlich zu einer globalen Verschiebung des Fermi-Niveaus beitragen. Darüber hinaus konnte eine signifikante Änderung der kritischen Temperatur in der entsprechenden Probe festgestellt werden, was bestätigt, dass die Konzentration der As-D4-Defekte starken Einfluss auf den supraleitenden Zustand nimmt.

Es bleibt festzuhalten, dass die in stöchiometrischen LiFeAs-Proben natürlich auftretenden Defekte mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht wurden. Dabei konnte gezeigt werden, dass für LiFeAs-Proben, in denen Anzahl und Aufteilung der verschiedenen Defekte mit den bereits aus der Literatur bekannten Beispielen übereinstimmten [226, 243, 244], der Vergleich der gemessenen gebundenen Zustände an den Defekten mit der Theorie [30, 31] einen s_{\pm} -Ordnungsparameter in LiFeAs unterstützt. Untersuchungen an weiteren Proben ergaben jedoch, dass signifikante Änderungen in der Konzentration der As-D4-Defekte und damit in der Stöchiometrie des Kristalls anscheinend starke Auswirkungen auf die Supraleitung haben können. Die für diesen Fall gemessene Zustandslücke weist vielmehr auf einen Ordnungsparameter mit d -Wellensymmetrie hin. Eine Instabilität, begründet durch eine hohe Sensitivität des Systems gegenüber Bandverschiebungen – ausgelöst durch einen von As-D4-Defekten ausgehenden Ladungstransfer –, könnte diese Beobachtungen erklären.

4.2 Untersuchung einzelner Flussschlüsse

Um zu überprüfen, ob eine Instabilität ebenfalls gegenüber kleinen Änderungen der Defektkonzentrationen existiert, bietet es sich an, die globalen Eigenschaften des supraleitenden Zustands in verschiedenen Proben mit bekannter Defektanzahl zu untersuchen. Wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert wurde, ist es möglich, anhand von Karten der differentiellen Leitfähigkeit einzelner Flussschlüsse die GL-Kohärenzlänge und über Gleichung (17) das obere kritische Feld zu bestimmen. Bereits in der Einleitung

zu diesem Kapitel wurde darauf hingewiesen, dass die in der Literatur angegebenen Werte dieser Parameter starken Schwankungen unterliegen. Aufgrund dessen, dass diese Werte jedoch meist mittels Transportmessungen bestimmt wurden und somit keine genaue Aussage über die lokale Konzentration der verschiedenen Defekt-Arten möglich war, ist es schwierig, eine Abhängigkeit festzustellen.

Im Folgenden wird mittels Flussschlauchanalyse die GL-Kohärenzlänge ξ_{GL} von Probe 2 bestimmt. Die Ergebnisse werden mit denen einer weiteren Probe (Probe 1), entnommen aus der Dissertation von *Ronny Schlegel* [42], verglichen. Im vorangegangenen Unterkapitel wurde die Defektkonzentration von Probe 2 analysiert. *Schlegel et al.* führten ebenfalls eine detaillierte Untersuchung der Defekte in Probe 1 durch [78]. Es ergab sich eine Gesamtkonzentration an Defekten von ca. 0.4 % pro Einheitszelle für Probe 1, wohingegen die von Probe 2 mit 0.2 % bestimmt wurde. Beide Konzentrationen sind gering und bestätigen, dass es sich um reine stöchiometrische Materialien handelt. Dennoch unterscheiden sich die Konzentrationen in beiden Proben um einem Faktor 2 zueinander. Es gilt zu überprüfen, ob dieser Unterschied in den Defektkonzentrationen ausreicht, um eine signifikante Änderung des supraleitenden Zustands hervorzurufen.

Zur Bestimmung von ξ_{GL} wird der Verlauf der differentiellen Leitfähigkeit am Fermi-Level, also bei einer Tunnelspannung von $U_T = 0$ V (ZBC), auf einer Geraden vom Zentrum eines Flussschlauchs aus nach außen zeigend, aufgenommen und durch die in Abschnitt 2.2.2 hergeleitete Gleichung (28) angepasst. Um eine möglichst genaue Auswertung zu gewährleisten, werden dazu Spektroskopiekarten im Bereich eines Flussschlauchs aufgezeichnet. Somit steht die differentielle Leitfähigkeit an jedem Punkt des Bildausschnitts zur Verfügung. Die Anpassung kann dann für eine Vielzahl von Geraden in der gesamten Umgebung des Flussschlauchs durchgeführt werden. Es ist zunächst notwendig, den Mittelpunkt der zu untersuchenden Flussschläuche zu bestimmen. Die dafür verwendete Methode ist in Abbildung 43) veranschaulicht. Aus der ZBC-Karte, dargestellt in Panel a), werden Höhenprofile parallel zur x- und zur y-Achse über den Flussschlauch extrahiert. Ein Beispiel für solch ein Profil ist in b) zu finden. An das Profil wird dann eine Gauss-Funktion angepasst, um die Peakpositionen x_c bzw. y_c zu bestimmen. Trägt man $x_c(y)$ und $y_c(x)$ auf und führt eine lineare Regression durch, erhält man einen Schnittpunkt zweier Geraden, welcher den Mittelpunkt des Flussschlauchs markiert (siehe Abbildung c)).

Die Auswertung einer ZBC-Karte eines einzelnen Flussschlauchs für Probe 2 bei einer Temperatur von $T = 300$ mK und einem externen Magnetfeld von $B = 0.5$ T ist in Abbildung 44 zusammengefasst. Panel 44b) zeigt Spektren, die im Zentrum des Flussschlauchs und an einem Ort weit weg davon aufgenommen wurden. Man erkennt deutlich, dass es im Inneren des Flussschlauchs zu einer Erhöhung der Zustandsdichte

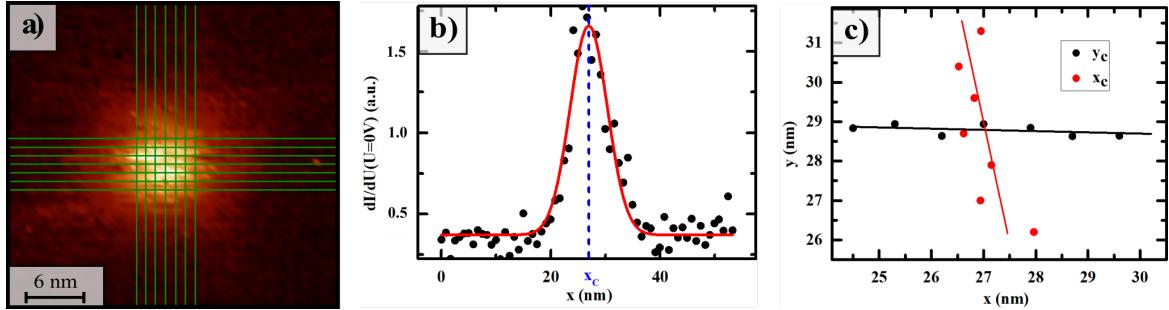


Abbildung 43: (a) ZBC-Karte eines Flusschlauchs für Probe 2 ($31 \times 31 \text{ nm}^2$, $T = 300 \text{ mK}$, $B = 0.5 \text{ T}$). Entlang der eingezeichneten Markierungen wurden Höhenprofile wie in b) gezeigt entnommen und eine Gauss-Funktion angepasst. c) zeigt die aus der Anpassung resultierenden Peakpositionen $x_c(y)$ und $y_c(x)$. Aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden ergibt sich der Mittelpunkt des Flusschlauchs [66].

um das Fermi-Niveau kommt. Grund dafür sind die lokale Störung der Supraleitung und die damit einhergehende Formation eines gebundenen Zustands. Dieser gebundene Zustand ist, in Übereinstimmung mit Ref. 33 und 244, deutlich als Peak bei einer Spannung von ca. 0.9 mV in Abbildung 44b) zu erkennen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erläutert wurde, ist sowohl die Abnahme der Zustandsdichte der normalleitenden Elektronen als auch die Zunahme der supraleitenden Quasiteilchen bestimmt durch die GL-Kohärenzlänge. Dies erlaubt es, anhand des Verlaufs der zur Zustandsdichte am Fermi-Level proportionalen ZBC ξ_{GL} zu bestimmen. Dazu werden zunächst die ZBC-Werte entlang von Geraden, ausgehend vom zuvor bestimmten Mittelpunkt, entnommen. Um eine genauere Anpassung zu ermöglichen, sind diese Daten an ihrem Ursprung gespiegelt, sodass man einen Peak erhält. Die Anpassung der Kurven mittels Gleichung (28) liefert ξ_{GL} (siehe Abbildung 44c). Der Prozess wird in Abhängigkeit vom Winkel α , wie in 44a) eingezeichnet, wiederholt. Man erhält eine Vielzahl von Werten für ξ_{GL} in Abhängigkeit von α , welche in d) aufgetragen wurden. Für den hier gezeigten Flusschlauch ergab sich ein Mittelwert der Kohärenzlänge von $\xi_{GL}^2 = 4.1 \pm 0.5 \text{ nm}$.

Um dieses Ergebnis zu bestätigen, wurden identische Auswertungen an weiteren Flusschläuchen durchgeführt. Abbildung 45 zeigt eine ZBC-Karte eines großen Oberflächenausschnitts, aufgenommen bei $T = 6 \text{ K}$ und $B = 2 \text{ T}$. Aus der Vielzahl an Flusschläuchen wurden fünf ausgewählt, da in ihrer direkten Umgebung keine Defekte oder Adsorbate, erkennbar als kleine hellen Strukturen, zu finden sind. Diese würden aufgrund der in ihrem Bereich erhöhten Zustandsdichte die Auswertung stören. Die Ergebnisse für $\xi_{GL}(\alpha)$ und den dazugehörigen Mittelwert $\bar{\xi}_{GL}$ sind in den Panels b)-f) dargestellt. Man erhält einen Mittelwert von $\xi_{GL} = 4.1 \pm 0.5 \text{ nm}$.

Die Auswertung wird ebenfalls für einen Datensatz von Probe 1, aufgenommen von *Ronny Schlegel* im Rahmen seiner Dissertation [42], durchgeführt. Abbildung 46

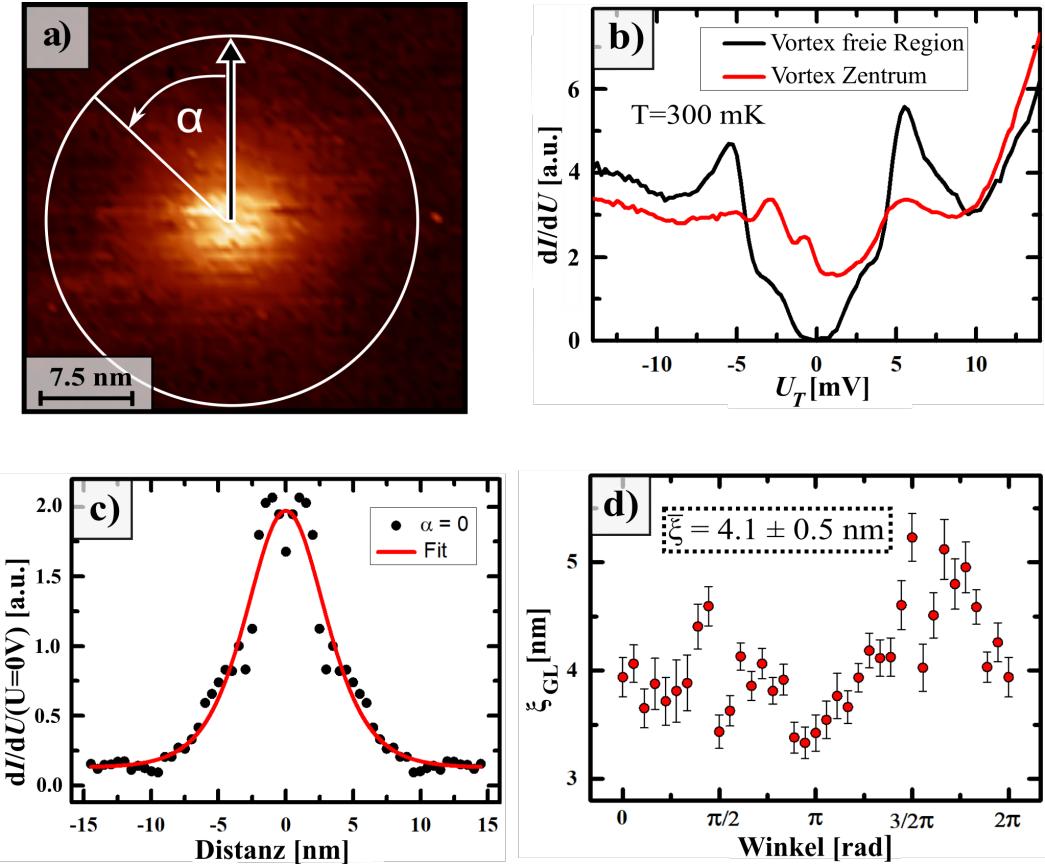


Abbildung 44: a) ZBC-Karte eines Flusschlauchs für Probe 2 (31×31 nm 2 , $B = 0.5$ T, $T = 300$ mK). Daten werden entlang des schwarzen Pfeils für alle Winkel in einem Abstand von 10° extrahiert. b) dI/dU -Spektren im Zentrum und weit weg von einem Flusschlauch. c) ZBC-Werte entlang des Pfeils in a) angepasst mittels Gleichung (28). Die Daten werden am Ursprung des Pfeils gespiegelt. d) $\xi_{GL}(\alpha)$ für den gesamten durch den Kreis in a) markierten Bereich. Es ergibt sich ein Mittelwert von $\xi_{GL} = 4.1 \pm 0.5$ nm [66].

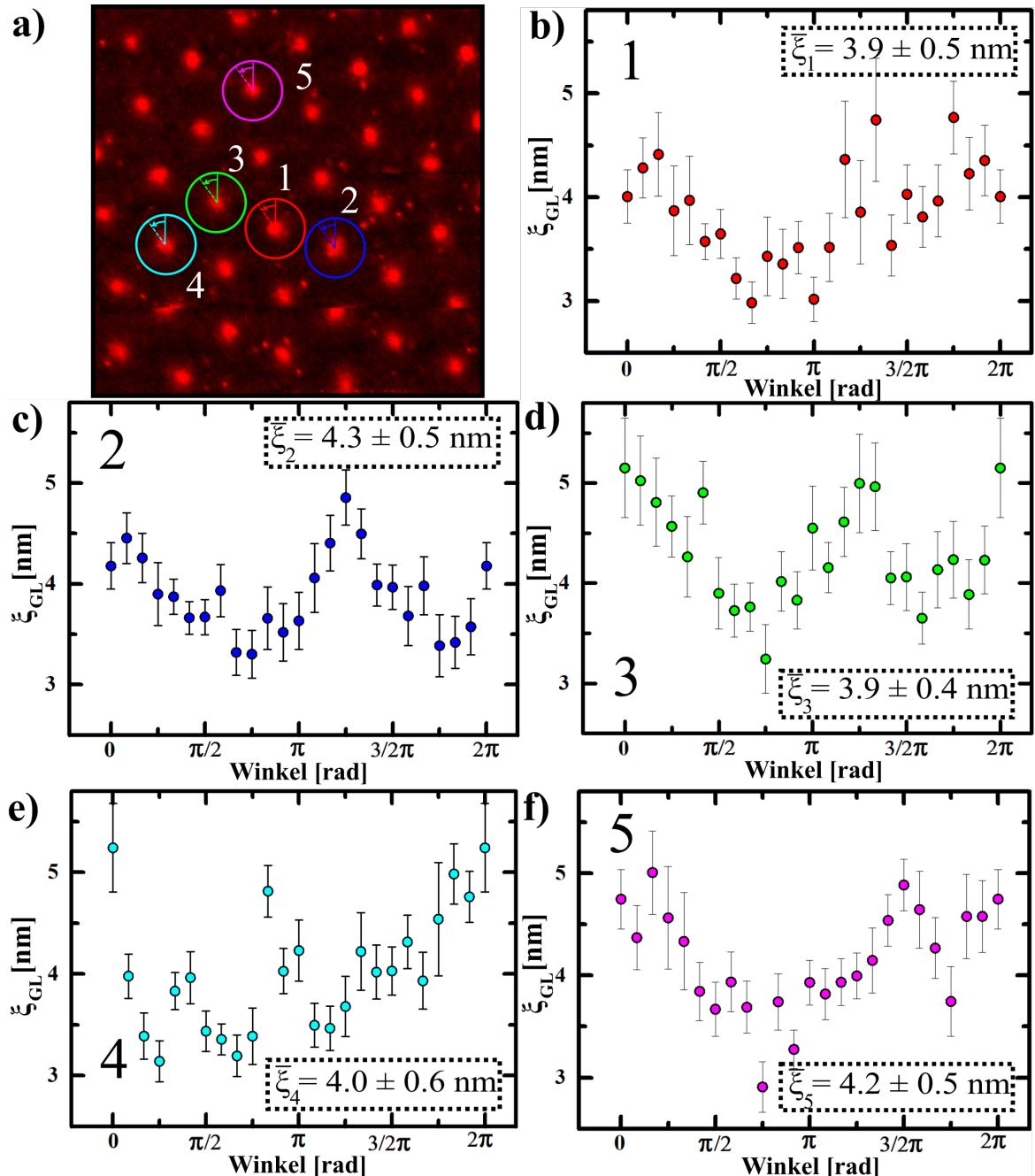


Abbildung 45: a) ZBC-Karte mehrerer Flusschläuche für Probe 2 (210x210 nm², T = 6 K, B = 2 T). b-f) $\xi_{GL}(\alpha)$ für die in a) markierten Flusschläuche. Für jeden Graf wird der jeweilige Mittelwert $\bar{\xi}_n$ angegeben.

zeigt eine ZBC-Karte, in der drei Flussschläuche zu erkennen sind. Erhoben wurden diese Daten bei einer Temperatur von 5 K und einem Feld von 6 T. Panel b) zeigt die Spektren an den in a) markierten Positionen. Um den Anstieg der Zustandsdichte im Zentrum des Flussschlauchs zu verdeutlichen, wurde ein Spektrum, welches die Summe mehrerer Punktspektren in dem in a) mittels eines grauen Kästchen markierten Bereich ist, von den Daten subtrahiert. Bei der im Vergleich zu Probe 2 erhöhten Temperatur ist aufgrund der Energieverbreiterung kein deutlicher Peak mehr zu beobachten. Die Erhöhung der Zustandsdichte am Fermi-Niveau wird jedoch deutlich. In a) sind zusätzlich einige durch Defekte hervorgerufene helle Strukturen im Bildausschnitt vorhanden. Für die Auswertung ist es notwendig, die Datenpunkte, die am Ort dieser Strukturen aufgenommen wurden, zu verwerfen. Die Nähe der Flussschläuche zum Rand des Bildes erlaubt es nicht, alle Strukturen vollständig auszuwerten. Es wird sich deswegen auf die in a) markierten Bereiche für Flussschlauch 1 (weiß) und 2 (grün) beschränkt. Abbildung 46d) trägt die gewonnenen Werte für $\xi_{GL}(\alpha)$ zusammen. Die Berechnung des Mittelwertes ergibt hier $\bar{\xi}_{GL} = 4.4 \pm 0.6$ nm.

Aus den Werten der GL-Kohärenzlänge lässt sich über Gleichung (17) das obere kritische Feld für beide Proben abschätzen. Es ergibt sich im Fall von Probe 1 $B_{c2}^1 = 17 \pm 3$ T und für Probe 2 $B_{c2}^2 = 19.6 \pm 3$ T. Die Ergebnisse für ξ_{GL} und B_{c2} liegen innerhalb ihrer jeweiligen Unsicherheiten und weisen eine gute Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten auf [208, 233–240]. Dies bestätigt die Validität der hier verwendeten Methode.

Aufgrund der Nähe beider Werte zueinander und des im Vergleich dazu großen Fehlerbereichs ist es nicht möglich, eine definitive Aussage darüber zu treffen, ob eine Abhängigkeit zwischen der Kohärenzlänge und der Defektkonzentration existiert. Es hat sich aber gezeigt, dass sich die hier verwendete Methode dazu eignet, die Kohärenzlänge anhand von STM-Datensätzen zu bestimmen. Für eine Klärung des genannten Sachverhalts bedarf es der Durchführung weiterer Experimente mit einer Vielzahl von Proben unterschiedlicher Stöchiometrie. Diese Versuche konnten jedoch aufgrund von Zeitbeschränkungen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

4.3 Flussschlauchgitteranalyse

Im Folgenden soll das Verhalten des Flusssliniengitters in Probe 2 unter Einfluss verschiedener externer Magnetfelder untersucht werden. Die Ergebnisse werden mit Resultaten zu einer weiteren LiFeAs-Probe (Probe 1) verglichen. Vorangegangene Studien des Flussschlauchgitters in LiFeAs mittels inelastischer Neutronenstreuung [32] und STM [33] zeigten ein stark ungeordnetes Gitter, bei dem die Unordnung mit dem Feld zunahm, bis das System in einen amorphen Zustand mit quadratischer Symmetrie übergeht. Dies lässt sich anhand der in Abbildung 47 dargestellten dI/dU -Karten und

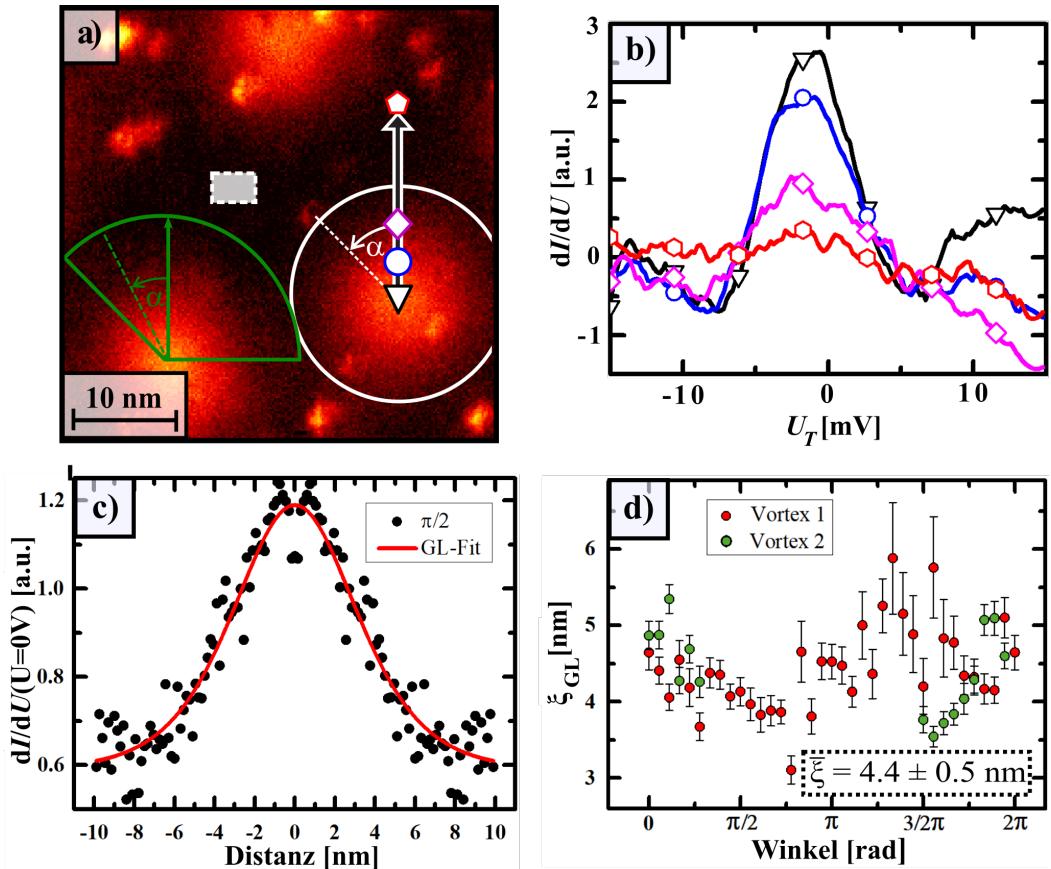


Abbildung 46: a) ZBC-Karte eines Flussschlauchs für Probe 1 ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $T = 5 \text{ K}$, $B = 6 \text{ T}$). Daten werden entlang des schwarzen Pfeils für alle Winkel in einem Abstand von 10° extrahiert. b) dI/dU -Spektren an den in a) markierten Positionen, von denen ein innerhalb des grauen Kästchens in a) gemitteltes Spektrum subtrahiert wurde. c) ZBC-Werte entlang des Pfeils in a) angepasst mittels Gleichung (28). Die Daten werden am Ursprung des Pfeils gespiegelt. d) $\xi_{GL}(\alpha)$ für den gesamten durch den Kreis markierten Bereich. Es ergibt sich ein Mittelwert von $\xi_{GL} = 4.4 \pm 0.6 \text{ nm}$ [66].

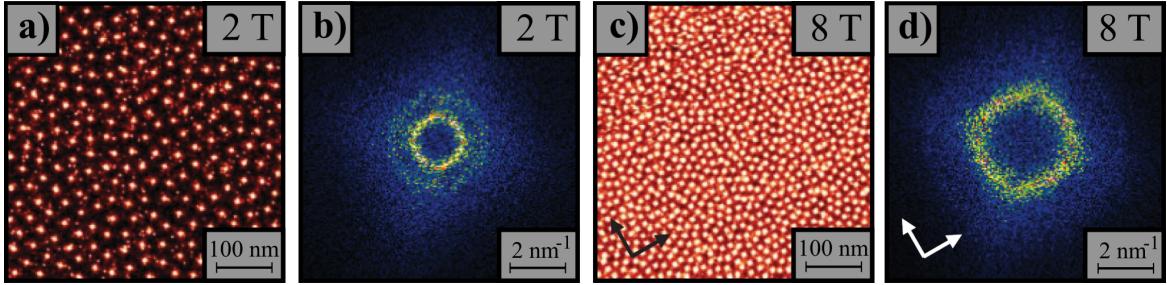


Abbildung 47: ZBC-Karten des Flussschlauchgitters in LiFeAs bei a) 2 T und c) 8 T. b) und d) zeigen die Fouriertransformationen der jeweiligen Karten. Abbildungen entnommen aus [33].

deren Fouriertransformationen erkennen. Für magnetische Felder mit geringer Feldstärke sind in den fouriertransformierten Abbildungen keine Bragg-Reflexe ersichtlich. Anstelle dessen beobachtet man einen Ring, der auf ein ungeordnetes Flussliniengitter mit einem gleichbleibenden mittleren Abstand zwischen Gitterplätzen – allerdings ohne fehlende feste Richtungsbeziehungen – hindeutet. Dies ist charakteristisch für ein Flussschlauchgitter in der Bragg-Glasphase [63]. Bei einem magnetischen Feld über 8 T geht der Ring zu einer quadratischen Form über, die sich entlang der Fe-Fe-Richtungen des Kristalls ausrichtet.

Die Beobachtungen zu Probe 1 aus [42], durchgeführt mittels des Dip-Stick-STM bei einer Temperatur von 5 K, weisen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Hanaguri et al.* [33] auf. Abbildungen 48a-c) zeigen ZBC-Karten bei angelegten externen Feldern von 1.5 T, 6 T und 12 T. Für Probe 1 wurde vor dem Einstellen des Magnetfeldes die Probe zunächst auf eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur T_c geheizt und nach der Stabilisation des Magnetfelds wieder auf Messstemperatur gekühlt (FC, engl. field cooling). Die einzelnen Flussschläuche lassen sich als helle Punkte auf der Oberfläche erkennen. In a) sind, neben den punktförmigen Flussschläuchen, weitere helle linienartige Strukturen zu sehen. Dabei handelt es sich um Liniendefekte wie beispielsweise Falten in der oberen Kristalllage, die durch Spannungen in der Oberfläche entstehen können [241]. Ebenso ist in d)-f) der Strukturfaktor $S(q)$ der Karten abgebildet. Die Panels g)-i) zeigen Delunay-Analysen [250] der Flussschlauchgitter. Mithilfe der Delunay-Analyse lässt sich unter anderem die Anzahl der nächsten Nachbarn eines jeden Gitterplatzes bestimmen. Weicht diese Koordinationszahl von der für ein zu erwartendes geordnetes hexagonales Gitter mit sechs nächsten Nachbarn ab, werden diese Gitterpunkte in der Abbildung markiert. Die Aufteilung der Gitterplätze entsprechend ihrer Koordination ist in j)-l) dargestellt.

Das Flussliniengitter bei 1.5 T weist ein gewissen Maß an Ordnung auf. Dies lässt sich anhand des Strukturfaktors erkennen, in dem ein nicht vollständig geschlossener Ring mit schwachen Bragg-Reflexen zu sehen ist. Eine Gitterkonstante von $a_{1.5T}^1 \approx 40$

nm konnte bestimmt werden. Die Delunay-Analyse zeigt, dass 64 % der Gitterplätze ein Koordinationzahl von sechs aufweisen. 17 % und 16 % hingegen besitzen jeweils fünf oder sieben nächste Nachbarn. Die hohe Anzahl der Gitterdefekte zeigt eine starke Unordnung des Gitters an. Es muss jedoch erwähnt werden, dass aufgrund des starken Kontrastes der in a) auftretenden Liniendefekte die Identifikation der Position von Flussschläuchen in deren Umgebung nicht möglich ist. Dies führt zu einer Erhöhung der Anzahl an Gitterdefekten in der Delunay-Analyse.

Bei 6 T zeigt der Strukturfaktor einen geschlossenen Ring an. Dies deutet auf einen ungeordneten Gitterzustand hin, bei dem sich die Gitterpunkte zwar in einem festen Abstand von $a_{6T}^1 \approx 20$ nm zueinander befinden, aber keine Richtungsabhängigkeit vorhanden ist. In Analogie zu den Beobachtungen aus Ref. 226 befindet sich das System in einem Bragg-Glas-Zustand [63]. Die Delunay-Analyse zeigt ebenfalls eine Erhöhung der Unordnung an. Die Anzahl der Gitterplätze mit einer Koordination verschieden von 6 steigt von 33 % bei 1.5 T auf nun 44 % an.

Für 12 T lässt sich die steigende Unordnung bereits an der dI/dU -Karte gut erkennen. Der Strukturfaktor zeigt hier einen diffusen Ring. Das Flussschlauchgitter weist einen mittleren Gitterabstand von $a_{12T}^1 \approx 12$ nm auf. Wie zu erwarten, steigt auch die Anzahl der Gitterdefekte weiter an. Sie beträgt in diesem Fall 49 %.

Probe 2 hingegen zeigt ein vollkommen anderes Verhalten. Die entsprechenden experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt. Wie zuvor wurden ZBC-Karten für verschiedene externe Magnetfelder aufgezeichnet. Die Panels a)-c) zeigen Karten für 0.5 T, 4 T und 8 T. Dabei wurde Probe 2 zunächst auf die Messtemperatur und damit unterhalb von T_c gekühlt und dann erst das magnetische Feld angelegt (ZFC engl. zero field cooling). In d)-f) finden sich die korrespondierenden Strukturfaktoren der Karten und g)-i) zeigen die Delunay-Analysen der entsprechenden Flussschlauchgitter. Bereits anhand der Karten der differentiellen Leitfähigkeit wird deutlich, dass das Flussschlauchgitter in Probe 2 einen offensichtlich höheren Grad an Ordnung aufweist. Für alle Felder ist ein hexagonales Gitter zu erkennen. Ebenso zeigen alle Strukturfaktoren deutliche Bragg-Reflexe. Erst bei 8 T lässt sich die Ausbildung eines schwachen Ringes beobachten, welche den beginnenden Übergang des Systems in eine ungeordnete Flussschlauchglas-Phase anzeigt. Anhand des Strukturfaktors lassen sich wiederum die Gitterkonstanten der einzelnen Flussschlauchgitter mit $a_{0.5T}^2 \approx 72$ nm, $a_{4T}^2 \approx 25$ nm und $a_{8T}^2 \approx 18$ nm extrahieren. Der Unterschied zwischen beiden Proben wird jedoch am besten anhand der Delunay-Analyse verdeutlicht. Für Felder von 0.5 T und 4 T konnten keine Gitterdefekte identifiziert werden und bei 8 T lassen sich im gesamten Bildausschnitt nur vier Gitterdefekte finden. Dies entspricht einer Defektkonzentration von 1 %. Darüber hinaus sind wie bereits bei Probe 1 keine Anzeichen für einen Übergang in eine Phase mit vierfacher Symmetrie beobachtet worden. Aller-

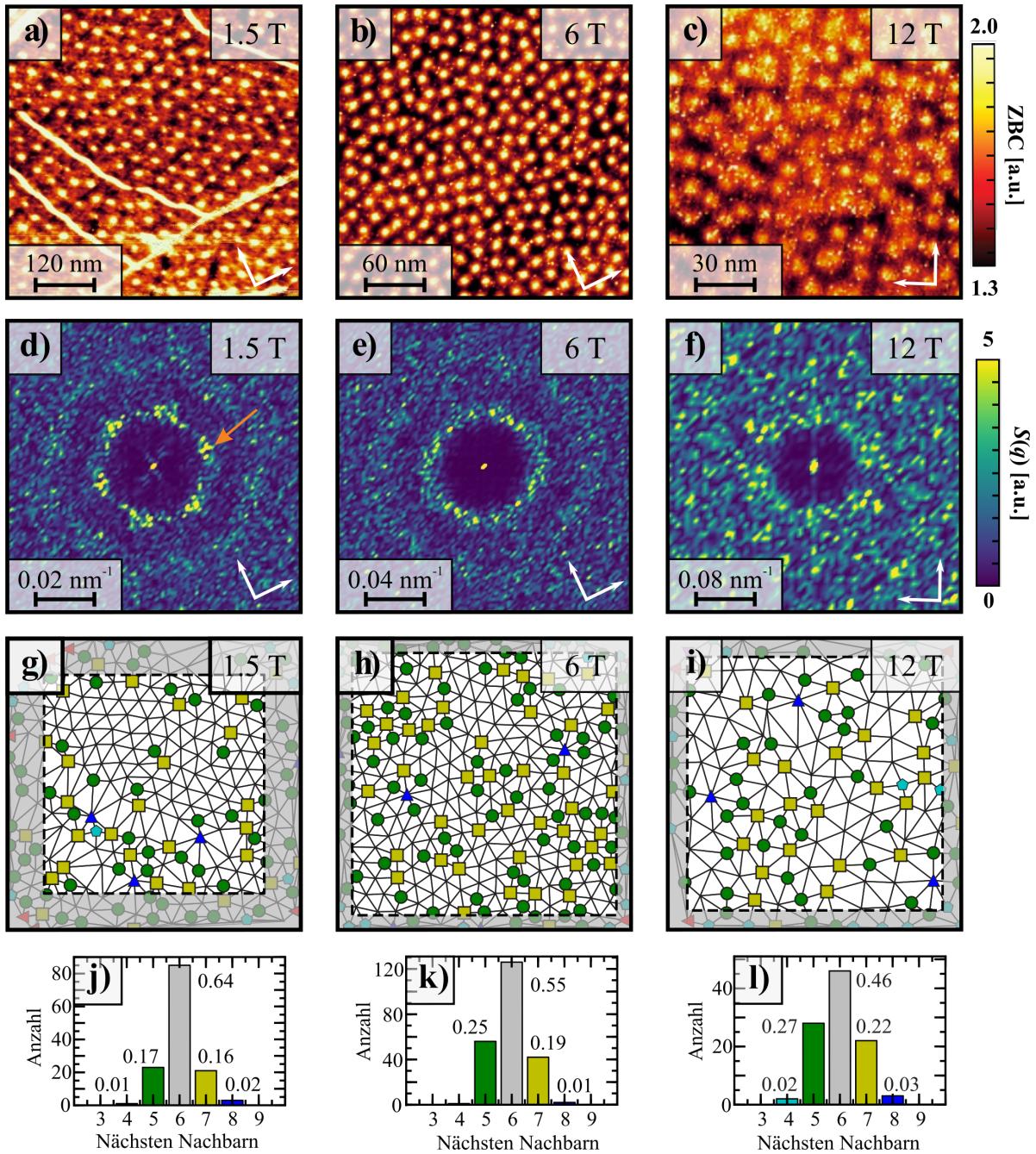


Abbildung 48: Entwicklung des Flussschlauchgitters unter ansteigenden magnetischen Feldern für Probe 1. a)-c) ZBC-Karten des Flussschlauchgitters bei 1.5 T, 6 T und 12 T ($T = 5$ K). d)-f) Strukturfaktor der ZBC-Karten aus a)-c). g)-i) Delunay-Analyse des Flussschlauchgitters. Die Symbole markieren Gitterplätze mit mehr oder weniger als sechs nächsten Nachbarn (4: türkises Fünfeck, 5: grüner Kreis, 7: gelbes Quadrat, 8: blaues Dreieck). j)-l) Verteilung der Koordinationszahlen der einzelnen Gitterplätze. Um einen Einfluss des Randes des Bildausschnitts zu vermeiden, wurden alle Plätze in dem grau markierten Bereich nicht miteinbezogen. Abbildung entnommen aus [42, 66].

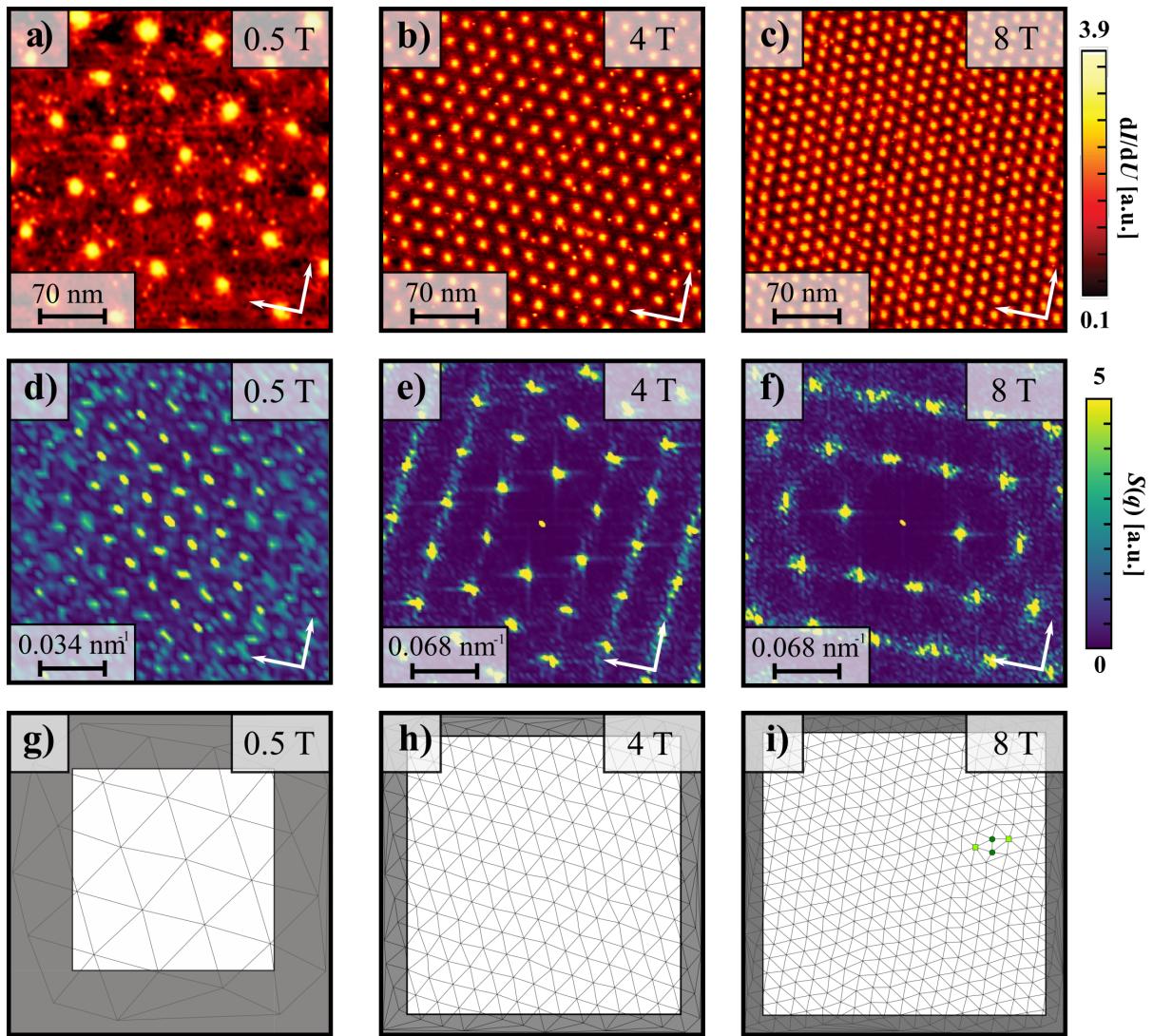


Abbildung 49: Entwicklung des Flussschlauchgitters unter ansteigenden magnetischen Feldern für Probe 2. a)-c) dI/dU -Karten des Flussschlauchgitters bei 0.5 T, 4 T und 8 T ($I = 100 \text{ pA}$, $U = -3 \text{ mV}$, $T = 6 \text{ K}$). d)-f) Strukturfaktor $S(q)$ der dI/dU -Karten aus a)-c). g)-i) Delaunay-Analyse des Flussschlauchgitters. Die Symbole markieren Gitterplätze mit mehr oder weniger als sechs nächsten Nachbarn (5: grüner Kreis, 7: hellgelbes Quadrat) [66].

dings fällt auf, dass bei 4 T und 8 T eine der Achsen des hexagonalen Gitters parallel zur Fe-Fe-Richtung verläuft.

Es ist wichtig zu beachten, dass die Proben 1 und 2 mittels verschiedener Methoden gekühlt wurden. Hier kam bei Probe 1 FC und bei Probe 2 ZFC zum Einsatz. Es ist bekannt, dass die Ordnung von Flussschlauchgittern in Glasphasen, durch ZFC erhöht werden kann. Grund dafür ist das schnelle Eindringen der Flussschläuche in den Kristall beim Einschalten des Feldes. Durch die Bewegung der Flussschläuche ist der Einfluss von Flussschlauch-Flussschlauch-Wechselwirkungen gegenüber dem Pinning-Effekt erhöht [251]. Das System ist so in der Lage, metastabile geordnete Zustände einzunehmen [252]. *Zhang et al.* [34] konnten zeigen, dass dieser Effekt starken Einfluss auf die Ordnung des FS-Gitters in LiFeAs hat. Dabei zeigten die ZFC-Proben ein deutlich höheres Maß an Ordnung als jene mit FC. Abbildung 50a,b) stellt ZBC-Karten des Flussschlauchgitters, deren Fouriertransformation sowie eine Delunay-Analyse für beide Fälle bei einem Feld von 2 T und einer Temperatur von 0.4 K dar [34]. Die im Falle von Probe 2 erhöhte Ordnung des Flussschlauchgitters lässt sich somit auf diesen Effekt zurückführen.

