

Optische Eigenschaften des magnetischen topologischen Isolators MnBi₂Te₄: Auswirkungen der Bi/Sb-Substitution und extremer Bedingungen

Matthias Köpf

Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Köpf, Matthias. 2025. "Optische Eigenschaften des magnetischen topologischen Isolators MnBi₂Te₄: Auswirkungen der Bi/Sb-Substitution und extremer Bedingungen." Augsburg: Universität Augsburg.



Optische Eigenschaften des magnetischen
topologischen Isolators MnBi_2Te_4 :
Auswirkungen der Bi/Sb-Substitution und
extremer Bedingungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von
Matthias Josef Köpf

Augsburg, Januar 2025



Erstgutachter: Prof. Dr. Christine Kuntscher
Zweitgutachter: Prof. Dr. Marein Rahn

Tag der mündlichen Prüfung: 14.03.2025

Inhaltsangabe

Diese Arbeit befasst sich mit den optischen Eigenschaften des magnetischen topologischen Isolators MnBi_2Te_4 , welcher als einer der wichtigsten Vertreter dieser Materialklasse und als vielversprechende Plattform für die Realisierung von seltenen quantenmechanischen Zuständen gilt. Die Sb-substituierte Variante $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ wurde anschließend eingeführt und ermöglicht die Optimierung eines idealen topologischen Isolator-Zustands und einhergehender potenzieller Phänomene wie des Quanten-Anomalen-Hall-Effekts. Denn mit einem ansteigenden Sb-Anteil finden einige Modifikationen in den elektronischen Eigenschaften statt, wie das Verschieben des Fermi-Niveaus zwischen Leitungs- und Valenzband und der Wechsel der freien Ladungsträgerart. Zudem wird eine Verringerung der antiferromagnetischen Übergangstemperatur T_N festgestellt. Mithilfe von optischer Spektroskopie werden die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen unter extremen Bedingungen untersucht, um mögliche Nachweise der topologischen Oberflächenzustände in den optischen Anregungen zu verifizieren. Dabei sind die Ergebnisse in drei Teile gegliedert.

Zunächst werden verschiedene Vertreter der $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ -Familie mit unterschiedlichen Sb-Anteilen x untersucht und miteinander verglichen. Diesbezüglich liegt das Hauptaugenmerk auf den niederenergetischen Anregungen, demnach jenen nahe dem Fermi-Niveau. Bei der Betrachtung der optischen Größen, wie der optischen Leitfähigkeit, kann man starke Änderungen im metallischen Charakter erkennen, wobei bei der Konzentration $x = 0,26$, wie zu erwarten, der kleinste Beitrag an Anregungen freier Ladungsträger festgestellt wird. Genau für diesen Substitutionsgrad wird außerdem eine starke Positionsabhängigkeit der optischen Antwort nachgewiesen. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen einer $x = 0,93$ Probe vorgestellt, unter Berücksichtigung der Ergebnisse der, zuvor im Rahmen meiner Masterarbeit gemessenen, reinen MnBi_2Te_4 -Probe. In dieser Messreihe wird eine potenzielle Auswirkung der einsetzenden antiferromagnetischen Ordnung auf die optischen Funktionen thematisiert. Nahe der Übergangstemperatur T_N können optische Anomalien in den experimentellen Parametern festgestellt werden, was eine Korrelation der eintretenden magnetischen Ordnung und der elektronischen Bandstruktur impliziert. Zuletzt betrachten wir die Auswirkungen von externem Druck auf die optischen Anregungen einer reinen MnBi_2Te_4 und einer $x = 0,26$ Probe. Dabei werden drei grundlegende Erkenntnisse gewonnen. In optischen Parametern der reinen Probe, wie der abgeschirmten Plasmafrequenz oder der Reflexionsgradiententwicklung bei festen Wellenzahlen, wurden Anomalien nahe 2 und 4 GPa nachgewiesen, welche vermutlich auf einen topologisch elektronischen Phasenübergang zurückzuführen sind. Dieser wird wiederum durch verstärkte strukturelle Wechselwirkungen benachbarter Schichten hervorgerufen. Des Weiteren kann eine Verringerung der optischen Energielücke beobachtet werden. Diese wäre konsistent mit der Verkleinerung der Bandlücke, welche in anderen Publikationen festgestellt

wurde. Außerdem demonstrieren beide untersuchten Verbindungen eine druckabhängige Abnahme der Anregungen freier Ladungsträger, welche auf eine Abschwächung des metallischen Charakters hindeutet. Diese könnte durch die Lokalisierung von Leitungselektronen im Zuge einer wachsenden Hybridisierungslücke begründet werden.

Abstract

This thesis deals with the optical properties of the magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 , which is considered as one of the most important representatives of this class of materials and a promising platform for the realization of rare quantum mechanical states. The Sb-substituted variant $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ was subsequently introduced and enables the optimization of an ideal topological insulator state and the associated potential phenomena such as the quantum anomalous Hall effect. This is because with an increasing Sb content, some modifications in the electronic properties take place, such as the shift of the Fermi level between the conduction and valence band and the change of the free charge carrier type. In addition, a reduction in the antiferromagnetic transition temperature T_N is observed. Optical spectroscopy is used to investigate the electronic properties of these compounds under extreme conditions in order to verify possible evidences of the topological surface states in the optical excitations. The results are divided into three parts.

First, various representatives of the $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ family with different Sb contents x are examined and compared with each other. In this respect, the main focus is on the low-energy excitations, i.e. those close to the Fermi level. When looking at the optical quantities, such as the optical conductivity, one can see strong changes in the metallic character, with the smallest contribution to excitations of free charge carriers being found at the concentration $x = 0.26$, as expected. Moreover, a strong position dependence of the optical response is detected exactly for this substitution value. In the second part, the results of the low-temperature measurements of a $x = 0.93$ sample are presented, taking into account the results of the pure MnBi_2Te_4 sample previously measured as part of my master thesis. In this series of measurements, a potential effect of the previously detected onset of antiferromagnetic order on the optical functions is addressed. Near the transition temperature T_N optical anomalies can be localized in the experimental parameters, implying a correlation of the onset of the magnetic order and the electronic band structure. Finally, we consider the effects of external pressure on the optical excitations of a pure MnBi_2Te_4 and a $x = 0.26$ sample. Three fundamental findings are obtained. In optical parameters of the pure sample, such as the screened plasma frequency or the reflectance development at fixed wavenumbers, anomalies near 2 and 4 GPa are detected, which are presumably based on a topological electronic phase transition. This in turn is caused by increased structural interactions between neighboring layers. Furthermore, a reduction of the optical gap can be observed, which is probably related to the decreasing band gap as confirmed in other publications. In addition, both investigated compounds demonstrate a pressure-dependent decrease in the free charge carrier excitations, which indicates an attenuation of the metallic character. This is explained by a potential localization of conducting electrons, which could be caused by the formation of a hybridization gap.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsangabe	iii
Abstract	v
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen von magnetischen topologischen Isolatoren	5
2.1 Der Quanten-Hall- und der Quanten-Spin-Hall-Effekt	5
2.2 Dirac-Gleichung und topologische Klassifizierung	8
2.3 Experimentelle Beispiele	11
2.4 Magnetismus und Topologie	15
2.5 Experimenteller Nachweis topologischer Oberflächenzustände und quantisierter Effekte	18
3 Optische Spektroskopie unter extremen Bedingungen	21
3.1 Methodische Grundlagen	21
3.1.1 Grundlagen der optischen Konstanten	21
3.1.2 Kramers-Kronig-Beziehungen	24
3.1.3 Drude-Lorentz-Modell	26
3.1.4 Optische Eigenschaften von Metallen	28
3.1.5 Auswertung optischer Spektren	32
3.2 Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie (FTIR)	32
3.2.1 Methodische Grundlagen	32
3.2.2 Experimenteller Aufbau	35
3.2.3 Reflexions- und Transmissionsmessungen	36
3.3 Optische Messungen bei tiefen Temperaturen	39
3.3.1 Probenbedampfung	39
3.3.2 Kryostataufbau	39
3.4 Optische Messungen bei hohen Drücken	40
3.4.1 Diamantstempelzelle und optische Analyse	40
3.4.2 Druckermittlung durch Lumineszenz	44
4 Messmethoden für die Probencharakterisierung	47
4.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS)	47
4.2 SQUID Magnetometrie	50
5 Optische Eigenschaften von MnBi_2Te_4 und $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ unter extremen Bedingungen	53
5.1 Entwicklung optischer Funktionen mit ansteigendem Sb-Anteil x	53
5.1.1 Kristallstruktur, elektronische Bandstruktur und topologische Eigenschaften von MnBi_2Te_4	53

5.1.2	Effekt der Bi/Sb-Substitution auf die Bandstruktur, den Magnetismus und die Topologie	58
5.1.3	Experimentelle Bestimmung des Substitutionsgrads der Proben mit nominellem Sb-Anteil $x = 0,26$ und $x = 0,39$	61
5.1.4	Optische Eigenschaften von $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ Proben mit unterschiedlichem Sb-Anteil x	63
5.1.5	Diskussion der Ergebnisse	74
5.2	Einfluss der magnetischen Ordnung auf die optischen Eigenschaften von $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$	75
5.2.1	Änderung der elektronischen Bandstruktur von MnBi_2Te_4 am magnetischen Phasenübergang	75
5.2.2	Optische Eigenschaften von $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,07}\text{Sb}_{0,93})_2\text{Te}_4$ bei tiefen Temperaturen	78
5.2.3	Diskussion der Ergebnisse	82
5.3	Verhalten der optischen Anregungen unter externem Druck	83
5.3.1	Entwicklung der strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften von MnBi_2Te_4 mit ansteigendem Druck	83
5.3.2	Optische Eigenschaften von MnBi_2Te_4 unter externem Druck	86
5.3.3	Optische Eigenschaften von $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,74}\text{Sb}_{0,26})_2\text{Te}_4$ unter externem Druck	91
5.3.4	Diskussion der Ergebnisse	95
6	Zusammenfassung der Ergebnisse	101
	Anhang	103
A	$\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ unter Umgebungsbedingungen	103
B	$\text{Mn}(\text{Bi}_{0,07}\text{Sb}_{0,93})_2\text{Te}_4$ bei tiefen Temperaturen	105
C	MnBi_2Te_4 und $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,74}\text{Sb}_{0,26})_2\text{Te}_4$ unter externem Druck	107
	Literaturverzeichnis	111
	Publikationen	127
	Danksagung	129

1 Einleitung

Die Festkörperphysik ist eines der ältesten Fachbereiche der Naturwissenschaften und beschäftigt sich seit jeher mit der Erforschung der kleinstmöglichen Teilchen und deren dreidimensionaler Anordnung. Die Vervollständigung des Periodensystems und das zunehmende Verständnis der Naturgesetze innerhalb von Atomen über die letzten Jahrhunderte haben dazu beigetragen, die Mechanismen hinter den unterschiedlichen Arten von Bindungen und Zusammensetzungen verschiedener Elemente besser zu verstehen. In Bezug auf feste Körper wuchs die Erkenntnis, dass durch verschiedene Anordnungen von Atomen und Elektronen unterschiedliche Arten von Zuständen erzeugt werden können. Dazu zählen unter anderem die der kristallinen Festkörper, der Magnete oder der Supraleiter. Das Prinzip der spontanen Symmetriebrechung wurde daraufhin eingeführt, um diese Festkörperzustände zu klassifizieren [1, 2]. Beginnend mit der Entdeckung des Quanten-Hall-Effekts (QH), der quantisierten Leitfähigkeit in zweidimensionalen Elektronensystemen in Präsenz eines äußeren Magnetfelds, wurde ab den 1980er Jahren eine neuartige Klasse etabliert, welche diesem Prinzip der Klasseneinteilung nicht genügte, jene der topologischen Isolatoren [3–5].

Topologische Isolatoren zeichnen sich durch eine Kombination von isolierendem Verhalten im Volumen und von hoher elektrischer Leitfähigkeit auf den Oberflächen aus. Diese Oberflächenzustände gelten als robust gegen äußere Einwirkungen und bieten eine potenzielle Plattform für die Realisierung seltener quantenmechanischer Phänomene in Festkörpern. Besonders in den vergangenen Jahren hat sich die Grundlagenforschung exzessiv mit topologischen Isolatoren beschäftigt, um etwaige Möglichkeiten in aktuellen Anwendungen der Informationsverarbeitung zu erkennen und einzusetzen. Bis zum heutigen Tag werden vorwiegend Metalloxid-Halbleiterverbindungen für die Verarbeitung kleinster, leistungsfähiger und effizienter Transistoren verwendet. Jedoch stoßen diese weit verbreiteten Technologien auf der Suche nach erhöhter Effizienz und gleichzeitiger Reduzierung ihrer räumlichen Dimensionen zunehmend an ihre Grenzen. Da topologische Isolatoren metallische Oberflächen mit leitfähigen, Spin-gerichteten Elektronenströmen vorweisen, scheinen sie optimal geeignet als Bausteine für neuartige Feldeffekt-Transistoren und als langfristiger Ersatz von klassischen Halbleitern wie Silizium [6–8]. Das Potenzial wurde beispielsweise anhand von Bi_2Se_3 -Nanodrähten bereits angedeutet, welche im Vergleich zu herkömmlichen Transistoren einen deutlich niedrigeren Energieverlust und eine vergleichsweise hohe elektrische Effizienz vorweisen [8, 9]. Thermische Anregungen von Volumenkristallelektronen, unter anderem, stehen jedoch für aktuelle Herausforderungen bei dem Einsatz geeigneter topologischer Isolatoren, welche bis heute durch gezielte Dotierungen und verschiedene Syntheseprozesse stetig verbessert werden. Weitere vielversprechende Anwendungsfelder finden sich zudem in der Optoelektronik, da lückenlose Oberflächenzustände als eine ideale

Voraussetzung für leistungsstarke Photodetektoren über einen breiten Frequenzbereich für spektroskopische Methoden gelten [8, 10].

Des Weiteren eröffnen sich unter gewissen Umständen zahlreiche Möglichkeiten in der Magnetoelektronik und der Spintronik [11, 12]. Die Kopplung topologischer Oberflächenzustände mit magnetischen Eigenschaften öffnet die Tür für weitere seltene Phänomene, wie den topologischen magnetoelektrischen Effekt [7, 8], welche für die künftige Herstellung von magnetoresistiven Geräten interessant sein dürften. Ein quantisierter Zustand, welcher in den letzten Jahren in Bezug auf magnetische topologische Isolatoren große Aufmerksamkeit gewann, ist der Quanten-Anomale-Hall-Effekt (QAH), der als neuestes Mitglied der sich stetig weiterentwickelnden Familie der Hall-Effekte gilt [13, 14]. Bei diesem Phänomen werden die lückenlosen Oberflächenzustände durch Präsenz einer magnetischen Ordnung geöffnet, wodurch sich die zuvor quantisierten Oberflächenströme abhängig von ihrer Helizität voneinander abgrenzen und ein Effekt generiert wird, welcher mit dem zuvor erwähnten QH-Effekt ohne äußeres Magnetfeld verglichen werden kann. Die Eigenschaften der daraus resultierenden robusten Kanalströme erfüllen zahlreiche Voraussetzungen für die Optimierung, besonders im Bereich der Energieersparnis, von Spin-gesteuerten Festplatten und für die Implementierung in moderne Quanten-basierte Computersysteme [6, 11, 14]. Diesbezüglich bieten sogenannte Majorana-Moden eine wichtige Grundlage, welche an der Schwelle oder innerhalb von Flussschläuchen von topologischen Supraleitern existieren [11, 13].

Die bisherigen experimentellen Realisierungen des QAH-Effekts kamen bei sehr tiefen Temperaturen im mK-Bereich zustande. Eine der einzigen und vielversprechendsten Nachweise fand anhand des magnetischen topologischen Isolators MnBi_2Te_4 (MBT) statt [11, 13, 15, 16]. MBT gilt als wichtigster und prominentester Vertreter dieser Materialklasse, welche die Kerneigenschaften topologischer Isolatoren mit einer magnetischen Ordnung kombiniert. Diese Verbindung wurde in den vergangenen Jahren in zahlreichen zuversichtlichen Studien thematisiert, welche die erfolgreiche Realisierung seltener quantenmechanischer Effekte behandeln, wobei ihr enormes Potenzial noch immer nicht als ausgeschöpft gilt.

Auch in dieser Arbeit werden die Verbindung MBT und zudem die Sb-substituierte Variante $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ (MBST), welche für die Optimierung der topologischen Eigenschaften eingeführt wurde [17, 18], auf weitere Charakteristika ihres elektronischen Verhaltens untersucht. Die in dieser Arbeit verwendeten Messtechniken, allen voran die FTIR-Spektroskopie, dienen zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der Proben, welche wiederum Rückschlüsse auf die elektronische Struktur mit sich bringen. Die zugehörigen Ergebnisse der Untersuchungen können mögliche Zusammenhänge und Einflüsse von Oberflächenzuständen auf die elektronischen Bänder des Volumenkristalls nachweisen und verifizieren.

Die Gliederung dieser Arbeit besitzt folgende Struktur. Zunächst werden die grundlegenden, theoretischen Eigenschaften von magnetischen topologischen Isolatoren vorgestellt. Im anschließenden Kapitel werden die methodischen Grundlagen sowie die technischen Details der optischen Spektroskopie unter extremen Bedingungen und weitere Messmethoden zur Probencharakterisierung behandelt. Zuletzt werden die Ergebnisse aller optischen Messungen ausführlich zusammen mit weiteren, zugehörigen und essenziellen Eigenschaften der Verbindungen in einem Kontext diskutiert. Diese Messungen beinhalten Untersuchungen verschiedener Vertreter der MBST-Reihe bei Umgebungsbedingungen, wobei der Fokus auf

dem Vergleich der niederenergetischen Anregungen freier Ladungsträger der unterschiedlichen Proben liegt. Danach wird eine 93 % Sb-substituierte Variante bei tiefen Temperaturen betrachtet, um den Einfluss einer sich einstellenden antiferromagnetischen Ordnung auf die optischen Funktionen zu ermitteln. Am Ende wird die reine MBT-Verbindung als auch eine 26 % substituierte Probe unter externen Druck gesetzt. In dieser Messreihe wird eine vermeintliche Verringerung der Energielücke, der Nachweis eines potenziellen topologischen Phasenübergangs sowie die ungewöhnliche Entwicklung der freien Ladungsträgeranregungen diskutiert, welche auf die Bildung einer Hybridisierungslücke hindeutet.

2 Theoretische Grundlagen von magnetischen topologischen Isolatoren

In diesem Kapitel werden die der untersuchten Verbindung zugrunde liegenden Eigenschaften erläutert, um eine übersichtliche Einordnung dieser Materialklasse innerhalb der Festkörperphysik zu gewähren. Beginnend mit der Entdeckung der ersten quantisierten Form des Hall-Effekts und der weiteren Entwicklung wird der Schritt zur relativistischen Dirac-Physik erläutert, welche maßgeblich für die Beschreibung der eingeführten neuartigen Klasse der topologischen Isolatoren ist. Dabei wird diese Materialklasse anhand bekannter Vertreter vorgestellt. Anschließend wird die Korrelation zwischen Magnetismus und topologischen Zuständen beschrieben, die eine Reihe seltener quantenmechanischer Phänomene ermöglicht. Zuletzt wird ein kurzer Einblick in Messtechniken gegeben, welche für den Nachweis von topologischen Oberflächenzuständen und quantisierten Effekten eingesetzt werden können.

2.1 Der Quanten-Hall- und der Quanten-Spin-Hall-Effekt

In quantenmechanischen Systemen können verschiedene Zustände, charakterisiert durch die Anordnung und Formation der betrachteten Atome und Elektronen, eingenommen werden. Darunter fallen beispielsweise die Gruppen der kristallinen Festkörper, der Magnete oder der Supraleiter. Diese werden seit jeher nach dem Prinzip der spontanen Symmetriebrechung klassifiziert, wozu u.a. die Translations- oder Rotationssymmetrie zählen [5, 19]. Dieses Prinzip der Gruppierung nach Symmetriebrechung bedurfte ab ca. 1980 jedoch einer Erweiterung. Denn die Entdeckung des Quanten-Hall (QH) Zustands galt als erstes Phänomen, welches für dieses Schema nicht geeignet war, da es keine spontane Symmetriebrechung vollzieht [19]. Der QH-Effekt entsteht in zweidimensionalen Systemen, die senkrecht von einem Magnetfeld durchkreuzt werden [3, 20].

Im Zuge dieser Entdeckung, welche die quantisierte Version des Hall-Effekts darstellt, wurde bewiesen, dass die sogenannte Hall-Leitfähigkeit in quantisierten Niveaus ne^2/h , auch Landau-Niveaus genannt, gemessen wird [3, 21]. n beschreibt hierbei den Füllfaktor und die gesamte Wertigkeit symbolisiert die quantisierte Hall-Leitfähigkeit. Auf einer Oberfläche erzeugt jedes Landau-Niveau einen sogenannten leitenden Randkanal bzw. Randzustand, welcher sich von den lokalisierten Elektronenzuständen des dreidimensionalen Körpers unterscheidet. Diese Gegenüberstellung von leitenden Randkanälen und isolierten Volu-

menkristallelektronen ist die charakteristische Eigenschaft einer topologischen Phase [3, 21].

Einige Zeit später wurde der Quanten-Spin-Hall-Effekt (QSH) theoretisch vorhergesagt, der, anders als der QH-Effekt, nicht auf ein externes Magnetfeld angewiesen ist um das, in diesem Fall, notwendige Brechen der Zeitumkehrsymmetrie herbeizuführen. Stattdessen spielt hierbei die Spin-Bahn-Kopplung eine essenzielle Rolle, welche hauptsächlich in schwereren Elementen auftritt [2]. In diesem Fall spricht man von Spin-abhängigen Randzuständen, wobei sich Elektronen mit unterschiedlichen Spins in unterschiedliche Richtungen bewegen [21]. Dabei formen sie ein Paar aus helikalen (spiralförmigen) Randzuständen. Neben dem Erhalt der Zeitumkehrsymmetrie sind diese Randzustände stabil gegenüber Störstellen, da eine Elektronen-Rückstreuung aufgrund der Symmetrienerhaltung verboten ist [19, 21].

Der Vergleich des QH- und des QSH-Effekts lässt sich anschaulich mit Abb. 2.1 illustrieren.

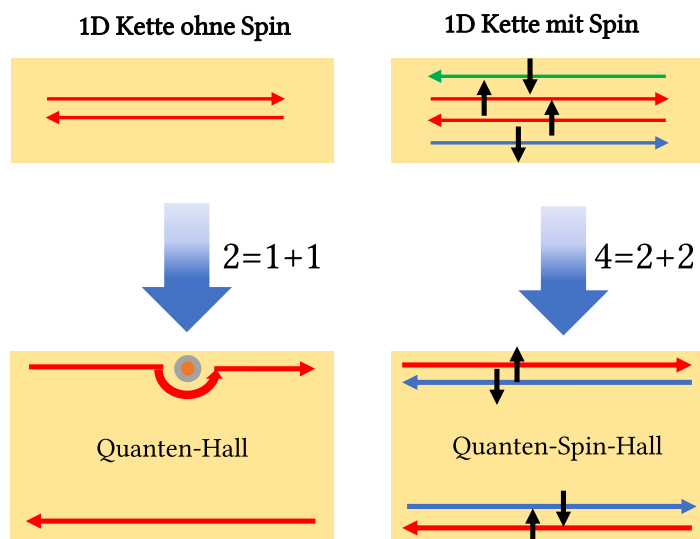


Abbildung 2.1: Gegenüberstellung der räumlichen Trennung im Falle des QH- und des QSH-Effekts, angelehnt an Ref. [2]. Während im Falle des QH-Effekts zwei Freiheitsgrade aus einem vorwärts und einem rückwärts laufenden Kanal resultieren, liegen im Fall des QSH-Effekts vier Freiheitsgrade vor, da die Zustände „spin-up“ und „spin-down“ separiert werden.

Beim QH-Effekt werden zwei Gegenströme in zwei räumlich getrennten Bahnen an der oberen und unteren Seite einer Probe erzeugt, wobei beide Seiten zu je einem Teil zu insgesamt zwei Freiheitsgraden beitragen. Die Bewegungsrichtung des Impulses \mathbf{p} des Randzustands wird durch die Orientierung eines externen Magnetfelds fixiert. Die Stabilität dieses Zustands verhindert auch mögliche Rückstreuungen $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ durch beliebige Fluktuationen äußerer elektromagnetischer Einflüsse. Diese stabile Eigenschaft der Randzustände wird auch als Chiralität bezeichnet [22, 23].

Für den QSH-Effekt wird die Anzahl der Freiheitsgrade verdoppelt, da auf beiden Seiten einer Probe Bahnen in beiden Richtungen mit jeweils unterschiedlichen Spin-Ausrichtungen existieren. Anders als bei dem QH-Effekt, spricht man bei dieser Stabilität der Randzustände,

welche durch eine Korrelation zwischen Bewegungsrichtung \mathbf{p} und Spinausrichtung σ resultiert, von Helizität [2, 22].

Die Helizität eines Teilchens kann die Werte +1 oder -1 einnehmen, was eine parallele bzw. anti-parallele Ausrichtung des (Pseudo-)Spins σ gegenüber der Bewegungsrichtung \mathbf{p} symbolisiert, wobei der Helizitätsoperator auf unterschiedliche Weisen bezüglich des Vorfaktors definiert werden kann [24, 25]. Eine häufige Definition lautet:

$$\hat{h} = \sigma \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \quad (2.1)$$

Für den Fall einer Rückstreuung $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ muss auch eine Umkehr des (Pseudo-)Spins erfolgen $\sigma \rightarrow -\sigma$, um die Helizität zu erhalten [23, 26]. Betrachtet man ein Paar helikaler Oberflächenzustände, kann man festhalten, dass die Zeitumkehrsymmetrie die Rückstreuung und folglich die Spinumkehr verhindert und somit die Stabilität dieser topologischen Oberflächenzustände garantiert [26]. Hierbei sei erwähnt, dass nicht unbedingt der reale Spin durch die Größe σ bezeichnet werden muss, sondern auch von einem beliebigen Freiheitsgrad in einem Dirac-Material hergeleitet werden kann [23, 25].

Die Randzustände formen im reziproken Raum ein sogenanntes Kramers-Duplikat und kreuzen sich am Γ -Punkt in der Brillouin-Zone [2, 22, 26]. Eine entsprechende Skizze wird in Abb. 2.2 gezeigt.

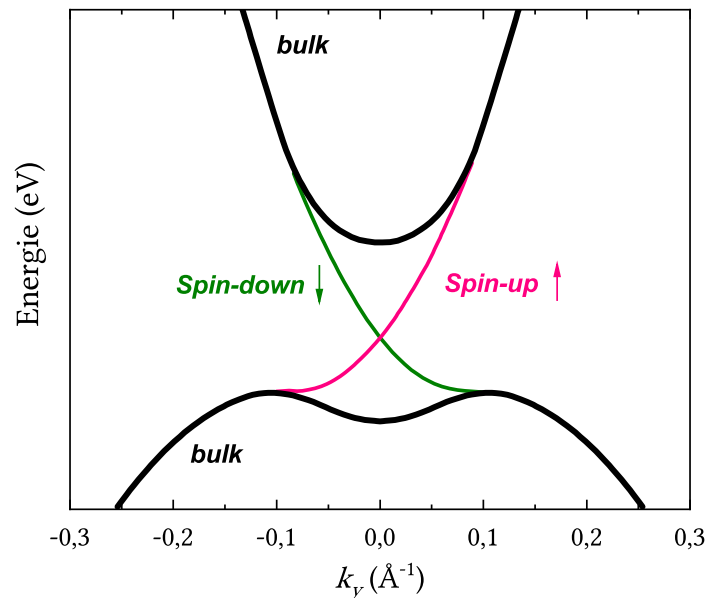


Abbildung 2.2: Charakteristische Bandstruktur eines zweidimensionalen topologischen Isolators (QSH-Zustands) mit helikalen Randzuständen zwischen den *bulk* (Volumenkristall) Leitungs- und Valenzbändern (angelehnt an Ref. [22]).

Aufgrund dieser linearen, topologisch geschützten Kreuzungen können QSH-Isolatoren durch keine adiabatische Umformung in den Zustand eines topologisch-trivialen Isolators ohne helikale Randzustände geführt werden [2]. Dadurch wird eine neue topologische Materialklasse beschrieben, wobei im Allgemeinen der QSH-Effekt als Synonym für den zweidimensionalen topologischen Isolator gilt [2, 22].

2.2 Dirac-Gleichung und topologische Klassifizierung

Im Gebiet der kondensierten Materie werden Materialien generell bezüglich ihres leitenden Zustandes eingruppiert. Die bekannten klassischen Fälle sind dabei die Gruppe der Isolatoren, der Halbleiter und der Metalle [23]. Im Gegensatz zu Isolatoren, welche eine vergleichsweise große Bandlücke nahe der Fermi-Energie besitzen, werden Metalle, und auch (dotierte) Halbleiter, durch das Verhalten ihrer freien Ladungsträger definiert, deren elektronischen Zustände mithilfe der Schrödinger-Gleichung beschrieben werden können [23, 27–29]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.2)$$

Hierbei stehen \hbar für das Plank'sche Wirkungsquantum und m für die Masse des Teilchens. Diese Form der Schrödinger-Gleichung betrachtet den kräftefreien und nicht-relativistischen Fall und beschreibt die zeitliche und räumliche Entwicklung der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, t)$ eines freien, massiven Teilchens [29]. In dieser Schrödinger-Gleichung wird der Hamilton-Operator H_S über den Impulsoperator $\mathbf{p} = i\hbar \nabla$ definiert, was in einer quadratischen Relation resultiert [29]:

$$H_S = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (2.3)$$

Es gibt spezielle Fälle von Teilchen, die nicht den Gesetzen der Schrödinger-Gleichung und dieser quadratischen Relation unterliegen, worunter die Dirac-Fermionen fallen [21, 30, 31]. Diese werden durch die Dirac-Gleichung beschrieben, die den relativistischen Grenzfall für Spin $\pm 1/2$ Teilchen berücksichtigt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Metallen und Halbleitern, bei welchen die elektronischen Bänder im reziproken Raum parabolische Dispersionen vorweisen, treten Dirac-Fermionen an linearen Bandkreuzungen von Valenz- und Leitungsbändern auf. Dabei liegt der physikalisch interessanteste Fall vor, wenn das Fermi-Niveau genau auf der Höhe des Kreuzungspunktes liegt [30]. Im zweidimensionalen Raum, welcher für topologische Isolatoren betrachtet wird, werden diese Dirac-Fermionen folgendermaßen über den Dirac-Operator H_D beschrieben [13, 21, 32]:

$$H_D = c\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha} + mc^2\beta \quad (2.4)$$

Hierbei stehen m für die Teilchenmasse und c für die Lichtgeschwindigkeit. α_i und β stehen für Dirac-Matrizen, die im zweidimensionalen Raum den Pauli-Matrizen gleichgesetzt werden, was bedeutet, dass $\alpha_x = \sigma_x$, $\alpha_y = \sigma_y$ und $\beta = \sigma_z$ gilt. Projiziert man diesen Operator auf den \mathbf{k} -Raum, kann geschrieben werden:

$$H_D(\mathbf{k}) = v_F \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma} + m\sigma_z \quad (2.5)$$

Folglich kann diese Darstellung als ein fiktives magnetisches Feld mit der vektoriellen Form $\mathbf{h}(\mathbf{k}) = (v_F k_x, v_F k_y, m)$, mit der Fermi-Geschwindigkeit v_F , welches auf den (Pseudo-)Spin $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ wirkt, betrachtet werden [3, 23]. Im Fall einer nicht verschwindenden Masse ($m \neq 0$), würde ein gewöhnlicher Isolator mit der Lückengröße von $2|m|$ beschrieben. Für den Fall einer linearen Bandkreuzung, müsste man dazu den Grenzfall einer verschwindend kleinen Masse $m \rightarrow 0$ betrachten, welcher einen lückenlosen Zustand in der elektronischen

Struktur generiert. Die Entartung dieses lückenlosen Dirac-Punktes ist durch Inversions- und Zeitumkehrsymmetrie geschützt [2, 3, 19, 23].

Das Konzept dieser chiralen Oberflächenzustände, welches auf einem Modell von Jackiw *et al.* [33] basiert, kann ausgehend von Gleichung (2.5) vorgestellt werden [3, 23]. Dazu wird eine Grenzfläche betrachtet, an welcher die Masse m von Dirac-Punkten ihr Vorzeichen als Funktion einer Variablen y ändert. Im Fall von $m(y) > 0$ und $y > 0$ soll ein gewöhnlicher Isolator definiert werden und sollte der Fall einer negativen Masse $m(y) < 0$ auftreten, findet man einen QH-Zustand vor. Die zugehörige Schrödinger-Gleichung, mit dem Austausch von \mathbf{k} durch den Operator $-i\nabla$, wird wie folgt geschrieben:

$$(-iv_F \nabla \cdot \vec{\sigma} + m(y)\sigma_z)\Psi(x,y) = \epsilon(k_x)\Psi(x,y) \quad (2.6)$$

Die zugehörige Lösung dieser Wellengleichung lautet:

$$\Psi(x,y) = e^{ik_x x} \exp\left(-\int_0^y m(y') dy'\right) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Die lineare Dispersion wird durch den Zusammenhang $\epsilon(k_x) = v_F k_x$ charakterisiert, wobei das zugehörige elektronische Band mit einer positiven Gruppengeschwindigkeit $d\epsilon/dk_x = \hbar v_F$ das Fermi-Niveau E_F schneidet und eine rechtsläufige chirale Oberflächenmode eines QH-Systems beschreibt. Bekanntlich wird in QH-Systemen die Zeitumkehrsymmetrie durch ein äußeres Magnetfeld gebrochen. Dagegen wird in QSH-Systemen, folglich durch Spin-Bahn-Kopplung geprägte topologischen Isolatoren, ein zeitumkehrsymmetrisches Gegenstück mit entgegengerichtetem Spin und Impuls eingeführt, welches in dem zuvor eingeführten, kompletten Dirac-Spektrum aus Abb. 2.2 resultiert. Das impliziert, dass ein topologischer Isolator durch zwei Kopien der Gleichung (2.5) angenähert wird, welche zwei gegenläufige, Zeit-umgekehrte Zustände darstellen [3, 23]:

$$H_{\text{TI}}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & H^*(-\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Im Allgemeinen kommt der Begriff der Topologie ursprünglich aus der Mathematik, in welcher das Konzept der topologischen Invarianz eingeführt wurde. Dieses wird benutzt, um unterschiedliche geometrische Objekte in getrennte Klassen einzuteilen. Dadurch würden beispielsweise die Oberfläche einer Kugel und die einer Ellipse, beide ohne Öffnung, sowie die eines Donuts und einer Tasse, beide mit einer Öffnung, jeweils derselben Klasse angehören. In der Physik werden quantisierte Größen wie die Hall-Leitfähigkeit auch einem topologischen Ursprung zugeschrieben, wobei eine maßgebliche Eigenschaft die Stabilität gegenüber (schwachen) äußeren Einwirkungen ist [2, 5].

In Bezug auf den QH-Effekt wurde für die topologische Klassifizierung verschiedener Gruppen die topologische Invariante oder auch TKNN-Invariante, nach Thouless, Kohmoto, Nightingale und den Nijs [34], definiert. Demnach werden quantisierte Zustände mit einer Ziffer assoziiert, die äquivalent zu einem ganzzahligen Vielfachen der Hall-Leitfähigkeit $\sigma_{x,y} = e^2/h$ ist, welche auch als Chern-Nummer bzw. Invariante bezeichnet wird [35, 36]. Alternativ kann die Chern-Nummer auch über die sog. Berry-Phase definiert werden, welche

aus dem Integral über den Berry-Fluss in der magnetischen Brillouin-Zone ermittelt wird [3]. Die Berry-Phase ist mit der Gesamtanzahl an Weyl-Kegel in der Brillouin-Zone verknüpft und da ein Weyl-Punkt als (pseudo-)magnetischer Monopol betrachtet werden kann, erhält man aus dem Integral pro Punkt ein Vielfaches von 2π [23]. Da der Fluss über die gesamte Brillouin-Zone in einem zeitumkehrsymmetrischen System allerdings null sein muss, müssen Weyl-Punkte immer in Paaren vorliegen. Demnach kann man diese Relation mit folgender Gleichung zusammenfassen:

$$n_m = \frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} F_m \quad (2.9)$$

Die gesamte Chern-Nummer ergibt sich aus der Summe über alle besetzten Bänder n_m und F_m steht für den Berry-Fluss [3, 13].

Für die Beschreibung der Ordnung einer QSH-Phase wurde der topologische Index \mathbb{Z}_2 eingeführt [37]. Die Klassifizierung ist ähnlich zu jener der TKNN-Invariante für den QH-Effekt. Der \mathbb{Z}_2 -Index charakterisiert folglich quantenmechanische Systeme, die zeitumkehrsymmetrisch sind [37, 38]. Anders als ein Chern-Isolator, dessen Chern-Nummer eine beliebige Zahl einnehmen kann, nimmt der \mathbb{Z}_2 -Index eine von zwei Zuständen ein (z.B. 0 oder 1 bzw. -1 oder +1). Dieser Zustand wird auch als Parität definiert, welche die Anzahl an zeitumkehrsymmetrischen Paaren von Randzuständen kennzeichnet. Ein weiterer Unterschied des \mathbb{Z}_2 -Indizes zur Chern-Nummer ist die Dimensionalität, da später belegt wurde, dass \mathbb{Z}_2 topologische Isolatoren auch in drei Dimensionen existieren können [38].

Um die \mathbb{Z}_2 -Invariante genauer verstehen zu können, wird das Prinzip der Zeitumkehrsymmetrie im Folgenden etwas näher erläutert. Diese wird für gewöhnlich mithilfe eines antiunitären Operators der Form $\Theta = \exp(i\pi S_y/\hbar)K$ beschrieben, wobei S_y den Spin-Operator und K die komplexe Konjugation verkörpert [38, 39]. In Systemen mit ganzzahligem Spin gilt die Eigenschaft $\Theta^2 = \mathbb{1}$, während im Fall von Spin-1/2 Teilchen die Bedingung $\Theta^2 = -\mathbb{1}$ erfüllt ist. Damit folgt aus einer Einschränkung von Kramers Theorem, dass alle Eigenzustände eines Zeitumkehr-invarianten Hamilton-Operators mindestens zweifach entartet sind [38, 39]. Betrachtet man nicht-wechselwirkende Elektronen, können die elektronischen Bänder durch einen Fourier-transformierten Bloch Hamilton-Operator $k \rightarrow H(k)$ beschrieben werden, wobei sich der Zeitumkehr-Operator Θ auf die elektronischen Bloch-Zustände k und $-k$ in einem Brillouin-Torus bezieht. In einem zeitumkehrsymmetrischen System müssen die Bloch Hamilton-Operatoren folgender Relation genügen:

$$H(-k) = \Theta H(k) \Theta^{-1} \quad (2.10)$$

In einem solchen System gilt die Berry-Krümmung aufgrund der Relation $F_\alpha(k) = -F_\alpha(-k)$ als ungerade, was eine verschwindende Chern-Nummer der zugehörigen Bänder impliziert und folglich aus der Perspektive der Chern-Indizes als triviales System gilt [38]. Unter Berücksichtigung weiterer Beschränkungen, welche durch die Zeitumkehrsymmetrie auferlegt werden, kann der Fall der nicht-trivialen Topologie eintreten [38, 39]. Die Tatsache, dass nur zwischen zwei unterschiedlichen topologischen Klassen unterschieden wird, kann mithilfe der Volumenkristall-Grenz-Korrespondenz erläutert werden. Diese beschreibt zwei Szenarien, in welchen elektronische Oberflächen-/Randzustände das Fermi-Niveau E_F mit einer geraden oder ungeraden Anzahl schneiden, wie sie in Abb. 2.3 illustriert sind. Dieser

Umstand wird durch das Kramers-Theorem beschrieben, laut welchem die zeitumkehrsymmetrischen Zustände zweifach entartet bei $k_x = 0$ (Γ_a) und $k_x = \pi/a$ (Γ_b) vorliegen müssen. In (a) und (b) sind hierzu die beiden Möglichkeiten gezeigt, wie sich $k_x = 0$ und $k_x = \pi/a$ verbinden lassen. Im ersten Fall können die Oberflächenzustände durch das energetische Verschieben der gebundenen Zustände eliminiert werden, was nicht für den ungeraden Fall gilt, wobei der topologisch nicht-triviale Fall eintritt. In einem zeitumkehrsymmetrischen Fall besitzt eine Schnittstelle im positiven einen Kramers-Partner im negativen k -Raum. Daher bezieht sich die Anzahl N_k an Kramers-Duplikaten auf die Änderung in der \mathbb{Z}_2 -Invariante über der Grenzfläche hinweg [2, 38, 39]:

$$N_k = \Delta \nu \bmod 2 \quad (2.11)$$

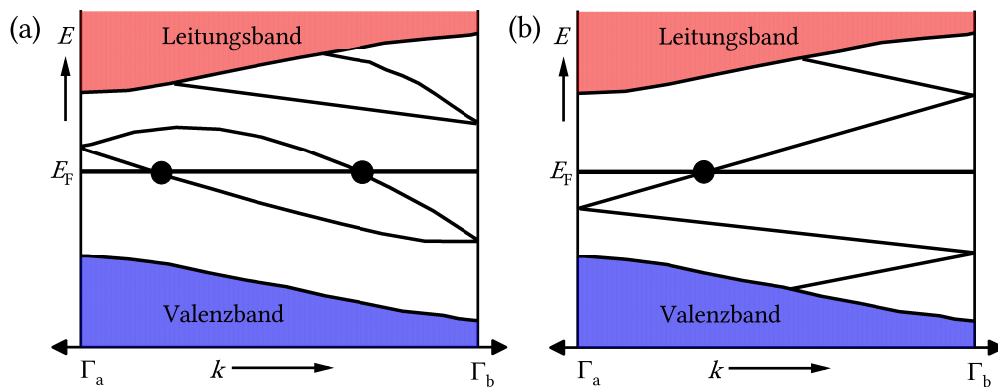


Abbildung 2.3: Dispersion elektronischer Bänder zwischen zwei Kramers entarteten Grenzpunkten. In (a) liegt eine gerade Anzahl an Fermi-Niveau Schnittpunkten der Oberflächenzustände vor, während in (b) eine ungerade Anzahl existiert, wodurch Letztere einen topologisch geschützten Zustand generieren (angelehnt an Ref. [39])

2.3 Experimentelle Beispiele

Der erste Kandidat zur experimentellen Realisierung eines \mathbb{Z}_2 topologischen Isolators war das zweidimensionale HgTe/CdTe-System [2, 5, 19, 26, 40]. Durch das Einbringen dünner HgTe-Filme zwischen herkömmlich isolierenden CdTe-Schichten konnte erstmals ein 2D topologischer Isolator mit einem einzelnen Paar an helikalen Randzuständen realisiert werden. Die Spin-Bahn-Kopplung ist der entscheidende Mechanismus, welcher eine Abspaltung der invertierten Valenz- und Leitungsbander bewirkt und der die Grundlage für den Großteil aller bisher erforschten topologischen Isolatoren stellt [19, 26]. In diesem speziellen Fall ist die Dicke des Systems ein entscheidender Parameter, wobei die HgTe-Filme unterhalb einer kritischen Dicke als herkömmliche Isolatoren auftreten und oberhalb dieser Grenze einen QSH-Isolator mit einem Einzelpaar an helikalen Randzuständen verkörpern [2, 3, 26, 40, 41]. Diese kritische Dicke der HgTe-Schicht beläuft sich laut einigen Studien auf etwa 6,3 nm [3, 19, 26, 41].

In gewöhnlichen Halbleitern bilden s -Orbitale zumeist das Leitungsband, wohingegen das Valenzband von p -Orbitalen generiert wird. Im Fall von schweren Elementen, wie es Hg

und Te sind, nimmt die Spin-Bahn-Kopplung enorm zu und p -Orbitale werden somit über s -Orbitale gedrückt, wodurch die Bandinvertierung verursacht wird [3, 19]. CdTe dient als geeignetes Rahmenmaterial aufgrund übereinstimmender struktureller und elektronischer Eigenschaften sowie einem geringeren Grad an Spin-Bahn-Kopplung, weshalb die Bänder dort nicht invertiert sind.

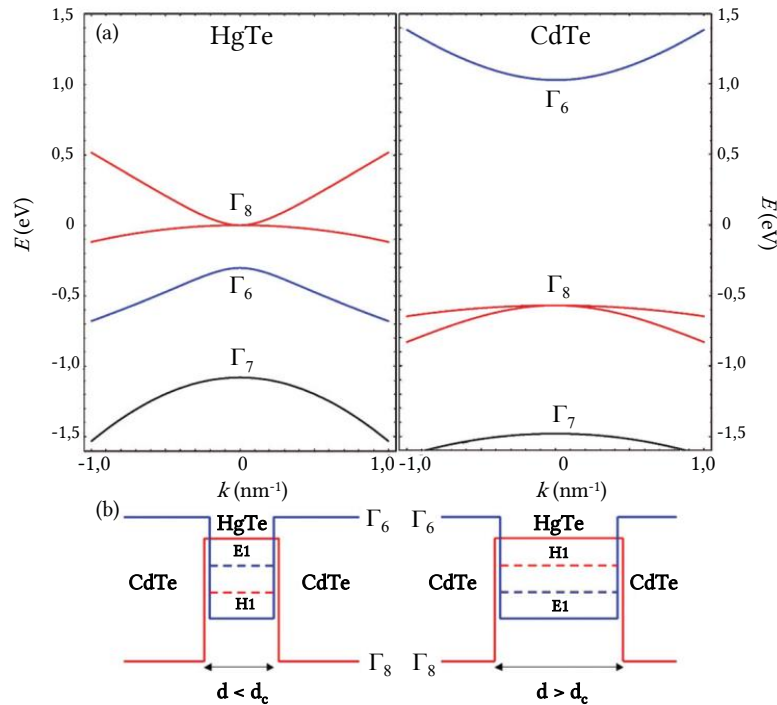


Abbildung 2.4: (a) Bandstrukturen der Verbindungen HgTe und CdTe. (b) Schematische Darstellung der geometrischen Schichtanordnung und relative Positionierung der Unterbänder H_1 (Valenzband) und E_1 (Leitungsband) für $d < d_c$ und $d > d_c$ (angelehnt an Ref. [41]).

In Abb. 2.4 ist dieser Zusammenhang verbildlicht, wobei in (a) die Bandstrukturen der HgTe- als auch der CdTe-Verbindung dargestellt sind. Während für Letztere das Leitungsband Γ_6 (s -Orbital) und das Valenzband, durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten in ein $J = 3/2$ Band Γ_8 und ein $J = 1/2$ Band Γ_7 , in gewöhnlicher Anordnung vorliegen, sind sie im Fall von HgTe, bei geeigneten Voraussetzungen, in invertierter Anordnung ausgerichtet. Daher liegt bei CdTe eine vergleichsweise große Bandlücke von etwa 1,6 eV vor, während HgTe einen halbleitenden Zustand ohne Bandlücke verkörpert, da Γ_8 in weitere Unterbänder mit schweren ($m_J = \pm 3/2$) und leichten Löchern ($m_J = \pm 1/2$) untergruppiert werden kann, welche jeweils als Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum gelten [2, 26, 41]. In (b) ist die Anordnung des CdTe/HgTe/CdTe-Systems für kleinere und größere Dicken in Bezug auf den kritischen Wert d_c skizziert. Im invertierten Zustand ($d > d_c$) bilden die Γ_6 und Γ_8 Bänder *spin-up* und *spin-down* Zustände von quantenmechanischen Unterbändern, in diesem speziellen Fall H_1 und E_1 . Die H_n Bänder werden vom Γ_8 Band, welches schwere Löcher charakterisiert, abgeleitet und die E_n Bänder vom entsprechenden Leicht-Loch Band als auch vom Γ_6 Elektronenband [26, 41]. Die relative Lage dieser Bänder ist bekanntlich abhängig

von der Schichtdicke des HgTe-Films und dadurch wird bestimmt, welche Bandstruktur nahe der Fermi-Energie E_F aus (a) letztendlich vorliegt.

Im Anschluss an diese erfolgreiche zweidimensionale Realisierung berichteten Hsieh *et al.* [42] von einem experimentellen Nachweis eines dreidimensionalen topologischen Isolators in Form der halbleitenden Verbindung $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Die Voraussetzungen sind aufgrund der schweren Elemente für eine ausreichend ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung gegeben. Gleichzeitig sind Halbleiter-ähnliche Eigenschaften von Vorteil, da für kleine Energielücken eine Invertierung leichter zu realisieren ist [5]. Reines Bi (Bismut) stellt ein Halbmetall mit starker Spin-Bahn-Kopplung dar. Aufgrund von überlappenden Valenz- und Leitungsbandern in der elektronischen Bandstruktur existieren sowohl positive als auch negative freie Ladungsträger an unterschiedlichen k -Positionen, am L - und am T -Punkt, in der Brillouin-Zone [3, 43, 44]. Wird nun Bi sukzessiv durch Sb (Antimon) ersetzt, so finden kritische Änderungen in den elektronischen Bändern nahe der Fermi-Energie E_F statt. Die kleine Energielücke am L -Punkt verschwindet bereits bei einer Dotierung von $x = 0,04$, wobei sich Valenz- und Leitungsband berühren und den topologischen Phasenübergang einleiten [3, 43]. Exakt für diese Zusammensetzung findet man einen masselosen dreidimensionalen Dirac-Punkt in diesem System vor. Anschließend, zwischen den Dotierungen $x = 0,07$ und $0,13$, entfernen sich die L -Bänder weiter voneinander und das andere leitende T -Band bewegt sich unter das Fermi-Niveau, wodurch ein elektrisch isolierender Zustand mit invertierten Bändern entsteht. Erst für Dotierungen $x > 0,22$ wird wiederum durch ein weiteres Band der halbmetallische Zustand wieder hergestellt [3, 43]. Diese Dotierungsentwicklung der elektronischen Bandstruktur ist in Abb. 2.5 dargestellt.