Allerdings sind deutliche Unterschiede zwischen den Berichten aus der Literatur und den hier gemachten Beobachtungen bezüglich des $C_6 - \rightarrow C_4$ -Symmetrie-Übergangs des Flussschlauchgitters erkennbar. Aus Ref. 33 lässt sich entnehmen, dass der Übergang für FC-Proben bei hohen Feldern oberhalb von 8 T stattfindet. Für den ZFC Fall hingegen geben *Zhang et al.* ein Feld zwischen 3 und 4 T für diesen Übergang an. Die Panels 50c-1) zeigen die von *Zhang et al.* gemessene Entwicklung des Flussschlauchgitters einer ZFC-Probe unter ansteigendem Magnetfeld. Es wird deutlich, dass das Flussschlauchgitter ab einem Feld von 3 T beginnt, sich in einer Achse und bei Erhöhung auf 4 T in allen Achsen an die quadratische Symmetrie des Fe-Gitters (markiert durch Pfeile in der FFT) anzupassen [34]. Überraschender ist, dass beide in dieser Arbeit untersuchten Proben selbst bei hohen Feldern von bis zu 12 T keinen solchen Übergang aufweisen. Nur ein Anheften einer Achse des hexagonalen Gitters an die Fe-Fe-Richtung des Kristalls kann im Fall von Probe 2 beobachtet werden. Der von *Zhang et al.* identifizierte Übergang in LiFeAs tritt auf, sobald es zu einer Überschneidung ($a \approx 5 - 6\xi_{GL}$) der normalleitenden Wellenfunktionen der Flussschläuche kommt [34]. Dies wird dahingehend interpretiert, dass eine Wechselwirkung zwischen den Flussschläuchen für diesen Effekt verantwortlich sein könnte. Die Abwesenheit des Übergangs in der FC-Probe 1 und ZFC-Probe 2 sowie die Nähe der von *Zhang et al.* bestimmten Kohärenzlänge zu den hier verwendeten Proben zeigt jedoch, dass weder der Kühlprozess noch die als probenunabhängig festgestellte GL-Kohärenzlänge alleinig die Symmetrie des Flussschlauchgitters bestimmt. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass andere probenabhängige Eigenschaften existieren, die das Verhalten von

Flussschlauchgittern in LiFeAs kontrollieren.

Flussschlauchgitter mit quadratischer vierfach-Symmetrie sind beispielsweise in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, Sr_2RuO_4 oder $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_{4+\delta}$ beobachtet worden [253–257]. Es wird argumentiert, dass eine Anisotropie der Fermi-Fläche oder des supraleitenden Ordnungsparameters auf das Flussschlauchgitter Einfluss nimmt. Diese Erklärung wird ebenfalls von *Hanaguri et al.* genutzt um den beobachteten $C_6 - \rightarrow C_4$ -Symmetrie-Übergang in LiFeAs zu erklären. Probenabhängige Unterschiede in diesen Eigenschaften des Systems, ausgelöst durch geringe Abweichungen in der Stöchiometrie, wie sie in den vorangegangenen Unterkapiteln diskutiert worden sind, könnten sich als eine überzeugende Erklärung für die hier gefundenen Abweichungen bezüglich des Symmetrie-Übergangs erweisen. Einen weiteren Ansatz liefert das vor Kurzem nachgewiesene Auftreten nematischer Ordnung in der supraleitenden Phase von LiFeAs [197, 220]. Nematische Ordnung beziehungsweise starke nematische Fluktuationen würden automatisch eine Reduktion der Symmetrie innerhalb der supraleitenden Phase nach sich ziehen, welche sich auf die Geometrie des Flussschlauchgitters auswirken könnte. Des Weiteren besteht die Möglichkeit einer Probenabhängigkeit der Magnetoelektizität in LiFeAs. *Lin und Kogan* [258] zeigten, dass durch Flussschläuche induzierte Spannungen im Material zu einem zusätzlichen Term in der Flussschlauch-Austauschwechselwirkung führt, welcher die Symmetrie des Kristallgitters widerspiegelt. Aufgrund dessen, dass die Energieunterschiede zwischen tetragonalen und quadratischen Flussschlauchgittern nur sehr gering sind [60], kann solch eine Wechselwirkung ausreichen, um einen Übergang der Gittersymmetrie hervorzurufen. Die Stärke der Wechselwirkung hängt dabei von der Kopplung zwischen Supraleitung und Elastizität ab, welche durch die Änderung der kritischen Temperatur T_c in Abhängigkeit des Druckes p , also T_c/dp charakterisiert wird. T_c/dp für LiFeAs liegt im Bereich von 1 K/GPa [259] was Ref. 258 zufolge ausreichen würde, um einen $C_6 - \rightarrow C_4$ -Symmetrie-Übergang hervorzurufen. Zusätzlich konnte anhand anderer Eisen-basierter Supraleiter festgestellt werden, dass T_c/dp in dieser Materialklasse eine deutliche Dotierungsabhängigkeit aufweist [260], was eine Änderung des Einflusses dieses Effekts zwischen den hier untersuchten Proben und denen aus Ref. 33 und 34 aufgrund stöchiometrischer Unterschiede denkbar macht.

Welcher der genannten Mechanismen die Eigenschaften des Flussschlauchgitters in LiFeAs dominiert, ist anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht mit Sicherheit festzustellen. Allerdings sprechen die in den vorangegangenen Unterkapiteln aufgezeigten Hinweise auf eine Abhängigkeit des supraleitenden Ordnungsparameters von kleinen Änderungen der Stöchiometrie dafür, dass ähnliche Effekte auch das unterschiedliche Verhalten der Flussschlauchgitter hervorrufen. Eine Klärung des Sachverhalts anhand von ausgewählten Proben unterschiedlicher Stöchiometrie ist besonders im Hinblick

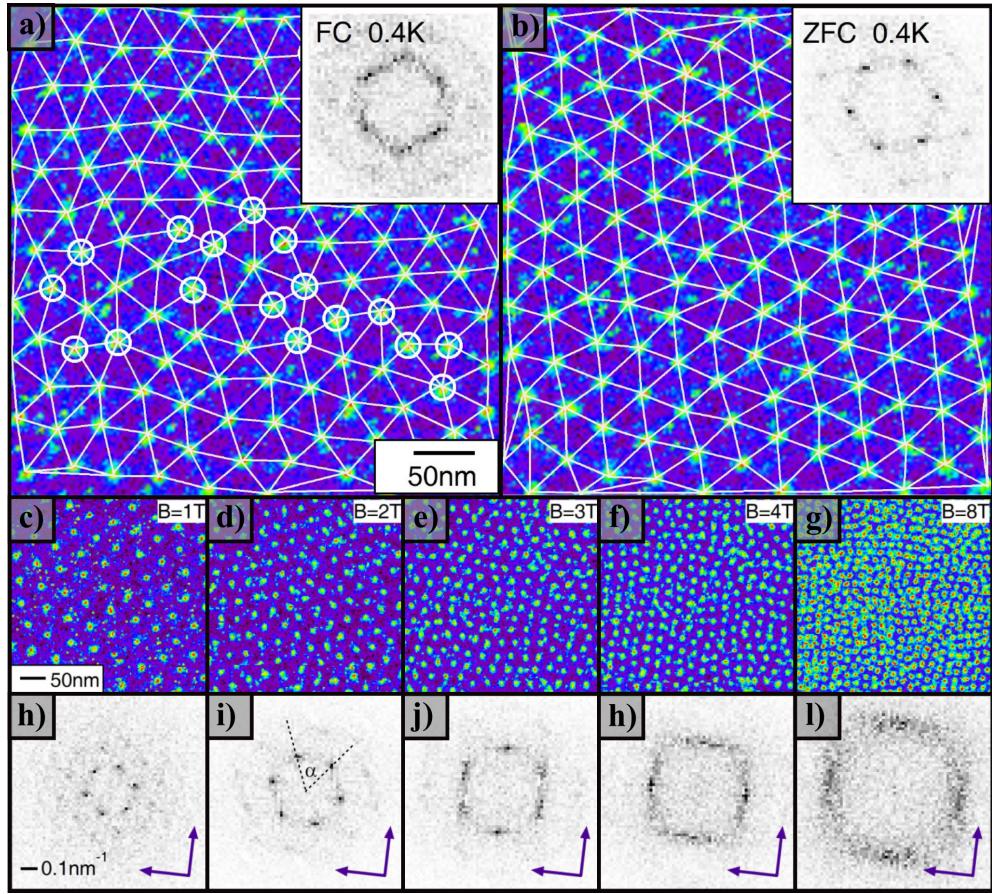


Abbildung 50: ZBC-Karten des Flussschlauchgitters in LiFeAs sowie eine Delaunay-Analyse und FFT bei 2 T und einer Temperatur von 4 K für den a) FC- und b) ZFC-Fall. c)-l) Flussschlauchgitter und dazugehörige FFT bei verschiedenen Magnetfeldern unter ZFC-Bedingungen. Abbildungen entnommen aus [19]

auf die in LiFeAs vermutete topologische Supraleitung und die damit einhergehende Existenz von Majorana-Fermionen innerhalb von Flussschlüchen sowie für sich daraus ergebende mögliche Anwendungen in Quantencomputern erstrebenswert.

4.4 Zusammenfassung

In diesen Kapitel wurde der supraleitende Zustand von verschiedenen LiFeAs-Proben mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht. Hochauflöste Tief-temperaturpunktspektroskopie der lokalen Zustandsdichte am Ort von natürlich auftretenden Defekten zeigte deutlich gebundene Zustände aufgrund der Streuung von Quasiteilchen an den Störstellen an. Der Vergleich der gemessenen Zustandsdichte mit dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen ergab eine gute Übereinstimmung für einen s_{\pm} -Ordnungsparameter. Studien weiterer Proben, die höhere Defektkonzentrationen aufwiesen sowie eine vollkommen andere Aufteilung zwischen den einzelnen Defektarten besaßen, zeigten deutliche Unterschiede in der Form der supraleitenden

Zustandslücke im Vergleich zu zuvor untersucheten Proben. Hier fanden sich Hinweise auf eine Änderung des supraleitenden Zustands von einem *s*- zu *d*-wellenartigen Ordnungsparameter. Es ist davon auszugehen, dass solche Änderungen der Supraleitung durch eine hohe Sensitivität des Systems gegenüber Bandverschiebungen – ausgelöst durch einen von As-D4-Defekten ausgehenden Ladungstransfer – hervorgerufen werden. Um eine eventuelle Probenabhängigkeit aufgrund solch einer Instabilität gegenüber der Defektkonzentration näher zu untersuchen, wurden für zwei verschiedene Proben, die einen geringen Unterschied bezüglich ihrer Defektkonzentration aufwiesen, eine Flussschlauchanalyse durchgeführt, um globale Parameter des supraleitenden Zustands wie die GL-Kohärenzlänge und das obere kritische Feld zu extrahieren. Es ergaben sich geringfügige Unterschiede zwischen beiden Proben für beide Parameter, die möglicherweise auf die Unterschiede in der Defektkonzentration zurückgeführt werden können. Da die Ergebnisse beider Proben jedoch innerhalb ihrer jeweiligen Unsicherheit lagen, ist eine definitive Aussage darüber, ob hier eine Abhängigkeit vorliegt oder nicht, nur schwer möglich. Messungen an mehr Proben mit höherer Auflösung der einzelnen Datensätze sowie einer Vielzahl an ausgewerteten Flussschläuchen sind dafür notwendig.

Abschließend wurde die Entwicklung des Flussschlauchgitters unter ansteigenden externen Magnetfeldern in LiFeAs analysiert. Wie bereits aus der Literatur bekannt, formten die Flussschläuche einer FC-Probe einen Glas-Zustand mit fehlender langreichweiterer Ordnung, ausgelöst durch einen schwachen Pinning-Effekt der zufällig verteilten Defekte im Festkörper. Ebenfalls in Übereinstimmung mit vorherigen Beobachtungen konnte gezeigt werden, dass durch Anwenden eines ZFC-Prozesse eine deutliche Erhöhung der Ordnung des Flussschlauchgitters erreicht werden kann. Im Gegensatz zur Literatur wurde jedoch festgelegt, dass in den hier untersuchten Proben ein Übergang des Flussschlauchgitters von tetragonaler zu quadratischer Symmetrie sowohl im FC als auch im ZFC bis zu Feldern von 12 T auszubleiben scheint. Dies weist darauf hin, dass probenabhängige Parameter wie der supraleitende Ordnungsparameter, nematische Fluktuationen oder magnetoelastische Effekte die Eigenschaften von Flussschlauchgittern in LiFeAs kontrollieren.

5 Trigonales PtBi₂

Die Suche nach neuen topologischen Materialien wie topologischen Isolatoren oder Dirac- und Weyl-Halbmetallen stellt ein zentrales Thema der modernen Festkörperphysik der letzten Jahre dar. Besonderes Interesse gilt dabei solchen Systemen, die zusätzlich zu topologisch nichttrivialen Zuständen einen supraleitenden Übergang aufweisen. Das Potential solcher, als topologische Supraleiter bezeichneten Materialien, gebundene Zustände an ihren Rändern oder in den Zentren von Flussschläuchen zu beherbergen, welche die Form von Majorana-Fermionen annehmen können, macht sie essentiell für mögliche Anwendungen bei der Entwicklung fehlertoleranter topologischer Quantencomputer [11].

In Unterkapitel 2.3 wurden bereits einige Probensysteme genannt, in denen topologische Supraleitung vorhergesagt wurde. Darüber hinaus konnten erste Experimente, darunter STM, Anzeichen für entsprechende Zustände in diesen Materialien beobachtet [167–169]. Das in dieser Arbeit untersuchte PtBi₂ stellt einen weiteren vielversprechenden Kandidaten dar. So sagen theoretische Berechnungen topologisch nichttriviale Zustände für dieses Material vorher [261]. Zusätzlich konnte Supraleitung bereits in Hochdruckphasen [262, 263] sowie unter Normaldruck [15] nachgewiesen werden. Das gemeinsame Auftreten topologischer und supraleitender Zustände in Verbindung mit einer für Bi-Verbindungen typischen starken Spin-Bahn-Wechselwirkung macht topologische Supraleitung in PtBi₂ umso wahrscheinlicher [9]. Transportmessungen zeigen weiterhin, dass PtBi₂ einen sehr großen linearen Magnetwiderstand besitzt [261, 264]. Daraus ergeben sich weitere mögliche Anwendungen, beispielsweise in der Spintronic. Eine eingehende Untersuchung der elektronischen Struktur von PtBi₂, mit besonderem Augenmerk auf die Identifizierung topologischer Zustände sowie der Suche nach supraleitenden Phasen ist folglich erstrebenswert.

PtBi₂ tritt in zwei unterschiedlichen Konfigurationen auf. Man unterscheidet zwischen der kubisch flächenzentrierten Pyrit-Struktur und einer trigonal geschichteten Form. Pyrit-PtBi₂ weist einen extrem großen ungesättigten linearen Magnetwiderstand [264] sowie eine supraleitende Hochdruckphase bei 13 GPa mit $T_c \approx 2$ K [262] auf. Der lineare Verlauf des Magnetwiderstands ist allgemein typisch für Dirac- oder Weyl-Halbmetalle [265]. Allerdings wurden die Dirac-förmigen Oberflächenzustände von Pyrit-PtBi₂ als topologisch trivial identifiziert [262], was das Auftreten topologischer Supraleitung in diesem Material unwahrscheinlich macht.

Aufgrund dessen liegt der Fokus dieser Arbeit auf der trigonalen Konfiguration von PtBi₂ (im Folgenden als tr-PtBi₂ bezeichnet). Im Gegensatz zu Pyrit-PtBi₂ ist tr-PtBi₂ lagenartig aufgebaut. Jede Lage besitzt eine trigonale Kristallstruktur mit den Gitterkonstanten $a = b = 6.573$ Å und $c = 6.167$ Å [266] und gehört der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *P31m* an. Dies führt zu einer Aufhebung

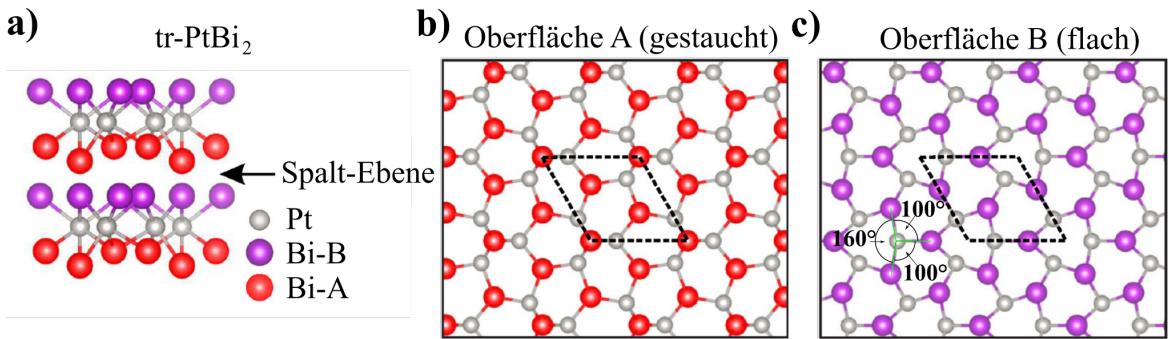


Abbildung 51: Kristallstruktur von tr-PtBi₂. a) Seitenansicht der Kristalllagen. Spalten des Kristalls geschieht zwischen den durch van-der-Walls-Kräfte gebundenen Schichten, wodurch eine von Bi abgeschlossene Oberfläche entsteht. Dabei unterscheiden sich die Oberfläche in die Typen A (b)) und B (c)). Die gestrichelten Linien in b) und c) markieren die primitive Einheitszelle der jeweiligen Oberfläche. Für Oberfläche A sind die Bi-Atome an den Ecken der primitiven Einheitszellen aufgrund einer Stauchung aus der Ebene heraus angehoben. Oberfläche B hingegen unterliegt einer Streckung und erscheint flach. Grüne Linien in c) markieren den Verlauf der Pt-Bi-Bindungen der Typ B Oberfläche, die Winkel mit jeweils 100°:100°:160° zwischen sich aufspannen, was zu einer Anisotropie der Defekte an den Pt-Gitterplätzen führt. Abbildungen entnommen aus [267]

der Inversionssymmetrie des Kristalls. In Verbindung mit der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung von Bi und Pt macht dies tr-PtBi₂ zu einem geeigneten Kandidaten für Weyl-Topologie [138]. Abbildung 51a) zeigt die Kristallstruktur von tr-PtBi₂. Man erkennt, dass die Lagen aus einer zentralen Schicht aus Pt bestehen, welche auf beiden Seiten durch Bi abgeschlossen wird. Aufgrund der fehlenden Inversionssymmetrie unterscheiden sich die beiden Bi-Oberflächen der Monolage voneinander. Eine Oberfläche, markiert mit B in 51a), bildet ein ebenes hexagonales Gitter in der *xy*-Ebene. Die entgegengesetzte Oberfläche hingegen, welche im Folgenden als Oberfläche A bezeichnet wird, weist aufgrund von Stauchung eine periodische Verschiebung der Bi-Atome in *z*-Richtung auf, wobei jeweils die Bi-Atome in den Ecken der primitiven Einheitszelle aus der Ebene ragen. Die kovalent gebundenen Tri-Lagen wechselwirken untereinander lediglich anhand von schwachen van-der-Waals-Kräften, wodurch sich die Kristalle einfach zwischen den Bi-Ebenen spalten lassen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden durch *G. Shipunov* (IFW Dresden) im Selbstflussverfahren hergestellt [266]. Dazu wurden hochreines Pt- und Bi-Pulver in einem Mischungsverhältnis von Pt:Bi = 1:4 in einen Schmelzriegel gegeben, welcher anschließend in einer Quarzampulle luftdicht eingeschlossen wurde, um Oxidation zu verhindern. Das System wurde daraufhin mit einer Rate von 100°C/h auf 850°C erhitzt und verblieb für 10 h bei dieser Temperatur. Nach langsamem Abkühlen der Mischung mit 2°C/h auf 420°C bilden sich Einkristalle mit Dimensionen von mehreren Millimetern. Eine ausführliche Beschreibung des Wachstumsprozesses sowie

eine grundlegende Charakterisierung der Proben kann Ref. 266 entnommen werden.

tr-PtBi₂ besitzt ebenfalls einen großen nicht sättigenden Magnetwiderstand [261]. Anders als bei Pyrit-PtBi₂ ist der Magnetwiderstand jedoch geringer und zeigt einen sub-quadratischen Verlauf [15, 261]. Dies wird entweder auf eine lineare Dispersion der Bandstruktur [261] oder auf nicht geschlossene Bahnen in der Fermi-Fläche zurückgeführt [268]. Ebenso konnte in tr-PtBi₂ Supraleitung unter Druck nachgewiesen werden ($P_c \approx 5$ GPa, $T_c \approx 2$ K) [263]. Transportmessungen bei extrem niedrigen Temperaturen zeigten weiterhin, dass Supraleitung auch bei Normaldruck auftritt [15, 16]. *Veyrat et al.* fanden einen supraleitenden Übergang bei $T_c \approx 600$ mK für tr-PtBi₂-Makrostrukturen sowie einen 2D-supraleitenden Berezinsky-Kosterlitz-Thouless-Übergang (BKT) [269–271] unterhalb von $T_c^{BKT} \approx 370$ mK für exfolierte Mikrostrukturen mit Schichtdicken von ca. 60 nm. Der 2D-BKT-Übergang in tr-PtBi₂ tritt damit bei Schichtdicken auf, die eine Größenordnung über allen bisherigen Beobachtungen dieses Effekts liegen [16]. Dies ist von besonderem Interesse, sollte sich tr-PtBi₂ als topologischer Supraleiter erweisen, da in einem BKT-Supraleiter Flussschlauch- und Antiflussschlauch-Paare im feldfreien Zustand spontan gebildet werden und diese Majorana-Fermionen beherbergen könnten [15]. Tatsächlich wurden in de-Haas-van-Alphen- und Shubnikov-de-Haas-Oszillationsmessungen Hinweise auf topologisch nichttriviale Bänder gefunden [272]. Die Beobachtung eines sub-quadratischen Magnetwiderstands sowie des planaren Hall-Effekts und anomalen planaren Hall-Effekts in tr-PtBi₂ sind ebenfalls mit einer nichttrivialen Weyl-Topologie vereinbar [15, 273, 274].

Die Bandstruktur von tr-PtBi₂ wurde bereits mittels Dichtefunktionaltheorie [15, 261, 266, 275] sowie winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie [265, 267, 276–278] untersucht. Ref. 15 zeigte auf Grundlage der Gitterparameter der für die in dieser Arbeit verwendeten Proben [266] und in Übereinstimmung mit Ref. 261, 266, den halbmetallischen Charakter von tr-PtBi₂. Mehrere Bänder kreuzen dabei das Fermi-Niveau und erzeugen so eine Vielzahl komplex geformter elektronen- und lochartiger Fermi-Flächen. Im Gegensatz zu vorangegangenen theoretischen Untersuchungen fanden *Veyrat et al.*, dass 12 Weyl-Punkte in der Bandstruktur von tr-PtBi₂ auftreten, welche an der Oberfläche durch deutlich ausgeprägte Fermi-Arcs verbunden werden. Sie zeigten weiterhin, dass diese Oberflächenzustände eine hohe Sensitivität gegenüber den zwei unterschiedlichen Terminierungen des Materials aufweisen.

ARPES-Untersuchungen ergaben, dass Oberflächenzustände in Form von Dirac-Kegeln in tr-PtBi₂ bei Energien von $E_D^1 = -150$ meV und $E_D^2 = -900$ meV existieren [265, 276]. In Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen zeigten diese Messungen eine deutliche Abhängigkeit der Bandstruktur an der Oberfläche von der jeweiligen Terminierung der untersuchten Proben. Hinweise auf topologisch nichttri-

viale Dirac- oder Weyl-Punkte in der Bandstruktur des Festkörpers konnten jedoch nicht beobachtet werden. Ebenso sind in diesen Untersuchungen keine Anzeichen für das Auftreten von Fermi-Arcs gefunden worden. In kürzlich veröffentlichten Ergebnissen gelang es *Kuibarov et al.* jedoch, Signaturen der durch die Theorie vorhergesagten Fermi-Arcs mittels winkelaufgelöster Photoemission zu identifizieren [278]. Darüber hinaus zeigen diese Messungen, dass sich bei Temperaturen unterhalb von ca. 10 K eine deutliche Energielücke am Ort der Fermi-Arcs ausbildet, die den Autoren zufolge das Resultat eines supraleitenden Übergangs an der Oberfläche von tr- $PtBi_2$ ist. Supraleitung, die zweidimensionalen topologischen Oberflächenzuständen entspringt, noch dazu bei vergleichbar hohen Temperaturen, stellt ein zuvor nicht beobachtetes Phänomen dar und verspricht aufgrund ihrer topologischen Natur das Auftreten von Majorana-Fermionen [278]. Es ist in Anbetracht dieser interessanten Eigenschaften des Materials von Bedeutung, die elektronische Struktur in Hinblick auf die topologischen Oberflächenzustände und mögliche supraleitende Phasen weiter zu untersuchen. Tief temperatur-Rastertunnelmikroskopie bietet im Gegensatz zu den vorangegangenen Messmethoden die Möglichkeit, diese Phänomene lokal mit atomarer Ortsauflösung bei gleichzeitig hoher Energieauflösung zu analysieren. Die folgende Diskussion der gesammelten Daten aus STM- und STS-Messungen ist unterteilt in die topografische Analyse der Oberfläche von tr- $PtBi_2$, die Untersuchung der elektronischen Struktur der Oberfläche mittels dI/dU -Karten und die Auswertung der Quasiteilcheninterferenz, um die topologischen Oberflächenzustände auszumachen, sowie die Durchführung von Punktspektroskopie bei tiefen Temperaturen zur Identifizierung möglicher supraleitender Phasen.

5.1 Defekte in tr- $PtBi_2$

Bei der Untersuchung von $PtBi_2$ wurde eine Vielzahl verschiedener Proben, welche jedoch alle aus derselben Charge (SE5479) des zuvor beschriebenen Kristallwachstums stammen, mit Hilfe des 30mK- und Dip-Stick-Rastertunnelmikroskops untersucht. Es ist angebracht, zunächst die Qualität der einzelnen Proben bezüglich ihrer Stöchiometrie zu analysieren. Wie es bereits anhand von LiFeAs gezeigt wurde, eignen sich topografische Aufnahmen der Probenoberfläche, um eine Abschätzung der Defektkonzentrationen des Kristalls durchzuführen. Gleichzeitig bietet dies die Möglichkeit, die in $PtBi_2$ natürlich auftretenden Defekte näher zu untersuchen. Kenntnisse über Häufigkeit und Position der Defekte im Kristallgitter sowie der Einfluss auf die elektronische Struktur des Systems einzelner Defekte könnten sich als wertvoll für zukünftige Arbeiten an diesem Material erweisen. Darüber hinaus ermöglicht diese Auswertung eine bessere Vergleichbarkeit der in dieser Arbeit verwendeten Proben. Insbesondere in Anbetracht möglicher Probenabhängigkeiten der Eigenschaften des Systems, welche

in den anschließenden Unterkapiteln noch diskutiert werden, ist dies von Bedeutung.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits drauf hingewiesen, dass die Kristallstruktur von tr- $PtBi_2$ der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P31m$ zuzuordnen ist und als solche zwei nicht-äquivalente Oberflächen A und B aufweist. Da sich beide Oberflächen in ihrer kristallinen und elektronischen Struktur unterscheiden [15, 265, 266], müssen die Oberflächen getrennt voneinander betrachtet werden. In dieser Arbeit werden Ergebnisse zu insgesamt sechs verschiedenen Proben vorgestellt. Probe 1, 2, 3 und 4 gehören dabei der Oberfläche B an, wohingegen Probe 5 und 6 der Oberfläche A zuzuordnen sind. Aufgrund der Datenlage wird die Defektanalyse in diesem Unterkapitel nur anhand von Proben 1, 2, 3 und 5 vorgenommen. Abbildung 52 zeigt topografische Aufnahmen der Oberfläche von Probe 1 und 4. Das unterschiedliche Erscheinungsbild beider Oberflächen ist einfach zu erkennen. Oberfläche A zeigt kugelförmige Strukturen, welche sich in einem hexagonalen Gitter anordnen, wohingegen Oberfläche B mehr an die von Graphen bekannte Bienenwabenstruktur erinnert. Auf den ersten Blick erscheint die STM-Darstellung der Oberfläche A in guter Übereinstimmung mit der in 51b) gezeigten Kristallstruktur. Der Zusammenhang zwischen der für Oberfläche B beobachteten Wellung und der Kristallstruktur aus 51c) wird jedoch nicht sofort klar. Um zu veranschaulichen, wie die tatsächliche Kristallstruktur zu der in den STM-Abbildungen beobachteten Struktur führt, ist in den Bildeinschüben in Abbildung 52 das schematische atomare Gitter der Oberflächen über die Messdaten gelegt. So wird ersichtlich, dass für Oberfläche A nicht jedes Bi-Atom einem Punkt in der Topografie entspricht, sondern vorrangig die aus der Ebene herausragenden Bi-Atome abgebildet werden. Die Bi-Atome der Oberfläche B hingegen spannen annäherungsweise Dreiecke auf, wodurch der Eindruck einer Bienenwabenstruktur entsteht (siehe Abbildung 52b)). Die Beobachtungen stimmen mit Ergebnissen aus Ref. 279 überein, wo ein identisches Erscheinungsbild der tr- $PtBi_2$ Oberflächen anhand von STM-Messungen sowie theoretischen Berechnungen gefunden wurde. Aus den Topografieaufnahmen lässt sich die Gitterkonstante der Kristalle bestimmen, welche für beide Oberflächen $a = 6.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ beträgt.

Die Topografien aus Abbildung 52 weisen bereits auf das Auftreten von auf intrinsische Defekte zurückzuführende – vom homogenen Erscheinungsbild der Oberfläche abweichende – Strukturen in den verwendeten $PtBi_2$ -Kristallen hin. Um die einzelnen Defekte und deren Konzentration zu untersuchen, wurden mehrere hochaufgelöste Topografieaufnahmen mit großen Bildausschnitten an verschiedenen Stellen des Scanbereichs aufgenommen. Insgesamt konnten sowohl für die Typ-A- als auch für die Typ-B-Oberfläche verschiedene Defektarten identifiziert werden. Topografien sowie Höhenprofile der einzelnen Defekte sind in den Abbildungen 53 und 54 zusammengetragen. Im Folgenden sollen anhand von Position und Symmetrie der Strukturen Rückschlüsse

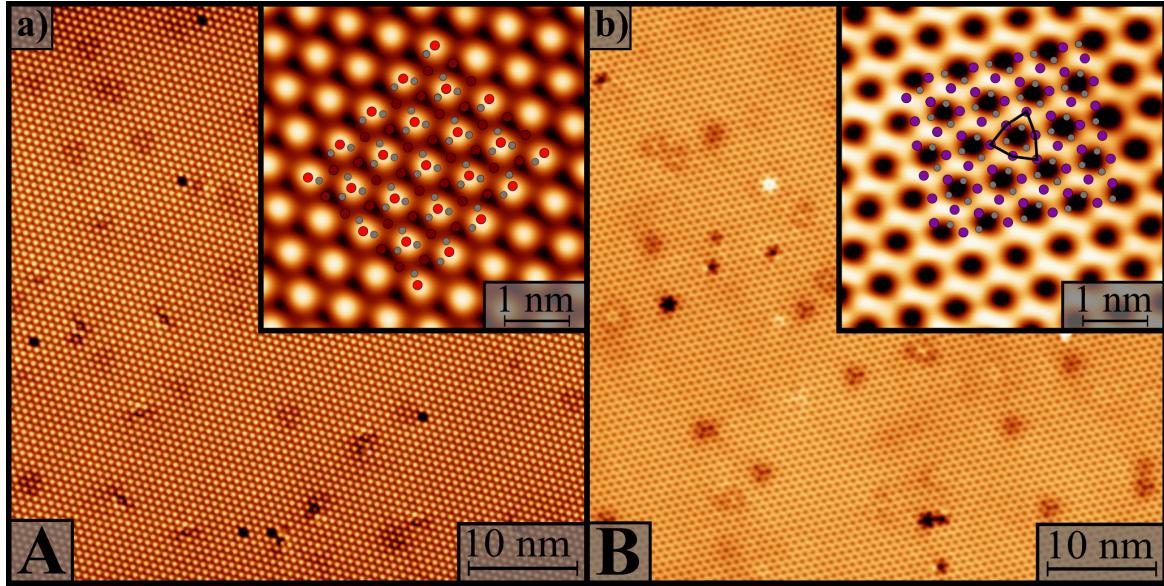


Abbildung 52: a) Topografie ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $I = 50 \text{ pA}$, $U = 1.2 \text{ mV}$, $T = 5 \text{ K}$) der Oberfläche von Probe 5 des Typs A. b) Topografie ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $I = 500 \text{ pA}$, $U = 50 \text{ mV}$, $T = 30 \text{ mK}$) der Oberfläche von Probe 1 des Typs B. Die Bildeinschübe zeigen eine Nahaufnahme der atomaren Wellung, über welche das schematische Gitter von $PtBi_2$ gelegt wurde (grau: Pt, hellrot: Bi-A1, dunkelrot: Bi-A2, lila: Bi-B). Schwarze Linien markieren die durch Bi-Atome aufgespannten dreieckähnlichen Formen, die für die Honigwabenstruktur der Oberfläche B verantwortlich sind.

se auf mögliche Gitterplätze der jeweiligen Defekte gezogen werden. Zur Benennung der Defekte wird hierbei erneut die bereits bei LiFeAs verwendete Schönfleß-Notation verwendet [245]. Aufgrund der nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur, die dazu führt, dass drei nicht-äquivalente Bi-Gitterplätze existieren, wird die Notation jedoch um einen der jeweiligen Oberfläche entsprechenden Term erweitert. Hierbei bezeichnen A1 und A2 die angehobenen bzw. abgesenkten Bi-Atome der Typ-A-Oberfläche. Um die Identifizierung der Gitterposition zu vereinfachen, befinden sich im Anhang vergrößerte Darstellung der Topografien aus Abbildung 53 und 54, in denen das atomare Gitter eingezeichnet wurde (siehe Abbildungen 76 und 77).

Bei der Betrachtung der Typ-A-Oberfläche konnten insgesamt sechs verschiedene Defekte beobachtet werden. Zu den am häufigsten zu findenden Strukturen gehören die in 53b) gezeigten Defekte. Sie besitzen eine hexagonale Symmetrie und weisen eine geringe Intensität auf. Abbildung 76a) zeigt, dass die Struktur um die Position eines Bi-A1-Atoms zentriert ist. Dies legt diesen Gitterplatz als möglichen Ursprung dieser Defekte nahe. Die sehr geringe Intensität lässt aber vermuten, dass es sich hierbei vielmehr um Defekte der gegenüberliegenden Bi-Oberfläche oder sogar der darauffolgenden Kristalllage handelt, was eine genaue Zuordnung des Gitterplatzes erschwert. Darüber hinaus ist anzumerken, dass jedes Bi-A1-Atom immer an jeweils drei Pt-Atome gebunden ist und somit eine dreifache Symmetrie der Defekte an Bi-

Gitterplätzen grundsätzlich zu erwarten wäre. Aufgrund dessen werden diese Defekte im Folgenden alleinig ihrer Symmetrie entsprechend mit D6 bezeichnet. Die in Panel 53c) als dunkle Bereiche reduzierter Intensität mit dreifacher Symmetrie zwischen den Bi-A1-Atomen zu erkennenden Defekte sind mit einer Amplitude, die in etwa der zweifachen atomaren Wellung entspricht, Gitterpositionen nahe der Oberfläche zuzuordnen. Dabei spricht die Position für die zwischen den Bi-A1-Atomen gelegenen Bi-A2-Atome. Auch diese Atome sind jeweils an drei Pt-Atome gebunden, womit sich die Symmetrie der Struktur erklären lässt. Diese Form von Defekten erhält demzufolge die Bezeichnung Bi-A2-D3-1.

Defekte, die wie in Abbildung 53f) gezeigt, den Anschein tiefer kreisförmiger Löcher in der Oberfläche haben, stellen die am häufigsten beobachteten Strukturen der Typ-A-Oberfläche dar. Mit einer Amplitude, die mehr als dem dreifachen der atomaren Wellung entspricht, besitzen sie darüber hinaus den stärksten Kontrast aller Defekte. Sie treten an den Gitterposition der Bi-A1-Atome auf. Es liegt deswegen nahe anzunehmen, dass es sich hier um Fehlstellen an diesen Plätzen handelt, was die Kennzeichnung als Bi-A1-D6 rechtfertigt. Um dieselbe Gitterposition herum zentriert findet sich eine weitere Form von Defekten, die in Panel 53g) dargestellt ist. Im Gegensatz zu Bi-A1-D6 liegt hier jedoch eine D3-Symmetrie sowie ein eher geringer Kontrast der Strukturen vor. Wie bereits erwähnt, ist eine D3-Symmetrie grundsätzlich vereinbar mit der des Bi-A1-Atoms. Betrachtet man jedoch die Orientierung der Bi-A1-Pt-Bindungen (siehe Abbildung 76d)), erkennt man, dass diese um 60° zu der des Defektes gedreht ist. Die Bi-B-Pt-Bindungen der B-Oberfläche hingegen besitzen sowohl die richtige Symmetrie als auch die korrekte Orientierung, um diese Defektstruktur hervorzurufen. Der geringe Kontrast ist ein weiterer Hinweis auf eine Position in der gegenüberliegenden Oberfläche. Somit werden diese Defekte im Folgenden Bi-B-D3 genannt.

Defekte der Form aus 53j) sind mit einer einzelnen Spiegelachse der D1-Symmetriegruppe angehörig. Die Intensität dieser Defekte ist wiederum vergleichsweise gering. Man erkennt einen Punkt innerhalb der Struktur, der leicht aus deren Zentrum heraus verschoben ist. In Richtung dieser Verschiebung fällt ebenfalls eine Aufhellung der drei nächstgelegenen Gitterplätze auf, wohingegen die gegenüberliegenden Plätze abgeschwächt erscheinen. Es ist zu erwähnen, dass diese Art von Defekten in drei verschiedenen Orientierungen vorkommt. Diese entsprechen dabei den Richtungen der Bi-A1-Pt-Bindungen. Des Weiteren ist eine reduzierte Symmetrie in $PtBi_2$ nur von den Pt-Gitterplätzen zu erwarten, denn die Pt-Atome an der Typ-A-Oberfläche sind immer an ein Bi-A1- und zwei Bi-A2-Atome gebunden. Aufgrund der Stauchung der Oberfläche unterscheiden sich jedoch die jeweiligen Bindungsabstände, was die D1-Symmetrie erklärt. Damit sind sowohl die Orientierung als auch die Symmetrie dieser

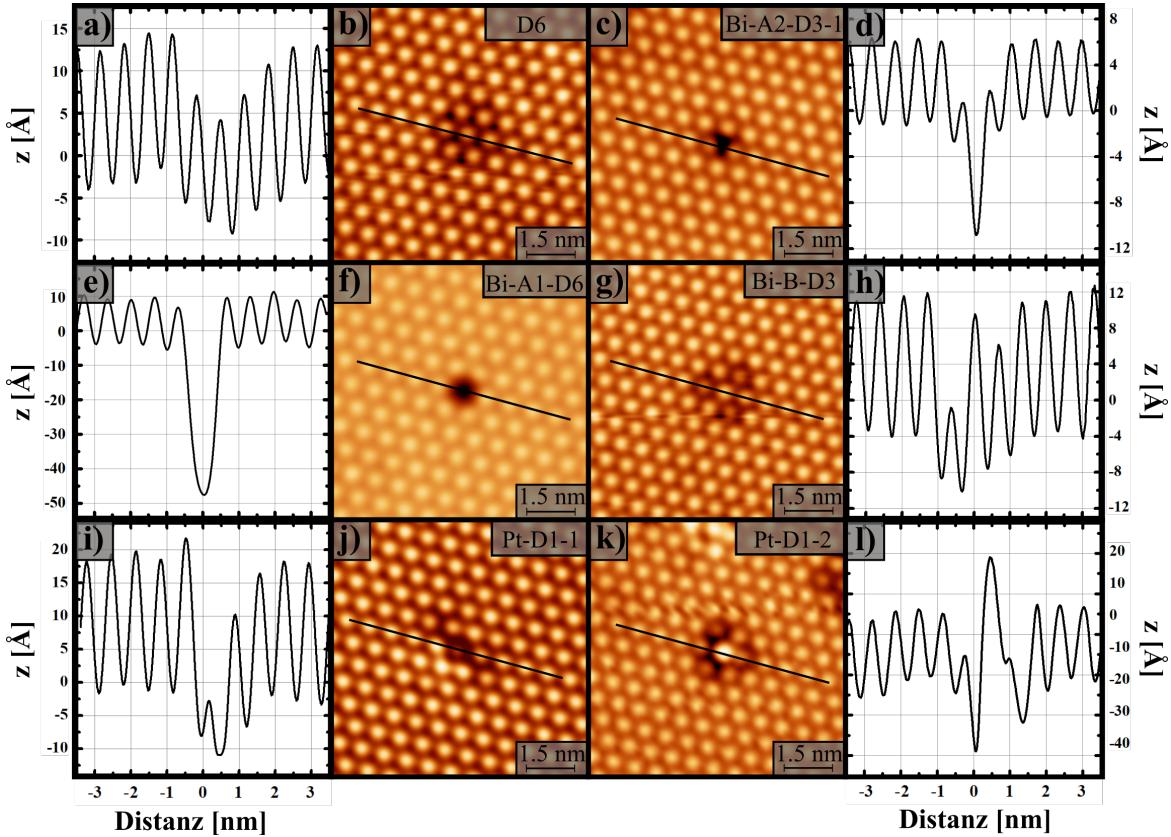


Abbildung 53: Topografien ($7.5 \times 7.5 \text{ nm}^2$, $I = 1.5 \text{ nA}$, $U = -650 \text{ mV}$, $T = 5 \text{ K}$) der einzelnen Defekte der Typ-A-Oberfläche. Entlang der in schwarz eingezeichneten Linien wurden die abgebildeten z-Profilen der Defekte aufgezeichnet. a-b) D6, c-d) Bi-A2-D3-1, e-f) Bi-A1-D6, g-h) Bi-B-D3, i-j) Pt-D1-1, k-l) Pt-D1-2.

Strukturen mit Defekten auf den Pt-Gitterplätzen vereinbar. Folglich werden diese Defekte als Pt-D1-1 benannt. Sehr ähnlich erscheint der Defekt in Panel 53k). Nur ist hier eine Anhebung der Zustandsdichte innerhalb des Defektes zu beobachten. Die D1-Symmetrie des Defekts weist aber wiederum auf einen Pt-Gitterplatz als Ursprung des Defektes hin, weshalb er die Bezeichnung Pt-D1-2 erhält.

Es ist davon auszugehen, dass Defekte an denselben Gitterpositionen, wie sie für Oberfläche A identifiziert werden konnten, ebenfalls Strukturen in der Typ-B-Oberfläche hervorrufen, die aber aufgrund der sich unterscheidenden Topografie der Oberflächen ein anderes Erscheinungsbild aufweisen. Es konnten insgesamt acht verschiedene Defektformen für Oberfläche B festgestellt werden. Die unterschiedliche Anzahl an Defektarten zwischen den beiden Oberflächen ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf bestimmte Defekte zurückzuführen, die zwar an der Typ-B-Oberfläche sichtbar sind, auf der gegenüberliegenden Seite aber keine Strukturen erzeugen oder den D6-Defekten zuzuordnen sind. Ebenso kommen auf beiden Oberflächen Defekttypen vor, deren Konzentration so gering ist, dass aufgrund der Datenlage nicht weiter verwunderlich ist, dass diese bei Messungen auf der anderen Oberflächen nicht zu beobachten

waren.

In Analogie zur Typ-A-Oberfläche lässt sich eine große Anzahl an Defekten mit sechsfacher Symmetrie und nur geringer Intensität finden (siehe Abbildung 54b)). Aus denselben zuvor genannten Gründen erscheint es wahrscheinlich, dass diese Defekte ihren Ursprung in der gegenüberliegenden bzw. der übernächsten Bi-Lage haben. Sie erhalten dementsprechend mit D6 dieselbe Bezeichnung wie die äquivalenten Defekte auf Oberfläche A. Anders als bei Typ-A finden sich zusätzliche D6-symmetrische Strukturen, die als helle Ringe um einen der dunklen Bereiche in der Typ-B-Oberfläche zu erkennen sind (siehe Abbildung 54c)). Im Zentrum dieser Strukturen befindet sich wiederum ein Bi-A1-Atom. Zusätzlich sind diese Defekte deutlich stärker ausgeprägt, wie man anhand des Höhenprofils erkennen kann. Eine Modifikation der Zustandsdichte der Bi-B-Atome, die die beobachtete Ringstruktur bilden, ist grundsätzlich mit einem Defekt an der Bi-A1-Position vereinbar, denn alle involvierten Atome sind an dasselbe zentrale Pt-Atom gebunden (siehe Abbildung 77b)). Die Defekte erhalten folglich die Bezeichnung Bi-A1-D6.

Wie bereits bei der Diskussion von Oberfläche A erwähnt wurde, ist aufgrund dessen, dass jedes Bi-Atom in $PtBi_2$ an jeweils drei Pt Atome gebunden ist, eine D3-Symmetrie von entsprechenden Defekten zu erwarten. Für Oberfläche A konnte mit Bi-B-D3 ein Defekt dieser Form gefunden werden. An Oberfläche B hingegen treten gleich vier verschiedenen Defekte dieser Symmetriegruppe auf. Darunter weisen die Defekte, die in Panel 54f) abgebildet sind, die höchste Intensität auf. Sie nehmen die Form zweier überlagerter dreiachsiger Kreuze unterschiedlicher Helligkeit an, die um 60° zueinander verdreht sind. Die immer gleiche Orientierung der Defekte stimmt dabei mit der der Bi-B-Pt-Bindungen überein, was diesen Gitterplatz zum wahrscheinlichsten Kandidaten für den Ursprung dieser Defekte macht. Es ist somit davon auszugehen, dass es sich um dieselben Defekte handelt, die bereits an Oberfläche A als Bi-B-D3 identifiziert wurden, weswegen sie denselben Namen erhalten. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass sich diese Defekte durch langzeitiges Scannen bei hohen Bi-Pressungen erzeugen lassen (siehe Abbildung 55). Dies spricht ebenfalls für Atome an der Bi-B-Oberfläche als Ursprung solcher Strukturen. Die in Abbildung 54g) gezeigten Defekte mit ihrer sehr hohen Intensität treten im Gegensatz zu den anderen Strukturen auf der Typ-B-Oberfläche nur vereinzelt auf und besitzen ebenfalls eine D3-Symmetrie. Deren Position und Orientierung weisen, wie man in Abbildung 77d) erkennt, auf einen Bi-A2-Gitterplatz hin. Es ist zu erwähnen, dass es aufgrund der geringen Anzahl dieser Strukturen unwahrscheinlich erscheint, dass es sich hierbei um dieselben Defekte handelt, die auf Oberfläche A die identische Bezeichnung erhielten, welche deutlich häufiger auftraten. Sie erhalten deswegen die Bezeichnung Bi-A2-D3-2.

Abbildung 54j) zeigt Defekte, die durch eine reduzierte Intensität im Zentrum

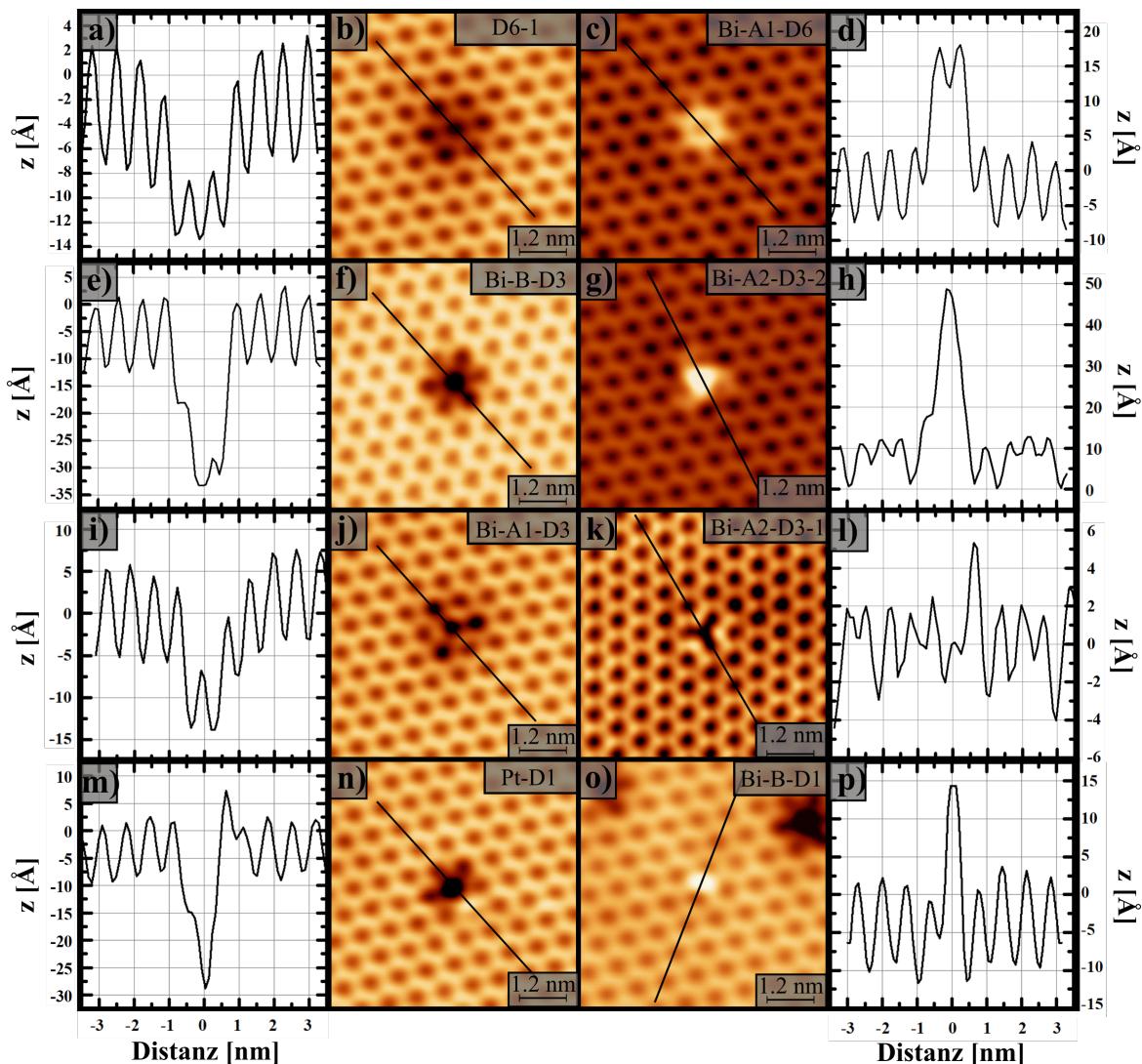


Abbildung 54: Topografien ($7.5 \times 7.5 \text{ nm}^2$, $I = 0.5 \text{ nA}$, $U = 50 \text{ mV}$, $T = 30 \text{ mK}$) der einzelnen Defekte der Typ-B-Oberfläche. Entlang der in schwarz eingezeichneten Linien wurden die abgebildeten z-Profilen der Defekte aufgezeichnet. a-b) D6, c-d) Bi-A1-D6-1, e-f) Bi-B-D3, g-h) Bi-A2-D3-2, i-j) Bi-A1-D3, k-l) Bi-A2-D3-1, m-n) Pt-D1-1, o-p) Bi-B-D1.

sowie an drei benachbarten, um 120° voneinander getrennten Bereichen charakterisiert werden. Die Orientierung des aufgespannten dreiachsisigen Kreuzes ist dabei genau entgegengesetzt zu der des Bi-B-D3-Defekts. Zusammen mit der geringen Intensität der Struktur weist dies auf einen Bi-A1-Gitterplatz als Position für diese als Bi-A1-D3 bezeichneten Defekte hin. Die letzte Form der D3-symmetrischen Defekte ist in Abbildung 54k) gezeigt. Sie sind anhand der Reduzierung der Intensität an der Position eines Bi-A2-Atoms sowie an drei Bereichen erhöhter Zustandsdichte in Richtung der Bi-A2-Pt-Bindungen zu erkennen, wonach diese Defekte als Bi-A2-D3-1 identifiziert werden können.

Bei allen bisher gezeigten Defekten der Oberfläche B wird die Symmetrie des Kristalls aufrechterhalten. Die Betrachtung der Oberfläche A hatte aber bereits gezeigt, dass Defekte existieren, die diese brechen und eine D1-Symmetrie besitzen. Es ist jedoch zu beachten, dass diese Defekte in allen möglichen Orientierungen gleichverteilt auftreten, sodass die Kristallsymmetrie insgesamt erhalten bleibt. Aufgrund der ungleichen Bindungsabstände der Bi-A-Pt-Bindungen konnten diese Defekte den Pt-Gitterpositionen zugeordnet werden. Ein ähnliches Szenario ergibt sich für Oberfläche B. So sind die Bindungsabstände der Bi-B-Pt-Bindungen zwar identisch in alle Richtungen, allerdings kommt es aufgrund der Streckung der Oberfläche B zu einem Abweichen der Winkel zwischen Bindungen von den für ein trigonales Gitter zu erwartenden 120° . Vielmehr entsteht eine Winkelauflaufteilung von $100^\circ:100^\circ:160^\circ$ (siehe Abbildung 51c)) und somit eine Anisotropie, welche zu einem D1-Symmetrie entsprechenden Defekt führt. Tatsächlich finden sich Defekte, abgebildet in Panel 54n), die dieser Symmetrie entsprechen. Diese Strukturen treten, wie es bereits bei Typ-A der Fall war, in drei unterschiedlichen Orientierungen auf, die mit den Position der Pt-Atome übereinstimmen. Sie erhalten dementsprechend die Bezeichnung Pt-D1.

Zuletzt finden sich D1-symmetrische Defekte, die als helle Streifen auf einer Seite der Bienenwabenstruktur der Typ-B-Oberfläche zu erkennen sind (siehe Abbildung 54o)). Im Gegensatz zu Pt-D3 werden diese Strukturen in sechs verschiedenen Orientierungen beobachtet, was gegen einen Pt-Gitterplatz als Ursprung dieser Defekte spricht. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich hierbei um Defekte an den Bi-B-Plätzen handelt. Dementsprechend werden diese Defekte im Folgenden Bi-B-D1 genannt.

Es fällt auf, dass an Oberfläche B jeweils zwei verschiedene Defekte den Bi-A1- und Bi-B-Gitterplätzen zugeordnet werden konnten, die, wie im Folgenden gezeigt wird, beide mit relativ hohen Konzentrationen vorkommen, wohingegen an der Typ-A-Oberfläche nur eine Defektart den entsprechenden Gitterpositionen zuzuordnen war. Im Falle der Bi-B-D1-Defekte ist davon auszugehen, dass diese, aufgrund des selbst an der Typ-B-Oberfläche geringen Kontrastes, keine Strukturen an der Typ-A-Oberfläche

erzeugen oder aber den D6-Defekten zuzuordnen sind. Für die Bi-A1-Defekte, deren Strukturen an der Typ-B-Oberfläche sowohl einen hohen Kontrast als auch verschiedene Symmetrien aufweisen, ist das augenscheinliche Fehlen eines Gegenstücks an der Typ-A-Oberfläche nicht sofort verständlich. Es ist auch hier denkbar, dass einer der Defekte den D6-Defekten der Typ-A-Oberfläche entspricht. Ebenso ist zu erwähnen, dass bei genauer Betrachtung der Intensität der Bi-A1-Defekte an der Typ-A-Oberfläche geringfügige Unterschiede in der Intensität auffallen. Es war davon auszugehen, dass diese Unterschiede auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind. Es ist jedoch auch möglich, dass hier zwei verschiedene Formen des Defektes beobachtet wurden. Beispielsweise ist sowohl eine Fehlstelle als auch eine Substitution des Bi-Atoms durch ein anderes Element denkbar. Es ist zu erwähnen, dass interkalierte Fremdatome, die sich zwischen den van-der-Waals-gebundenen Lagen befinden können, ebenfalls an der Oberfläche beobachtbare Defekte hervorrufen können.

Zur Bestimmung der Defektkonzentration der $PtBi_2$ -Proben 1, 2, 3 und 5 wurde die Anzahl der Defekte anhand von Übersichtstopografien mit hoher Auflösung ausgezählt. Dabei sind für die jeweiligen Proben Ausschnitte der Fläche $A_1 = 60788 \text{ nm}^2$, $A_2 = 108821 \text{ nm}^2$, $A_3 = 108821 \text{ nm}^2$ und $A_5 = 54410 \text{ nm}^2$ ausgewertet worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengetragen. Dort finden sich sowohl die Anzahl und Konzentration der einzelnen Defektarten als auch die Gesamtdefektkonzentration. Diese liegt bei allen Proben deutlich unterhalb von 1 % pro Einheitszelle (%/EZ), was für die hohe Probenqualität spricht. Trotzdem lassen sich Unterschiede zwischen den einzelnen Proben feststellen. Die geringste Konzentration wurde für Probe 1 bestimmt, wohingegen Probe 2 und 3 in etwa die gleiche Defektdichte aufweisen, die aber doppelt so groß wie bei Probe 1 ist. Der Wert von Probe 5 liegt zwischen denen von Probe 1 und 2 bzw. 3. In allen Proben besitzen Defekte an den Bi-A1-Positionen die höchste Konzentration. Pt-Defekte bilden die zweithäufigste Gruppe in den Proben 1 bis 3. In Probe 5 hingegen sind es die Bi-B-Defekte, die die zweithöchste Dichte aufweisen. Auf den Typ-B-Oberflächen sind diese nur am dritthäufigsten. Defekte an Bi-A2-Gitterstellen sind allgemein die mit der geringsten Anzahl. Das zeigt, dass die Aufteilung der einzelnen Defekten zwischen den verschiedenen Proben ebenfalls Schwankungen unterliegt. Ob diese Unterschiede Einfluss auf die lokalen und globalen Eigenschaften der Proben haben, soll im Folgenden betrachtet werden.

Dazu ist es zunächst hilfreich, den Einfluss der Defekte auf die lokale Zustandsdichte zu betrachten. Hier bieten sich sowohl Punktspektroskopie, als auch die Analyse von dI/dU -Karten bei verschiedenen Spannungen an. Um den Rahmen der Arbeit nicht zu überschreiten, soll dies nur anhand von Oberflächen B und beschränkt auf bestimmte Defektarten, welche den augenscheinlich größten Einfluss auf die Zustandsdichte nehmen und in hoher Konzentration vorliegen, erfolgen. Abbildung 55 zeigt Topografien

Tabelle 1: Konzentrationen der einzelnen Defekte der $PtBi_2$ -Oberfläche für Proben 1-3, 5. Ausgezählt wurden Oberflächenausschnitte der jeweiligen Proben mit einer Fläche von $A_1 = 60788 \text{ nm}^2$, $A_2 = 108821 \text{ nm}^2$, $A_3 = 108821 \text{ nm}^2$, $A_5 = 54410 \text{ nm}^2$. Angegeben wird die absolute Anzahl der Defekte z sowie deren Konzentration k in Prozent pro Einheitszelle [%/EZ]. Die letzte Zeile gibt die Summe aller Defekte an.

Defekt	Probe 1		Probe 2		Probe 3		Probe 5	
	z	k [%/EZ]						
D6	86	0.053	152	0.093	260	0.16	135	0.083
Bi-A1-D6	59	0.036	228	0.14	164	0.101	202	0.154
Bi-A1-D3	109	0.067	250	0.154	294	0.181		
Bi-A2-D3-1	76	0.046	0	0	0	0	145	0.089
Bi-A2-D3-2	2	0.001	5	0.003	18	0.01	0	0
Bi-B-D3	67	0.041	85	0.052	89	0.054	165	0.101
Bi-B-D1	34	0.021	106	0.065	88	0.054	0	0
Pt-D1	118	0.073	221	0.136	201	0.124	72	0.044
Pt-D1-2	0	0	0	0	0	0	7	0.004
Total	551	0.34	1047	0.644	1144	0.685	788	0.485

sowie korrespondierende dI/dU -Karten von Oberflächenausschnitten, aufgenommen bei verschiedenen Tunnelspannungen zwischen -600 und 600 mV . Die gewählten Ausschnitte enthalten jeweils Bi-A1-D3-, Bi-A2-D3- und Pt-D1-Defekte. Panels a)-d) und i)-l) wurden dabei am selben Ort der Oberfläche gemessen, wohingegen e,f) und g,h) unterschiedliche Oberflächensegmente darstellen.

Anhand der Topografien wird ersichtlich, dass die Bi-A1-D3 und Pt-D3-Defekte unabhängig von der Tunnelspannung ihre Form und Symmetrie aufrechterhalten. Jedoch erscheint ihre Intensität bei den Aufnahmen in der Nähe des Fermi-Niveaus reduziert (siehe Panels 55f,h)). Bei den Bi-A2-D3-Defekten hingegen fällt auf, dass diese bei Messungen jenseits der $\pm 250 \text{ mV}$ nicht mehr zu detektieren sind. Eine weitere Anomalie stellt der als Bi-B-D3 zu identifizierende Defekt in Panel k) da, der an den Platz eines Bi-A1-D3-Defektes tritt. Aufgrund dessen, dass diese Struktur auftrat, nachdem wiederholt mit hohen Tunnelspannungen über dem immer gleichen Oberflächenschnitt gemessen wurde, ist davon auszugehen, dass es hier zur Erzeugung eines Defektes in der Bi-B-Oberfläche des Kristalls, beispielsweise durch das Entfernen eines Bi-B-Atoms mithilfe der STM-Spitze, gekommen ist.

Betrachtet man die dI/dU -Karten, so lassen sich für hohe Tunnelspannungen Strukturen erkennen, die mit den Positionen der Defekte in den Topografien übereinstimmen. Die geringere Auflösung und das deutlich höhere Signal-Rausch-Verhältnis der dI/dU -Karten macht es jedoch schwierig, die genaue Form und Symmetrie der Defekte festzustellen. Es lässt sich aber erkennen, dass die laterale Ausdehnung der durch die Defekte modifizierten Zustandsdichte bei diesen Spannungen vergleichbar mit der aus den Topografien bekannten Größe der Defekte ist. Im Gegensatz zu den

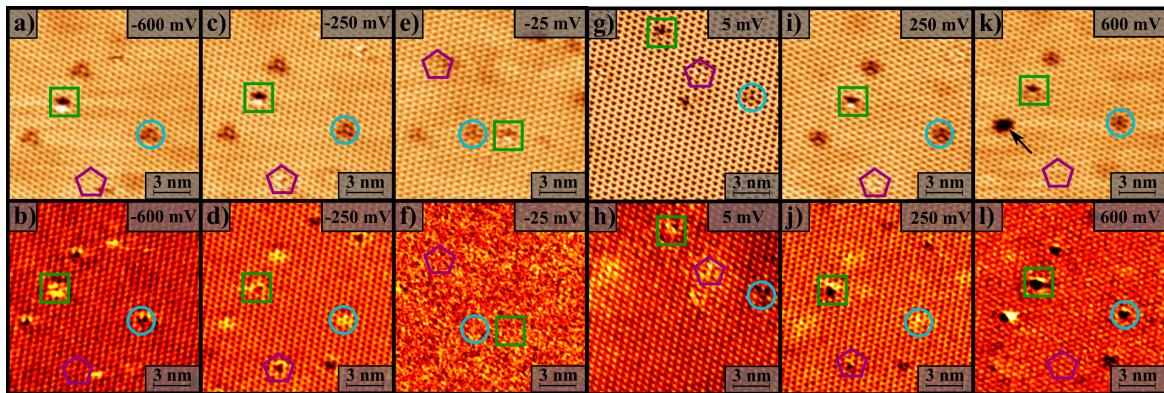


Abbildung 55: Topografien ($15 \times 15 \text{ nm}^2$, $T = 30 \text{ mK}$) und dI/dU -Karten, aufgenommen bei verschiedenen Tunnelspannungen (türkis: Bi-A1-D3, magenta: Bi-A2-D3, grün: Pt-D1). In k) wird an der durch den schwarzen Pfeil markierten Stelle ein Bi-A1-D3-Defekt durch einen Bi-B-D3-Defekt ersetzt.

Topografien zeigen die Bi-A1-D3-Defekte eine Kontrastinversion zwischen den Panels b) und d) sowie j) und l). Darüber hinaus sind bei Spannungen zwischen $\pm 50 \text{ mV}$ den Defekten zuzuordnende lokalisierte Strukturen aus den Karten der differentiellen Leitfähigkeit nur schwer auszumachen. Gleichzeitig lässt sich auch die atomare Wellung bei diesen Energien gar nicht bzw. nur schlecht auflösen. Nur nahe des Fermi-Niveaus wird bei Spannungen von ca. $\pm 5 \text{ mV}$ die atomare Wellung erneut sichtbar. Es sind darüber hinaus helle Strukturen zu erkennen, die mit den Positionen von Defekten der Topografie übereinstimmen. Besonders im Falle der Bi-A2-D3-1-Defekte weisen diese eine deutlich größere laterale Ausdehnung von einigen nm auf. Aus den dI/dU -Karten lässt sich schlussfolgern, dass der Verlauf der Zustandsdichte im Bereich von Defekten einer Energieabhängigkeit unterliegt. Weiterhin weist die gleichzeitige Reduktion der Intensität von Defektstrukturen in Topografien und dI/dU -Karten für Messungen bei kleinen Tunnelspannungen darauf hin, dass das Erscheinungsbild der Defekte in den Topografien durch die modifizierte Elektronendichte dominiert wird. Des Weiteren lässt die vergrößerte Ausdehnung der Defektstrukturen bei geringer Spannung auf eine erhöhte Streuung in diesem Energiebereich schließen. Diese Erkenntnis könnte sich in Hinblick auf anschließende QPI-Messungen als nützlich erweisen.

Eine genauerer Analyse der Energieabhängigkeit der Zustandsdichte am Ort von Defekten lässt sich mittels Punktspektroskopie durchführen. Dazu wurden dI/dU -Spektren für Spannungen zwischen -250 mV und 250 mV im Zentrum von verschiedenen Defektarten aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 56 zusammengetragen. Die schwarze Kurve stellt ein Spektrum an einer defektfreien Position der Oberfläche dar. Man erkennt, dass alle Spektren einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Es kommt lediglich zu geringfügigen Verschiebungen der Zustandsdichte in gewissen Energiebereichen. Das Fehlen deutlicher Abweichungen der Zustandsdichte am Ort

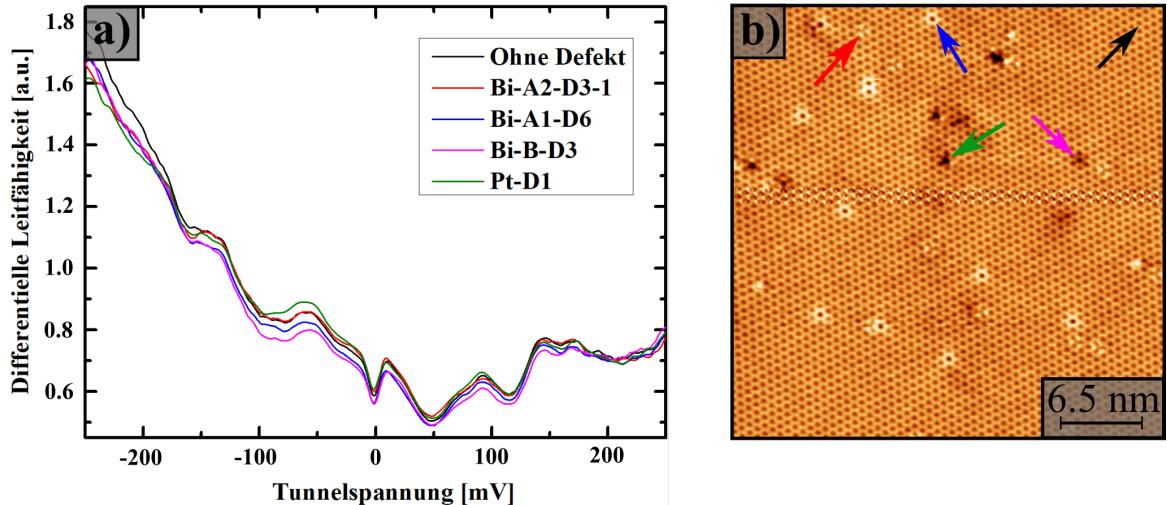


Abbildung 56: a) Punktspektroskopie an verschiedenen Defekten für $PtBi_2$. b) Topografie ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I = 1 \text{ nA}$, $U = 100 \text{ mV}$). Die Pfeile markieren die Messposition der Spektren in b).

der Defekte vom ungestörten Verlauf, insbesondere in Form von prominenten Spitzen, macht deutlich, dass die Defekte nur einen geringen Einfluss auf die Zustandsdichte nehmen. Zwar bestätigt die Spektroskopie die Existenz einer Energieabhängigkeit der Zustandsdichte am Ort der Defekte, sie zeigt aber auch auf, dass diese nur sehr gering ausfällt. Es ist folglich fraglich, ob diese natürlichen Defekte, deren geringer Einfluss auf die Zustandsdichte darüber hinaus nur lokalisiert auftritt, durch Prozesse wie beispielsweise den Übertrag von Ladungen Einfluss auf die globalen Eigenschaften des Systems nehmen, zumal deren Konzentration klein ist. Hinweise darauf, dass dies der Fall sein könnte, liefern Berichte aus Ref. 266, die zeigten, dass Rh-Dotierung zu einem deutlichen Anstieg der kritischen Temperatur führte sowie Ref. 276, wonach eine intrinsische Elektronen-Dotierung aufgrund einer Bi-Defizienz zur Verschiebung des chemischen Potentials und der Formation eines Oberflächenzustands in Form eines Dirac-Punktes unterhalb der Fermi-Energie führt. In beiden Fällen lag die Konzentration der intrinsischen bzw. zugeführten Defekte jedoch bei einigen Prozent und damit deutlich über den Defektkonzentrationen der hier untersuchten Proben. Da der Großteil der identifizierten Defekte einem Bi-Gitterplatz zugeordnet werden konnte, ist es dennoch denkbar, dass in den untersuchten Proben ebenfalls eine, wenn auch geringe, Bi-Defizienz vorliegt, was die Bandstruktur des Systems beeinflussen könnte.

Zusammenfassend konnten auf den zwei verschiedenen Oberflächen von $PtBi_2$ mehrere intrinsisch vorkommende Defekte identifiziert werden. Durch Analyse ihrer Position und Symmetrie wurden den einzelnen Defekten entsprechende Gitterplätze zugeordnet. Durch die Auswertung von Übersichtstopografien ist anschließend die Konzentration der einzelnen Defekte sowie die Gesamtdefektkonzentration mehrerer Proben bestimmt worden. Dabei ergaben sich geringe Unterschiede zwischen den jeweiligen

Proben. Die Gesamtkonzentration an Defekten aller Proben ist jedoch verhältnismäßig gering, was für die hohe Qualität sowie eine grundsätzliche Vergleichbarkeit der verschiedenen Proben spricht. dI/dU -Karten, aufgenommenen bei mehreren Energien, zeigten eine Energieabhängigkeit der Modifikation der Zustandsdichte in der Nähe von Defekten an, weisen aber auch drauf hin, dass diese, mit Ausnahme von Messungen nahe des Fermi-Niveaus, stark lokalisiert sind. Punktspektroskopie an den jeweiligen Defekten ergaben weiterhin, dass die in den dI/dU -Karten beobachtete Abweichung der differentiellen Leitfähigkeit nur eine geringe Amplitude besitzt. Ob die Stöchiometrie der betrachteten Proben dennoch starken Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von tr- $PtBi_2$ nimmt, gilt es noch zu klären.

5.2 Quasiteilcheninterferenz von tr- $PtBi_2$

Mithilfe von QPI-Messungen lassen sich Rückschlüsse auf die Bandstruktur des zu untersuchenden Materials ziehen (siehe Abschnitt 2.1.4) [49]. Die hohe Oberflächen-sensitivität eines STM bedeutet, dass insbesondere Oberflächenzustände durch diese Methode analysiert werden können. Wie bereits zuvor diskutiert, fanden erste Transportmessungen an $PtBi_2$ Anzeichen einer Weyl-Topologie mit topologisch nichttrivialen Bändern [15, 272–274]. Darüber hinaus ergaben dichtefunktionaltheoretische Berechnungen, dass Weyl-Punkte bei Energien knapp oberhalb des Fermi-Niveaus zu erwarten sind [15, 278]. Aus den Berechnungen ging hervor, dass topologische Oberflächenzustände in der Form von Fermi-Arcs existieren, die die Oberflächenprojektionen von Weyl-Punkten entgegengesetzter Chiralität miteinander verbinden. *Kuibarov et al.* waren in der Lage, mittels ARPES erste Signaturen dieser Oberflächenzustände nahe des Fermi-Niveaus zu identifizieren. Ziel dieses Unterkapitels soll sein, jene Oberflächenzustände unter Verwendung des durch STM-QPI-Messungen bereitgestellten hohen Auflösungsvermögens im Energie- und Impulsraum zu untersuchen und zweifelsfrei den durch die Theorie vorhergesagten topologischen Fermi-Arcs zuzuweisen.

5.2.1 Bandstruktur und kombinierte Zustandsdichte von tr- $PtBi_2$

Detaillierte Bandstrukturberechnungen anhand der Gitterparameter der für die in dieser Arbeit verwendeten Proben [266] wurden durch *Jorge I. Facio* (Centro Atómico Bariloche) und Riccardo Vocaturo (IFW Dresden) durchgeführt [15, 16, 278, 280] und sind in Abbildung 57 dargestellt. Die Bandstruktur aus Panel c), aufgezeichnet entlang des in a) abgebildeten Pfades, zeigt, in Übereinstimmung mit Ref. 261, 266, den halbmetallischen Charakter von tr- $PtBi_2$. Mehrere Bänder kreuzen dabei das Fermi-Niveau und erzeugen so eine Vielzahl komplex geformter elektronen- und lochartiger Fermi-Flächen. Eine Fermi-Fläche, die dem mit γ gekennzeichneten Band zugehörig ist, wird in b) dargestellt. Man erkennt zwölf fingerartige Ausstülpungen der Fermi-Fläche. In

diesen Strukturen konnte jeweils ein Weyl-Punkt identifiziert werden. Anhand von Abbildung 57c) wird die lineare Dispersion der Bandstruktur in der Umgebung der markierten Weyl-Punkte deutlich. Die einzelnen Weyl-Punkte, eingezeichnet in 57a), bilden insgesamt sechs Paare entgegengesetzter Chiralität (grün und blau).

Wie in Unterkapitel 2.3 diskutiert wurde, sind an der Oberfläche eines topologischen Weyl-Halbmetalls Oberflächenzustände in Form nicht geschlossener Bänder, genannt Fermi-Arcs, zu erwarten, die Weyl-Punkte entgegengesetzter Chiralität miteinander verbinden. Um Anhand von dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen Aussagen über die Oberfläche eines Material machen zu können, ist es notwendig, das den Berechnungen zugrunde liegende System zu modifizieren, da in der Regel immer von periodischen Randbedingungen ausgegangen wird und somit keine Grenzflächen betrachtet werden können. Dieses Problem kann umgangen werden, indem man anstatt von einer sich unendlich wiederholenden Schicht des zu untersuchenden Materials von einem System aus mehreren Schichten, welches beidseitig durch eine ausreichend breite Vakuumbarriere abgeschlossen wird, ausgeht. Wendet man nun periodische Randbedingungen auf solch ein System an, bleiben die Oberflächen erhalten und fließen in die Berechnung mit ein [281]. Abbildung en57d,e) zeigen die so mittels Dichtefunktionaltheorie berechneten Konturen konstanter Energie an der Oberfläche in der xy -Ebene bei der Weyl-Energie [280]. Die Projektionen der Weyl-Punkte an der Oberfläche sind als grüne und blaue Punkte entsprechend ihrer Chiralität eingezeichnet. Man erkennt die deutlich ausgeprägten Fermi-Arcs als nach außen zeigende Strukturen hoher Intensität zwischen den Weyl-Punkten. Auffällig ist, dass die Konturen konstanter Energie inklusive der Fermi-Arcs für die verschiedenen Oberflächen A und B unterschiedliche Formen annehmen (siehe Panels 57f) und g)). Diese Sensitivität der Oberflächenzustände gegenüber der Terminierung sollte sich mittels oberflächen-sensitiven Messungen der Bandstruktur nachweisen lassen.

Tatsächlich konnten kürzlich durchgeführte ARPES-Messungen diese Abhängigkeit der Bandstruktur an der Oberfläche von tr- $PtBi_2$ bestätigen. Zusätzlich fanden sich Signaturen, die auf die durch die Theorie vorhergesagten Fermi-Arcs zurückgeführt werden konnten [282]. Abbildung 58 stellt einige ausgewählte Ergebnisse von *Kuibarov et al.* dar, in denen die Oberflächenabhängigkeit der Bandstruktur in den in a) gezeigten hochauflösten Karten der Fermi-Fläche für die jeweilige Terminierung deutlich wird. Der Vergleich dieser Karten mit den in b) dargestellten theoretischen Vorhersagen der Oberflächenzustände am Fermi-Niveau zeigt eine gute Übereinstimmung und bestätigt somit den Genauigkeitsgrad der auch in dieser Arbeit verwendeten Bandstrukturberechnungen. Ebenso lassen sich auf diese Weise Bereiche der gemessenen Fermi-Flächen identifizieren, die mit der durch die Theorie vorhergesagten Position der Fermi-Arcs übereinstimmen. Verdeutlicht wird dies durch die in c) und d)

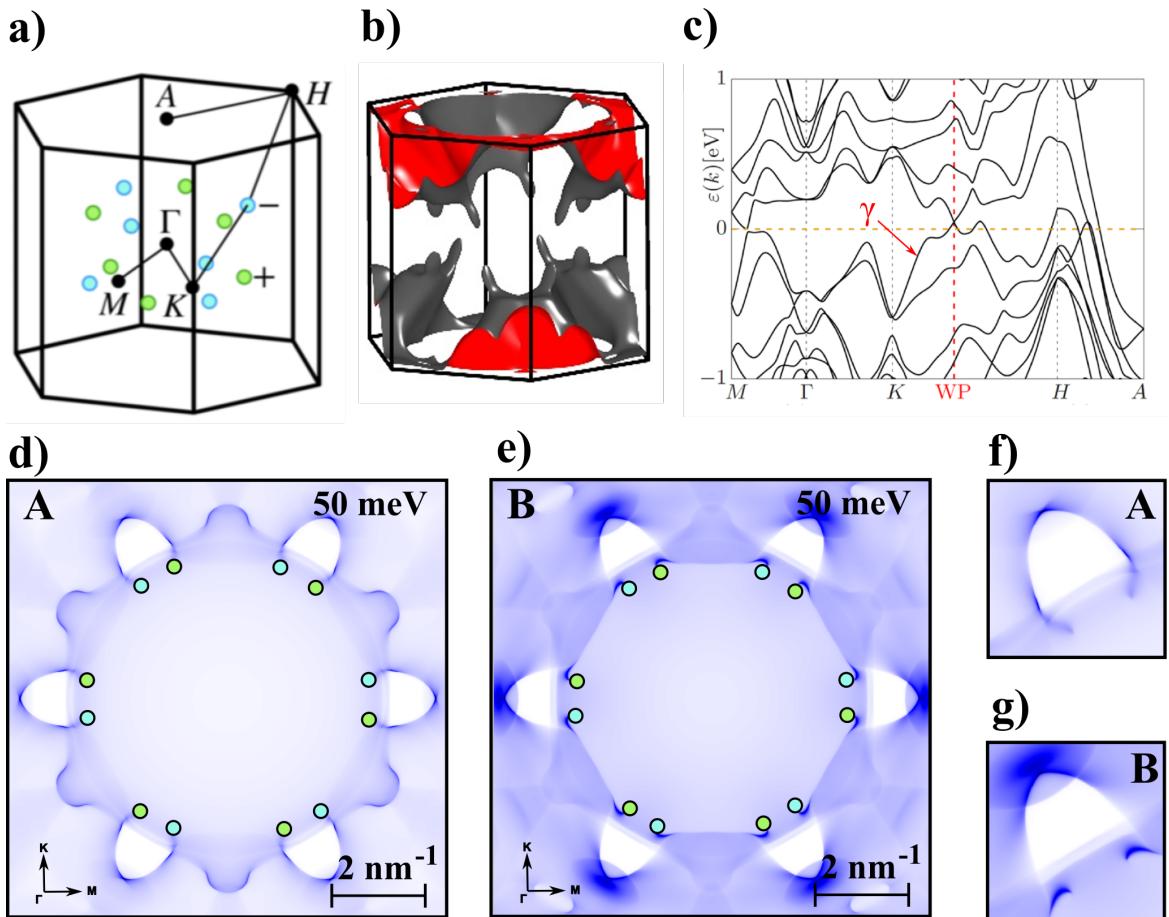


Abbildung 57: a) Erste Brillouin-Zone mit eingezeichnetem Pfad, entlang dessen die Bandstruktur in c) aufgezeichnet wurde. Die grünen (+) und blauen (-) Punkte markieren die Oberflächenprojektion der zwölf Weyl-Punkte entsprechend ihrer Chiralität. Die Position der Weyl-Punkte ist ebenfalls in c) mit einer rot gestrichelten Linie markiert. b) zeigt die Fermi-Fläche des γ -Bandes. Die in d) und e) gezeigte Konturen konstanter Energie an den zwei verschiedenen Oberflächen A und B von tr-PtBi₂ bei der Energie der Weyl-Punkte (blau, grün) lässt deutliche Fermi-Arcs als nach außen zeigende helle Strukturen erkennen. f) und g) zeigen Nahaufnahmen der Fermi-Arcs an den jeweiligen Oberflächen. Abbildungen entnommen aus [15, 16, 280].

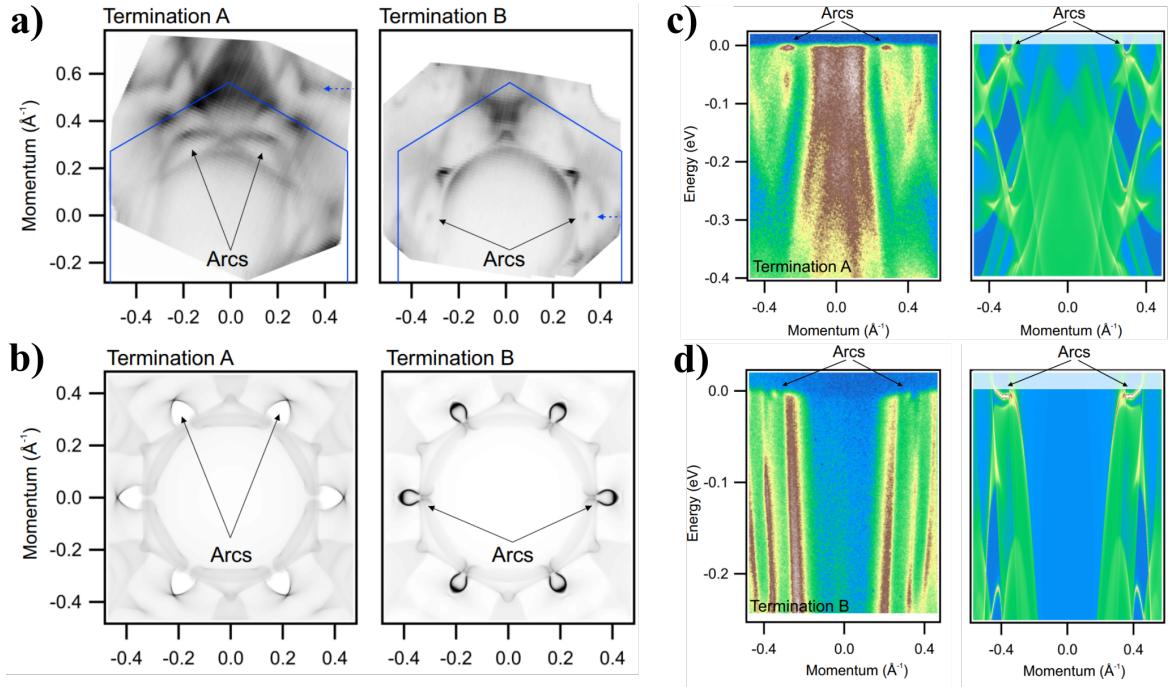


Abbildung 58: a) Karten der Fermi-Fläche von tr- $PtBi_2$ für beide Oberflächentypen gemessen mittels ARPES. Die erste Brillouin-Zone ist in Blau markiert. b) Fermi-Fläche beider Oberflächen als Resultat von dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen. Die gemessene Fermi-Flächen zeigen Bereiche erhöhter Intensität an den durch die Theorie vorhergesagten Positionen der Fermi-Arcs. Energie-Impuls-Diagramme als Schnitte durch die gemessene und berechnete Bandstruktur entlang der in a) mit einem blauem Pfeil markierten Linien durch die Fermi-Arcs sind in c) (Typ A) und b) (Typ B) dargestellt. Abbildungen entnommen aus [282].

gezeigten Energie-Impuls-Intensitäts-Diagramme, welche eine deutliche Erhöhung des spektralen Gewichts am Ort der Fermi-Arcs aufweisen. Diese Diagramme unterstreichen darüber hinaus die eindeutige Abhängigkeit der Oberflächenzustände von der Probenterminierung sowie die gute Übereinstimmung von Messung und Theorie.

QPI-Messungen bieten neben der Möglichkeit einer lokalen Untersuchung dieser Oberflächenzustände und dem Zugang zu Energien oberhalb des Fermi-Niveaus eine im Vergleich zu winkelauflöster Photoemission verbesserte Energieauflösung bei sehr tiefen Temperaturen. Es bietet sich an, diese Möglichkeiten zu nutzen, um einen zweifelsfreien Nachweis des topologisch halbmetallischen Charakters von tr- $PtBi_2$ zu erbringen und weitere Informationen zu den Eigenschaften dieses Zustands zu sammeln. Dazu sollen die bereits erwähnten Bandstrukturberechnungen herangezogen werden, um diese mit hochauflösten QPI-Mustern zu vergleichen und so Rückschlüsse auf die Ursachen der verschiedenen detektierten Streuprozesse zu ziehen. Dichtefunktionaltheorie sowie ARPES-Messungen hatten jedoch deutlich gemacht, dass es sich bei tr- $PtBi_2$ um ein Multibandmaterial mit einer entsprechend komplexen Bandstruktur handelt [261, 265, 266, 282]. Wie anhand von Abbildung 57c) zu erkennen ist,

kreuzen mehrere Bänder das Fermi-Niveau in multiplen Punkten und erzeugen so gleichermaßen komplexe Fermi-Flächen (siehe Abbildungen 57d,e) und 58a,b)). Die Form der Fermi-Flächen eröffnet eine große Menge möglicher Intra- und Interband-Streuprozesse, wodurch im Umkehrschluss ein diffuses QPI-Muster zu erwarten ist.