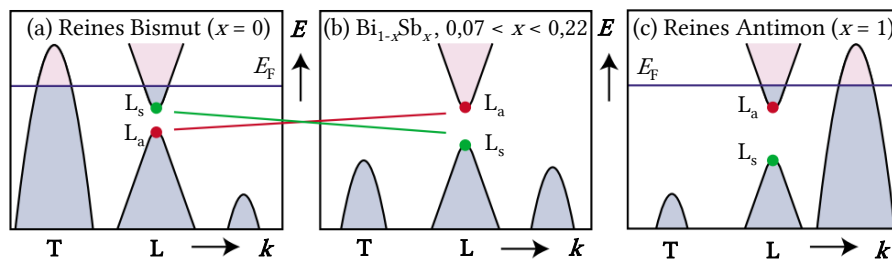


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Bandstruktur von (a) reinem halbmetallischem Bismut, (b) halbleitendem $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ mit dem Dotierungsbereich $0,07 < x < 0,22$ und (c) dem erneuten halbmetallischen Zustand bei reinem Antimon. Der halbmetallische Zustand stellt sich bereits für Dotierungen $x > 0,22$ wieder ein. Die Invertierung der L_a und L_s Bänder findet für $x \approx 0,04$ statt (angelehnt an Ref. [3]).

Auf der Suche nach weiteren vielversprechenden Kandidaten für die Realisierung von dreidimensionalen topologischen Isolatoren wurde die zweite Generation an geeigneten Verbindungen definiert, welche die Komponenten Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 einschließt [3, 26, 45–48]. Diese Verbindungen teilen die gleiche Raumgruppe $R\bar{3}m$ und bestehen aus fünfteiligen Schichten, welche in c -Richtung gestapelt sind [46–48]. Diese Materialfamilie wurde

in zahlreichen Studien ausführlich auf ihre topologischen Eigenschaften untersucht, da sie im Unterschied zur $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Verbindung größere Energielücken, beispielsweise 0,32 eV im Fall von Bi_2Se_3 [47, 49] und 0,17 eV im Fall von Bi_2Te_3 [49, 50], vorweisen und deutlich weniger anfällig für Legierungsfehler aufgrund ihrer Stöchiometrie sind [45, 47, 51]. Die zweite Generation zeichnet sich zudem durch die Beschaffenheit des jeweils bestehenden Oberflächenzustands aus, welcher die einfachste Form eines einzigen Dirac-Kegels, insbesondere für Bi_2Se_3 , darstellt und nicht mehrere Oberflächenbänder besitzt, wie es für $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ der Fall ist [5, 43, 51]. Ein gewisser Beitrag zum gesamten Leitverhalten vom Volumenkristall ausgehend erschwert jedoch die Unterscheidung zwischen Oberflächen- und Volumenkristallzuständen, was durch geeignete Messmethoden wie ARPES (*angle resolved photoemission spectroscopy*) verstanden werden kann. Im Allgemeinen generiert die Spin-Bahn-Kopplung eine Bandinvertierung am Γ -Punkt und somit einen topologisch geschützten Oberflächenzustand, welcher ein einzelnes masseloses Dirac-Fermion beinhaltet, während die Bänder des Volumenkristalls eine Energielücke vorweisen [2, 3, 48]. Der beschriebene Oberflächenzustand lässt sich aufgrund seiner Einfachheit mit einem einzigen Hamiltonian beschreiben und das Dirac-Fermion besitzt eine links-ausgerichtete helikale Form, was eine senkrechte Ausrichtung des Spins zum Impulsvektor nach sich zieht [2, 3, 26, 47]. Der Oberflächenzustand bleibt stabil gegenüber Störungen der Zeitumkehrinvariante, wobei er durch das Brechen der Zeitumkehrsymmetrie geöffnet werden könnte. Dieser Prozess wird später genauer ausgeführt.

Für eine geeignete Veranschaulichung ist die Entstehung der invertierten Bänder anhand der Verbindung Bi_2Se_3 in Abb. 2.6 (a) dargestellt. Sobald die chemische Bindung in einer Quintupelschicht eingegangen wird, bilden sich mehrere Zustände für die Se und Bi p -Orbitale gemäß ihrer Parität. Durch Hybridisierung findet zudem eine Energieverschiebung der Zustände statt. Anschließend spalten sich die p_z von den entarteten $p_{x,y}$ -Orbitalen im Rahmen einer Kristallfeldaufspaltung ab, wonach die $P1_z^+$ - und $P2_z^-$ -Zustände die Bänder nahe der Fermi-Energie E_F definieren. Durch Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung (SBK), welche über den Bahndrehimpuls l und dem Spin s über den SBK-Parameter λ mit dem Hamilton Operator $H_{\text{SB}} = \lambda l \cdot s$ definiert wird, werden die genannten Zustände entgegengerichtet verschoben. Dadurch kreuzen sich die Zustände, falls λ eine kritische Größe von etwa 60 % überschreitet, wodurch, aufgrund der unterschiedlichen Parität der Bänder, das System in die Phase eines topologischen Isolators übergeht. In entsprechender Form kann dieser Prozess auch für Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 beschrieben werden, wobei jedoch, nebenbei erwähnt, das Ausmaß der Spin-Bahn-Kopplung für die weitere verwandte Verbindung Sb_2Se_3 zu gering für eine Invertierung der Bänder und daher für die Realisierung eines topologischen Isolators ist [26, 47, 48]. In Abb. 2.6 (b) ist die Bandstruktur von Bi_2Se_3 aufgetragen, welche durch lokale Dichtenäherung (LDA) für die Volumenkristall- als auch Oberflächenbänder, mit und ohne Berücksichtigung der SBK, berechnet wurde [47]. Besonders nahe der Energielücke können die unterschiedlichen Szenarien anschaulich betrachtet werden, die zum Beispiel den Dirac-Punkt der Oberflächenbänder mit SBK weit unterhalb der Fermi-Energie E_F zeigen.

Da unter anderem in Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 gewisse Beiträge des Volumenkristalls zur gesamten Leitfähigkeit der Verbindung bestehen, wurde der Fokus in weiteren Studien auf bewusste Bandstrukturmanipulation gelegt, um nahezu perfekte elektrisch isolierende Kristalle mit

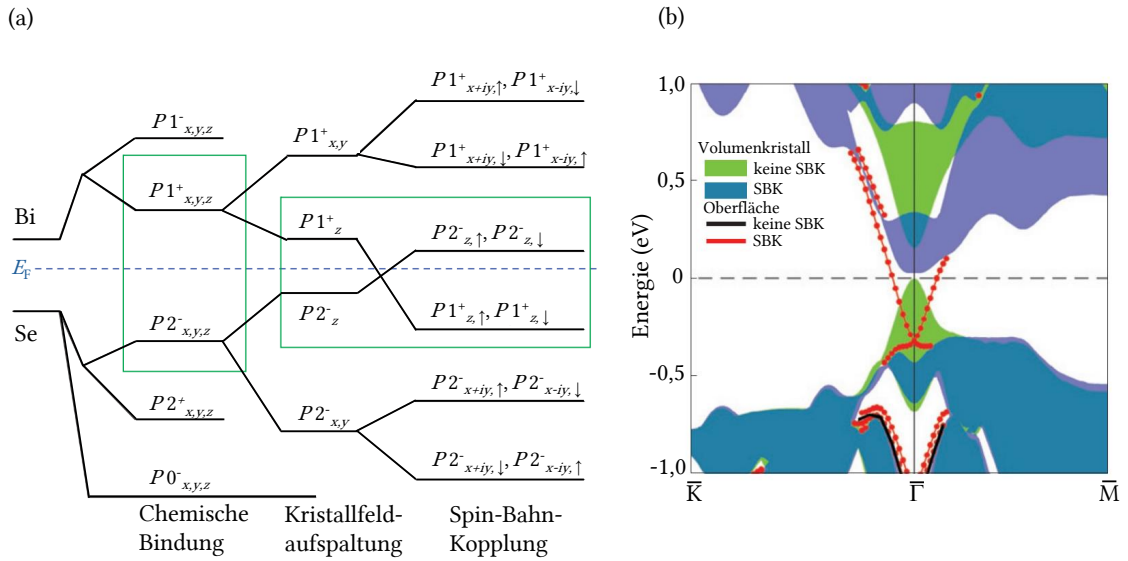


Abbildung 2.6: (a) Schematische Darstellung der Entwicklung der atomaren $p_{x,y,z}$ Orbitale, jeweils von Bi und Se hin zu dem resultierenden Bänderschema des topologischen Isolatoren Bi_2Se_3 . Die verschiedenen Stufen kennzeichnen das Eingehen der chemischen Bindung, die anschließende Kristallfeldaufspaltung und die einsetzende Spin-Bahn-Kopplung (angelehnt an Ref. [48]). In (b) wird die elektronische Bandstruktur gezeigt, welche durch lokale Dichtenäherung (LDA) von Xia *et al.* [47] berechnet wurde und die unterschiedlichen Szenarien für Bänder des Volumenkrystals und der Oberfläche sowohl mit als auch ohne Spin-Bahn-Kopplung (SBK) veranschaulicht.

topologischen Oberflächenzuständen zu kreieren. Die Mischvariante $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ bietet eine vielversprechende Plattform, welche die positiven freien Ladungsträger der Sb_2Te_3 - und die entsprechend negativen der Bi_2Te_3 -Verbindung im geeigneten Maße gewichtet, sodass der Dirac-Punkt als auch die Fermi-Energie E_F exakt zwischen den Valenz- und Leitungsbändern des Volumenkrystals liegen [52, 53]. Dieses Szenario stellt sich, je nach Art der Kristallzüchtung, bei Sb-reichen Verbindungen von $x \approx 0,94$ [52, 54] oder in anderen Studien bei einem nahezu ausgeglichenen Verhältnis von Bi und Sb ein [53, 55].

2.4 Magnetismus und Topologie

Die Kombination von topologischen Eigenschaften und Magnetismus, bzw. gebrochener Zeitumkehrsymmetrie, ermöglicht die Realisierung seltener quantenmechanischer Zustände, darunter des topologischen magnetoelektrischen Effekts [2, 3, 56, 57] oder chiraler Majorana Fermionen, welche in Kombination mit Supraleitern beobachtet werden können [2, 3, 58]. In Bezug auf magnetische topologische Isolatoren begann eine jahrzehntelange Suche nach geeigneten Systemen zur Bestätigung eines zusätzlichen magnetischen induzierten Effekts, des sogenannten Quanten-Anomalien-Hall-Effekts (QAH) [11, 58–61]. Wie zuvor beschrieben wurde, kann der QH-Effekt als quantisierte Variante zum gewöhnlichen Hall-Effekt gesehen

werden, da beide jeweils in Präsenz eines extern angelegten magnetischen Felds beobachtet werden. Im Fall einer spontanen Magnetisierung wird hingegen der anomale Hall-Effekt definiert, welcher verständlicherweise die Frage nach einer ebenfalls quantisierten Form nach sich zieht [11, 57–60, 62, 63]. Der QAH-Zustand würde demnach ohne Präsenz eines externen Magnetfeldes existieren und durch das Brechen der Zeitumkehrsymmetrie realisiert werden [11, 58, 59]. Für eine anschauliche Einordnung dient die Umschreibung, dass die Kombination aus zwei Kopien von QAH-Systemen mit entgegengesetzten Magnetisierungen zum bereits eingeführten QSH-Effekt führt [64].

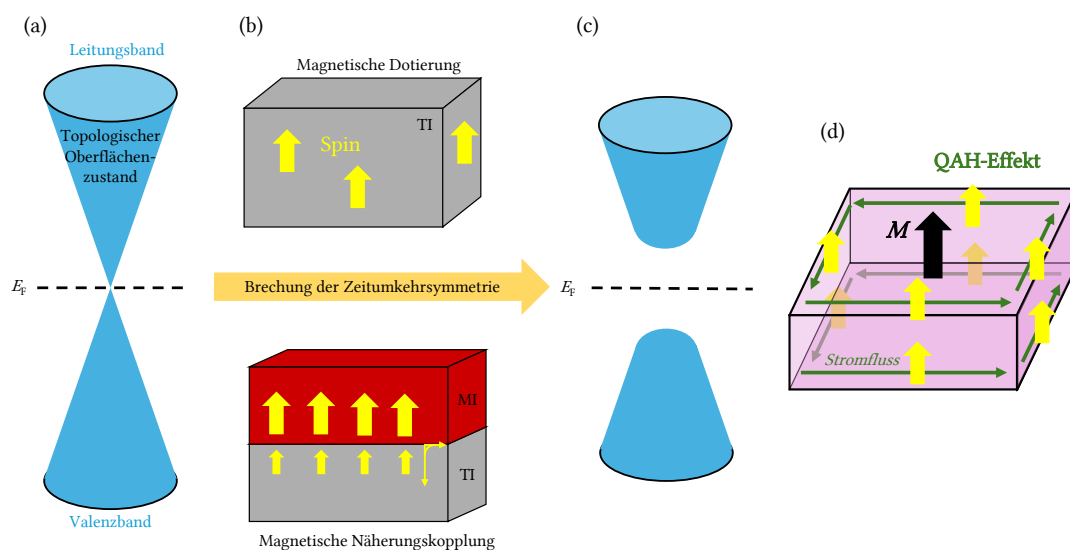


Abbildung 2.7: Schematische Entwicklung eines topologischen Oberflächenzustands nach Einführung einer magnetischen Ordnung. (a) Topologischer Oberflächenzustand mit linearer Bandkreuzung und Dirac-Punkt auf Höhe der Fermi-Energie E_F . (b) Brechung der Zeitumkehrsymmetrie durch Einsetzen einer magnetischen Ordnung, entweder durch eine magnetische Dotierung oder der Kopplung des topologischen Isolatoren (TI) an einen anliegenden magnetischen Isolator (MI). (c) Resultierender Oberflächenzustand mit Lücke. (d) Erzeugung eines QAH-Effekts in einem topologischen Isolator mit gebrochener Zeitumkehrsymmetrie, mit quantisierter Leitung an der Unter- und Oberfläche des Körpers, wobei der Spin an den Impulsvektor gekoppelt ist (angelehnt an Ref. [59]).

Die gebrochene Zeitumkehrsymmetrie, welche durch magnetische Dotierung oder auch Kopplung an einen anliegenden magnetischen Isolator erzeugt wird, kann eine Öffnung der lückenlosen Oberflächen Dirac-Zustände generieren, welche für die Realisierung des QAH-Effekts notwendig ist [11, 59]. Die leitenden Elektronen der Oberfläche koppeln an die magnetischen Momente durch eine Austauschwechselwirkung. Eben diese Austauschwechselwirkung bricht die Zeitumkehrsymmetrie und die Dirac-Fermionen sind damit nicht länger masselos [11, 59, 62]. Der QAH-Effekt zeigt sich anschließend anhand eindimensionaler chiraler Oberflächenleitung ohne externes Magnetfeld. Die Chern-Zahl, „+1“

oder „-1“, entspricht der Richtung des Spin-Impuls-gekoppelten Randstroms [59]. Diese Entwicklung der Induzierung des QAH-Effekts ist in Abb. 2.7 veranschaulicht.

Ursprünglich wurden zweidimensionale Systeme wie Honigwaben- oder Kagomegitter als mögliche Plattformen für die Erzeugung des QAH-Effekts vorgeschlagen [59, 61]. Des Weiteren wurde Mn-substituiertes $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ als potenzieller Kandidat experimentell untersucht, wobei sich jedoch herausstellte, dass ein gewisser externer magnetischer Beitrag notwendig ist, um den QAH-Zustand zu realisieren [61, 65]. In weiteren Iterationen etablierten sich die Übergangsmetallelemente Cr^{3+} , V^{3+} und Fe^{3+} als mögliche Bausteine für magnetische Ionendotierungen [11, 13, 61, 64, 66]. In diesem Zuge konnten ferromagnetische (FM) Ordnungen in dotierten Varianten der topologischen Isolatoren Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 und Bi_2Se_3 nachgewiesen werden. Der erste experimentelle Nachweis des QAH-Effekts erfolgte anschließend in Cr-dotiertem $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, gezüchtet auf dielektrischem SrTiO_3 , bei sehr niedrigen Temperaturen im mK-Bereich [11, 13, 60, 64]. Nahe einer 15 % Dotierung ist dieser Film annähernd elektrisch neutral, wobei die Fermi-Energie E_F durch präzise Steuerung einer angelegten Spannung verschoben werden kann, was entscheidend für die Realisierung des QAH-Effekts in diesem System ist [11, 60]. Einige Zeit später stellte die V-dotierte Variante derselben Verbindung ebenfalls eine erfolgreiche Adaption mit besserer Quantisierung dar, allerdings konnte auch für diesen Fall die volle Quantisierung nicht bei höheren Temperaturen als 100 mK nachgewiesen werden, was um Größenordnungen kleiner ist als die magnetischen Übergangstemperaturen um $T_C \approx 20 \text{ K}$ [11, 64]. Als Gründe dafür werden unter anderem genannt, dass diese magnetischen Dotierstoffe eine räumliche Inhomogenität und Fluktuationen im chemischen Potenzial nach sich ziehen, was wiederum zu thermischer Instabilität führt. Außerdem befindet sich der Dirac-Punkt der Oberflächenzustände in den topologischen Isolatoren $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ nahe bzw. in den Valenz-/Leitungsbändern der Volumenkristall Bänder [11, 13, 64]. Eine effektivere und verbesserte Art der Einführung von magnetischen Komponenten ist die gezielte, simultane Co-Dotierung von Cr- und V-Ionen des topologischen Isolators $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$. Dadurch kann die Temperatur des QAH-Effekts weiter bis 300 mK angehoben werden und der Hall-Widerstand ohne externes Magnetfeld kann bis zu einer Temperatur von 1,5 K beobachtet werden [11, 60, 67].

Die magnetische Dotierung von topologischen Halbleitern stellte die erste erfolgreiche Realisierung des QAH-Effekts dar. Aufgrund der erwähnten unzureichenden Homogenität der Legierungen und der elektronischen Eigenschaften als auch der verhältnismäßig geringen maximal möglichen Temperatur für den Nachweis des QAH-Effekts, wurde die Erforschung anderer Möglichkeiten für eine gebrochene Zeitumkehrsymmetrie in topologischen Isolatoren intensiviert. Die weitere Entwicklung führte zu den intrinsisch magnetisch topologischen Isolatoren, allen voran der in dieser Arbeit behandelten Verbindung MnBi_2Te_4 (MBT) [13, 15, 16, 58, 59, 62, 68]. Der antiferromagnetische (AFM) Halbleiter, welcher strukturell durch die Interkalation einer MnTe-Doppelschicht in den topologischen Isolator Bi_2Te_3 entsteht, gilt als einer der vielversprechendsten Vertreter dieser Klasse, welche die magnetische Induktion seltener quantisierter Zustände ermöglicht. Ohne extern angelegtes magnetisches Feld konnte der QAH-Effekt mit Werten um $R_{yx} \approx 0,97 h/e^2$ nachgewiesen werden [68] und in Präsenz eines magnetischen Feldes kann der QAH-Effekt für Temperaturen nahe 50 K bestehen, weit oberhalb der magnetischen Phasenübergangstemperatur

T_N [69–72]. Die wichtigsten Eigenschaften von MBT werden in Kapitel 5 weiter ausführlich erläutert.

2.5 Experimenteller Nachweis topologischer Oberflächenzustände und quantisierter Effekte

Um topologisch nicht-triviale Zustände in, unter anderem, topologischen Isolatoren nachweisen oder untersuchen zu können, bedarf es oberflächenempfindlicher Messtechniken, welche Aufschluss über elektronische Eigenschaften und Strukturen geben. Allen voran ermöglicht winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (auch ARPES vom Englischen *angle-resolved photoemission spectroscopy*) die direkte Untersuchung der elektronischen Bandstruktur eines Materials im reziproken Raum [2, 73, 74]. Bei diesem Verfahren werden die Proben mit monochromatischem Licht bestrahlt, welches das Herauslösen von Photoelektronen nach sich zieht. Die kinetische Energie E_{kin} dieser Elektronen hängt von der Differenz der eingestrahlenen Photonenenergie $h\nu$, von einer materialspezifische Potentialbarriere Φ und der Bindungsenergie der Elektronen E_B ab, in der Form $E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi - E_B$. Das resultierende Spektrum basiert aus der Energieverteilung der Photoelektronen als Funktion der kinetischen Energie und des Emissionswinkels und demonstriert die elektronische Bandstruktur im dreidimensionalen Impulsraum [73, 74]. Dadurch können Informationen über die

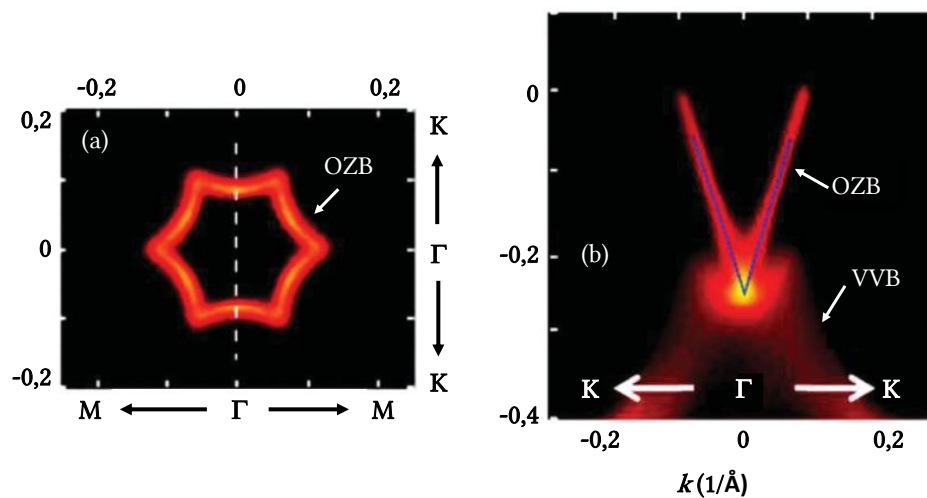


Abbildung 2.8: ARPES-Ergebnisse einer Sn-dotierten Bi₂Te₃ Probe, welche (a) die Fermi Oberfläche und (b) die Banddispersion des Oberflächenzustand- (OZB) und des Volumenkristall-Valenzbands (VVB) entlang der $K - \Gamma - K$ Richtung zeigen (angelehnt an Ref. [2]).

besetzten elektronischen Zustände, insbesondere in der Nähe der Fermi-Energie E_F , gewonnen werden, welche im weiteren Verlauf für die Charakterisierung der Bänder, trivial oder nicht-trivial, genutzt werden können. Beispielhaft dafür sind in Abb. 2.8 ARPES-Ergebnisse

eines Sn-dotierten Bi_2Te_3 Kristalls gezeigt, welche den Beleg für einen topologisch nicht-trivialen Oberflächenzustand, charakterisiert durch einen linear-dispersiven Dirac-Kegel, liefern.

Eine weitere Möglichkeit der Untersuchung zweidimensionaler quantenmechanischer Effekte ist die Methode der Hall-Widerstandsmessungen. Wie in vorherigen Kapiteln bereits beschrieben wurde, war der Hall-Widerstand die maßgebliche Größe für den Nachweis des QH-Effekts [75–77]. Das Grundprinzip des Hall-Effekts wird durch einen longitudinalen Stromfluss beschrieben, welcher senkrecht von einem externen Magnetfeld durchkreuzt wird. Damit kann der Hall-Widerstand R_{xy} im klassischen Sinn über das angelegte magnetische Feld H , die Ladungsträgerdichte n und die Elementarladung e geschrieben werden als $R_{xy} = -H/ne$ [77]. In gewöhnlichen Leitern besteht in den meisten Fällen ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen R_{xy} und H , allerdings hat sich bei der Untersuchung von zweidimensionalen Elektronengasen zum ersten Mal ein stufen-ähnliches Profil etabliert, welches die quantisierte Version des Hall-Effekts belegen konnte [76, 77]. Der schematische

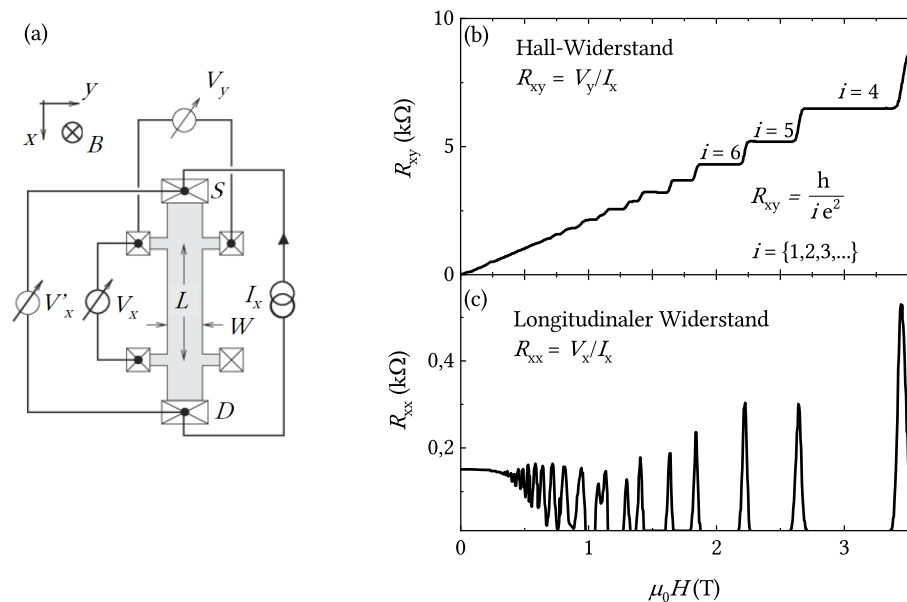


Abbildung 2.9: (a) Schematischer Aufbau einer Hall-Widerstandsmessung. Resultierende magnetfeldabhängige Kurven für den (b) Hall-Widerstand R_{xy} und den (c) longitudinalen Widerstand R_{xx} eines zweidimensionalen Elektronensystems (angelehnt an Ref. [78]).

Aufbau einer Hall-Widerstandsmessung ist in Abb. 2.9 (a) dargestellt. Entlang einer beliebigen Probe werden longitudinale und transversale Spannungswerte abgegriffen, welche durch einen angelegten Stromfluss und ein senkrecht durchkreuzendes Magnetfeld induziert werden. In (b) und (c) wird ein exemplarischer Verlauf für einen detektierten QH-Effekt in einem zweidimensionalen Elektronensystem für den Hall-Widerstand R_{xy} , in diesem Fall definiert mithilfe der Planck-Konstante h , als auch den longitudinalen Widerstand R_{xx} gezeigt. Letzterer zeigt markante Ausschläge an den Stellen, wo neue quantisierte Niveaus i eingenommen werden [75, 76, 78].

Auf dieselbe Art und Weise kann der seltene, zuvor eingeführte QAH-Effekt nachgewiesen werden. In Abb. 2.10 (a) werden magnetfeldabhängige Kurven des Hall-Widerstands R_{xy}

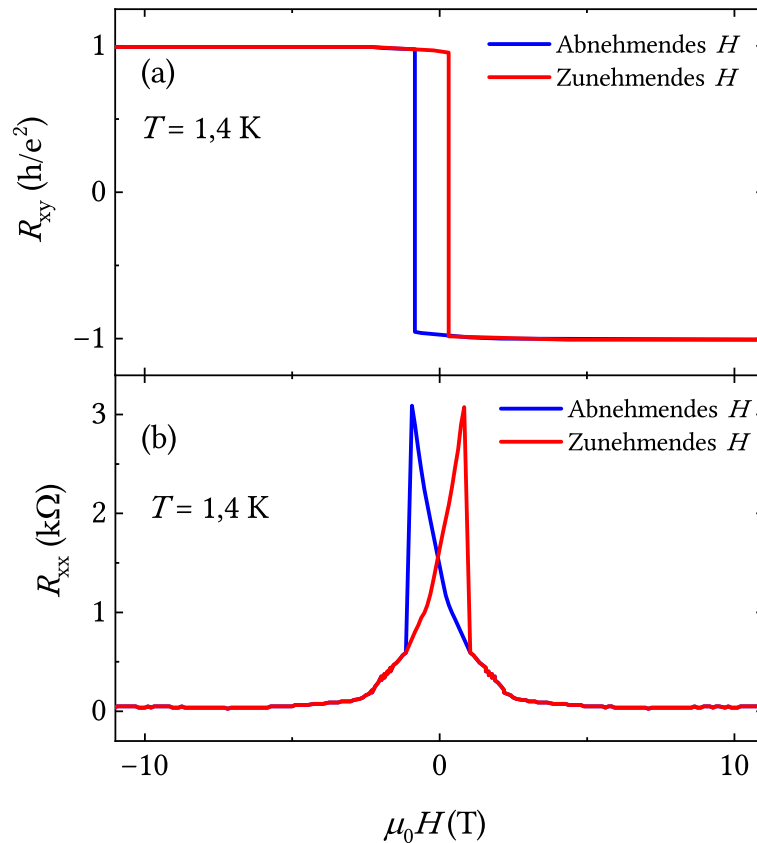


Abbildung 2.10: Nachgewiesener QAH-Effekt in einem MBT-Film bestehend aus 5 Schichten. In (a) und (b) werden die magnetfeldabhängigen Kurven des Hall-Widerstands R_{xy} und des longitudinalen Widerstands R_{xx} gezeigt. Die Kurven unterscheiden sich jeweils für ein abnehmendes (blau) und ein zunehmendes Magnetfeld H (rot). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 1,4 K durchgeführt (angelehnt an Ref. [68]).

und in (b) des longitudinalen Widerstands R_{xx} demonstriert, experimentell nachgewiesen von Deng *et al.* [68]. In dieser Messreihe wurde ein dünner 5-schichtiger MBT-Film bei einer Temperatur von 1,4 K untersucht, wobei der QAH-Effekt sowohl für abnehmende als auch zunehmende Magnetfelder sichtbar ist. In diesem Beispiel nimmt R_{xy} einen Wert von etwa $0,97 h/e^2$ ohne Anwesenheit eines äußeren Magnetfelds an, während man für R_{xx} bei $\mu_0 H = 0$ einen Wert von $0,061 h/e^2$ ($1,57 k\Omega$) findet.

3 Optische Spektroskopie unter extremen Bedingungen

Die in dieser Arbeit behandelten Verbindungen sind hauptsächlich auf deren optischen Eigenschaften untersucht worden. Diesbezüglich werden in diesem Kapitel die Grundlagen der optischen Konstanten sowie die angewandte Messtechnik der Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie erläutert. Dazu wird näher auf die Vorgehensweise bei der Auswertung der erhaltenen Spektren eingegangen. Ein Großteil der Messungen wurde unter extremen Bedingungen durchgeführt, wobei für hohe Drücke verschiedene Diamantstempelzellen und für tiefe Temperaturen ein optischer Kryostat zum Einsatz kamen. Die Funktionsweise dieser Messmittel wird ebenfalls beschrieben.

3.1 Methodische Grundlagen

Das folgende Kapitel dient zur Einführung in die methodischen und mathematischen Grundlagen der optischen Spektroskopie und im Allgemeinen der Wechselwirkung von Licht und Materie. Die Informationen der folgenden Unterkapitel stammen zum Großteil aus den Literaturquellen von Dressel [79], Fox [80] und Wooten [81].

3.1.1 Grundlagen der optischen Konstanten

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie kann grundsätzlich in wenige Phänomene unterteilt werden. Darunter fallen die Vorgänge der Reflexion, Transmission und Propagierung [80]. Alle genannten Phänomene stehen zueinander in Relation, da beispielsweise die Menge an Licht, welche in einem Medium transmittiert wird, von der Menge abhängt, die vorher an der Vorder- oder auch an der Hinterfläche reflektiert wurde.

Während Licht im Medium propagiert, können verschiedene Effekte auftreten. Dazu gehören Lichtbrechung, die die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Lichtwellen beeinflusst, Absorption, welche auftritt, wenn die Energie der Lichtwellen resonant mit Frequenzen elektronischer Übergänge übereinstimmt, oder auch Lichtstreuung, welche durch das Interagieren mit bestimmten Partikeln Richtungsänderungen der Lichtwellen zur Folge hat [80].

Um generell Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie verstehen zu können, ist ein gewisses Verständnis der Maxwell-Gleichungen erforderlich [79, 81]. Für den Vakuumfall lauten die Gleichungen in makroskopischer Form:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho_{\text{total}} \quad (3.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_{\text{total}} \quad (3.4)$$

\mathbf{E} und \mathbf{B} stehen für das elektrische und das magnetische Feld, c für die Lichtgeschwindigkeit, $\mathbf{J}_{\text{total}}$ kennzeichnet die gesamte Stromdichte und ρ_{total} die Ladungsträgerdichte [79]. Aus diesen Gleichungen lassen sich mehrere Schlüsse ziehen. Die Gleichungen (3.1) und (3.2) implizieren, dass sowohl eine freie Ladungsträgerdichte als auch ein zeitlich variables Magnetfeld ein elektrisches Feld erzeugen. Genauso zeigt Gleichung (3.4), dass ein sich zeitlich änderndes elektrisches Feld, wie es bei einem bewegten Elektron der Fall ist, eine Stromdichte bildet und ein aufbauendes Magnetfeld zur Folge hat [81].

Um den Gleichungen (3.2) und (3.3) des Weiteren zu genügen, wird ein Vektorpotential \mathbf{A} als auch ein Skalarpotential Φ definiert, für welche folgende Relationen gelten [79]:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (3.5)$$

$$\mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \Phi \quad (3.6)$$

Demnach kann ein Magnetfeld \mathbf{B} als Rotation des Vektorpotentials \mathbf{A} und das elektrische Feld \mathbf{E} als Gradient des Potentials Φ gesehen werden. Mit diesen Relationen kann die Kontinuitätsgleichung über wenige Rechenschritte, welche die Stromdichte $\mathbf{J}_{\text{total}}$ mit der freien Ladungsträgerdichte ρ_{total} koppeln, folgendermaßen definiert werden:

$$\frac{\partial \rho_{\text{total}}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{\text{total}} \quad (3.7)$$

Im Gegensatz zu dem soeben beschriebenen Fall im Vakuum, kann die Präsenz eines Mediums in einem elektrischen oder magnetischen Feld elektrische und magnetische Dipolmomente oder auch Polarisationsladungen erzeugen [79]. Daher werden neue Parameter eingeführt, die eine angepasste Form des elektrischen \mathbf{E} und magnetischen Feldes \mathbf{B} darstellen:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_1 \mathbf{E} = (1 + 4\pi\chi_e) \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (3.8)$$

$$\mathbf{B} = \mu_1 \mathbf{H} = (1 + 4\pi\chi_m) \mathbf{H} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M} \quad (3.9)$$

\mathbf{D} wird auch elektrische Verschiebung und \mathbf{H} magnetische Feldstärke genannt, welche jeweils über die elektrische Polarisation \mathbf{P} und die Magnetisierung \mathbf{M} definiert werden. ε_1 steht für die dielektrische Konstante, μ_1 die magnetische Permeabilität, während $\chi_{e,m}$ die elektrische

bzw. die magnetische Suszeptibilität symbolisiert [79, 81]. Die Maxwell-Gleichungen werden für den Materiefall etwas modifiziert:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho_{\text{ext}} \quad (3.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.11)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_{\text{cond}} \quad (3.13)$$

In Gleichung (3.10) bezieht sich ρ_{ext} nun auf eine externe Ladungsdichte, die sich aus der Relation $\rho_{\text{ext}} = \rho_{\text{total}} - \rho_{\text{pol}} = \rho_{\text{total}} - (-\nabla \cdot \mathbf{P})$ ergibt, also den Anteil der räumlich variablen Polarisation ausschließt. In Gleichung (3.13) findet man nun den Parameter \mathbf{J}_{cond} vor, der den Anteil an bewegten Teilchen in Präsenz eines elektrischen Feldes beschreibt, wobei jener aus der Umverteilung der gebundenen Ladungen $\mathbf{J}_{\text{bound}}$, entsprechend $\mathbf{J}_{\text{cond}} = \mathbf{J}_{\text{total}} - \mathbf{J}_{\text{bound}}$, vernachlässigt wird [79]. Es besteht zudem folgender Zusammenhang zwischen \mathbf{J}_{cond} und \mathbf{E} , welcher auch als Ohm'sches Gesetz bekannt ist:

$$\mathbf{J}_{\text{cond}} = \sigma_1 \mathbf{E} \quad (3.14)$$

σ_1 steht für die Leitfähigkeit des betrachteten Materials. Indem nun die Gleichung (3.13), mithilfe der Gleichungen (3.8) als auch der eben eingeführten (3.14), umgeschrieben wird, wobei man eine harmonische Zeitabhängigkeit der elektrischen Verschiebung \mathbf{D} annimmt, kann formuliert werden [79]:

$$c \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega \varepsilon_1 \mathbf{E} + 4\pi \sigma_1 \mathbf{E} = -i\omega \hat{\varepsilon} \mathbf{E} \quad (3.15)$$

Damit kann die komplexe dielektrische Konstante eingeführt werden:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + i \frac{4\pi\sigma_1}{\omega} \quad (3.16)$$

$\hat{\varepsilon}$ beschreibt im Allgemeinen das Verhalten eines Materials in einem elektrischen Feld. Streng genommen sind Variablen wie $\hat{\varepsilon}$ keine konstanten Werte, sondern frequenz- bzw. energieabhängige Funktionen, was auch für alle anderen optischen Konstanten gilt, welche durch den Brechungsindex $\hat{N} = n + ik$ und die bereits eingeführte Leitfähigkeit $\hat{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$ komplettiert werden [79–81].

Der reale Teil des Brechungsindex n beschreibt die Fortpflanzung und Zerstreuung einer Lichtwelle in einem Medium, wobei sowohl die Geschwindigkeit über $n = c/v$, als auch der Brechungswinkel u.a. über das Snellius Gesetz $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ über diesen Parameter bestimmt werden können [80, 82]. k wird auch als Extinktionskoeffizient bezeichnet und ist direkt proportional zum Absorptionskoeffizient α , was folgende Gleichung zeigt [80]:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \quad (3.17)$$

Die optischen Konstanten stehen allesamt in einer gewissen Relation zueinander, was durch Gleichung (3.16) bereits angedeutet wurde. Alle weiteren Relationen werden in den folgenden Gleichungen aufgeführt [79]:

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{4\pi\sigma_2}{\omega} = \frac{n^2 - k^2}{\mu_1} \quad (3.18a)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi\sigma_1}{\omega} = \frac{2nk}{\mu_1} \quad (3.18b)$$

$$\sigma_1 = \frac{\omega\varepsilon_2}{4\pi} = \frac{nk\omega}{2\pi\mu_1} \quad (3.19a)$$

$$\sigma_2 = (1 - \varepsilon_1) \frac{\omega}{4\pi} = \left(1 - \frac{n^2 - k^2}{\mu_1}\right) \frac{\omega}{4\pi} \quad (3.19b)$$

$$n = \sqrt{\frac{\mu_1}{2} \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \frac{\varepsilon_1\mu_1}{2}} = \sqrt{\frac{\mu_1}{2} \sqrt{\left(1 - \frac{4\pi\sigma_2}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{4\pi\sigma_1}{\omega}\right)^2} + \frac{\mu_1}{2} - \frac{2\pi\mu_1\sigma_2}{\omega}} \quad (3.20a)$$

$$k = \sqrt{\frac{\mu_1}{2} \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \frac{\varepsilon_1\mu_1}{2}} = \sqrt{\frac{\mu_1}{2} \sqrt{\left(1 - \frac{4\pi\sigma_2}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{4\pi\sigma_1}{\omega}\right)^2} - \frac{\mu_1}{2} + \frac{2\pi\mu_1\sigma_2}{\omega}} \quad (3.20b)$$

Im Falle nicht-magnetischer Materialien würde $\mu_1 = 1$ gesetzt werden, wodurch sich die aufgezählten Gleichungen weiter vereinfachen würden.

3.1.2 Kramers-Kronig-Beziehungen

Im Allgemeinen sind der reale und der imaginäre Teil einer komplexen Funktion, wie beispielsweise für \hat{N} , nicht unabhängig voneinander. Dem zu Grunde liegt die sogenannte Dispersionsrelation [79, 81]. Zum Beispiel gilt diese für den Realteil n des Brechungsindex, welcher je nach Energiewert der Lichtwelle einen anderen Wert einnimmt. Optische Konstanten werden auch generell als Antwortfunktionen bezeichnet, da sie eine Materialeigenschaft darstellen, die auf eine Wechselwirkung mit Licht antwortet [79]. Indem man sich auf das Gesetz der Kausalität beruft, können die Zusammenhänge zwischen realen und zugehörigen imaginären Teilen komplexer Funktionen hergeleitet werden. Die schlussfolgernden Kramers-Kronig-Beziehungen stellen die Lösung dieses Problems dar [83, 84].

Die allgemeinen Gleichungen lauten:

$$\operatorname{Re} G(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.21a)$$

$$\operatorname{Im} G(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Re} G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.21b)$$

Dabei stellt $G(\omega)$ eine beliebige Antwortfunktion dar und \mathcal{P} steht für den cauchyschen Hauptwert, denn die Formulierung basiert auf dem cauchyschen Integralsatz. [79, 81].

Dementsprechend erhält man folgende Gleichungen für die beschriebenen optischen Konstanten, wobei die Integrale modifiziert dargestellt werden, um negative Wellenzahlen auszuschließen [79–81]:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \sigma_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.22a)$$

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\sigma_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.22b)$$

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.23a)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi\omega} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega'^2 (\varepsilon_1(\omega') - 1)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.23b)$$

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.24a)$$

$$k(\omega) = -\frac{2}{\pi\omega} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega'^2 (n(\omega') - 1)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.24b)$$

Die optischen Konstanten können über verschiedene Wege ermittelt werden. Eine Möglichkeit, wie sie auch in dieser Arbeit angewendet wird, ist die Messung des Reflexionsgrads R eines Materials bei senkrechtem Strahleinfall, welche allerdings keinen komplexen Teil enthält und folgendermaßen berechnet wird:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (3.25)$$

Der komplexe Reflexionskoeffizient \hat{r} , dessen Betrag der Wurzel des Reflexionsgrads entspricht ($\sqrt{R} = |\hat{r}|$), wird folgendermaßen definiert [79]:

$$\hat{r} = |\hat{r}| \exp(i\Phi_r) \quad (3.26)$$

Die Phasenverschiebung Φ_r stellt den komplexen Teil des Reflexionskoeffizienten dar, welche nach Messungen des Reflexionsgrads durch die Kramers-Kronig-Beziehungen berechnet werden muss [79, 81]:

$$\Phi_r(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\ln |\hat{r}(\omega')|}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.27)$$

Ist die Phasenverschiebung anschließend bekannt, können die optischen Konstanten über u.a. folgende Relation erschlossen werden:

$$\hat{r} = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (3.28)$$

3.1.3 Drude-Lorentz-Modell

Das Drude-Lorentz-Modell wird genutzt, um die Wellenzahlabhängigkeit optischer Konstanten zu simulieren. Dabei werden zunächst Anregungen freier und gebundener Ladungsträger unterschieden. Erstere werden über den Drude- und Letztere über den Lorentz-Oszillator charakterisiert [80].

Für die Beschreibung des Lorentz-Oszillatormodells wird die Wechselwirkung zwischen einer Lichtwelle und einem einzigen Atom betrachtet. Durch die Energieübertragung auf die Elektronen wird ein Dipol induziert, welcher durch folgende Bewegungsgleichung angenähert werden kann [79–81]:

$$m_0 \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m_0 \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m_0 \omega_0^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E} \quad (3.29)$$

γ verkörpert die Dämpfung, m_0 die Masse des Elektrons, e die Elementarladung und \mathbf{E} das elektrische Feld. Die Masse des Kerns wird bei dieser Betrachtung vernachlässigt. Wenn für die Wechselwirkung ein monochromatisches Licht betrachtet wird, kann folgende Lösung für das elektrische Feld $\mathbf{E}(t)$ als auch für die Verschiebung $\mathbf{r}(t)$ angenommen werden:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t - \Phi) \quad (3.30a)$$

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 \exp(-i\omega t - \Phi') \quad (3.30b)$$

Kombiniert man anschließend $\mathbf{r}(t)$ aus Gleichung (3.30b) mit der Bewegungsgleichung (3.29), erhält man folgenden Ausdruck für die Amplitude \mathbf{r}_0 :

$$\mathbf{r}_0 = \frac{-e\mathbf{E}_0/m_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.31)$$

Durch die Bewegung des Elektrons aus seiner Ruhemasse wird ein elektrisches Dipolmoment $\mathbf{p}(t) = -e\mathbf{r}(t)$ erzeugt. Dabei ergibt die Summe aller Dipolmomente pro Volumeneinheit eine resonante Polarisation über alle betrachteten Atome N :

$$P_{\text{resonant}} = N\mathbf{p} = -N\mathbf{e}\mathbf{r} = \frac{Ne^2}{m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathbf{E} \quad (3.32)$$

Ähnlich zu Gleichung (3.8), mit modifiziertem Einheitensystem, kann damit die elektrische Verschiebung dieses Atoms betrachtet werden:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E} + P_{\text{resonant}} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (3.33)$$

ε_0 steht für die elektrische Feldkonstante und χ bezeichnet die elektrische Suszeptibilität, welche die Menge aller Beiträge zur Polarisierbarkeit des Materials verkörpert. ε_r steht für die relative dielektrische Konstante und aufgelöst nach Gleichung (3.31) und (3.32) wird sie folgendermaßen definiert:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.34)$$

Folglich handelt es sich hierbei auch um eine komplexe Funktion, welche in Real- und Imaginärteil separiert werden kann:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (3.35a)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (3.35b)$$

Zur weiteren Vereinfachung kann man für diese Formeln annehmen, dass man sich nahe der Resonanzfrequenz befindet, was $\omega \approx \omega_0 \gg \gamma$ impliziert. Daher kann der Ausdruck $\omega_0^2 - \omega^2$ mit $2\omega_0\Delta(\omega - \omega_0)$ gleichgesetzt werden. Wenn man nun die Grenzwerte bei sehr hohen und bei sehr kleinen Frequenzen betrachtet, erhält man:

$$\varepsilon_r(0) = \varepsilon_{st} = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0 \omega_0^2} \quad (3.36a)$$

$$\varepsilon_r(\infty) = \varepsilon_\infty = 1 + \chi \quad (3.36b)$$

In der (Infrarot-)Spektroskopie wird oft die Wellenzahl ν mit der Einheit cm^{-1} anstatt der Frequenz ω in Hz verwendet, wobei die Umrechnung $\omega = c \cdot \nu$ gilt. In Abb. 3.1 ist ein beispielhafter Oszillator mit Wellenzahl $\nu_0 = 100 \text{ cm}^{-1}$ und Dämpfung $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ sowohl für ε_1 als auch ε_2 illustriert.

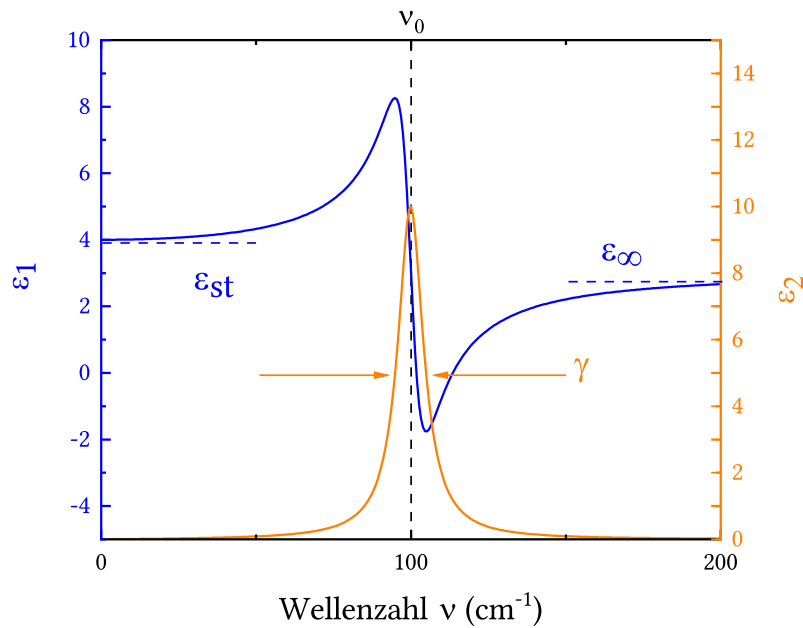


Abbildung 3.1: Lorentz-Oszillator mit Wellenzahl $\omega_0 = 100 \text{ cm}^{-1}$ und Dämpfung $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ im Fall von ϵ_1 (blau) und ϵ_2 (orange). Die Grenzwerte ϵ_{st} und ϵ_∞ werden ebenfalls angedeutet (angelehnt an Ref. [80, 81, 85]).