Um den direkten Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen, ist es notwendig, die aus den Bandstrukturberechnungen resultierenden Konturen konstanter Energie im k -Raum mittels einer simplen Autokorrelationsfunktion in korrespondierende Streumuster im q -Raum zu überführen [283]. Das Resultat der Autokorrelation wird häufig auch als kombinierte Zustandsdichte bezeichnet. Bestimmt wird die kombinierte Zustandsdichte aus der durch Dichtefunktionaltheorie resultierenden spektralen Dichtefunktion $A(E, k)$ der jeweiligen Oberfläche nach Gleichung:

$$JDOS(E, q) = \int d^2k A(E, k) A(E, k - q). \quad (47)$$

Dabei ist allerdings zu beachten, dass diese Methode alleinig die Intensitätsverteilung der spektralen Dichtefunktion $A(E, k)$ in Betracht zieht. Etwaige Auswahlregeln der Streuprozesse, wie Symmetrieroberungen, Quanten-Interferenz-Effekte oder Spinwechselwirkungen [284, 285] werden hier außer Acht gelassen, womit die Ergebnisse der Autokorrelation mit Vorsicht zu genießen sind. Dennoch bietet diese Methode die Möglichkeit, anhand von gegebenen Fermi-Flächen erste Abschätzungen der zu erwartenden QPI-Muster zu erhalten [223, 286], und wurde bereits erfolgreich bei der Analyse von entsprechenden Messungen an verschiedenen Weyl-Halbmetallen eingesetzt [287–290].

In den Abbildungen 59 und 60 sind die Konturen konstanter Energie sowie die korrespondierende kombinierte Zustandsdichte der jeweiligen Oberfläche von tr- $PtBi_2$ bei Energien zwischen 50 meV und -50 meV dargestellt. Für die in Abbildung 59 gezeigte Typ-A-Oberfläche ist eine deutliche Energieabhängigkeit der Konturen konstanter Energie zu erkennen, die sich vor allem in Form und Intensität der markanten Fermi-Arcs widerspiegelt. Von der Weyl-Energie bei 50 meV ausgehend führt einer Reduktion der Energie zu einer Kontraktion der Fermi-Arcs bei gleichzeitigem Anstieg des spektralen Gewichts dieser Strukturen im Vergleich zu anderen Bereichen der Fermi-Fläche. Bei einer Energie von -5 meV (siehe Panel 59c)) weisen die Fermi-Arcs die geringste laterale Ausdehnung und die höchste Intensität auf. Für große negative Spannungen weiten sich die Strukturen der Fermi-Arcs weiter auf und werden zunehmend diffus. Darüber hinaus ist ein deutlicher Anstieg der Intensität an Bereichen der Fermi-Fläche zu beobachten, der Zuständen des Festkörpers zugeschrieben werden kann. Die Tatsache, dass bei Energien nahe des Fermi-Niveaus der Großteil des spektralen Gewichts auf die Fermi-Arcs konzentriert ist, führt zu weniger diffusen kombinierten Zustandsdichten in diesem Energierreich, wie beispielsweise in Panel 59r)

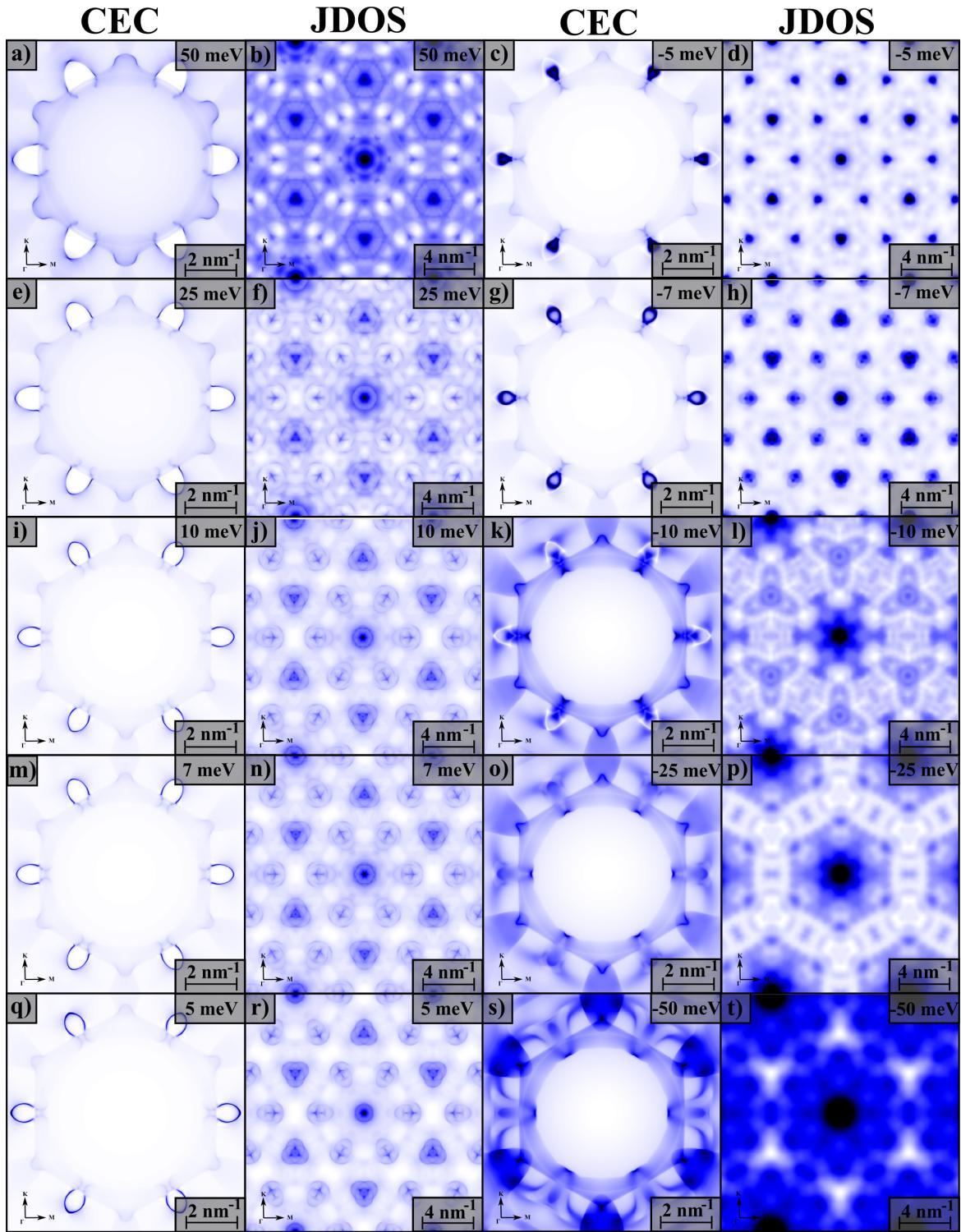


Abbildung 59: Energieabhängige Konturen konstanter Energie (CEC) basierend auf Dichtefunktionaltheorie und die daraus durch Autokorrelation berechnete kombinierte Zustandsdichte (JDOS) für die Typ-A-Oberfläche von tr-PtBi₂ in einem Energiebereich zwischen 50 meV und -50 meV. Die jeweilige Energie ist im oberen rechten Bildrand jedes Panels angegeben [280].

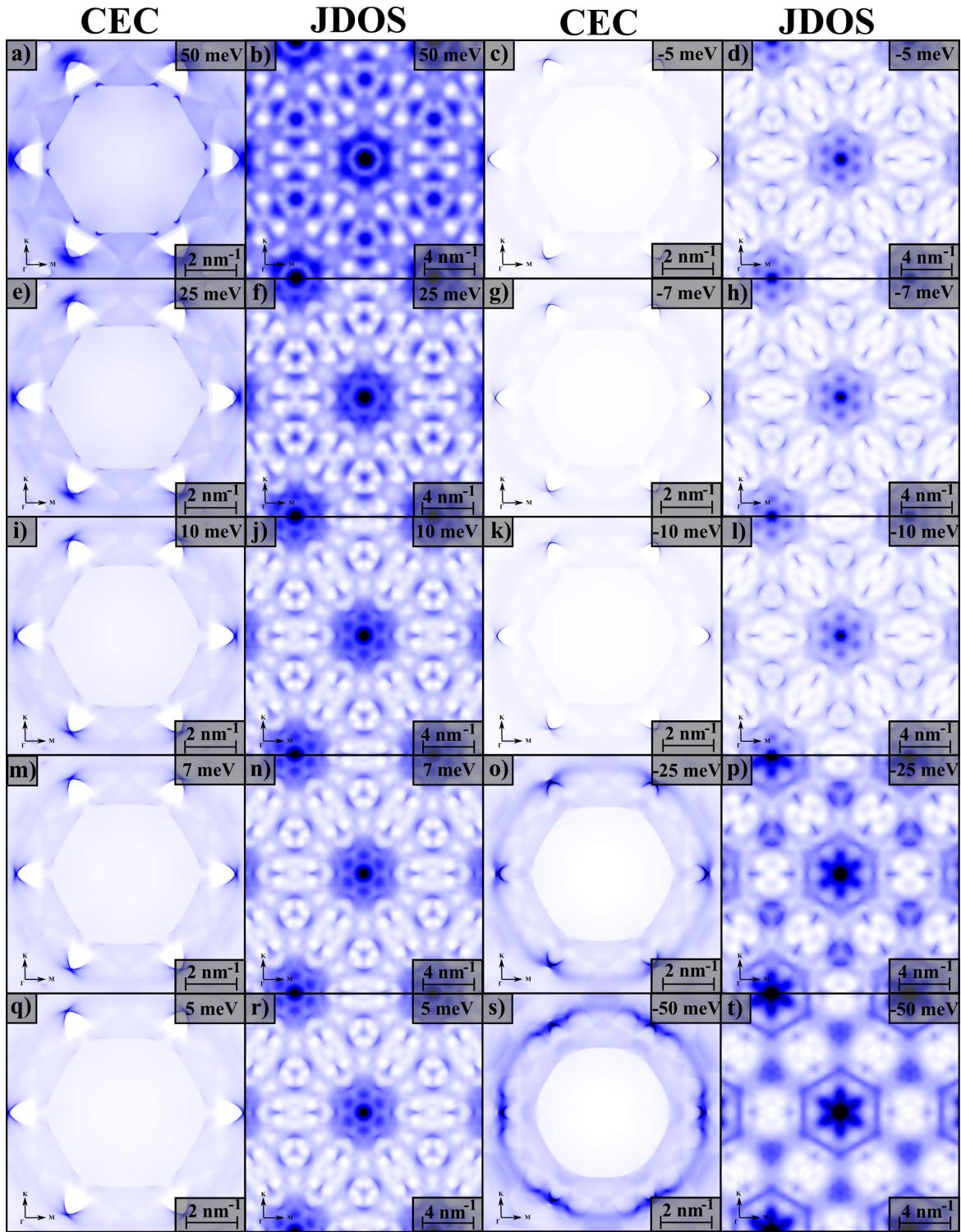


Abbildung 60: Energieabhängige Konturen konstanter Energie (CEC) basierend auf Dichtefunktionaltheorie und die daraus durch Autokorrelation berechnete kombinierte Zustandsdichte (JDOS) für die Typ-B-Oberfläche von tr-PtBi₂ in einem Energiebereich zwischen 50 meV und -50 meV. Die jeweilige Energie ist im oberen rechten Bildrand jedes Panels angegeben [280].

zu erkennen ist.

Abbildung 60 zeigt, dass an Typ-B-Oberflächen die Form der Fermi-Arcs über einen großen Energiebereich hin näherungsweise konstant bleibt. So kann zwischen 50 meV und -10 meV vor allem eine Verschiebung der Intensitäten zu den Spitzen der Fermi-Arcs hin beobachtet werden. Wie bereits bei der gegenüberliegenden Oberfläche festgestellt wurde, findet sich auch hier bei Energien nahe des Fermi-Niveaus der Großteil des spektralen Gewichts an den Strukturen der Fermi-Arcs, wohingegen andere Bänder in diesem Energiebereich nur eine sehr geringe Intensität aufweisen. Dies spiegelt sich durch klar abgegrenzte Strukturen in der kombinierten Zustandsdichte am Fermi-Niveau wider. Erst unterhalb von -25 meV ist eine deutliche Änderung der Erscheinungsform der Konturen konstanter Energie an der Typ-B-Oberfläche zu beobachten (siehe Panel 60o)).

Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass, aufgrund der für beide Oberflächen verschiedenen stark ausgeprägten Energieabhängigkeit der Konturen konstanter Energie, die bereits bei der Weyl-Energie vorliegenden Unterschiede zwischen beiden Terminierungen mit abnehmender Energie zunehmen. Dies macht sich vor allem in der Form der Fermi-Arcs bemerkbar. Nahe des Fermi-Niveaus nehmen die Fermi-Arcs der Typ-A-Oberfläche die Form einer beinahe geschlossenen Schlaufe mit annähernder Gleichverteilung der Zustandsdichte über ihren gesamten Verlauf an, wohingegen an der Typ-B-Oberfläche ein offener Bogen mit einer hohen Konzentration der Zustandsdichte an dessen Scheitelpunkt vorliegt (siehe Panels 59q) und 60q)).

Die durch die Theorie vorhergesagte Energieabhängigkeit der Konturen konstanter Energie sowie die Sensitivität der Oberflächenzustände gegenüber der Terminierung sollte sich in den durchgeführten QPI-Messungen widerspiegeln. Lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der theoretisch bestimmten kombinierten Zustandsdichte und den gemessenen Streumustern finden, würde dies die Zugehörigkeit von tr- $PtBi_2$ zu den topologischen Weyl-Halbmetallen experimentell bestätigen.

5.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Zunächst wurde für Probe 1, unter Verwendung des 30mK-STM, eine Vielzahl von dI/dU -Karten bei verschiedenen Energien in einem Bereich von -600 meV bis +600 meV und bei einer Temperatur von 30 mK aufgenommen. Durch Fouriertransformation der dI/dU -Karten wird die Verteilung der Streuvektoren im q -Raum, als Resultat stehender Wellen in der Zustandsdichte des Realraums infolge von Streuungen von Quasiteilchen an Defekten in der Oberfläche bei der jeweiligen Energie sichtbar. Die daraus resultierenden QPI-Muster wurden unter dreifacher Rotations- und dreifacher Spiegelsymmetrie symmetrisiert, indem das Ausgangsmuster an einer horizontalen Achse gespiegelt und die Muster miteinander addiert werden. Anschließend

wird das Resultat der Addition um 120° gedreht und der Prozess wiederholt. Der vollständige Datensatz ist in Abbildung 61 dargestellt.

Die in Abbildung 61 gezeigten QPI-Muster machen deutlich, dass die Streuung an der Oberfläche von tr- $PtBi_2$ einer signifikanten Energieabhängigkeit unterliegt. So ist in Panel 61b) zu erkennen, dass das QPI-Muster bei Energien weit oberhalb des Fermi-Niveaus durch eine diffuse hexagonale Struktur um den zentralen Peak des Streumusters dominiert wird. Außerhalb der zentralen Struktur sind neben den deutlich ausgeprägten Bragg-Peaks keine Details auszumachen. Bei Energien von ca. 400 meV weitet sich die zentrale Struktur aus und nimmt eine an ein Blütenblatt erinnernde Form an, die durch runde Ausstülpungen entlang der Γ -K-Richtung gebildet wird. Darüber hinaus ist bei größeren Wellenvektoren eine ähnliche Struktur von deutlich geringerer Intensität zu erkennen. Bei Annäherung an das Fermi-Niveau zieht sich die zentrale Struktur weiter zusammen und die zuvor runden Ausstülpungen werden zunehmend linienartig. Ebenso sind alle Bereiche der ersten Brillouin-Zone außerhalb dieser zentralen Struktur frei von weiteren Merkmalen. Bei einer Spannung von 25 mV sind keine zusätzlichen Strukturen mehr zu beobachten (siehe Abbildung 61j)).

Unterhalb von 10 mV hingegen lassen sich einzelne lokalisierte Reflexe entlang der Γ -K-Richtung erkennen. Dabei tritt der äußere der beiden Reflexe bei Wellenvektoren auf, deren Betrag in etwa dem des reziproken Gittervektors q_a entspricht. Der Betrag des Vektors, der den zweiten dieser Reflexe markiert, beträgt ca. $2/3q_a$. Diese beiden Reflexe sind bei allen Messungen im Bereich zwischen 10 mV und -10 mV auszumachen. Zusätzlich können bei einer Tunnelspannung von -5 mV zwei weitere schwache Reflexe in der Nähe des Brillouin-Zonenrands ausgemacht werden. Diese sind jedoch leicht aus der Γ -K-Richtung verschoben. Bei -10 mV zeichnet sich hingegen ein sternförmiges Muster um den zentralen Peak der fouriertransformierten Abbildung herum ab. Dabei sind eine innere Struktur hoher Intensität sowie ein schwächer ausgeprägtes äußeres Muster zu erkennen. Beide sind entlang derselben Richtung (Γ -K) orientiert. Bei einer Spannung unterhalb von -25 mV (siehe Panel 61j)) erscheint das QPI-Muster wiederum vollständig frei von definierten Reflexen. Ebenso lassen sich um den zentralen Peak keine deutlichen Strukturen mehr erkennen.

Es ist anzumerken, dass bei den in Abbildung 61 gezeigten Messungen nahe des Fermi-Niveaus extrem feine Linien die dI/dU -Karten durchziehen. Auch wenn der genaue Ursprung dieser Strukturen noch nicht geklärt werden konnte, ist aufgrund ihrer Dimensionen, die nicht in Relation zum atomaren Gitter stehen, sondern vielmehr im Bereich der Größe einzelner Pixel des Bildausschnittes liegen, davon auszugehen, dass es sich um Artefakte der Messung handelt. Diese Linien in den dI/dU -Karten führen ebenfalls zu den zu beobachtenden Linien in den jeweiligen FFT-Mustern, die insbesondere in den Panels 61p),r) und t) zu erkennen sind, folglich aber keine

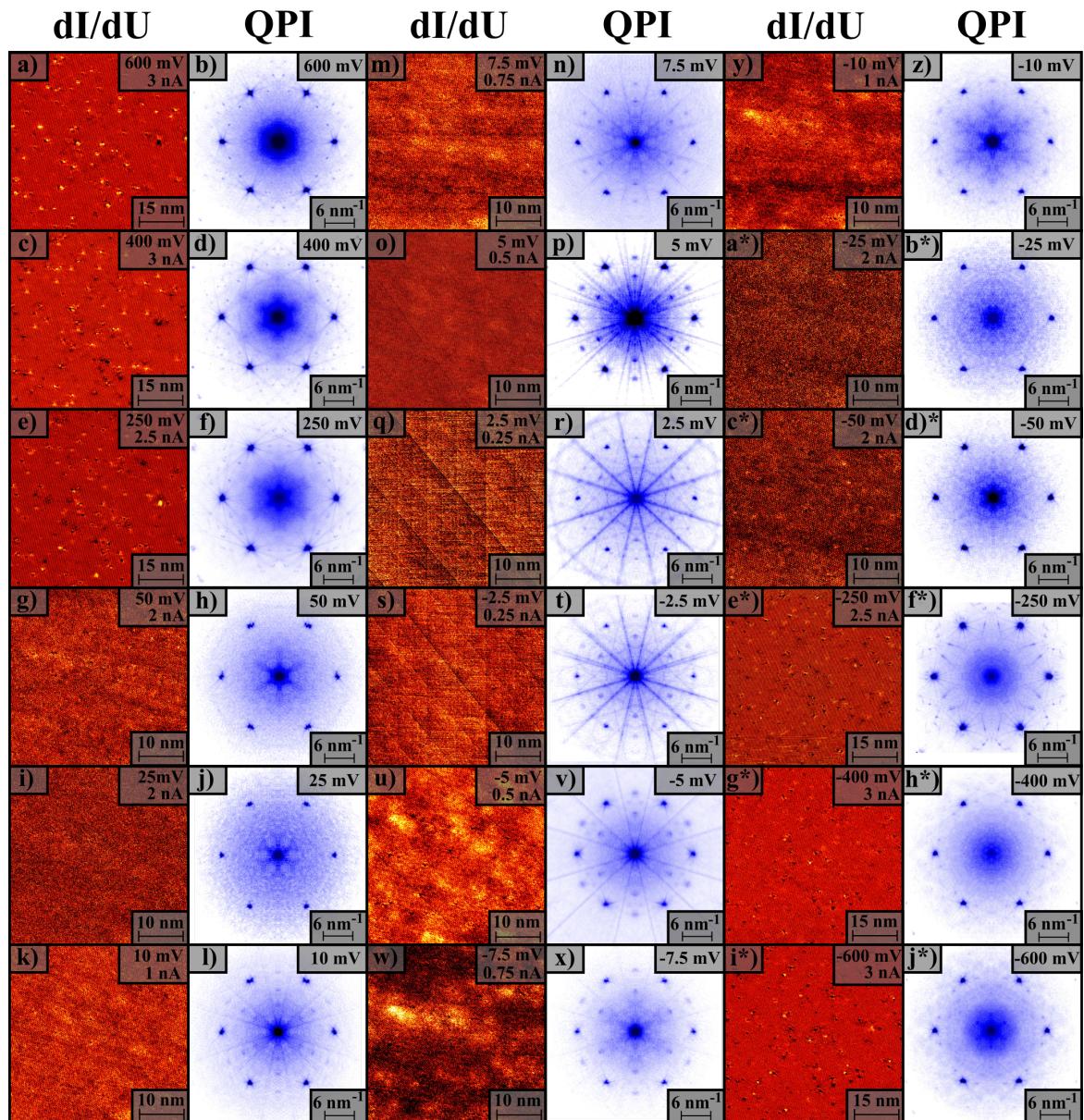


Abbildung 61: Vollständiger Datensatz der QPI-Messungen für Probe 1 (Typ-B), gemessen bei einer Temperatur von 30 mK. Für Tunnelspannungen zwischen +600 mV und -600 mV sind die jeweiligen dI/dU -Karten sowie die dazugehörigen Fouriertransformationen abgebildet. Alle relevanten Messparameter sind in den Panels angegeben [280].

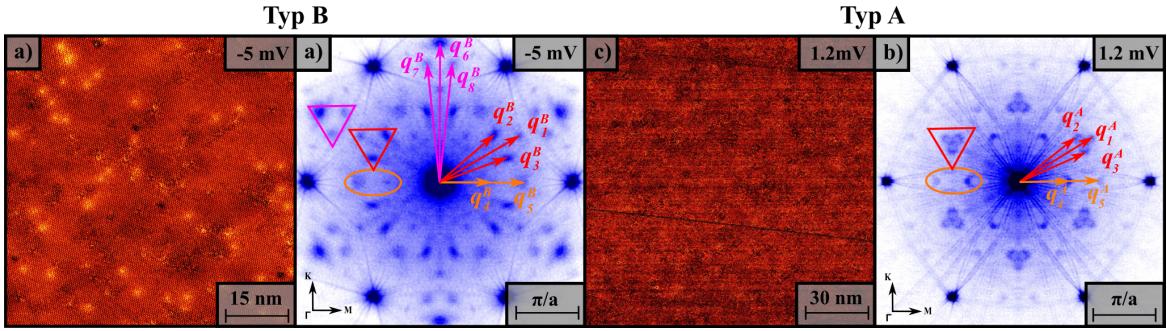


Abbildung 62: Hochaufgelöste QPI-Messungen für a,b) Probe 1 ($U = -5$ mV, $I = 500$ pA, $T = 30$ mK) des Oberflächentyps B und c,d) Probe 5 ($U = 1.2$ mV, $I = 100$ pA, $T = 5$ K) des Oberflächentyps A. Für beide Oberflächen markieren die Streuvektoren \vec{q}_n das Zentrum der verschiedenen Bereiche hoher Intensität in den jeweiligen QPI-Mustern.

physische Relevanz besitzen.

Anhand der in Abbildung 61 gezeigten QPI-Muster lässt sich erkennen, dass diese nahe des Fermi-Niveaus zusätzliche definierte Strukturen aufzeigen. Insbesondere bei -5 mV konnte im Falle der Probe 1, welche der Typ-B-Oberfläche zugehörig ist, ein detailliertes Streumuster festgestellt werden. Es ist deswegen angebracht, in diesem Energiebereich weitere Messungen durchzuführen und durch die Verwendung größerer Bildausschnitte mit höherer Rasterauflösung bei gleichzeitig längeren Integrationszeiten eine bessere Auflösung der QPI-Muster zu gewährleisten. Da entsprechende Messungen deutlich längere Messzeiten von bis zu 24 h benötigen, konnten nur ausgewählte Energien auf diese Weise untersucht werden. Solche hochauflösenden Messungen wurden sowohl am 30mk-STM an Probe 1 als auch am Dip-Stick-STM bei einer Temperatur von ca. 5 K an Probe 2 und 5 durchgeführt. Probe 5 stellt dabei eine Probe mit Typ-A-Oberfläche dar. Der vollständige an Probe 2 erhobene Datensatz ist in Abbildung 78 des Anhangs zusammengetragen. Auch für Probe 2 konnte festgestellt werden, dass detaillierte definierte Strukturen in den QPI-Mustern nur nahe des Fermi-Niveaus zu beobachten sind. Ebenso lassen sich hexagonal symmetrische Muster im Zentrum der QPI bei höheren Spannungen erkennen. Die verbesserte Auflösung der Aufnahmen erlaubt es darüber hinaus, schwache Strukturen kurzer Wellenlänge bei positiven Spannungen oberhalb von 10 mV sichtbar zu machen. Für Probe 5 konnten nur Messungen nahe des Fermi-Niveaus durchgeführt werden. Aufgrund dessen existiert zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit kein Datensatz, der die vollständige Energieabhängigkeit der Streumuster der Typ-A-Oberfläche dokumentiert.

Abbildung 62 zeigt hochauflöste dI/dU -Karten sowie die daraus resultierenden QPI-Muster nahe des Fermi-Niveaus für die jeweiligen unterschiedlichen Terminierungen von tr- $PtBi_2$, aufgenommen an Probe 1 beziehungsweise 5. Wie anhand von Panel 62b) deutlich wird, lässt sich durch die verbesserten Messparameter ein detaillierteres

Streumuster der Typ-B-Oberfläche auflösen, als es in Abbildung 61 möglich war. Den Bereichen hoher Intensität in den Streumustern können aufgrund ihrer geringen Ausdehnung einzelne Streuvektoren q_n zugewiesen werden, die das Zentrum der jeweiligen Struktur markieren. Es ist jedoch zu beachten, dass jede der auf diese Weise benannten Strukturen in der Realität aus einem großen Satz an Streuvektoren besteht. Für die Typ-B-Oberfläche lassen sich insgesamt acht solche Strukturen identifizieren. Zunächst fallen die bereits aus Abbildung 61 bekannten Reflexe entlang der Γ -K-Richtung auf. Die innere der beiden Strukturen erhält die Bezeichnung \vec{q}_1^B , wohingegen die äußere mit \vec{q}_6^B benannt wird. Beide Reflexe werden durch zwei weitere Strukturen mit geringfügig kürzeren Streuvektoren, die jeweils zu beiden Seiten der Γ -K-Richtung auftreten, begleitet. Sie erhalten Abbildung 62b) entsprechend die Bezeichnung \vec{q}_2^B und \vec{q}_3^B sowie \vec{q}_7^B und \vec{q}_8^B . Zusammen mit \vec{q}_1^B und \vec{q}_6^B bilden diese Strukturen die Eckpunkte zweier in Rot bzw. Pink hervorgehobener Dreiecke, die das Erscheinungsbild der QPI-Muster an der Typ-B-Oberfläche dominieren. Zusätzlich können zwei weitere Reflexe entlang der Γ -M-Richtung identifiziert werden, die mit \vec{q}_4^B und \vec{q}_5^B bezeichnet und durch eine orangene Ellipse markiert sind.

Die in Abbildung 62c) und d) dargestellten Ergebnisse der dem Oberflächentyp A zugehörigen Probe 5 zeigen ein zu der gegenüberliegenden Oberfläche verschiedenes Streumuster. Hier lassen sich nur noch fünf Bereiche hoher Intensität identifizieren. Wie zuvor wird durch die Vektoren \vec{q}_1^A , \vec{q}_2^A und \vec{q}_3^A ein Dreieck (rot) in der Γ -K-Richtung aufgespannt. Im Gegensatz zur Typ-B-Oberfläche nimmt dieses Dreieck eine deutlich kleinere Fläche ein. Darüber hinaus ist das spektrale Gewicht über die gesamte Fläche der Struktur verteilt und tritt nicht nur an den Ecken auf, wie es in Panel 62b) der Fall war. Für das mit den Vektoren \vec{q}_6^B - \vec{q}_8^B assoziierte Dreieck lässt sich für die Typ-A-Oberfläche kein Gegenstück finden. In Analogie zur Typ-B-Oberfläche treten zwei Reflexe (orange) entlang der Γ -M-Richtung auf. Diese weisen auf der Typ-A-Oberfläche jedoch eine bogenförmige Struktur auf, wohingegen sie an der entgegengesetzten Terminierung eher punktförmig erscheinen. Um die Unterschiede zwischen den jeweiligen Streumustern an den zwei verschiedenen Oberflächen zu verdeutlichen und einen späteren Vergleich mit theoretischen Vorhersagen zu vereinfachen, sind in Tabelle 2 die Beträge und jeweilige Orientierung der einzelnen identifizierten Streuvektoren aufgelistet.

5.2.3 Streuprozesse zwischen Fermi-Arcs

Quasiteilcheninterferenz-Messungen, aufgenommen bei Energien weit weg vom Fermi-Niveau, zeigten Streumuster, in denen keine definierten Reflexe auftraten (siehe Abbildung 61). Lediglich eine diffuse Struktur hexagonaler Symmetrie um den zentralen Reflex der fouriertransformierten dI/dU -Karten, deren Form einer deutlichen Ener-

Tabelle 2: Beträge der Streuvektoren für Proben 1 (Typ B) und 5 (Typ A) bestimmt anhand von Abbildung 62 (mit $a = 0.657$ nm). Zur Bestimmung der Position wurden Gauss-Fits der einzelnen Reflexe durchgeführt, wodurch sich die Peakposition sowie deren Unsicherheit ermittelten ließ.

	Typ B		Typ A	
	$ q $ [2 π/a]	$\angle(q, \Gamma - K)$ [deg]	$ q $ [2 π/a]	$\angle(q, \Gamma - K)$
\vec{q}_1^B	0.79 ± 0.01	0.0 ± 0.1	\vec{q}_1^A	0.74 ± 0.6
\vec{q}_2^B	0.61 ± 0.02	-10.5 ± 0.1	\vec{q}_2^A	6.9 ± 0.1
\vec{q}_3^B	0.62 ± 0.02	10.6 ± 0.1	\vec{q}_3^A	7.0 ± 0.1
\vec{q}_4^B	0.46 ± 0.03	30.0 ± 0.1	\vec{q}_4^A	30 ± 0.1
\vec{q}_5^B	0.73 ± 0.03	30.0 ± 0.1	\vec{q}_5^A	30 ± 0.1
\vec{q}_6^B	1.19 ± 0.01	0.0 ± 0.1		
\vec{q}_7^B	1.01 ± 0.02	-5.96 ± 0.1		
\vec{q}_8^B	1.02 ± 0.02	6.05 ± 0.1		

gieabhängigkeit unterliegt, lässt auf das Auftreten einer Vielzahl von Streuprozessen schließen. Die in Abbildung 57c) gezeigte Bandstruktur veranschaulicht, dass bei diesen Energien mehrere Bänder vorliegen, die die Konturen konstanter Energie bilden. Dieser Multibandcharakter stellt die wahrscheinlichste Ursache für die beobachteten diffusen Streumuster dar. Die fehlende Definition der gemessenen Streumuster sowie die hohe Anzahl möglicher Streuprozesse innerhalb der komplexen Konturen konstanter Energien erschwert eine zielführende Analyse der QPI-Muster in diesem Energiebereich. In Anbetracht dessen sowie der durch die Theorie vorhergesagten Position der Weyl-Punkte bei Energien von ca. 50 meV sind diese Messungen bei hohen positiven und negativen Energien für die in diesem Unterkapitel als Ziel gesetzte Identifikation von $PtBi_2$ als topologisches Weyl-Halbmetall von geringer Bedeutung und werden im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Das Auftreten mehrerer definierter Reflexe in den fouriertransformierten dI/dU -Karten bei Energien nahe des Fermi-Niveaus weist darauf hin, dass in diesem Energiebereich zusätzliche Effekte die Quasiteilchenstreuung beeinflussen. Auf den ersten Blick könnte man annehmen, dass die beobachteten Strukturen das Resultat von Nesting der Fermi-Fläche sowie einer daraus folgenden Ladungsdichtewelle sind. Besonders q_2 lässt sich aufgrund der hohen Intensität mit inkommensurablen Ladungsdichtewellen vereinbaren, wohingegen q_1 , mit einem Wellenvektor größer als der des atomaren Gitters, nur schwer durch Ladungsdichtewellen erklärt werden kann. Es erscheint jedoch widersprüchlich, dass eine Ladungsdichtewelle, die ihren Ursprung für gewöhnlich in durch Nesting verstärkte Elektron-Phonon-Wechselwirkung findet und somit an das Gitter gebunden ist [291, 292], eine vom Gitter abweichende Orientierung aufweist. Das gleiche Argument macht Ladungsdichtewellen als Ursache für die Reflexe q_2 , q_3 , q_7 und q_8 unwahrscheinlich. Ebenso ist das Auftreten der Strukturen in einem

sehr schmalen Energiebereich um das Fermi-Niveau eher untypisch für Ladungsdichtewellen. Außerdem ist anzumerken, dass Ladungsdichtewellen in der Regel zu einer Rekonstruktion des atomaren Gitters führen (Peierls Instabilität) [293], welche in keiner der aufgenommenen Topografien beobachtet werden konnte. Zusätzlich konnten bei allen bisherigen Untersuchungen der Bandstruktur von tr- $PtBi_2$ mittels Dichtefunktionaltheorie und ARPES keine Anzeichen für Nesting gefundenen werden [265, 266]. Darüber hinaus liegt eine deutliche k_z -Dispersion der Bandstruktur vor [265]. Somit ist eine durch Nesting verstärkte Streuung zwischen den Fermi-Flächen des Festkörpers als Ursache für die beobachteten definierten Strukturen als unwahrscheinlich zu betrachten.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der komplexen QPI-Muster kann aus dem für tr- $PtBi_2$ vermuteten supraleitenden Zustand abgeleitet werden [15, 282, 294]. So wurden vergleichbare Beobachtungen in QPI-Messungen an Kuprat-Supraleitern wie beispielsweise $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ gemacht [224] (siehe Abbildung 63c)). Im Falle von Kupraten werden diese Strukturen durch das Oktett-Modell erklärt. Aufgrund des nodalen d -Wellen-Ordnungsparameters in Verbindung mit der kubischen Symmetrie des Kristalls kommt es bei Kupraten innerhalb des supraleitenden Zustands zur Ausbildung von vier bananenförmigen Konturen konstanter Energie im Anregungsspektrum $E(k) = \pm\sqrt{\epsilon(k)^2 + \Delta(k)^2}$ der Quasiteilchen, wobei $\epsilon(k)$ den normalleitenden Zustand und $\Delta(k)$ den supraleitenden Ordnungsparameter bezeichnet. Die Konturen konstanter Energie sind schematisch in Abbildung 63a) abgebildet. Dabei ist die Zustandsdichte am Ende der Bananen deutlich erhöht, da hier eine starke Krümmung der Bandstruktur vorliegt [224]. Somit existieren dominante Streuvektoren, die die acht Enden der jeweiligen Bananen miteinander verbinden. Daraus ergibt sich ein komplexes Streumuster, wie es schematisch in Panel 63b) dargestellt ist. Dieses theoretische Streumuster findet sich in den durch QPI-Messungen (siehe Abbildung 63c)) gemachten Beobachtungen wieder. Es ist denkbar, dass im Falle von tr- $PtBi_2$ ein ähnliches Szenario vorliegt. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie des Kristalls ist allerdings hierfür ein Ordnungsparameter, der seinerseits sechs Knotenpunkte aufweist, von Nöten. Dies ist für einen f -wellenartigen supraleitenden Zustand gegeben, welcher bereits als möglicher Zustand in Sr_2RuO_4 [295] oder UTe_3 [296] diskutiert wurde.

Es erscheint jedoch unwahrscheinlich, dass sich Supraleitung als Ursache für die beobachteten QPI-Muster erweist. Grund dafür ist zum einen, dass Supraleitung mit einem entsprechenden f -wellenartigen Zustand bis zum jetzigen Zeitpunkt nur theoretisch existiert und noch nicht experimentell nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der geringen Datenlage zu tr- $PtBi_2$, insbesondere in Bezug auf den supraleitenden Zustand dieses Materials, der im nachfolgenden Unterkapitel genauer betrachtet wird, ist es an dieser Stelle schwierig, solch eine Annahme zu rechtfertigen. Zum anderen wird

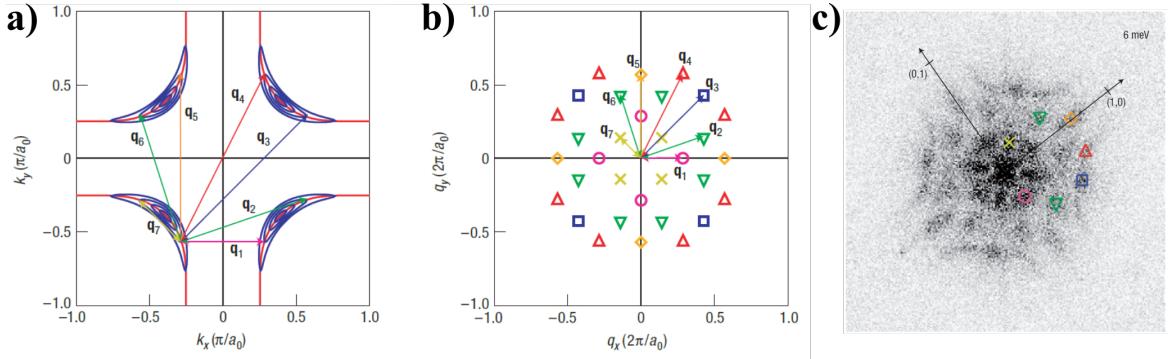


Abbildung 63: Veranschaulichung des Oktett-Modells am Beispiel des Kuprat-Supraleiters $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$. Panel a) zeigt den schematischen Verlauf der bananenförmigen Konturen konstanter Energie am Fermi-Niveau. Die Streuvektoren verbinden Punkte hoher Zustandsdichte innerhalb dieser Strukturen miteinander, was zu dem in b) gezeigten schematischen Streumuster führt. Die zu erwartenden Streuvektoren lassen sich in den in c) abgebildeten QPI-Messungen wiederfinden. Abbildungen entnommen aus [224].

in Unterkapitel 5.3 gezeigt, dass für beide mittels QPI untersuchten Proben (Probe 1 und Probe 5) keine supraleitende Zustandslücke während der spektroskopischen Analyse festgestellt werden konnte, weswegen Supraleitung in diesen Proben grundsätzlich infrage zu stellen ist. Zur Klärung des Sachverhaltes können weitere Messungen herangezogen werden. So wurden anhand von Probe 1 QPI-Messungen unter dem Einfluss eines starken externen Magnetfelds von 8 T durchgeführt. Wie in Abbildung 64a) zu erkennen ist, scheint das Streumuster unter Einfluss des Magnetfeldes identisch mit dem feldfreien Fall zu sein. Für einen Supraleiter wäre aber zumindest eine teilweise Schließung der Zustandslücke und somit eine Änderung der damit verbundenen Streuvektoren zu erwarten. Darüber hinaus zeigten Panels 64c) und d) eine zu Abbildung 62 äquivalente Messungen an Probe 3, die im nachfolgenden Unterkapitel als supraleitend identifiziert wird. Alle für Probe 1 vorliegenden Streuvektoren lassen sich auch im QPI-Muster von Probe 3 wiederfinden. Da das zwischen Probe 1 und 3 abweichende Verhalten in Bezug auf die Supraleitung keinen augenscheinlichen Einfluss auf die QPI hat, ist zu schlussfolgern, dass es sich um unterschiedliche Effekte handeln muss.

Da sowohl die 3D-Bandstruktur als auch sich daraus ergebende Ordnungsphänomene wie Ladungsdichtewellen oder Supraleitung als mögliche Ursache der beobachteten Strukturen weitestgehend ausgeschlossen werden konnten, bleibt zu klären, ob diese Strukturen das Resultat von Streuprozessen sind, die durch die Theorie vorhergesagten topologischen Oberflächenzustände involvieren. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 erwähnt, lässt sich die topologische Natur eines Materials mittels QPI nachweisen, indem bestimmte Streuvektoren in den fouriertransformierten Karten der differentiellen Leitfähigkeit der Streuung innerhalb oder zwischen Fermi-Arcs zugeordnet werden

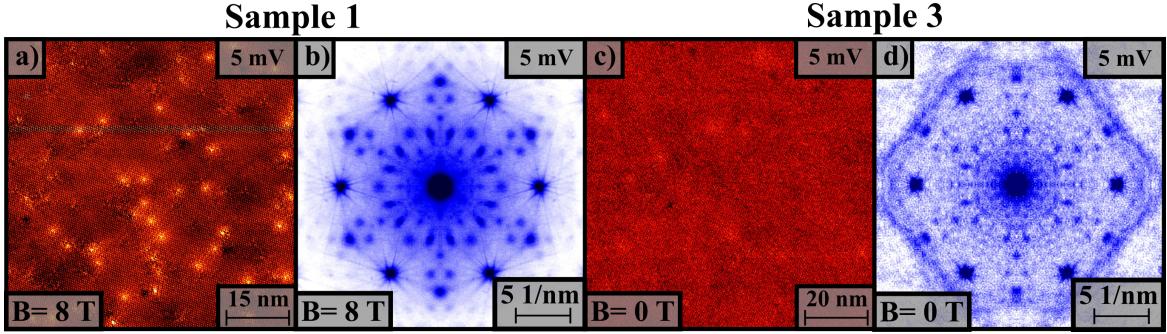


Abbildung 64: a) und b) zeigen dI/dU -Karte und QPI-Messung ($U = 5$ mV, $I = 500$ pA) für Probe 1 unter Einfluss eines externen Magnetfeldes von $B = 8$ T. c) und d) stellen eine QPI-Messung ($U = 5$ mV, $I = 500$ pA) an der als Supraleiter identifizierten Probe 3 dar.

können. Auf diese Weise wurde bereits die Existenz von Fermi-Arcs für verschiedene Weyl-Halbmetalle wie TaAs, WTe₂ und MoTe₂ [288, 297, 298] experimentell bestätigt. Hierzu sind in Abbildung 65 QPI-Messungen, kombinierte Zustandsdichte und die Konturen konstanter Energie am Fermi-Niveau für beide Oberflächentypen zusammengetragen. In alle Datensätze wurden zu Abbildung 62 identische Streuvektoren eingezeichnet.

Panel 65c) zeigt die aus der Theorie abgeleitete kombinierte Zustandsdichte der Typ-B-Oberfläche bei einer zur in a) dargestellten QPI-Messung identischen Energie von -5 meV. Die gestrichelte Linie markiert die erste Brillouin-Zone. Auf den ersten Blick ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem QPI-Muster und der kombinierten Zustandsdichte zu erkennen. Alle drei Interferenzpeaks, die in a) durch ein rotes Dreieck markierte Struktur bilden, treten ebenfalls in c) um den K-Punkt herum auf. Gleichermaßen werden die durch eine orangene Ellipse hervorgehobenen Interferenzpeaks am M-Punkt durch die theoretische kombinierte Zustandsdichte reproduziert. Auch für die zweite Dreiecksstruktur in a) (pinkes Dreieck) lassen sich Gegenstücke in c) finden. Es kann festgestellt werden, dass in der Tat für alle in den gemessenen QPI-Mustern identifizierten Strukturen korrespondierende Bereiche hoher Intensität in der kombinierten Zustandsdichte existieren. Dabei nehmen die Streuvektoren \vec{q}_1^B - \vec{q}_8^B , die die Zentren der jeweiligen Bereiche in Messung und Theorie markieren, die gleichen Werte an.

Dieselben Beobachtungen können für die Typ-A-Oberfläche gemacht werden. Auch hier sind, wie in den Panels b) und d) gezeigt, korrespondierende Strukturen bei identischen Streuvektoren \vec{q}_1^A - \vec{q}_5^A in den bei 1.2 meV gemessenen QPI-Mustern und in der berechneten kombinierten Zustandsdichte gleicher Energie zu finden. Wiederum fallen die mit einem roten Dreieck markierte Struktur um den K-Punkt sowie das Paar aus Interferenzpeaks am M-Punkt (orangene Ellipse) auf, deren Position und Erscheinungsbild durch die kombinierte Zustandsdichte mit hoher Präzision reprodu-

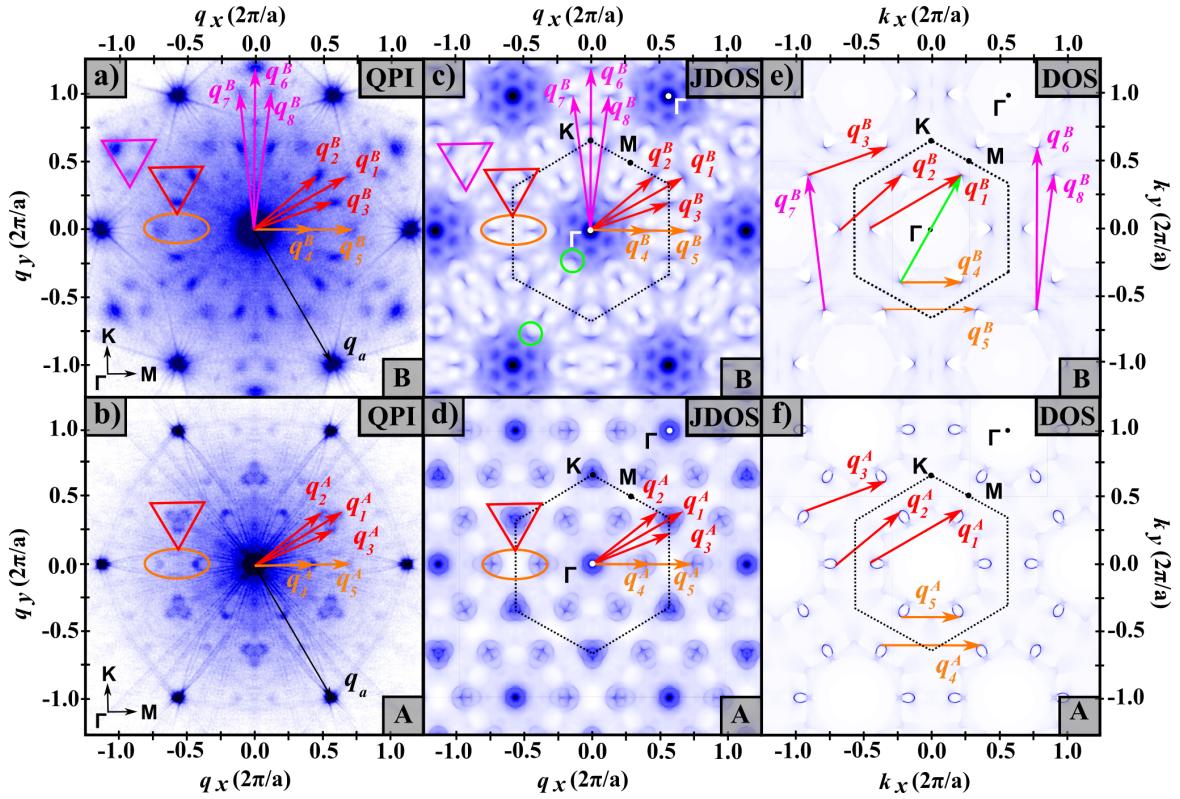


Abbildung 65: a,b) QPI-Muster gemessen für die Typ-B-Oberfläche bei -5 meV und Typ-A-Oberfläche bei 1.2 meV. Streuvektoren \vec{q}_n eingezzeichnet als farbige Pfeile markieren Interferenzpeaks in den Streumustern. Das rote und das pinke Dreieck sowie die orangene Ellipse markieren von den Interferenzpeaks gebildete charakteristische Strukturen im Streumuster der jeweiligen Oberfläche. c,d) zeigen die aus Dichtefunktionaltheorie abgeleitete kombinierte Zustandsdichte beider Oberflächen bei zu den Messungen korrespondierenden Energien. Zu a) und b) identische Streuvektoren wurden über die kombinierte Zustandsdichte gelegt. Schwarz gepunktete Linien kennzeichnen die erste Brillouin-Zone. Grüne Kreise markieren Strukturen, für die keine Gegenstücke in den QPI-Messungen gefunden werden konnten. Sie stehen in Verbindungen mit den in e) durch einen grünen Pfeil gekennzeichneten Streuprozessen sowie dazu durch Translations- und Zeit-Umkehr-Symmetrie verbundenen Prozessen. e,f) stellen die durch Dichtefunktionaltheorie ermittelten Konturen konstanter Energie der jeweiligen Oberflächen dar. Die Streuvektoren aus a) und b) können so eingezeichnet werden, dass sie gerade einzelne Fermi-Arcs miteinander verbinden [280].

ziert werden. Die für beide Oberflächen vorliegende beeindruckende Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Streumuster lässt darauf schließen, dass diese aller Wahrscheinlichkeit nach denselben Ursprung haben. Ebenso ist hervorzuheben, dass die durch die Theorie vorhergesagte Abhängigkeit der Oberflächenzustände von der Terminierung der Proben durch die Messungen mit hoher Genauigkeit wiedergegeben wird.

Um die Herkunft dieser Streuprozesse zu identifizieren, sind in Abbildungen 65e) und f) die Konturen konstanter Energie der jeweiligen Oberfläche bei der Energie der Messung abgebildet. Es gilt Bereiche hoher Intensität in der Fermi-Fläche auszumachen, die durch die in den QPI-Mustern und der kombinierten Zustandsdichte beobachteten Streuvektoren miteinander verbunden werden. Dazu wurden zu a) beziehungsweise b) identische Vektoren in die Konturen konstanter Energie eingetragen, sodass sich der Ursprung der jeweiligen Vektoren am Scheitelpunkt individueller Fermi-Arcs befindet. Es ist festzustellen, dass diese Vektoren so positioniert werden können, dass diese exakt benachbarte Fermi-Arcs miteinander verbinden. Es liegt folglich nahe anzunehmen, dass die beobachteten Streumuster das Resultat von Streuprozessen zwischen Fermi-Arcs an der Oberfläche von tr- $PtBi_2$ sind. Dabei repräsentieren im Falle von beiden Oberflächen $\vec{q}_1^{A,B}$ und $\vec{q}_4^{A,B}$ Streuprozesse zwischen Fermi-Arcs, die innerhalb der ersten Brillouin-Zone stattfinden, wohingegen alle übrigen Streuvektoren Fermi-Arcs benachbarter Brillouin-Zonen miteinander verbinden.

Um die Zuordnung der gefundenen Streuprozesse zu den Fermi-Arcs eindeutig zu machen, bietet es sich an, die Analyse für Konturen konstanter Energie durchzuführen, in denen alle Beiträge der Bandstruktur des Festkörpers ausgeschlossen und nur die topologischen Oberflächenzustände betrachtet werden. Da die spektrale Dichtefunktion in der Nähe des Fermi-Niveaus die höchste Intensität an den Fermi-Arcs aufweist (siehe Abbildungen 59 und 60), ist es dazu nur notwendig, alle Werte unterhalb eines Schwellenwertes zu verwerfen. Abbildungen 66a) und b) zeigen die daraus resultierenden vereinfachten Konturen konstanter Energie für Typ-A- und Typ-B-Oberflächen. Durch Anwendung der Autokorrelationsfunktion nach Gleichung (47) lassen sich die in Panels 66b) und 66d) rechts gezeigten kombinierten Zustandsdichten ableiten. Auf der linken Seite der Abbildungen wurden zum Vergleich erneut die gemessenen QPI-Muster eingefügt. Die für den Bildausschnitt relevanten Streuvektoren wurden in den Abbildungen 66a)-d) eingezeichnet. Selbst mit dieser vereinfachten Form der Konturen konstanter Energie sind nach wie vor alle gemessenen Streuprozesse bei den erwarteten Positionen in den kombinierten Zustandsdichten vorzufinden. Außerdem führt der Wegfall der verbleibenden Bänder des Festkörpers zu weniger diffusen kombinierten Zustandsdichten, was den direkten Vergleich der Form der Bereiche hoher Intensität in den experimentell und theoretisch bestimmten Streumustern erleichtert. Panels 66e-h)

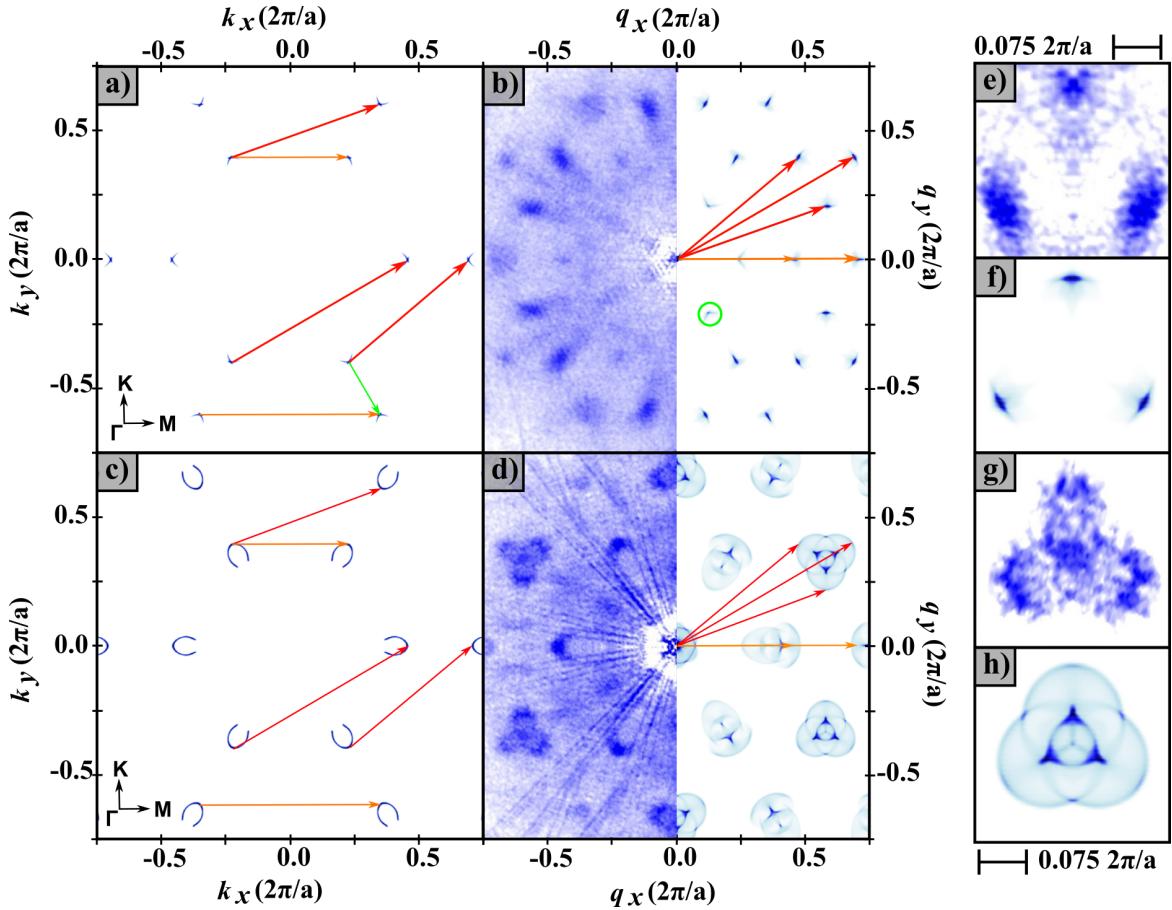


Abbildung 66: a,c) Vereinfachte Konturen konstanter Energie, bei der nur die Fermi-Arcs der jeweiligen Oberfläche betrachtet werden. Zu Abbildung 65 identische Streuvektoren wurden in beiden Panels eingezeichnet, wo sie individuelle Fermi-Arcs miteinander verbinden. b,d) gemessene QPI-Muster und aus a) und c) abgeleitete kombinierte Zustandsdichte. Zur Erhöhung des Kontrastes wurde ein Lorentz-förmiger Hintergrund von den QPI-Daten abgezogen. Kombinierte Zustandsdichte und QPI-Messung weisen weiterhin Strukturen bei identischen Streuvektoren auf. e-h) Nahaufnahmen der charakteristischen dreieckigen Strukturen aus b) und d). Der grüne Pfeil in a) markiert Streuprozesse zwischen sich direkt gegenüberliegenden Fermi-Arcs, die zu der durch einen grünen Kreis hervorgehobenen Struktur in der kombinierten Zustandsdichte führen [280].

zeigen Nahaufnahmen der für die jeweiligen Oberflächen mit Rot markierten dreieckigen Strukturen. Es lässt sich feststellen, dass diese nicht nur in ihrer Position im q -Raum übereinstimmen, sondern sich auch die durch die Theorie vorhergesagte Form der Strukturen im Experiment mit erstaunlicher Genauigkeit widerspiegelt. Das abweichende Erscheinungsbild der charakteristischen Dreieckstruktur beider Oberflächen ist dabei ein direktes Resultat der sich unterscheidenden Form und Intensitätsverteilung der Fermi-Arcs. Für Typ-B-Oberflächen finden die Streuprozesse hauptsächlich zwischen den Scheitelpunkten der Fermi-Arcs statt, da es hier zu einer lokalen Erhöhung der Zustandsdichte kommt. Dies führt zu den beobachteten punktförmigen Strukturen in den Streumustern. Fermi-Arcs der Typ-A-Oberfläche hingegen weisen am Fermi-Niveau eine geringere laterale Ausdehnung auf und zeigen gleichzeitig eine annähernde Gleichverteilung des spektralen Gewichts über die gesamte Struktur. Dies führt dazu, dass in diesem Fall eine Vielzahl an Vektoren existiert, die einzelne Punkte der Konturen benachbarter Fermi-Arcs miteinander verbinden, wodurch die komplexeren bogenförmigen Strukturen in den Streumustern gebildet werden. Da eine Betrachtung der Oberflächenzustände ausreicht, um die experimentellen Beobachtungen mit hoher Präzision zu beschreiben, ist davon auszugehen, dass die gemessenen QPI-Muster tatsächlich auf Streuprozesse zwischen Fermi-Arcs an der Oberfläche von tr-PtBi₂ zurückzuführen sind.

Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass sich zwar für alle in den gemessenen QPI-Mustern auftretenden Strukturen Gegenstücke in den berechneten kombinierten Zustandsdichten finden lassen, jedoch Details der kombinierten Zustandsdichte existieren, die nicht durch die Messungen reproduziert werden konnten. So finden sich in Abbildung 65c) mehrere Reflexe in direkter Umgebung des Γ -Punkts, welche nicht in den gemessenen Streumustern erkennbar sind. Da diese Strukturen jedoch nicht in der vereinfachten kombinierten Zustandsdichte in Abbildung 66 auszumachen sind, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um die Signaturen von an der Oberfläche verbleibenden Bändern des Festkörpers handelt, welche aufgrund ihrer großen Wellenlänge nicht durch QPI-Messungen detektiert werden konnten und für die hier durchgeführte Untersuchung der Oberflächenzustände nicht von Bedeutung sind. Interessanter sind jedoch die in Abbildungen 65c) und 66b) durch grüne Kreise markierten Bereiche hoher Intensität, die sowohl für die vollständige als auch für die vereinfachte kombinierte Zustandsdichte auftreten, aber nicht in den QPI-Messungen identifiziert werden können. Die Position dieser Strukturen lässt darauf schließen, dass es sich herbei um die Signaturen der Streuprozesse handeln muss, die direkt gegenüberliegende Fermi-Arcs miteinander verbinden. Entsprechende Streuvektoren wurden in den Konturen konstanter Energie in Panels 65e) und 66a) als grüne Pfeile eingezeichnet. Vorangegangene STM-Untersuchungen von topologischen Weyl-Halbmetallen konnten eben-

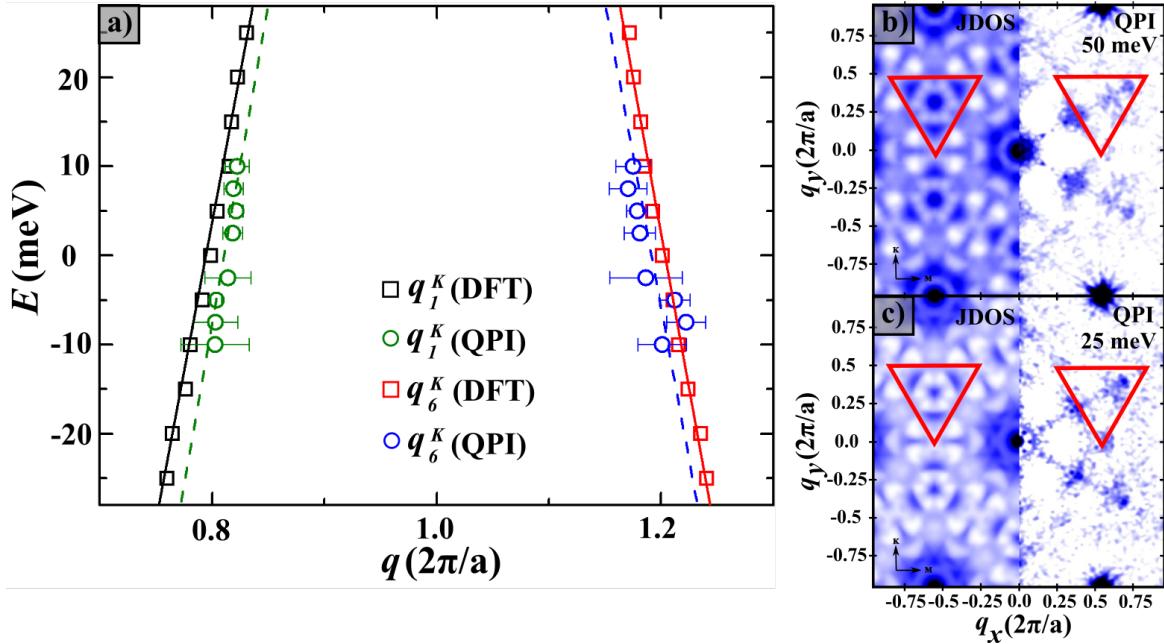


Abbildung 67: a) Dispersion der den Streuvektoren \vec{q}_1^K und \vec{q}_6^K zuzuordnenden Interferenzpeaks entnommen aus den in Abbildung 61 und 60 gezeigten gemessenen beziehungsweise dichtefunktionaltheoretisch berechneten Streumustern. b,c) Gegenüberstellung der kombinierten Zustandsdichte mit hochauflösten QPI-Messungen an Probe 2 bei Energien von $E = 50$ meV ($I = 1.5$ nA) und c) 25 meV ($I = 750$ pA) und einer Temperatur von 5 K. Von den QPI-Daten wurde zur Erhöhung des Kontrastes ein Gauss-förmiger Hintergrund subtrahiert. Rote Dreiecke markieren die Position der aus vorherigen Abbildungen bekannten charakteristischen dreieckigen Struktur in den Streumustern [280].

falls feststellen, dass Streuprozesse zwischen bestimmten Bereichen der Fermi-Fläche unterdrückt werden [288, 289]. *Inoue et al.* führte diese Phänomene in TaAs auf die Spintextur der Fermi-Arcs zurück, wobei Streuung zwischen Zuständen mit entgegengesetzten Spin aufgrund der Zeit-Umkehr-Symmetrie verboten ist [288]. Geht man von einer ähnlichen Spintextur der Fermi-Arcs in tr- $PtBi_2$ aus, resultieren sich gegenüberliegende Fermi-Arcs gleichermaßen in einer entgegengesetzten Orientierung der Spins, wodurch sich das Fehlen dieser Strukturen in den gezeigten QPI-Messungen erklären lässt. Diese Beobachtung ist demzufolge vollkommen konsistent mit dem von einem topologischen Weyl-Halbmetall zu erwartenden Verhalten.

Abschließend gilt es zu überprüfen, ob die bereits festgestellte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment am Fermi-Niveau auch bei Energien jenseits dessen vorhanden ist. Abbildungen 59 und 60 hatten gezeigt, dass insbesondere die Konturen konstanter Energie der Typ-A-Oberfläche eine starke Energieabhängigkeit aufwiesen, wohingegen für die Typ-B-Oberfläche nur geringfügige Änderungen festgestellt werden konnten. Leider liegen zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit nur energieabhängige Datensätze der Typ-B-Oberfläche vor. Die hohe Impuls- und Energieauflösung

der Messungen sollte es jedoch erlauben, selbst die kleinen Änderungen der Typ-B-Oberfläche zu detektieren. Hierzu wurden die Positionen der den Streuvektoren $\vec{q}_1^B(E)$ und $\vec{q}_6^B(E)$ zuzuordnenden Reflexe aus den in Abbildung 61 gezeigten QPI-Mustern extrahiert. Die Bestimmung der genaue Position dieser im Vergleich zu anderen Streu-Prozessen über einen größeren Energiebereich hin detektierbaren Strukturen erfolgte wiederum durch Anpassung einer Gaußfunktion. Auf dieselbe Weise wurden die durch die Theorie vorhergesagten Positionen der korrespondierenden Bereiche hoher Intensität in der kombinierten Zustandsdichte aus Abbildung 60 entnommen. Abbildung 67a) zeigt die daraus resultierende Dispersion beider Streuvektoren.

Es lässt sich erneut eine exzellente Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment feststellen. Für beide untersuchten Streuvektoren kann der durch die Theorie vorhergesagte lineare Verlauf beobachtet werden. Lediglich eine geringfügige Verschiebung der an die Datenpunkte angepassten linearen Funktion, welche sich einfach durch eine kleine Abweichung in der Position des Fermi-Niveaus zwischen Theorie und Messung erklären lässt, liegt vor. Darüber hinaus sind in Abbildungen 67b) und c) hochauflöste Messungen dargestellt, die für Probe 2 bei Energien von 25 meV und 50 meV mithilfe des Dip-Stick-STM aufgenommen wurden. Im Gegensatz zu dem in Abbildung 61 gezeigten Datensatz an Probe 1 konnten in diesen Messungen definierte Strukturen bei deutlich höheren Energien detektiert werden. Auch wenn die offensichtliche Ähnlichkeit zwischen Theorie und Experiment, die bei Messungen nahe des Fermi-Niveaus gegeben war, bei diesen Energien nicht mehr vorliegt, zeigen beide Abbildungen dennoch Strukturen innerhalb der rot markierten Dreiecke, die dem Streuvektor \vec{q}_1^B zugeschrieben werden können. Auch bei diesen Energien stimmen die durch Theorie (links) und Messung (rechts) bestimmten Positionen dieser Reflexe überein.

Die in den beiden gezeigten energieabhängigen Datensätzen (siehe Abbildung 61 und 78) gemachte Beobachtung, dass die Signaturen der Streuung zwischen den topologischen Oberflächenzuständen vor allem nahe des Fermi-Niveaus detektiert werden können, erscheint in Anbetracht der energetischen Position der Weyl-Punkte in der Bandstruktur von 50 meV auf den ersten Blick als nicht eingängig. Die in Abbildungen 59 und 60 gezeigten theoretischen Konturen konstanter Energie hatten jedoch verdeutlicht, dass bei Energien jenseits des Fermi-Niveaus eine Hybridisierung der Oberflächenzustände mit an die Oberfläche projizierten Bändern des Festkörpers erfolgt, was zu weniger definierten Konturen konstanter Energie und folglich diffuseren kombinierten Zustandsdichten führt, welche sich in den durchgeführten QPI-Messungen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mehr auflösen ließen.

Es bleibt festzuhalten, dass QPI-Messungen an tr- $PtBi_2$ äußerst detailreiche Streu-Muster in einem kleinen Energiebereich um das Fermi-Niveau aufzeigen. Aus diesen

Interferenzmustern wurden mehrere klar definierte Streuvektoren extrahiert. Aufgrund der fehlenden Nesting-Bedingungen der Bandstruktur und der Abwesenheit einer Zustandslücke in der spektroskopischen Untersuchung der verwendeten Proben konnten Ordnungsphänomene wie Ladungsdichtewellen oder Supraleitung als Ursache dieser Strukturen weitestgehend ausgeschlossen werden. Im Gegensatz dazu fand sich eine überzeugende Übereinstimmung zwischen den hier gemessenen Streumustern und den auf Dichtefunktionaltheorie beruhenden Streumustern von Oberflächenzuständen, die die Form von Fermi-Arcs eines topologischen Weyl-Halbmetalls annehmen. Dieser Ansatz war in der Lage, alle Vektoren des Streumusters am Fermi-Niveau sowie in einem Energiebereich zwischen 50 meV und -10 meV exakt zu reproduzieren. Durch den Vergleich der Streuvektoren mit den berechneten Konturen konstanter Energie konnten diese Vektoren Streuprozessen zwischen benachbarten Fermi-Arcs innerhalb und außerhalb der ersten Brillouin-Zone zugeordnet werden. Gleichzeitig sagten die Berechnungen stark unterschiedliche Oberflächenzustände für die verschiedenen Termi- nierungen von tr- $PtBi_2$ vorher, welche sich in Position und Form der in QPI-Messungen gefundenen Strukturen widerspiegeln. Aus diesen Erkenntnissen ist zu schlussfolgern, dass die vorgestellten experimentellen Beobachtungen die Existenz von Fermi-Arcs in Randzuständen von tr- $PtBi_2$ bestätigen und dieses Material folglich als topologisches Weyl-Halbmetall zu kategorisieren ist.

5.3 Supraleitung in tr- $PtBi_2$

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt wurde, konnte mittels erster Transportmessungen ein supraleitender Übergang für tr- $PtBi_2$ -Proben bei einer kritischen Temperatur von $T_C \approx 600$ mK und einem oberen kritischen Feld $B_c \approx 50$ mT festgestellt werden [15, 16]. Dabei entstammen die hier und von *Veyrat et al.* verwendeten Proben derselben Charge der Kristallherstellung. Mithilfe der geringen Messtemperatur und der damit einhergehenden potentiell hohen Energieauflösung des 30mK-STM sollte es möglich sein, diesen supraleitenden Zustands mittels STS zu untersuchen. Dazu wurden Tunnelspektren an mehreren Proben aufgenommen (Probe 1, 4 und 6). Die Ergebnisse sind in Abbildung 68a) dargestellt. Man erkennt, dass für Probe 1 keine Zustandslücke aufzulösen ist. Es ist lediglich ein V-förmiger Verlauf der Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus ersichtlich. Für die Proben 4 und 6 hingegen zeigt die differentielle Leitfähigkeit eine deutliche Lücke im Verlauf der elektronischen Zustandsdichte. Die Energilücken besitzen jeweils zwei um das Fermi- Niveau symmetrische Kohärenzpeaks, anhand derer Position eine Breite der Lücke von ca. $\Delta_{4,6} \approx 4$ meV abgelesen werden kann. Zusätzlich lässt sich für die Messung an Probe 6 bei einer Tunnelspannung von $U_T = 0$ mV ein weiterer Peak im Inneren der Lücke erkennen. Um Rückschlüsse auf den tatsächlichen Punkt des Phasenübergangs

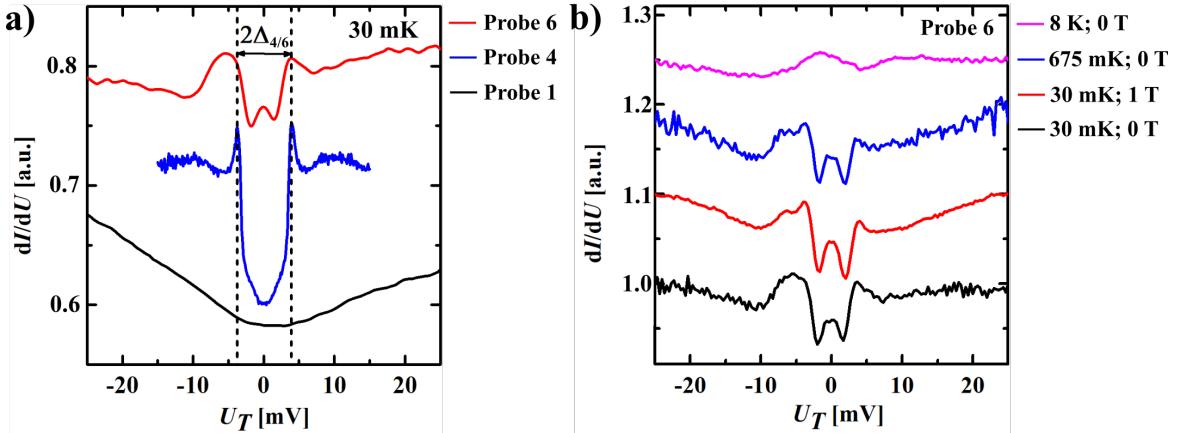


Abbildung 68: a) Tunnelspektren für Proben 1, 4 und 6 aufgenommen bei $T = 30$ mK. b) Tunnelspektren für Probe 6 aufgenommen bei $T = 30$ mK, $T = 675$ mK und $T = 8$ K sowie unter Einfluss eines externen Magnetfelds mit $B = 1$ T. Die Spektren werden als Mittelwert aus 100 Spektren in einem 10x10-Raster über einer Fläche von $10 \times 10 \text{ nm}^2$ gebildet.

in Probe 3 zu ermöglichen, wurden Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Abbildung 68b) zeigt Spektren bei 30 mK, 675 mK und 8 K. Das blau dargestellte Spektrum, aufgenommen bei einer Temperatur von 675 mK, zeigt keine Veränderung der Energielücke an. Bei einer Temperatur von 8 K kann die Energielücke jedoch nicht mehr detektiert werden. Darüber hinaus zeigt das in Rot eingezeichnete Spektrum aus 68b) eine Messung unter Einfluss eines externen Magnetfeldes von $B = 1$ T. Auch hier lässt sich keine Änderung der Energielücke feststellen. Es ist demzufolge davon auszugehen, dass der Phasenübergang in Probe 6 bei einer Temperatur von ca. 8 K stattfindet und ein kritisches Feld von mehr als 1 T besitzt.

Aufgrund der erhöhten Übergangstemperatur des durch das 30mK-STM detektierten Zustands bietet es sich an, diesen unter Verwendung des DipStick-STM weiter zu untersuchen, um vor allem von den längeren Standzeiten und von der Möglichkeit, feldabhängige Messungen im größeren Umfang durchzuführen, Gebrauch zu machen. Abbildung 69a) zeigt Punktspektren, aufgenommen für die Proben 2, 3 und 5 bei einer Temperatur von 6 K und ohne Einfluss eines externen Magnetfeldes. Probe 2 und 5 zeigen, wie bereits Probe 1, keine Anzeichen einer Energielücke. Probe 5 weist denselben V-förmigen Verlauf wie Probe 1 auf, wohingegen Probe 2 einen Sattelpunkt am Fermi-Niveau besitzt. Im Gegensatz dazu ist für Probe 3 eine sehr stark ausgeprägte Energielücke zu beobachten. Es sind deutliche Kohärenzpeaks erkennbar, die mit ihrer Position eine Breite der Energielücke von $\Delta_3 \approx 12.5$ meV markieren. Damit erscheint die Energielücke in Probe 3 um das vierfache größer als die in den Proben 4 und 6. Es ist folglich davon auszugehen, dass der hier beobachtete Zustand eine weiter erhöhte Übergangstemperatur besitzt. Leider war es nicht möglich, temperaturabhängige Messungen an Probe 3 durchzuführen, was eine genaue Bestimmung der

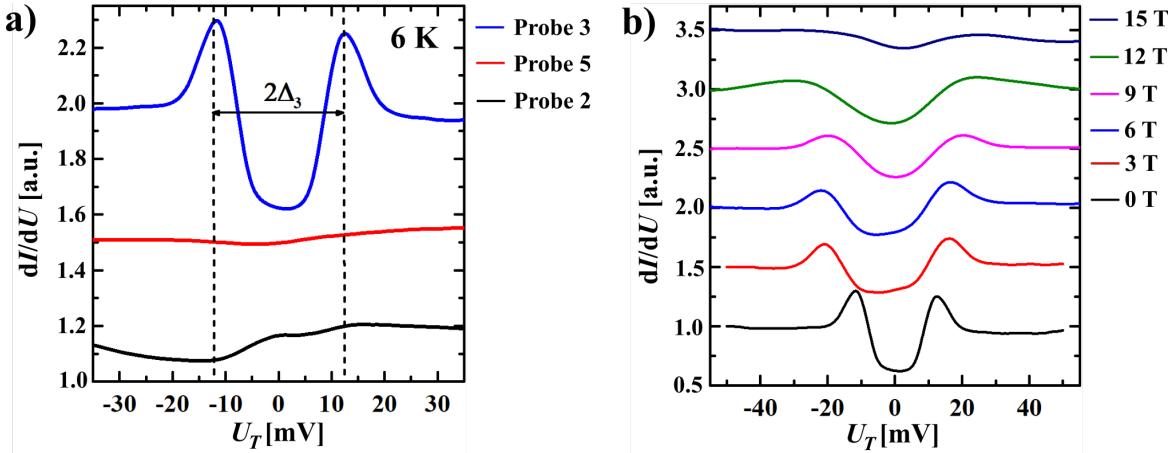


Abbildung 69: a) Tunnelspektren für die Proben 2, 3 und 5, aufgenommen bei $T = 6$ K. b) Tunnelspektren für Probe 3, aufgenommen unter Einfluss verschiedener externer Magnetfelder zwischen 0 und 15 T. Die Spektren werden als ein Mittelwert aus 100 Spektren in einen 10×10 Raster über einer Fläche von $10 \times 10 \text{ nm}^2$ gebildet.

kritischen Temperatur verhindert. Es gelang jedoch, die Feldabhängigkeit der Energielücke zu untersuchen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 69b) dargestellt. Man erkennt ein eindeutiges Schließen der Energielücke mit ansteigendem Magnetfeld. Erstaunlicherweise sind selbst bei einem Feld von 15 T noch Anzeichen der Lücke sichtbar. Bei diesen Feldstärken beobachtet man jedoch keine Anzeichen von Kohärenzpeaks mehr. Zusätzlich ist die Reduzierung der Zustandsdichte am Fermi-Niveau verschwindend gering. Es ist deswegen davon auszugehen, dass das kritische Feld für Probe 3 $B_{c2}^{(3)} \approx 15$ K beträgt.

5.3.1 Oberflächensupraleitung

Die gesammelten Ergebnisse werfen die Frage auf, ob es sich bei der beobachteten Energielücke tatsächlich um die Signatur eines bereits bei hohen Temperaturen einsetzenden supraleitenden Zustands handelt. Geht man zunächst von einer BCS-artigen supraleitenden Phase aus, so lässt sich die Breite der Energielücke über die Beziehung

$$\frac{\Delta(T = 0)}{k_B T_c} = 1.764 \quad (48)$$

anhand der kritischen Temperatur abschätzen [54]. Für eine durch Transportmessungen bestimmte kritische Temperatur von $T_c \approx 600$ mK ist somit eine Energielücke von $\Delta \approx 91 \text{ } \mu\text{eV}$ zu erwarten [15]. Die hier für Proben 4 und 6 beobachtete Lücke liegt jedoch mit einer Breite von $\Delta_5 \approx 4 \text{ meV}$ bereits eine Größenordnung über dieser Vorhersage. Gleichung (48) lässt vielmehr auf eine kritische Temperatur von $T_c^{(5)} \approx 26$ K schließen. Für die in Probe 3 detektierte Energielücke von $\Delta_{(3)} \approx 12.5 \text{ meV}$ ist auf diese Weise sogar eine Übergangstemperatur von $T_c^{(3)} \approx 82$ K abzuschätzen.

zen. Damit liegen die gefundenen Energielücken sowie die gemessenen beziehungsweise abgeschätzten kritischen Felder und Temperaturen aller Proben weit jenseits der durch Transportmessungen beobachteten supraleitenden Phase und weisen vielmehr, insbesondere im Falle von Probe 3, auf eine Hochtemperatursupraleitung hin, deren Übergangstemperaturen mit denen der Kuprate konkurrieren kann. Dennoch stellen die enormen Abweichungen in Bezug auf die beobachteten kritischen Temperaturen und Felder in STS- und Transportmessungen sowie die generelle Abwesenheit von Anzeichen eines vergleichbaren supraleitenden Zustands in vorangegangenen Messungen [15, 261, 265, 266] Supraleitung als Ursache der hier gefundenen Energielücken zunächst in Frage.

Es ist denkbar, dass die Bildung der beobachteten Energielücken auf andere Ordnungsphänomene zurückzuführen ist. So ist beispielsweise bekannt, dass Systeme mit Ladungsdichtewellen ebenfalls Energienähte aufweisen [104, 299]. Im Falle von Ladungsdichtewellen kommt es unterhalb einer kritischen Temperatur T_c^{CDW} zu einer periodischen Modulation der Ladungsdichte, oftmals begleitet durch eine Rekonstruktion des atomaren Gitters. Grund für diesen Phasenübergang ist ein aus einer Peierls-Instabilität resultierender Energiegewinn [291, 292]. Peierls konnte zeigen, dass solch eine Instabilität, ausgelöst durch ein Nesting der Fermi-Flächen oder Elektron-Phonon-Wechselwirkungen, die Öffnung einer Energienähte zur Folge hat [293]. Dieses Phänomen wird beispielsweise in $NbSe_2$ [299, 300] beobachtet. In entsprechenden Systemen lässt sich die periodische Modulation der Ladungsdichte sowie die Rekonstruktion des atomaren Gitters mittels STM sichtbar machen. Es fanden sich jedoch keinerlei Hinweise auf das Auftreten einer Ladungsdichtewelle in den Topografien oder dI/dU -Karten der hier untersuchten Proben.

In Analogie zur Ladungsdichtewelle kann es auch zu periodischen Modulationen der Spin-Verteilung des Systems kommen. In diesem Fall spricht man von einer Spin-Dichtewelle [46, 301]. Da es sich bei tr-PtBi₂ aber um ein nichtmagnetisches Material handelt [16, 302], ist das Auftreten von Spin-Dichtewelle nicht zu erwarten. Eine weitere Alternative ist den Phasendiagrammen der Kuprat-Supraleiter, welche oberhalb des supraleitenden Übergangs ein Pseudogap aufweisen, zu entnehmen. Solch eine Energienähte wird entweder einer der Supraleitung zuträglichen attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung oberhalb von T_c zugeschrieben oder durch einen mit der Supraleitung konkurrierenden Ordnungsparameter erklärt [303]. Es erscheint jedoch unwahrscheinlich, dass es sich bei der hier beobachteten Struktur um ein Pseudogap handelt, da zum einen für Pseudogaps nicht zu erwarten deutliche Kohärenzpeaks vorliegen und zum anderen Pseudogaps in der Regel eine ähnliche Energiebreite wie die supraleitende Energienähte, in die sie unterhalb von T_c übergehen, besitzen [303, 304]. Dies steht wiederum im Konflikt mit der durch Transport bestimmten sehr geringen

Energieskala des supraleitenden Zustands.

Dahingegen lassen sich einige Aspekte der aufgezeichneten Energielücken identifizieren, die auf Supraleitung als deren Ursache hindeuten. So besitzt die Form der Energielücke mit den deutlich ausgeprägten Kohärenzpeaks und dem steilen Abfall der Zustandsdichte um das Fermi-Niveau, der für die Proben 3, 4 und 6 beobachtet wurde, eine große Ähnlichkeit mit der Energielücke eines Supraleiters, wie sie von anderen Systemen bekannt ist (vergleiche Abbildungen 17, 27 und 34). Darüber hinaus ist das hier beobachtete Auftreten von Kohärenzpeaks, die sowohl in Position als auch in spektralem Gewicht symmetrisch zum Fermi-Niveau sind, charakteristisch für das Anregungsspektrum der Quasiteilchen eines Supraleiters [54]. Zusätzlich zeigt die sich unter Einfluss eines ansteigenden Magnetfeldes stetig schließende Energielücke (siehe Abbildung 69b)) das von einem Supraleiter zu erwartende Feldverhalten [64, 305].

Weitere Unterstützung für Supraleitung als Ursache der hier beobachteten Energielücke wird durch die bereits einleitend erwähnten Ergebnisse durch *Kuibarov et al.* geliefert [282]. ARPES-Messungen zeigten, dass bei Temperaturen unterhalb von ca. 14 K für Typ-A-Oberflächen und ca. 8 K für Typ-B-Oberflächen in einem stark lokализierten Bereich der Brillouin-Zone, welcher anhand von dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen den zuvor identifizierten Fermi-Arcs zugeschrieben werden kann, eine deutlich ausgeprägte Energielücke detektiert wird [282]. In Abbildung 70 sind einige dieser Ergebnisse zusammengefasst. In a) ist zu erkennen, dass die den Fermi-Arcs zuzuordnenden Strukturen beider Oberflächenterminierungen bei tiefen Temperaturen stark abflachen und einen sehr scharfen Peak nahe des Fermi-Niveaus ausbilden, der eine zu den in Proben 4 und 6 dieser Arbeit vergleichbare Energielücke markiert (siehe Abbildung 70c)). *Kuibarov et al.* argumentieren, dass diese Energielücke die Charakteristiken eines supraleitenden Phasenübergangs aufweist. Beispielsweise kann, wie in Panel 70b) gezeigt wird, eine deutliche Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, welche wiederum vollkommen konsistent mit dem zu erwartenden Verhalten eines Supraleiters ist. In Anbetracht der guten Übereinstimmung der Energieskalen, die durch *Kuibarov et al.* und hier in den Proben 4 und 6 mittels zweier verschiedener, aber in beiden Fällen oberflächensensitiver Methoden detektiert wurde, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem beobachteten Phänomen tatsächlich um einen supraleitenden Zustand handelt.

Viel erstaunlicher ist jedoch die Tatsache, dass den ARPES-Ergebnissen zufolge der supraleitende Übergang ausschließlich an der Oberfläche von tr- $PtBi_2$ stattfindet und darüber hinaus alleinig die topologischen Oberflächenzustände, die Fermi-Arcs, involviert. Abbildung 70c) macht deutlich, wie der supraleitende Übergang lediglich an Bändern auftritt, die dem Oberflächenzustand zuzuschreiben sind (blau), wohingegen Bänder, die der Bandstruktur des Festkörpers entsprechen (rot), keine Anzeichen

einer Energielücke aufweist. Dies stellt einen nicht zuvor gefundenen supraleitenden Zustand dar, der neben augenscheinlich hohen Übergangstemperaturen aufgrund seines Ursprungs eine intrinsische topologische Natur besitzen muss [282]. Alle mittels Rastertunnelmikroskopie gesammelten Ergebnisse sind mit diesem Bild der Oberflächensupraleitung vereinbar. Zum einen konnte im vorangegangenen Unterkapitel das Auftreten von topologischen Fermi-Arcs durch QPI-Messungen nachgewiesen werden. Zum anderen besteht eine gute Übereinstimmung in Bezug auf die bestimmten Übergangstemperaturen und die damit verbundene Breite der Energielücken.