3.1.4 Optische Eigenschaften von Metallen

Nach der Drude-Theorie werden Metalle einem Gas freier Elektronen gleichgesetzt, welches sich beliebig im Raum in Anwesenheit eines elektrischen Feldes \mathbf{E} bewegt. In Bezug auf freie Ladungsträger, also metallisches Verhalten, wird die Resonanzfrequenz gleich null gesetzt ($\omega_0 = 0$) und man erhält folgenden Ausdruck für die Elektronengeschwindigkeit $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ [79–81]:

$$m_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} + m_0 \gamma \mathbf{v} = -e\mathbf{E} \quad (3.37)$$

Mit den Lösungsansätzen $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ und $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 \exp(-i\omega t)$ erhält man:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{-e}{m_0 \gamma} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \mathbf{E}(t) \quad (3.38)$$

Von hier an wird die Stromdichte \mathbf{j} folgendermaßen definiert [79, 80]:

$$\mathbf{j} = -Ne\mathbf{v} = \sigma\mathbf{E} \quad (3.39)$$

Dadurch gelangt man zu einem Ausdruck für die Leitfähigkeit $\sigma(\omega) = \sigma_{dc}/(1 - i\omega\tau)$, wobei σ_{dc} für die Gleichstromleitfähigkeit steht und für welche gilt:

$$\sigma_{dc} = \frac{Ne^2}{m_0\gamma} \quad (3.40)$$

Dabei besteht der Zusammenhang $\gamma = 1/(2\pi c\tau)$ [79]. Diese Größe wird neben anderen für die Charakterisierung von metallischem Verhalten in Materialien hergenommen.

Für die dielektrische Funktion ergibt sich anschließend daran folgende Gleichung:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3.41)$$

ω_{pl} wird als Plasmafrequenz bezeichnet und sie dient der Beschreibung von metallischem Verhalten, da diese Größe eine energetische Grenze zwischen Anregungen freier und gebundener Ladungsträger bildet [80, 81]:

$$\omega_{\text{pl}} = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0}} \quad (3.42)$$

Somit kann aus Gleichung (3.40) und (3.42) folgende Relation zwischen ω_{pl} und σ_{dc} definiert werden [79]:

$$\sigma_{\text{dc}} = \frac{\omega_{\text{pl}}^2 \varepsilon_0}{\gamma} \quad (3.43)$$

Bei niedrigen Frequenzen $\omega \ll \omega_{\text{pl}}$ kann hierbei eine Annäherung gemacht werden, da in diesem Bereich generell $n \approx k$ aufgrund hoher Brechung und Absorption gesetzt werden kann. Dadurch erhält man die Hagen-Rubens-Relation, welche den niederenergetischen, hohen Reflexionsgrad starker Metalle simuliert [86, 87]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \frac{n^2 - 2n + 1 + k^2}{n^2 + 2n + 1 + k^2} = 1 - \frac{4n}{n^2 + 2n + 1 + k^2} \approx 1 - \frac{4n}{n^2 + k^2} \approx 1 - \frac{2}{n} \quad (3.44)$$

Im hochfrequenten Bereich kann die Dämpfung γ für gewöhnlich vernachlässigt werden, wodurch man folgenden, realen Ausdruck erhält:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega^2} \quad (3.45)$$

Daraus erschließt sich, dass die Plasmafrequenz aus der Nullstelle in ε_1 ermittelt werden kann [79, 80, 86]. Eine weitere Möglichkeit ω_{pl} zu ermitteln, ist die Berechnung über die Verlustfunktion. Diese wird definiert als der Imaginärteil der negativen, reziproken dielektrischen Konstante [87]:

$$\text{Im} \left(-\frac{1}{\hat{\varepsilon}} \right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3.46)$$

Diese nimmt Maximalwerte an, wenn ε_1 gegen 0 geht und wenn ε_2 Werte annimmt, die kleiner als 1 sind, was nahe der Plasmafrequenz der Fall ist. Daher ist die Maximumposition in der Verlustfunktion äquivalent mit dem Wert von ω_{pl} , welcher auch als Plasmons Spitze bekannt ist [87]. In Abb. 3.2 ist die Position der Plasmafrequenz in beispielhaften Spektren zu sehen, wobei jeweils der Reflexionsgrad, der Realteil der dielektrischen Konstante ε_1 und die Verlustfunktion eines Drude-Beitrags gezeigt wird.

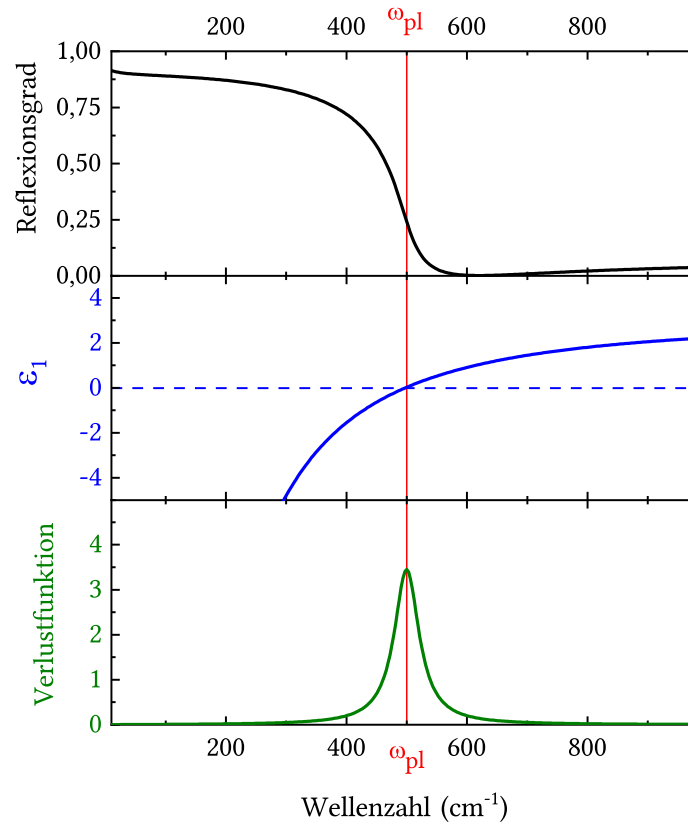


Abbildung 3.2: Die Position der Plasmafrequenz ω_{pl} , in diesem Beispiel bei 500 cm^{-1} , im Fall des Reflexionsgrads, des Realteils ϵ_1 der dielektrischen Funktion und der Verlustfunktion von ausschließlich einem Drude-Beitrag (angelehnt an Ref. [86]).

In realen Materialien findet generell eine Abschirmung der freien Ladungsträger durch einen sogenannten Kernbeitrag ϵ_{core} statt [86]. Dadurch wird durch die Nullstelle in ϵ_1 und die Plasmonposition in der Verlustfunktion konsequenterweise der Wert der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$ in modifizierter Form zu Gleichung (3.42) wiedergegeben:

$$\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}} = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_{\text{core}} m_0}} \quad (3.47)$$

Daraus folgt, dass sich in den meisten Fällen die nicht-abgeschirmte Plasmafrequenz ω_{pl} von der abgeschirmten $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$ unterscheidet, da nicht ausschließlich freie Ladungsträger, sondern auch Anregungen unterschiedlicher Art zur gesamten optischen Antwort aller Materialien beitragen und somit $\epsilon_{\text{core}} \neq \epsilon_0$ gilt [86].

Um in solchen Systemen auf die nicht abgeschirmte Plasmafrequenz ω_{pl} schließen zu können, wird über eine Summenformel folgendes Integral definiert [79]:

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{8} \quad (3.48)$$

In dieser Formel darf allerdings nur der Drude-Beitrag, also die Anregung freier Ladungsträger, berücksichtigt werden.

Da optische Materialien im Allgemeinen zahlreiche resonante Anregungen zeigen, folgt daraus, dass die optische Antwort aus einer Vielzahl an Beiträgen j entsteht. Damit erhält man folgende Summenformel in Bezug auf die dielektrische Konstante $\hat{\epsilon}(\omega)$ [79, 80, 88]:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \sum_k \frac{\omega_{\text{pl},k}^2}{\omega^2 + i\gamma_k\omega} + \sum_j \frac{\Omega_j^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (3.49)$$

In dieser Gleichung (3.49) sind die Drude- und Lorentz-Beiträge getrennt voneinander gelistet. Dabei werden für die Drude-Beiträge k die Positionen $\omega_0 = 0$ gesetzt und die Plasmafrequenz ω_{pl} definiert, wobei man bei den Lorentz-Beiträgen j von der Oszillatorenstärke Ω spricht [88]. ϵ_{∞} , welches die dielektrische Konstante im Unendlichen angibt, kann mit 1 gleichgesetzt werden.

In Abb. 3.3 werden die soeben aufgeführten Punkte anschaulich zusammengefasst. In dieser Grafik ist der Reflexionsgrad und die zugehörige optische Leitfähigkeit σ_1 , die aufgrund

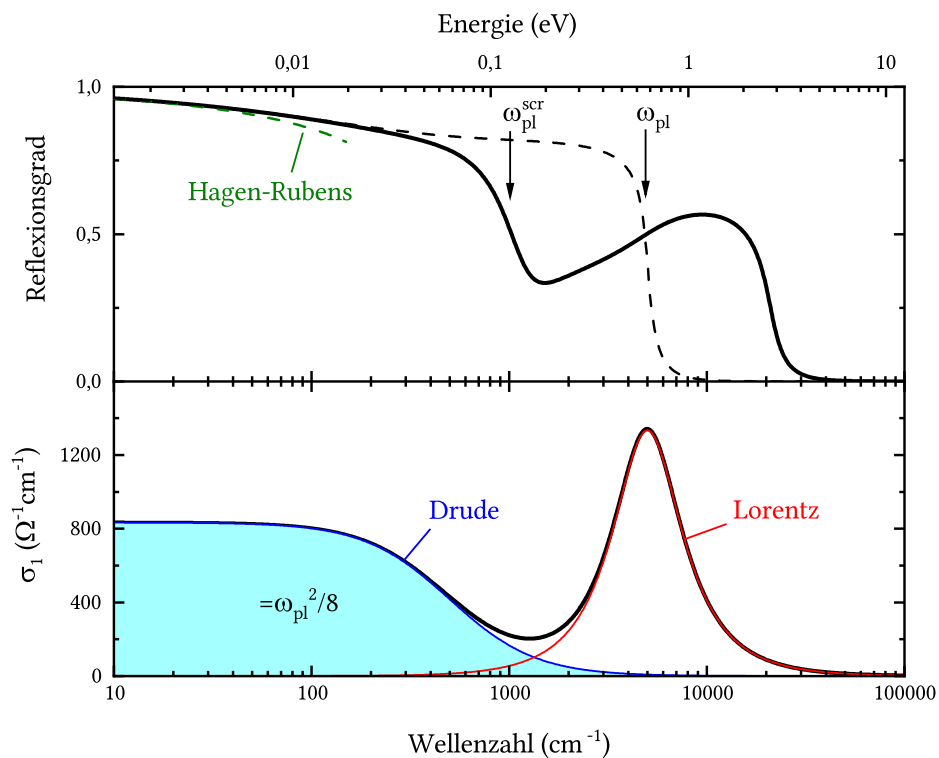


Abbildung 3.3: Reflexionsgrad und zugehörige optische Leitfähigkeit σ_1 eines Spektrums mit einem Drude- ($\omega_{\text{pl}} = 5000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 500 \text{ cm}^{-1}$) und einem Lorentz-Beitrag ($\omega = 5000 \text{ cm}^{-1}$, $\Omega = 20000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 5000 \text{ cm}^{-1}$). In dem Reflexionsspektrum ist die Hagen-Rubens-Extrapolation und die Abweichung der nicht-abgeschirmten Plasmafrequenz ω_{pl} (ohne Lorentz-Beitrag) von der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$ illustriert. Im σ_1 Spektrum sind neben der kompletten Leitfähigkeit auch die beiden einzelnen Beiträge gekennzeichnet (angelehnt an Ref. [80] und [87]).

des additiven Verhaltens aller Beiträge bevorzugt betrachtet wird, eines Spektrums mit einem Drude- und einem Lorentz-Oszillator illustriert. Hierbei ist in dem Reflexionsspektrum der Unterschied von ω_{pl} und $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$ gekennzeichnet. Durch einen Lorentz-Beitrag bei höheren Energien verschiebt sich der als Plasmakante bezeichnete Reflexionsabfall zu niedrigeren Wellenzahlen/Energien [79]. Zudem ist die Hagen-Rubens-Extrapolation, berechnet mit dem entsprechenden Brechungsindex n , angedeutet. Das σ_1 Spektrum zeigt die gesamte Leitfähigkeit zusammen mit den beiden einzelnen Beiträgen, wobei der mathematische Zusammenhang zwischen der eingenommenen Fläche des Drude-Beitrags mit ω_{pl} angegeben ist.

3.1.5 Auswertung optischer Spektren

In der Praxis ist das Integral aus der Kramers-Kronig-Beziehung aus Gleichung (3.27) experimentell schwer zu realisieren. Da Messungen weder bis zur Wellenzahl 0 noch $+\infty$ durchgeführt werden können, werden gemessene Daten zu niedrigen und hohen Wellenzahlen extrapoliert. Zu niedrigen Wellenzahlen wird die Hagen-Rubens-Relation angewendet, indem gemessene Daten mithilfe der Software RefFIT mit dem Drude-Lorentz-Modell angenähert/modelliert werden [88]. Dabei wird eine bestimmte Anzahl an Drude- und Lorentz-Beiträgen, je nach Materialeigenschaften, festgelegt. Die Simulation von 0 cm^{-1} bis zum Beginn des Datensatzes wird exportiert, um sie diesem anzufügen. Jeder Oszillator kann in diesem Programm bezüglich Position ω , Oszillatorenstärke Ω bzw. Plasmafrequenz ω_{pl} und Streurrate γ modifiziert werden.

Für Energien oder Wellenzahlen oberhalb des Messbereichs werden die Daten mithilfe eines Programms von D. Tanner [89] simuliert. Die experimentellen Daten sind bis zu einer Wellenzahl von ca. 20000 cm^{-1} ($2,48 \text{ eV}$) vertrauenswürdig. Bei sehr hohen Wellenzahlen ab ca. 80600 cm^{-1} (10 eV) wird der extrapolierte Reflexionsgrad mithilfe von Informationen über Materialzusammensetzung und Volumendichte erstellt. Der Bereich zwischen diesen beiden genannten wird mit einer geeigneten „Brücke“ verbunden, die durch eine beliebige Potenzreihe in ω bzw. $1/\omega$ oder einen kubischen „spline“ erstellt wird. Somit erhält man einen Reflexionsdatensatz, der von 0 bis ca. 10^8 cm^{-1} reicht und die Kramers-Kronig-Transformation als auch die anschließende Berechnung optischer Konstanten kann akkurat durchgeführt werden.

3.2 Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie (FTIR)

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der überwiegend angewandten Messtechnik beschrieben, jene der Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie (FTIR). Dabei werden die methodischen Grundlagen der Funktionsweise sowie die verwendeten experimentellen Aufbauten zur Durchführung optischer Messungen in Reflexion als auch Transmission erläutert.

3.2.1 Methodische Grundlagen

Die FTIR-Spektroskopie ist eine effiziente Art der optischen Spektroskopie im infraroten bis sichtbaren Frequenzbereich und sie basiert auf der Funktionsweise des als Michelson-

Interferometer bezeichneten Instruments [90–92]. Die Idee hinter FTIR ist die Interferenz von zwei Lichtstrahlen, die ein Interferogramm erzeugen, welches ein Signal darstellt, das als Funktion der veränderten Weglänge dieser beiden Strahlen generiert wird [92]. In Abb. 3.4 ist die Funktionsweise eines Michelson-Interferometers illustriert.

Ein kollimierter Infrarot Strahl wird auf einen Strahlenteiler geschickt, der 50 % des Strahls reflektiert und 50 % transmittiert. Der reflektierte Strahl wird zu einem festen Spiegel geleitet, welcher den Strahl wieder zurück leitet. Der transmittierte Teil wird in ähnlicher Weise von einem sich zeitlich vor und zurück bewegenden Spiegel reflektiert. Dadurch treffen beide Strahlenbeiträge am Strahlenteiler wieder aufeinander und interferieren, womit ein moduliertes Signal erzeugt wird. Die Interferenz ist je nach Wegdifferenz beider Spiegel konstruktiv oder destruktiv. Die optische Wegdifferenz der beiden Strahle kann in Bezug auf Abb. 3.4 derart definiert werden:

$$\delta = 2S_1 - 2(S_2 + \Delta x) \quad (3.50)$$

Hierbei tritt konstruktive Interferenz auf, wenn beide Lichtwellen mit Wellenlänge λ in Phase sind. Das ist der Fall, wenn gilt [91]:

$$\delta = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.51)$$

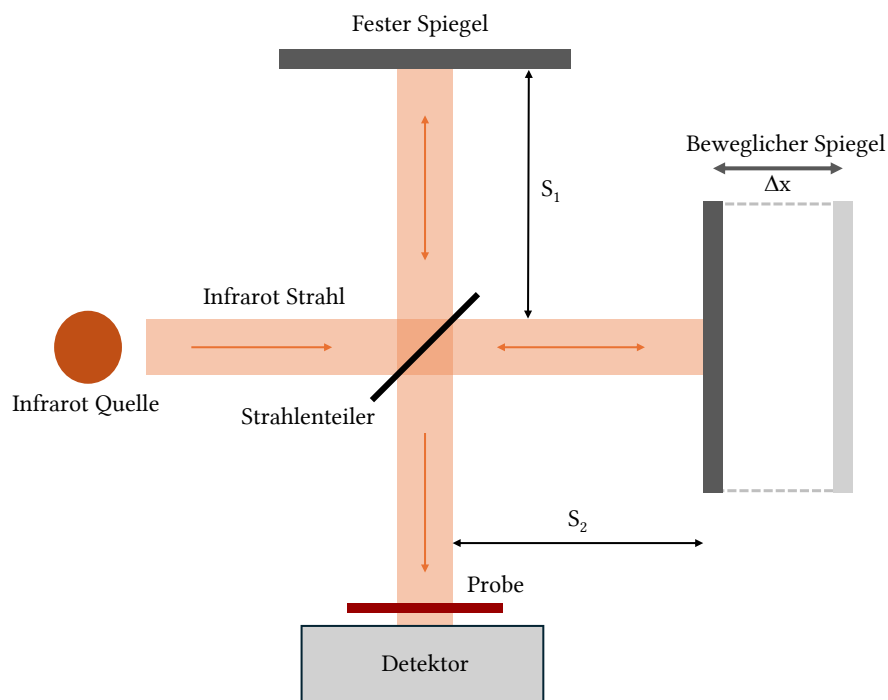


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers. Die jeweiligen Abstände des festen und beweglichen Spiegels zum Strahlenteiler werden durch S_1 und S_2 gekennzeichnet und Δx steht für die Verschiebung des beweglichen Spiegels (angelehnt an Ref. [79, 85, 90–92]).

Im Gegensatz dazu findet destruktive Interferenz statt, wenn beide Wellen gegenphasig aufeinandertreffen. Das tritt für den folgenden Fall ein:

$$\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.52)$$

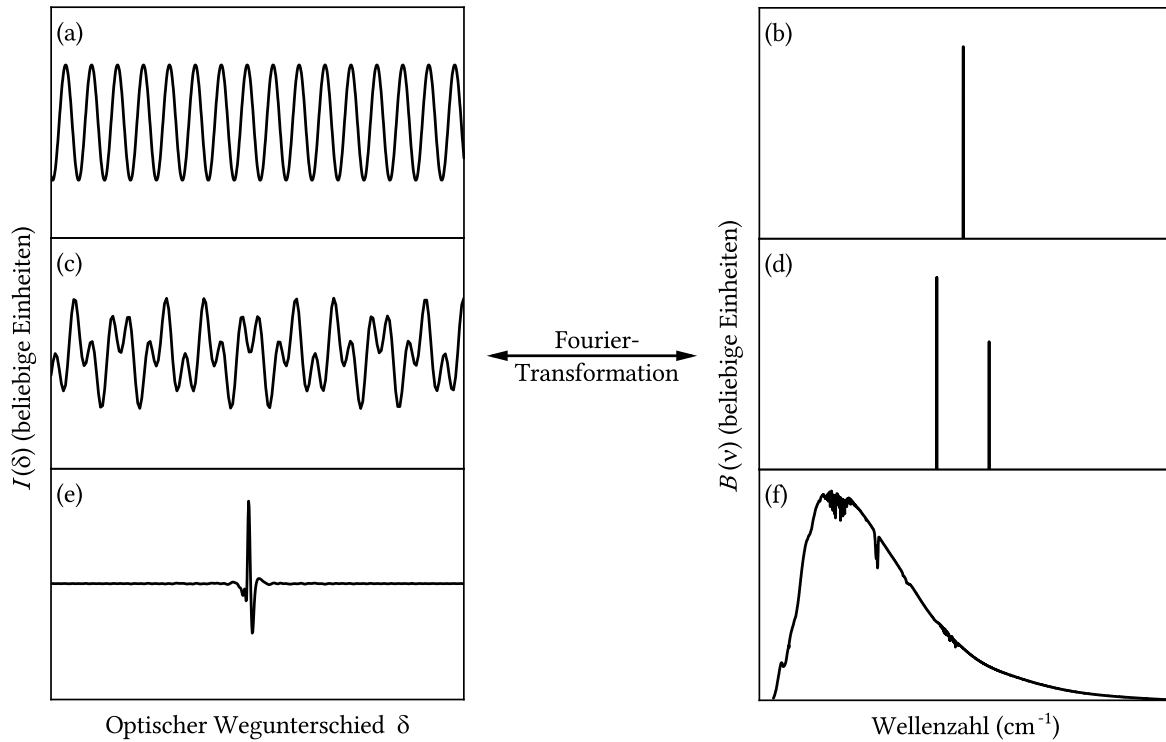


Abbildung 3.5: Beispielhafte Umrechnungen von Interferogrammen in wellenzahlabhängigen Spektren. In (a) und (b) ist der einfachste Fall einer einzigen Wellenzahl, in (c) und (d) der Fall für zwei überlagerte Wellenzahlen und in (e) sowie (f) der Fall einer typischen Infrarotquelle demonstriert (angelehnt an Ref. [79, 90]).

Daraus erschließt sich, dass man eine Strahlungsintensität $I(\delta)$ in Abhängigkeit des optischen Wegunterschieds misst. Um davon ausgehend zu einem wellenzahlabhängigen Signal $B(\nu)$ bzw. Spektrum zu gelangen, wird eine Fourier-Transformation durchgeführt [90, 92]. Die entsprechende Formel wird wie folgt formuliert:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad (3.53)$$

Da $I(\delta)$ als gerade Funktion angesehen werden kann, wird das Integral über die positiven Werte verdoppelt. Durch die aufgeführte Fourier-Transformation können $B(\nu)$ und $I(\delta)$ beliebig ineinander konvertiert werden. In Abb. 3.5 sind derartige beispielhafte Konvertierungen ersichtlich.

Illustriert sind zwei einfache Fälle einer einzigen und zwei überlagerten Wellenzahlen von monochromatischen Quellen als auch ein exemplarisches Interferometer bzw. Spektrum, wie

es in gängigen Michelson-Interferometern mit nicht-monochromatischen Infrarotquellen zu finden ist.

3.2.2 Experimenteller Aufbau

Die FTIR-Spektroskopie wurde bei allen Messungen mit einem Bruker 80v Spektrometer [93], gekoppelt an ein Bruker Hyperion Mikroskop [94], durchgeführt.

Das Spektrometer, das ein Michelson-Interferometer beinhaltet, wird während des Messbetriebs mit einer angeschlossenen Pumpe evakuiert, wobei ein Druck von ca. 3 mbar herrscht. Das muss gewährleistet sein, um IR-aktive Moden, die beispielsweise durch bestimmte Schwingungen von H₂O- und CO₂-Molekülen resultieren, zu vermeiden, da solche ein Messspektrum verfälschen können. Damit das System die korrekte Kalibration aufweist, wird ein eingebauter HeNe-Laser (632,8 nm) verwendet, welcher die Position des beweglichen Interferometerspiegels steuert. Für eine möglichst hohe Genauigkeit bietet das Spektrometer eine standardmäßige spektrale Auflösung von 0,2 cm⁻¹. Eine Skizze des Inneren eines Bruker

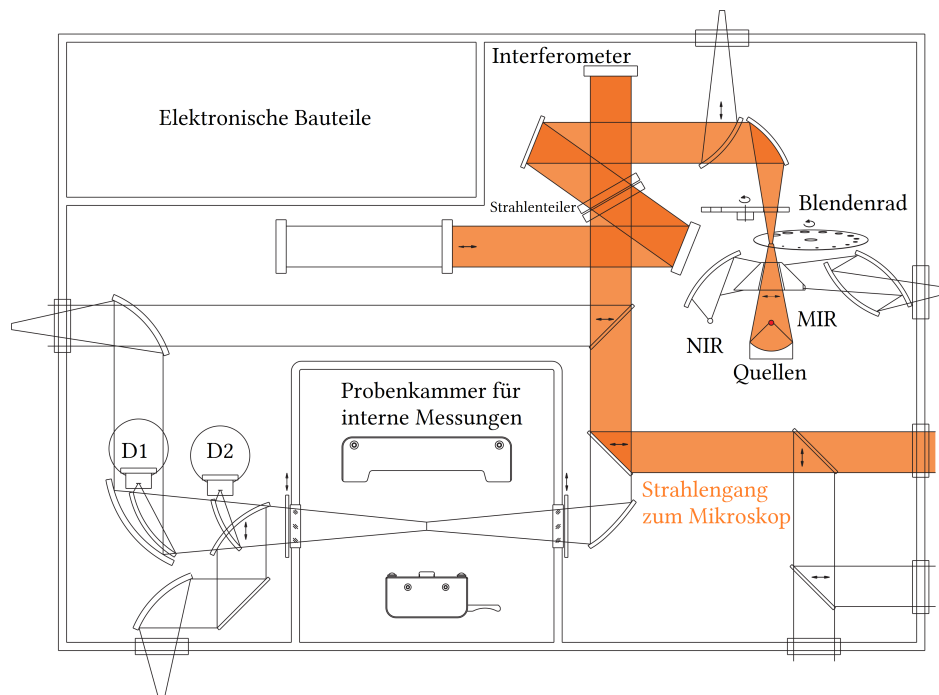


Abbildung 3.6: Skizze des Bruker 80v Spektrometers mit eingezeichnetem Strahlengang, welcher zum Hyperion Mikroskop führt (angelehnt an Ref. [93]).

80v Spektrometers ist in Abb. 3.6 dargestellt, wobei der Strahlengang angedeutet wird wie er in unseren Messungen in Kombination mit dem Hyperion Mikroskop verläuft. Generell kann mit einem Bruker 80v Spektrometer ein spektraler Bereich von 4 - 50.000 cm⁻¹ ($\hat{=}$ 2500 μ m - 200 nm $\hat{=}$ 0,5 meV - 6,2 eV) abgedeckt werden. An diesem Punkt sei nochmals angemerkt, dass die Einheit cm⁻¹ die maßgebliche Einheit in dieser Arbeit sein wird.

Um verschiedene Wellenzahlabschnitte dieses genannten Bereichs abzudecken, bedarf es unterschiedlicher Kombinationen aus den benötigten Bauteilen für eine IR-Messung. Dazu

	Bereich (cm ⁻¹)	Quelle	Strahlenteiler	Fenster	Detektor
FIR	100 - 700	Hg-Lampe	Mylar Multilayer	Polypropylen	Si-Bolometer (He-gekühlt)
MIR	370 - 12000	SiC (Globar)	KBr	KBr	Hg _{1-x} Cd _x Te (MCT) (N ₂ -gekühlt)
NIR	1800 - 12800	W-Lampe	KBr/CaF ₂	KBr/CaF ₂	InSb (N ₂ -gekühlt)
VIS	9000 - 25000	W-Lampe	KBr/CaF ₂	KBr/CaF ₂	Si-Diode

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der Komponenten für Messungen in den Spektralbereichen FIR, MIR, NIR und VIS.

gehören Lichtquelle, Strahlenteiler, Detektor und Fenster [95] für die Kopplung mit dem Hyperion Mikroskop. Diese sind für jeden Wellenzahlbereich spezifisch. Der Spektralbereich wird energetisch aufsteigend in das ferne Infrarot (FIR), mittlere Infrarot (MIR), nahe Infrarot (NIR), den sichtbaren (VIS) und den ultravioletten (UV) Bereich unterteilt. Der zuletzt genannte wird in den, in dieser Arbeit durchgeführten, Messungen nicht betrachtet. Die spektralen Eingrenzungen für die beschriebenen Bereiche als auch die jeweiligen benötigten Bauteile sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Das Hyperion Mikroskop wird eingesetzt, um kleine Proben im μm -Bereich akkurat untersuchen zu können [94]. Durch den Einsatz von Schwarzschild-Objektiven, die eine 15-fache Vergrößerung ermöglichen, können optische Messungen sowohl in Reflexion- als auch Transmissionseinstellung durchgeführt werden. In Abb. 3.7 ist eine Skizze des Mikroskops zusammen mit den verschiedenen Strahlengängen dargestellt. Im Mikroskop kann man mithilfe eines Okulars die Proben im Reflexions- als auch Transmissionsmodus begutachten, um geeignete Positionen mit einer Lochblende mit unterschiedlichen Größen einzustellen. Die Höhe des Probenstisches kann dabei variiert werden, damit die Messung in fokussierter Stellung durchgeführt wird. Mithilfe eines Glaskastens, welcher die Objektiv und den Probenstisch umschließt, wird das Mikroskop als auch die Detektorkammer mit Stickstoff geflutet, damit IR-aktive Moleküle wie H₂O und CO₂ auf ein Minimum reduziert werden.

3.2.3 Reflexions- und Transmissionsmessungen

Wie bereits in Kapitel 3.1.1. beschrieben, muss der Reflexionsgrad, oder auch die Transmissivität zusammen mit der Probendicke, eines Materials gemessen werden, um Informationen über u.a. die Leitfähigkeit zu erhalten. In dieser Arbeit werden vorwiegend Reflexionsmessungen angewendet, da es sich bei den untersuchten Proben zum Großteil um metallische Verbindungen handelt. Um den Reflexionsgrad, oder anders beschrieben das Reflexionsvermögen, einer Probe zu ermitteln, bedarf es einer sehr hoch reflektierenden Referenz, zu welcher das reflektierte Signal in Relation gesetzt werden muss. Im Fall der Transmission wird ein Medium benötigt, welches sehr durchlässig ist, demnach ein leerer Strahlengang.

Für Reflexionsmessungen werden für gewöhnlich Metalle wie Aluminium, Silber oder Gold verwendet, für Druckmessungen auch CuBe, worauf später genauer eingegangen wird.

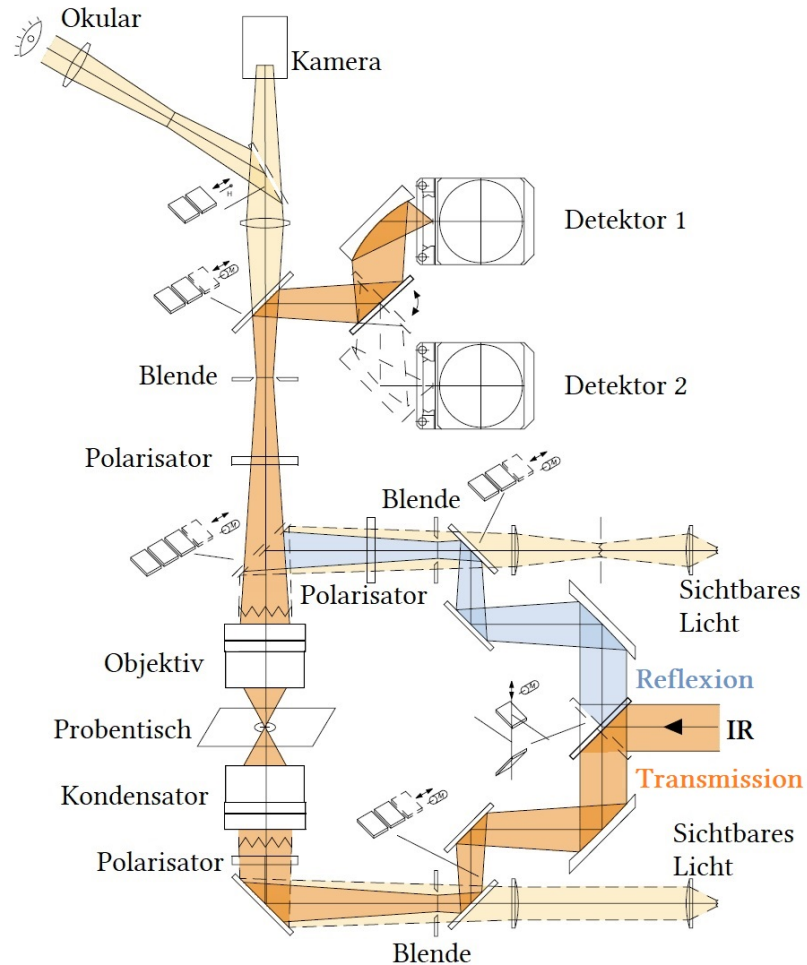


Abbildung 3.7: Skizze des Hyperion Mikroskops mit eingezeichneten Strahlengängen in Reflexion und Transmission (angelehnt an Ref. [94]).

Die Reflexionskurven dieser Metalle und des bei Druckmessungen eingesetzten Diamanten sind in Abb. 3.8 aufgetragen.

Für Messungen unter Umgebungsbedingungen, folglich Normaltemperatur und Normaldruck, wird in dieser Arbeit ein Aluminiumspiegel verwendet. Denn dieser zeigt, wie in Abb. 3.8 zu erkennen, auch im hochenergetischen, sichtbaren Bereich einen hohen Reflexionsgrad. Silber und Gold sind dagegen im niederenergetischen Bereich sehr gut geeignet und werden auch für Messungen bei tiefen Temperaturen zum Bedampfen verwendet, was später noch erläutert wird.

Mithilfe der Software OPUS werden von einer Messung sowohl in Reflexion als auch Transmission zwei identische Messungen durchgeführt, wobei ein Signal als I_1 und das andere als I_2 bezeichnet wird. Diese Messungen werden anschließend von der Software in Relation gesetzt, wodurch man bei einer erfolgreichen Messung eine horizontale 100%-Linie über den betrachteten Messbereich erhält. Das bedeutet, dass das System zeitlich gesehen stabil ist. Bei der Berechnung des Reflexions- R /Transmissionsgrads T wird dann

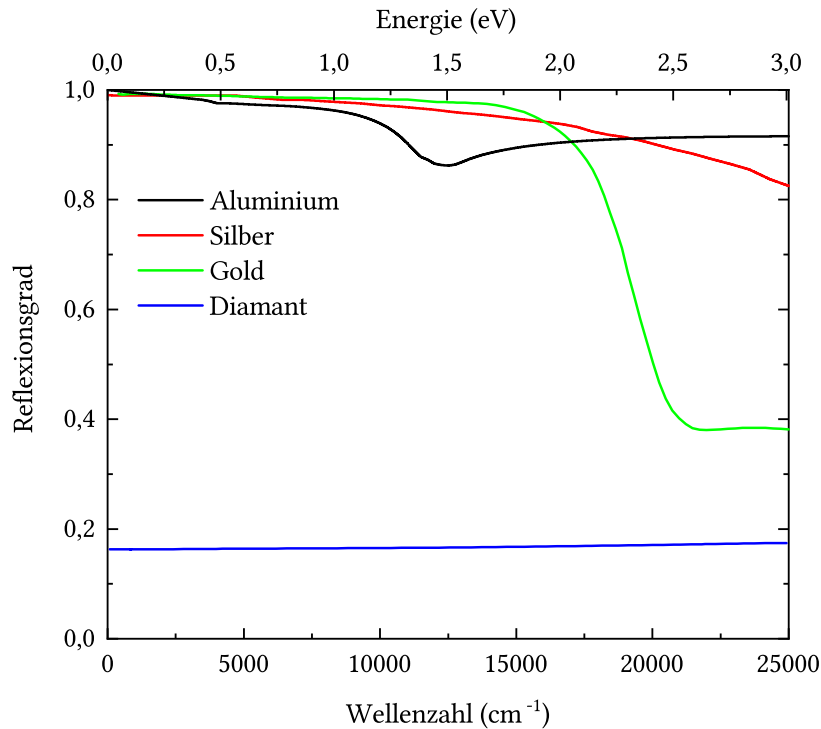


Abbildung 3.8: Reflexionskurven von Aluminium [96], Silber [97], Gold [97] und Diamant [98].

der Durchschnitt beider Messungen verwendet, wie die folgende, allgemein hergenommene Formel zeigt:

$$R_{\text{Probe}}, T_{\text{Probe}} = \frac{I_{\text{Probe}}}{I_{\text{Referenz}}} = \frac{\frac{I_{\text{Probe},1} + I_{\text{Probe},2}}{2}}{\frac{I_{\text{Referenz},1} + I_{\text{Referenz},2}}{2}} = \frac{I_{\text{Probe},1} + I_{\text{Probe},2}}{I_{\text{Referenz},1} + I_{\text{Referenz},2}} \quad (3.54)$$

Diese Prozedur führt man in allen gewünschten Wellenzahlbereichen durch, wobei man die Teilspektren an den überlappenden Abschnitten gemittelt miteinander verbinden kann, um ein Spektrum über einen möglichst großen Bereich zu erhalten. Bei einer Reflexionsmessung muss gewährleistet sein, dass der IR-Strahl unter senkrechtem Einfall auf eine möglichst flache Probe und Spiegel trifft, damit das reflektierte Signal maximal ist. Nur auf diese Weise erhält man auch den korrekten Reflexionsgrad. Um das zu realisieren, wird eine Bühne verwendet, welche die Probe oder den Spiegel in x - und y -Richtung beliebig kippen kann. Diese Bühne wird unterhalb des Schwarzschild Objektivs im Mikroskop platziert.

Wie bereits in Abb. 3.8 angedeutet wurde, sind keine der möglichen Referenzspiegel zu 100% reflektierend. Daher muss für die Berechnung des korrekten Reflexionsgrads eine Korrektur vorgenommen werden, die für die verwendete Referenz charakteristisch ist. Dabei wird der Reflexionsgrad der Referenzen R_{Referenz} , wie sie in Abb. 3.8 gezeigt werden, mit der tatsächlich gemessenen aus Gleichung (3.54) multipliziert:

$$R_{\text{Probe}} = R_{\text{Referenz}} \frac{I_{\text{Probe}}}{I_{\text{Referenz}}} \quad (3.55)$$

3.3 Optische Messungen bei tiefen Temperaturen

Ein Hauptbestandteil dieser Arbeit ist die optische Spektroskopie unter extremen Bedingungen. Darunter fallen Messungen bei sehr tiefen Temperaturen. Für die entsprechende Durchführung wird die zu messende Probe zum Teil mit einer gewünschten Referenz für Reflexionsmessungen bedampft und in einem Kryostaten platziert, welcher am Hyperion Mikroskop fixiert wird. Die genaue Handhabung wird in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

3.3.1 Probenbedampfung

Messungen bei tiefen Temperaturen benötigen zur Berechnung des Reflexionsgrads auch eine Referenz. Jedoch sind die meisten Kryostaten derart konstruiert, dass die Probenkammer nur jeweils eine Kippeneinstellung in x - und y -Richtung zulässt. Deshalb werden Proben zum Teil mit der gewünschten Referenz bedampft, wodurch man annehmen kann, dass Probe und Referenz im Fall einer planparallelen Fläche dieselbe Neigung besitzen.

Für die Bedampfung wird diejenige Fläche, welche auf optische Eigenschaften untersucht werden soll, abgedeckt. Anschließend wird sie in die evakuierte Bedampfungsanlage eingebaut, wo bei angemessenem Druck kleine Mengen an beispielsweise Silber oder Gold evaporiert werden. Dieser Prozess wird so lange durchgeführt, bis eine Referenzdicke von 1 kÅ erzielt ist. In Abb. 3.9 wird ein Bild einer exemplarisch mit Silber bedampfte Probenfläche gezeigt.

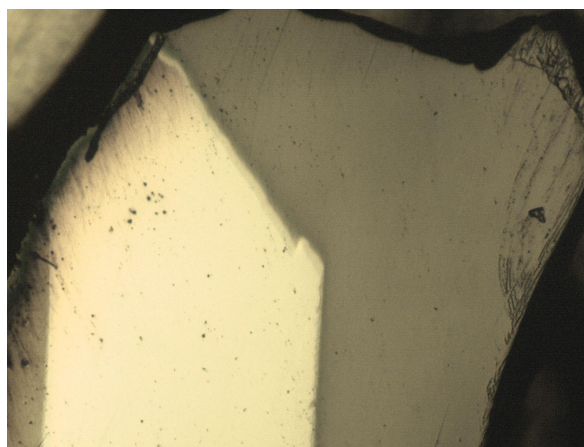


Abbildung 3.9: Beispiel einer mit Silber bedampften Probe, wobei die helle Fläche die Referenz darstellt.

3.3.2 Kryostataufbau

Der eingesetzte Kryostat, der für Tieftemperaturmessungen zum Einsatz kam, ist ein He-Konti Kryostat vom Typ Mikro von der Firma „CryoVac“ [99]. Bevor ein Kühlzyklus gestartet wird, muss die Probenkammer evakuiert werden bis ein Druck im niedrigen 10^{-6} mbar Bereich vorliegt. Die Probe wird auf einen kleinen Probenhalter mithilfe eines Tieftemperaturklebers befestigt und neben einen Temperatursensor platziert. Es gibt einen weiteren

Temperatursensor am Kaltfinger. Beide Sensoren werden mit einem Temperaturregler der Firma „Lakeshore Cryotronics“ betrieben. Eine Heliumkanne wird durch einen geeigneten Überheber mit dem Kryostaten am Heliumeinlass gekoppelt, wobei das Helium mittels einer Pumpe, die ebenfalls am Kryostat angebunden ist, aus der Kanne durch Generierung eines Unterdrucks gezogen wird. Mithilfe eines Heizers an einem Temperatursensor und eines Durchflussreglers können gewünschte Temperaturen stabil in der Probenkammer eingestellt werden. Sobald die Temperaturen an beiden Sensoren konstant sind und sich um maximal 0,5 K unterscheiden, kann die Messung gestartet werden. Der Kryostat kann in einem Temperaturbereich von 3,5 K bis ca. 450 K betrieben werden.

Für die optischen Messungen wird an der oberen Platte, welche die Probenkammer verschließt, ein Fenster festgeklebt, welches je nach Wellenzahlbereich spezifisch durchlässig ist (siehe Tab. 3.1). Außerdem kann die Neigung der Probe und somit auch die bedampfte Referenzfläche, ähnlich wie bei Messungen unter Normalbedingungen, mit Kippschrauben eingestellt werden.

3.4 Optische Messungen bei hohen Drücken

Eine weitere Art von Messungen unter extremen Bedingungen ist jene unter sehr hohem extern ausgeübtem Druck. Viele Materialien ändern ihre Eigenschaften, wenn sie hohem Druck ausgesetzt sind, was auch auf die Verbindungen in dieser Arbeit zutrifft. In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise bei optischen Druckmessungen beschrieben, wobei die Funktionsweise der Diamantstempelzelle sowie die Prozedur der Druckbestimmung vorgestellt werden.

3.4.1 Diamantstempelzelle und optische Analyse

Die Diamantstempelzelle, oder auch DAC (vom englischen Begriff *diamond anvil cell*), hat sich als effizientes Mittel in der Hochdruck-Forschung etabliert [100, 101]. Das Verfahren hinter dieser Zelle ist das entgegen gerichtete Pressen von zwei Diamanten über eine sehr kleine Fläche A , um aufgrund der Relation $p = F/A$ sehr hohe Drücke p zu erzeugen. Diamanten haben den Vorteil, dass sie neben ihrer Härte eine hohe Transparenz bis in den ultravioletten Wellenzahlbereich zeigen, bis die Absorption gegen 12 eV stark ansteigt [102, 103]. In Abb. 3.10 (a) ist eine Skizze der Zusammensetzung einer DAC zu sehen.

Im Allgemeinen setzt sich eine DAC, neben zwei Diamanten, aus einem Metallplättchen (auch *Gasket*) zusammen, welches den Zweck hat, die Probe als auch die Diamanten vor internen Spannungen zu schützen [101]. Zudem kann das Plättchen als Referenz für die optischen Messungen verwendet werden. In dieser Arbeit wird CuBe als Plättchenmaterial genutzt, da es aufgrund diamagnetischer Eigenschaften für magnetische Proben und der Temperaturbeständigkeit auch unter extremen Bedingungen verwendet werden kann [105]. In der Mitte des verwendeten Gaskets wird ein Loch gebohrt, worin die Probe platziert werden kann. In dieser Arbeit misst dieses Loch eine Höhe von ca. 70 bis 80 μm . Folglich muss die gemessene Probe dünner sein. Der Durchmesser des Lochs ist abhängig von der Kalettengröße der Diamanten. Dabei gilt die Regel, dass die Probenkammer bzw. die Lochgröße einem Drittel der Kalettengröße entsprechen muss. Bei einer herkömmlichen

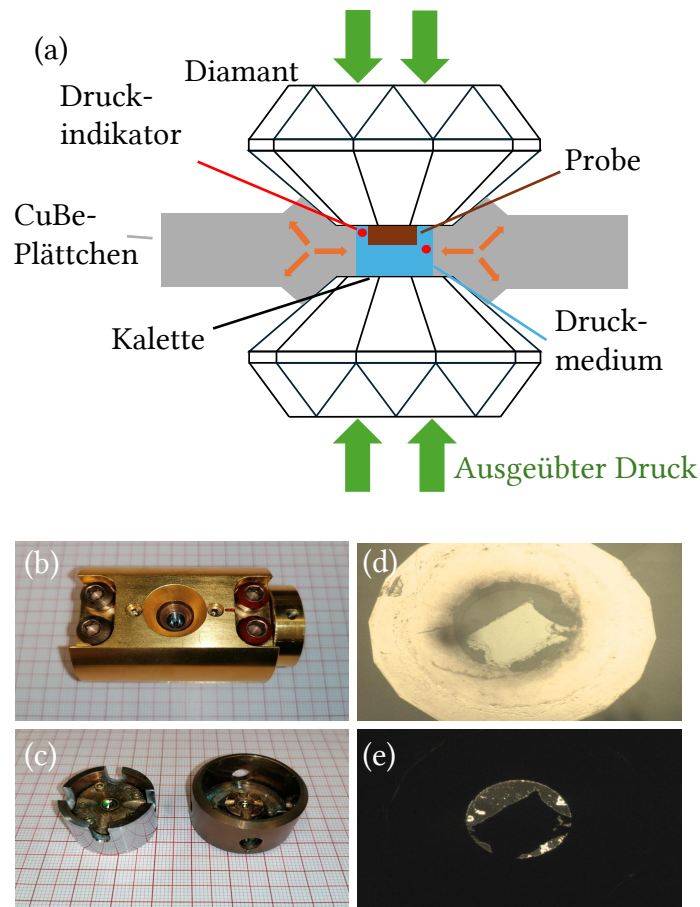


Abbildung 3.10: Verschiedene Darstellungen einer Diamantstempelzelle der Firma „Almax-EasyLab“ [104]. Dabei ist in (a) eine Skizze der unterschiedlichen Komponenten, in (b) ein Bild einer präparierten Zelle, in (c) ein Bild der zwei Diamanten und exemplarische Mikroskopbilder einer befüllten Zelle samt Probe und Rubin-Bällchen in (d) Reflexions- und (e) Transmissionseinstellung zu sehen.

Kalettengröße von $900\ \mu\text{m}$ würde das eine Lochgröße von $300\ \mu\text{m}$ nach sich ziehen [104]. Die Kalettengröße ist auch entscheidend für den maximal möglichen Druck innerhalb der Zelle. Zu unserem Bestand zählen die Größen $900\ \mu\text{m}$, $800\ \mu\text{m}$, $600\ \mu\text{m}$ und $500\ \mu\text{m}$, was Drücke von ca. 12, 16, 28 und 41 GPa ermöglicht [104]. Ein weiterer wichtiger Bestandteil einer DAC ist das Druckübertragungsmedium (auch PTM von dem englischen Begriff *pressure transmitting medium*) in der Probenkammer, welches einen möglichst hydrostatischen Druck generieren soll. Ein weit verbreitetes Medium ist eine flüssige Mischung aus Methanol und Ethanol (Verhältnis 4:1) [100, 101]. Feste Formen von PTM werden auch oft herangezogen, worunter Verbindungen wie NaCl und CsI fallen [106], wobei Letzteres in dieser Arbeit verwendet wird. Feste PTM wie NaCl und CsI sorgen für eine angemessene quasi-hydrostatische Druckverteilung bis ca. 20 GPa und das verwendete CsI weist eine hohe Transmissivität im betrachteten Spektralbereich vor, was für optische Messungen maßgeblich ist [106, 107].

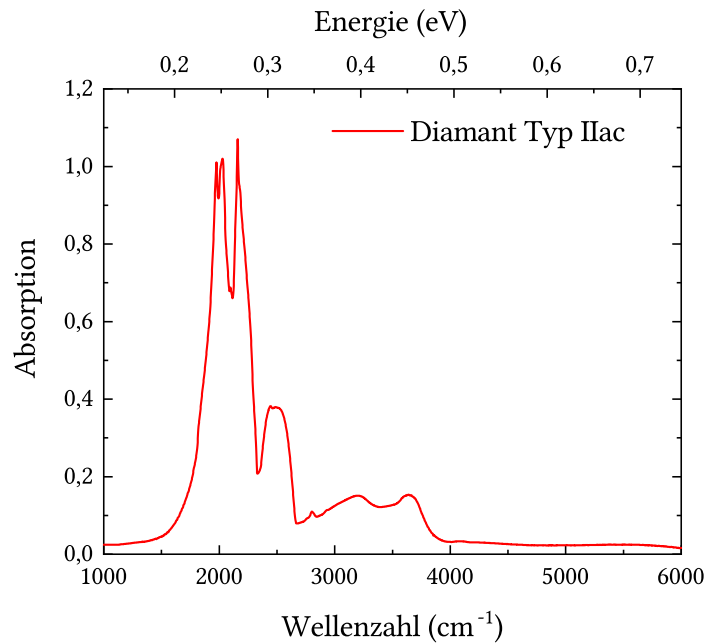


Abbildung 3.11: Absorbanz eines exemplarischen Typ IIac Diamanten im MIR-Bereich (angelehnt an Ref. [104]).

Innerhalb der Probenkammer werden zur Druckermittlung mindestens zwei Druckindikatoren platziert, um die hydrostatische Druckverteilung zu verifizieren. Diese werden im nächsten Kapitel genauer erläutert. Bei der verwendeten Zelle handelt es sich um den Typ Diacell CryoDAC-Mega von der Firma „Almax-EasyLab“ [104], wie sie in Abb. 3.10 zu sehen ist. Die Diamanten vom Typ IIac werden durch jeweils zwei rechts- und zwei links- händige Schrauben manuell gegeneinander festgezogen, wobei die Diamanten von CuBe Blöcken umschlossen sind. Die befüllte Probenkammer wird in Abb. 3.10 (d) in Reflexions- und (e) in Transmissionseinstellung illustriert. Im Fall von Reflexionsmessungen wird die Probe und eine geeignete Plättchenposition mit einer möglichst großen Blende gemessen. Dabei muss beachtet werden, dass die Diamanten über einen charakteristischen Bereich im MIR eine starke Absorption vorweisen, wie in Abb. 3.11 gezeigt wird. Dieser Bereich von ca. 1500 bis 2700 cm⁻¹, auch teilweise bis 4000 cm⁻¹, verfälscht daher optische Messungen und muss im Nachhinein interpoliert werden. Das wird durch das Einfügen einer Drude-Lorentz-Simulation erreicht. Zu Beginn der Messungen muss gewährleistet sein, dass eine angemessene Grenzfläche zwischen Probe bzw. Plättchen und Diamant besteht. Das sollte bei Drücken nahe 1 GPa erfahrungsgemäß der Fall sein und ist unter einem Lichtmikroskop für gewöhnlich erkennbar.

Für die Berechnung des Reflexionsgrads einer Probe in der Druckzelle können zwei Referenzen gewählt werden. Da es sich bei dem CuBe-Gasket um ein Metall handelt, wird dieses als Referenz in den niederenergetischen Bereichen wie im FIR- und MIR-Bereich für die Ermittlung von R_{PG} verwendet. Allerdings muss dieses Spektrum, ähnlich wie bei den Messungen unter Umgebungsbedingungen, mit dem Reflexionsgrad von CuBe (R_{CuBe})

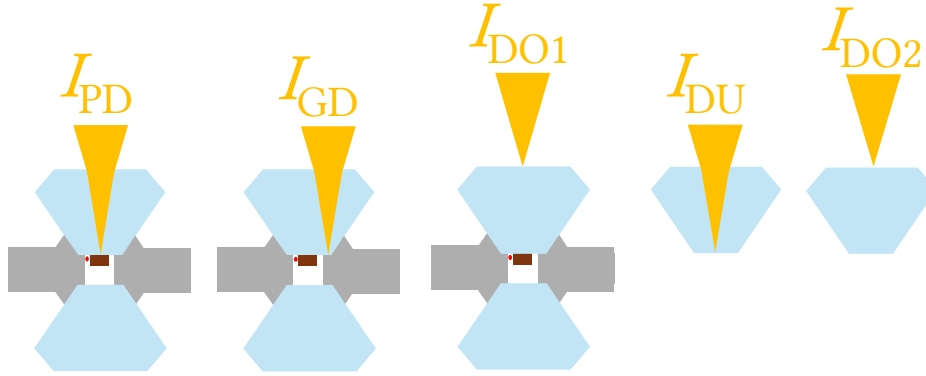


Abbildung 3.12: Erforderliche Messungen für die Berechnung des Reflexionsgrads einer Probe, die sich in einer Diamantstempelzelle befindet. Diese werden unterteilt in die Probenmessung I_{PD} (Probe-Diamant), die *Gasket*-Messung I_{GD} (*Gasket*-Diamant) und die Diamantmessungen I_{DO1} (Diamant oben 1), I_{DU} (Diamant unten) und I_{DO2} (Diamant oben 2).

korrigiert werden. Unter anderem sind die Proben- und Plättchenmessung in Abb. 3.12 illustriert. Diesbezüglich gilt:

$$R_{PG}(\omega) = R_{CuBe} \frac{I_{PD}}{I_{GD}} \quad (3.56)$$

Als zweite mögliche Referenz gilt der Diamant. In dieser Arbeit wird dieser im hochenergetischen Infrarot bzw. im sichtbaren Bereich verwendet, da CuBe in diesem Abschnitt ungenügend ist. Der Reflexionsgrad R_{PD} wird in diesem Fall ähnlich ermittelt wie R_{PG} . Da Diamanten einen relativ konstanten Brechungsindex bis ungefähr 2 eV ($\approx 16000 \text{ cm}^{-1}$) von $n_d = 2,4$ [102, 103, 108] vorweisen, wird in allen betroffenen Evaluationen ein Korrekturwert $R_{dia} = [(n_d - 1)/(n_d + 1)]^2$ von 0,1667 angenommen [109]. Damit erhält man, wieder in Bezug auf Abb. 3.12, die Formel (angelehnt an Ref. [110]):

$$R_{PD}(\omega) = R_{dia} \frac{I_{PD}}{I_{DU}} \frac{I_{DO2}}{I_{DO1}} \quad (3.57)$$

Da die eigentliche Diamantreferenz I_{DU} ohne Probe an der Grenzfläche erfolgen muss, wird diese Messung nach dem kompletten Druckmesszyklus durchgeführt. Der Quotient $\frac{I_{DO2}}{I_{DO1}}$ kennzeichnet die Relation der reflektierten Intensitäten an der oberen Diamantfläche zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Um eventuelle zeitliche Signaländerungen im System korrigieren zu können, wird die Intensität der oberen Diamantseite während des Druckmesszyklus und danach gemessen, welche im Idealfall identisch sind.

Die Prozedur zur Berechnung der optischen Konstanten bei einer Messung unter hohem Druck unterscheidet sich ein wenig von jener unter Umgebungsbedingungen oder bei tiefen Temperaturen. Der Reflexionsgrad über den gesamten gemessenen Bereich wird unter Berücksichtigung des Brechungsindex des Diamanten angepasst. Die Anpassung wird anschließend bei niedrigen und hohen Wellenzahlen sowohl als Extrapolation als auch, wie bereits erwähnt, im Absorptionsbereich des Diamanten als Interpolation verwendet. Da-

nach kann die Kramer-Kronig-Transformation zur Ermittlung der Phase Φ folgendermaßen durchgeführt werden [109, 111]:

$$\Phi_r(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\ln R_{PD}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' + \left[\pi - 2 \arctan \frac{\omega_\beta}{\omega} \right] \quad (3.58)$$

In dieser Gleichung wird ein zu Beginn unbekannter Parameter ω_β definiert, welcher die Wellenzahl der Polstelle des Reflexionsgrads auf der imaginären Achse symbolisiert [109, 111]. Der entsprechende Wert wird in dieser Arbeit abgeschätzt, indem die optische Leitfähigkeit aus der Kramers-Kronig-Transformation mit beliebigem ω_β mit jener modellierten aus der Drude-Lorentz-Anpassung verglichen wird. Den korrekten Wert für ω_β erhält man, wenn diese beiden Leitfähigkeitsspektren korrespondieren.

3.4.2 Druckermittlung durch Lumineszenz

Für die Druckbestimmung innerhalb der DAC werden, wie in Abb. 3.10 (a) angedeutet, Druckindikatoren in der Probenkammer platziert. Bei diesen Indikatoren handelt es sich um sehr kleine Cr^{3+} -dotierte Al_2O_3 -Kugeln, auch als Rubin bezeichnet [112–115].

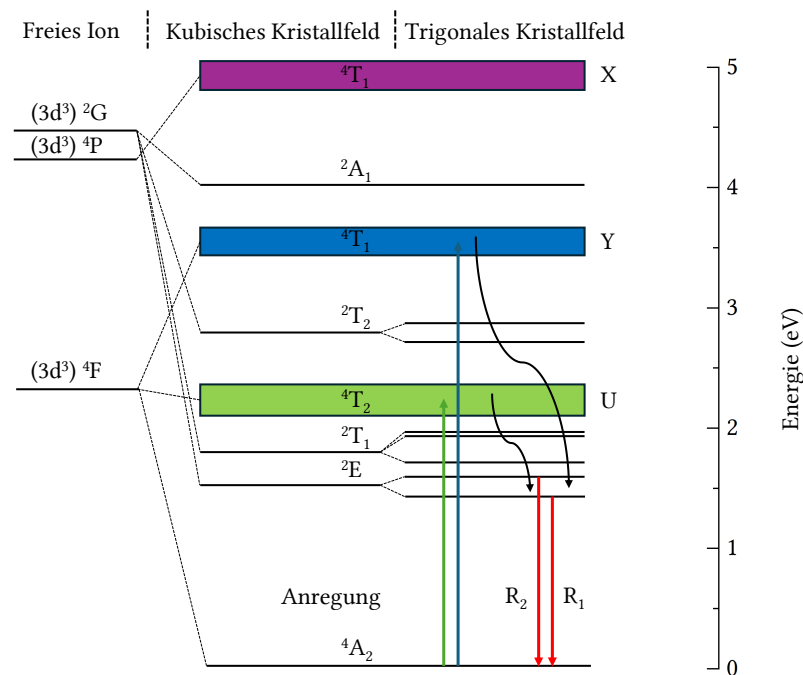


Abbildung 3.13: Angeregte Zustände in Cr^{3+} -dotierten Al_2O_3 -Kugeln. Die Anregungen im trigonalen Kristallfeld vom 2A_2 -Zustand in den 4T_1 -(blau) und 4T_2 -Zustand (grün) sind mit Pfeilen illustriert. Nach Relaxation in den 2E -Zustand erfolgt die R-Linie Lumineszenz (rot), begleitet von der Wiedereinnahme des Grundzustands (angelehnt an Ref. [114]).

Das Verfahren hinter der Druckbestimmung basiert auf Lumineszenz, im Genaueren Fluoreszenz. Durch die Dotierung von Al_2O_3 mit Cr^{3+} -Ionen können Zustände innerhalb

der Verbindung durch den Einsatz von Laserstrahlung angeregt werden, welche durch Emission von druckabhängiger Strahlung wieder in den Grundzustand übergehen [113, 114]. Davon werden mindestens zwei neben der Probe an verschiedenen Stellen positioniert, um die Homogenität der Druckverteilung zu überprüfen. Das entsprechende physikalische Verfahren ist in Abb. 3.13 skizziert. Mithilfe eines grünen Lasers, mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 10 mW, werden die Druckindikatoren bestrahlt, wobei Elektronen der Cr^{3+} -Ionen vom energetisch niedrigeren ${}^4\text{A}_2$ - in den ${}^4\text{T}_2$ - und den ${}^4\text{T}_1$ -Zustand angeregt werden [113–115]. Anschließend findet eine durch Phononen begleitete Relaxation in zwei ${}^2\text{E}$ -Zustände statt, wonach der Grundzustand durch Emission von zwei charakteristischen Linien R_1 und R_2 wieder eingenommen wird. Bei Raumtemperatur findet man diese Emissionslinien jeweils bei Wellenlängen von 692,86 und 694,25 nm vor [114]. Für die Druckbestimmung innerhalb einer DAC wird die Wellenlänge λ der R_1 Emissionslinie ermittelt und zu dem Referenzwert bei Normalbedingungen λ_0 , wie eben gelistet, in Relation gesetzt. Damit lässt sich der Druck p folgendermaßen ermitteln:

$$p = \frac{A_0}{B} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right] \quad (3.59)$$

Die Parameter in dieser Gleichung nehmen die Werte $A_0 = 1904$ GPa und $B = 7,665$ an [114].

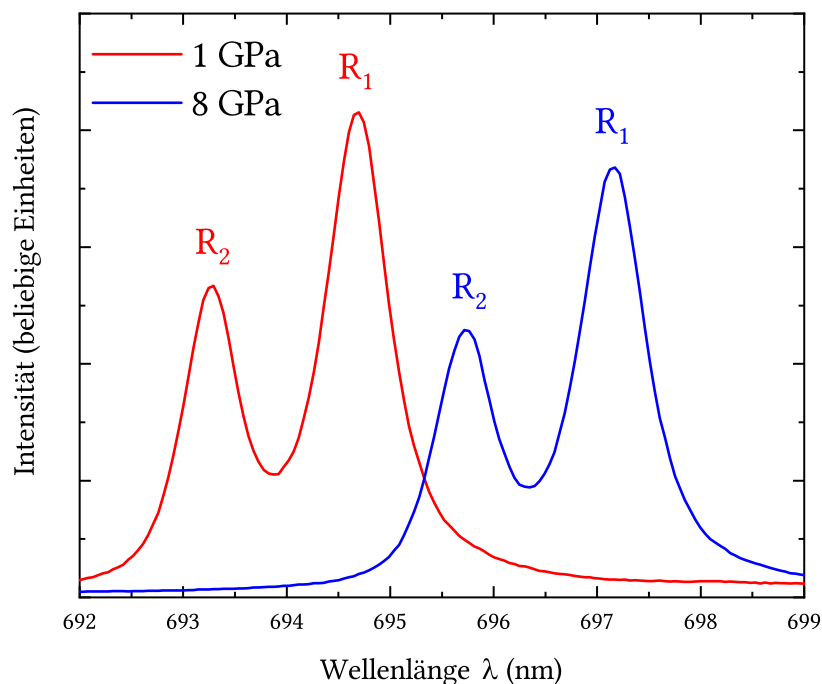


Abbildung 3.14: Exemplarisches Spektrum des Emissionssignals von Rubin-Kugeln unter Druck, bei 1 und 8 GPa.

Für die Detektion der charakteristischen emittierten Rubin Strahlung wird ein Shamrock 303i Spektrograph [116] der Firma „Andor Technologies - Oxford Instruments“ eingesetzt, der die Strahlung über einen Lichtleiter an eine angekoppelte iDus 420 CCD-Kamera [117]

(aus dem Englischen *charge coupled device*) weiterleitet. Mithilfe eines eigens entworfenen Messaufbaus wird der Laserstrahl über einen dichromatischen Spiegel oben am Hyperion Mikroskop zu der Druckzelle unterhalb des Schwarzschildobjektivs geführt und die resultierende Lumineszenz wird direkt neben dem Laser an gleicher Stelle von dem Lichtleiter aufgenommen. In Abb. 3.14 ist ein beispielhaftes Emissionsspektrum von Rubin-Kugeln für zwei verschiedene Drücke dargestellt.

Für die Positionsbestimmung der R_1 Spitze wird der Wert im Rahmen eines Fehlerbereichs von ca. 0,03 nm ermittelt, was einem relativen Fehler von etwa 0,1 GPa entspricht. Zur Gewährleistung der Druckhomogenität sollten bei jeder Druckbestimmung mindestens zwei unterschiedliche Rubin-Kugeln untersucht werden. Im Falle eines zu großen Druckgradienten besteht die Gefahr, dass die Diamanten beschädigt werden.

4 Messmethoden für die Probencharakterisierung

Die folgenden Messmethoden der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) und der SQUID Magnetometrie wurden ergänzend eingesetzt, um einige Proben bezüglich ihrer elementaren Zusammensetzung und ihres magnetischen Verhaltens zu untersuchen. Beide Messungen wurden jeweils von einem Kollegen/einer Kollegin aus dem Lehrstuhl durchgeführt.

4.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) dient zur Ermittlung der elementaren Zusammensetzungen der zu untersuchenden Kristalle, wobei beliebige Oberflächenpositionen durch Elektronenbeschuss evaluiert werden können [118–121]. Die Atome werden durch geladene Teilchen zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt, welche elementspezifisch ausgewertet werden kann [118, 121]. Im Grundzustand weist ein Atom Elektronen vor, die sich in nicht-angeregten, diskreten Energieniveaus aufhalten. Durch Streuung inelastischer Elektronen, beispielsweise erzeugt durch ein Rasterelektronenmikroskop, können die Teilchen in den Atomschalen durch ausreichende Energie herausgelöst werden. Daraufhin kann die entstandene Lücke durch Elektronen von höheren Schalen wieder befüllt werden. Während dieses Prozesses wird ein energieärmerer Zustand eingenommen und eine Emission von Röntgenstrahlung findet statt [119, 120]. Diese Entwicklung wird in Abb. 4.1 illustriert.

Die erzeugten Röntgenstrahlen sind charakteristisch für die jeweiligen Schalen, die einerseits befüllt werden und die andererseits Elektronen abgeben. Die Charakterisierung der Strahlung erfolgt einerseits durch die Angabe der Schalenbezeichnung (von innen nach außen in der Abfolge K, L, M, N, N,...), andererseits durch die Entfernung der Schale, aus der das befüllte Elektron stammt, mittels griechischer Buchstaben. Hat beispielsweise dieses Elektron in der nächst übergeordneten Schale seinen Ursprung, erhält die Bezeichnung den Zusatz α und für die übernächste β .

Das zugehörige Röntgenspektrum setzt sich aus zwei verschiedenen Bestandteilen zusammen. Zum einen entsteht ein kontinuierliches Spektrum aus der Wechselwirkung zwischen eintreffenden Elektronen mit der Atomhülle, welche eine Abbremsung der Teilchen verursacht und somit kontinuierlich Strahlung emittiert wird. Der Begriff Bremsspektrum wird daher oft verwendet [118, 119].

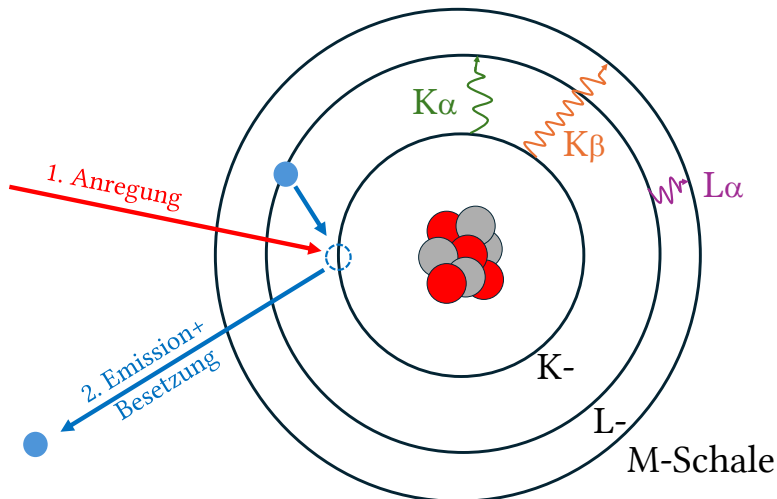


Abbildung 4.1: Illustration zur Erklärung der Entstehung von Röntgenstrahlung im Atom durch externe Anregung von Elektronen (angelehnt an Ref. [119, 120]).

Zum anderen besteht ein Anteil aus den charakteristischen Linien, die energetisch spezifisch für verschiedene Elemente sind, wobei die Wellenzahl bzw. Wellenlänge durch das Moseleyesche Gesetz ermittelt werden kann [119]:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = K \cdot (Z - 1)^2 \quad (4.1)$$

K steht für eine Konstante und Z für die Ordnungszahl des Elements.

Realisiert wird diese Art der Spektroskopie durch die Kopplung eines EDS-Detektors an ein Rasterelektronenmikroskop (REM), welches freie Elektronen unter anderem zur bildlichen Darstellung von Oberflächen generiert [120]. Dessen Funktionsweise wird an dieser Stelle nicht näher erläutert, da eine Ausführung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Ein an ein REM angeschlossenes EDS-System ist in Abb. 4.2 exemplarisch skizziert.

Bei diesem Messaufbau wird die Probe von Elektronen beschossen, welche, nach dem soeben beschriebenen Prozess, weitere Elektronen als auch Röntgenstrahlung emittiert. Letztere wird anschließend durch ein geeignetes Fenster, beispielsweise Berylliumfolie, in einem von Streustrahlung geschütztem Kollimator eingefangen. Ein mit Lithium dotierter Siliziumkristall wandelt die eingefangene Röntgenstrahlung in einen Spannungsimpuls um, wobei Elektron-Loch Paare erzeugt werden. An diesen Kristall wird eine Vorspannung um 1000 V angelegt, um die freien Elektron-Loch Paare detektieren zu können. Zusätzlich muss eine dauerhafte Kühlung durch flüssigen Stickstoff aufrechterhalten werden, um Rauschen und Kurzschlüssen zu verhindern. Der Feldeffekt-Transistor dient als Verstärker der Spannungsimpulse [119–121].

In dieser Arbeit wurde ein EDS-Detektor vom Typ Ultim Max der Firma „Oxford Industries“ [122] verwendet, welcher an ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ GeminiSEM der Firma „Zeiss“ [123] gekoppelt wurde. Der gesamte Aufbau ist in Abb. 4.3 (a) abgebildet.

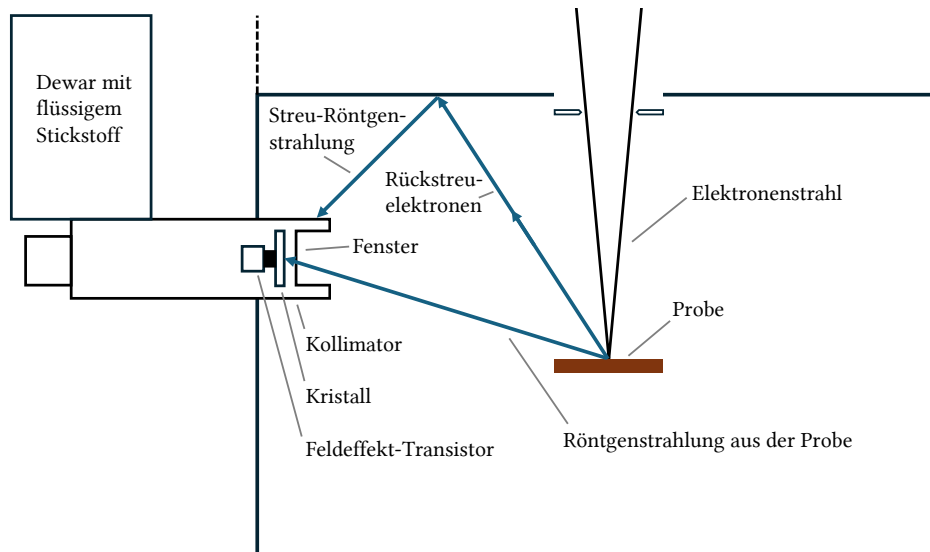


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau eines EDS-Systems, welches an ein Rasterelektronenmikroskop angeschlossen ist (angelehnt an Ref. [120]).

In (b) ist ein exemplarisches Messspektrum von der in dieser Arbeit untersuchten Verbindung MnBi_2Te_4 dargestellt, durch welches elementare Zusammensetzungen auf den Oberflächen der Proben ermittelt werden können. Die Intensitäten sind in cps/eV (*counts*

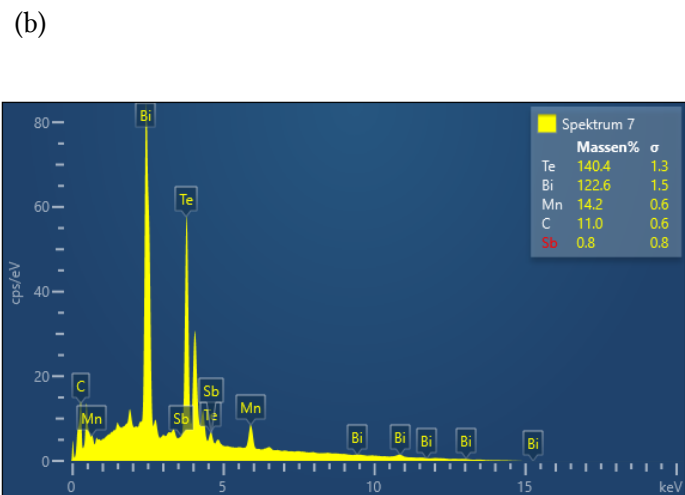


Abbildung 4.3: (a) Aufbau des EDS-Messsystems. (b) Exemplarisches EDS-Spektrum von MnBi_2Te_4 .

per second/electron volt) angegeben, welches die Anzahl der detektierten Spannungsimpulse widerspiegelt. Die Profile der Maxima entsprechen dünnen Gaußkurven, die je nach Messzeit unterschiedlich hoch ausfallen. Die Positionen dieser Maxima werden anschließend mit bekannten Energiewerten der elementspezifischen Linien für die korrekte Zuordnung verglichen. Da die EDS-Detektoren allerdings eine niedrige Auflösung oberhalb von 70 eV besitzen [119, 122], kann es zu Schwierigkeiten bei der Unterscheidung von ähnlichen Elementen kommen, weswegen eine zuvor annähernd bekannte Zusammensetzung hilfreich ist.

4.2 SQUID Magnetometrie

In diesem Kapitel wird zuletzt kurz das SQUID Magnetometrie Verfahren erläutert, welches für die Charakterisierung des magnetischen Verhaltens einer $x = 0,93$ Probe eingesetzt wurde.

SQUID Magnetometrie (aus dem Englischen *superconducting quantum interference device*) wird im Generellen angewendet, um die Magnetisierung oder das magnetische Moment einer Probe in Abhängigkeit eines variablen Parameters wie Magnetfeld oder Temperatur zu messen [124, 125]. Das Prinzip hinter SQUID basiert auf Supraleitfähigkeit in Zusammenhang mit dem Josephson Effekt, welcher den Stromfluss von zwei Supraleitern beschreibt. Diese werden von einer dünnen isolierenden Schicht getrennt, welche eine gewisse Sensibilität zu senkrecht durchkreuzenden Magnetfeldern zeigen muss [125, 126]. Der allgemeine Aufbau ist in Abb. 4.4 illustriert. Ein Bestandteil des Messaufbaus ist eine Röhre, in welcher die Probe

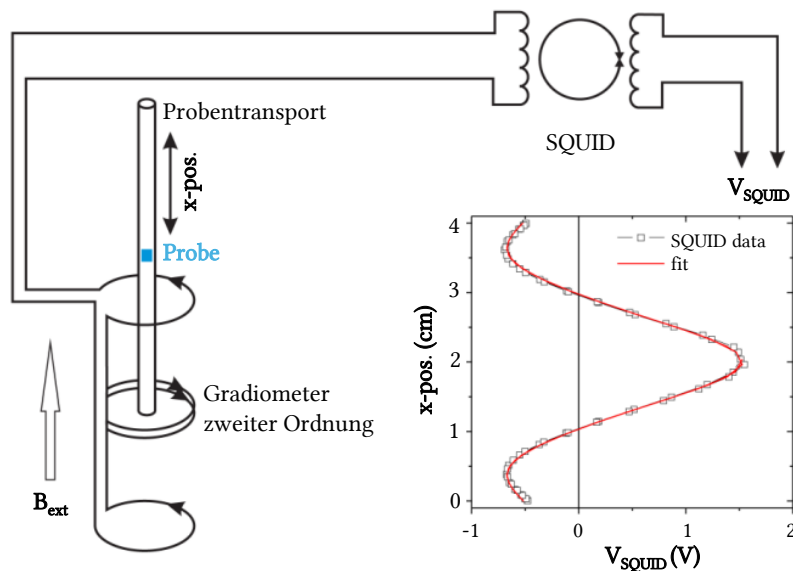


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau eines SQUID Magnetometers. Daneben ist ein Graph zu sehen, der die Spannung V_{SQUID} in Abhängigkeit der Probenposition zeigt (angelehnt an Ref. [124]).

durch einen Gradiometer, einer Art von supraleitender Spule, bewegt wird, welches Ände-

rungen im magnetischen Fluss durch Bewegung der Probe wahrnimmt. Dieses Gradiometer wird senkrecht von einem Magnetfeld B_{ext} durchkreuzt. Basierend auf dem Faradayschen Gesetz wird dadurch ein elektrisches Feld induziert [124, 125]. Die entsprechende Spannung V_{SQUID} wird in Abhängigkeit von der Probenposition gemessen. Herkömmlich wird ein SQUID mit Wechselstrom betrieben, wobei ein Josephson Kontakt mit einer supraleitenden Schleife verwendet wird [125]. Das magnetische Moment kann anhand der gemessenen Spannung ermittelt werden.

In dieser Arbeit wurde ein MPMS3 SQUID Magnetometer der Firma „Quantum Design - Europe“ verwendet [127]. Das Gerät ermöglicht eine Sensitivität von weniger als 10^{-8} emu, einen Temperaturmessbereich zwischen 1,8 und 400 K sowie magnetische Felder mit Stärken bis zu 7 T. Damit können Größen wie das magnetische Moment und die Suszeptibilität $\chi = M/H$ temperatur- sowie magnetfeldabhängig ermittelt werden.

5 Optische Eigenschaften von MnBi_2Te_4 und $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ unter extremen Bedingungen

In diesem Kapitel werden die optischen Messergebnisse der in dieser Arbeit behandelten Vertreter der Verbindung $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ (MBST) vorgestellt. Dabei wird dieser Abschnitt in drei Unterkapitel aufgeteilt, deren Ergebnisse jeweils in eigenständigen Abhandlungen publiziert wurden. Im ersten Unterkapitel wird der Effekt der Bismut (Bi) Substitution durch Antimon (Sb) auf die optischen Funktionen der Proben behandelt [128]. Anschließend werden die optischen Eigenschaften der höchst-substituierten Verbindung, nach vorheriger Betrachtung der Ergebnisse der reinen MBT-Probe [85, 129], bei tiefen Temperaturen ermittelt [130]. Zuletzt wird die Entwicklung der optischen Anregungen unter Erhöhung des externen Drucks, anhand der Vertreter mit den Substitutionsgraden $x = 0$ und $x = 0,26$, betrachtet [131]. In jedem Unterkapitel werden die wichtigsten essenziellen Eigenschaften der Verbindung für die jeweilige Umgebung und Temperatur eingeführt und anschließend die entsprechenden Messergebnisse präsentiert. Zuletzt werden die Daten in Bezug auf veröffentlichte Resultate und Phänomene interpretiert.

5.1 Entwicklung optischer Funktionen mit ansteigendem Sb-Anteil x

Das erste Unterkapitel behandelt die optischen Eigenschaften von MBST unter Normalbedingungen, demnach Raumtemperatur und Umgebungsdruck. Zu Beginn werden die grundlegenden Eigenschaften von MBT vorgestellt und der Effekt der Substitution von Bi durch Sb auf verschiedene Parameter der Verbindung erläutert. Darauf folgend werden die Messergebnisse präsentiert, die von mehreren MBST-Kristallen mit unterschiedlichem Sb-Anteil stammen, und mit Erkenntnissen aus der Literatur in Relation gesetzt. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind zuvor im Journal *Physical Review B* veröffentlicht worden [128].

5.1.1 Kristallstruktur, elektronische Bandstruktur und topologische Eigenschaften von MnBi_2Te_4

MBT ist ein vielversprechender Vertreter der Klasse topologischer Isolatoren, welche zudem eine magnetische Ordnung aufweisen [132–135]. Gezüchtet wird die Verbindung aus den Komponenten Bi_2Te_3 , ebenfalls ein topologischer Isolator, und MnTe , aus welcher der

magnetische Beitrag resultiert [132, 136]. Das Verfahren hinter der Kristallzuchtung ist die Flussmittelmethode, wobei Bi_2Te_3 und $MnTe$ in einem Mischverhältnis von 5:1 auf über $900^\circ C$ erhitzt und über eine gewisse Zeit in langsamen Schritten abgekühlt werden, wobei sich die Verbindung bei etwa $600^\circ C$ verfestigt [18, 137, 138].

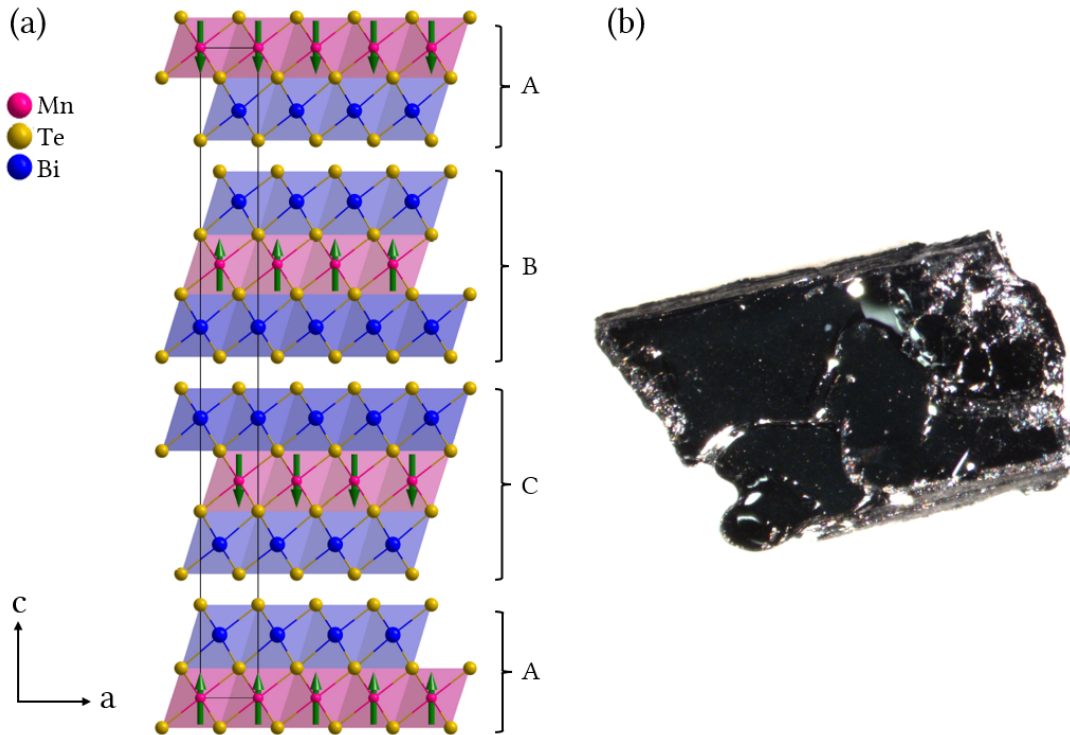


Abbildung 5.1: (a) Strukturmodell von MBT mit eingezeichneter Einheitszelle und Anordnung der magnetischen Momente, erstellt mithilfe der Software „Diamond“ [139] (angelehnt an Ref. [130]). (b) Exemplarisches Bild einer MBT-Probe mit den Maßen $1,8 \cdot 1,0 \cdot 0,2 \text{ mm}^3$.

MBT gehört der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ an und verschiedene Quellen bestätigen übereinstimmende Zellparameter mit einer kleinen Abweichung von unter anderem $a = 4,33 \text{ \AA}$ und $c = 40,93 \text{ \AA}$ [137] sowie $a = 4,38 \text{ \AA}$ und $c = 42,58 \text{ \AA}$ [136]. In Abb. 5.1 (a) ist eine Illustration der Kristallstruktur zu sehen, welche die Anordnung der Atome in der a - c -Ebene widerspiegelt. Die Kristallstruktur wird als van-der-Waals-artiges Schichtsystem beschrieben, wobei eine Schicht aus einer siebenteiligen Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te Abfolge besteht und entlang der c -Achse in ABC-Sequenz wiederholt wird [132, 137, 140]. Auf atomarer Ebene zeigt sich, dass die Bi^{3+} - und Mn^{2+} -Ionen keine direkten Bindungen eingehen, sondern jeweils die Te-Oktaeder befüllen [137, 140]. Da die Schichten durch van-der-Waals Wechselwirkungen zusammengehalten werden, die verhältnismäßig schwach sind, wird das Abschälen von oberen Schichten, beispielsweise durch Klebebänder, ermöglicht [132]. Synthetisierte Proben zeigen für gewöhnlich Dimensionen im niedrigen Millimeterbereich in der x - y -Ebene und liegen als Dünnschichtsysteme vor. Aufgrund ihrer flachen Geometrie und glatten Oberflächen sind sie sehr gut geeignet für die Untersuchung durch optische Messmethoden. In Abb. 5.1 (b) ist ein Bild einer exemplarischen MBT-Probe zu sehen.

Die magnetische Komponente in MBT wird durch die Mn^{2+} -Ionen beigetragen. Durch die Hundsche Regel wird ein magnetisches Moment von $5 \mu_{\text{B}}$ vorhergesagt, allerdings wurde experimentell auch ein kleinerer Wert von $3 \mu_{\text{B}}$ berichtet [132, 141]. Die magnetische Ordnung stellt sich unterhalb einer Néel-Temperatur von $T_{\text{N}} = 24 \text{ K}$ [134, 137, 138, 141] ein, wobei auch der Wert 25 K [132, 137, 142] nachgewiesen wurde. Die A-Typ AFM-Ordnung beschreibt die parallele Anordnung der magnetischen Momente innerhalb einer Mn-Ebene in *a/b*- und die antiparallele Anordnung in *c*-Richtung [141, 143, 144], wie sie in Abb. 5.1 (a) illustriert wird.

Zur Charakterisierung und Lokalisierung der magnetischen Ordnungstemperatur T_{N} findet man in verschiedenen Quellen zahlreiche Messergebnisse, welche die temperaturabhängigen Transporteigenschaften und magnetischen Suszeptibilitätswerte von MBT demonstrieren [17, 132–134, 136–138, 145]. In Abb. 5.2 (a) sind die Widerstandsmessungen von unterschiedlichen Quellen gezeigt, welche, trotz verschiedener Absolutwerte, mit sinkender Temperatur annähernd linear fallende Profile annehmen, was charakteristisch für Metalle ist. Nahe dem Phasenübergang nimmt der Widerstand wieder zu und erreicht bei T_{N} ein lokales Maximum, welches auf Spin Streuungen aufgrund starker Fluktuationen zurückzuführen ist, die für gewöhnlich bei Wechselwirkungen von freien Ladungsträgern mit lokalen magnetischen Momenten auftreten [145]. Anschließend fällt der Widerstand bei niedrigeren Temperaturen wieder ab. Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen in Abb. 5.2 (b), auch aus unterschiedlichen Quellen, bestätigen die paramagnetische (PM) Phase gemäß dem Curie-Weiss-Gesetz bei höheren Temperaturen und auch in dieser Parameterentwicklung ist der magnetische Phasenübergang aufgrund eines markanten Extremwerts erkennbar [134, 137].

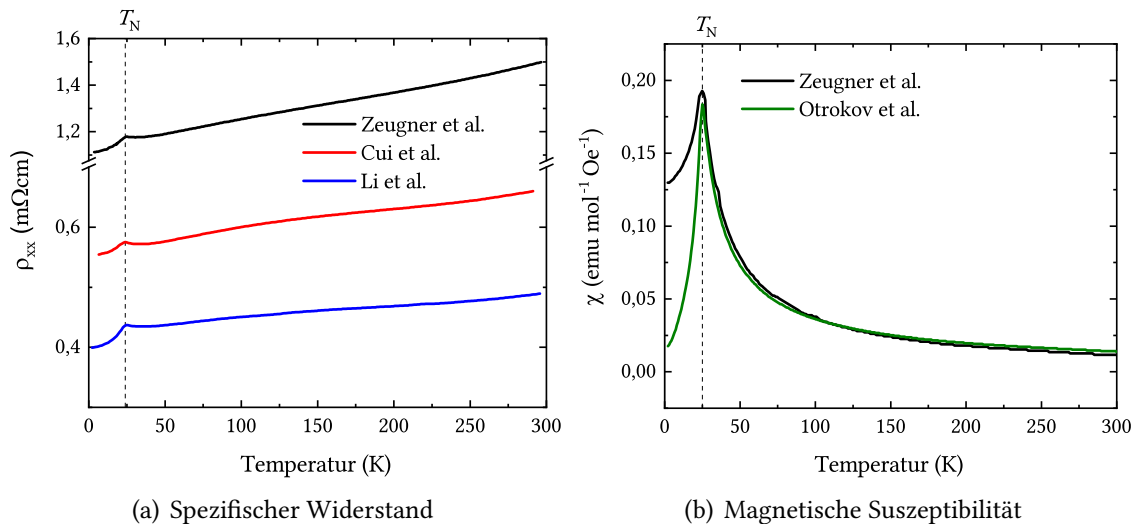


Abbildung 5.2: (a) Temperaturabhängige Widerstandsmessungen (extrahiert von Zeugner *et al.* [137], Cui *et al.* [133] und Li *et al.* [132]) und (b) magnetische Suszeptibilitätsmessung (extrahiert von Zeugner *et al.* [137] und Otrokov *et al.* [134]), die alle den magnetischen Phasenübergang bei T_{N} bestätigen.

Die Kombination dieser magnetischen Ordnung mit dem topologischen Charakter von MBT ermöglicht die Realisierung seltener quantenmechanischer Effekte, wie des QAH-Effekts oder des Zustands eines Axion Isolators [68, 145–150]. Dem zugrunde liegt ein Dirac-Kegel mit Lücke, welche durch intrinsische Magnetisierung induziert wird [151]. Die Existenz dieses Oberflächenzustands wurde in verschiedenen Arbeiten verifiziert [135, 142, 151–154]. Nahe dem Fermi-Niveau E_F wird die elektronische Bandstruktur von p -Zuständen der Bi/Te-Komponenten geprägt, die den topologischen Charakter der Verbindung definieren, wie auch bei Bi_2Te_3 [152, 155]. Die Aufspaltung der *spin-up* und *spin-down* Mn-Bänder von ca. 7 eV ist aufgrund des großen magnetischen Moments sehr stark [156]. In drei Dimensionen, folglich im Volumenkristall, formen die Leitungs- und Valenzbänder eine durch Spin-Bahn-Kopplung invertierte Bandlücke am Γ -Punkt, deren Größe, je nach Quelle, zwischen 150 und 220 meV misst [142, 151]. Durch die Invertierung werden die topologischen Zustände induziert und die linear-dispersiven Bänder kreuzen sich nahe 0,25 und 0,3 eV unterhalb des Fermi-Niveaus E_F [151, 157]. Jedoch gelangen unterschiedliche Studien zu verschiedenen Ergebnissen, was die Energielücke des Oberflächenzustands betrifft. So berichten Manche von einem lückenlosen Dirac-Kegel am Γ -Punkt [135, 151], während andere von einer verschwindend kleinen Energielücke berichten, die vermutlich durch Hybridisierung der Bi/Te p - und Mn d -Zustände nach Einsetzen der magnetischen Ordnung verursacht wird [142, 152, 153].

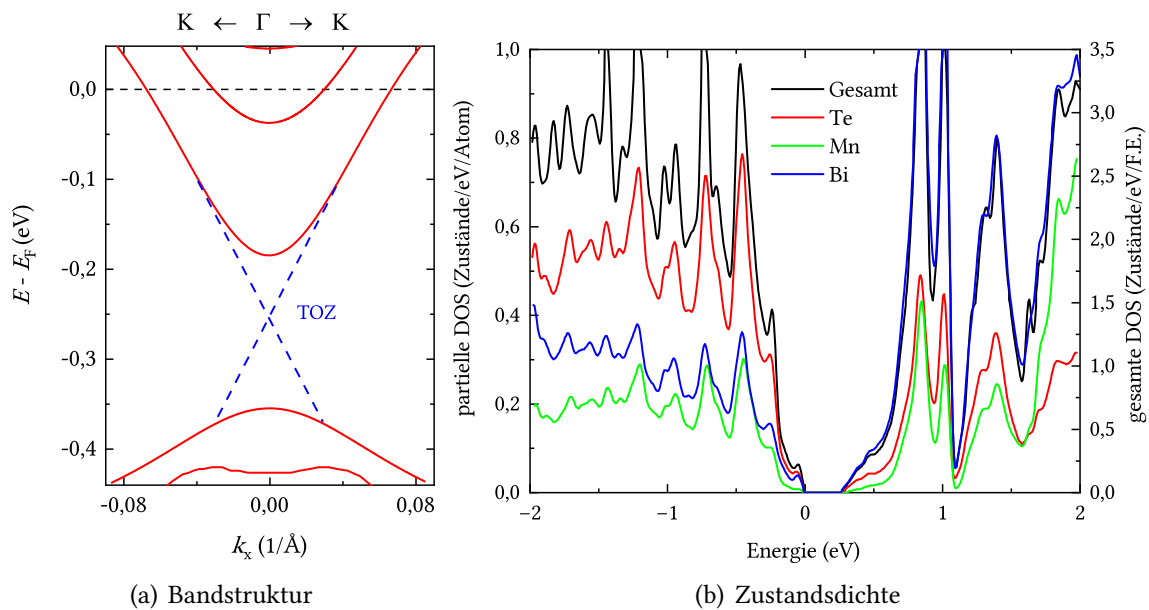


Abbildung 5.3: (a) Elektronische Bandstruktur von MBT am Γ -Punkt, welche sowohl die Bandlücke des Volumenkristalls (rot) als auch den Oberflächenzustand TOZ (blau) zeigt (angelehnt an Ref. [142]). (b) Gesamte Zustandsdichte DOS (aus dem Englischen *density of states*) als auch die der einzelnen Atome (angelehnt an Ref. [158]).

Eine Illustration der Bandlücke als auch des Oberflächenzustands in der elektronischen Bandstruktur ist in Abb. 5.3 (a) zu sehen. Diese Volumenkristall Bandstruktur wurde mithilfe der DFT-Methode berechnet, wobei die experimentelle Ermittlung der Bandlücke

durch ARPES-Messungen eine gewisse Abhängigkeit von der verwendeten Photonenergie zeigt [142]. Zudem ist der Oberflächenzustand, in diesem Fall lückenlos, angedeutet.

Auch geht aus dieser Skizze hervor, dass das Fermi-Niveau E_F die Leitungsbänder schneidet, was neben den verhältnismäßig niedrigen Widerstandswerten aus Abb. 5.2 (a) als Anzeichen für einen metallischen Charakter gilt. Durch verschiedene Hall-Widerstandsmessungen wird bestätigt, dass MBT intrinsisch dotiert ist und dass es sich bei den freien Ladungsträgern in MBT mehrheitlich um Elektronen handelt [17, 18, 145, 149, 159], mit einer übereinstimmenden freien Ladungsträgerdichte von etwa $1,3 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [18, 145, 159]. Folglich zeigt MBT Anzeichen eines, wenn auch schwachen, Metalls, obwohl es als topologischer Isolator betitelt wird. Diesbezüglich weist die berechnete Zustandsdichte in Abb. 5.3 (b) einen verschwindend kleinen Wert um 0 eV auf und unterstützt dieses Argument [158, 159]. In der Zustandsdichte wird ersichtlich, dass speziell die Te-Zustände das Valenzbandmaximum und die Bi-Zustände das Leitungsbandminimum dominieren.

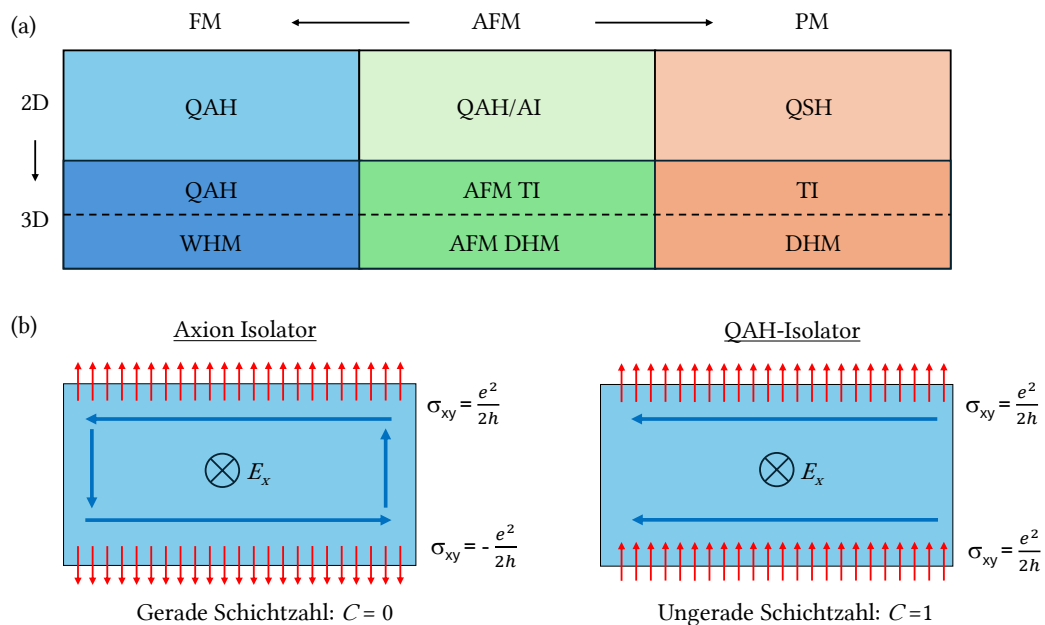


Abbildung 5.4: (a) Realisierbare topologische quantenmechanische Zustände in zwei und drei Dimensionen und bei unterschiedlichen magnetischen Ordnungen. (b) Illustration des Axion Isolatorzustands bei gerader Schichtzahl und des QAH-Effekts bei ungerader Schichtzahl bei senkrecht durchkreuzendem elektrischem Feld (angelehnt an Ref. [156]).