Hinzu kommt, dass sich aus der Oberflächensupraleitung Erklärungen für bestimmte Details der aufgezeichneten Spektren ergeben. So zeigen die in Abbildungen 68 und 69 dargestellten Spektren an Probe 3, 4 und 6, dass die differentielle Leitfähigkeit am Fermi-Niveau nicht auf 0 absinkt, wie man es von einem herkömmlichen Supraleiter bei den hier vorliegenden tiefen Temperaturen erwarten würde. Bedenkt man jedoch, dass Tunnelprozesse in alle Teile der Brillouin-Zone stattfinden, diese aber nur an den Fermi-Arcs eine Energielücke aufweisen, so lässt sich verstehen, dass die Leitfähigkeit am Fermi-Niveau das Resultat von Tunnelprozessen in normalleitende Zustände des Festkörpers ist. Zusätzlich ergibt sich hieraus eine simple Erklärung für die gefundenen Diskrepanzen zwischen Transport- und STM-Messungen, wenn man davon ausgeht, dass Transportexperimente einen zu dem an der Oberfläche verschiedenen supraleitenden Zustand im Festkörper von $tr\text{-}PtBi_2$ detektierten. Allerdings fanden *Veyrat et al.* ebenfalls Hinweise darauf, dass es sich bei Supraleitung in $tr\text{-}PtBi_2$ um einen zweidimensionalen Zustand handeln könnte. So konnten sie feststellen, dass der supraleitende Übergang in exfolierten Dünnschichtstrukturen die Charakteristiken eines BKT-Übergangs aufwiesen, ein Phänomen, das bisher nur in zweidimensionalen Supraleitern gefunden wurde [15, 269–271]. Ob dies eine Eigenschaft des hier identifizierten Oberflächenzustands darstellt oder aber auf einen möglichen supraleitenden Zustand im Festkörper zurückzuführen ist, gilt es noch zu klären.

Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass zwar keins der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse in Widerspruch mit der Annahme der Oberflächensupraleitung steht, diese aber anhand der STM-Datenlage nicht direkt nachgewiesen kann. Die dafür nötigen QPI-Messungen an supraleitenden Proben liegen zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit noch nicht vor. Es sollte aber festgehalten werden, dass die STM-Messungen an Probe 3 vermuten lassen, dass der durch *Kuibarov et al.* beobachtete Zustand selbst bei Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff zu erwarten sein könnte. Aufgrund der Möglichkeit von zweidimensionaler topologischer Hochtemperatursupraleitung ist ohne Frage ein großes Interesse für sowohl wissenschaftliche als auch technologische Zwecke gegeben, die eine weiterführende Untersuchung dieses Materials mittels STM und anderer Methoden zwingend notwendig macht.

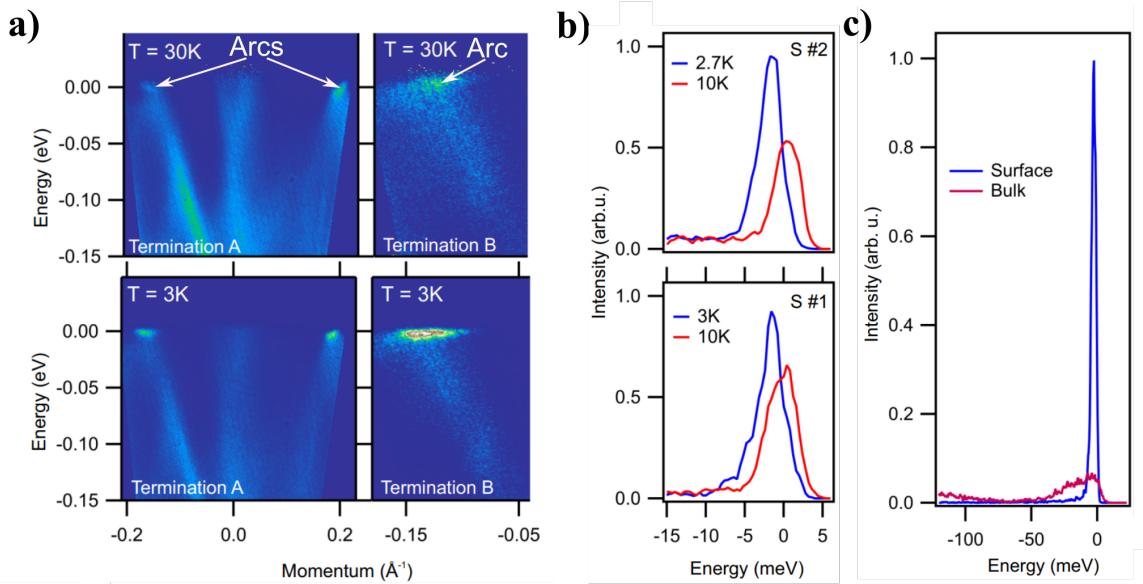


Abbildung 70: a) Dispersion der Fermi-Arcs in Abhängigkeit der Temperatur und Terminierung der Oberfläche von tr-PtBi₂ gemessen mittels ARPES. b) Profile über die den Fermi-Arcs zugehörigen in a) markierten Strukturen bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur für zwei verschiedene Proben. c) Profile aufgenommen über Bereiche der Fermi-Fläche, die den Oberflächenzuständen (blau) beziehungsweise der elektronischen Struktur des Festkörpers (rot) zugeschrieben werden können. Abbildungen entnommen aus [282].

5.3.2 Inhomogener Ordnungsparameter

Es bleibt jedoch die Frage nach der Ursache für das stark unterschiedliche Verhalten der einzelnen Proben. Ebenso ist unklar, warum Transportmessungen keine Anzeichen der gefundenen Oberflächensupraleitung detektieren. Es liegt nahe, hier eine Abhängigkeit des supraleitenden Zustands von probenspezifischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Stöchiometrie, zu vermuten. So haben bereits erste Messungen an Rh-dotiertem tr-PtBi₂ gezeigt, dass sich die Übergangstemperatur durch Änderung der Stöchiometrie erhöhen lässt [266]. Die Analyse der Defekte des vorangegangenen Unterkapitels hatte allerdings ergeben, dass die Gesamtdefektkonzentration aller Proben verhältnismäßig gering ist und nur kleine Unterschiede der absoluten Defektanzahl in den einzelnen Proben existieren. Dabei konnte vor allem für Probe 2 und 3 eine bei nahe identische Defektkonzentration festgestellt werden. Dennoch zeigen diese Proben ein vollkommen gegensätzliches Verhalten in Bezug auf die supraleitende Energielücke. Eine Veränderung der Stöchiometrie aufgrund von Abweichungen in der Konzentration intrinsischer Defekte scheint demzufolge nicht für die Unterschiede zwischen den Proben verantwortlich zu sein. Darüber hinaus stellten Wang *et al.* [263] fest, dass Supraleitung mit erhöhter Sprungtemperatur in Hochdruckphasen zu finden ist. Eine Änderung der Gitterabstände, beispielsweise durch Spannungen im Material, könnte

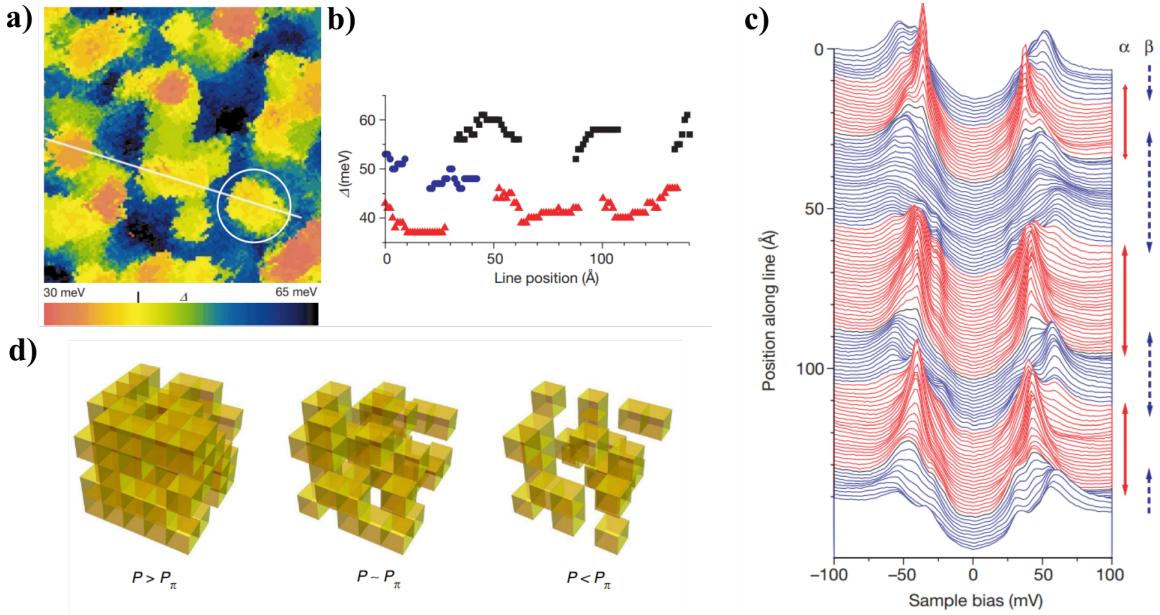


Abbildung 71: a) zeigt die Breite der Energiefülle Δ als Funktion des Ortes auf der Oberfläche von unterdotiertem $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$. Δ wird anhand von Tunnelspektren einer Spektroskopiekarte bestimmt. b) Werte von Δ entlang der in a) eingezeichneten weißen Linie. c) Tunnelspektren entlang derselben Linien aus a). Man erkennt die sich mit dem Ort unterscheidenden Energiefüllen. Dabei unterscheiden die Autoren zwischen einer kleinen (rot, α) und einer großen Energiefülle (blau, β). Abbildungen entnommen aus [306]. d) Darstellung eines perkutativen supraleitenden Übergangs eines Supraleiters mit inhomogenem Ordnungsparameter. Mit sinkender Temperatur steigt die Dichte P der supraleitenden Bereiche (gelb), bis sich unterhalb einer kritischen Dichte P_π supraleitende Kanäle durch den gesamten Kristall bilden. Abbildung entnommen aus [307].

folglich zu den gemachten Beobachtungen führen. Entsprechende Spannungen können unter anderem durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Proben und den verwendeten Probenhaltern aus Bronze sowie dem zur Befestigung aufgebrachten Klebstoff entstehen. Da alle hier untersuchten Proben jedoch auf die gleiche Weise und auf identischen Probenhaltern präpariert wurden, sind große Unterschiede in der daraus resultierenden Spannung nicht zu erwarten. Zusätzlich stammen alle Proben aus derselben Charge der Kristallherstellung, was daraus entstehende globale Unterschiede in intrinsischen Spannungen ebenso unwahrscheinlich macht.

Lassen sich die verschiedenen Zustände der einzelnen Proben nicht auf globale Eigenschaften der Kristalle zurückführen, besteht die Möglichkeit, dass es sich hierbei um lokale Effekte handelt. Ein inhomogener supraleitender Ordnungsparameter, der abhängig vom Ort der Messung zu sich unterscheidenden Zuständen führt, könnte die hier gemachten Beobachtungen erklären. Inhomogenitäten des Ordnungsparameters sind zuvor in Hochtemperatursupraleitern wie $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ [306, 308], $Ca_{1-x}Pr_xFe_2As_2$ [309] oder Na-dotiertem WO_3 [310] gefunden worden. In diesen Fällen

führt die Inhomogenität zu domänenartigen Bereichen, welche, wie anhand von Abbildung 71a-c) zu erkennen ist, unterschiedlich breite supraleitende Energielücken aufweisen. Eine sich ändernde Energielücke führt gleichzeitig zu Abweichungen der kritischen Temperatur sowie des kritischen Feldes zwischen den jeweiligen Domänen. Die Größe dieser Domänen ist dabei von Material zu Material verschieden. In $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ besitzen diese Bereiche maximale Ausdehnungen von einigen nm, wohingegen für WO_3 Domänengrößen im Bereich von 150 nm nachgewiesen wurden. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die Breite der Energielücke von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ zwischen Domänen um bis zu 30 meV, was 50 % des Maximalwerts entspricht, variiert [306] und dass im Fall von WO_3 supraleitende an isolierende Bereiche grenzen [310]. Zurückgeführt wird diese Inhomogenität auf eine allgemeine Unordnung des Systems, beispielsweise ausgelöst durch eine Ungleichverteilung der durch Dotierung hinzugefügten Atome, was lokale Veränderungen der Ladungsträgerdichte zur Folge hat [311].

Das Auftreten von supraleitenden Domänen hat gleichermaßen Auswirkungen auf die Leitfähigkeit des System. Unterhalb des supraleitenden Übergangs ist der verlustfreie Ladungstransport nur entlang spezifischer Pfade angrenzender supraleitender Bereiche möglich. Dabei können sich einzelne Domänen entweder zu langen supraleitenden Bereichen zusammenschließen oder aber es erfolgt ein Josephson-Tunnelprozess [312] zwischen Domänen, die einen ausreichend geringen Abstand zueinander aufweisen [313]. Dies führt zu einem perkolativen bzw. filamentartigen supraleitenden Übergang [314–316]. Somit kann Supraleitung durch den gesamten Kristall erst festgestellt werden, sobald ein ausreichend großer Anteil des Materials supraleitend wird. Abbildung 71d) veranschaulicht dieses Prinzip durch ein System aus kubischen gleichgroßen Domänen. Mit sinkender Temperatur steigt die Dichte P der Bereiche, die in den supraleitenden Zustand übergegangen sind, bis eine kritische Dichte P_π erreicht ist, an der sich die ersten Kanäle durch das Material gebildet haben.

Veyrat et al. fanden, dass der supraleitende Übergang in tr- $PtBi_2$ sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch von dem magnetischen Feld stufenartig erfolgt (siehe Abbildung 72a,b)). Dies wurde als Anzeichen für das Auftreten mehrerer supraleitender Zustände interpretiert [16]. Darüber hinaus zeigten die Spektren des differentiellen Widerstands, dargestellt in Abbildung 72c), eine Vielzahl von Peaks. Anzahl und Position der Peaks weisen dabei eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf (siehe Abbildung 72d)). Mithilfe der Simulation des Transports, unter Einbeziehung eines einfachen Perkolationsmodells, konnte gezeigt werden, dass diese Peaks das Resultat der Leitung durch verschiedene supraleitende Kanäle sind. Dabei steigt mit sinkender Temperatur die Anzahl der leitfähigen Kanäle, was die Ausbildung von zusätzlichen Peaks in dem differentiellen Widerstand bei tiefen Temperaturen zur Folge hat. Das bedeutet, dass verschiedene Regionen des Kristalls unterschiedliche Übergangstempe-

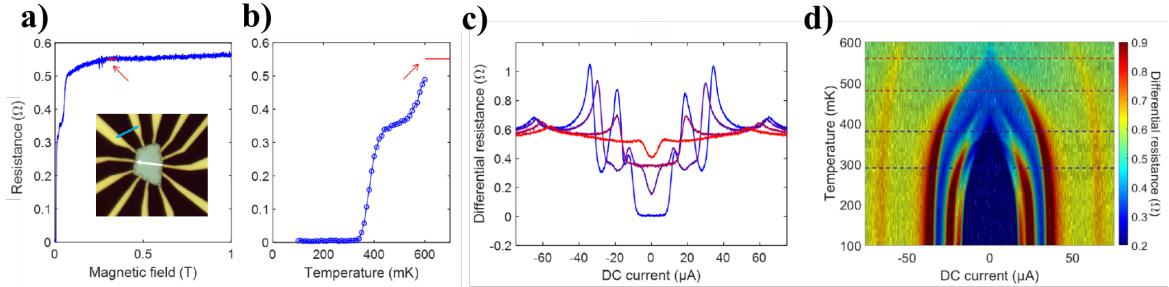


Abbildung 72: Widerstandsmessung eines tr-PtBi₂-Kristalls in Abhängigkeit von a) dem externen magnetischen Feld und b) der Temperatur. c) Messungen des differentiellen Widerstands bei verschiedenen, den gestrichelten Linien in d) entsprechenden Temperaturen ($T_1 = 290$ mK, $T_1 = 380$ mK, $T_1 = 480$ mK, $T_1 = 560$ mK). d) Karte des differentiellen Widerstands für den gesamten Temperaturbereich. Bei der durchgeführten Vier-Punkt-Messung wurde der Strom zwischen in a) mit weiß markierten Kontakten und die Spannung zwischen den blau markierten Kontakten aufgenommen. Abbildungen entnommen aus [16].

raturen aufweisen müssen, damit diese Abhängigkeit zustande kommt, da neue Pfade durch den allmählichen Übergang weiterer Domänen in den supraleitenden Zustand gebildet werden. Anhand dieses Ergebnisses ist zu schlussfolgern, dass in tr-PtBi₂ ein inhomogener Ordnungsparameter vorliegt. Zusätzlich zeigten Widerstandsmessungen einen deutlichen Anstieg kurz vor dem supraleitenden Übergang. Auch dieses Verhalten ist charakteristisch für Materialien, die einen inhomogenen Ordnungsparameter besitzen [317].

Das hier beobachtete Auftreten verhältnismäßig großer Energiefüllungen mit hohen kritischen Temperaturen und Feldern in den Proben 3, 4 und 6 sowie die Abwesenheit eines supraleitenden Zustands in den Proben 1, 2 und 5, lässt sich gut mit dem Bild eines inhomogenen Ordnungsparameters in tr-PtBi₂ vereinbaren. Obwohl die Transportmessungen zeigten, dass supraleitende Kanäle erst unterhalb von $T \approx 600$ mK gebildet werden, ist anzunehmen, dass in Probe 3, 4 und 6 Bereiche vorlagen, die bereits bei höheren Temperaturen in den supraleitenden Zustand übergehen. Die Annahme eines sich lokal verändernden Ordnungsparameters lässt sich experimentell durch die Aufzeichnung einer Spektroskopiekarte überprüfen. Auf diese Weise kann die Energiefüllung an jedem Ort des Bildausschnitts analysiert werden. Durch das Anpassen einer Dynes-Funktion [294, 318] an die Energiefüllung der Spektren lässt sich die Breite der Lücken Δ extrahieren und in einer Falschfarbendarstellung abbilden. Abbildung 73 zeigt das Resultat solch einer Messung durchgeführt an Probe 4. Die Karte in 73b), bei der ein hellerer Farbton einer breiteren Energiefüllung entspricht, macht deutlich, dass diese innerhalb des untersuchten Probenausschnitts von 50x50 nm² stark variiert. Spektren aufgezeichnet entlang des in b) markierten weißen Pfeils lassen die Änderung der Energiefüllung erkennen (siehe Panel 73a)). Im unteren Teil des Bildausschnitts liegt

eine Energielücke mit deutlich ausgeprägten Kohärenzpeaks und einer Breite von ca. 2.5 meV vor. Am oberen rechten Rand der Karte in 73b) haben sich die Kohärenzpeaks beinahe vollständig zurückgebildet und die Breite der Lücke beträgt nur noch ca. 0.5 meV. Aus allen aufgezeichneten Spektren lässt sich so ein Mittelwert für Δ von ca. 1.5 meV finden. Anhand dieses Wertes lässt sich über Gleichung (48) eine kritische Temperatur von $T_c \approx 10$ K abschätzen. Es fällt auf, dass dieser Wert nahe der durch lasergestützte-ARPES-Messungen bestimmten kritischen Temperatur des supraleitenden Oberflächenzustands liegt [282]. Da diese Messmethode ebenfalls über Ausschnitte der Probenoberfläche mittelt, die sogar deutlich größer sind als die hier von STM untersuchte Fläche (Durchmesser des Laserpunktes ca. 0.1 mm), ist diese Übereinstimmung ein weiteres Zeichen dafür, dass in beiden Versuchsreihen derselbe neuartige Zustand beobachtet wurde. Gleichzeitig macht dies deutlich, dass die Detektion von Bereichen, deren Übergangstemperatur deutlich höher liegt als die durch ARPES gemessenen kritischen Temperaturen, aufgrund der Integration über große Teile der Oberfläche, nicht in Widerspruch zueinander stehen. Da hier festgestellt werden konnte, dass der Ordnungsparameter des supraleitenden Oberflächenzustands starken Schwankungen unterliegt, ist es ebenfalls nachzuvollziehen, dass durch Transportmessungen detektierbare perkolative supraleitende Kanäle an der Oberfläche erst bei sehr tiefen Temperaturen entstehen oder aber dem Festkörper zuzuschreiben sind.

Solch ein inhomogener Ordnungsparameter wie er hier beobachtet wird, steht, wie bereits erwähnt, für gewöhnlich in Verbindung mit einer starken Unordnung des Materials [311], beispielsweise ausgelöst durch eine Ungleichverteilung von Fremdatomen und der damit einhergehenden Ladungsträgerdichte. Bei tr- $PtBi_2$ handelt es sich aber um ein stöchiometrisches Material, dem keine Fremdatome zugeführt wurden. Es liegt lediglich eine geringe Konzentration natürlicher Defekte vor. Es ist fraglich, ob diese Defekte ausreichen, um solch einen Effekt zu induzieren, insbesondere da sie nur in geringer Konzentration vorkommen und die Schwankungen zwischen den untersuchten Bereichen der einzelnen Proben klein sind. Dennoch ist anzumerken, dass ein Großteil der Defekte den Bi-Gitterplätzen zuzuordnen ist. Den Ergebnissen von *Yao et al.* zu folge führen signifikante Bi-Insuffizienzen zu einer Elektronendotierung des Materials, welche als mögliche Ursache der durch Magnetwiderstandsmessungen vorhergesagten Unordnung in tr- $PtBi_2$ diskutiert wurde [276, 302]. Allerdings ist zu beachten, dass die Konzentration der Bi-Defekte in den hier untersuchten Proben um mehrere Größenordnungen geringer ausfällt als die von *Yao et al.* gefundene Insuffizienz. Darüber hinaus konnten *Shipunov et al.* mittels Röntgenspektroskopie keine Insuffizienzen für die verwendeten Kristalle feststellen [266].

Es besteht ebenso die Möglichkeit, dass bereits erwähnte mechanische Spannungen zu einer lokalen Beeinflussung des Systems beitragen. So könnte der lagenartig auf-

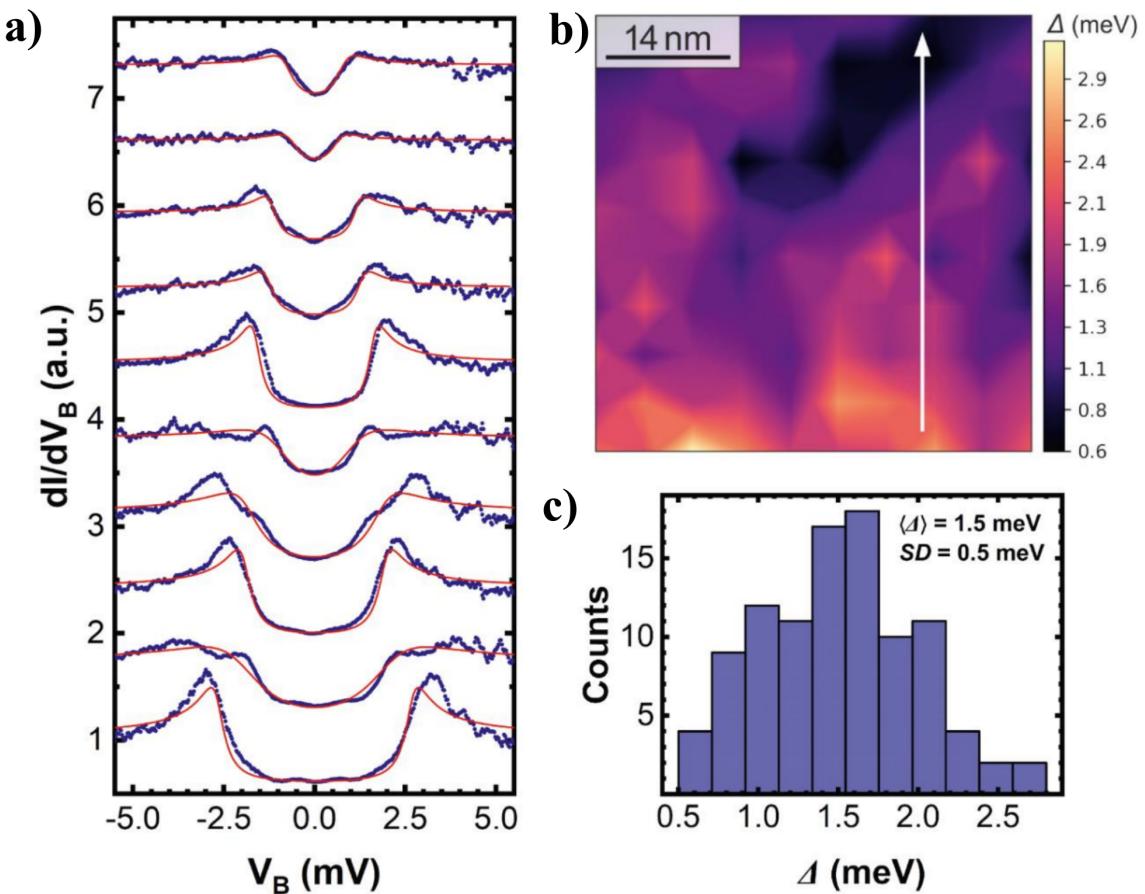


Abbildung 73: a) Punktspektren aufgenommen entlang des weißen Pfeils in b). Die roten Grafen stellen an die Spektren angepasste Dynes-Funktionen dar, anhand derer die Breite der jeweiligen Energielücken abgeschätzt werden kann. b) zeigt eine Falschfarbendarstellung der Breite der Energielücke an der Oberfläche von tr- $PtBi_2$. Dazu wurde eine Spektroskopiekarte mit 10×10 Spektren über einem Probenausschnitt von $50 \times 50 \text{ nm}^2$ aufgezeichnet und die Breite der Lücke anhand der in a) gezeigten Anpassung der Spektren extrahiert. c) zeigt die Verteilung von Δ in 0.2-meV-Intervallen. Aus dem Histogramm lässt sich ein Mittelwert $\langle \Delta \rangle \approx 1.5 \text{ meV}$ ablesen. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 30 mK und Stabilisierungsparametern des STM von $I = 1.5 \text{ nA}$ und $U = 15 \text{ mV}$ durchgeführt. Abbildungen entnommen aus [294].

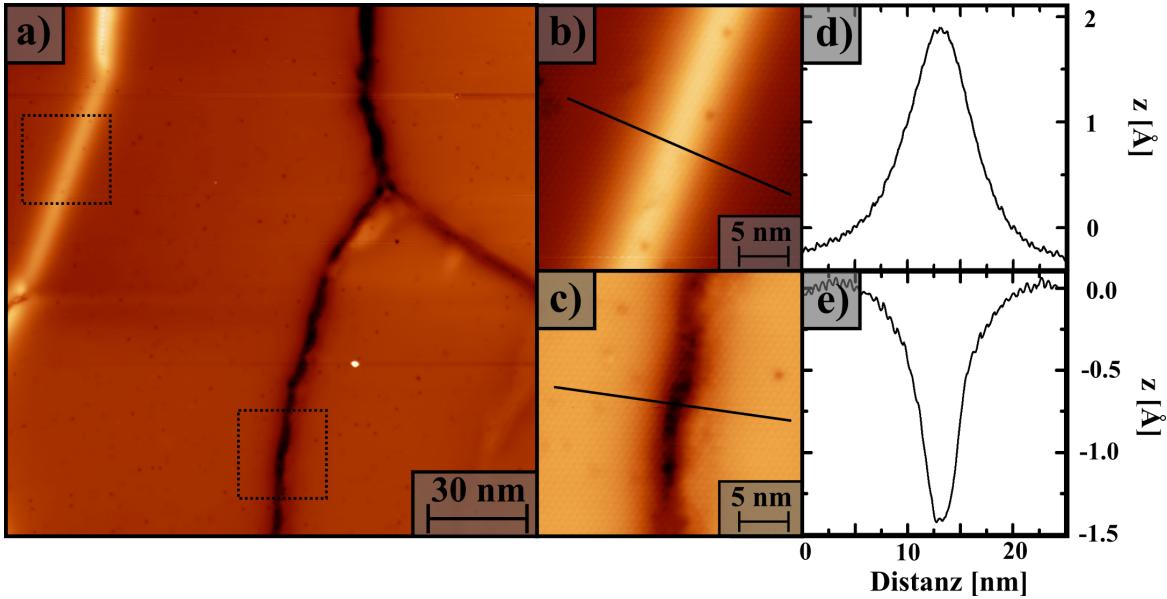


Abbildung 74: a) Topografie ($150 \times 150 \text{ nm}^2$, $U = 150 \text{ mV}$, $I = 3 \text{ nA}$, $T = 5 \text{ K}$) einer Typ-A-Oberfläche von tr- $PtBi_2$ mit verschiedenen Liniendefekten. b) zeigt einen $25 \times 25 \text{ nm}^2$ Ausschnitt des Liniendefekts am linken Rand des Oberflächenausschnitts in a). Anhand des Höhenprofils in d) lässt sich die Aufwölbung der Oberfläche im Bereich des Defektes erkennen. Die atomare Wellung ist durchgängig über den Defekt zu beobachten, was ihn als eine Falte in der oberen Kristalllage identifiziert. c) zeigt einen weiteren Defekt, der sich aufgrund der unterbrochenen atomaren Wellung und des in e) verdeutlichten Abfalls des Höhenprofils als Riss der oberen Kristalllage ausmachen lässt.

gebaute Kristall beispielsweise durch die Ausbildung von Falten globale Spannungen lokal reduzieren. Tatsächlich konnten Anzeichen für das Auftreten solcher Strukturen in den STM-Topografien gefunden werden. Abbildung 74a) zeigt eine Topografie der Typ-A-Oberfläche, auf der Liniendefekte beobachtet werden können. Wie anhand von Panel b) und c) ersichtlich wird, handelt es sich hierbei um eine Aufwölbung der Oberfläche am linken Bildrand sowie einen augenscheinlichen Riss in der obersten Kristalllage rechts im Bild. Es besteht demzufolge die Möglichkeit, dass so Bereiche entstehen, die unterschiedlich starken Spannungen ausgesetzt sind, welche wiederum zu lokalen Änderungen des Ordnungsparameters beitragen könnten. In Anbetracht dessen, dass es sich bei dem hier vorliegenden Ordnungsparameter um einen Grenzflächenzustand handelt, können weitere Ansätze in Betracht gezogen werden. So ist von anderen zweidimensionalen Materialien wie Graphen bekannt, dass durch eine Verdrehung der Kristalllagen zueinander die Kopplung zwischen den jeweiligen Lagen so beeinflusst werden kann, dass ein supraleitender Zustand möglich wird [319, 320]. Eine inhomogene Kopplung zwischen der obersten Lage und dem Festkörper in tr- $PtBi_2$ könnte für das hier beobachtete Phänomen verantwortlich sein. Da eine Verdrehung der Kristalllagen zueinander in der Regel ein Moiré-Muster nach sich ziehen würde

[321], dieses jedoch in keiner der Topografieaufnahmen beobachtet werden konnte, scheint dieser Ansatz unwahrscheinlich. Bedenkt man jedoch, dass die Kristalllage vor der Untersuchung gespalteten wurden und während der Messungen Kontakte zwischen Spitze und Probe stattfinden können, erscheint eine daraus resultierende Abkopplung der obersten Kristalllage durchaus möglich. Dass eine gebietsweise Abkopplung der Kristalllagen auftritt, konnte bereits durch die eben erwähnte Detektion von Falten an der Oberfläche nachgewiesen werden, was dieses Szenario umso wahrscheinlicher macht. Anhand der Datenlage ist es leider nicht möglich, klare Aussagen über den Einfluss der Interlagenkopplung auf den supraleitenden Zustand zu treffen. Jedoch bietet dies einen geeigneten Ansatz, um Parameter zu identifizieren, mit denen die globalen Eigenschaften des supraleitenden Ordnungsparameters gezielt beeinflusst werden könnten, um so unter Umständen die Übergangstemperatur weiter zu erhöhen.

5.3.3 Topologische Supraleitung

Da in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass es sich bei tr-PtBi₂ um ein Weyl-Halbmetall mit einer topologisch nichttrivialen Bandstruktur handelt, ist die hier erfolgte Beobachtung eines zweidimensionalen supraleitenden Zustands bei hohen Temperaturen, der noch dazu den Erkenntnissen von *Kuibarov et al.* zufolge den topologischen Oberflächenzuständen entspringt, von besonderem Interesse für die Quanteninformationstechnologie. Grund dafür ist, wie bereits in Unterkapitel 2.3 ausführlich beschrieben wurde, die Möglichkeit eines solchen topologischen Supraleiters, Majorana-Fermionen an ihren Grenzflächen oder innerhalb von Flussschläuchen zu beherbergen. Mittels Rastertunnelmikroskopie sollte es möglich sein, entsprechende Signaturen in den für diesen Teil der Arbeit aufgezeichneten Punktspektroskopien zu finden [18, 169]. In Ref. 166 wird gezeigt, dass für Majorana-Fermionen in Tunnelspektren ein scharfer Peak um das Fermi-Niveau zu erwarten ist. Eben solch eine Struktur konnte in den Spektren für Probe 6 (siehe Abbildung 68) festgestellt werden. Aus der Beobachtung einer solchen Zero-Bias-Mode kann jedoch direkt nicht auf die Existenz von Majorana-Fermionen geschlossen werden, da weitere Effekte bekannt sind, die ebenfalls Peaks am Fermi-Niveau hervorrufen können [322]. So existieren beispielsweise Yu-Shiba-Rusinov-Zustände [61, 126] als Resultat der Streuung von Quasiteilchen an magnetischen Störstellen in einem Supraleiter. Des Weiteren kann es aufgrund von Andreev-Reflexion der Quasiteilchen beim Tunnelprozess zwischen einer supraleitenden Probe und einer normalleitenden Spitze auch ohne das Vorliegen von Majorana-Zuständen zur Ausbildung von Zero-Bias-Moden kommen [323]. Leider ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich, zwischen den verschiedenen Effekten zu unterscheiden, weshalb die beobachteten Zero-Bias-Moden nicht mit Sicherheit Majorana-Fermionen zugeschrieben werden können. Es ist auch zu beachten, dass entsprechende

Zero-Bias-Moden nur für eine kleine Anzahl an Spektren an Probe 6 beobachtet werden konnten. Andere Messungen derselben Probe sowie Spektren an Probe 3 und 4 zeigten keine Anzeichen solcher Strukturen. Hinzu kommt, dass die gezeigten Spektren an flachen Stellen der Oberfläche aufgenommen wurden. Handelt es sich aber, wie die momentane Datenlage vermuten lässt, um einen zweidimensionalen topologisch supraleitenden Zustand, wären Majorana-Fermionen an den eindimensionalen Rändern dieses Systems, wie beispielsweise Stufenkanten, zu erwarten [9, 282]. An entsprechenden Strukturen konnten in keiner der Proben Hinweise auf Zero-Bias-Moden gefunden werden. Aufgrund dessen soll an dieser Stelle darauf verzichtet werden, weiterführende Rückschlüsse hieraus zu ziehen. Dennoch stellt die Bobachtung einer potentiellen Zero-Bias-Mode einen Anreiz dar, weiterführende Messungen durchzuführen, um diesen Sachverhalt zu klären.

5.3.4 Flussschlüche

In Abschnitt 2.2.2 wurde erläutert, dass eine Vielzahl von Supraleitern auf ein äußeres magnetisches Feld durch das Ausbilden eines Abrikosov-Vortex-Gitters reagierten, welches sich mittels Rastertunnelmikroskopie detektieren lässt [33, 60, 69]. Da es sich um ein alleinig Supraleitern zuzuordnendes Verhalten handelt, kann so der supraleitende Charakter des beobachteten Zustands zweifelsfrei nachgewiesen werden. Darüber hinaus könnte man anhand von Flussschlüchen weitere wichtige Parameter wie die Kohärenzlänge dieses Zustands bestimmen (siehe Abschnitt 2.2.2). Dazu wurden anhand von Probe 3 dI/dU -Karten bei Energien nahe des Fermi-Niveaus und unter Einfluss eines externen Magnetfeldes von $B = 9$ T aufgenommen. Es war jedoch nicht möglich, in den Karten Anzeichen für Flussschlüche zu erkennen (siehe Abbildung 75). Die Detektion von Flussschlüchen in einem herkömmlichen Supraleiter wäre auf den ersten Blick nur dann nicht zu erwarten, wenn es sich entweder um einen Typ-I-Supraleiter handelt oder B_{c1} nicht überschritten wurde. Beides erscheint jedoch in Anbetracht des hohen gemessenen kritischen Feldes von Probe 3 und des starken äußeren Magnetfeldes während der Messungen als unwahrscheinlich. Eine weitere Alternative ergibt sich daraus, dass bei allen Messungen ein ZFC-Prozess genutzt wurde. Geht man davon aus, dass in tr- $PtBi_2$ ein starkes Pinning-Potential der Flussschlüche vorliegt, so ist es möglich, dass diese beim Eindringen in den Supraleiter während des Einschaltens des Magnetfeldes in ihrer Bewegung behindert werden und das Zentrum des Supraleiters nicht erreichen. In dem Falle würden Bereiche existieren, die, trotz eingeschaltetem Magnetfeld, frei von Flussschlüchen sind. Da keine Messungen unter FC-Bedingungen durchgeführt wurden, gibt es zum jetzigen Zeitpunkt jedoch keine Möglichkeit diese Annahme zu überprüfen.

Liegt im Gegensatz dazu ein schwaches Pinning-Potential vor, resultiert daraus

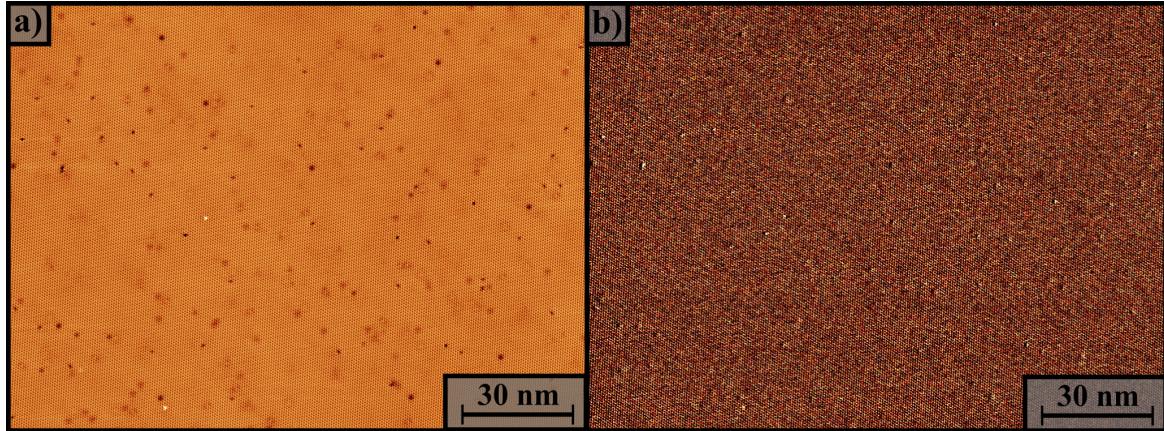


Abbildung 75: a) Topografie ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, $I = 100 \text{ pA}$, $U = 1.2 \text{ mV}$) und b) dI/dU -Karte der Oberfläche von Probe 3 unter Einfluss eines externen Magnetfelds von $B = 9 \text{ T}$. In der dI/dU -Karte sind keine Flussschläuche zu erkennen.

eine hohe Mobilität der Flussschläuche. Dies könnte dazu führen, dass sich das Flussschlauchgitter in einer als „Vortex-Flüssigkeit“ bezeichneten Phase befindet, die durch eine konstante Bewegung der Flussschläuche charakterisiert wird [62]. Die Detektion von sich bewegenden Flussschläuchen mittels Rastertunnelmikroskopie, bei der die notwendigen langsamen Rastergeschwindigkeiten dazu führen, dass über zeitlich veränderliche Größen integriert wird, ist nicht zu erwarten. Entsprechende Phasenübergänge konnten bereits in zweidimensionalen supraleitenden Dünnschichtsystemen mithilfe von Rastertunnelmikroskopie nachgewiesen werden [324]. Eine weitere Erklärung ergibt sich aus der zuvor festgestellten Inhomogenität des supraleitenden Zustands in tr-PtBi₂. Grenzen normalleitende Bereiche an supraleitende Domänen, deren Ausdehnung vergleichbar mit der Kohärenzlänge des supraleitenden Zustands ist, kann davon ausgegangen werden, dass der magnetische Fluss ausschließlich die normalleitenden Bereiche durchdringt. Anhand der vorliegenden Datenlage können jedoch weder eindeutige Aussagen zur Größe der supraleitenden Domänen noch zur Kohärenzlänge des Materials gemacht werden. Darüber hinaus existieren in Anbetracht der Einzigartigkeit dieses vermutlich topologischen zweidimensionalen supraleitenden Zustands keinerlei Vorhersagen, wie solch ein System auf äußere magnetische Felder reagiert. Es ist folglich unklar, ob Flussschlauchgitter überhaupt zu erwarten sind. Um zu klären, warum in den hier untersuchten Proben keine Anzeichen für Flussschlauchgitter gefunden werden konnten, sind demzufolge weiterführende theoretische und experimentelle Betrachtungen von Nöten. Da Flussschläuche in einen Material, welches sich als topologischer Supraleiter erweisen könnte, Majorana-Fermionen beherbergen, ist ein Verständnis dieses Sachverhalts vom großem Interesse, beispielsweise für Anwendungen in der Quanteninformationstechnologie [9, 18].

Zusammenfassend konnte in diesem Unterkapitel gezeigt werden, dass in den hier untersuchten tr-PtBi₂-Proben verschiedene große Energielücken mit unterschiedlichen kritischen Temperaturen und Feldern vorliegen. Aus der Form und dem Feldverhalten der Energielücke ergab sich, dass es sich dabei höchstwahrscheinlich um die Signaturen eines supraleitenden Zustands handelt. Der beobachtete supraleitende Zustand hat sich als konsistent mit einer durch vorangegangene Untersuchungen mittels winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie gefundene Oberflächensupraleitung erwiesen, die einzig die im vorherigen Unterkapitel nachgewiesenen topologischen Oberflächenzustände involviert [282]. Orts- und probenabhängige Untersuchungen der supraleitenden Energielücke weisen auf einen stark inhomogenen Ordnungsparameter in diesem System hin, der zur Ausbildung supraleitender Domänen führt. Die maximale Breite der Energielücke von $\Delta_3 \approx 12.5$ meV und ein kritisches Feld B_c von über 15 T der Probe kategorisiert tr-PtBi₂ als einen neuen Vertreter der Hochtemperatursupraleiter, der aufgrund seines Ursprungs von topologischer Natur sein könnte. Erste Anzeichen dafür konnten durch die Identifikation einer Zero-Bias-Mode in den aufgezeichneten Tunnelspektren geliefert werden, welche möglicherweise auf die Existenz von Majorana-Fermionen hindeuten.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine detaillierte Analyse von tr-PtBi₂ durch Tieftemperaturrastertunnelmikroskopie und -spektroskopie durchgeführt. Zielsetzung war es dabei vor allem, die zuvor durch Transportmessungen beobachtete Supraleitung zu untersuchen sowie die ebenfalls auf Transportmessungen, winkelaufgelöste Photoemission und theoretischen Betrachtungen beruhende Annahme, dass es sich bei diesem Material um ein topologisches Weyl-Halbmetall handelt, zu bestätigen. Sollten sich sowohl Supraleitung als auch topologisch nichttriviale Eigenschaften für tr-PtBi₂ bewahrheiten, macht das dieses Material zu einem neuen Kandidaten für topologisch Supraleitung, was eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, besonders in der Quanteninformationstechnik, eröffnen würde.