MBT wird durch unterschiedliche Berechnungen sowie Messmethoden als dreidimensionaler AFM topologischer Isolator bestätigt [134, 152, 153, 156]. Simulationen zeigen zudem, dass die Bandlücke mit verringertem Grad an Spin-Bahn-Kopplung reinvertiert wird, was einer topologischen Phasenänderung entspricht [156]. Die Topologie von MBT wird stark von der magnetischen Ordnung beeinflusst, die sich wiederum von externen magnetischen Feldern steuern lässt. Das hat Auswirkungen auf die Symmetrien, wenn beispielsweise eine FM-Ordnung erzeugt wird, wodurch Spin-gespaltene Bänder oder Chern-Zahlen ungleich null generiert werden können [148, 156]. Auch die Anzahl an Schichten ist entscheidend

für die Erzeugung quantenmechanischer Effekte, da eine ungerade Anzahl die Realisierung des QAH-Effekts und eine gerade Anzahl die des Axion Isolators begünstigt [147, 156]. Im letzteren Fall sind die magnetischen Momente auf gegenüberliegenden Seiten anti-parallel ausgerichtet, wodurch quantisierte magnetoelektrische Effekte durch externe elektrische Felder generiert werden können. Beim QAH-Effekt sind eben diese Momente parallel ausgerichtet und für die Chern-Nummer gilt $C = 1$ [156]. In Abb. 5.4 (b) werden beide Phänomene gegenübergestellt und sie zeigt die Voraussetzungen, welche in einem zweidimensionalen System für die jeweiligen Fälle gegeben sein müssen. Es ist des Weiteren essenziell, ob man MBT in drei oder zwei Dimensionen, demnach als dünne Filme, betrachtet. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Szenarien und der zugehörigen Zustände ist in Abb. 5.4 (a) skizziert. Hierbei wird auch zwischen metallischen Zuständen wie dem Weyl- (WHM) oder Dirac-Halbleitend (DHM) und den nicht-metallischen wie dem topologischen Isolator unterschieden, die je nach Kristallzüchtungsvorgang potenziell vorliegen können.

5.1.2 Effekt der Bi/Sb-Substitution auf die Bandstruktur, den Magnetismus und die Topologie

Im vorherigen Kapitel wurden die grundlegenden Eigenschaften von MBT erläutert. MBT gilt als vielversprechender Kandidat für einen idealen magnetischen topologischen Isolator. Wie jedoch beschrieben wurde, ist MBT kein perfekter Isolator, sondern zeigt auch vorwiegend metallisches Verhalten [17, 132–134, 136–138, 145].

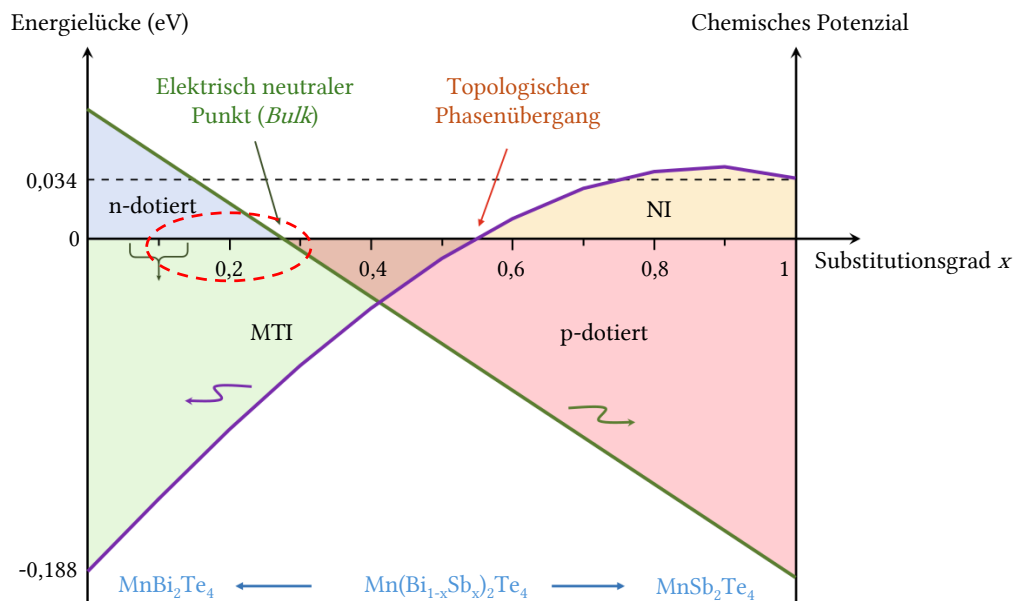


Abbildung 5.5: Energielücke und chemisches Potenzial von MBST in Abhängigkeit des Sb-Anteils x . An den jeweiligen Nullstellen befinden sich der elektrisch neutrale Punkt ($x = 0,26$) sowie der topologische Phasenübergang ($x = 0,55$) (angelehnt an Ref. [17]).

MBST bietet eine mögliche Lösung für diese Thematik an, da erwiesen ist, dass sich die elektronische Struktur und die damit verbundene Topologie sowie magnetische Eigenschaften

ten der Verbindung anpassen lassen [17, 18, 159–163]. Die strukturellen Parameter werden durch die sukzessive Substitution von Bi durch Sb wenig beeinflusst. Die Zellparameter verringern sich jeweils von $a = 4,33 \text{ \AA}$ und $c = 40,93 \text{ \AA}$ ($x = 0$) auf $a = 4,25 \text{ \AA}$ und $c = 40,87 \text{ \AA}$ ($x = 1$) und die Raumgruppe $R\bar{3}m$ bleibt erhalten [159].

Wie in Abb. 5.5 dargestellt wird, werden die elektronischen Eigenschaften der Verbindung stark beeinflusst [17]. Demnach stellt man zum einen fest, dass sich das Fermi-Niveau E_F zwischen den Leitungs- und Valenzbändern verschiebt, wodurch sich eine elektrisch neutrale, folglich isolierende, Zusammensetzung bei $x = 0,26$ einstellt [17, 18]. Andere Studien zeigen den Übergangspunkt von n- zu p-dotiert auch bei leicht abweichenden Zusammensetzungen um $x = 0,3$ [159, 160]. Folglich nimmt das metallische Verhalten in MBST zwischen $x = 0$ und $x = 0,26$ ab und anschließend für Zusammensetzungen zwischen $x = 0,26$ und $x = 1$ wieder zu und es findet ein Wechsel der Ladungsträgerart statt. So zeigen verschiedene ARPES-Messungen, dass die obersten besetzten Zustände in der elektronischen Struktur mit ansteigendem Sb-Anteil x vom Leitungsband in das ursprüngliche Valenzband schieben [17, 160, 161].

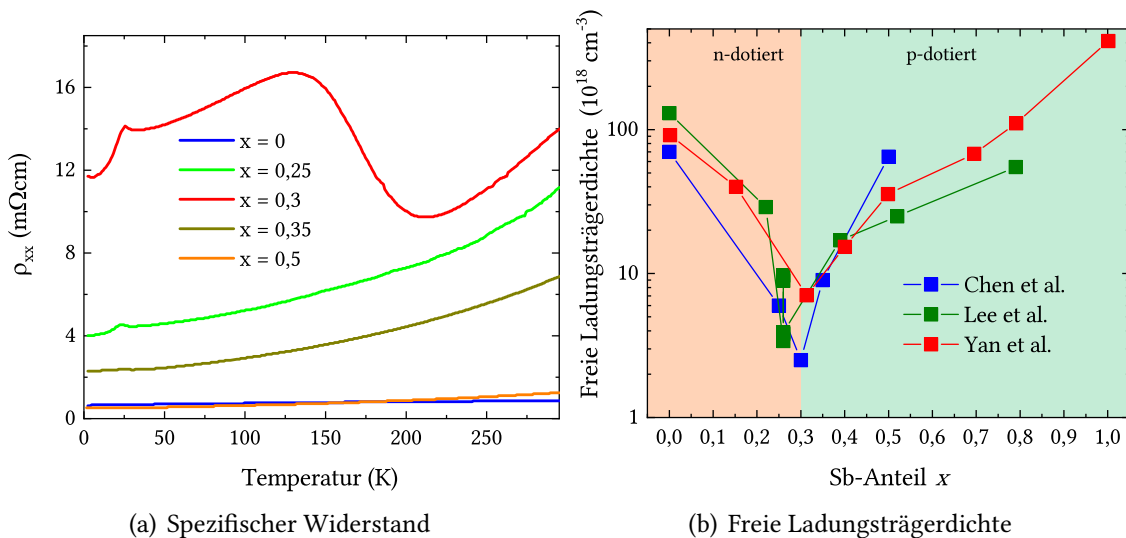


Abbildung 5.6: (a) Temperaturabhängiger spezifischer Widerstand ρ_{xx} für unterschiedliche MBST-Proben mit den Sb-Anteilen $x = 0; 0,25; 0,3; 0,35$ und $0,5$ (extrahiert von Ref. [17]). (b) Freie Ladungsträgerdichten für verschiedene MBST-Proben, die jeweils durch Hall-Widerstandsmessungen ermittelt wurden (extrahiert von Chen *et al.* [17], Lee *et al.* [18] und Yan *et al.* [159]).

Dieser Einfluss auf das metallische Verhalten zeigt sich unter anderem in Widerstandsmessungen, wie sie in Abb. 5.6 (a) zu sehen sind. Erwartungsgemäß erkennt man einen Anstieg der Widerstandskurven bis zur kritischen Zusammensetzung $x \approx 0,3$, die sich über den kompletten Temperaturbereich zieht. Hin zu $x = 0,5$ fällt der Widerstand entsprechend wieder ab [17]. Auch andere Studien belegen diese Entwicklung [18, 162]. Die freie Ladungsträgerdichte ist ein weiterer Parameter, der die Entwicklung des metallischen Charakters beschreibt. Magnetfeldabhängige Hall-Widerstandsmessungen geben Aufschluss über die Größe als auch die Art der freien Ladungsträger. Dabei bestätigen mehrere Quellen den Übergang von n- zu p-dotierten Ladungsträgern bei $x \approx 0,3$ sowie ein Minimum der Dichte

an gleicher Stelle [17, 18, 159], wie in Abb. 5.6 (b) zusammengefasst ist. Daraus erschließt sich, dass die freie Ladungsträgerdichte zwischen $x = 0$ und $x = 1$ in einem Bereich von 10^{18} und 10^{20} cm^{-3} variiert.

Des Weiteren geht aus Abb. 5.5 hervor, dass die Energielücke von MBST durch die Erhöhung des Sb-Anteils geschlossen und wieder geöffnet wird [17, 161]. Werden die Kompositionen $x = 0$ und $x = 1$ verglichen, findet man eine Verringerung der betragsmäßigen Bandlücke von etwa 0,19 zu 0,03 eV vor. Bei einer Zusammensetzung mit $x = 0,55$ ist die Energielücke verschwindend klein und es findet ein topologischer Phasenübergang statt [17]. Eine weitere Quelle lokalisiert diesen Übergang für $x \approx 0,75$ [161]. Dieser Phasenübergang beschreibt den Zustandswechsel von einem magnetisch topologischen Isolator (MTI) zu einem topologisch trivialen (normalen) Isolator (NI). Daher gehen die topologischen Eigenschaften verloren, weil die Bänder aufgrund der Verringerung der Spin-Bahn-Kopplung durch die Substitution von Bi durch Sb reinvertieren [17]. Allerdings gibt es auch widersprüchliche Studien, die zeigen, dass der topologische Charakter von MBST über alle Sb-Konzentrationen x und insbesondere für $MnSb_2Te_4$ (MST) erhalten bleibt und somit die Reinvertierung der Bänder nicht stattfindet [164, 165].

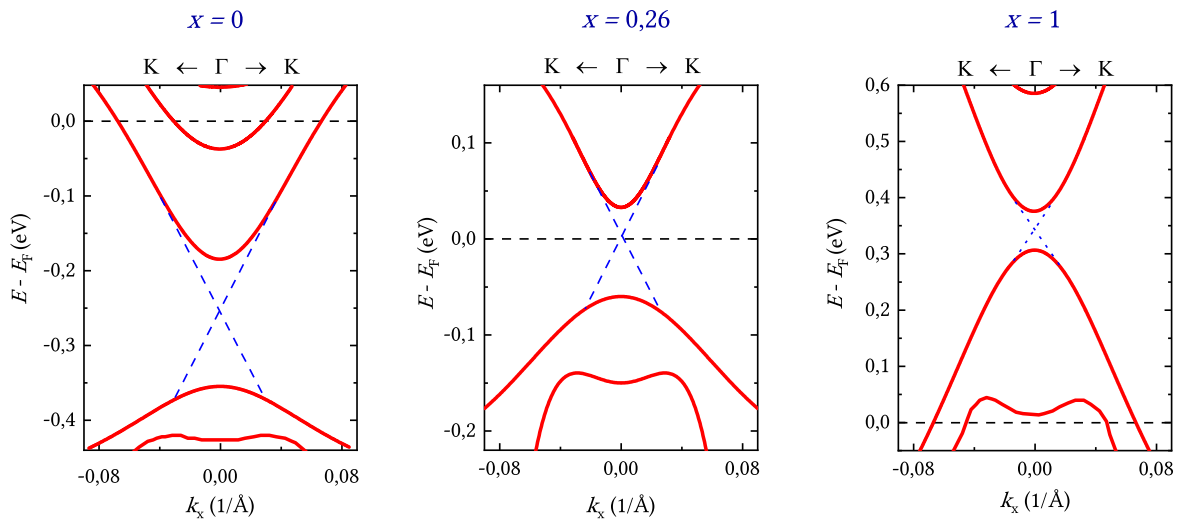


Abbildung 5.7: Elektronische Bandstrukturen von MBST-Proben mit den Sb-Anteilen $x = 0; 0,26$ und 1 . Die Bandstruktur von $x = 0$ ist wie zuvor angelehnt an Ref. [142] und jene von $x = 0,26$ und $x = 1$ wurden mithilfe der Grafik aus Abb. 5.5 simuliert [17].

In Abb. 5.7 sind die elektronischen Bandstrukturen der MBST-Verbindungen mit $x = 0; 0,26$ und 1 skizziert, wobei die ursprüngliche Bandstruktur von MBT anhand Abb. 5.5 für die jeweilige Zusammensetzung angepasst wurde. In den Bandstrukturen ist die Größe der Bandlücke sowie die Lage der Fermi-Niveaus E_F und entsprechend die jeweilige Verschiebung dieser Größen mit ansteigendem Sb-Anteil x ersichtlich. Die Oberflächenzustände sind mit blauen gestrichelten Linien angedeutet, wobei sie für die $x = 1$ Verbindung gepunktet sind, da, wie soeben erläutert, die Existenz bei hohem Sb-Anteil fragwürdig ist. Die Verbindung MBST mit einem Sb-Anteil von $x = 0,26$ ermöglicht die Realisierung eines idealen topologischen Isolators mit Oberflächenzuständen, die einen Kreuzungspunkt auf der Höhe von E_F vorweisen.

Außerdem werden auch die magnetischen Eigenschaften von MBST durch variierenden Sb-Anteil beeinflusst. So verschiebt sich, mit ansteigendem x , die Néel Temperatur T_N von 24 K zu 19 K und auch Parameter wie die Sättigungsmagnetisierung, die Koerzitivfelder und die Weiss-Konstante schieben hin zu kleineren Werten [159, 163]. Bei Anlegen von externen magnetischen Feldern können für alle Kompositionen die Phasenwechsel von AFM- zu gekippten AFM- und wiederum zu FM-Zuständen beobachtet werden [160, 162], was die Realisierung bestimmter quantenmechanischer Zustände begünstigt. Bei hoch-substituierten MBST-Verbindungen sei noch erwähnt, dass auch FM-Grundzustände für reines MST unter $T_C \approx 50$ K [165] (bzw. $T_C \approx 33$ K [166] sowie $T_C \approx 26$ K für hoch-substituiertes $\text{MnBi}_{0,2}\text{Sb}_{1,8}\text{Te}_4$ [167]) nachgewiesen wurden, wobei jedoch erwiesen ist, dass der AFM-Zustand für gewöhnlich energetisch begünstigt wird [164]. Als Begründung für eine parallele Ausrichtung der Spins wird eine AFM-Kopplung von ungleichen Mn-Ionen vorgebracht, die durch Gitterfehler von Mn- und Sb-Stellen verursacht werden könnten, als auch eine Unterdrückung des *spin-flop* Übergangs durch reduzierte Austauschkopplung der Schichten [163, 168, 169].

5.1.3 Experimentelle Bestimmung des Substitutionsgrads der Proben mit nominellem Sb-Anteil $x = 0,26$ und $x = 0,39$

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Komponenten der MBST-Verbindung untersucht. Dazu gehörten drei Proben, die der Kristallzüchtung nach die kritische, elektrisch isolierende Zusammensetzung mit $x = 0,26$ vorweisen sollten [18]. Aufgrund der theoretisch einheitlichen Sb-Substitution werden diese Proben unterschiedlich betitelt, in diesem Fall als SL3E, SL6C und SL3B1 Probe.

Um diese kritische Zusammensetzung für die anschließenden FTIR-Untersuchungen zu bestätigen, wurden diese Kristalle mithilfe von EDS-Messungen bei verschiedenen Positionen geprüft. Zusätzlich wurde eine 39 % substituierte Probe in diese Untersuchungen mit aufgenommen, da sie sich möglicherweise nahe der elektrisch isolierenden Zusammensetzung aufhalten könnte. In Abb. 5.8 sind die genannten Proben zusammen mit den markierten Messpositionen abgelichtet. Während der Messungen wurde sichergestellt, dass jeweils die gesamte Probenoberfläche stichprobenartig untersucht wird. Bei jeder Messreihe werden die einzelnen Elemente stets in entweder Massenprozent- oder Atomprozent-Anteile aufgelistet. Dabei ist Letzteres die für uns interessante Größe, da ein von der Masse unabhängiger Wert benötigt wird. Essenziell für die Ermittlung des Substitutionsgrads x sind die prozentualen atomaren Anteile N von Bi und Sb. Dadurch kann man mithilfe der Relation

$$x = \frac{N(\text{Sb})}{N(\text{Sb}) + N(\text{Bi})} \quad (5.1)$$

den Substitutionsgrad berechnen. Die Ergebnisse der EDS-Messungen sind in Tab. 5.1 aufgelistet.

Die Tabelle zeigt, dass es gewisse Abweichungen von der ursprünglichen Zusammensetzung der Proben gibt. Sowohl die SL3E als auch die SL6C Probe liefern eine durchschnittliche Sb-Substitution von 23,5 % bzw. 24,1 % Sb-Anteil, was sich jeweils unterhalb der idealen Zusammensetzung von 26 % befindet. Daher ist davon auszugehen, dass diese beiden Proben

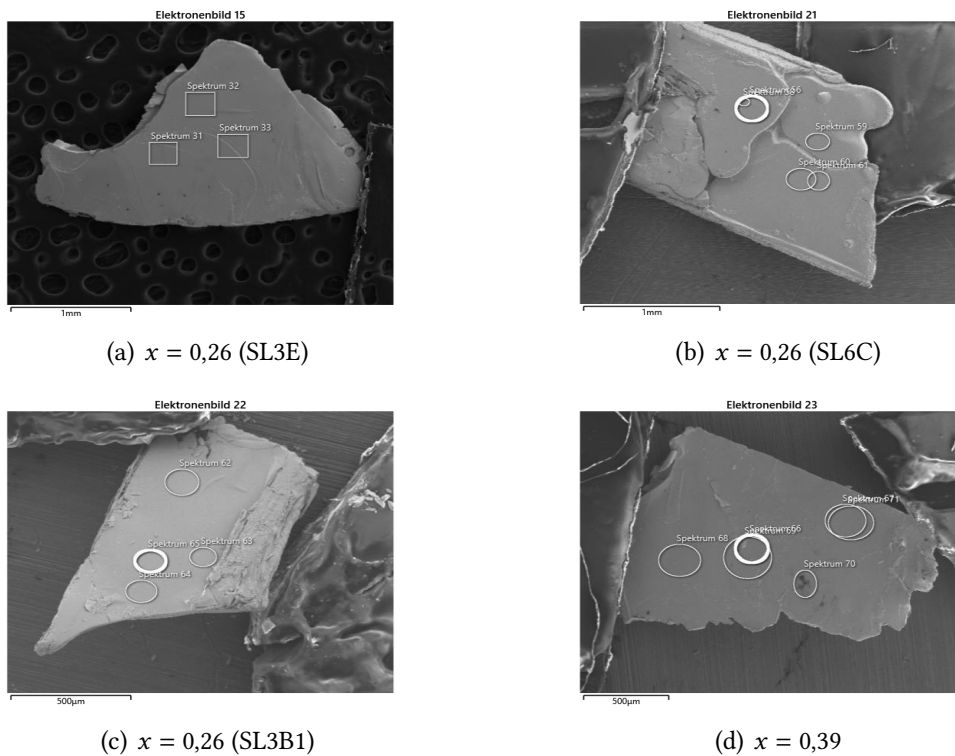


Abbildung 5.8: Bilder der für EDS-Messungen präparierten Proben. Die verschiedenen Messpositionen sind auf den Kristallen markiert.

leicht n-dotiert sein könnten. Die SL3B1 Probe zeigt dagegen eine höhere Sb-Substitution als die angegebene, mit 28,1 % im Schnitt, was auf eine leichte p-Dotierung hinweisen könnte. Auch die $x = 0,39$ Probe weicht von ihrer ursprünglich vorhergesagten Zusammensetzung mit 43,5 % ab und sollte damit auch einen stärkeren metallischen Charakter als zuvor angenommen besitzen.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass keine Probe mit elektrisch isolierendem Zustand vorliegt, welcher möglicherweise aufgrund der Legierungsempfindlichkeit experimentell schwer zu realisieren ist. Dieser Thematik wird in den anschließenden FTIR-Messungen weiter nachgegangen. Da EDS eine oberflächensensitive Methode ist, wohingegen IR-spektroskopische Messungen mit dem Volumenkristall wechselwirken, wurde die Sb-Substitution x mehrheitlich in zwei Dimensionen ermittelt. Daher werden die ursprünglichen nominellen Zusammensetzungen der Proben und auch die Bezeichnungen im Weiteren beibehalten.

Probe	Messung	Bi-Anteil in %	Sb-Anteil in %	Substitutionsgrad x
$x = 0,26$ (SL3E)	Spektrum 31	15,46	4,74	0,235
	Spektrum 32	16,08	4,96	0,236
	Spektrum 33	16,07	4,9	0,234
	Durchschnitt	15,87	4,87	0,235
$x = 0,26$ (SL6C)	Spektrum 56	15,7	4,99	0,241
	Spektrum 58	13,92	4,52	0,245
	Spektrum 59	16,41	5,15	0,239
	Spektrum 60	16,31	5,21	0,242
	Spektrum 61	16,10	5,08	0,240
	Durchschnitt	15,69	4,99	0,241
$x = 0,26$ (SL3B1)	Spektrum 62	13,48	5,45	0,288
	Spektrum 63	14,68	5,52	0,273
	Spektrum 64	14,57	5,82	0,285
	Spektrum 65	14,01	5,36	0,277
	Durchschnitt	14,19	5,54	0,281
$x = 0,39$	Spektrum 66	11,35	8,54	0,429
	Spektrum 67	13,36	10,14	0,431
	Spektrum 68	10,58	8,32	0,440
	Spektrum 69	11,74	9,19	0,439
	Spektrum 70	3,87	3,01	0,438
	Spektrum 71	13,39	10,10	0,430
	Durchschnitt	10,72	8,22	0,435

Tabelle 5.1: Übersicht der ermittelten Bi- und Sb-Anteile der gemessenen Proben und der daraus folgenden Substitutionsgrade x .

5.1.4 Optische Eigenschaften von $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ Proben mit unterschiedlichem Sb-Anteil x

In dieser Messreihe wurden mehrere MBST-Proben mit unterschiedlichen Sb-Anteilen in Reflexion als auch Transmission über den gesamten verfügbaren Infrarot-Bereich gemessen. Die Proben hatten Zusammensetzungen mit den Sb-Anteilen $x = 0; 0,26; 0,39; 0,52; 0,70$ und $0,93$, wobei für die kritische Zusammensetzung $x = 0,26$ die drei unterschiedliche Proben mit den Bezeichnungen SL3B1, SL3E und SL6C, wie im Kapitel zuvor eingeführt, gemessen wurden. Die optischen Funktionen, die aus den Reflexionsgraden errechnet werden, werden auf verschiedene Parameter, unter anderem mithilfe des Drude-Lorentz-Modells, untersucht und mit Erkenntnissen aus veröffentlichten Studien verglichen. Die folgenden Ergebnisse sind im Journal *Physical Review B* publiziert [128].

Zunächst wurde die reine MBT-Probe ohne Sb-Anteil auf ihr Reflexionsvermögen analysiert. Das Resultat ist in Abb. 5.9 (a) auf einer logarithmischen x-Achse dargestellt. Beginnend bei niedrigen Wellenzahlen/Energien erkennt man ein hohes Niveau oberhalb 90 %, welches sukzessive abnimmt und in ein Minimum, dem Plasmaminimum, von etwa $0,4$ bei 1500 cm^{-1} führt. Anschließend steigt die Kurve wieder an und nimmt bis zum Ende des Messbereichs

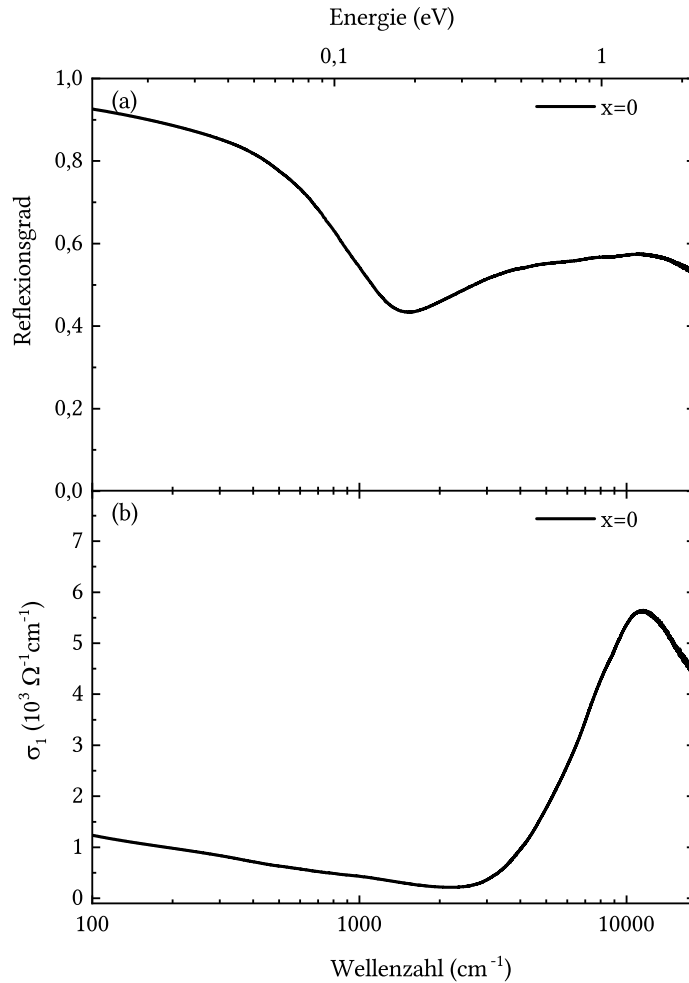


Abbildung 5.9: (a) Reflexionsgrad und (b) optische Leitfähigkeit σ_1 von $MnBi_2Te_4$ (kein Sb-Anteil) (angelehnt an Ref. [85, 128, 129]).

ein nahezu flaches Profil auf einer Höhe zwischen 0,5 und 0,6 an. Zu hohen Energien fällt die Kurve wieder leicht ab. Dieses Reflexionsspektrum zeigt erste Charakteristika eines Metalls, da MBT eine Plasmakante nahe 1000 cm^{-1} vorweist. Diese Erkenntnis deckt sich mit der Annahme, dass es sich bei MBT mehr um ein Metall und weniger um einen Isolator handelt [133, 137, 170].

Für die weitere Analyse wurde dieser Datensatz für die Durchführung der Kramers-Kronig-Transformation zu niedrigen als auch zu hohen Wellenzahlen extrapoliert. Diese Extrapolationen werden im Anhang genauer erläutert und sie können dort in Abb. A.1 eingesehen werden. Die Kramers-Kronig-Transformation wurde eingesetzt, um beliebige optische Funktionen aus dem Reflexionsdatensatz zu ermitteln.

Die optische Leitfähigkeit σ_1 ist eine der ermittelten Funktionen, sie ist in Abb. 5.9 (b) aufgetragen. Beginnend bei etwa 100 cm^{-1} erkennt man einen von ca. $1200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ nahezu linear abfallenden Trend, welcher in ein Minimum um etwa $300 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ zwischen 2000 und 3000 cm^{-1} mündet. Das Spektrum steigt daraufhin mit linear-ähnlichem Verhalten stark an und nimmt ein globales Maximum von ca. $5600 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei näherungsweise

12000 cm^{-1} ein. Ähnlich wie das Reflexionsspektrum fällt die Kurve dann wieder ab. In diesem Spektrum erkennt man einen verhältnismäßig dominanten Bereich der Interbandübergänge oberhalb von 3000 cm^{-1} , welcher Anregungen gebundener Ladungsträger symbolisiert, und einen schwächeren Bereich der Intrabandübergänge, der Anregungen freier Ladungsträger widerspiegelt.

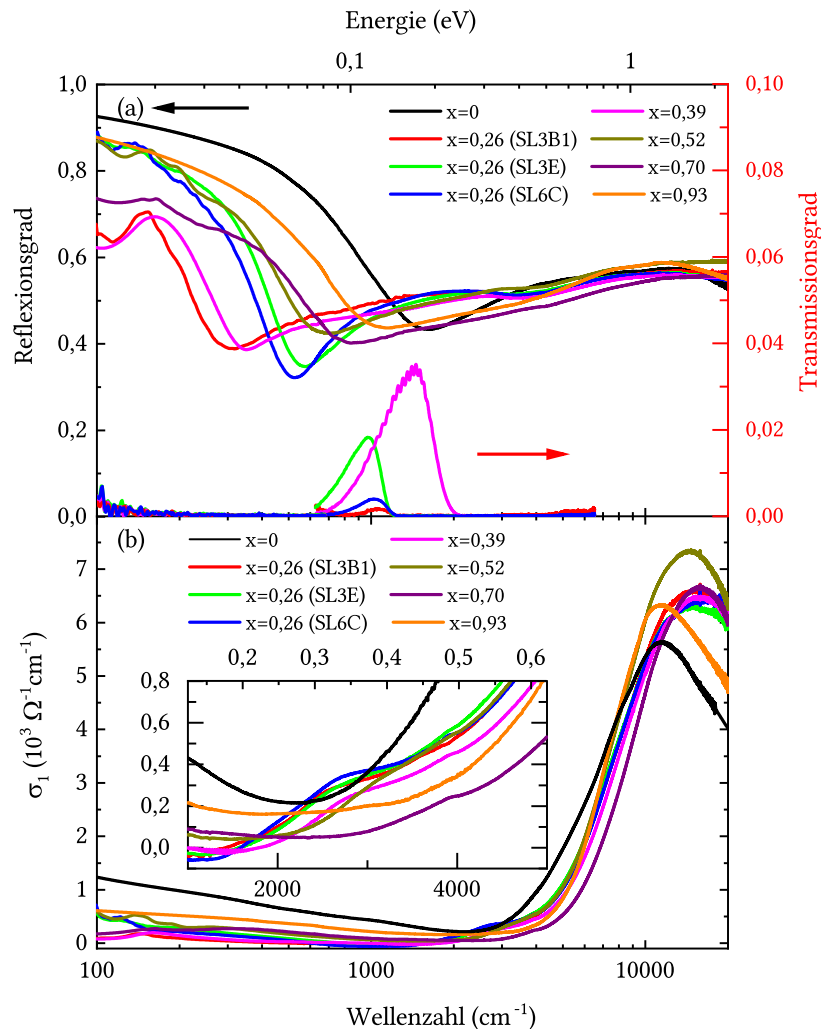


Abbildung 5.10: (a) Reflexions- und Transmissionsgrad von MBST-Proben mit unterschiedlichen Sb-Anteilen. (b) Entsprechende optische Leitfähigkeiten derselben Verbindungen. Das Einsatzbild zeigt eine vergrößerte Ansicht zwischen 1000 und 5000 cm^{-1} (angelehnt an Ref. [128]).

Dasselbe Verfahren der Ermittlung von optischen Funktionen wurde auch für die anderen Komponenten angewandt. Diesbezüglich wurden die Extrapolationen zu niedrigen Wellenzahlen entsprechend publizierten Transporteigenschaften und in Relation zu der soeben vorgestellten MBT-Probe kreiert [17, 159]. Die Ergebnisse können in Abb. 5.10 betrachtet werden. In (a) sind die Reflexionsgrade der verschiedenen MBST-Proben aufgeführt. Aufgeteilt in die Bereiche der Intra- und Interbandübergänge kann festgestellt werden, dass Letztere relativ unbeeinflusst von der Größe des Sb-Anteils stattfinden. Besonders ab

ca. 4000 cm^{-1} ($\approx 500\text{ meV}$) findet man ähnliche Kurvenverläufe vor, die belegen, dass die elektronischen Bänder, welche sich energetisch weiter entfernt von der Fermi-Energie E_F befinden, durch die Sb-Substitution wenig betroffen sind. Im Bereich der Anregungen freier Ladungsträger ist der Einfluss deutlich stärker. Mit steigendem Sb-Anteil x findet man eine Plasmakante vor, die stark zu niedrigen Energien hin verschoben ist. Zudem ist erkennbar, dass die drei Proben mit derselben Zusammensetzung $x = 0,26$ alle unterschiedliche Spektren vorweisen. Während sich die Proben mit den Bezeichnungen SL6C und SL3E noch relativ gut ähneln, weicht die SL3B1 Probe stark von den beiden ab, was mit den ermittelten Substitutionsgraden in Tab. 5.1 zusammenhängen könnte. Die SL6C und SL3E Proben weisen ein Niveau oberhalb 80 % am Beginn des Messbereichs und eine Plasmakante nahe 400 cm^{-1} ($\approx 50\text{ meV}$) auf. Das Plasmaminimum wird von einer breiten Anregung im Bereich um 1100 cm^{-1} gefolgt, dort wo sich in etwa energetisch das Plasmaminimum von MBT befindet. Die SL3B1 Probe dagegen startet mit einem Niveau von ca. 65 % und demonstriert eine relativ diskrete Anregung bei 150 cm^{-1} . Anschließend entdeckt man die schwächer ausgeprägte Plasmakante zwischen 200 und 300 cm^{-1} , wonach ein relativ hoch gelegenes Plasmaminimum bei 40 % Reflexionsvermögen vorgefunden werden kann und auch bei dieser $x = 0,26$ Probe findet eine breite Anregung über mehrere tausend Wellenzahlen statt. Die $x = 0,39$ Probe ähnelt der SL3B1 Probe stark, wobei die vermutliche Plasmakante ein wenig zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Die $x = 0,52$ Probe hebt sich wieder mehr von diesem Profil ab, wobei die Kurve knapp unterhalb von einem Wert von $R = 0,9$ abfällt und das Plasmaminimum bei etwa 700 cm^{-1} ($\approx 85\text{ meV}$) vorzufinden ist. Dem entgegen zeigt die $x = 0,70$ Probe zwar ein niedriges Niveau von etwa 0,75 bei niedrigen Wellenzahlen, jedoch ist das Plasmaminimum im Vergleich zur $x = 0,52$ energetisch höher gelegen. Demzufolge ist die Plasmakante für $x = 0,70$ weniger ausgeprägt. Schließlich ähnelt die $x = 0,93$ Kurve wieder mehr der ursprünglichen MBT-Kurve, wobei das Niveau bei niedrigen Wellenzahlen knapp unter 0,9 und das Plasmaminimum sich knapp oberhalb von 1000 cm^{-1} befindet. Die Plasmakante positioniert sich im Vergleich zur $x = 0$ Probe energetisch niedriger und die $x = 0,93$ Verbindung scheint das zweitstärkste Metall der Gruppe zu sein.

Wie soeben beschrieben, unterscheiden sich die Spektren von den drei verschiedenen Proben mit dem Sb-Anteil $x = 0,26$. Diese Thematik wurde daher noch weiter untersucht, wobei der Reflexionsgrad im FIR-Bereich exemplarisch für die SL6C als auch für die $x = 0,39$ Probe auf unterschiedlichen, optisch voneinander getrennten Flächen gemessen wurde (siehe Abb. 5.11). Die beiden anderen $x = 0,26$ Proben waren aufgrund ihrer kleinen Abmessungen nicht geeignet. Dabei hat sich gezeigt, dass, insbesondere für die SL6C Probe, die optische Antwort im Bereich der Anregungen freier Ladungsträger je nach Fläche stark unterschiedlich sein kann. Offensichtlich können geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung um diesen Substitutionsgrad x , die sich innerhalb einer Abweichung von $dx = 0,01$ bewegen (siehe Tab. 5.1), erhebliche Änderungen in der elektronischen Struktur bewirken. Eine solche Abhängigkeit war für die übrigen Komponenten mit abweichender Sb-Substitution x nicht festzustellen.

Außerdem wurden während der Durchführung der Reflexionsmessungen wellenförmige Bereiche zwischen 1000 und 2000 cm^{-1} bei den schwach metallischen Proben, also für $x = 0,26$ und für $x = 0,39$, sichtbar. Diese sind vermutlich auf Fabry-Pérot Interferenzen zurückzuführen, die durch Rückreflexionen zwischen den Grenzflächen der Probenseiten

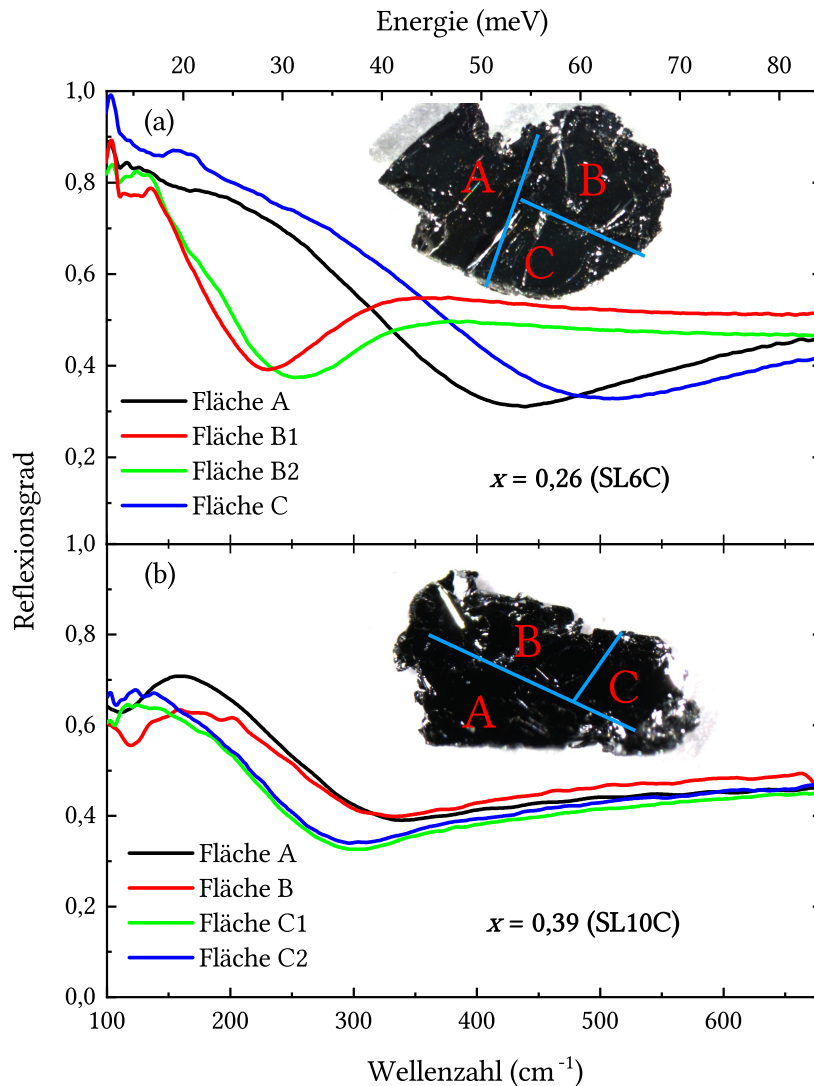


Abbildung 5.11: Positionsabhängigkeit im FIR-Bereich der exemplarischen Proben (a) $x = 0,26$ (SL3E) und (b) $x = 0,39$ (angelehnt an Ref. [128]).

entstehen. Daraufhin wurden Transmissionsmessungen bei allen Proben absolviert, wobei ausschließlich diese genannten Verbindungen im Bereich von 700 bis etwa 2000 cm^{-1} eine gewisse Durchlässigkeit von maximal 4 % zeigen, wie in Abb. 5.10 zu erkennen ist. Neben dem metallischen Charakter hat sich gezeigt, dass die Dicken der Proben ein weiteres Kriterium für die Größe des Transmissionsgrads sind. Die Dicken aller Proben sind in Tab. 5.2 gelistet.

In Abb. 5.10 (b) sind die optischen Leitfähigkeiten aller Verbindungen dargestellt und es ist eine grobe Ähnlichkeit aller Kurven erkennbar. In der vorhandenen Darstellungsform stellt man ein niedriges Niveau im niederenergetischen Bereich und das dominante Maximum bei Wellenzahlen knapp über 10000 cm^{-1} fest. Bei genauerer Betrachtung lassen sich aber einige Abweichungen ausmachen, wobei sich unter anderem die Positionen der beschriebenen Maxima und die absolute Höhe teilweise unterschieden. Zudem erkennt man im beigefügten Graph innerhalb der Abbildung, dass sich insbesondere bei schwach metallischen Proben

Probenbezeichnung	Dicke (μm)
$x = 0$	95
$x = 0,26$ (SL3E)	37
$x = 0,26$ (SL6C)	65
$x = 0,26$ (SL3B1)	100
$x = 0,39$	45
$x = 0,52$	35
$x = 0,70$	45
$x = 0,93$	120

Tabelle 5.2: Dicken der gemessenen Proben.

eine Anhebung knapp unterhalb von 3000 cm^{-1} befindet. Bei den anderen Verbindungen ist diese möglicherweise durch umliegende Anregungen abgeschirmt. Diese Anhebung entspricht der erwähnten breiten Anregung in den Reflexionsspektren.

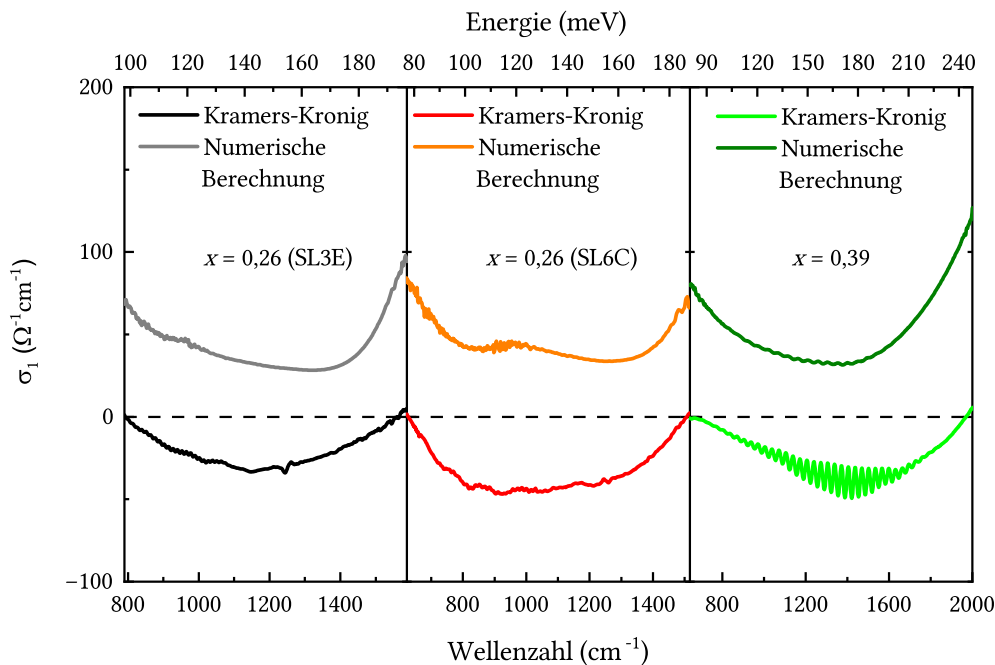


Abbildung 5.12: Durch Kramers-Kronig-Transformation ermittelte sowie numerisch berechnete σ_1 Spektren in den transmissiven Bereichen der $x = 0,26$ Proben, SL3E und SL6C, und der $x = 0,39$ Probe.

Des Weiteren fällt auf, dass die Leitfähigkeiten der schwach metallischen Proben ein wenig in das Negative übergehen, genau in jenem Wellenzahlbereich, in dem sie eine gewisse Transparenz aufweisen. Streng genommen gilt dann die Berechnung der optischen Konstanten über die Kramers-Kronig-Transformation nicht mehr, da die Transmission nicht vernachlässigt werden darf. Daher bedient man sich eines Verfahrens, welches sowohl das Reflexions- als auch Transmissionsvermögen sowie die Dicke der Probe mit einbezieht. Durch geeignete Anfangswerte des realen und imaginären Brechungsindizes, die im mathematischen Zusammenhang mit dem Reflexionsgrad stehen, wie Gleichung (3.25) zeigt,

können die optischen Konstanten für jede Wellenzahl bestimmt werden, wobei der anschließende Nachbarwert jeweils durch numerische Berechnung ermittelt wird [171]. Bei diesem Verfahren können negative und daher falsche Werte für σ_1 vermieden werden. Die Gegenüberstellung der σ_1 Spektren der beiden Verfahren ist für die $x = 0,26$ Proben SL3E und SL6C als auch für die $x = 0,39$ Probe in Abb. 5.12 illustriert. Die dritte $x = 0,26$ Probe SL3B1 zeigt zwar auch eine negative Leitfähigkeit, war aber zum Zeitpunkt der Messung mit $100 \mu\text{m}$ zu dick für eine ausreichende Durchlässigkeit. In der Praxis wäre es daher von Vorteil, die transparenten Proben als sehr dünne Schichten zu messen, um eine größere Transmissivität und folglich genauere Ergebnisse zu erhalten. Da es sich jedoch bei diesen Proben jeweils um einen kleinen, teilweise vernachlässigbaren Bereich handelt, wird diese Prozedur in dieser Arbeit nicht weiter konkretisiert.

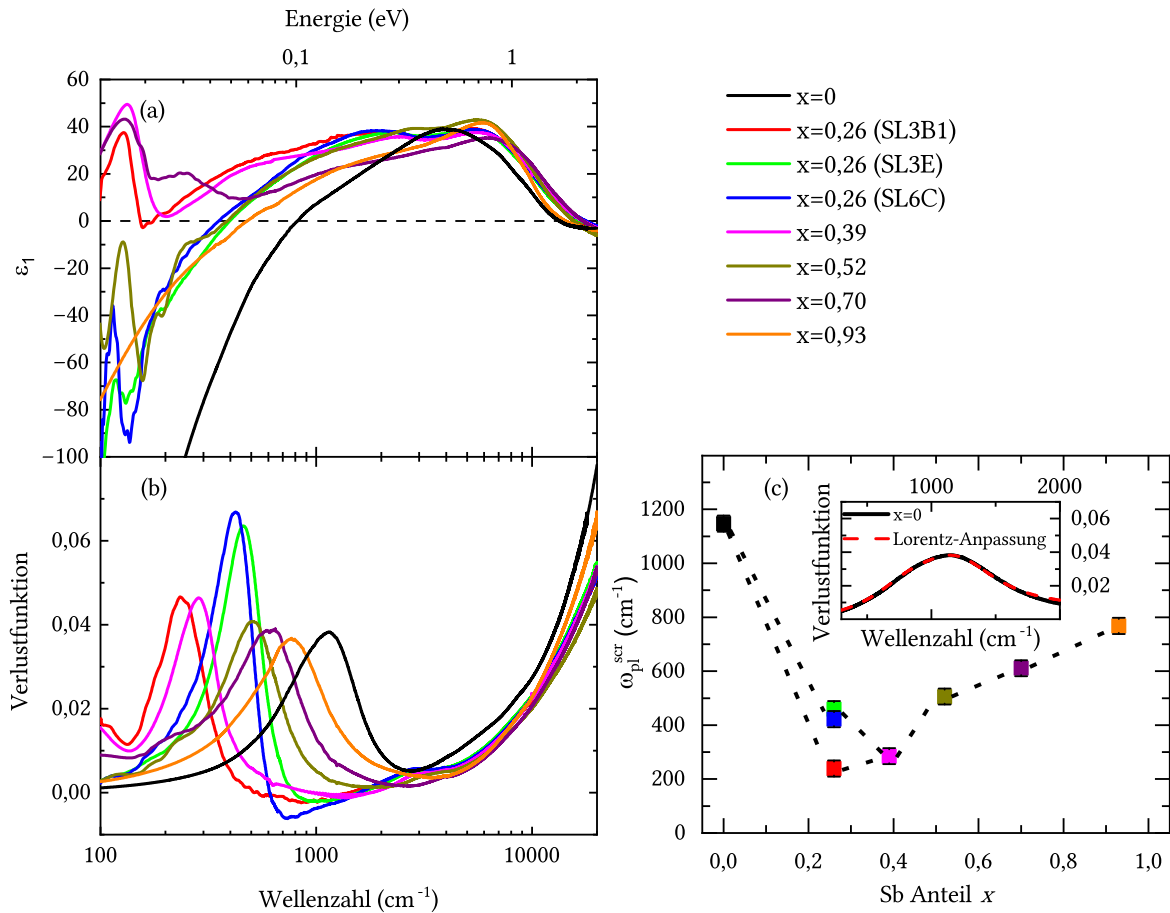


Abbildung 5.13: (a) Realteil der dielektrischen Funktion ϵ_1 der gemessenen MBST-Verbindungen und (b) die Verlustfunktion. (c) Werte der abgeschirmten Plasmafrequenz ω_{pl}^{scr} für die gemessenen MBST-Verbindungen, ermittelt durch Lorentz-Anpassungen der Plasmonmaxima aus (b), wie im Einsatzbild gezeigt (angelehnt an Ref. [128]).

Als Nächstes wurde, wie in Abb. 5.13 gezeigt, der Realteil der dielektrischen Funktion ϵ_1 in (a) und die Verlustfunktion aller behandelten Proben in (b) durch die Kramers-Kronig-Transformation bestimmt. Der Zweck dahinter war, die Werte der resultierenden abgeschirmten Plasmafrequenz ω_{pl}^{scr} zu erhalten. Im Fall von ϵ_1 ist dieser Wert gleichzusetzen mit

dem Nulldurchgang der Funktion. Man erkennt in (a) charakteristische metallische Verläufe für die Proben $x = 0; 0,52; 0,93$ und die beiden $x = 0,26$ Proben SL3E und SL6C, da sie bei niedrigen Wellenzahlen negative Werte besitzen. Das gilt jedoch nicht für die $x = 0,39; 0,70$ und die $x = 0,26$ (SL3B1) Probe. Diese haben die Gemeinsamkeit, dass sie eine schwächere Plasmakante vorweisen, wie in Abb. 5.10 (a) gezeigt wird, was die Abweichung von klassisch metallischem Verhalten in Bezug auf ε_1 begründen könnte. In der Verlustfunktion wiederum sind diskrete Plasmonmaxima für alle gemessenen Proben zu erkennen. Deren Positionen geben ebenfalls die Werte für ω_{pl}^{scr} wieder und sie sind in Abb. 5.13 (c) aufgetragen. Zur Positionsbestimmung wurden alle Maxima mithilfe einer Lorentz-Funktion angenähert, wobei die zugehörige mathematische Gleichung $y = y_0 + (2A/\pi) \cdot (w/(4(x - xc)^2 + w^2))$ den entsprechenden Maximalwert x_c , neben der Breite w , der vertikalen Versetzung y_0 und der Fläche A , angibt. Im Einsatzbild ist eine exemplarische Grafik für die $x = 0$ Probe ersichtlich. ω_{pl}^{scr} der reinen MBT-Probe nimmt einen Wert von etwa 1150 cm^{-1} an, welcher mit ansteigendem Sb-Anteil deutlich fällt. Zwischen den $x = 0,26$ Proben gibt es eine maximale Abweichung von etwa 450 cm^{-1} (SL3E) und minimal 250 cm^{-1} (SL3B1), wobei sich die $x = 0,39$ Probe mit knapp 300 cm^{-1} in derselben Größenordnung befindet. Von da an steigt der Wert für ω_{pl}^{scr} mit erhöhtem x stetig an, was mit einem Wert von knapp 800 cm^{-1} für die $x = 0,93$ Probe endet. Da die abgeschirmte Plasmafrequenz als Indiz für die Stärke des metallischen Charakters gilt, kann schlussgefolgert werden, dass diese Sb-Abhängigkeit gemäß den veröffentlichten Studien verläuft [17, 18, 159]. Es können minimale Werte für die vorhergesagten kritischen Zusammensetzungen und ein Anstieg für jeweils höhere und niedrigere Werte von x gefunden werden.

Für die weitere Analyse wurden alle Daten mit einer Drude-Lorentz-Anpassung angenähert. Dabei wurden sowohl der Reflexionsgrad als auch die optische Leitfähigkeit von jeder Probe simultan bearbeitet, um auf das korrekte Modell zu schließen. Exemplarisch sind die Resultate in Abb. 5.14 für die $x = 0; 0,26$ (SL3E) und $0,93$ Proben gezeigt (Die σ_1 Drude-Lorentz-Anpassungen aller Proben sind im Anhang in der Abb. A.2 aufgelistet). Für diejenigen mit stärkeren freien Ladungsträgeranregungen wurden zwei, für die mit schwächeren ein Drude-Term verwendet. Die genaue Einteilung wird später erklärt. Außerdem wurden im Messbereich für alle Komponenten sechs Lorentz-Oszillatoren eingebaut, die sich jedoch teilweise bezüglich ihrer Interpretation unterscheiden, was auch später genauer erläutert wird. Im Allgemeinen werden die gemessenen Daten durch die Drude-Lorentz-Anpassung ausreichend beschrieben. Im Fall der Reflexionsgrade gibt es einzig im Bereich der Plasmaminima Abweichungen, beispielsweise bei der $x = 0$ und der $x = 0,26$ Probe. Das ist wohl auch auf die Transmissionsanfälligkeit der Verbindungen in diesem Spektralbereich zurückzuführen, in welchem wohl keine bis wenige Anregungen stattfinden. Ein ähnliches Bild zeichnet sich bei der optischen Leitfähigkeit σ_1 in (d) ab. Die Darstellung ist derart gewählt, dass die Oszillatoren bei niedrigen Wellenzahlen besser erkennbar sind, wobei man einen stärkeren und einen schwächeren Drude-Term erkennen kann. Zwei Drude-Terme sind für eine vernünftige Anpassung der Messdaten erforderlich und können dadurch gerechtfertigt werden, dass das Fermi-Niveau E_F in der Bandstruktur aus Abb. 5.3 (a) zwei unterschiedliche Leitungsbänder schneidet. Zudem wurde im Bereich der Intradbandübergänge ein Lorentz-Oszillator mit der Bezeichnung L1 platziert, der bei der $x = 0,26$ Probe nicht benötigt wird und bei der $x = 0,93$ Probe durch den L1* Oszillator ersetzt wird. Der

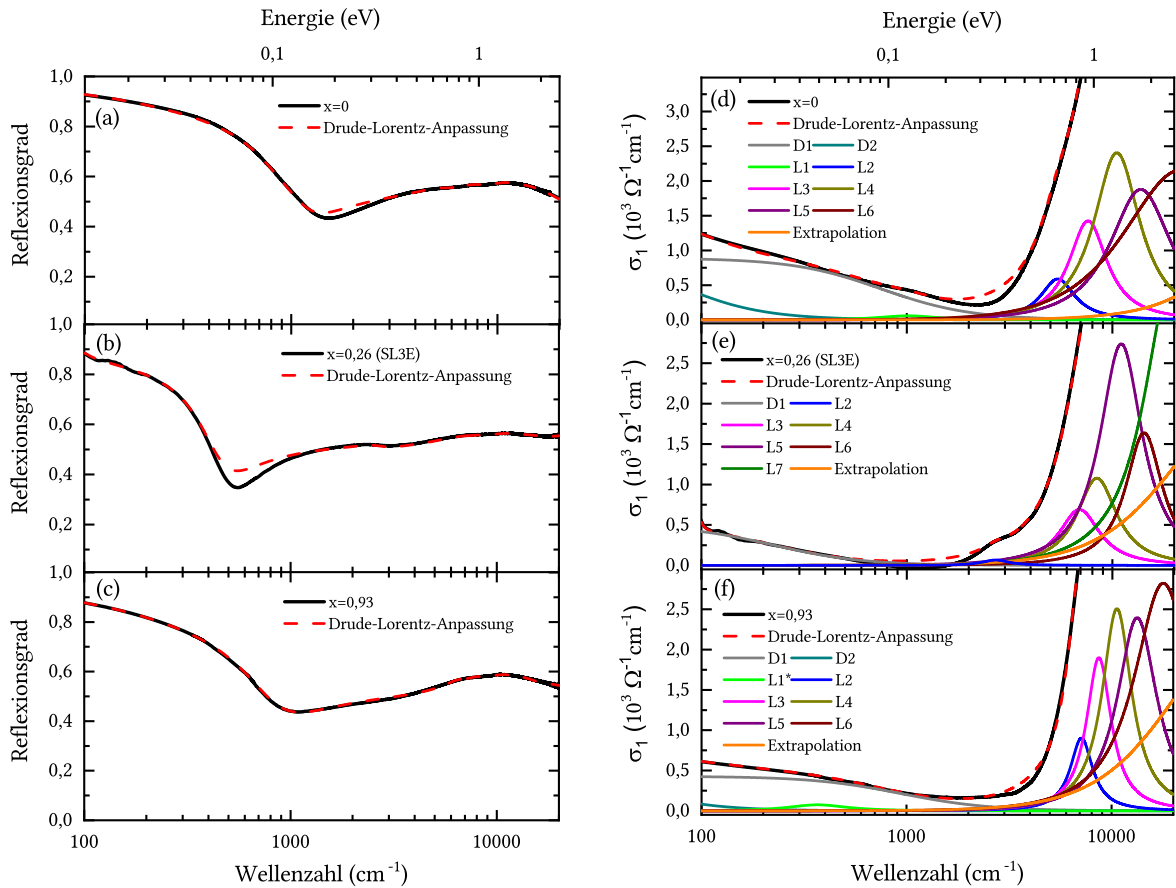


Abbildung 5.14: Drude-Lorentz-Anpassungen der Reflexionsgrade der (a) $x = 0$, (b) $x = 0,26$ (SL3E) und (c) $x = 0,93$ Proben. In (d), (e) und (f) sind die entsprechenden optischen Leitfähigkeiten zusammen mit den einzelnen Beiträgen aufgetragen. Der „Extrapolation“ Oszillator steht jeweils für die Summe aller Oszillatoren, die sich energetisch oberhalb des Messbereichs befinden (angelehnt an Ref. [128]).

L2 Term kennzeichnet den anfänglichen elektronischen Übergang des Interbandregimes. Die restlichen Oszillatoren werden für die Beschreibung des hochenergetischen Messbereichs genutzt, wobei die „Extrapolation“ jeweils die Summe aller Terme symbolisiert, die energetisch oberhalb des Messbereichs liegen.

Bezüglich der Anregungen bei niedrigen Wellenzahlen können die Illustrationen in Abb. 5.15 zu Hilfe genommen werden. In Anlehnung an die errechnete elektronische Bandstruktur von Chen *et al.* [142] und Abb. 5.5 können, ähnlich zu Abb. 5.3, die Bandstrukturen unserer untersuchten Verbindungen illustriert werden. Dabei sind zusätzlich elektronische Übergänge der L1, L1* und L2 Oszillatoren beigefügt, die Anregungen nahe der Energielücke beschreiben. L1 und L1* charakterisieren dabei Übergänge zwischen zwei Leitungsbändern, allerdings zwischen verschiedenen aufgrund des verschobenen Fermi-Niveaus, wobei die SL3E und SL6C Probe nach dieser Skizze keinen dieser beiden Übergänge vorweisen. L2 steht für den Eintritt der Interbandübergänge, folglich den Anregungen zwischen den Bändern, und ist gleichzusetzen mit der optischen Bandlücke. Die SL3B1 Probe wird aufgrund ihres spektralen Verlaufs, ihrer leichten p-Dotierung nach Tab. 5.1 und der Profilähnlichkeit zur

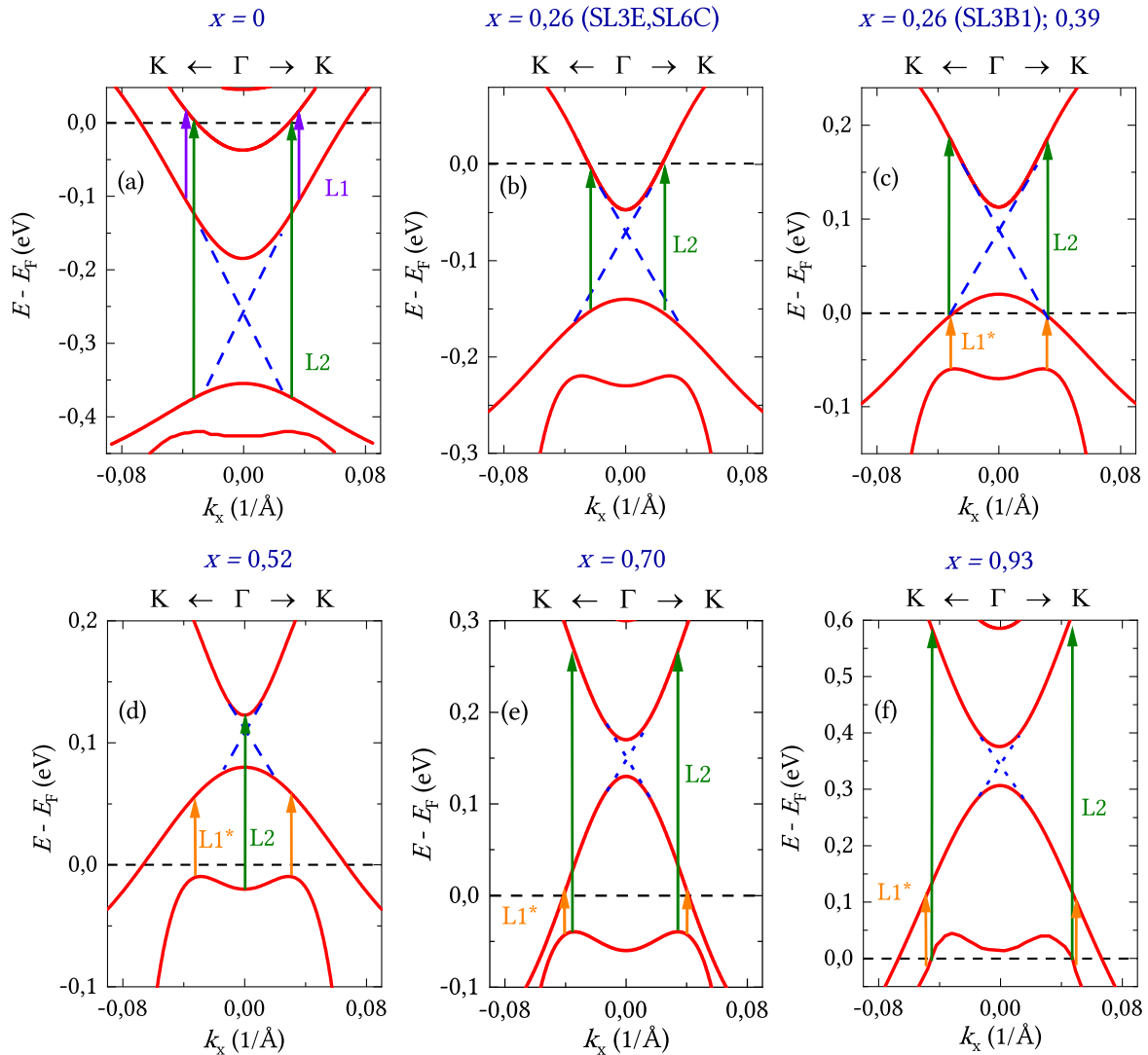


Abbildung 5.15: Elektronische Bandstrukturen nahe der Fermi-Energie E_F der Verbindungen (a) $x = 0$, (b) $x = 0,26$ (SL3E, SL6C), (c) $x = 0,26$ (SL3B1) und $x = 0,39$, (d) $x = 0,52$, (e) $x = 0,70$ und (f) $x = 0,93$. In den Bandstrukturen sind elektronische Übergänge mit violetten (L1), orangen (L1*) und grünen (L2) Pfeilen eingezeichnet (angelehnt an Ref. [17, 128, 142]).

$x = 0,39$ Probe von den anderen $x = 0,26$ Proben abgegrenzt. Die Länge aller Pfeile steht symbolisch für die Energie, welche für den jeweiligen elektronischen Übergang überwunden werden muss. Daraus kann erschlossen werden, dass für die beiden Übergänge, also L1 bzw. L1* sowie L2, die aufzuwendende Energie mit zunehmendem Sb-Anteil für $x < 0,26$ kleiner und für $x > 0,26$ größer wird.

Diese Tendenz soll im Folgenden mit den experimentellen Parametern verglichen werden, welche aus den Drude-Lorentz-Anpassungen gewonnen wurden.

In Abb. 5.16 (a) findet man die Plasmafrequenz der Drude-Terme, wobei im Fall von zwei verwendeten Drude-Beiträgen die Plasmafrequenz durch die Gleichung $\omega_{pl} = \sqrt{\omega_{pl,1}^2 + \omega_{pl,2}^2}$ ermittelt wurde. Darunter fallen die $x = 0; 0,52; 0,70$ und $0,93$ Proben, da sie zum einen

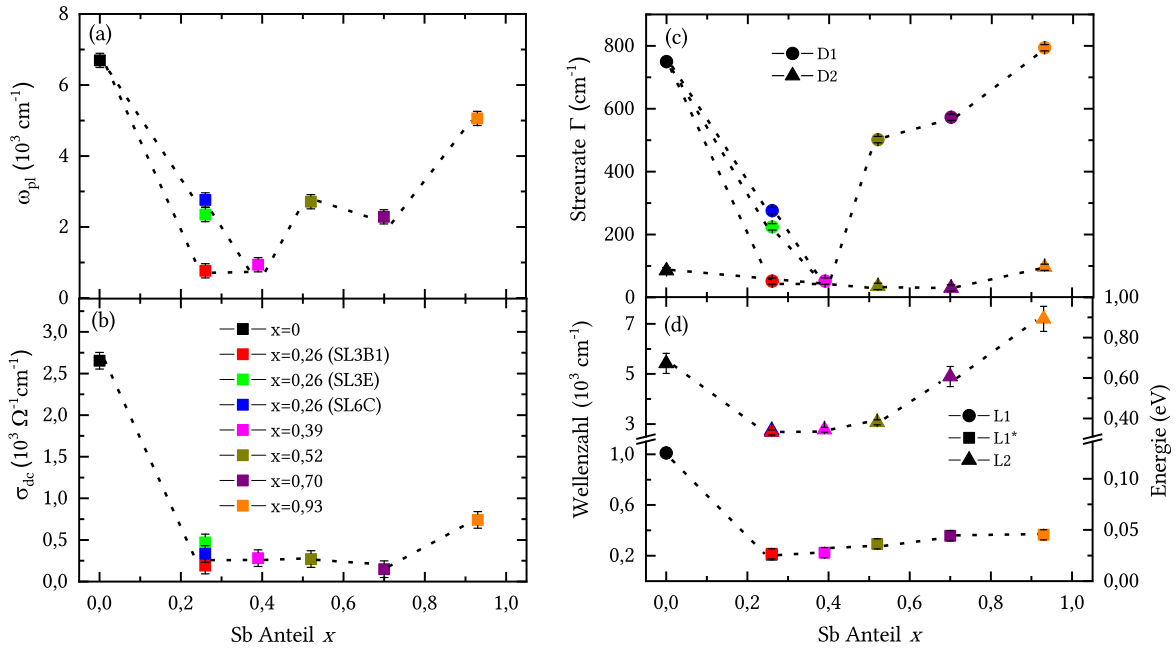


Abbildung 5.16: Optische Parameter aus den niederenergetischen Oszillatoren der Drude-Lorentz-Anpassungen, darunter (a) die summierte Plasmafrequenz der verwendeten Drude-Terme ω_{pl} , (b) die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} , (c) die Streuraten beider Drude-Terme sowie (d) die Oszillatorpositionen/-wellenzahlen für die verschiedenen Proben. Die Legende in (b) steht symbolisch für die Farbzuzuweisungen in allen Grafiken (angelehnt an Ref. [128]).

für eine akzeptable Qualität der Anpassung notwendig sind und da zum anderen jeweils zwei Leitungsbänder von der Fermi-Energie in deren Bandstrukturen durchkreuzt werden, wie in Abb. 5.7 illustriert wird. Daraus ergibt sich eine ähnliche Tendenz wie schon für die abgeschirmte Plasmafrequenz ω_{pl}^{scr} , wobei man einen maximalen Wert von knapp 7000 cm^{-1} erhält, der für die $x = 0,26$ Proben deutlich abfällt, sich jedoch zwischen diesen um 2000 cm^{-1} unterscheidet. Die SL3B1 und die $x = 0,39$ Proben weisen die kleinsten Werte auf, wonach eine Steigerung bis etwa 5000 cm^{-1} folgt. Anders als zu erwarten, ist der Wert für ω_{pl} für die $x = 0,70$ Probe kleiner als für die $x = 0,52$, was auch an der Qualität der Probenmессoberfläche liegen könnte. Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} , berechnet durch die Summe $\sigma_{dc} = \sigma_{dc,1} + \sigma_{dc,2}$, folgt einem ähnlichen Verlauf, wobei sich die reine und die höchst-substituierte Probe von den übrigen abheben, welche weitestgehend auf einem konstanten Niveau unterhalb von $500 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegen. In (c) wird die Streuraten der Drude-Beiträge dargestellt, wobei der zweite Drude-Term bei den betroffenen Verbindungen deutlich kleinere Werte als der D1 Term zeigt. Dennoch erkennt man wieder minimale Streuraten für die kritische Zusammensetzung um 26 % im Vergleich zu den anderen Komponenten.

Neben den Drude-Parametern sind die Positionen bzw. Wellenzahlen der niederenergetischen Lorentz-Oszillatoren in (d) aufgetragen. L1 und L1* symbolisieren bekanntermaßen unterschiedliche elektronische Übergänge aufgrund der Verschiebung des Fermi-Niveaus E_F . Dennoch werden sie in dieser Grafik als einheitliche Anregung behandelt. Dabei sei erwähnt, dass den Anpassungen der 26 % substituierten Proben SL3E und SL6C keine L1 bzw. L1* Oszillatoren beigefügt wurden, mangels eines möglichen Übergangs zwischen zwei

Leitungsbändern, wie in Abb. 5.7 (b) erklärt wird. Die Oszillatoren spiegeln die eingezeichneten Pfeile aus Abb. 5.7 wider, welche bereits angedeutet haben, dass die Energien der Übergänge bei 26 % Substitution geringer werden und zu höheren x hin wieder zunehmen. Genau diese Tendenz wird in den Parametern bestätigt. Durch die simultane Schließung und darauffolgende Öffnung der Energielücke und dem Verschieben von E_F wird diese Abhängigkeit vom Sb-Anteil generiert.

5.1.5 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden die optischen Eigenschaften von unterschiedlichen Proben der MBST-Reihe ausgewertet, wobei Komponenten mit den Sb-Anteilen $x = 0; 0,26; 0,39; 0,52; 0,70$ und $0,93$ untersucht wurden. Bei der Sb-Substitution von 26 % wird ein elektrisch isolierender Zustand prognostiziert und daher wurden drei verschiedene Kristalle mit dieser Zusammensetzung betrachtet. Unsere Ergebnisse spiegeln diesbezüglich die Erkenntnisse veröffentlichter Studien wider [17, 18, 159–163]. Die optischen Messungen belegen die Abschwächung des metallischen Charakters mit ansteigendem Sb-Anteil für $x < 0,26$ und eine Verstärkung für $x > 0,26$. Die Anregungen bei höheren Wellenzahlen bleiben dagegen weitgehend unbeeinflusst, was bestätigt, dass hauptsächlich die elektronischen Bänder nahe der Fermi-Energie E_F durch die Substitution beeinflusst werden. Tatsächlich zeigte keine Messung an den betrachteten Komponenten ein elektrisch isolierendes Spektrum, da stets zu einem gewissen Maß Anregungen freier Ladungsträger nachgewiesen wurden. Des Weiteren unterscheiden sich alle drei gemessenen $x = 0,26$ Proben in diesem Energiebereich bezüglich des Profils, was durch EDS-Messungen begründet werden konnte. Es ergab sich eine gewisse Abweichung der nominellen Zusammensetzungen dieser Kristalle, wodurch die SL6C und die SL3E als leicht n-dotiert und die SL3B1 Probe als leicht p-dotiert eingestuft werden konnten. Zusätzlich wurde eine starke Positionsabhängigkeit dieser Proben nachgewiesen, welche erhebliche Änderungen am spektralen Profil zur Folge hat, obwohl die nominelle Zusammensetzung innerhalb einer Probe jeweils verschwindend kleine Abweichungen zeigte. Durch die weitere Analyse mithilfe von Drude-Lorentz-Anpassungen der optischen Daten konnten einzelne Parameter der niederenergetischen Anregungen evaluiert werden. Die resultierenden Drude-Eigenschaften wie die Plasmafrequenz ω_{pl} , die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} sowie die Streuraten γ bestätigen die Entwicklung eines minimalen Beitrags der Anregungen freier Ladungsträger nahe einer Sb-Substitution von 26 %. Zusätzlich wurden die Positionen der niederfrequenten Lorentz-Oszillatoren L1, L1* und L2 miteinander verglichen und auch hier hat sich gezeigt, dass durch die Kombination aus der verschobenen Fermi-Energie E_F und der Reinvertierung der Energielücke eine übereinstimmende Abhängigkeit zwischen Lorentz- und Drude-Beiträgen vom Sb-Anteil vorliegt. Dabei nehmen auch diese Parameter minimale Werte nahe der kritischen Zusammensetzung an und somit ist eine ähnliche x -Abhängigkeit für die Lorentz-Positionen gegeben.

5.2 Einfluss der magnetischen Ordnung auf die optischen Eigenschaften von $Mn(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_4$

In diesem Abschnitt werden die optischen Messungen der 93 %-substituierten MBST-Probe bei tiefen Temperaturen vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf dem Temperaturbereich nahe der Néel-Temperatur T_N , um eine potenzielle Korrelation zwischen der einsetzenden magnetischen Ordnung und der elektronischen Struktur zu beobachten, welche im ersten Unterkapitel unter Bezugnahme der Tieftemperaturergebnisse der reinen Probe genauer erläutert wird. Die Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen dieser nicht-substituierten Probe wurden im Rahmen meiner vorangehenden Masterarbeit erzielt [85]. Die interessante Gegenüberstellung beider Verbindungen bietet sich aufgrund ihrer unterschiedlichen topologischen und elektronischen Eigenschaften an. Die vorgestellten Ergebnisse wurden jeweils für die reine $x = 0$ [129] als auch für die $x = 0,93$ Probe [130] im *Physical Review B* Journal veröffentlicht.

5.2.1 Änderung der elektronischen Bandstruktur von $MnBi_2Te_4$ am magnetischen Phasenübergang

Verschiedene Studien haben sich mit den Auswirkungen des magnetischen Phasenübergangs in MBST, und insbesondere in MBT, auf weitere Eigenschaften wie die elektronische Bandstruktur beschäftigt. Da im Allgemeinen die Anordnung magnetischer Momente durch FTIR-Spektroskopie nicht nachweisbar ist, können Änderungen am magnetischen Zustand nicht durch derartige Messungen beobachtet werden. Besonders der Bereich nahe der Fermi-Energie E_F sollte wohl unterhalb von T_N im Vergleich zu höheren Temperaturen nicht beeinflusst werden, da sich die elektronischen Bänder der zur Magnetisierung beitragenden Mn-Ionen weiter entfernt von E_F befinden, wie bereits in Kapitel 5.1.1 beschrieben wurde.

Tatsächlich wurde jedoch im Fall der reinen MBT-Verbindung eine Aufspaltung eines Leitungsbandes durch verschiedene Messungen und Berechnungen nachgewiesen, simultan zum Einsetzen der AFM-Ordnung [135, 142, 161]. In Abb. 5.17 wird dieser Prozess zusammengefasst. In (a) und (b) belegen Energieverteilungskurven aus ARPES-Messungen von Chen *et al.* [142], dass die Volumenkristall Bänder, im Gegensatz zu den Oberflächenzuständen, temperaturabhängig unterhalb von T_N sind. Denn ein Leitungsband (LB1) spaltet sich bei einer Bindungsenergie von etwa -200 meV näherungsweise bei dieser Temperatur in zwei Unterbänder (LB1_a und LB1_b) auf, wobei das eine zu höheren und das andere zu niedrigeren Energien schiebt. Dabei entsteht ein Energieunterschied von etwa 50 meV bei der niedrigsten Temperatur. Ma *et al.* [161] bestätigen die Aufspaltung, sowohl durch ARPES-Messungen als auch durch Bandstrukturkalkulationen, wie in (c) und (d) zu sehen ist. Hierbei ist zusätzlich von Aufspaltungen der Valenzbänder die Rede, was auch von Swatek *et al.* [135] bestätigt wird.

Als Ursache der Bandaufspaltungen wird eine Korrelation mit dem Einsetzen der magnetischen Ordnung aufgeführt. Hierbei werden die magnetischen Austauschwechselwirkungen genannt, wobei die FM-Wechselwirkungen innerhalb gegenüber den AFM zwischen den Schichten dominant sind, was das Erzeugen einer sogenannten magnetischen Lücke zur Folge hat [135, 152]. Chen *et al.* [142] ziehen einen Vergleich zum AFM $EuRh_2Si_2$ [172],

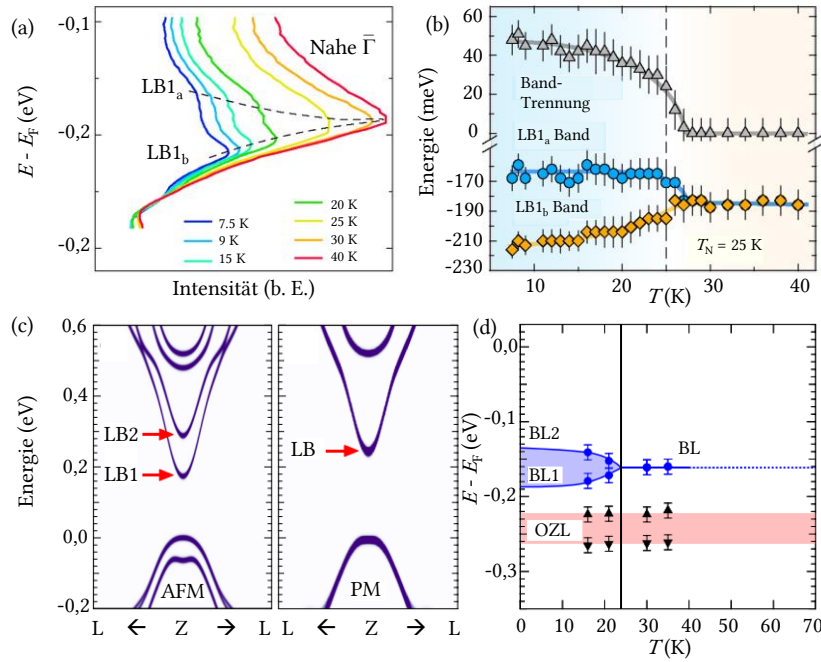


Abbildung 5.17: (a) Temperaturabhängigkeit der Energieverteilungskurven am Γ -Punkt der durch ARPES ermittelten Bandstrukturen und (b) die daraus resultierenden Energiepositionen der beiden Leitungsbändern $LB1_a$ und $LB1_b$ sowie deren Differenz (Messungen durchgeführt von Chen *et al.* [142]). (c) Berechnete elektronische Bandstrukturen für den AFM- und den PM-Zustand und (d) die gemessene Temperaturabhängigkeit der Volumenkristall (*Bulk*) Leitungsbänder BL, BL1 sowie BL2 als auch der Lücke des Oberflächenzustands (OZL) (Berechnungen und Messungen durchgeführt von Ma *et al.* [161]).

welcher sowohl eine magnetisch induzierte Lücke für die Oberflächenzustände als auch für die dreidimensionalen Bänder, in diesem Fall sogar oberhalb der Ordnungstemperatur T_N aufgrund magnetischer Fluktuationen in der PM-Phase, vorweist. Diesbezüglich werden auch die Symmetriebrechung der Zeitumkehr und eine Abschwächung der Translation als weitere Begründungen genannt, die im Allgemeinen während des Übergangs von der PM- zur AFM-Phase in drei Dimensionen stattfinden [161, 172].

Magnetisch induzierte Lücken an Dirac-Kegeln wurden mehrfach für die Oberflächenzustände nachgewiesen [152, 155, 160, 173]. Eine Hybridisierung der Mn d - und der Bi/Te p -Bänder gilt als möglicher Grund für die Entstehung der magnetischen Lücke, während der simultanen Erhaltung topologischer Eigenschaften der Verbindung [152, 155]. Jedoch gibt es bezüglich dieser Thematik Unstimmigkeiten, da auf der einen Seite von einem geöffneten Oberflächenzustand oberhalb von T_N berichtet wird [161] und auf der anderen Seite diese Lücke für bestimmte Konfigurationen nicht nachgewiesen werden kann [135, 151, 174].

Im Rahmen meiner Masterarbeit wurde eine MBT-Probe auf optische Eigenschaften und daher auch auf die beschriebene Bandaufspaltung während der einsetzenden magnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen untersucht [85]. Tatsächlich konnte die Leitungsbandaufspaltung in unseren Daten beobachtet werden, welche durch eine entstehende Anregung oberhalb und eine anschließende Abschwächung unterhalb von T_N lokalisiert wurde. Gleichzeitig findet eine Verschiebung von 20 meV statt, welche sich mit jener aus Abb. 5.17 (b)

deckt. In Abb. 5.18 wird ein zusammenfassender Überblick dieser Ergebnisse gezeigt, wobei in (a) und (b) die Bandstrukturen vor und nach Einsetzen der magnetischen Ordnung abgebildet sind und sowohl in (c) als auch (d) die Bandaufspaltung in der optischen Leitfähigkeit nachgewiesen wird. Für eine ausführliche Erläuterung sei an dieser Stelle an Ref. [129] verwiesen.

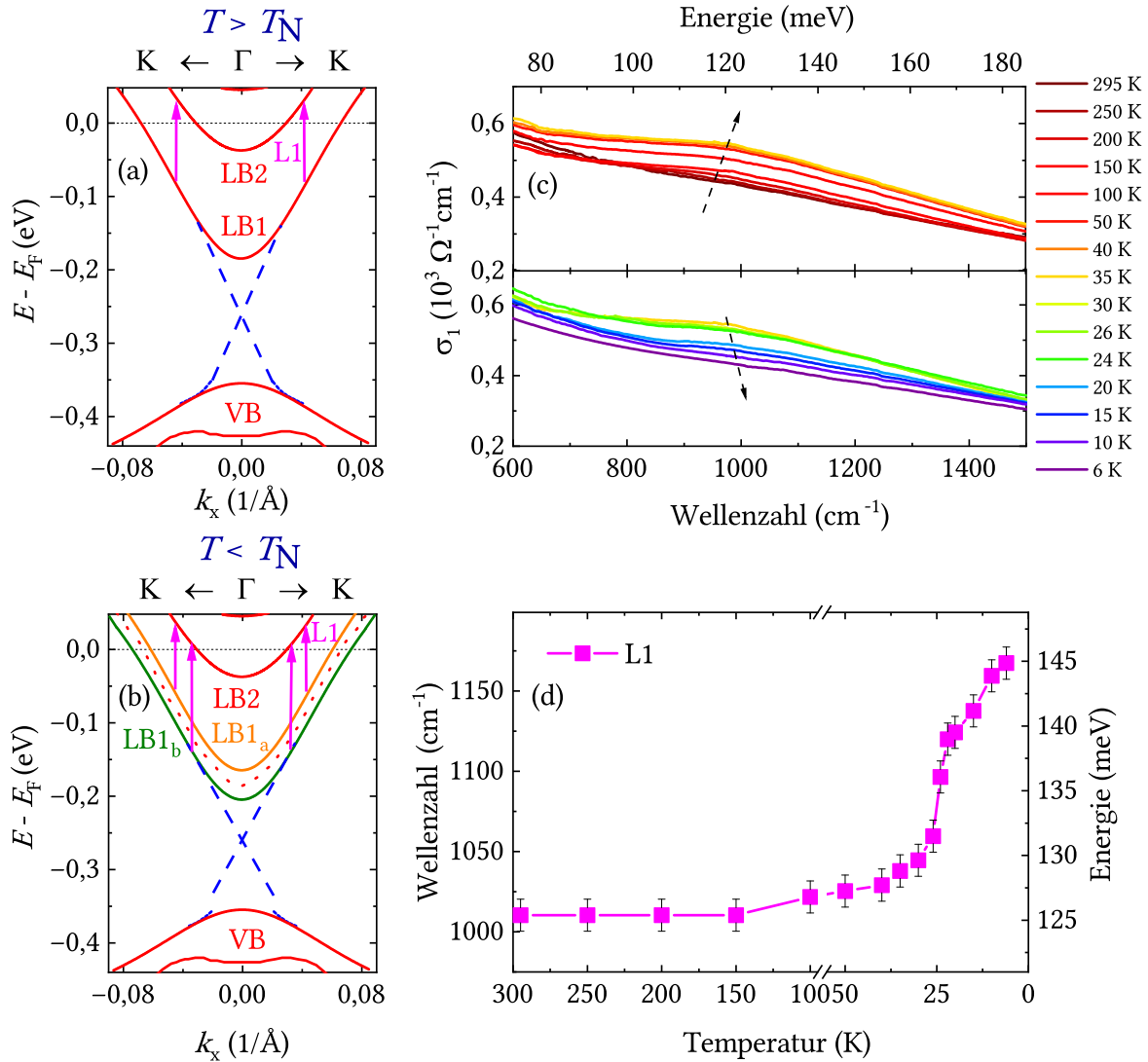


Abbildung 5.18: Elektronische Bandstrukturen von MBT für Temperaturen (a) oberhalb von T_N und (b) unterhalb von T_N . (c) Optische Leitfähigkeit von MBT bei tiefen Temperaturen zwischen 600 und 1500 cm^{-1} (75 und 185 meV) aufgeteilt in zwei Grafiken. (d) Verschiebung des L1 Oszillators bei tiefen Temperaturen, welcher die LB1 Bandaufspaltung interpretiert. Die Grafiken sind angelehnt an Ref. [85, 129].

Die Sb-substituierten Verbindungen MBST betreffend stellt sich heraus, dass die magnetische Lücke mit ansteigendem Sb-Anteil bestehen bleibt und im Falle von niedrigen Dotierungen $0 < x < 0,1$ sogar leicht zunimmt [160, 161]. Für Sb-reiche MBST-Verbindungen

sind die Erkenntnisse diesbezüglich aufgrund des potenziellen topologisch trivialen Zustands widersprüchlich [160, 165].

Im Fall von topologisch nicht-trivialen, hoch-substituierten MBST-Proben und besonders für die Verbindung MST wird die Induzierung einer magnetischen Lücke ebenfalls bestätigt [165, 175]. Auch bei einer FM-Anordnung, die unter gegebenen Umständen durch Mn/Sb-Stellenaustausch auftreten kann, wird eine magnetische Lücke bestätigt, welche bis zu einer Temperatur von $T_C = 50$ K erhalten bleibt [165, 168].

5.2.2 Optische Eigenschaften von $Mn(Bi_{0,07}Sb_{0,93})_2Te_4$ bei tiefen Temperaturen

Nachdem die Ergebnisse der reinen MBT-Probe eine gewisse Empfindlichkeit bezüglich der einsetzenden magnetischen Ordnung gezeigt haben, wurde in der folgenden Messreihe die höchst-substituierte $x = 0,93$ Probe bei tiefen Temperaturen untersucht. Da diese sich bezüglich der Topologie und der magnetischen Ordnung am stärksten von MBT unterscheiden sollte, stellt diese Messung eine interessante Gegenüberstellung dar, auch was den Einfluss des AFM-Zustands auf die elektronische Bandstruktur betrifft. Wie zuvor erwähnt, kann eine hoch-substituierte Version der MBST-Verbindung abweichende magnetische Ordnungen mit unterschiedlichen Übergangstemperaturen vorweisen [165, 167]. Daher wurde die $x = 0,93$ Probe vor den FTIR-Messungen diesbezüglich untersucht, indem die magnetische Suszeptibilität χ mithilfe von SQUID-Messungen bei tiefen Temperaturen betrachtet wurde. Die Ergebnisse werden in Abb. 5.19 präsentiert.

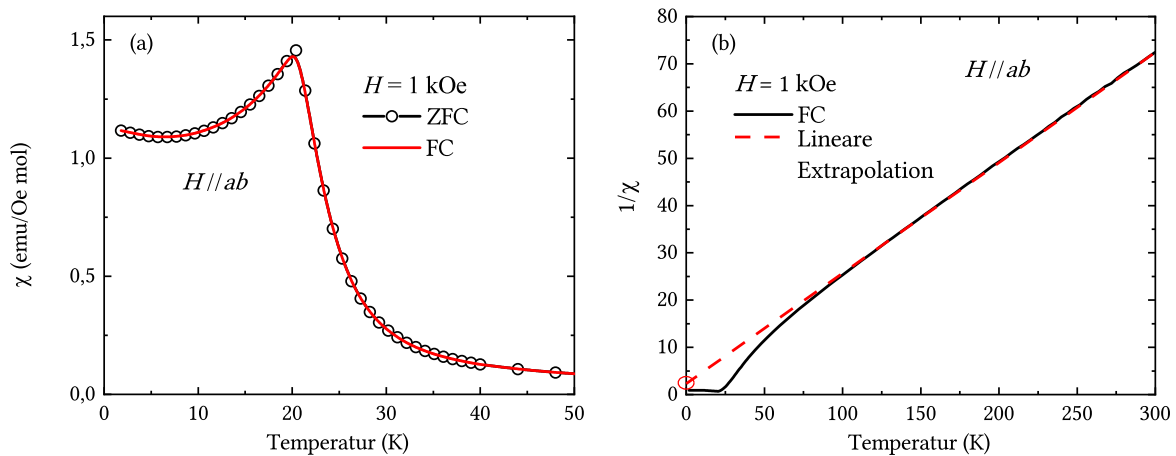


Abbildung 5.19: (a) Magnetische Suszeptibilität der $x = 0,93$ Probe, welche sowohl für ZFC (*zero field cooling*) und FC (*field cooling*) den magnetischen Phasenübergang bei $T_N \approx 20$ K bestätigt. (b) Die inverse Suszeptibilität, welche durch den positiven Schnittpunkt mit der y-Achse den AFM-Zustand belegt (angelehnt an Ref. [130]).

Es hat sich herausgestellt, dass im Fall unserer $x = 0,93$ Probe eine antiparallele Ausrichtung der Spins unterhalb von $T_N \approx 20$ K erfolgt, was mit den Ergebnissen anderer Studien übereinstimmt [159, 167, 175]. Das wird durch eine markante Anomalie in χ in Abb. 5.19 (a) deutlich, welche sowohl mit (FC) als auch ohne (ZFC) Magnetfeld, während des Kühlvorgangs bestätigt wird. Daher wird eine mögliche FM-Ordnung nahe $T_C = 50$ K durch Mn/Sb-Stellenaustausch widerlegt. Die Art der magnetischen Ordnung kann durch

das Inverse der Suszeptibilität in (b) ermittelt werden. Da die lineare Extrapolation von $1/\chi$ die y-Achse im Positiven, und daher die Temperaturachse im Negativen, schneidet, findet man eine negative Curie-Temperatur, was charakteristisch für einen AFM-Zustand ist [176, 177].

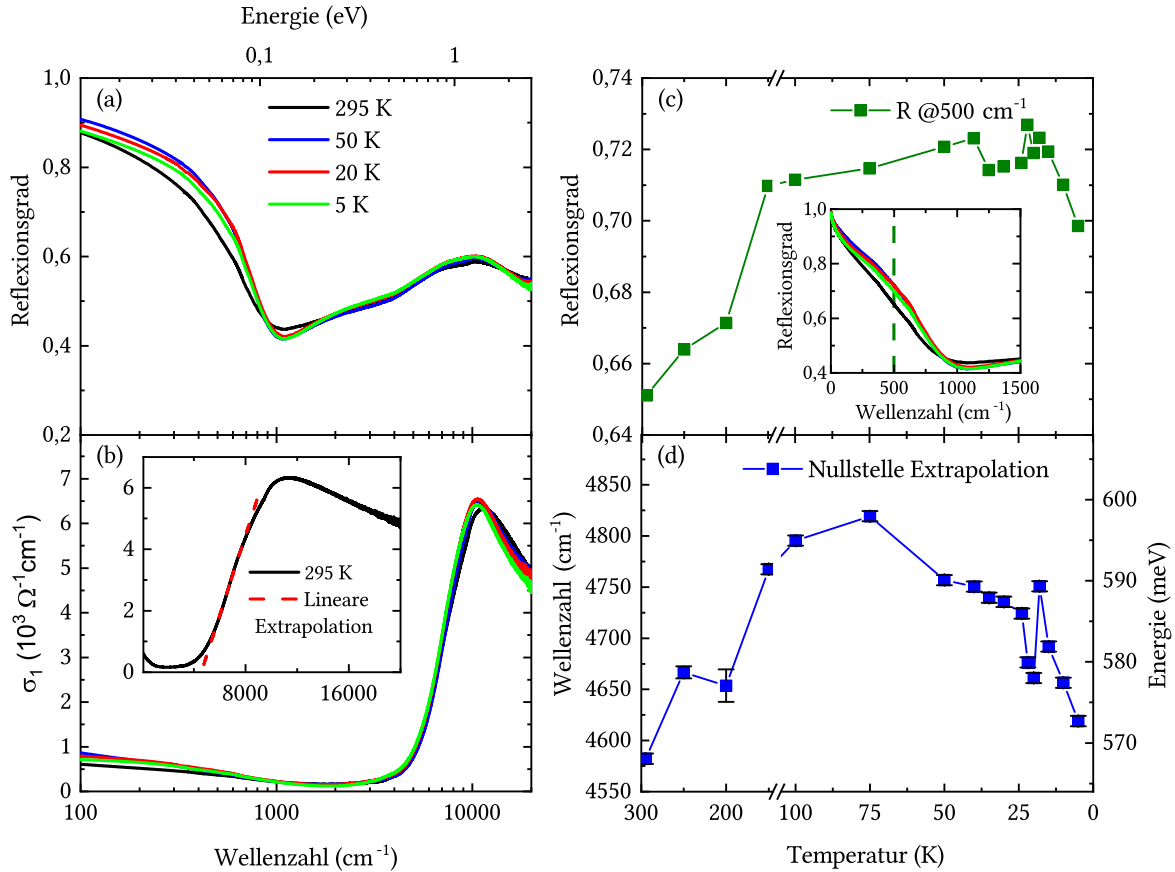


Abbildung 5.20: (a) Reflexionsgrad und (b) optische Leitfähigkeit σ_1 der $x = 0,93$ Probe bei ausgewählten Temperaturen. (c) Temperaturabhängige Reflexionsgrade für eine feste Wellenzahl von 500 cm^{-1} . (d) Nullstellen der linearen Extrapolationen der Interbandanstiege in den σ_1 Spektren, entsprechend dem Einsatzbild in (b) (angelehnt an Ref. [130]).

Daraufhin wurde diese Probe wiederum auf ihr Reflexionsvermögen bei tiefen Temperaturen gemessen, mit Fokus auf den Phasenübergang bei $T_N = 20 \text{ K}$, wozu die Temperaturschritte entsprechend angepasst wurden. Für die Durchführung der Reflexionsmessungen wurde, entsprechend zur reinen MBT-Probe [129], Silber als Referenzgröße für diesen Messzyklus ausgewählt. Die Ergebnisse der Reflexionsmessungen sind in Abb. 5.21 (a) aufgetragen. Hierbei wurde die Anzahl der gezeigten Kurven auf die vier Temperaturen 295, 50, 20 und 5 K für eine geeignetere Übersicht beschränkt, da die Reflexionsgrade eine global schwache Temperaturabhängigkeit zeigen (Die optischen Funktionen mit allen Tieftemperaturdaten sind im Anhang in der Abb. B.1 zu finden). Auffallend ist unter anderem das nahezu unveränderte Kurvenprofil ab Wellenzahlen von etwa 2000 cm^{-1} , was andeutet, dass die elektronische Bandstruktur weiter entfernt von E_F unbeeinflusst bleibt. Im niederenergetischen Bereich wird die Plasmakante steiler und das zugehörige Minimum dadurch tiefer. Der Reflexions-

grad entwickelt sich bei Wellenzahlen unterhalb 1000 cm^{-1} unstetig. Diese Tatsache wird durch (b) verdeutlicht, wo die Verschiebung des Reflexionsgrads bei einer festen Wellenzahl von 500 cm^{-1} gezeigt wird. Die Trendlinie zeigt einen Anstieg von 0,65 bei 295 K bis etwa 0,72 bei 50 K und nach einem unstetigen Verhalten bis 22 K findet ein fast monotoner Abfall bis unter 0,70 bei der niedrigsten Temperatur statt. Diese Grafik könnte ein erster optischer Nachweis der einsetzenden AFM-Ordnung sein.