Zunächst wurden hochaufgelöste Topografieaufnahmen genutzt, um die Stöchiometrie der vorliegenden Proben zu analysieren. Auf diese Weise konnten verschiedene intrinsische Defekte an der Oberfläche des Kristalls identifiziert werden. Anhand der Symmetrie und Position dieser Defekte gelang es, sie bestimmten Gitterplätzen zuzuordnen. Darüber hinaus ließ sich eine Abschätzung ihrer Konzentration durchführen. Die dabei festgestellte geringe Defektkonzentration aller Proben spricht für die hohe Qualität und Vergleichbarkeit der untersuchten Kristalle. Aufgenommene Tunnelspektren am Ort der Defekte sowie dI/dU-Karten haben gezeigt, dass diese die Zustandsdichte nur geringfügig und stets stark lokalisiert beeinflussen.

Um die topologische Natur dieses Materials zu bestätigen, wurden QPI-Messungen an den Proben durchgeführt. Dabei zeigten sich äußerst detailreiche Streumuster für Tunnelspannungen nahe des Fermi-Niveaus. Durch den Vergleich dieser Muster mit auf Dichtefunktionaltheorie beruhenden theoretischen Streumustern konnten die gefundenen Strukturen auf die Streuung zwischen Fermi-Arcs an der Oberfläche des Kristalls zurückgeführt werden. Der Nachweis von Fermi-Arcs bestätigt, dass es sich im Falle von $tr\text{-}PtBi_2$ um ein topologisches Weyl-Halbmetall handelt.

Tieftemperaturtunnelspektroskopie wurde ebenfalls genutzt, um Erkenntnisse bezüglich der Supraleitung der Proben zu erlangen. Dabei zeigten drei der fünf untersuchten Proben keine Anzeichen einer Energielücke, wohingegen für Probe 3 und 5 deutliche Energielücken festgestellt werden konnten. Die Energielücken beider Proben waren mit $\Delta_5 \approx 4$ meV und $\Delta_3 \approx 12.5$ meV erstaunlicherweise verschieden zueinander und darüber hinaus deutlich größer, als es die durch Transportmessungen bestimmte geringe Übergangstemperatur von $T_c \approx 600$ mK vermuten ließ. Besonders Probe 3 weist mit einer sehr breiten Energielücke und einem durch magnetfeldabhängige Messungen bestimmten kritischen Feld von $B_c \approx 15$ T auf einen sehr robusten Hochtemperatursupraleiter hin. Das zwischen den einzelnen Proben sowie zu vorangegangenen Untersuchungen unterschiedliche Verhalten wurde als Auswirkungen eines stark ungeordneten supraleitenden Zustands interpretiert, sodass verschiedene Bereiche des Kristalls bei unterschiedlichen Temperaturen in den supraleitenden Zustand übergehen und somit eine perkolative Supraleitung bilden. Bestätigt wurde diese Annahme durch ortsabhängige Messungen der supraleitenden Energielücke, die eine deutliche Variation innerhalb des untersuchten Oberflächenausschnitts offenbarte. Eine Ursache für das Auftreten dieses Effekts, der für gewöhnlich auf das Vorhandensein einer intrinsischen Unordnung des Kristalls zurückgeführt wird, konnte jedoch nicht gefunden werden. In Anbetracht der Identifizierung von robusten supraleitenden Zuständen in diesem Material in Verbindung mit dem Nachweis topologischer Oberflächenzustände ist $tr\text{-}PtBi_2$ als vielversprechender Kandidat eines topologischen Supraleiters anzusehen. Besonders die vermutlich hohe Übergangstemperatur und die großen kritischen Felder erlauben eine breite Anwendung dieses Systems, beispielsweise in der Quanteninformationstechnologie.

6 Anhang

Im Folgenden sind zusätzliche Informationen zusammengetragen, die die in den vorangegangenen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse unterstützen, für die aber kein Platz im Hauptteil dieser Arbeit gefunden werden konnte.

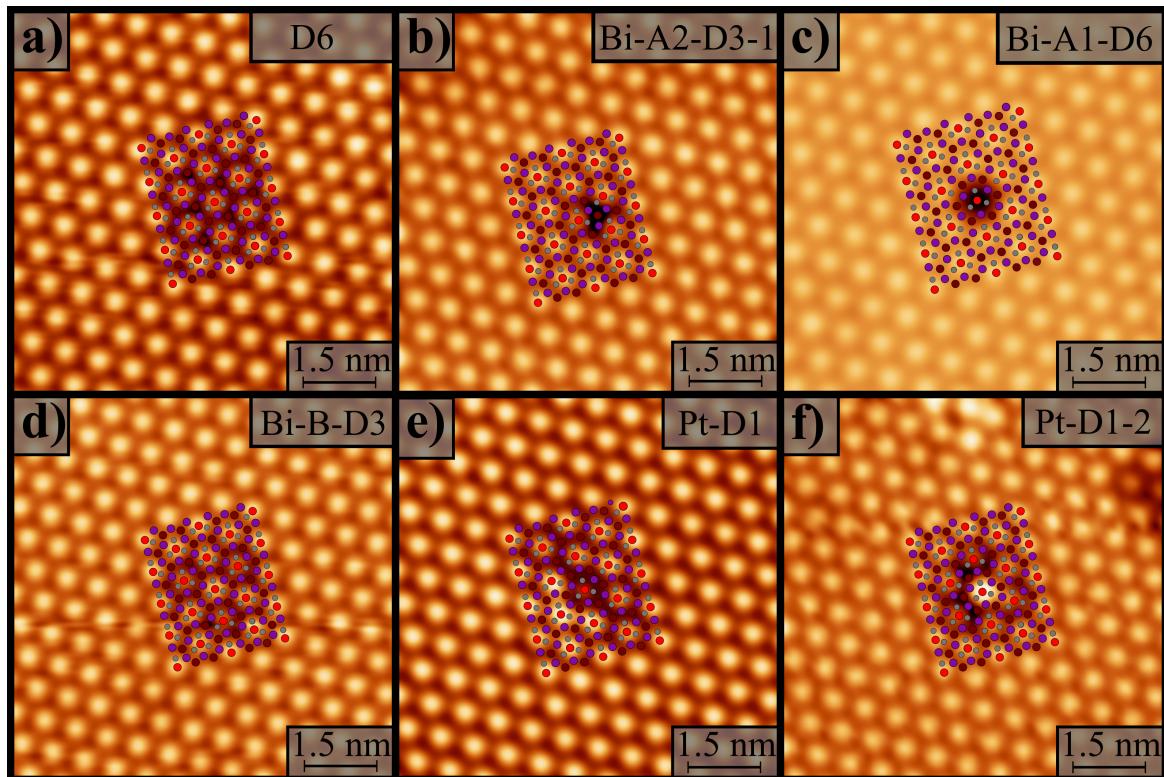


Abbildung 76: Topografien ($7.5 \times 7.5 \text{ nm}^2$, $I = 1.5 \text{ nA}$, $U = -650 \text{ mV}$, $T = 5 \text{ K}$) der einzelnen Defekte der Typ-A-Oberfläche. a) D6; b) Bi-A2-D3-1; c) Bi-A1-D6; d) Bi-B-D3; e) Pt-D1-1; f) Pt-D1-2. Das schematische Gitter von tr-PtBi₂ wurde über die Topografien gelegt, um den Gitterplatz der Defekte zu identifizieren. (Grau: Pt; hellrot: Bi-A1; dunkelrot: Bi-A2, lila: Bi-B)

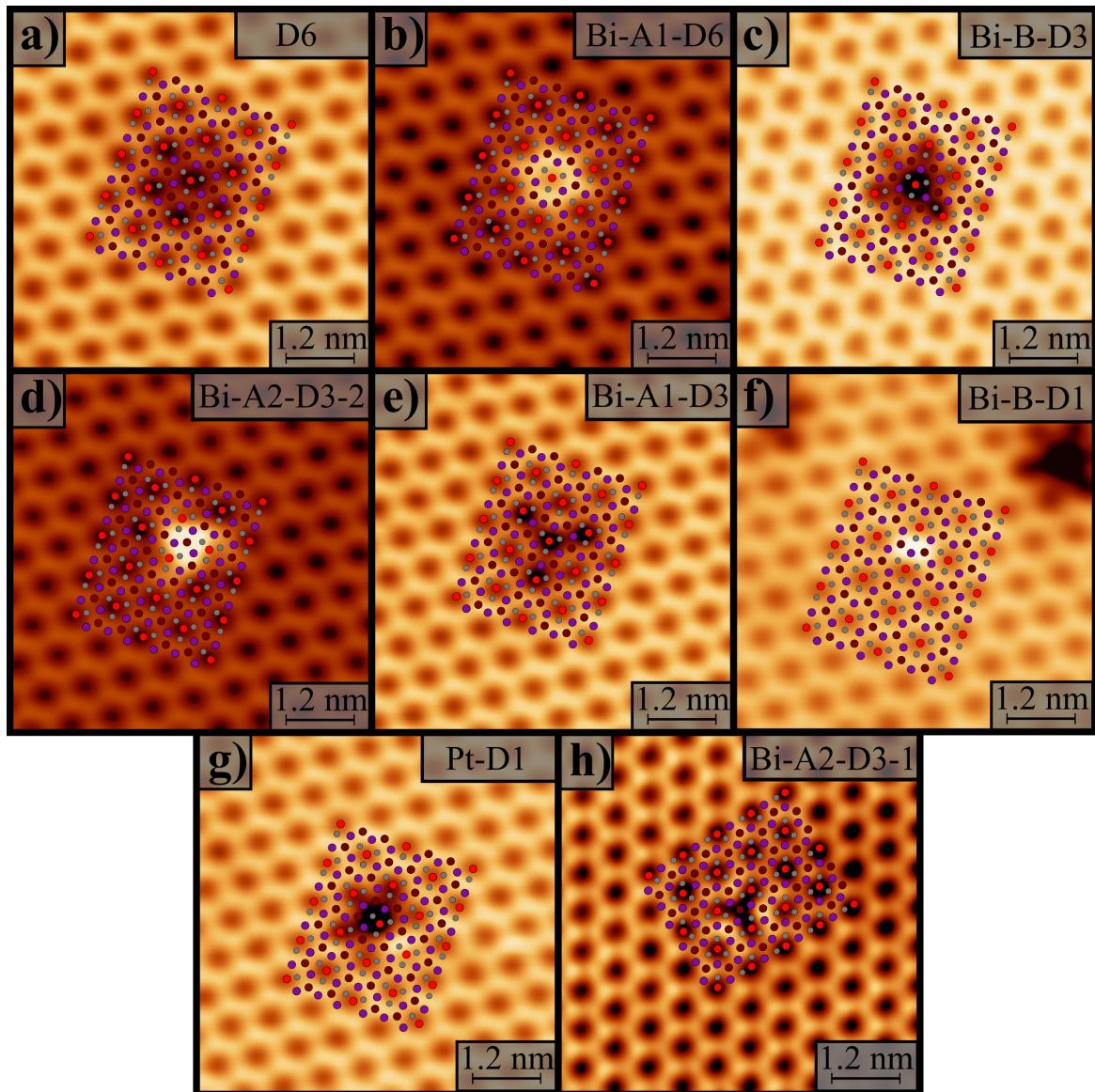


Abbildung 77: Topografien ($7.5 \times 7.5 \text{ nm}^2$, $I = 0.5 \text{ nA}$, $U = 50 \text{ mV}$, $T = 30 \text{ mK}$) der einzelnen Defekte der Typ-B-Oberfläche. a-b) D6; b) Bi-A1-D6; c) Bi-B-D3; d) Bi-A2-D3-2; e) Bi-A1-D3; f) Bi-B-D1; g) Pt-D1; h) Bi-A2-D3-1. Das schematische Gitter von tr-PtBi₂ wurde über die Topografien gelegt, um den Gitterplatz der Defekte zu identifizieren. (Grau: Pt; hellrot: Bi-A1; dunkelrot: Bi-A2; lila: Bi-B)

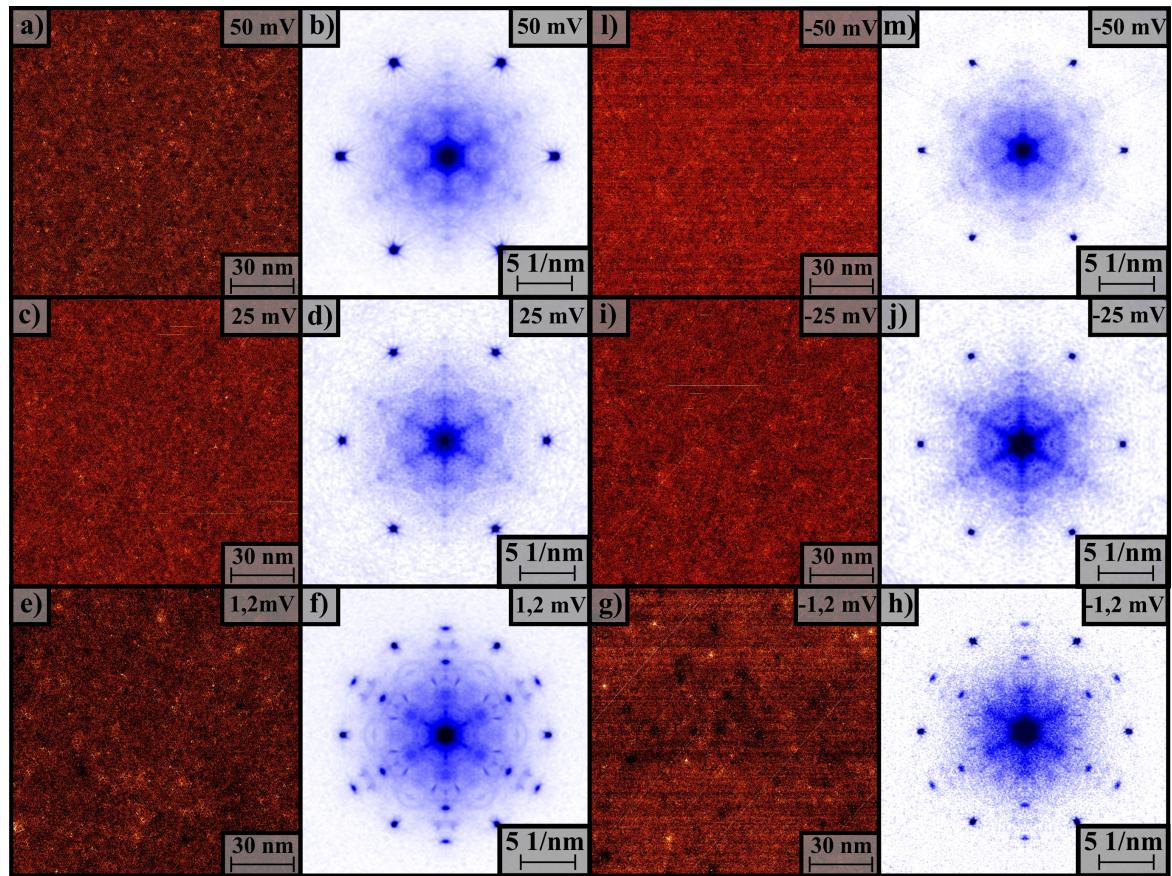


Abbildung 78: Vollständiger Datensatz der QPI-Messungen für Probe 2. Für Tunnelspannungen zwischen +50 und -50 mV sind die jeweiligen dI/dU -Karten sowie die dazugehörigen Fouriertransformationen abgebildet.

Abkürzungsverzeichnis

ARPES winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie

BCS Bardeen, Cooper und Schrieffer

CEC Konturen konstanter Energie

FFT schnelle Fouriertransformation

GL Ginzburg und Landau

JDOS kombinierte Zustandsdichte

QPI Quasiteilcheninterferenz

STM Rastertunnelmikroskopie

STS Rastertunnelspektroskopie

ZBC differentielle Leitfähigkeit bei einer angelegten Tunnelspannung von 0 V

FC Abkühlung einer Probe unter Einfluss eines externen magnetischen Feldes

ZFC Abkühlung einer Probe ohne Einfluss eines externen magnetischen Feldes

Literatur

- [1] H. K. Onnes. The Superconductivity of Mercury. *Leiden Commun.* 120b, 1911.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5):1175, 1957.
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Physical Review*, 106(1):162, 1957.
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high-T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2):189–193, 1986.
- [5] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP. *Journal of the American Chemical Society*, 128(31):10012–10013, 2006.
- [6] C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 95:226801, 2005.
- [7] K. Markus, W. Steffen, B. Christoph, R. Andreas, B. Hartmut, W. Molenkamp Laurens, Q. Xiao-Liang, and Z. Shou-Cheng. Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells. *Science*, 318(5851):766–770, 2007.
- [8] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82:3045–3067, 2010.
- [9] M. Sato and Y. Ando. Topological superconductors: a review. *Reports on Progress in Physics*, 80(7):076501, 2017.
- [10] B. Q. Lv, T. Qian, and H. Ding. Experimental perspective on three-dimensional topological semimetals. *Rev. Mod. Phys.*, 93:025002, 2021.
- [11] A. Y. Kitaev. Fault-tolerant quantum computation by anyons. *Annals of Physics*, 303(1):2–30, 2003.
- [12] M. König, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, T. Hughes, C.-X. Liu, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang. The Quantum Spin Hall Effect: Theory and Experiment. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77(3):031007, 2008.
- [13] L. Kong, L. Cao, S. Zhu, M. Papaj, G. Dai, G. Li, P. Fan, W. Liu, F. Yang, X. Wang, S. Du, C. Jin, L. Fu, H.-J. Gao, and H. Ding. Majorana zero modes in impurity-assisted vortex of LiFeAs superconductor. *Nature Communications*, 12(1):4146, 2021.

- [14] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasnal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, and A. M. Guloy. LiFeAs: An intrinsic FeAs-based superconductor with $T_c = 18$ K. *Phys. Rev. B*, 78:060505, 2008.
- [15] A. Veyrat, V. Labracherie, D. L. Bashlakov, F. Caglieris, J. I. Facio, G. Shipunov, T. Charvin, R. Acharya, Y. Naidyuk, R. Giraud, J. van den Brink, B. Büchner, C. Hess, S. Aswartham, and J. Dufouleur. Berezinskii-Kosterlitz-Thouless Transition in the Type-I Weyl Semimetal PtBi₂. *Nano Lett.*, 23(4):1229–1235, 2023.
- [16] A. Veyrat. *Superconductivity and topology in trigonal-PtBi2*. PhD thesis, TU Dresden, 2021.
- [17] P. Zhang, K. Yaji, T. Hashimoto, Y. Ota, T. Kondo, K. Okazaki, Z. Wang, J. Wen, G. D. Gu, H. Ding, and S. Shin. Observation of topological superconductivity on the surface of an iron-based superconductor. *Science*, 360(6385):182–186, 2018.
- [18] D. Wang, L. Kong, P. Fan, H. Chen, S. Zhu, W. Liu, L. Cao, Y. Sun, S. Du, J. Schneeloch, R. Zhong, G. Gu, L. Fu, H. Ding, and H.-J. Gao. Evidence for Majorana bound states in an iron-based superconductor. *Science*, 362(6412):333–335, 2018.
- [19] P. Zhang, Z. Wang, X. Wu, K. Yaji, Y. Ishida, Y. Kohama, G. Dai, Y. Sun, C. Bareille, K. Kuroda, T. Kondo, K. Okazaki, K. Kindo, X. Wang, C. Jin, J. Hu, R. Thomale, K. Sumida, S. Wu, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Ding, G. D. Gu, T. Tamegai, T. Kawakami, M. Sato, and S. Shin. Multiple topological states in iron-based superconductors. *Nature Physics*, 15(1):41–47, 2019.
- [20] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, and B. Büchner. Superconductivity without nesting in LiFeAs. *Physical Review Letters*, 105(6):067002, 2010.
- [21] A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, M. L. Kulić, R. Follath, G. Behr, B. Büchner, and S. V. Borisenko. Angle-resolved photoemission spectroscopy of superconducting LiFeAs: Evidence for strong electron-phonon coupling. *Physical Review B*, 83(13):134513, 2011.
- [22] K. Umezawa, Y. Li, H. Miao, K. Nakayama, Z. H. Liu, P. Richard, T. Sato, J. B. He, D. M. Wang, G. F. Chen, H. Ding, T. Takahashi, and S. C. Wang. Unconventional anisotropic s-Wave superconducting gaps of the LiFeAs Iron-Pnictide superconductor. *Physical Review Letters*, 108(3):037002, 2012.

- [23] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, R. Follath, and B. Büchner. One-sign order parameter in iron based superconductor. *Symmetry*, 4(1):251–264, 2012.
- [24] J. Knolle, V. B. Zabolotnyy, I. Eremin, S. V. Borisenko, N. Qureshi, M. Braden, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, A. A. Kordyuk, S. Sykora, C. Hess, I. V. Morozov, S. Wurmehl, R. Moessner, and B. Büchner. Incommensurate magnetic fluctuations and Fermi surface topology in LiFeAs. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(17):174519, 2012.
- [25] C. Hess, S. Sykora, T. Hänke, R. Schlegel, D. Baumann, V. B. Zabolotnyy, L. Harnagea, S. Wurmehl, J. Van Den Brink, and B. Büchner. Interband quasiparticle scattering in superconducting LiFeAs reconciles photoemission and tunneling measurements. *Physical Review Letters*, 110(1):017006, 2013.
- [26] B. Zeng, D. Watanabe, Q. R. Zhang, G. Li, T. Besara, T. Siegrist, L. Y. Xing, X. C. Wang, C. Q. Jin, P. Goswami, M. D. Johannes, and L. Balicas. Small and nearly isotropic hole-like Fermi surfaces in LiFeAs detected through de Haas-van Alphen effect. *Physical Review B*, 88(14):144518, 2013.
- [27] M. J. Pitcher, T. Lancaster, J. D. Wright, I. Franke, A. J. Steele, P. J. Baker, F. L. Pratt, W. T. Thomas, D. R. Parker, S. J. Blundell, and S. J. Clarke. 1-19ChemInform Abstract: Compositional Control of the Superconducting Properties of LiFeAs. *Journal of the American Chemical Society*, 132:10467, 2010.
- [28] S. Aswartham, G. Behr, L. Harnagea, D. Bombor, A. Bachmann, I. V. Morozov, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, T. K. Kim, D. V. Evtushinsky, S. V. Borisenko, A. U. B. Wolter, C. Hess, S. Wurmehl, and B. Büchner. Suppressed superconductivity in charge-doped $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}$ single crystals. *Physical Review B*, 84(5):054534, 2011.
- [29] J. D. Wright, M. J. Pitcher, W. Trevelyan-Thomas, T. Lancaster, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Clarke, and S. J. Blundell. Magnetic fluctuations and spin freezing in nonsuperconducting LiFeAs derivatives. *Physical Review B*, 88: 060401(R), 2013.
- [30] M. N. Gastiasoro, P. J. Hirschfeld, and B. M. Andersen. Impurity states and cooperative magnetic order in Fe-based superconductors. *Phys. Rev. B*, 88: 220509, 2013.
- [31] S. Chi, R. Aluru, U. R. Singh, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, A. Kreisel, B. M. Andersen, R. Nelson, T. Berlijn, W. Ku, P. J. Hirschfeld, and P. Wahl.

- Impact of iron-site defects on superconductivity in LiFeAs. *Phys. Rev. B*, 94: 134515, 2016.
- [32] D. S. Inosov, J. S. White, D. V. Evtushinsky, I. V. Morozov, A. Cameron, U. Stockert, V. B. Zabolotnyy, T. K. Kim, A. A. Kordyuk, S. V. Borisenko, E. M. Forgan, R. Klingeler, J. T. Park, S. Wurmehl, A. N. Vasiliev, G. Behr, C. D. Dewhurst, and V. Hinkov. Weak superconducting pairing and a single isotropic energy gap in stoichiometric LiFeAs. *Physical Review Letters*, 104(18): 187001, 2010.
- [33] T. Hanaguri, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Mazaki, Y. Uwatoko, and H. Takagi. Scanning tunneling microscopy/spectroscopy of vortices in LiFeAs. *Physical Review B*, 85(21):214505, 2012.
- [34] S. S. Zhang, J.-X. Yin, G. Dai, H. Zheng, G. Chang, I. Belopolski, X. Wang, H. Lin, Z. Wang, C. Jin, and M. Z. Hasan. Vector field controlled vortex lattice symmetry in LiFeAs using scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 99: 161103, 2019.
- [35] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical review letters*, 49(1):57, 1982.
- [36] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford Science Publication, second edition edition, 2008.
- [37] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters*, 6(2):57, 1961.
- [38] S. Hoffmann. Rastertunnelmikroskopische -und spektroskopische Untersuchung von Fe-Clustern auf einer supraleitenden Pb(111)-Oberfläche. Master's thesis, Technische Universität Ilmenau, 2017.
- [39] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical review letters*, 50(25):1998, 1983.
- [40] C. J. Chen. Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 65(448), 1990.
- [41] C. J. Chen. Microscopic view of scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 9(1):44–50, 1991.
- [42] R. Schlegel. *Untersuchung der elektronischen Oberächeneigenschaften des stöchiometrischen Supraleiters LiFeAs mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie*. PhD thesis, Technischen Universität Dresden, 2014.

- [43] D. Baumann. *Aufbau eines ultrahochauflösenden Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops*. PhD thesis, TU Dresden, 2011.
- [44] R. Wiesendanger. Spin mapping at the nanoscale and atomic scale. *Reviews of Modern Physics*, 81(4):1495, 2009.
- [45] W. Li, W.-G. Yin, L. Wang, K. He, X. Ma, Q.-K. Xue, and X. Chen. Charge ordering in stoichiometric FeTe: Scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 93:041101, 2016.
- [46] M. Enayat, Z. Sun, U. R. Singh, R. Aluru, S. Schmaus, A. Yaresko, Y. Liu, C. Lin, V. Tsurkan, A. Loidl, J. Deisenhofer, and P. Wahl. Real-space imaging of the atomic-scale magnetic structure of Fe_{1+y}Te . *Science*, 345(6197):653–656, 2014.
- [47] T. Hänke, S. Sykora, R. Schlegel, D. Baumann, L. Harnagea, S. Wurmehl, M. Daghofer, B. Büchner, J. van den Brink, and C. Hess. Probing the Unconventional Superconducting State of LiFeAs by Quasiparticle Interference. *Phys. Rev. Lett.*, 108:127001, 2012.
- [48] J. Friedel. Metallic alloys. *Suppl. Nuovo Cimento*, 7(287), 1958.
- [49] L. Chen, P. Cheng, and K. Wu. Quasiparticle interference in unconventional 2D systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(10):103001, 2017.
- [50] H. Kamerlingh Onnes. The liquefaction of helium. *Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences*, 11:168–185, 1908.
- [51] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44):787–788, 1933.
- [52] F. London and H. London. The electromagnetic equations of the supraconductor. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 149, pages 71–88. The Royal Society, 1935.
- [53] L. D. Landau and V. L. Ginzburg. On the theory of superconductivity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20:1064, 1950.
- [54] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2012.
- [55] G. R. Stewart. Unconventional superconductivity. *Advances in Physics*, 66:2:75–196, 2017.

- [56] M. R. Norman. Unconventional superconductivity. *Oxford Scholarship Online Novel Superfluids: Volume 2*, 2015.
- [57] A. Schilling, M. Cautoni, J. D. Guo, and H. R. Ott. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-Osystem. *Nature*, 363(56), 1993.
- [58] M. Tinkham. *Introduction to superconductivity*. McGraw-Hill Inc., 2 edition, 1996.
- [59] M. Sigrist and K. Ueda. Phenomenological theory of unconventional superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 63:239–311, 1991.
- [60] A. Abrikosov. On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second group. *Soviet Physics JETP*, 5(1174), 1957.
- [61] A. V. Balatsky, I. Vekhter, and J.-X. Zhu. Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors. *RevModPhys.*, 78:373, 2006.
- [62] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur. Vortices in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 66: 1125–1388, 1994.
- [63] G. Blatter. Vortex Matter. *Physica C*, 282:19, 1997.
- [64] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak. Scanning-Tunneling-Microscope Observation of the Abrikosov Flux Lattice and the Density of States near and inside a Fluxoid. *Phys. Rev. Lett.*, 62:214–216, 1989.
- [65] W. Martinssen and H. Warlimont. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer, Berlin, 2005.
- [66] S. Hoffmann, R. Schlegel, C. Salazar, S. Sykora, P. K. Nag, P. Khanenko, R. Beck, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, Y. Fasano, and C. Hess. Absence of hexagonal-to-square lattice transition in LiFeAs vortex matter. *Phys. Rev. B*, 106:134507, 2022.
- [67] J. Bardeen, R. Kümmel, A. E. Jacobs, and L. Tewordt. Structure of Vortex Lines in Pure Superconductors. *Phys. Rev.*, 187(556), 1969.
- [68] C. Caroli, P. D. Gennes, and J. Matricon. Bound Fermion states on a vortex line in a type II superconductor. *Physics Letters*, 9(307), 1964.

- [69] J. A. Galvis, E. Herrera, C. Berthod, S. Vieira, I. Guillamón, and H. Suderow. Tilted vortex cores and superconducting gap anisotropy in 2H-NbSe₂. *Communications Physics*, 1(1):30, 2018.
- [70] J. D. Shore, M. Huang, A. T. Dorsey, and J. P. Sethna. Density of states in a vortex core and the zero-bias tunneling peak. *Phys. Rev. Lett.*, 62:3089–3092, 1989.
- [71] F. Gygi and M. Schlüter. Self-consistent electronic structure of a vortex line in a type-II superconductor. *Phys. Rev. B*, 43:7609–7621, 1991.
- [72] Y. Yin, M. Zech, T. L. Williams, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen, and J. E. Hoffman. Scanning tunneling spectroscopy and vortex imaging in the iron pnictide superconductor BaFe_{1.8}Co_{0.2}As₂. *Physical Review Letters*, 102(9):097002, 2009.
- [73] L. Shan, Y. L. Wang, B. Shen, B. Zeng, Y. Huang, A. Li, D. Wang, H. Yang, C. Ren, Q. H. Wang, S. H. Pan, and H. H. Wen. Observation of ordered vortices with Andreev bound states in Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂. *Nature Physics*, 7(4):325–331, 2011.
- [74] J. Lock, A. Pippard, and D. Shoenberg. Superconductivity of tin isotopes. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 47(811), 1951.
- [75] E. Maxwell. Superconductivity of the Isotopes of Tin. *Phys. Rev.*, 86(235), 1952.
- [76] R. Doll and M. Nähbauer. Experimental proof of magnetic flux quantization in a superconducting ring. *Physical Review Letters*, 7(2):51, 1961.
- [77] B. Mühlischlegel. Die thermodynamische Funktion des Supraleiters. *Zeitschrift für Physik*, 155:313–327, 1959.
- [78] R. Schlegel, T. Hänke, D. Baumann, M. Kaiser, P. K. Nag, R. Voigtländer, D. Lindackers, B. Büchner, and C. Hess. Design and properties of a cryogenic dip-stick scanning tunneling microscope with capacitive coarse approach control. *Review of Scientific Instruments*, 85(1):013706, 2014.
- [79] J. R. Gavaler. Superconductivity in Nb₃Ge films above 22 K. *Appl. Phys. Lett.*, 23(480), 1973.
- [80] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58:908–910, 1987.

- [81] A. M. Glazer. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Cryst.*, 31:756–762, 1975.
- [82] L. Taillefer. Scattering and Pairing in Cuprate Superconductors. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1(1):51–70, 2010.
- [83] N. F. Mott. The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(7):416–422, 1949.
- [84] D. Estève, J. M. Martinis, C. Urbina, M. H. Devoret, G. Collin, P. Monod, M. Ribault, and A. Revcolevschi. Observation of the a.c. Josephson Effect Inside Copper-Oxide-Based Superconductors. *Europhysics Letters (EPL)*, 3(11):1237–1242, 1987.
- [85] C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell, and S. Sutton. Flux quantization in a high- T_c superconductor. *Nature*, 326(6116):855–855, 1987.
- [86] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 72:969–1016, 2000.
- [87] S. E. Barrett, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg. ^{63}Cu Knight shifts in the superconducting state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c=90$ K). *Phys. Rev. B*, 41:6283–6296, 1990.
- [88] D. J. Scalapino. The case for $d_{x^2-y^2}$ pairing in the cuprate superconductors. *Physics Reports*, 250(6):329–365, 1995.
- [89] Z.-X. Shen and J. R. Schrieffer. Momentum, Temperature, and Doping Dependence of Photoemission Lineshape and Implications for the Nature of the Pairing Potential in High- T_c Superconducting Materials. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1771–1774, 1997.
- [90] M. R. Norman, H. Ding, J. C. Campuzano, T. Takeuchi, M. Randeria, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki. Unusual Dispersion and Line Shape of the Superconducting State Spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 79:3506–3509, 1997.
- [91] J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burlet, J. Bossy, J. Y. Henry, and G. Laper-tot. Neutron scattering study of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ system. *Physica C*, 86:185–189, 1991.

- [92] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 75:473–541, 2003.
- [93] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 78:17–85, 2006.
- [94] K. M. Shen and J. C. S. Davis. Cuprate high-T_c superconductors. *Materials Today*, 11(9):14–21, 2008.
- [95] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x= 0.05-0.12) with T_c = 26 K. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11):3296–3297, 2008.
- [96] P. M. Aswathy. An Overview on iron based superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, 23(073001), 2010.
- [97] H. Luetkens, H. H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner. The electronic phase diagram of the LaO_{1-x}F_xFeAs superconductor. *Nature Materials*, 8(4):305–309, 2009.
- [98] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman. Anomalous Suppression of the Orthorhombic Lattice Distortion in Superconducting Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ Single Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 104:057006, 2010.
- [99] R. Fernandes, A. Chubukov, and J. Schmalian. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nature Physics*, 10:97–104, 2014.
- [100] A. Chubukov. Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 3(1):57–92, 2012.
- [101] A. A. Kordyuk. Iron-based superconductors: Magnetism, superconductivity, and electronic structure (Review Article). *Low Temperature Physics*, 38(9):888–899, 2012.
- [102] M. M. Korshunov and I. Eremin. Theory of magnetic excitations in iron-based layered superconductors. *Phys. Rev. B*, 78:140509, 2008.
- [103] C. Liu, Y. Lee, A. D. Palczewski, J.-Q. Yan, T. Kondo, B. N. Harmon, R. W. McCallum, T. A. Lograsso, and A. Kaminski. Surface-driven electronic structure

- in LaFeAsO studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 82:075135, 2010.
- [104] G. Grüner. The dynamics of charge-density waves. *Rev. Mod. Phys.*, 60:1129–1181, 1988.
- [105] F. L. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, P. Cheng, B. Shen, and H.-H. Wen. Contrasting Spin Dynamics between Underdoped and Overdoped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 104:037001, 2010.
- [106] K. Matan, S. Ibuka, R. Morinaga, S. Chi, J. W. Lynn, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, and T. J. Sato. Doping dependence of spin dynamics in electron-doped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 82:054515, 2010.
- [107] S. Wakimoto, K. Kodama, M. Ishikado, M. Matsuda, R. Kajimoto, M. Arai, K. Kakurai, F. Esaka, A. Iyo, H. Kito, H. Eisaki, and S.-i. Shamoto. Degradation of Superconductivity and Spin Fluctuations by Electron Overdoping in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(7):074715, 2010.
- [108] H.-J. Grafe, D. Paar, G. Lang, N. J. Curro, G. Behr, J. Werner, J. Hamann-Borrero, C. Hess, N. Leps, R. Klingeler, and B. Büchner. ^{75}As NMR Studies of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$. *Phys. Rev. Lett.*, 101:047003, 2008.
- [109] K. Matano, Z. A. Ren, X. L. Dong, L. L. Sun, Z. X. Zhao, and G.-q. Zheng. Spin-singlet superconductivity with multiple gaps in $\text{PrFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$. *Europhysics Letters*, 83(5):57001, 2008.
- [110] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du. Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Phys. Rev. Lett.*, 101:057003, 2008.
- [111] F. Wang, H. Zhai, and D.-H. Lee. Antiferromagnetic correlation and the pairing mechanism of the cuprates and iron pnictides: A view from the functional renormalization group studies. *EPL (Europhysics Letters)*, 85(3):37005, 2009.
- [112] Y.-Y. Zhang, C. Fang, X. Zhou, K. Seo, W.-F. Tsai, B. A. Bernevig, and J. Hu. Quasiparticle scattering interference in superconducting iron pnictides. *Phys. Rev. B*, 80:094528, 2009.
- [113] C. W. Hicks, T. M. Lippman, M. E. Huber, Z.-A. Ren, J. Yang, Z.-X. Zhao, and K. A. Moler. Limits on the Superconducting Order Parameter in $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_y$ from Scanning SQUID Microscopy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(1):013708, 2009.

- [114] X. Zhang, Y. S. Oh, Y. Liu, L. Yan, K. H. Kim, R. L. Greene, and I. Takeuchi. Observation of the Josephson Effect in $\text{Pb}/\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ Single Crystal Junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 102:147002, 2009.
- [115] C.-T. Chen, C. C. Tsuei, M. B. Ketchen, Z.-A. Ren, and Z. X. Zhao. Integer and half-integer flux-quantum transitions in a niobium-iron pnictide loop. *Nature Physics*, 6(4):260–264, 2010.
- [116] P. Dai. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 87:855–895, 2015.
- [117] J. Kondo. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Prog. Theor. Phys.*, 32(37), 1964.
- [118] L. Yu. Bound state in superconductors with paramagnetic impurities. *Acta Phys. Sin.*, 21(75), 1965.
- [119] H. Shiba. Classical Spins in Superconductors. *Prog. Theor. Phys.*, 40(435), 1968.
- [120] A. I. Rusinov. Superconductivity near a paramagnetic impurity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red.*, 9(146), 1968.
- [121] P. W. Anderson. Knight Shift in Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 3(325), 1959.
- [122] A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov. Contribution to the Theory of Superconducting Alloys with Paramagnetic Impurities. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 39(1781), 1960.
- [123] A. V. Balatsky, M. I. Salkola, and A. Rosengren. Impurity-induced virtual bound states in d-wave superconductors. *Phys. Rev. B*, 51(15547), 1995.
- [124] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis. Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Nature*, 403(6771):746–750, 2000.
- [125] C.-L. Song, Y.-L. Wang, P. Cheng, Y.-P. Jiang, W. Li, T. Zhang, Z. Li, K. He, L. Wang, J.-F. Jia, H.-H. Hung, C. Wu, X. Ma, X. Chen, and Q.-K. Xue. Direct Observation of Nodes and Twofold Symmetry in FeSe Superconductor. *Science*, 332(6036):1410–1413, 2011.
- [126] A. Yazdani, B. A. Jones, C. P. Lutz, M. F. Crommie, and D. M. Eigler. Probing the Local Effects of Magnetic Impurities on Superconductivity. *Science*, 275(1767), 1997.

- [127] A. Yazdani, C. M. Howald, C. P. Lutz, A. Kapitulnik, and D. M. Eigler. Impurity-Induced Bound Excitations on the Surface of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. Lett.*, 83(176), 1999.
- [128] E. W. Hudson, S. H. Pan, A. K. Gupta, K. W. Ng, and J. C. Davis. Atomic-Scale Quasi-Particle Scattering Resonances in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\sigma}$. *Science*, 285(88), 1999.
- [129] A. W. Overhauser and L. L. Daemen. Zero-bias tunneling anomaly at a vortex core. *Phys. Rev. Lett.*, 62:1691–1693, 1989.
- [130] P. J. Hirschfeld, D. Altenfeld, I. Eremin, and I. I. Mazin. Robust determination of the superconducting gap sign structure via quasiparticle interference. *Phys. Rev. B*, 92:184513, 2015.
- [131] J. E. Moore. The birth of topological insulators. *Nature*, 464(7286):194–198, 2010.
- [132] X.-L. Qi and S.-C. Zhang. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 83:1057–1110, 2011.
- [133] O. A. Pankratov. Understanding surface states of topological insulators. *Physics-Uspekhi*, 61(11):1116–1126, 2018.
- [134] B. Lv, T. Qian, and H. Ding. Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials. *Nature Reviews Physics*, 1(10):609–626, 2019.
- [135] J.-X. Yin, S. H. Pan, and M. Zahid Hasan. Probing topological quantum matter with scanning tunnelling microscopy. *Nature Reviews Physics*, 3(4):249–263, 2021.
- [136] J. H. Dil. Spin- and angle-resolved photoemission on topological materials. *Electronic Structure*, 1(2):023001, 2019.
- [137] H. Zheng and M. Zahid Hasan. Quasiparticle interference on type-I and type-II Weyl semimetal surfaces: a review. *Advances in Physics: X*, 3(1):1466661, 2018.
- [138] B. Yan and C. Felser. Topological Materials: Weyl Semimetals. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 8(1):337–354, 2017.
- [139] N. Nagaosa, T. Morimoto, and Y. Tokura. Transport, magnetic and optical properties of Weyl materials. *Nature Reviews Materials*, 5(8):621–636, 2020.

- [140] C. Beenakker and L. Kouwenhoven. A road to reality with topological superconductors. *Nature Physics*, 12(7):618–621, 2016.
- [141] J. Wang. Superconductivity in topological semimetals. *National science review*, 6(34691853):199–202, 2019.
- [142] C. W. J. Beenakker. Search for Majorana Fermions in Superconductors. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 4(1):113–136, 2013.
- [143] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance. *Phys. Rev. Lett.*, 45:494–497, 1980.
- [144] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. *Phys. Rev. Lett.*, 49:405–408, 1982.
- [145] K. von Klitzing. Developments in the quantum Hall effect. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 363(1834):2203–2219, 2005.
- [146] F. D. M. Haldane. Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the Parity Anomaly. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2015–2018, 1988.
- [147] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, 2005.
- [148] D. P. DiVincenzo and E. J. Mele. Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. B*, 29:1685–1694, 1984.
- [149] G. W. Semenoff. Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. *Phys. Rev. Lett.*, 53:2449–2452, 1984.
- [150] Y. Yao, F. Ye, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, and Z. Fang. Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 75:041401, 2007.
- [151] H. Min, J. E. Hill, N. A. Sinitzyn, B. R. Sahu, L. Kleinman, and A. H. MacDonald. Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets. *Phys. Rev. B*, 74:165310, 2006.

- [152] B. B. Andrei, L. Hughes Taylor, and Z. Shou-Cheng. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. *Science*, 314(5806): 1757–1761, 2006.
- [153] L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele. Topological Insulators in Three Dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 98:106803, 2007.
- [154] J. E. Moore and L. Balents. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Phys. Rev. B*, 75:121306, 2007.
- [155] R. Roy. Topological phases and the quantum spin Hall effect in three dimensions. *Phys. Rev. B*, 79:195322, 2009.
- [156] L. Fu and C. L. Kane. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, 76:045302, 2007.
- [157] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature*, 452(7190): 970–974, 2008.
- [158] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5(6): 398–402, 2009.
- [159] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J. H. Chu, Z. K. Liu, S. K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z. X. Shen. Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi_2Te_3 . *Science*, 325(5937):178–181, 2009.
- [160] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Pattle, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of Time-Reversal-Protected Single-Dirac-Cone Topological-Insulator States in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 103:146401, 2009.
- [161] Z. Alpichshev, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, Y. L. Chen, Z. X. Shen, A. Fang, and A. Kapitulnik. STM Imaging of Electronic Waves on the Surface of Bi_2Te_3 : Topologically Protected Surface States and Hexagonal Warping Effects. *Phys. Rev. Lett.*, 104:016401, 2010.
- [162] L. Fu. Hexagonal Warping Effects in the Surface States of the Topological Insulator Bi_2Te_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 103:266801, 2009.