Entsprechend den Reflexionskurven zeigen auch die σ_1 Spektren in (b) eine geringe Anfälligkeit gegenüber der sinkenden Temperatur. Das bekannte dominante Maximum bei etwa 12000 cm^{-1} scheint nur eine leichte Rotverschiebung vorzuweisen. Um aus diesen Spektren die Größe der optischen Lücke abzuschätzen, wurde an das quasi-lineare Profil des Interbandanstiegs eine lineare Extrapolation (in linearer Darstellung der Spektren) angelegt. Dabei wurden die Nullstellen dieser Extrapolationen als Wert der optischen Lücke definiert. Die entsprechende Größe schiebt, wie in (d) gezeigt wird, von 4580 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen und nimmt einen maximalen Wert von 4820 cm^{-1} bei 75 K an. Anschließend fällt die Trendlinie bis zu einem lokalen Minimum bei 22 K wieder ab, gefolgt von einem abrupten Anstieg zu 4750 cm^{-1} bei der Übergangstemperatur von 20 K. Anschließend verschiebt die Linie wieder stetig zu niedrigeren Wellenzahlen.

Für die Drude-Lorentz-Anpassung, exemplarisch für die Messung bei 10 K in Abb. 5.21 (a) (im Anhang Abb. B.2 sind die Anpassungen für alle anderen Temperaturen gezeigt), wurde ein ähnliches Modell gewählt wie für die Messungen bei Umgebungsbedingungen. Da für eine angemessene Beschreibung dieser optischen Daten kein Oszillator energetisch unterhalb des Plasmaminimums notwendig war, welcher ursprünglich als L1* betitelt wurde, wird in diesem Modell auf diesen verzichtet. Somit wurde der erste Lorentz-Oszillator am Eingang der Interbandanregungen platziert. Dieser zeigt einen ähnlichen Temperaturverlauf in (b) wie die Linie aus Abb. 5.20 (d), da beide Methoden einen anfänglichen Anstieg und einen anschließenden Abfall in einer Spannweite zwischen 200 und 300 cm^{-1} demonstrieren, was beide wiederum für die Beschreibung der optischen Lücke qualifiziert. Wie bereits bei der reinen MBT-Probe unterscheiden sich jedoch beide Linien wieder bezüglich des Wellenzahlbereichs. Bezüglich der Drude-Parameter wurde ein dominanter und ein schwacher Term für eine angemessene Beschreibung eingesetzt, wobei, entgegen der $x = 0$ Probe, der dominante Term vermutlich positive Ladungsträger charakterisiert [142, 159, 162]. Der schwache D2 Term hat eine weitgehend konstante Plasmafrequenz ω_{pl} bis unterhalb von 25 K und sie nimmt danach leicht ab. Der D1 Term, sowie konsequenterweise die gesamte ω_{pl} , steigt, bis auf eine Abweichung bei 200 K, stetig bis 30 K an. Von dort findet man eine größere Steigung bis zu einem Maximum bei 20 K und schließlich erfolgt ein Rückgang bis zur niedrigsten Messtemperatur. Dieser Verlauf gleicht ein wenig jenem der Reflexionsgrade aus Abb. 5.20 (c), welcher den leichten Rückgang der Intra-Interbandanregungen bei sehr tiefen Temperaturen beschreibt. Die Streuraten γ in (d) nehmen mit sinkender Temperatur ebenfalls erwartungsgemäß, besonders zwischen Raumtemperatur und 100 K, ab und in beiden sind nur kleine Anomalien beim magnetischen Phasenübergang erkennbar.

Die Temperaturabhängigkeit der abgeschirmten Plasmafrequenz ω_{pl}^{scr} , thematisiert in Abb. 5.22, zeigt für beide Arten der Ermittlung ein übereinstimmendes Verhalten, obgleich sie sich in ihrer absoluten Größe unterscheidet. Diese Abweichung wird durch hochenergetische Anregungen begründet, welche in unterschiedlichen Ausmaßen auf das niederenergetische

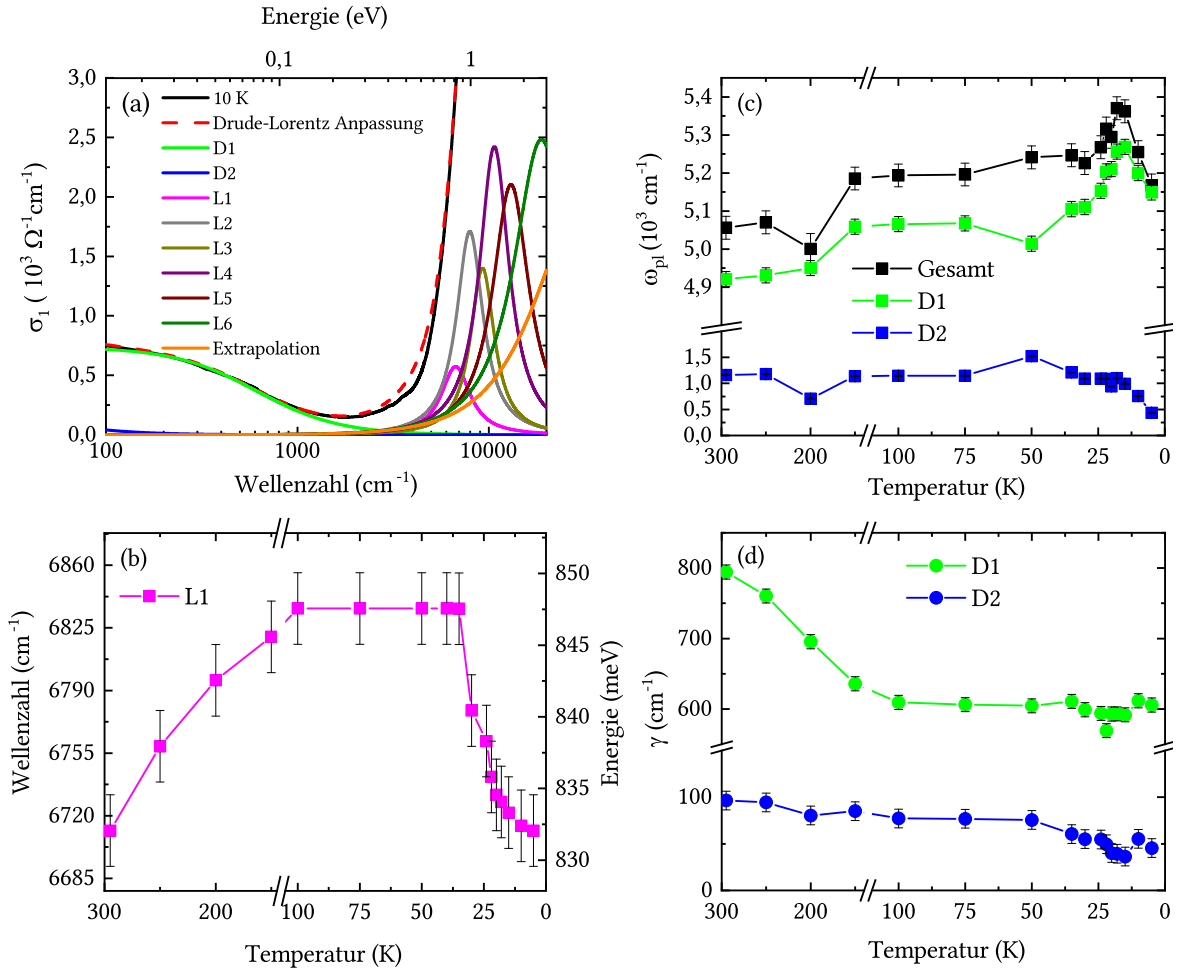


Abbildung 5.21: (a) Exemplarische Drude-Lorentz-Anpassung des σ_1 Spektrums bei 10 K samt einzelnen Beiträgen. Temperaturabhängigkeit (b) der L1 Position, (c) der summierten Plasmafrequenz ω_{pl} und (d) der Streuraten γ beider Drude-Terme (angelehnt an Ref. [130]).

Profil von ϵ_1 und der Verlustfunktion, welche wiederum von ϵ_1 und ϵ_2 abhängt, einwirken [81]. Sowohl im Fall des ϵ_1 Nulldurchgangs als auch der Plasmonposition in der Verlustfunktion findet eine Verschiebung zu höheren Werten statt. Während in (c) der Maximalwert bei 50 K eingenommen wird und sich somit eine Gesamtverschiebung um 220cm^{-1} ereignet, wird die Plasmonposition bei 15 K maximal, wobei bei dieser Verschiebung ein kleinerer Bereich von etwa 80cm^{-1} abgedeckt wird. Während die T_N Anomalie in (d) bei dieser Temperatur vorgefunden wird, schiebt $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$ im Fall von ϵ_1 ab 18 K zu kleineren Werten. Des Weiteren zeigt der Vergleich mit der nicht-abgeschirmten Plasmafrequenz aus Abb. 5.21 (c) eine vernünftige Divergenz, wobei man mit Raumtemperaturwerten von $\omega_{\text{pl}} = 5050 \text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{\text{core}} = 42$ (Maximalwert von ϵ_1) einen Wert von $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}} = 780 \text{cm}^{-1}$ erhält, welcher wiederum sehr gut mit jenen der Verlustfunktion übereinstimmt. Letztendlich zeigt sich der magnetische Phasenübergang auch in beiden Funktionen, jedoch konform ein wenig verspätet, was allerdings jeweils im Rahmen des Fehlerbereichs noch als akzeptabel angesehen werden kann.

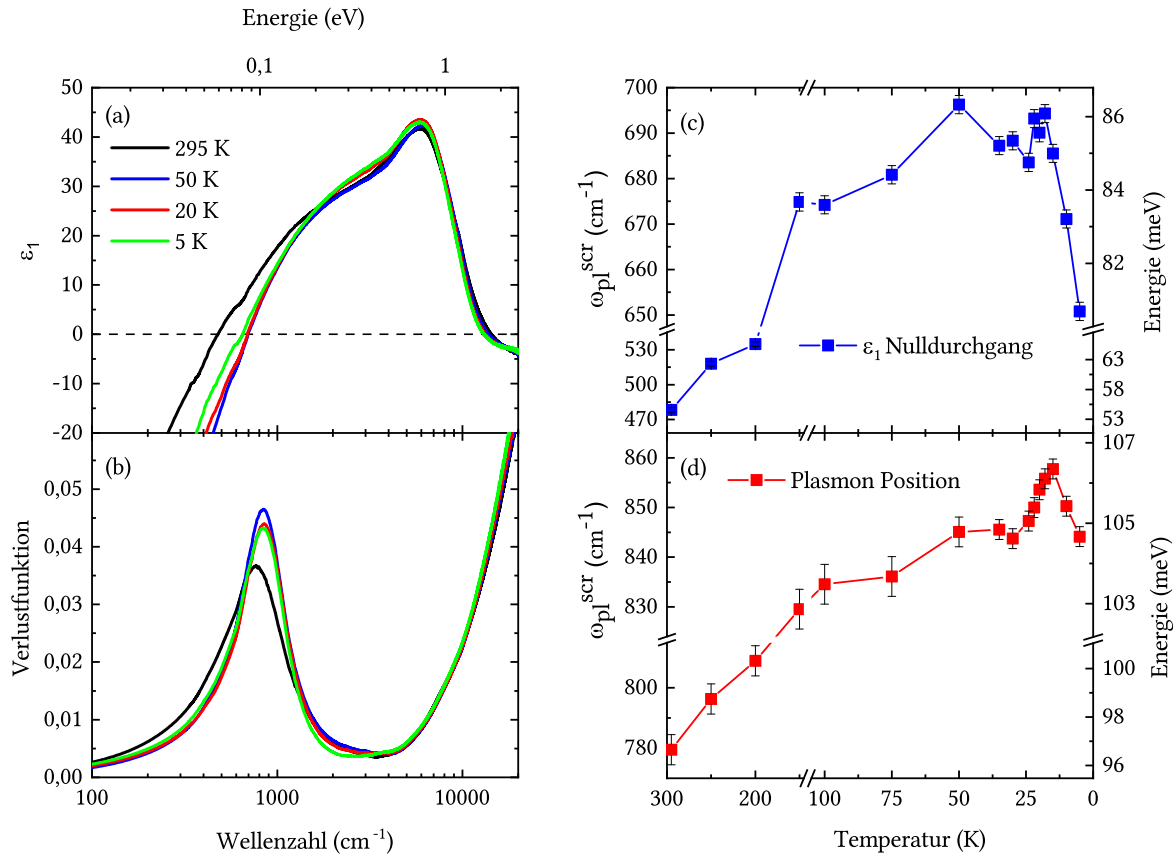


Abbildung 5.22: (a) ϵ_1 und (b) Verlustfunktion der $x = 0,93$ Probe bei ausgewählten Temperaturen. In (c) und (d) sind die daraus ermittelten Werte von ω_{pl}^{scr} gezeigt (angelehnt an Ref. [130]).

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Diese Messergebnisse der $x = 0,93$ Probe bei tiefen Temperaturen deuten darauf hin, dass es sich bei dieser Verbindung um einen topologisch nicht-trivialen Körper mit topologischen Oberflächenzuständen handelt. Sobald sich die magnetischen Momente geordnet ausrichten, in unserem Fall parallel in der ab-Ebene und antiparallel in c-Richtung, besteht die Möglichkeit, dass die Mn d -Bänder mit den topologischen Bi/Te p -Bändern hybridisieren. Dadurch wird eine magnetische Lücke in den Oberflächenzuständen generiert, welcher das Brechen der Zeitumkehrsymmetrie zu Grunde liegt [152, 155]. Diese magnetische Lücke ist für hochsubstituierte Verbindungen der MBST-Familie bereits erwiesen [160, 165, 175]. Allerdings gilt die FTIR-Methode nicht als oberflächenempfindliche Messtechnik, was den Nachweis dieser Lückenöffnung theoretisch erschwert. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass das Einsetzen einer AFM-Ordnung Auswirkungen auf die elektronische Bandstruktur des Volumenkristalls nahe der Fermi-Energie E_F haben kann, unter anderem für den ebenfalls topologischen Isolator $EuIn_2As_2$ [178] und die verwandte Verbindung $MnTe$ [179], ein AFM-Halbleiter. In diesen Studien wurde ein magnetischer Phasenübergang durch optische Messungen bestätigt, welcher sich durch Anomalien in den temperaturabhängigen, niederenergetischen Parametern zu erkennen gibt. Diese können durch verstärkte Wechselwirkungen der freien

Ladungsträger mit magnetischen Fluktuationen der Mn-Momente nahe T_N hervorgerufen werden. Auch ein kleiner Beitrag der Oberflächenzustände zu Größen wie der gesamten Plasmafrequenz ω_{pl} kann nicht ausgeschlossen werden, welcher erwiesenermaßen stark temperaturabhängig und anfällig für magnetische Phasenübergänge sein kann [178, 180].

5.3 Verhalten der optischen Anregungen unter externem Druck

Im letzten Abschnitt der Messergebnisse dieser Arbeit werden sowohl die optischen Messungen von MBT als auch der 26 % substituierten MBST-Variante unter externem Druck vorgestellt. Außerdem werden vorab die druckabhängigen Entwicklungen der elektronischen Bandstruktur und der Transporteigenschaften diskutiert, welche Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften haben können. Unsere Ergebnisse werden anschließend mithilfe von geeigneten Studien interpretiert.

Optische Druckmessungen wurden mithilfe einer 900 (MBT) und einer 800 ($x = 0,26$) DAC durchgeführt, wodurch für beide Messreihen ein unterschiedlicher Druckbereich abgedeckt wurde. Die Ergebnisse beider Druckzyklen sind im Journal *Physical Review B* veröffentlicht [131].

5.3.1 Entwicklung der strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften von MnBi_2Te_4 mit ansteigendem Druck

Wird MBT unter hydrostatischen Druck gesetzt, werden strukturelle Größen wie die Zellparameter erwartungsgemäß verringert, was unterschiedliche experimentelle [157] und theoretische Studien [181] zeigen. Exemplarisch sind für Letztere die Entwicklungen der Zellparameter a und c sowie des Volumens V in Abb. 5.23 (a) aufgetragen. Während die Kompression der a -Achse nahezu linear verläuft, ist in c -Richtung ein stärkerer Rückgang bei Drücken unterhalb von etwa 5 GPa erkennbar, was sich konsequenterweise auf das Volumen auswirkt. Diese Gegenüberstellung wird im Detail mit der Grafik in (b) behandelt, wobei das druckabhängige c/a -Verhältnis von eben diesen theoretischen als auch von weiteren experimentellen Daten [182] gezeigt wird.

Beide Kurven bestätigen einen anfänglichen Abfall der Kurve, wobei ein Minimum bei etwa 3 [182] bzw. 4,5 GPa [181] lokalisiert werden kann, gefolgt von einem Anstieg. Das bedeutet, dass die c -Achse bei niedrigen Drücken sensibler ist als die monoton abnehmenden Abstände innerhalb der Schichten, was sich ab den soeben genannten Drücken jedoch ändert. Als Begründung werden strukturelle Ursachen genannt. Die BiTe_6 Oktaeder zeigen eine stärkere Deformation unterhalb ca. 3 GPa, welche die Spannungen in c -Richtung verringert und wonach die Wechselwirkungen zwischen den Schichten bei höheren Drücken wieder zunehmen. Somit bauen sich teilweise Bindungen zwischen Te-Atomen benachbarter Schichten auf [182]. In derselben Studie ist zudem eine Anomalie bei den Raman Intensitätsverhältnissen der beobachteten Vibrationsmoden bei diesem kritischen Druck nachgewiesen worden [182].

Experimentelle Daten von Chen *et al.* [157] wiederum deuten auf eine niedrigere Kompressibilität in c -Richtung unterhalb von 2 GPa hin, welche sich oberhalb dieses Drucks plötzlich erhöht. Diese Gitteraufweichung wird in diesem Fall durch einen möglichen elektronischen

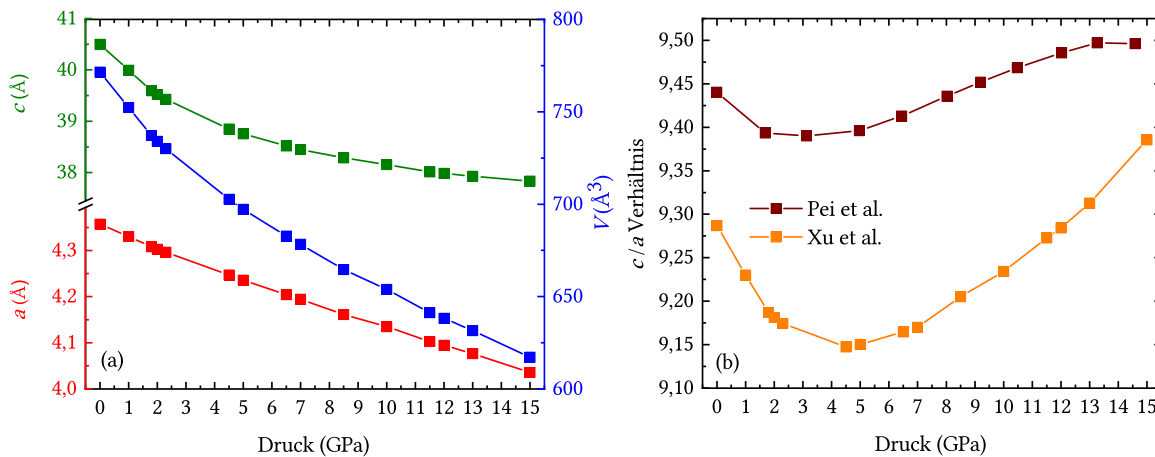


Abbildung 5.23: (a) Druckabhängigkeit der Zellparameter a und c sowie des Volumens der reinen MBT-Verbindung (berechnet von Xu *et al.* [181]). (b) Entwicklung des c/a -Verhältnisses bei ansteigendem externem Druck, experimentell von Pei *et al.* [182] und theoretisch von Xu *et al.* [181] ermittelt.

Übergang zwischen lokalisierten und wandernden Ladungsträgern gerechtfertigt [157]. Letztendlich zeigen alle Studien eine nicht-monotone Zellparameterentwicklung, vor allem in c -Richtung, welche möglicherweise auf strukturellen oder elektronischen Übergängen beruht [157, 181, 182].

Betrachtet man die Transporteigenschaften von MBT unter hydrostatischem Druck, so kann auch hier ein unstetiges Verhalten im niedrigen GPa-Bereich festgestellt werden. In Abb. 5.24 (c) ist der temperaturabhängige Verlauf des spezifischen Widerstands von MBT zwischen 0,4 und 10,3 GPa aufgetragen [182]. Hierbei zeigt sich, dass der Widerstand bei Raumtemperatur zunächst bis zu einem Druck von etwa 1,5 bis 2 GPa abfällt und anschließend monoton ansteigt. Dieser anfängliche Rückgang wird der Konkurrenz von Oberflächen- und Volumenkristall Elektronen zugeschrieben, wobei Erstere zunächst bis zu einem Druck von etwa 3 GPa metallisches Verhalten zeigen und anschließend sukzessive lokalisieren und an metallischer Stärke verlieren [182]. Im Allgemeinen neigen Materialien wie Halbleiter und Metalle dazu an elektrischer Leitfähigkeit zu gewinnen, wenn der externe Druck erhöht wird und Bindungen komprimiert werden [183]. Das gilt unter anderem auch für die verwandten Verbindungen Bi_2Te_3 [184] und MST [185]. Werden noch höhere Drücke berücksichtigt, findet eine weitere unübliche Entwicklung in den Transporteigenschaften statt. In (b) ist ein Phasendiagramm von MBT dargestellt, welches das Verhalten des spezifischen Widerstands bei hohen Drücken als auch niedrigen Temperaturen widerspiegelt [182]. Der Verlauf bei einer Temperatur von 1,8 K zeigt, dass eine abrupte Gradientänderung ab etwa 13 GPa stattfindet, ab welcher der spezifische Widerstand plötzlich abnimmt und MBT von einem halbleitenden zu einem deutlich leitfähigeren metallischen Zustand ab etwa 17 GPa übergeht. Oberhalb dieses Drucks wird eine amorphe Phase prognostiziert [182].

Des Weiteren wird beobachtet, dass die einsetzende magnetische Ordnung zu niedrigeren Néel-Temperaturen T_N schiebt und allmählich nahe 9 GPa verschwindet. Dieser Effekt wird durch die Konkurrenz der FM- und AFM-Wechselwirkungen, aufgrund der geringe-

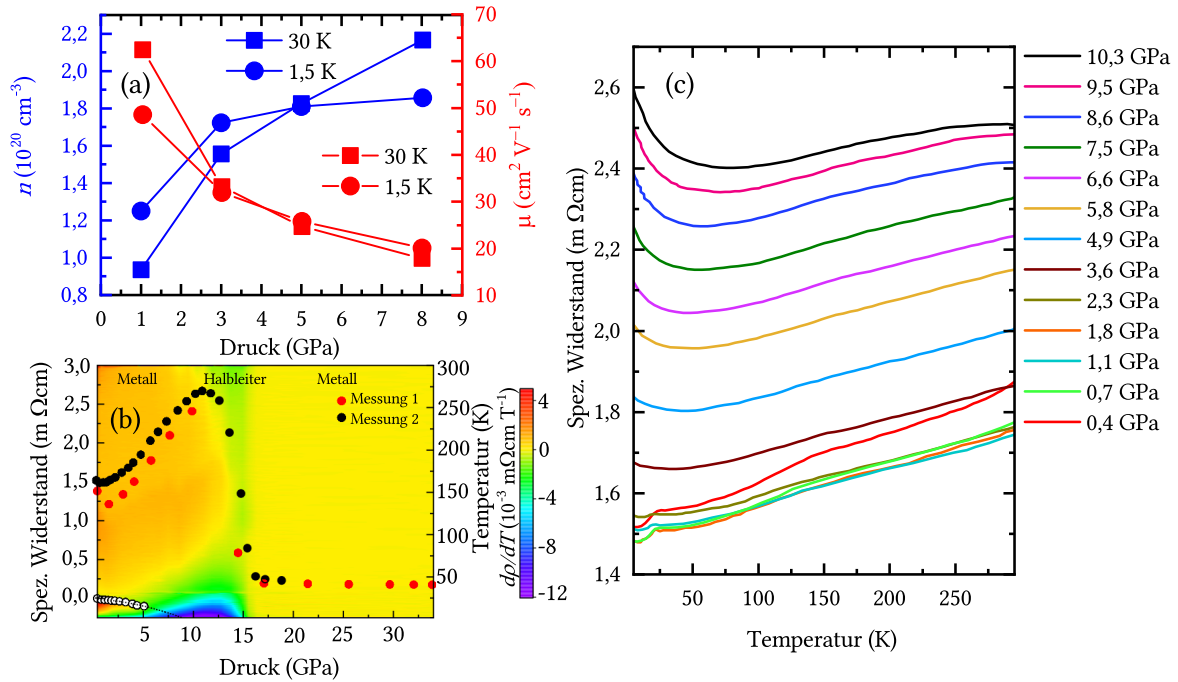


Abbildung 5.24: (a) Gemessene druckabhängige freie Ladungsträgerdichte n und elektrische Beweglichkeit μ für jeweils 30 und 1,5 K (entnommen von Ref. [157]). (b) Elektronisches Phasendiagramm, aufgenommen bei 1,8 K, von MBT (angelehnt an Ref. [182]) und (c) temperaturabhängiger spezifischer Widerstand bei verschiedenen Drücken (entnommen von Ref. [182]).

ren Schichtabstände, und die fortschreitende Delokalisierung von Mn $3d$ -Ionen begründet [157, 182]. Chen *et al.* [157] können diese Erkenntnisse bestätigen und sie definieren einen Zusammenhang zwischen der verschwindenden AFM-Ordnung und dem Anstieg des spezifischen Widerstands im niedrigen Druckbereich. Wider Erwarten haben Hall-Widerstandsmessungen gezeigt, dass die freie Ladungsträgerdichte mit erhöhtem Druck zunimmt, was durch Abb. 5.24 (a) belegt wird. Das hätte eine größere elektrische Leitfähigkeit zur Folge. Jedoch belegen dieselben Messungen, dass die Beweglichkeit dieser freien Ladungsträger schwächer wird, was eine Begründung für den ansteigenden Widerstand sein könnte. Eine mögliche Erklärung greift die unterdrückte AFM-Ordnung auf, welche verstärkte magnetische Fluktuationen zur Folge hätte und somit eine ansteigende Elektronen-Streureate, was wiederum eine erhöhte Mobilität begünstigt. Andererseits wird die bereits erwähnte partielle Mn- $3d$ Delokalisierung unter Druck aufgeführt, welche eine anschließende Hybridisierung mit leitenden Bi- $6p$ und Te- $5p$ Elektronen zur Folge hätte [157, 182]. Das würde die Induktion einer Hybridisierungslücke in der elektronischen Bandstruktur begünstigen, wie sie beispielsweise im AFM-Halbleiter CaMn_2Bi_2 nachgewiesen wurde [186–188]. Bei diesem Material wird bei erhöhtem hydrostatischem Druck ebenfalls ein ansteigender spezifischer Widerstand sowie eine erhöhte Aktivierungslücke beobachtet, welche durch die Delokalisierung der magnetischen Mn- $3d$ Ionen verursacht werden. Zudem ähneln sich die Energielücken von CaMn_2Bi_2 und MBT bezüglich ihrer Größe [186, 188].

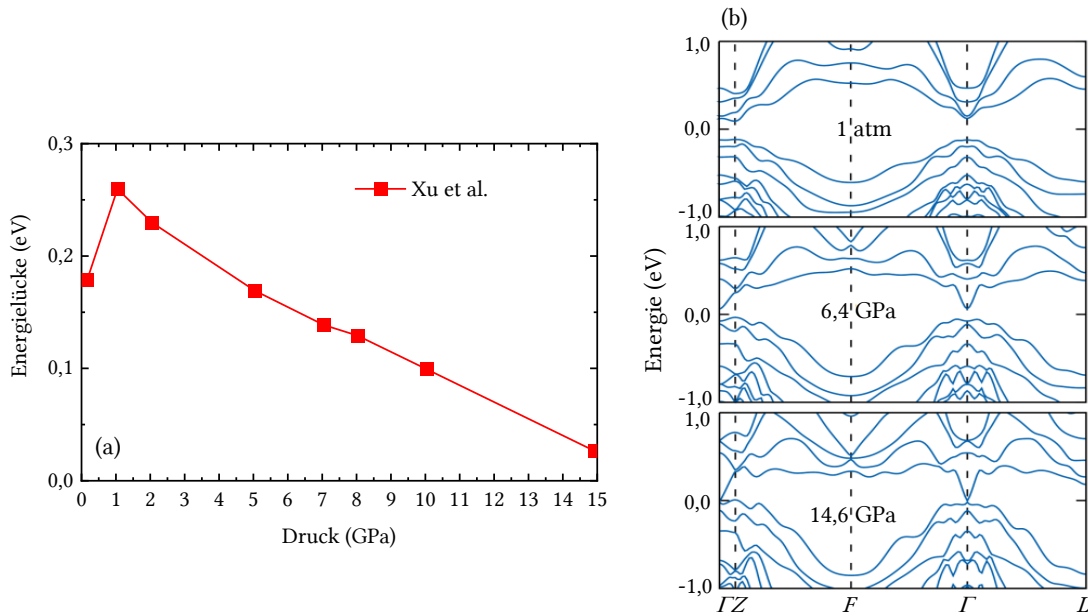


Abbildung 5.25: (a) Berechnetes druckabhängiges Verhalten der Energielücke von MBT am Γ -Punkt (entnommen von Ref. [181]). (b) Elektronische Bandstrukturen von MBT für die drei exemplarischen Drücke 1 atm; 6,4 und 14,6 GPa (angelehnt an Ref. [182]).

Ein weiterer essenzieller Effekt des externen Druckaufbaus auf MBT ist die Verkleinerung der Energielücke am Γ -Punkt. Pei [182], Xu [181] und Guo *et al.* [189] haben mithilfe von DFT-Rechnungen bestätigt, dass die Energielücke durch zunehmende Bandweiten der Leitungs- und Valenzbänder verringert wird, sich jedoch nicht komplett schließt. So wird für einen Druck von 14,6 GPa, wie in Abb. 5.25 (b) verbildlicht, eine Größe von 16 meV ermittelt [182]. Jedoch findet bei niedrigen Drücken unterhalb von etwa 2 GPa zunächst angeblich eine Vergrößerung der Energielücke statt, wie sie in unterschiedlichen Berechnungen nachgewiesen wurde [181, 189]. In (a) ist diese Entwicklung zusammengefasst. Begründet wird diese initiale Erhöhung durch eine Invertierung von bindenden und antibindenden Bi/Te p -Orbitalen, welche sich bei Druckausübung unterschiedlich verschieben [181]. Die topologischen Eigenschaften betreffend, kann die Chern-Quantisierung durch hydrostatischen Druck verstärkt und die Realisierung quantenmechanischer Zustände begünstigt werden [190]. Mit erhöhtem Druck überlagern die topologischen mit den dreidimensionalen Bändern ab etwa 10,5 GPa, nachdem sich der Oberflächenzustand nach und nach geöffnet hat [182]. Dieser Prozess kann auch mit der beschriebenen Entwicklung des spezifischen Widerstands verglichen werden, welcher ab dem niedrigen zweistelligen GPa-Bereich ausschließlich von Beiträgen aus dem Volumen gesteuert wird.

5.3.2 Optische Eigenschaften von $MnBi_2Te_4$ unter externem Druck

Bei der ersten Messreihe unter externem Druck wurde eine kleine MBT-Probe in eine 900 μm DAC gefüllt, welche Drücke bis knapp 10 GPa ermöglicht. Um die elektronischen Entwicklungen, welche im vorherigen Kapitel beschrieben sind, verfolgen zu können, wurden kleine

Druckschritte für die optischen Messungen unternommen. Der Druckbereich reichte hierbei von 1,1 GPa bis 8,0 GPa. Die Ergebnisse der Reflexionsmessungen sind in Abb. 5.26 (a) dargestellt.

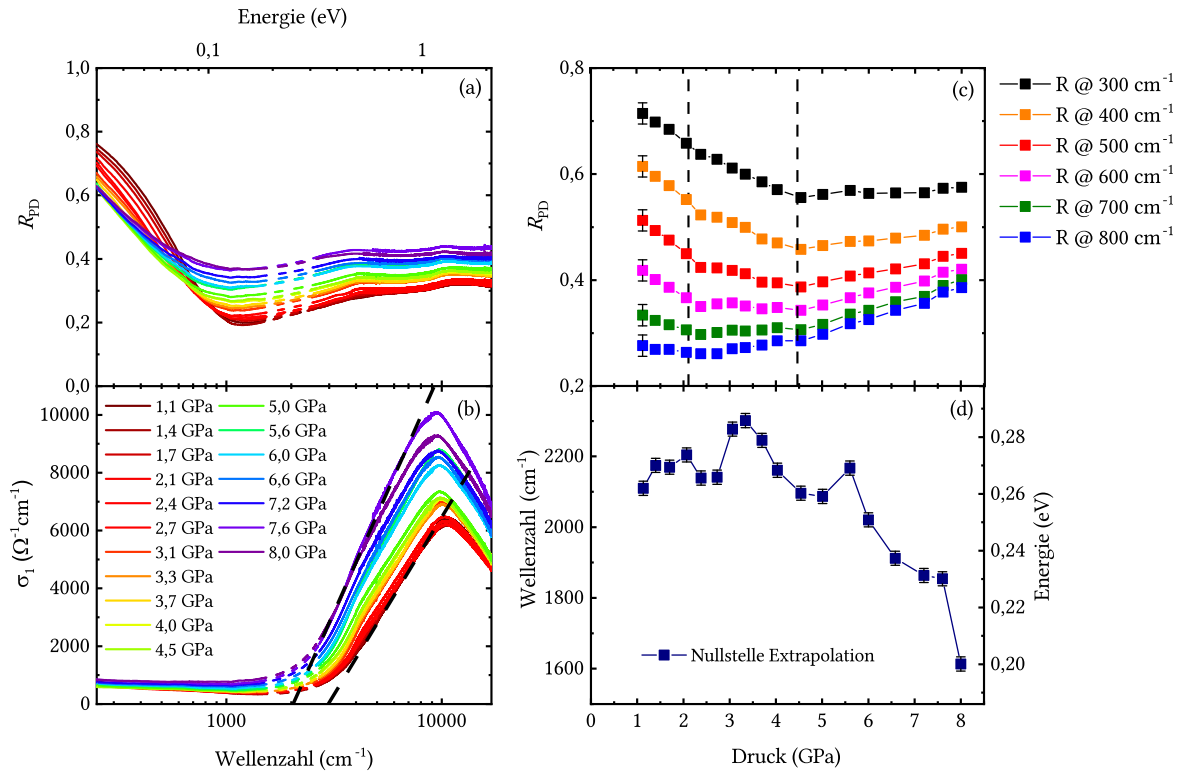


Abbildung 5.26: (a) Reflexionsgrade und (b) optische Leitfähigkeiten von MBT unter externem Druck. In (c) sind die Verschiebungen der Reflexionsgrade bei festen Wellenzahlen mit ansteigendem Druck verbildlicht und in (d) sind die druckabhängigen Werte der Nullstellen der linearen Extrapolationen in σ_1 zusammengefasst (angelehnt an Ref. [131]).

Wie zu erwarten, unterscheidet sich der Reflexionsgrad von MBT in einer Diamantstempelzelle von jener bei Luftumgebung aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes. Deshalb wird das Reflexionsvermögen für Druckmessungen als R_{PD} , kennzeichnend für die Grenzfläche Probe-Diamant, angegeben. Damit ergibt sich eine Kurve, die schwächer reflektiert. Wird der Reflexionsgrad von MBT für den niedrigsten Druck von 1,1 GPa betrachtet, so erkennt man dennoch die höchsten Werte bei niedrigen Wellenzahlen und die zuvor beschriebene Plasmakante kann auch hier wieder identifiziert werden, wobei das darauffolgende Minimum etwas oberhalb von 1000 cm^{-1} lokalisiert wird. Darauffolgend kann das breite Plateau lokalisiert werden, welches die Interbandübergänge charakterisiert. Mit erhöhtem Druck zeigt sich bei niedrigen und hohen Wellenzahlen ein gegensätzliches Verhalten. Im Bereich der Anregungen freier Ladungsträger nimmt der Reflexionsgrad sukzessiv ab, während ab einer Wellenzahl von etwa 700 cm^{-1} die Reflexionskurven ansteigen. Folglich wird die Plasmakante zunehmend flacher, während das Profil im Bereich der Interbandübergänge weitgehend parallel bei höheren Werten bleibt. Die Daten wurden im Bereich zwischen 1500 und 2600 cm^{-1} , in welchem die Diamantabsorptionen stattfinden, mithilfe der Drude-Lorentz-

Anpassungen interpoliert. Für eine genauere Analyse der Profilentwicklung wurden die Reflexionsgrade bei festen Wellenzahlen mit erhöhtem Druck in (c) aufgetragen. Innerhalb der Trendlinien bei allen Wellenzahlen zwischen 300 und 800 cm^{-1} zeigen sich jeweils knapp oberhalb von 2 und 4 GPa markante Gradientänderungen. Sie leiten bei niedrigen Drücken eine Abschwächung der Verringerung des Reflexionsgrads und bei höheren Drücken eine Verschiebung hin zu größeren Reflexionswerten ein. Auf den möglichen Ursprung dieser optischen Anomalien wird im weiteren Verlauf noch genauer eingegangen.

Die optischen Leitfähigkeiten zeigen ebenfalls ein bereits bekanntes Profil, wobei sich die optischen Funktionen im Allgemeinen, anders als der Reflexionsgrad, nicht bezüglich der Messumgebung, also Luft oder Diamant, unterscheiden. Mit ansteigendem Druck gewinnt das dominante Maximum knapp über 10000 cm^{-1} an Höhe und wächst bezüglich des spektralen Gewichts, entsprechend den Reflexionsgradanstiegen im selben Wellenzahlbereich. Ähnlich wie in vorherigen Kapiteln wird die optische Lücke mithilfe von linearen Extrapolationen abgeschätzt, wie sie in (b) mit gestrichelten Linien angedeutet sind, wobei die entsprechenden Werte aus der Schnittstelle mit der x-Achse gezogen werden. Diese sind in (d) zusammengefasst. Die Trendlinie zeigt, dass sich die Werte zu Beginn um eine Wellenzahl von etwa 2200 cm^{-1} mit einer gewissen Schwankungsbreite bewegen und ab etwa 5 bis 6 GPa findet eine Verschiebung zu niedrigeren Werten statt und es stellt sich ein minimaler Wert nahe 1600 cm^{-1} für den höchsten Druck ein. Daraus erschließt sich eine Verringerung der optischen Lücke, die möglicherweise zu jener der Energielücke in Relation steht [181, 182].

Für die Ermittlung der abgeschirmten Plasmafrequenz ω_{pl}^{scr} wurden die druckabhängigen Funktionen der Verlustfunktion und von ϵ_1 ermittelt, sie werden in Abb. 5.27 (a) und (b) gezeigt. In der Verlustfunktion ist das Plasmonmaximum erkennbar, ähnlich zu vorherigen Messungen, welches mit ansteigendem Druck breiter wird und abschwächt. Gleichzeitig ist eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zu erkennen. Das zeigt sich auch bei den ϵ_1 Kurven in (b), die offensichtlich eine Verschiebung der Nullstelle zu niedrigeren Wellenzahlen mit erhöhtem Druck erfahren. Die entsprechenden Werte sind in (c) zusammengefasst. Beide zeigen, trotz Unterschiede in den Absolutwerten, eine Verringerung von ω_{pl}^{scr} , im Fall der Verlustfunktion um etwa 200 cm^{-1} und im Fall von ϵ_1 sogar um mehr als 300 cm^{-1} . Außerdem sind in diesen Parametern ähnliche Gradientänderungen knapp oberhalb von 2 und 4 GPa ersichtlich, wie sie zuvor in Abb. 3.3 (c) beschrieben wurden. In beiden Fällen ziehen diese Anomalien wieder eine Abschwächung des Rückgangs nach sich. Letztendlich deuten beide Parameter auf eine Verringerung der metallischen Stärke hin, die in diesem Druckbereich zu erwarten ist [157, 182].

Auch diese Druckdaten wurden mit einer Drude-Lorentz-Anpassung angenähert, wobei dasselbe Modell wie in den anderen Messreihen der MBT-Proben verwendet wurde. Dazu sind exemplarisch die Anpassungen der optischen Leitfähigkeiten des niedrigsten als auch des höchsten Drucks in Abb. 5.28 (a) und (b) mit Fokus auf niederenergetische Anregungen dargestellt (Die Anpassungen aller Drücke finden Sie im Anhang in Abb. C.1). Vergleicht man beide Grafiken miteinander, kann man bereits erkennen, dass die Lorentz-Oszillatoren allesamt an spektralem Gewicht mit ansteigendem Druck gewinnen, was sich in Abb. 5.26 (b) bereits erahnen lässt. Die Drude-Parameter werden abgeschwächt. Dazu sind in (c) und (d) die Plasmafrequenzen ω_{pl} und Streuraten γ beider Drude-Terme aufgetragen. ω_{pl} nimmt

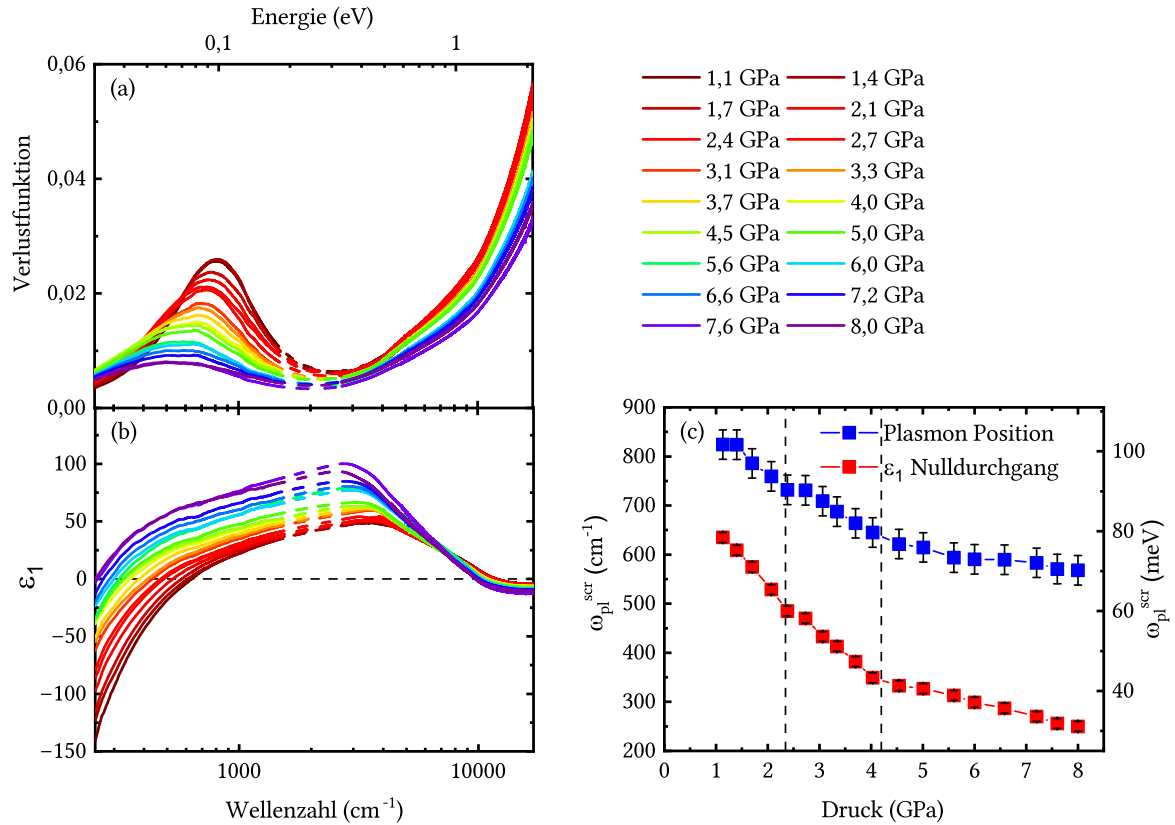


Abbildung 5.27: (a) Verlustfunktion und (b) Realteil der dielektrischen Funktion ϵ_1 von MBT unter erhöhtem Druck. In (c) sind die aus beiden optischen Funktionen resultierenden Werte für die abgeschirmte Plasmafrequenz $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$ aufgetragen (angelehnt an Ref. [131]).

sowohl im Gesamten als auch in den einzelnen Fällen in ähnlicher Form ab. Obwohl man diesen Linien nicht unbedingt die optischen Anomalien entnehmen kann, demonstrieren ω_{pl} und $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$ eine übereinstimmende Druckabhängigkeit. Bezüglich der Streuraten weist der schwache D2 Term ein größtenteils konstantes Verhalten vor. Der dominante D1 Term nimmt dagegen bis zu einem Druck von etwa 5 GPa schwach und anschließend deutlich stärker ab. Daher verlieren die freien Ladungsträgeranregungen besonders bei höheren Drücken zunehmend an Gewicht. Dieselbe Erkenntnis kann man auch beim Betrachten der Gleichstromleitfähigkeit in (e) gewinnen. In dieser Abbildung wird das summierte σ_{dc} aus D1 und D2 mit Literaturdaten von Pei *et al.* [182] und Chen *et al.* [157] verglichen. Dabei können einige Unterschiede festgestellt werden. Die Daten von Pei *et al.* [182] und Chen *et al.* [157] bei 200 K zeigen einen anfänglichen Anstieg bis etwa 2 oder 3 GPa, gefolgt von einem stetigen Abstieg bis zu den höchsten angegebenen Drücken. Dieser anfängliche Anstieg ist in unseren Messdaten nicht zu finden. Unser ermitteltes σ_{dc} nimmt mit ansteigendem Druck auch stark ab, verhält sich aber anschließend ab etwa 4 GPa relativ konstant. Auch in den Absolutwerten ist ein deutlicher Unterschied erkennbar, wobei ein Bereich zwischen 2500 und 1600 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ abgedeckt wird, während die Literaturwerte alle deutlich niedriger liegen. Wie in unseren bisherigen Analysen wurde wieder, für die Einheitlichkeit, die Größenordnung des spezifischen Widerstands von Li *et al.* [132] herangezogen.

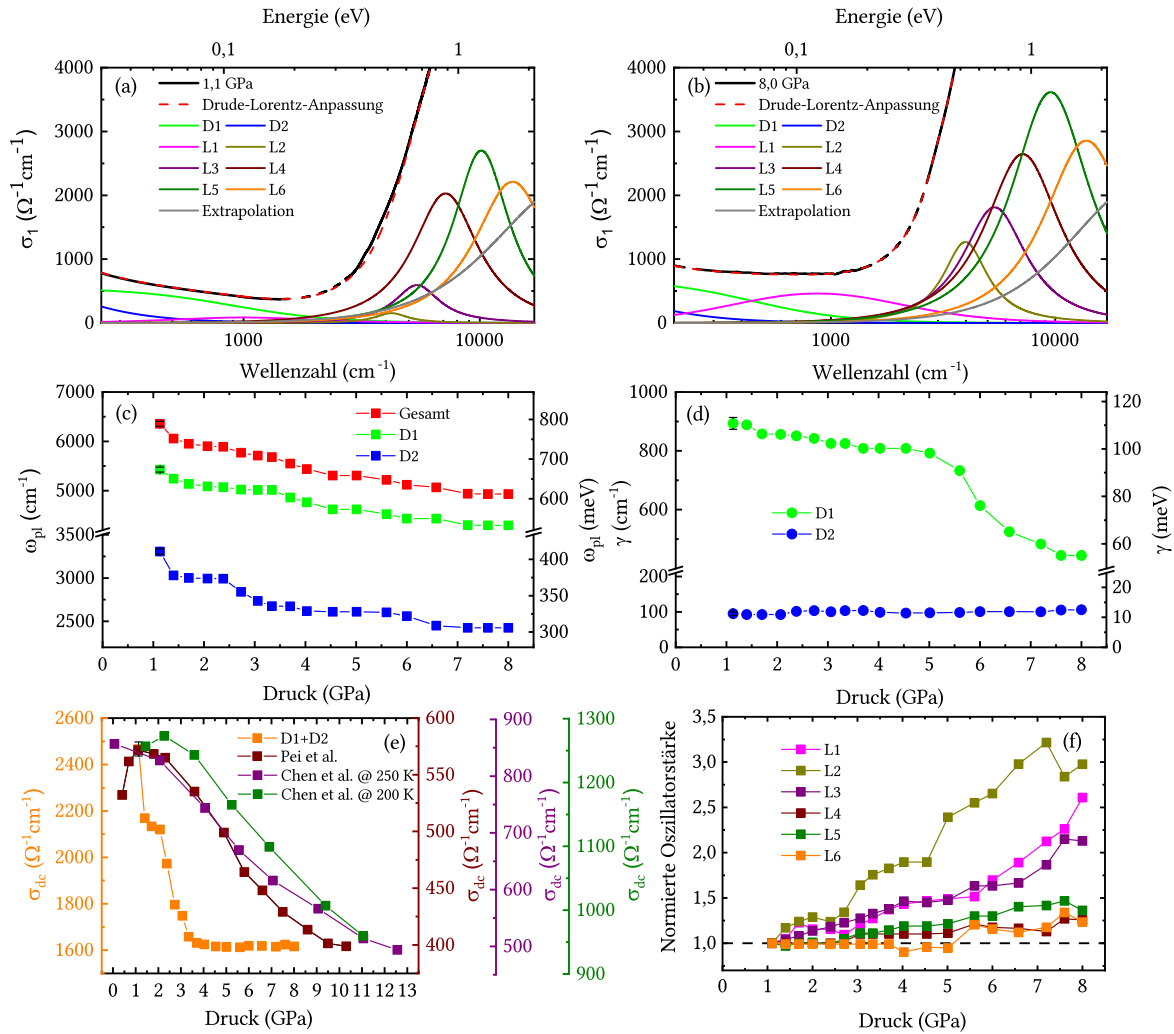


Abbildung 5.28: Exemplarische Drude-Lorentz-Anpassungen samt einzelnen Beiträgen der optischen Leitfähigkeiten bei (a) 1,1 GPa und (b) 8,0 GPa. In (b) sind jeweils die gesamte und die einzelnen Plasmafrequenzen ω_{pl} und in (c) die Streuraten γ der Drude-Terme gezeigt. In (e) werden die Werte der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} unserer Anpassungen mit den Literaturwerten sowohl von Pei *et al.* [182] als auch Chen *et al.* [157] verglichen. Zuletzt sind in (f) die normierten Werte der Oszillatorstärke aller Lorentz-Parameter mit erhöhtem Druck aufgetragen (angelehnt an Ref. [131]).