- [163] P. A. M. Dirac and R. H. Fowler. The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 117(778):610–624, 1928.
- [164] E. Majorana. Teoria simmetrica dell'elettrone e del positrone. *Il Nuovo Cimento (1924-1942)*, 14(4):171, 1937.
- [165] H. Weyl. Gravitation of the Electron. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 15(16587474):323–334, 1929.
- [166] A. Yamakage, K. Yada, M. Sato, and Y. Tanaka. Theory of tunneling conductance and surface-state transition in superconducting topological insulators. *Phys. Rev. B*, 85:180509, 2012.
- [167] S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, and Y. Ando. Topological Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 107:217001, 2011.
- [168] S. Kashiwaya, H. Kashiwaya, H. Kambara, T. Furuta, H. Yaguchi, Y. Tanaka, and Y. Maeno. Edge States of Sr_2RuO_4 Detected by In-Plane Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 107:077003, 2011.
- [169] S. Nadj-Perge, I. K. Drozdov, J. Li, H. Chen, S. Jeon, J. Seo, A. H. MacDonald, B. A. Bernevig, and A. Yazdani. Observation of Majorana fermions in ferromagnetic atomic chains on a superconductor. *Science*, 346(6209):602–607, 2014.
- [170] Y. Wang, P. J. Hirschfeld, and I. Vekhter. Theory of quasiparticle vortex bound states in iron-based superconductors: Application to scanning tunneling spectroscopy of LiFeAs . *Phys. Rev. B*, 85:020506, 2012.
- [171] S. L. Adler and W. A. Bardeen. Absence of Higher-Order Corrections in the Anomalous Axial-Vector Divergence Equation. *Phys. Rev.*, 182:1517–1536, 1969.
- [172] J. S. Bell and R. Jackiw. A PCAC puzzle: $\pi^0 \rightarrow \gamma\gamma$ in the σ -model. *Il Nuovo Cimento A (1965-1970)*, 60(1):47–61, 1969.
- [173] L. X. Yang, Z. K. Liu, Y. Sun, H. Peng, H. F. Yang, T. Zhang, B. Zhou, Y. Zhang, Y. F. Guo, M. Rahn, D. Prabhakaran, Z. Hussain, S.-K. Mo, C. Felser, B. Yan, and Y. L. Chen. Weyl semimetal phase in the non-centrosymmetric compound TaAs . *Nature Physics*, 11(9):728–732, 2015.
- [174] G. Chang, S.-Y. Xu, H. Zheng, C.-C. Lee, S.-M. Huang, I. Belopolski, D. S. Sanchez, G. Bian, N. Alidoust, T.-R. Chang, C.-H. Hsu, H.-T. Jeng, A. Bansil,

- H. Lin, and M. Z. Hasan. Signatures of Fermi Arcs in the Quasiparticle Interferences of the Weyl Semimetals TaAs and NbP. *Phys. Rev. Lett.*, 116:066601, 2016.
- [175] I. Hiroyuki, G. András, W. Zhijun, L. Jian, O. S. Woo, J. Shan, N. Ni, B. B. Andrei, and Y. Ali. Quasiparticle interference of the Fermi arcs and surface-bulk connectivity of a Weyl semimetal. *Science*, 351(6278):1184–1187, 2016.
- [176] H. B. Nielsen and M. Ninomiya. The Adler-Bell-Jackiw anomaly and Weyl fermions in a crystal. *Physics Letters B*, 130(6):389–396, 1983.
- [177] A. A. Burkov. Giant planar Hall effect in topological metals. *Phys. Rev. B*, 96: 041110, 2017.
- [178] F. Zhong, N. Naoto, S. Takahashi Kei, A. Atsushi, M. Roland, O. Takeshi, Y. Hiroyuki, K. Masashi, T. Yoshinori, and T. Kiyoyuki. The Anomalous Hall Effect and Magnetic Monopoles in Momentum Space. *Science*, 302(5642):92–95, 2003.
- [179] G. Xu, H. Weng, Z. Wang, X. Dai, and Z. Fang. Chern Semimetal and the Quantized Anomalous Hall Effect in HgCr_2Se_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 107:186806, 2011.
- [180] H. C. Yang, L. M. Wang, and H. E. Horng. Anomalous Hall effect of $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films with large magnetoresistance ratio: Evidence of Berry phase effect. *Phys. Rev. B*, 64:174415, 2001.
- [181] T. Meng and L. Balents. Weyl superconductors. *Phys. Rev. B*, 86:054504, 2012.
- [182] P. Hosur, X. Dai, Z. Fang, and X.-L. Qi. Time-reversal-invariant topological superconductivity in doped Weyl semimetals. *Phys. Rev. B*, 90:045130, 2014.
- [183] G. Bednik, A. A. Zyuzin, and A. A. Burkov. Superconductivity in Weyl metals. *Phys. Rev. B*, 92:035153, 2015.
- [184] S. Kobayashi and M. Sato. Topological Superconductivity in Dirac Semimetals. *Phys. Rev. Lett.*, 115:187001, 2015.
- [185] C. Salazar, D. Baumann, T. Hänke, M. Scheffler, T. Kühne, M. Kaiser, R. Voigtländer, D. Lindackers, B. Büchner, and C. Hess. An ultra-high vacuum scanning tunneling microscope operating at sub-Kelvin temperatures and high magnetic fields for spin-resolved measurements. *Review of Scientific Instruments*, 89: 065104, 2018.

- [186] *JanisULT, Area B, 225 Wildwood Avenue, Woburn, MA 01801-2025, USA.* JanisULT, 2016.
- [187] S. Schimmel. *Aufbau und Performance eines 30mK-Rastertunnelmikroskops und Untersuchungen zum Einzelmolekülmagnet $Dy_2ScN@C_80$ auf Substratoberflächen.* PhD thesis, TU Dresden, 2021.
- [188] H. London. volume 157, 1951.
- [189] A. T. A. M. de Waele. Basic Operation of Cryocoolers and Related Thermal-Machines. *Journal of Low Temperature Physics*, 164:179–236, 2011.
- [190] *Bilz Vibration Technology AG, Böblinger Straße 25, D-71229 Leonberg.* Bilz Vibration Technology AG, 2016.
- [191] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli, and S. J. Clarke. Structure and superconductivity of LiFeAs. *Chem. Commun.*, pages 5918–5920, 2008.
- [192] X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li, and C. Q. Jin. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Communications*, 148(11):538–540, 2008.
- [193] I. Morozov, A. Boltalin, O. Volkova, A. Vasiliev, O. Kataeva, U. Stockert, M. Abdel-Hafiez, D. Bombor, A. Bachmann, L. Harnagea, M. Fuchs, H.-J. Grafe, G. Behr, R. Klingeler, S. Borisenko, C. Hess, S. Wurmehl, and B. Büchner. Single Crystal Growth and Characterization of Superconducting LiFeAs. *Crystal Growth & Design*, 10(10):4428–4432, 2010.
- [194] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pöttgen. Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide $BaFe_2As_2$. *Physical Review B*, 78(2):020503(R), 2008.
- [195] A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, R. Jin, J. Y. Howe, and D. Mandrus. Electronic correlations in the superconductor $LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ with low carrier density. *Physical Review B*, 77(17):174503, 2008.
- [196] L. Van Hove. The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal. *Phys. Rev.*, 89:1189–1193, 1953.
- [197] Y. S. Kushnirenko, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. Morozov, L. Harnagea, S. Wurmehl, S. Aswartham, B. Büchner, A. V. Chubukov, and S. V. Borisenko. Nematic superconductivity in LiFeAs. *Phys. Rev. B*, 102:184502, 2020.

- [198] P. Jeglič, A. Potočnik, M. Klanjšek, M. Bobnar, M. Jagodič, K. Koch, H. Rosner, S. Margadonna, B. Lv, A. M. Guloy, and D. Arčon. ^{75}As nuclear magnetic resonance study of antiferromagnetic fluctuations in the normal state of LiFeAs. *Phys. Rev. B*, 81:140511, 2010.
- [199] L. Ma, J. Zhang, G. F. Chen, and W. Yu. NMR evidence of strongly correlated superconductivity in LiFeAs: Tuning toward a spin-density-wave ordering. *Phys. Rev. B*, 82:180501, 2010.
- [200] Z. Li, Y. Ooe, X.-C. Wang, Q.-Q. Liu, C.-Q. Jin, M. Ichioka, and G.-q. Zheng. ^{75}As NQR and NMR Studies of Superconductivity and Electron Correlations in Iron Arsenide LiFeAs. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 79(8):083702, 2010.
- [201] A. E. Taylor, M. J. Pitcher, R. A. Ewings, T. G. Perring, S. J. Clarke, and A. T. Boothroyd. Antiferromagnetic spin fluctuations in LiFeAs observed by neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 83:220514, 2011.
- [202] M. Wang, M. Wang, H. Miao, S. V. Carr, D. L. Abernathy, M. B. Stone, X. C. Wang, L. Xing, C. Q. Jin, X. Zhang, J. Hu, T. Xiang, H. Ding, and P. Dai. Effect of Li-deficiency impurities on the electron-overdoped LiFeAs superconductor. *Phys. Rev. B*, 86:144511, 2012.
- [203] N. Qureshi, P. Steffens, Y. Drees, A. C. Komarek, D. Lamago, Y. Sidis, L. Harnagea, H. J. Grafe, S. Wurmehl, B. Büchner, and M. Braden. Inelastic neutron-scattering measurements of incommensurate magnetic excitations on superconducting LiFeAs single crystals. *Physical Review Letters*, 108(11):117001, 2012.
- [204] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki. Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Phys. Rev. Lett.*, 101:087004, 2008.
- [205] K. Seo, B. A. Bernevig, and J. Hu. Pairing Symmetry in a Two-Orbital Exchange Coupling Model of Oxypnictides. *Phys. Rev. Lett.*, 101:206404, 2008.
- [206] C. Platt, R. Thomale, and W. Hanke. Superconducting state of the iron pnictide LiFeAs: A combined density-functional and functional-renormalization-group study. *Phys. Rev. B*, 84:235121, 2011.
- [207] F. Ahn, I. Eremin, J. Knolle, V. B. Zabolotnyy, S. V. Borisenko, B. Büchner, and A. V. Chubukov. Superconductivity from repulsion in LiFeAs: Novel s -wave symmetry and potential time-reversal symmetry breaking. *Phys. Rev. B*, 89:144513, 2014.

- [208] K. Cho, H. Kim, M. A. Tanatar, Y. J. Song, Y. S. Kwon, W. A. Coniglio, C. C. Agosta, A. Gurevich, and R. Prozorov. Anisotropic upper critical field and possible Fulde-Ferrel-Larkin-Ovchinnikov state in the stoichiometric pnictide superconductor LiFeAs. *Physical Review B*, 83(6):060502(R), 2011.
- [209] N. Qureshi, P. Steffens, D. Lamago, Y. Sidis, O. Sobolev, R. A. Ewings, L. Harnagea, S. Wurmehl, B. Büchner, and M. Braden. Fine structure of the incommensurate antiferromagnetic fluctuations in single-crystalline LiFeAs studied by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 90:144503, 2014.
- [210] H. Kontani and S. Onari. Orbital-fluctuation-mediated superconductivity in iron pnictides: Analysis of the five-orbital hubbard-holstein model. *Physical Review Letters*, 104(15):157001, 2010.
- [211] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, and Y. Ōno. Two types of *s*-wave pairing due to magnetic and orbital fluctuations in the two-dimensional 16-band *d*–*p* model for iron-based superconductors. *Phys. Rev. B*, 81:054518, 2010.
- [212] T. Saito, Y. Yamakawa, S. Onari, and H. Kontani. Revisiting orbital-fluctuation-mediated superconductivity in LiFeAs: Nontrivial spin-orbit interaction effects on the band structure and superconducting gap function. *Phys. Rev. B*, 92: 134522, 2015.
- [213] P. M. R. Brydon, M. Daghofer, C. Timm, and J. Van Den Brink. Theory of magnetism and triplet superconductivity in LiFeAs. *Physical Review B*, 83(6): 060501(R), 2011.
- [214] S. H. Baek, H. J. Grafe, F. Hammerath, M. Fuchs, C. Rudisch, L. Harnagea, S. Aswartham, S. Wurmehl, J. van den Brink, and B. Büchner. ^{75}As NMR-NQR study in superconducting LiFeAs. *The European Physical Journal B*, 85(5):159, 2012.
- [215] S. H. Baek, L. Harnagea, S. Wurmehl, B. Büchner, and H. J. Grafe. Anomalous superconducting state in LiFeAs implied by the ^{75}As Knight shift measurement. *Journal of Physics Condensed Matter*, 25:162204, 2013.
- [216] C. Li, G. Dai, Y. Cai, Y. Wang, X. Wang, Q. Gao, G. Liu, Y. Huang, Q. Wang, F. Zhang, S. Zhang, F. Yang, Z. Wang, Q. Peng, Z. Xu, C. Jin, L. Zhao, and X. J. Zhou. Evidence for bosonic mode coupling in electron dynamics of LiFeAs superconductor. *Chinese Physics B*, 29(10):107402, 2020.

- [217] Y.-B. Huang, P. Richard, X.-P. Wang, T. Qian, and H. Ding. Angle-resolved photoemission studies of the superconducting gap symmetry in Fe-based superconductors. *AIP Advances*, 2(4):041409, 2012.
- [218] T. E. Kuzmicheva, S. A. Kuzmichev, I. V. Morozov, S. Wurmehl, and B. Büchner. Experimental Evidence of Three-Gap Superconductivity in LiFeAs. *JETP Letters*, 111(6):350–356, 2020.
- [219] U. Stockert, M. Abdel-Hafiez, D. V. Evtushinsky, V. B. Zabolotnyy, A. U. B. Wolter, S. Wurmehl, I. Morozov, R. Klingeler, S. V. Borisenko, and B. Büchner. Specific heat and angle-resolved photoemission spectroscopy study of the superconducting gaps in LiFeAs. *Phys. Rev. B*, 83:224512, 2011.
- [220] Z. Sun, P. K. Nag, S. Sykora, J. M. Guevara, S. Hoffmann, C. Salazar, T. Hänke, R. Kappenberger, S. Wurmehl, B. Büchner, and C. Hess. Spectroscopic evidence of nematic fluctuations in LiFeAs. *Phys. Rev. B*, 100:024506, 2019.
- [221] S. Chi, S. Grothe, R. Liang, P. Dosanjh, W. N. Hardy, S. A. Burke, D. A. Bonn, and Y. Pennec. Scanning Tunneling Spectroscopy of Superconducting LiFeAs Single Crystals: Evidence for Two Nodeless Energy Gaps and Coupling to a Bosonic Mode. *Phys. Rev. Lett.*, 109:087002, 2012.
- [222] J. E. Hoffman. Spectroscopic scanning tunneling microscopy insights into Fe-based superconductors. *Reports on Progress in Physics*, 74(12):124513, 2011.
- [223] J. E. Hoffman, K. McElroy, D.-H. Lee, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis. Imaging Quasiparticle Interference in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science*, 297(5584):1148–1151, 2002.
- [224] T. Hanaguri, Y. Kohsaka, J. C. Davis, C. Lupien, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, M. Ono, and H. Takagi. Quasiparticle interference and superconducting gap in $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Nature Physics*, 3(12):865–871, 2007.
- [225] T. Hanaguri, Y. Kohsaka, M. Ono, M. Maltseva, P. Coleman, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, and H. Takagi. Coherence Factors in a High- T_c Cuprate Probed by Quasi-Particle Scattering Off Vortices. *Science*, 323(5916):923–926, 2009.
- [226] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi. Unconventional s-Wave Superconductivity in Fe(Se,Te). *Science*, 328(5977):474, 2010.
- [227] D. Altenfeld, P. J. Hirschfeld, I. I. Mazin, and I. Eremin. Detecting sign-changing superconducting gap in LiFeAs using quasiparticle interference. *Phys. Rev. B*, 97:054519, 2018.

- [228] S. Chi, S. Johnston, G. Levy, S. Grothe, R. Szedlak, B. Ludbrook, R. Liang, P. Dosanjh, S. A. Burke, A. Damascelli, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and Y. Pennec. Sign inversion in the superconducting order parameter of LiFeAs inferred from Bogoliubov quasiparticle interference. *Phys. Rev. B*, 89:104522, 2014.
- [229] S. Lederer, Y. Schattner, E. Berg, and S. A. Kivelson. Enhancement of Superconductivity near a Nematic Quantum Critical Point. *Phys. Rev. Lett.*, 114: 097001, 2015.
- [230] A. Klein and A. Chubukov. Superconductivity near a nematic quantum critical point: Interplay between hot and lukewarm regions. *Phys. Rev. B*, 98:220501, 2018.
- [231] M. Toyoda, Y. Kobayashi, and M. Itoh. Nematic fluctuations in iron arsenides NaFeAs and LiFeAs probed by ^{75}As NMR. *Phys. Rev. B*, 97:094515, 2018.
- [232] C. M. Yim, C. Trainer, R. Aluru, S. Chi, W. N. Hardy, R. Liang, D. Bonn, and P. Wahl. Discovery of a strain-stabilised smectic electronic order in LiFeAs. *Nature Communications*, 9(1):2602, 2018.
- [233] Y. J. Song, J. S. Ghim, B. H. Min, Y. S. Kwon, M. H. Jung, and J. S. Rhyee. Synthesis, anisotropy, and superconducting properties of LiFeAs single crystal. *Applied Physics Letters*, 96(21):212508, 2010.
- [234] J. L. Zhang, L. Jiao, F. F. Balakirev, X. C. Wang, C. Q. Jin, and H. Q. Yuan. Upper critical field and its anisotropy in LiFeAs. *Physical Review B*, 83(17): 174506, 2011.
- [235] S. Khim, B. Lee, J. W. Kim, E. S. Choi, G. R. Stewart, and K. H. Kim. Pauli-limiting effects in the upper critical fields of a clean LiFeAs single crystal. *Physical Review B*, 84(10):104502, 2011.
- [236] N. Kurita, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, A. Kismarahardja, E. S. Choi, J. S. Brooks, Y. Uwatoko, S. Uji, and T. Terashima. Determination of the upper critical field of a single crystal LiFeAs: The magnetic torque study up to 35 tesla. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80(1):013706, 2011.
- [237] B. Lee, S. Khim, J. S. Kim, G. R. Stewart, and K. H. Kim. Single-crystal growth and superconducting properties of LiFeAs. *EPL (Europhysics Letters)*, 91(6): 67002, 2010.

- [238] G. Li, R. R. Urbano, P. Goswami, C. Tarantini, B. Lv, P. Kuhns, A. P. Reyes, C. W. Chu, and L. Balicas. Anomalous hysteresis as evidence for a magnetic-field-induced chiral superconducting state in LiFeAs. *Phys. Rev. B*, 87:024512, 2013.
- [239] O. Heyer, T. Lorenz, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. V. Borisenko, I. Morozov, L. Harnagea, S. Wurmehl, C. Hess, and B. Büchner. Resistivity and Hall effect of LiFeAs: Evidence for electron-electron scattering. *Phys. Rev. B*, 84:064512, 2011.
- [240] D. Bombor. *Transportmessungen an sdupraleitenden Eisenpniktiden und Heusler-Verbindungen*. PhD thesis, Technischen Universität Dresden, 2013.
- [241] L. Cao, W. Liu, G. Li, G. Dai, Q. Zheng, Y. Wang, K. Jiang, S. Zhu, L. Huang, L. Kong, F. Yang, X. Wang, W. Zhou, X. Lin, J. Hu, C. Jin, H. Ding, and H.-J. Gao. Two distinct superconducting states controlled by orientations of local wrinkles in LiFeAs. *Nature Communications*, 12(1):6312, 2021.
- [242] P. K. Nag, R. Schlegel, D. Baumann, H. J. Grafe, R. Beck, S. Wurmehl, B. Büchner, and C. Hess. Two distinct superconducting phases in LiFeAs. *Scientific Reports*, 6:1, 2016.
- [243] S. Grothe, S. Chi, P. Dosanjh, R. Liang, W. N. Hardy, S. A. Burke, D. A. Bonn, and Y. Pennec. Bound states of defects in superconducting LiFeAs studied by scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 86:174503, 2012.
- [244] R. Schlegel, P. K. Nag, D. Baumann, R. Beck, S. Wurmehl, B. Büchner, and C. Hess. Defect states in LiFeAs as seen by low-temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Status Solidi B*, 254(1):1600159, 2017.
- [245] A. Schönlies. *Krystallsysteme und Krystallstruktur*. Druck und Verlag von B. G. Teubner, 1891.
- [246] Y. Bang, H.-Y. Choi, and H. Won. Impurity effects on the $\pm s$ -wave state of the iron-based superconductors. *Phys. Rev. B*, 79:054529, 2009.
- [247] W.-F. Tsai, Y.-Y. Zhang, C. Fang, and J. Hu. Impurity-induced bound states in iron-based superconductors with s -wave $\cos k_x \cdot \cos k_y$ pairing symmetry. *Phys. Rev. B*, 80:064513, 2009.
- [248] T. Kariyado and M. Ogata. Single-Impurity Problem in Iron-Pnictide Superconductors. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 79(8):083704, 2010.

- [249] P. K. Nag. *Unusual electronic properties in LiFeAs probed by low temperatures-canning tunneling microscopy and spectroscopy*. PhD thesis, Technischen Universitaet Dresden, 2017.
- [250] M. de Berg, O. Cheong, M. van Kreveld, and M. Overmars. *Computational Geometry*. Springer, Berlin, 2008.
- [251] S. Bhattacharya and M. J. Higgins. Dynamics of a disordered flux line lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 70:2617–2620, 1993.
- [252] S. S. Banerjee, N. G. Patil, S. Ramakrishnan, A. K. Grover, S. Bhattacharya, P. K. Mishra, G. Ravikumar, T. V. Chandrasekhar Rao, V. C. Sahni, M. J. Higgins, C. V. Tomy, G. Balakrishnan, and D. Mck. Paul. Disorder, metastability, and history dependence in transformations of a vortex lattice. *Phys. Rev. B*, 59:6043–6046, 1999.
- [253] R. Gilardi, J. Mesot, A. Drew, U. Divakar, S. L. Lee, E. M. Forgan, O. Zaharko, K. Conder, V. K. Aswal, C. D. Dewhurst, R. Cubitt, N. Momono, and M. Oda. Direct Evidence for an Intrinsic Square Vortex Lattice in the Overdoped High- T_c Superconductor $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_{4+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 88:217003, 2002.
- [254] P. J. Curran, V. V. Khotkevych, S. J. Bending, A. S. Gibbs, S. L. Lee, and A. P. Mackenzie. Vortex imaging and vortex lattice transitions in superconducting Sr_2RuO_4 single crystals. *Phys. Rev. B*, 84:104507, 2011.
- [255] S. J. Ray, A. S. Gibbs, S. J. Bending, P. J. Curran, E. Babaev, C. Baines, A. P. Mackenzie, and S. L. Lee. Muon-spin rotation measurements of the vortex state in Sr_2RuO_4 : Type-1.5 superconductivity, vortex clustering, and a crossover from a triangular to a square vortex lattice. *Phys. Rev. B*, 89:094504, 2014.
- [256] V. G. Kogan, M. Bullock, B. Harmon, P. Miranovic, L. Dobrosavljevic-Grujic, P. L. Gammel, and D. J. Bishop. Vortex lattice transitions in borocarbides. *Phys. Rev. B*, 55:8693–8696, 1997.
- [257] H. Sakata, M. Oosawa, K. Matsuba, N. Nishida, H. Takeya, and K. Hirata. Imaging of a Vortex Lattice Transition in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ by Scanning Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1583–1586, 2000.
- [258] S.-Z. Lin and V. G. Kogan. Strain-induced intervortex interaction and vortex lattices in tetragonal superconductors. *Phys. Rev. B*, 95:054511, 2017.
- [259] M. Gooch, B. Lv, J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lorenz, A. M. Guloy, and P. C. W. Chu. Pressure shift of the superconducting T_c of LiFeAs. *EPL (Europhysics Letters)*, 85(2):27005, 2009.

- [260] E. Gati, S. Köhler, D. Guterding, B. Wolf, S. Knöner, S. Ran, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and M. Lang. Hydrostatic-pressure tuning of magnetic, nonmagnetic, and superconducting states in annealed $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 86: 220511, 2012.
- [261] W. Gao, X. Zhu, F. Zheng, M. Wu, J. Zhang, C. Xi, P. Zhang, Y. Zhang, N. Hao, W. Ning, and M. Tian. A possible candidate for triply degenerate point fermions in trigonal layered PtBi_2 . *Nature Communications*, 9(1):3249, 2018.
- [262] X. Chen, D. Shao, C. Gu, Y. Zhou, C. An, Y. Zhou, X. Zhu, T. Chen, M. Tian, J. Sun, and Z. Yang. Pressure-induced multiband superconductivity in pyrite PtBi_2 with perfect electron-hole compensation. *Phys. Rev. Materials*, 2:054203, 2018.
- [263] J. Wang, X. Chen, Y. Zhou, C. An, Y. Zhou, C. Gu, M. Tian, and Z. Yang. Pressure-induced superconductivity in trigonal layered PtBi_2 with triply degenerate point fermions. *Phys. Rev. B*, 103:014507, 2021.
- [264] W. Gao, N. Hao, F.-W. Zheng, W. Ning, M. Wu, X. Zhu, G. Zheng, J. Zhang, J. Lu, H. Zhang, C. Xi, J. Yang, H. Du, P. Zhang, Y. Zhang, and M. Tian. Extremely Large Magnetoresistance in a Topological Semimetal Candidate Pyrite PtBi_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 118:256601, 2017.
- [265] S. Thirupathaiah, Y. Kushnirenko, E. Haubold, A. V. Fedorov, E. D. L. Rienks, T. K. Kim, A. N. Yaresko, C. G. F. Blum, S. Aswartham, B. Büchner, and S. V. Borisenko. Possible origin of linear magnetoresistance: Observation of Dirac surface states in layered PtBi_2 . *Phys. Rev. B*, 97:035133, 2018.
- [266] G. Shipunov, I. Kovalchuk, B. R. Piening, V. Labracherie, A. Veyrat, D. Wolf, A. Lubk, S. Subakti, R. Giraud, J. Dufouleur, S. Shokri, F. Caglieris, C. Hess, D. V. Efremov, B. Büchner, and S. Aswartham. Polymorphic PtBi_2 : Growth, structure, and superconducting properties. *Phys. Rev. Materials*, 4:124202, 2020.
- [267] W. Jiang, F. Zhu, P. Li, Y. Li, G. Wang, Q. Jing, W. Gao, M. Tian, J. Ma, W. Zhang, W. Luo, and D. Qian. Electronic structure of non-centrosymmetric PtBi_2 studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 128(13):135103, 2020.
- [268] B. Wu, V. Barrena, H. Suderow, and I. Guillamón. Huge linear magnetoresistance due to open orbits in γ - PtBi_2 . *Phys. Rev. Research*, 2:022042, 2020.

- [269] V. L. Berezinsky. Destruction of long range order in one-dimensional and two-dimensional Systems possesing a cotinuous symmetry group. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1971.
- [270] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids. (Application of dislocation theory). *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(11):L124–L126, 1972.
- [271] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 6 (7):1181–1203, 1973.
- [272] L. Xing, R. Chapai, R. Nepal, and R. Jin. Topological behavior and Zeeman splitting in trigonal PtBi_{2-x} single crystals. *npj Quantum Materials*, 5(1):10, 2020.
- [273] P. Li, C. Zhang, Y. Wen, L. Cheng, G. Nichols, D. G. Cory, G.-X. Miao, and X.-X. Zhang. Anisotropic planar Hall effect in the type-II topological Weyl semimetal WTe_2 . *Phys. Rev. B*, 100:205128, 2019.
- [274] R. Singha, S. Roy, A. Pariari, B. Satpati, and P. Mandal. Planar Hall effect in the type-II Dirac semimetal VAl_3 . *Phys. Rev. B*, 98:081103, 2018.
- [275] C. Q. Xu, X. Z. Xing, X. Xu, B. Li, B. Chen, L. Q. Che, X. Lu, J. Dai, and Z. X. Shi. Synthesis, physical properties, and band structure of the layered bismuthide PtBi_2 . *Phys. Rev. B*, 94:165119, 2016.
- [276] Q. Yao, Y. P. Du, X. J. Yang, Y. Zheng, D. F. Xu, X. H. Niu, X. P. Shen, H. F. Yang, P. Dudin, T. K. Kim, M. Hoesch, I. Vobornik, Z.-A. Xu, X. G. Wan, D. L. Feng, and D. W. Shen. Bulk and surface electronic structure of hexagonal structured PtBi_2 studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 94:235140, 2016.
- [277] Y. Feng, Q. Jiang, B. Feng, M. Yang, T. Xu, W. Liu, X. Yang, M. Arita, E. F. Schwier, K. Shimada, H. O. Jeschke, R. Thomale, Y. Shi, X. Wu, S. Xiao, S. Qiao, and S. He. Rashba-like spin splitting along three momentum directions in trigonal layered PtBi_2 . *Nature Communications*, 10(1):4765, 2019.
- [278] A. Kuibarov, O. Suvorov, R. Vocaturo, A. Fedorov, R. Lou, L. Merkwitz, V. Voroshnin, J. I. Facio, K. Koepernik, A. Yaresko, G. Shipunov, S. Aswartham, J. van den Brink, B. Büchner, and S. Borisenko. Superconducting Arcs. arXiv.2305.02900, 2023.

- [279] X.-A. Nie, S. Li, M. Yang, Z. Zhu, H.-K. Xu, X. Yang, F. Zheng, D. Guan, S. Wang, Y.-Y. Li, C. Liu, J. Li, P. Zhang, Y. Shi, H. Zheng, and J. Jia. Robust Hot Electron and Multiple Topological Insulator States in PtBi₂. *ACS Nano*, 14(2):2366–2372, 2020.
- [280] S. Hoffmann, S. Schimmel, R. Vocaturo, J. Puig, G. Shipunov, O. Janson, S. Aswartham, D. Baumann, B. Büchner, J. van den Brink, Y. Fasano, J. I. Facio, and C. Hess. Fermi arcs dominating the electronic surface properties of trigonal PtBi₂. arXiv:2407.15790, 2024.
- [281] J. E. Inglesfield. From slabs to surfaces—Calculating the electronic structure of a semi-Infinite solid. *Progress in Surface Science*, 25(1):57–82, 1987.
- [282] A. Kuibarov, O. Suvorov, R. Vocaturo, A. Fedorov, R. Lou, L. Merkwitz, V. Voroshnin, J. I. Facio, K. Koepernik, A. Yaresko, G. Shipunov, S. Aswartham, J. v. d. Brink, B. Büchner, and S. Borisenko. Evidence of superconducting Fermi arcs. *Nature*, 626(7998):294–299, 2024.
- [283] E. Bascones and B. Valenzuela. Yang-Rice-Zhang description of checkerboard pattern and autocorrelation of photoemission data in high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B*, 77:024527, 2008.
- [284] A. K. Mitchell and L. Fritz. Signatures of Weyl semimetals in quasiparticle interference. *Phys. Rev. B*, 93:035137, 2016.
- [285] R. Queiroz and A. Stern. Selection Rules for Quasiparticle Interference with Internal Nonsymmorphic Symmetries. *Phys. Rev. Lett.*, 121:176401, 2018.
- [286] J. D. Sau and S. Tewari. Topologically protected surface Majorana arcs and bulk Weyl fermions in ferromagnetic superconductors. *Phys. Rev. B*, 86:104509, 2012.
- [287] H. Zheng, G. Bian, G. Chang, H. Lu, S.-Y. Xu, G. Wang, T.-R. Chang, S. Zhang, I. Belopolski, N. Alidoust, D. S. Sanchez, F. Song, H.-T. Jeng, N. Yao, A. Bansil, S. Jia, H. Lin, and M. Z. Hasan. Atomic-Scale Visualization of Quasiparticle Interference on a Type-II Weyl Semimetal Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 117:266804, Dec 2016.
- [288] H. Inoue, A. Gyenis, Z. Wang, J. Li, S. W. Oh, S. Jiang, N. Ni, B. A. Bernevig, and A. Yazdani. Quasiparticle interference of the Fermi arcs and surface-bulk connectivity of a Weyl semimetal. *Science*, 351(6278):1184–1187, 2016.

- [289] S. Kourtis, J. Li, Z. Wang, A. Yazdani, and B. A. Bernevig. Universal signatures of Fermi arcs in quasiparticle interference on the surface of Weyl semimetals. *Phys. Rev. B*, 93(041109(R)), 2016.
- [290] R. Batabyal, N. Morali, N. Avraham, Y. Sun, M. Schmidt, C. Felser, A. Stern, B. Yan, and H. Beidenkopf. Visualizing weakly bound surface Fermi arcs and their correspondence to bulk Weyl fermions. *Science Advances*, 2(1600709), 2016.
- [291] K. Rossnagel. On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(21):213001, 2011.
- [292] X. Zhu, J. Guo, J. Zhang, and E. W. Plummer. Misconceptions associated with the origin of charge density waves. *Advances in Physics:X*, 2(3):622–640, 2017.
- [293] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, 1955.
- [294] S. Schimmel, Y. Fasano, S. Hoffmann, J. Puig, G. Shipunov, D. Baumann, S. Aswartham, B. Büchner, and C. Hess. High- T_c surface superconductivity in topological Weyl semimetal $t\text{-PtBi}_2$. arXiv.2302.08968, 2023.
- [295] H. Won and K. Maki. Possible f-wave superconductivity in Sr_2RuO_4 ? *Europhysics Letters*, 52(4):427, 2000.
- [296] G. Yang and K. Maki. Impurity scattering in f-wave superconductor UPt_3 . *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 21(1):61–65, 2001.
- [297] Y. Yuan, X. Yang, L. Peng, Z.-J. Wang, J. Li, C.-J. Yi, J.-J. Xian, Y.-G. Shi, and Y.-S. Fu. Quasiparticle interference of Fermi arc states in the type-II Weyl semimetal candidate WTe_2 . *Phys. Rev. B*, 97:165435, 2018.
- [298] K. Deng, G. Wan, P. Deng, K. Zhang, S. Ding, E. Wang, M. Yan, H. Huang, H. Zhang, Z. Xu, J. Denlinger, A. Fedorov, H. Yang, W. Duan, H. Yao, Y. Wu, S. Fan, H. Zhang, X. Chen, and S. Zhou. Experimental observation of topological Fermi arcs in type-II Weyl semimetal MoTe_2 . *Nature Physics*, 12(12):1105–1110, 2016.
- [299] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, Y. Zhang, S. Onishi, Y. Chen, W. Ruan, C. Ojeda-Aristizabal, H. Ryu, M. T. Edmonds, H.-Z. Tsai, A. Riss, S.-K. Mo, D. Lee, A. Zettl, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and M. F. Crommie. Characterization of collective ground states in single-layer NbSe_2 . *Nature Physics*, 12(1):92–97, 2016.

- [300] A. Soumyanarayanan, M. M. Yee, Y. He, J. van Wezel, D. J. Rahn, K. Rossnagel, E. W. Hudson, M. R. Norman, and J. E. Hoffman. Quantum phase transition from triangular to stripe charge order in NbSe₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(5):1623–1627, 2013.
- [301] G. Grüner. The dynamics of spin-density waves. *Rev. Mod. Phys.*, 66:1–24, 1994.
- [302] X. Yang, H. Bai, Z. Wang, Y. Li, Q. Chen, J. Chen, Y. Li, C. Feng, Y. Zheng, and Z.-a. Xu. Giant linear magneto-resistance in nonmagnetic PtBi₂. *Appl. Phys. Lett.*, 108(25):252401, 2016.
- [303] S. I. Vedeneev. Pseudogap problem in high-temperature superconductors. *Physics-Uspekhi*, 64(9):890–922, 2021.
- [304] V. M. Krasnov, A. E. Kovalev, A. Yurgens, and D. Winkler. Magnetic Field Dependence of the Superconducting Gap and the Pseudogap in Bi2212 and HgBr₂-Bi2212, Studied by Intrinsic Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 86:2657–2660, 2001.
- [305] Y. Dagan, R. Krupke, and G. Deutscher. Determination of the superconducting gap in YBa₂Cu₃O_{7- δ} by tunneling experiments under magnetic fields. *Phys. Rev. B*, 62:146–149, 2000.
- [306] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis. Imaging the granular structure of high-T_c superconductivity in underdoped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} . *Nature*, 415(6870):412–416, 2002.
- [307] D. Pelc, M. Vučković, M. S. Grbić, M. Požek, G. Yu, T. Sasagawa, M. Greven, and N. Barišić. Emergence of superconductivity in the cuprates via a universal percolation process. *Nature Communications*, 9(1):4327, 2018.
- [308] S. H. Pan, J. P. O’Neal, R. L. Badzey, C. Chamon, H. Ding, J. R. Engelbrecht, Z. Wang, H. Eisaki, S. Uchida, A. K. Gupta, K.-W. Ng, E. W. Hudson, K. M. Lang, and J. C. Davis. Microscopic electronic inhomogeneity in the high-T_c superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} . *Nature*, 413(6853):282–285, 2001.
- [309] K. Gofryk, M. Pan, C. Cantoni, B. Saparov, J. E. Mitchell, and A. S. Sefat. Local Inhomogeneity and Filamentary Superconductivity in Pr-Doped CaFe₂As₂. *Phys. Rev. Lett.*, 112:047005, 2014.
- [310] S. Reich, G. Leitus, Y. Tssaba, Y. Levi, A. Sharoni, and O. Millo. Localized High-T_c Superconductivity on the Surface of Na-Doped WO₃. *Journal of Superconductivity*, 13(5):855–861, 2000.

- [311] Y. Dubi, Y. Meir, and Y. Avishai. Nature of the superconductor-insulator transition in disordered superconductors. *Nature*, 449(7164):876–880, 2007.
- [312] B. D. Josephson. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics letters*, 1(7):251–253, 1962.
- [313] E. Simanek. *Inhomogeneous Superconductors: Granular and Quantum Effects*. Oxford University Press, 1994.
- [314] S. Alexander. Superconductivity of networks. A percolation approach to the effects of disorder. *Phys. Rev. B*, 27:1541–1557, 1983.
- [315] G. Deutscher. Percolation and Superconductivity. In A. M. Goldman and S. A. Wolf, editors, *Percolation, Localization, and Superconductivity*, pages 95–113. Springer US, Boston, MA, 1984.
- [316] S. John and T. C. Lubensky. Phase transitions in a disordered granular superconductor near percolation. *Phys. Rev. B*, 34:4815–4825, 1986.
- [317] R. Vaglio, C. Attanasio, L. Maritato, and A. Ruosi. Explanation of the resistance-peak anomaly in nonhomogeneous superconductors. *Phys. Rev. B*, 47:15302–15303, 1993.
- [318] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, and J. P. Garno. Direct Measurement of Quasiparticle-Lifetime Broadening in a Strong-Coupled Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 41:1509–1512, Nov 1978.
- [319] M. Yankowitz, S. Chen, H. Polshyn, Y. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Graf, A. F. Young, and C. R. Dean. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene. *Science*, 363(6431):1059–1064, 2019.
- [320] M. Oh, K. P. Nuckolls, D. Wong, R. L. Lee, X. Liu, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Yazdani. Evidence for unconventional superconductivity in twisted bilayer graphene. *Nature*, 600(7888):240–245, 2021.
- [321] F. He, Y. Zhou, Z. Ye, S.-H. Cho, J. Jeong, X. Meng, and Y. Wang. Moiré Patterns in 2D Materials: A Review. *ACS Nano*, 15(4):5944–5958, April 2021.
- [322] B. Jäck, Y. Xie, and A. Yazdani. Detecting and distinguishing Majorana zero modes with the scanning tunnelling microscope. *Nature Reviews Physics*, 3(8):541–554, 2021.
- [323] J. A. Gifford, G. J. Zhao, B. C. Li, J. Zhang, D. R. Kim, and T. Y. Chen. Zero bias anomaly in Andreev reflection spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 120(16):163901, 2016.

- [324] I. Guillamón, H. Suderow, A. Fernández-Pacheco, J. Sesé, R. Córdoba, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, and S. Vieira. Direct observation of melting in a two-dimensional superconducting vortex lattice. *Nature Physics*, 5(9):651–655, 2009.

Publikationsliste

- [65] **S. Hoffmann**, R. Schlegel, C. Salazar, S. Sykora, P. K. Nag, P. Khanenko, R. Beck, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, Y. Fasano, and C. Hess. Absence of hexagonal-to-square lattice transition in LiFeAs vortex matter. *Phys. Rev. B*, 106:134507, 2022.
- [219] Z. Sun, P. K. Nag, S. Sykora, J. M. Guevara, **S. Hoffmann**, C. Salazar, T. Hänke, R. Kappenberger, S. Wurmehl, B. Büchner, and C. Hess. Spectroscopic evidence of nematic fluctuations in LiFeAs. *Phys. Rev. B*, 100:024506, 2019
- [280] **S. Hoffmann**, S. Schimmel, R. Vocaturo, J. Puig, G. Shipunov, O. Janson, S. Aswartham, D. Baumann, B. Büchner, J. van den Brink, Y. Fasano, J. I. Facio, and C. Hess. Fermi arcs dominating the electronic surface properties of trigonal PtBi_2 . *arXiv.2407.15790*, 2024
- [294] S. Schimmel, Y. Fasano, **S. Hoffmann**, J. Puig, G. Shipunov, D. Baumann, S. Aswartham, B. Büchner, and C. Hess. High-TC surface superconductivity in topological Weyl semimetal t- PtBi_2 . *arXiv.2302.08968*, 2023

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die durch ihre Zusammenarbeit und Unterstützung diese Dissertation ermöglicht haben:

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Christian Hemker-Heß für die Betreuung der Arbeit, die Bereitstellung des Themas, die Übernahme des Erstgutachtens sowie die Unterstützung in allen Belangen,

Prof. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht für die Übernahme des Zweitgutachtens,

Dr. Sebastian Schimmel für die tatkräftige Unterstützung bei der Erhebung und Analyse der Daten sowie die vielen angeregten thematischen Diskussionen,

Dr. Danny Baumann, Tino Schreiner, Falk Sander sowie dem gesamten Team der Abteilung Forschungstechnik des IFW Dresden für ihre Unterstützung bei Betrieb und Instandhaltung der Messapparaturen.

allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe *Quantum Transport and Tunneling* des IFW Dresden für das angenehme Arbeitsklima und angeregte wissenschaftliche Diskussionen sowie die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente,

Dr. Swen Wagner für die Erstellung eines Korrektorats dieser Arbeit

und allen Freunden und Familienmitgliedern, die bei der Korrektur dieser Arbeit geholfen haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit im Rahmen der Betreuung am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden und der Bergischen Universität Wuppertal selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe durchgeführt habe. Zur Anfertigung dieser Arbeit wurden nur die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel verwendet und alle wörtlich oder inhaltlich übernommen Stellen wurden als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Fakultät einer wissenschaftlichen Hochschule vorgelegt.

Ort,Datum: Dresden, 06.08.2024

Unterschrift: 

Sven Hoffmann