Übereinstimmend mit den Literaturdaten aus Abb. 5.28 (e) belegen unsere Messdaten eine Abschwächung des metallischen Charakters in dem von uns abgedeckten Druckbereich.

Die Lorentz-Terme zeigen mit ansteigendem Druck keine offensichtliche Positionsabhängigkeit. Allerdings nimmt die Oszillatorenstärke für alle Lorentz-Funktionen zu, was Abb. 5.28 (f) verbildlicht. Die Parameter sind hierbei normiert angegeben, also in Relation zu den Werten beim niedrigsten Druck von 1,1 GPa. Dadurch wird deutlich, dass besonders die Lorentz-Terme bei niedrigen Wellenzahlen wie L1 und L2, oder auch L4, stark mit ansteigendem Druck zunehmen. Man kann diese Entwicklung durch den Vergleich von Abb. 5.28 (a) und (b) nachvollziehen, wo die optische Leitfähigkeit nahe dem Plasmaminimum bei etwa

1000 cm^{-1} von nahezu $500 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 1,1 GPa auf fast $1000 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beim höchsten Druck angehoben wird. Simultan dazu wird der Anstieg der Interbandübergänge, welcher durch den L2 Oszillator beschrieben wird, ebenfalls zu höheren Werten verschoben. Wie bereits im Kapitel zuvor erläutert, deutet auch diese Entwicklung auf starke Änderungen der elektronischen Bandstruktur nahe der Energielücke hin, welche durch unsere niederenergetischen Oszillatoren beschrieben werden.

5.3.3 Optische Eigenschaften von $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,74}\text{Sb}_{0,26})_2\text{Te}_4$ unter externem Druck

Bei der zweiten Messreihe unter Druck wurde eine 26 %-substituierte MBST-Probe, welche ein Teilstück der SL3B1 Probe aus Kapitel 4.2.3 ist, auf optische Eigenschaften untersucht. Da diese sich bezüglich des metallischen Charakters am stärksten von der reinen MBT-Verbindung unterscheidet, dient die $x = 0,26$ Probe als interessante Gegenüberstellung. In diesem Zyklus wurde eine $800 \text{ } \mu\text{m}$ Diamantstempelzelle verwendet, welche im Vergleich zu der vorher hergenommenen $900 \text{ } \mu\text{m}$ DAC etwas höhere Drücke bis etwa 12-13 GPa ermöglicht. Die Messungen wurden in einem Druckbereich zwischen 0,8 und 10,2 GPa durchgeführt, wobei die Schritte etwas größer gewählt wurden als bei der MBT-Druckreihe. Entsprechend Abb. 5.26, sind in Abb. 5.29 (a) und (b) sowohl der Reflexionsgrad als auch die optische Leitfähigkeit der $x = 0,26$ Probe unter externem Druck aufgetragen.

Betrachtet man den Reflexionsgrad beim niedrigsten Druck von 0,8 GPa, so kann die Plasmakante zwischen 300 und 400 cm^{-1} lokalisiert werden, wobei die Kurve von etwa 0,55 auf nahezu 0,1 abfällt. Anschließend setzen die Interbandübergänge ab etwa 600 cm^{-1} ein, wonach die Kurve ein bekanntes, weitgehend flaches Profil bis zum Ende des Messbereichs annimmt. Zusätzlich ist ein ausgeprägtes wellenförmiges Merkmal zwischen 500 und 1500 cm^{-1} sichtbar. Dieses ist, entsprechend den optischen Messungen bei Umgebungsbedingungen, bei den schwach metallischen Proben auf das teilweise transparente Verhalten in diesem Wellenzahlbereich zurückzuführen. Man stellt jedoch fest, dass diese Wellen mit ansteigendem Druck abschwächen. In guter Übereinstimmung zu den Druckmessungen der reinen MBT-Probe steigt der Reflexionsgrad im Bereich der Interbandübergänge, folglich ab etwa 400 cm^{-1} , an. Im Niederenergetischen kann man einen Rückgang erkennen und die Plasmakante wird immer weniger diskret. Auch für diese Messungen wurden in (c) die Entwicklung der Reflexionsgrade für feste Wellenzahlen, in diesem Fall für 200 , 300 und 400 cm^{-1} , verfolgt. Bei 200 cm^{-1} ergibt sich ab 3,4 GPa ein stetiger Rückgang, welcher hin zu 400 cm^{-1} zu einem stetigen Anstieg des Reflexionsgrads übergeht, was den Übergang von Anregungen freier zu jenen gebundenen Ladungsträgern kennzeichnet. Bei hohen Drücken ab etwa 9 GPa liegen die Werte für alle Wellenzahlen um den Wert von 0,4 nah beieinander. Das deutet wiederum an, dass die Entwicklung hin zu einem konstanten Profil verläuft, welches charakteristisch für elektrisch isolierende Zustände ist.

Die Entwicklung der optischen Leitfähigkeit in (b) verläuft offensichtlich auch ähnlich wie die der reinen Probe aus Abb. 5.26 (b). Denn der dominante Bereich bei hohen Wellenzahlen in der Nähe des Maximums bei knapp über 10000 cm^{-1} steigt mit erhöhtem Druck immer weiter an, von $6000 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 0,8 GPa bis $10000 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 10,2 GPa. Die Anregungen bei niedrigen Wellenzahlen sind im Vergleich dazu minimal und werden anschließend genauer analysiert. Die optische Lücke wurde wie bereits zuvor mithilfe linearer Extrapolationen

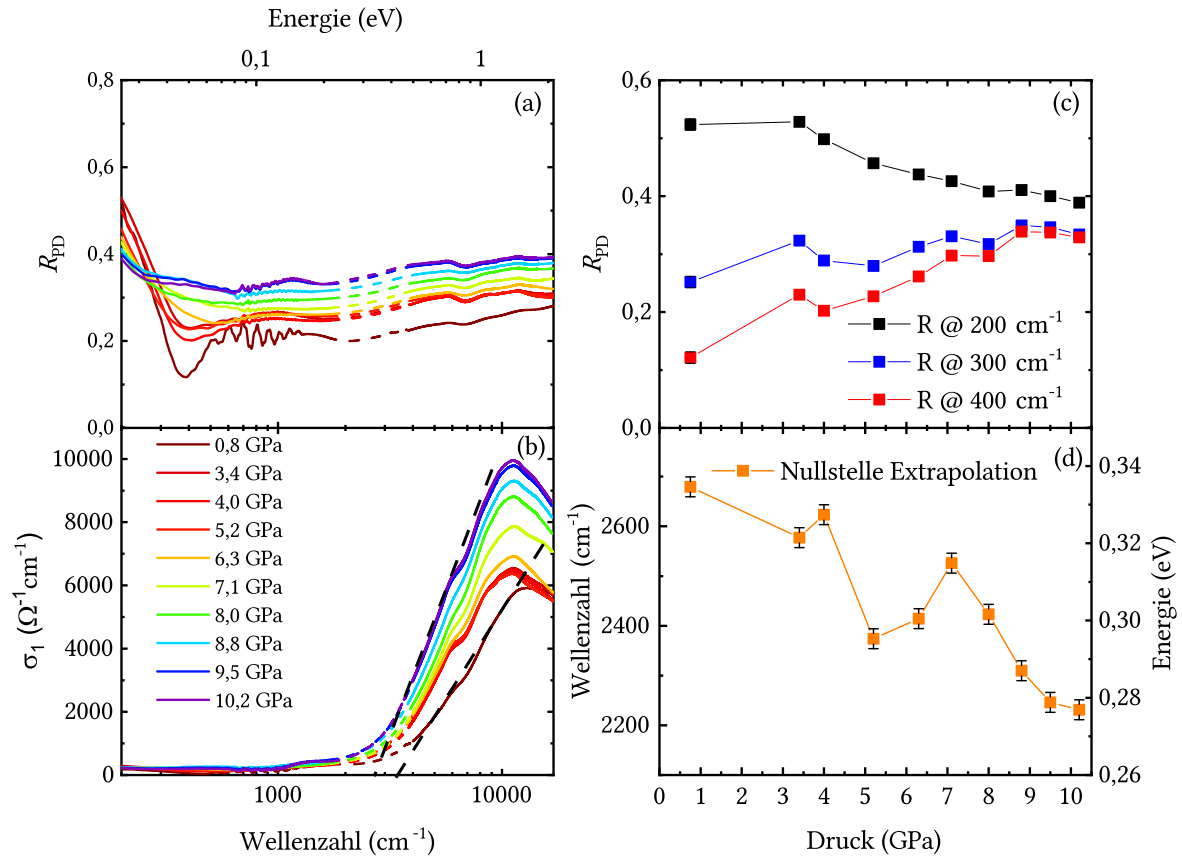


Abbildung 5.29: (a) Reflexionsgrad und (b) optische Leitfähigkeit der $x = 0,26$ Probe unter externem Druck, gemessen mit einer $800 \mu m$ Diamantstempelzelle. In (c) sind Reflexionsgrade für feste Wellenzahlen und in (d) die Nullstellen der linearen Extrapolation für die Abschätzung der optischen Lücke aufgetragen (angelehnt an Ref. [131]).

abgeschätzt, wie sie in (b) angedeutet sind. Die zugehörigen Parameter sind in (d) zusammengefasst. Diese Grafik bestätigt die Ergebnisse der reinen Probe, da die Trendlinie mit ansteigendem Druck abfällt, neben ein paar Ausschlägen zwischen 4 und 7 GPa. Daher wird die optische Lücke zunehmend kleiner.

Aus der Verlustfunktion und ϵ_1 aus Abb. 5.30 (a) und (b) sollen wie zuvor die Werte der abgeschirmten Plasmafrequenz ω_{pl}^{scr} ermittelt werden. Das Plasmonmaximum in der Verlustfunktion in (a) wird mit erhöhtem Druck immer kleiner und breiter, sodass die Maximumposition schwerer bestimmbar wird. Gleichzeitig schiebt die Position der Nullstelle von ϵ_1 in (b) ab 4 GPa energetisch unterhalb des Messbereichs, was eine größere Unsicherheit der Position nach sich zieht. Diese wurde in (c) berücksichtigt, wobei beide Trendlinien der ω_{pl}^{scr} Werte mit zunehmendem Druck sukzessive sinken und der Fehler bei hohen Drücken entsprechend angepasst ist. Dieses Ergebnis kann als Anzeichen für eine Abschwächung des metallischen Charakters gesehen werden, was somit die Resultate der MBT-Probe bestätigt.

Die Drude-Lorentz-Anpassungen wurden gemäß der SL3B1 Probe aus Kapitel 5.1.4 durchgeführt. Daher wurden ein Drude-Term und sechs Lorentz-Oszillatoren, mit dem L1* anstatt des L1 Terms, im untersuchten Messbereich verwendet. Exemplarisch sind dazu die opti-

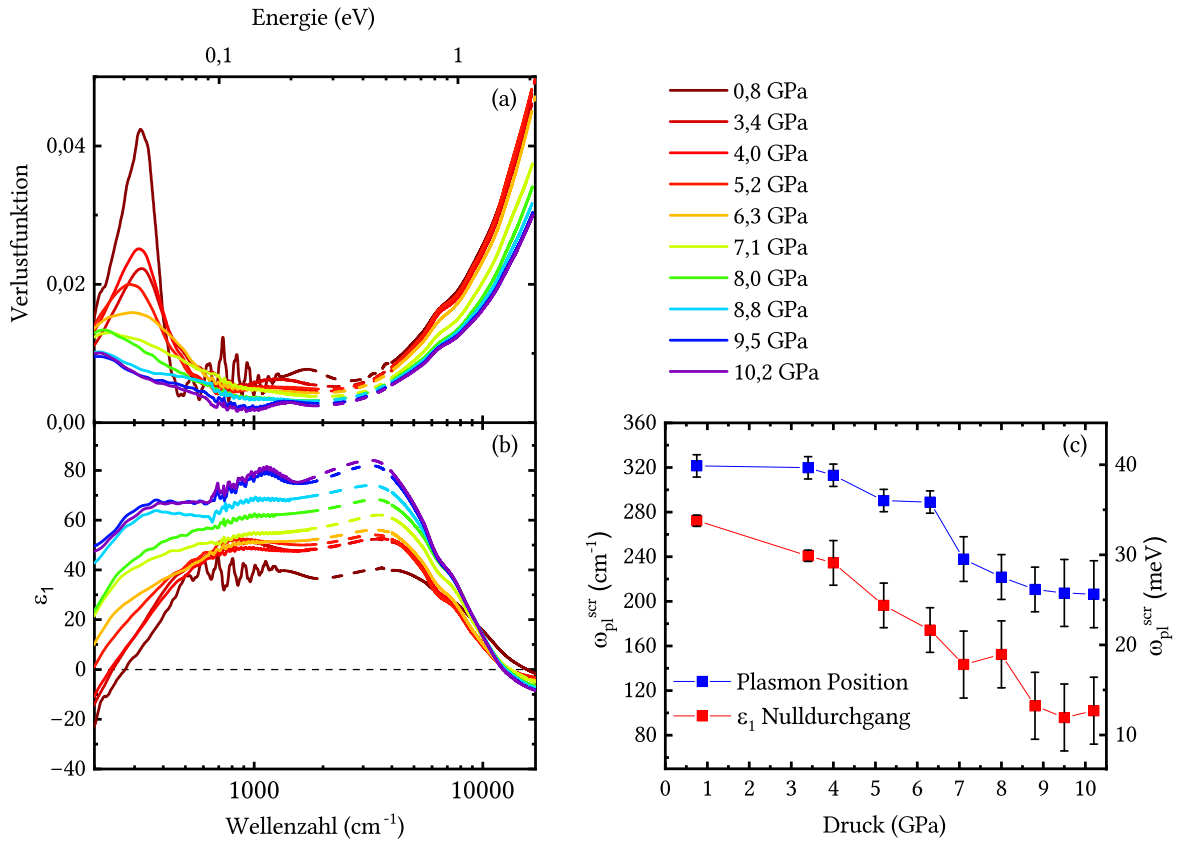


Abbildung 5.30: (a) Verlustfunktion und (b) Realteil ϵ_1 der dielektrischen Funktion der untersuchten $x = 0,26$ Probe unter externem Druck. (c) Zugehörige Werte der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$ (angelehnt an Ref. [131]).

schen Leitfähigkeiten zusammen mit den Anpassungen und den einzelnen Oszillatoren in Abb. 5.31 sowohl bei (a) 3,4 GPa als auch (b) 10,2 GPa abgebildet (Die Anpassungen aller Drücke sind ebenso im Anhang in Abb. C.2 dargestellt). Da die 26 % Sb-substituierte Variante der MBST-Verbindung die niedrigste freie Ladungsträgerdichte aufweist, ist die optische Leitfähigkeit unterhalb von 1000 cm^{-1} auf einem niedrigen Niveau. Der Drude-Term und der $L1^*$ Oszillator, dessen Bedeutung im Kapitel der Messungen bei Umgebungsbedingungen eingeführt wurde, beschreiben diesen Bereich. Dabei zeigt sich, dass Letzterer mit ansteigendem Druck augenscheinlich an spektralem Gewicht gewinnt und der Drude-Term daran verliert. Durch diese Entwicklung werden die niederenergetischen Anregungen weniger abgeschirmt und somit entsteht nahe 200 cm^{-1} eine weitere Anregung, welche ab einem Druck von 8,8 GPa durch den $L1^*b$ Term angenähert wird. Zudem beschreibt der $L2$ Oszillator eine anfangs relativ breite Anregung, die energetisch noch unterhalb des quasi-linearen Anstiegs bei hohen Energien liegt. Diese $L2$ Anregung wird zwischen 3,4 und 10,2 GPa offensichtlich diskreter. Die übrigen Terme scheinen mit erhöhtem Druck, auch entsprechend der MBT-Druckreihe, an Stärke zuzulegen. Für die Analyse der Entwicklung freier Ladungsträger unter Druck sind in (c) alle essenziellen Drude-Parameter zusammengefasst. Hierbei wird für alle Linien, im Genaueren die der Plasmafrequenz ω_{pl} , die der Streurrate γ als

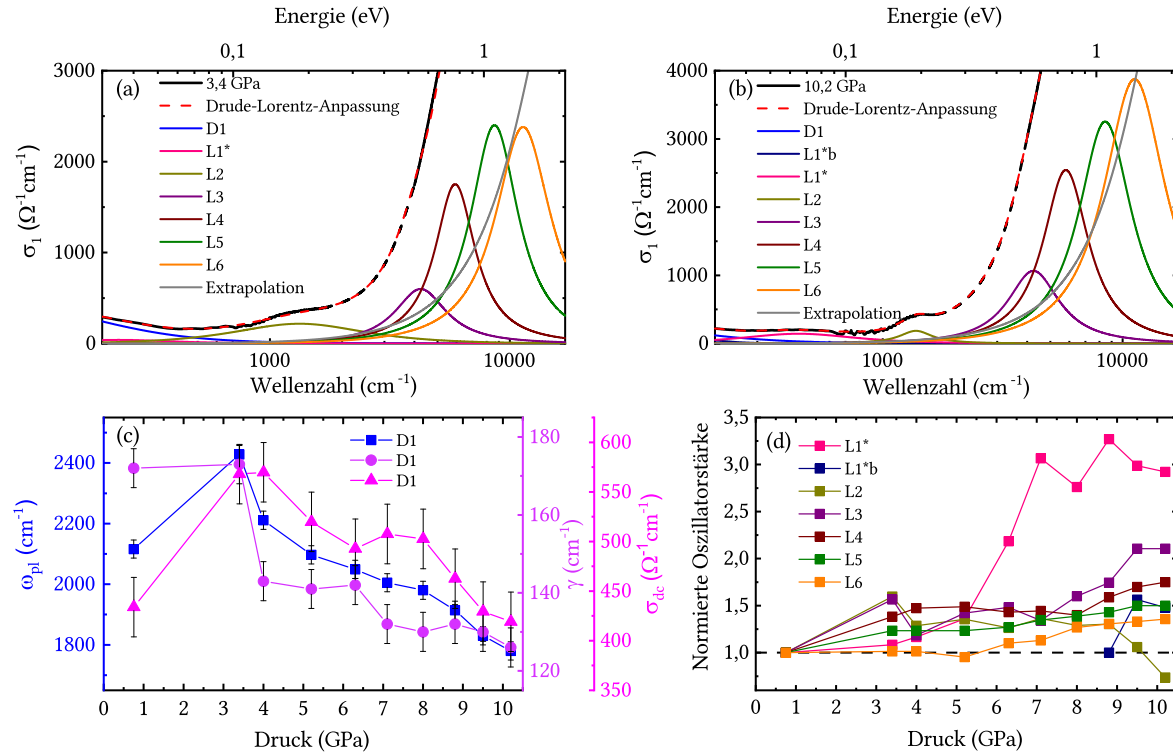


Abbildung 5.31: Exemplarische Drude-Lorentz-Anpassungen der optischen Leitfähigkeiten der $x = 0,26$ Probe für (a) 3,4 GPa und (b) 10,2 GPa. In (c) sind die charakteristischen Drude-Parameter aufgetragen, dazu gehören die Plasmafrequenz ω_{pl} , die Streurrate γ und die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} . In (d) sind die normierten Oszillatorenstärken aller Lorentz-Oszillatoren abgebildet, welche für den Messbereich eingesetzt wurden (angelehnt an Ref. [131]).

auch die der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} , ein anfänglicher Anstieg zwischen 0,8 und 3,4 GPa ersichtlich. Beispielsweise nimmt ω_{pl} von 2100 cm^{-1} auf einen Wert von 2400 cm^{-1} zu. Ab diesem Druck von 3,4 GPa ist bei allen Trendlinien ein Rückgang zu verzeichnen, wobei ω_{pl} von 2400 auf 1800 cm^{-1} , γ von 170 auf 125 cm^{-1} und σ_{dc} von etwa 570 auf $430\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ sinkt. Die Anregungen freier Ladungsträger verlieren damit immer mehr an Gewicht und diese Ergebnisse spiegeln jene der MBT-Probe wider, welche in diesem Druckbereich eine Abschwächung des metallischen Charakters bestätigen, wie sie in anderen Studien nachgewiesen wurde [157, 182]. Der Anstieg in den Parametern bei niedrigen Drücken könnte ein Indiz für den Rückgang des spezifischen Widerstands sein, wie er in Abb. 5.24 (b) und (c) beschrieben wird, jedoch nicht in den MBT-Druckmessungen beobachtet wurde. Des Weiteren wird die zunehmende Oszillatorenstärke mit ansteigendem Druck als übereinstimmendes Verhaltensmuster bestätigt, wie Abb. 5.31 (d) belegt. Für eine geeignete Ansicht wurden die Entwicklungen für alle Lorentz-Funktionen in Bezug auf den niedrigsten Druck normiert aufgetragen. Zum wiederholten Mal gewinnt der $L1^*$ Oszillator besonders ab 5 GPa deutlich an Gewicht, erheblich stärker als die übrigen Oszillatoren. Ähnlich zu den MBT-Messungen wird der elektronische Übergang zwischen den Leitungsbändern, wie er in Kapitel 5.1.4 erläutert und in Abb. 5.15 illustriert ist, unter erhöhtem Druck begünstigt. Auch die übrigen Oszillatoren gewinnen in einer ähnlichen Art und Weise an Stärke, wobei einzig der L2

Oszillator bei Drücken über 8,8 GPa plötzlich abfällt. Wie zuvor beschrieben, entwickelt sich die zugehörige Anregung zu einem diskreteren Profil. Möglicherweise zeigt sich in dieser Entwicklung die Vergrößerung der Breiten der Energiebänder in der elektronischen Struktur, welche in Abb. 5.25 (b) dargestellt und von Pei *et al.* [182] beschrieben werden.

5.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Unter externem Druckaufbau belegen die optischen Messungen, dass bei beiden Verbindungen der MBST-Familie unterschiedliche Phänomene stattfinden, welche auf strukturelle oder elektronische Änderungen zurückzuführen sind. Diese Änderungen werden im Folgenden mit Hauptaugenmerk auf die Ergebnisse der MBT-Probe diskutiert.

Optische Anomalien in den experimentellen Parametern

Wie in den Reflexionsgraden bei festen Wellenzahlen in Abb. 5.26 (c) und den $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$ Werten aus Abb. 5.27 (c) angedeutet wurde, zeigen die Ergebnisse der reinen MBT-Probe optische Anomalien nahe 2 als auch 4 GPa. Bei diesen Drücken sind abrupte Trendwechsel in den Parameterentwicklungen erkennbar. Möglicherweise sind diese auf plötzliche druckinduzierte Änderungen in der elektronischen Struktur zurückzuführen. Um dieser Entwicklung auf den Grund zu gehen, werden nochmals Punkte aufgegriffen, welche bei der Einführung der strukturellen und elektronischen Entwicklungen unter externem Druckaufbau in Kapitel 5.3.1 aufgezählt wurden. Chen *et al.* [157] beschreiben bei der Druckabhängigkeit der Zellparameter eine geringere Kompressibilität der *c*-Achse zwischen 0 und 2 GPa, welche sich anschließend plötzlich ändert und eine Gitteraufweichung zur Folge hat. Für höhere Drücke nimmt die Änderungsrate von *c* plötzlich zu. Diese Art von Gitteraufweichung könnte ein Indiz für einen druckinduzierten elektronischen Übergang von lokalisierten zu wandernden Ladungsträgern sein, welcher in anderen Systemen nachgewiesen wurde [191, 192]. Eine Verknüpfung mit den magnetischen Eigenschaften stellt auch eine mögliche Ursache dar, da in der besagten Studie strukturelle Übergangspunkte simultan mit der un stetigen Verschiebung der Néel-Temperatur T_{N} korrelieren, wobei die *c*-Achse wieder eine geringere Kompressibilität aufweist, sobald die magnetische Ordnung oberhalb von 7,5 GPa verschwindet [157].

Wie zuvor erwähnt, zeigen des weiteren Hochdruckstudien der Struktur von MBT, dass sich die BiTe_6 Oktaeder oberhalb von 3 GPa signifikant deformieren und sich in Richtung der Mn-Ionen innerhalb der Schichten beugen, resultierend aus Verhaltensänderungen von Bi-Te Bindungslängen und -winkeln [182]. Dadurch werden die Wechselwirkungen zwischen den Schichten abgeschwächt, wodurch das zuvor eingeführte Minimum des *c/a*-Verhältnisses aus Abb. 5.23 (b) begünstigt wird. Zu höheren Drücken wird die Wechselwirkung in *c*-Richtung wieder verstärkt, bis sich zwischen den Te-Ionen benachbarter Schichten Bindungen knapp vor der Amorphisierung nahe 17 GPa formen. Folglich könnten den optischen Anomalien diese Deformationen zu Grunde liegen, welche jedoch ohne strukturellen Phasenübergang stattfinden, da sich die Kristallsymmetrie bis zu einem Druck von 14,6 GPa nicht ändert [157, 182, 189].

In Bezug auf verwandte Materialien, die ähnliche strukturelle, elektronische und topologische Eigenschaften vorweisen, wurden elektronisch topologische Phasenübergänge

nachgewiesen, welche ohne strukturelle Symmetriewechsel induziert werden. Diese Art von Übergängen wird für gewöhnlich in Metallen bei hohen Drücken durch Variationen der Topologie von Fermi-Flächen generiert und wird als Lifshitz-Übergang bezeichnet [193]. Dieser wurde sowohl bei den topologischen Isolatoren Sb_2Te_3 [194], Bi_2Se_3 [195] als auch bei dem MBT-Baustein Bi_2Te_3 [196–198] gefunden. Bei diesen Verbindungen ist der Übergang zwischen 3 und 5 GPa erkennbar, wobei Raman oder XRD-Messungen die Lifshitz bzw. elektronisch topologischen Übergänge verifizieren. In diesem Zuge wird unter anderem von einer ähnlichen druckabhängigen c/a -Entwicklung mit einem charakteristischen Minimum nahe dem Übergangsdruck berichtet [194–196, 198]. Ein weiteres Beispiel für dieses Phänomen ist der topologische Isolator BiTeI (ein polarer Halbleiter) welcher ebenfalls das charakteristische Minimum in der c/a -Druckabhängigkeit vorweist [171, 199]. Auch die optischen Eigenschaften ähneln stark unseren Ergebnissen, da Reflexionsgrad und optische Leitfähigkeit ein wiedererkennbares Verhalten unter externem Druck demonstrieren [171]. Im Allgemeinen gelten geschichtete Materialien als vielversprechende Systeme, welche elektronisch topologische Übergänge begünstigen, wie sie in zahlreichen weiteren Studien präsentiert wurden [200–204]. Dazu zählt auch ZrSiTe, ein sogenanntes *nodal-line* Halbmetall, welches zahlreiche Dirac-Punkte entlang von Linien im reziproken Raum aufweist. Bei diesem Material wurden ebenfalls im Rahmen von optischen Messungen elektronisch topologische Zustände von unserer Arbeitsgruppe ermittelt [205, 206]. In MBT wurde ein möglicher elektronisch topologischer Phasenübergang in verschiedenen Studien vorhergesagt, sowohl unter Druck [181, 182] als auch unter Zug [189]. Auch in leicht abgewandelter Form wie in Pb-substituiertem $(Mn_{1-x}Pb_x)Bi_2Te_4$ [207] oder in gänzlich Sb-substituiertem MST [208], in diesem Fall für kritische Abstände zwischen den Schichten, war ein solcher Übergang feststellbar. Schließlich ist es daher naheliegend, dass die optischen Anomalien in unseren Daten ebenfalls auf einem elektronisch topologischen Phasenübergang, also einem Lifshitz-Übergang, beruhen, wobei die Wechselwirkungen der siebenteiligen Schichten die ausschlaggebende Komponente zu sein scheinen.

Zuletzt sei erwähnt, dass derartige Anomalien nicht in unserer zweiten Messreihe unter Druck festzustellen waren. Die $x = 0,26$ Verbindung weicht bezüglich ihrer metallischen Eigenschaften bekanntlich stark von der reinen MBT-Verbindung ab und da ein nahezu isolierender Zustand mit erhöhtem Druck erreichbar ist, sind druckinduzierte elektronische Effekte wohl schwer zu realisieren.

Verschiebung der optischen Lücke

Ein weiteres interessantes Phänomen, welches sowohl für MBT als auch für einen Vertreter der $x = 0,26$ Zusammensetzung unter Druck erkennbar wurde, ist die Verkleinerung der optischen Lücke. Per Definition dient diese als obere Grenze der Energielücke, deren Größe nicht direkt aus unseren Daten ermittelt werden kann und welche in unserem Fall kleiner als die optische Lücke sein sollte. Skizzen der elektronischen Bandstruktur, wie unter anderem in Abb. 5.7, demonstrieren, dass die Energielücke, folglich der Energieunterschied des Valenzbandmaximums und Leitungsbandminimums, offensichtlich geringer ist als der energieärmste elektronische Übergang zwischen den Bändern, welcher in den meisten Fällen durch den L2 Term charakterisiert wird. Obwohl sich in beiden Druck-Messreihen der

L2 Oszillator nicht eindeutig verschiebt, erkennt man durch die alternative Analyse, die optische Lücke mithilfe von linearen Extrapolationen abzuschätzen, dass eine Verschiebung zu niedrigeren Energien/Wellenzahlen stattfindet. Wie in Abb. 5.25 eingeführt wurde, verkleinert sich die Energielücke stetig mit zunehmendem Druck. Nur bei sehr kleinen Drücken, unterhalb von 2 GPa, scheint es eine anfängliche Vergrößerung der Energielücke zu geben. Möglicherweise liegt dieser Abweichung eine ähnliche Ursache zu Grunde wie den optischen Anomalien, welche soeben diskutiert wurden. Da die optische Lücke, die von uns experimentell abgeschätzt wird, als obere Grenze der Energielücke definiert wird, liegt es nahe, dass sie auch eine entsprechende Druckverschiebung vorweist. Daher könnten unsere Ergebnisse als Bestätigung der verkleinerten Energielücke dienen, welche, wie von Xu *et al.* [181] und Pei *et al.* [182] beschrieben, immer kleiner wird und zumindest bis zu einem Druck von 15 GPa nicht gänzlich verschwindet.

Da die reine MBT-Verbindung bis 8 GPa und die 26 % Sb-substituierte Variante bis etwa 10 GPa untersucht wurden, wurde das Verhalten der optischen Lücke in einer weiteren Testreihe anhand einer anderen MBT-Probe bei höheren Drücken bis knapp 14 GPa ermittelt. Diese Messdaten haben gezeigt (zu sehen im Anhang in Abb. C.3), dass der lineare Anstieg in der optischen Leitfähigkeit bis ca. 7 GPa nicht im großen Maße verschiebt. Allerdings ist von diesem Druck an gut zu erkennen, dass der Anstieg stark zu niedrigeren Wellenzahlen übergeht. Die lineare Extrapolation des σ_1 Spektrums bei dem höchsten Druck von 13,7 GPa zeigt, dass die geschätzte Größe der optischen Lücke weit unterhalb des Messbereichs liegt. Auch die Abwesenheit eines erkennbaren Plasmaminimums, welches bekanntlich Anregungen freier und gebundener Ladungsträger energetisch abtrennt, deutet bei sehr hohen Drücken auf das Schließen der optischen Lücke hin. Die optischen Daten implizieren, dass die geschätzte optische Lücke ab einem Druck von etwa 12 GPa verschwindet. Zwar sollte das laut verschiedenen Quellen [181, 182, 189] nicht im Fall der Energielücke auftreten, dennoch scheinen unsere Daten mit jenen Studien gut übereinzustimmen.

Druckabhängige Entwicklung der Anregungen freier Ladungsträger

Die Ergebnisse beider Druckmessreihen belegen, dass der metallische Charakter mit zunehmendem Druck abgeschwächt wird. Das geht für beide Verbindungen aus den Entwicklungen der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$ und der Drude-Parameter aus den Anpassungen, wie der nicht-abgeschirmten Plasmafrequenz ω_{pl} oder der Streurrate γ , hervor. Daher wird das spektrale Gewicht der Anregungen freier Ladungsträger geringer. Wie in Kapitel 5.3.1 erwähnt, ist dieses Verhalten untypisch für Metalle, welche externem Druck ausgesetzt werden. Pei *et al.* [182] argumentieren das ungewöhnliche Verhalten mit der konkurrierenden Lokalisation von OberflächenElektronen und Delokalisation von Volumenelektronen, wobei die zuerst genannten den überwiegenden Einfluss auf die Transporteigenschaften zwischen 2 und 15 GPa haben sollten. Eine Lokalisation führt zu einer Reduktion im Leitverhalten, was unsere Ergebnisse bestätigen. Jedoch ist die FTIR-Spektroskopie keine oberflächenempfindliche Messtechnik, weshalb die optischen Resultate das Leitverhalten des Volumenkristalls beschreiben sollten.

Ein weiteres Argument gegen den stattfindenden Rückgang der metallischen Stärke ist die von Chen *et al.* [157] publizierte Erhöhung der freien Ladungsträgerdichte n_e , wie in

Abb. 5.24 (a) verbildlicht ist. Simultan kann allerdings eine Abnahme der Elektronenmobilität μ_e , in derselben Abbildung, beobachtet werden. Diese Entwicklungen stehen im Widerspruch zueinander. Als mögliche Erklärung wurde eine Zunahme der magnetischen Fluktuationen erwähnt, welche durch eine Unterdrückung der weit reichenden magnetischen Ordnung mit zunehmendem Druck induziert wird, was wiederum einen Anstieg der Elektronen Streurrate γ zur Folge hätte. Folgende Gleichung stellt den Zusammenhang der erwähnten Parameter her [81, 209]:

$$\mu_e = \frac{e}{m_e^* \gamma} \quad (5.2)$$

Eine druckinduzierte Erhöhung der Streurrate γ würde zu einer abnehmenden Mobilität μ_e führen. Allerdings zeigen unsere Daten für beide untersuchten Verbindungen eine abnehmende Streurrate. Im Fall der reinen MBT-Verbindung wird die Abnahme für den dominanten Drude-Term D1 ab einem Druck von 5 GPa sogar deutlich stärker (siehe Abb. 5.28 (d)), was zudem auch dem Druck entspricht, ab welchem die magnetische Ordnung unterdrückt wird [157, 182]. Diesbezüglich wurde ein alternatives Drude-Lorentz-Modell getestet, wobei eine zusammenfassende Gegenüberstellung in Abb. C.5 zu finden ist. Bei diesem Alternativmodell steigen mit erhöhtem Druck sowohl ω_{pl} als auch γ an, während das spektrale Gewicht des L1 Oszillators deutlich geringer wird. Daher sind die Parameterentwicklungen gegensätzlich zu unserem bevorzugten Modell und sie würden mit der ansteigenden freien Ladungsträgerdichte, welche direkt proportional zu ω_{pl} ist, und einer vermeintlichen erhöhten Streurrate, wie sie von Chen et al. [157] vorgeschlagen wurde, übereinstimmen. Allerdings steht dieses Alternativmodell im Gegensatz zur Druckabhängigkeit von ω_{pl}^{scr} und zu jenen Parametern der $x = 0,26$ Probe, für welche nur das angewandte Modell möglich ist. Außerdem wird eine ähnliche Druckabhängigkeit für beide Verbindungen erwartet. Aus diesen Gründen wurde die Entscheidung entgegen dem alternativen Drude-Lorentz-Modell getroffen.

Unsere Daten stützen die These daher nicht, dass die verringerte Mobilität, ermittelt durch Hall-Widerstandsmessungen von Chen *et al.* [157], aufgrund einer zunehmenden Elektronen Streurrate generiert wird. Allerdings zeigt die eingeführte Formel von μ_e , dass auch eine Abhängigkeit von der effektiven Masse aller freien Ladungsträger m_e^* besteht. Daher wäre eine weitere Ursache der verringerten Mobilität eine Erhöhung von m_e^* unter externem Druck. Tatsächlich würde diese Entwicklung ebenso die in unseren Daten ermittelte abnehmende Plasmafrequenz ω_{pl} rechtfertigen, welche durch folgende, bereits in Kapitel 3.1.4 eingeführte, Gleichung definiert wird [80]:

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e^*}} \quad (5.3)$$

Da μ_e bekanntlich mit zunehmendem Druck größer wird [157], muss für die Verifizierung unserer Ergebnisse m_e^* kleiner werden. Ein potenzieller Mechanismus, welcher dieses Phänomen rechtfertigt, wurde von Chen *et al.* [157] bereits vorgeschlagen und dieser thematisiert die Entstehung einer Hybridisierungslücke. Mit zunehmendem Druck werden Mn-3d Elektronen partiell delokalisiert. Diese können anschließend mit den leitenden Bi-6p und Te-5p Zuständen hybridisieren. Als Vorlage für dieses Phänomen gilt der AFM-Halbleiter $CaMn_2Bi_2$ [186–188], welcher bereits in Kapitel 5.3.1. vorgestellt wurde. $CaMn_2Bi_2$ ist ein ge-

schichtetes Material, welches eine kleine Energielücke von etwa 30 bis 60 meV [187] besitzt, die bei tiefen Temperaturen auf eine Größe von 12 meV verringert wird, wie Transportmessungen demonstrieren [186]. Diese belegen ein metallisches Verhalten des spezifischen Widerstands, wie es bei MBT vorgefunden wird, und ebenso einen magnetischen Phasenübergang bei $T_N = 150$ K [186, 187]. Bei noch tieferen Temperaturen stellt sich ein aktiviertes Verhalten ein und der spezifische Widerstand steigt wieder an. Unter externem Druck findet, neben einem Volumenkollaps nahe 4 GPa, eine unstetige Verschiebung der Energielücke statt, wobei sie bei niedrigen Drücken bis 3 GPa ansteigt und anschließend stetig kleiner wird [187]. Eine ähnliche Druckabhängigkeit wurde bekanntlich für MBT gefunden (Abb. 5.25 (a)). Für die Verbindung CaMn_2Bi_2 dient die gegensätzliche Verschiebung der Mn- und Bi-Bänder relativ zur Fermi-Energie E_F , neben der verschwindenden magnetischen Korrelationen, als Begründung [187]. Weitere druckabhängige Transportmessungen offenbaren einen zunehmenden spezifischen Widerstand mit erhöhtem Druck und eine Aktivierungslücke, welche sich im Bereich zwischen 0 und 2 GPa von 20 auf 40 K (1,7 auf 3,4 meV) erhöht [188]. Diese Vergrößerung würde die Theorie einer Hybridisierungslücke unterstützen. Diesbezüglich wurden die Daten der reinen Probe bei einem exemplarischen Druck von 4 GPa auf diese Theorie überprüft, wobei eine maximale Hybridisierungslücke von etwa 15 meV mit unseren Ergebnissen vereinbar wäre und somit als weiteres Argument dient (Verbildlicht im Anhang in Abb. C.4). Letztendlich indizieren einige Gemeinsamkeiten zwischen CaMn_2Bi_2 und MBT, dass es sich bei MBT um einen Hochdruck-Halbleiter mit Hybridisierungslücke handelt [157, 182]. Denn analog zu CaMn_2Bi_2 findet bei MBT eine Hybridisierung von Mn-3d und Bi-6p/Te-5p Zuständen statt [15, 152] und der spezifische Widerstand steigt mit zunehmendem Druck ungewöhnlicherweise an [157, 182, 188].

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Diese Arbeit beschäftigt sich sowohl mit den optischen Eigenschaften des magnetischen topologischen Isolators MnBi_2Te_4 als auch mit der Sb-substituierten Variante $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ unter extremen Bedingungen. Die Ergebnisse wurden in drei Unterkapitel gegliedert, welche die Sb-Abhängigkeit der niederenergetischen optischen Anregungen, den Einfluss einer einsetzenden magnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen auf die elektronische Struktur sowie die prognostizierte ungewöhnliche Entwicklung der freien Ladungsträger unter externem Druck behandeln. Der Inhalt aller drei Kapitel wurde in drei verschiedenen Abhandlungen veröffentlicht, welche in den folgenden Abschnitten aufgezählt werden.

Optische Eigenschaften von verschiedenen $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ Proben mit unterschiedlichem Sb-Anteil

Der erste Abschnitt behandelt optische Messungen unter Umgebungsbedingungen für verschiedene Vertreter der $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ Verbindungsreihe. Es wurden jeweils eine Probe mit den Zusammensetzungen $x = 0; 0,39; 0,52; 0,70$ und $0,93$ sowie drei Proben der kritischen Sb-Substitution $x = 0,26$ untersucht. Zunächst wurden die nominellen Zusammensetzungen mithilfe von EDS-Messungen überprüft, welche leichte Abweichungen von den genannten zeigten und darauf hindeuteten, dass zwei Vertreter, die SL6C und die SL3E Proben, der $x = 0,26$ Verbindungen schwach n- und die dritte, mit der Bezeichnung SL3B1, schwach p-dotiert sein könnten. Diese Proben zeigen teilweise eine starke Positionsabhängigkeit bezüglich des Kurvenprofils in den Reflexionsspektren, was auf eine hohe Empfindlichkeit in Bezug auf leichte Unterschiede im Substitutionsgrad hindeutet. Die optischen Messungen bestätigten die Ergebnisse aus anderen Studien [17, 18, 159, 162], welche eine Abschwächung des metallischen Charakters für Zusammensetzungen $x < 0,26$ und einen entsprechenden Anstieg für $x > 0,26$ beschreiben. Eine ähnliche Sb-Abhängigkeit zeigt sich auch in den Parametern, welche aus den Drude-Lorentz-Anpassungen gewonnen werden. Allerdings konnte eine elektrisch isolierende Zusammensetzung, wie sie für $x = 0,26$ vorhergesagt wird, nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse belegten zudem, dass hauptsächlich die elektronischen Bänder in der Nähe der Fermi-Energie E_F von der Sb-Substitution betroffen sind, da hochenergetische Anregungen in unseren Daten unbeeinflusst bleiben.

M. Köpf *et al.*, „Evolution of the optical response of the magnetic topological insulators $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ with Sb content“, Phys. Rev. B **106**, 195118 (2022)

Auswirkungen einer einsetzenden antiferromagnetischen Ordnung auf die optischen Eigenschaften von $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,07}\text{Sb}_{0,93})_2\text{Te}_4$

Im nächsten Teilabschnitt wurde das Tieftemperaturverhalten der optischen Funktionen der höchst-substituierten $x = 0,93$ Probe untersucht. Es hat sich gezeigt, dass der magnetische Phasenübergang, wie zuvor bei den Ergebnissen der Temperaturmessungen der reinen MnBi_2Te_4 Probe [85, 129], in den optischen Daten nachgewiesen werden konnte. Bei Präsenz von topologischen Oberflächenzuständen wird vermutet, dass durch das Ausrichten der magnetischen Momente eine Lücke im Dirac-Kegel induziert wird. Diese führt vermutlich zu Anomalien in den Temperaturabhängigkeiten von Größen wie der Plasmafrequenz ω_{pl} und der Streurate γ der Drude-Terme sowie der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_{\text{pl}}^{\text{scr}}$. Auch in etwas höher energetischen Anregungen wie der optischen Lücke, lokalisiert durch den Einsatz der Interbandübergänge, waren teilweise schwache Änderungen in der Energieverschiebung ersichtlich. Unsere Ergebnisse lassen daher auf topologisch nicht-triviale Eigenschaften der hoch-substituierten Verbindung schließen, welche in anderen Studien aufgrund einer potenziellen Re-Invertierung der elektronischen Bänder umstritten sind [17, 161].

M. Köpf *et al.*, „Infrared study of the layered magnetic insulator $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,07}\text{Sb}_{0,93})_2\text{Te}_4$ at low temperatures“, Phys. Rev. B **105**, 195125 (2022)

Druckabhängige Entwicklung der freien Ladungsträger der reinen MnBi_2Te_4 und der $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,74}\text{Sb}_{0,26})_2\text{Te}_4$ Verbindung

In der letzten Messreihe dieser Arbeit wurden die Entwicklungen der freien Ladungsträger einer reinen MnBi_2Te_4 und $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,74}\text{Sb}_{0,26})_2\text{Te}_4$ Probe unter hohem externem Druck untersucht. Dabei konnte für beide Verbindungen eine Abnahme der freien Ladungsträgeranregungen festgestellt werden, welche mit dem Rückgang der metallischen Stärke bis etwa 12 GPa im Fall der reinen Verbindung aus anderen Studien übereinstimmt [157, 182]. Die abnehmende Leitfähigkeit wird, trotz Anstieg der freien Ladungsträgerdichte, potenziell durch eine Zunahme der effektiven Masse verursacht, welche durch eine Hybridisierungslücke erklärt werden kann, wie sie für den antiferromagnetischen Halbleiter CaMn_2Bi_2 nachgewiesen wurde [186–188]. Des Weiteren wurden Anzeichen für einen elektronisch topologischen Phasenübergang anhand von Anomalien in den optischen Parametern zwischen 2 und 4 GPa der MnBi_2Te_4 Messungen gefunden. Die Tatsache, dass ein derartiger Phasenübergang auch für die verwandte Verbindung Bi_2Te_3 [196–198] gefunden wurde, unterstreicht dieses Argument. Zuletzt konnte eine Verringerung der optischen Lücke in unseren Daten festgestellt werden, welche mit der berichteten Verkleinerung der Energie-lücke mit ansteigendem Druck in Verbindung gesetzt wurde [181, 182, 189].

M. Köpf *et al.*, „Optical study of the charge dynamics evolution in the topological insulators MnBi_2Te_4 and $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,74}\text{Sb}_{0,26})_2\text{Te}_4$ under high pressure“, Phys. Rev. B **109**, 245124 (2024)

Anhang

A $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ unter Umgebungsbedingungen

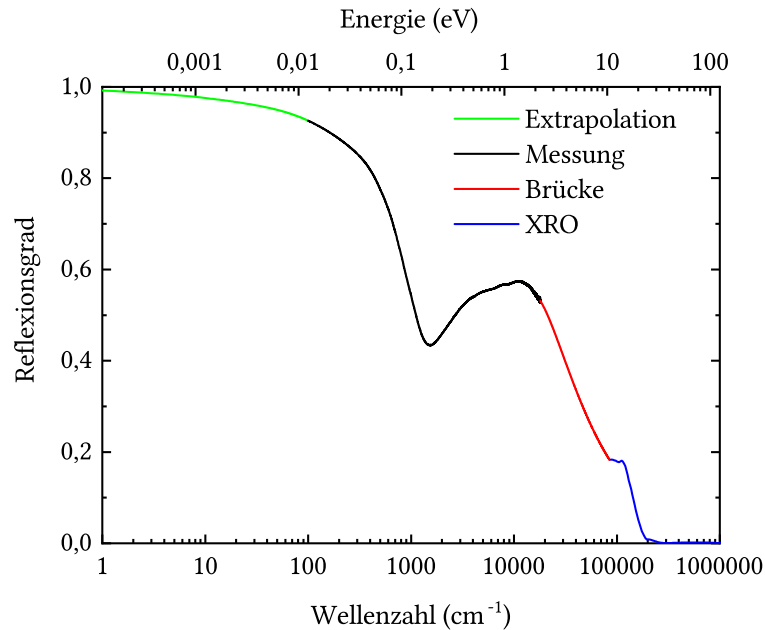


Abbildung A.1: Reflexionsgrad von MnBi_2Te_4 mit Extrapolation zu niedrigen Energien, dem XRO-Datensatz und der dazwischen liegenden Brücke.

Die Extrapolationen der Reflexionsdaten wurden folgendermaßen durchgeführt. Zu niedrigen Wellenzahlen wurde gemäß der Hagen-Rubens-Relation ein metallisches Verhalten simuliert. Dabei wurden geeignete Transportmessungen von MBT zur Festsetzung des spektralen Gewichts und der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} aus der Literatur extrahiert [170]. Für sehr hohe Wellenzahlen wurde die Kurve mithilfe der Informationen über Zusammensetzung und Volumendichte von MBT [137] über ein Programm von David Tanner [89] erstellt. Dieser Datensatz wird auch XRO (vom englischen Begriff *X-ray optics*) genannt. Die Lücke zwischen diesem und der Messreihe wurde mit einer Polynomfunktion zweiter Ordnung der Variable $1/\omega$ überbrückt. Somit wurde ein Datensatz erstellt, der über einen möglichst großen Spektralbereich verläuft, um die Phase als komplexen Teil des Reflexionsgrades zu berechnen und auf die optischen Funktionen zu schließen.

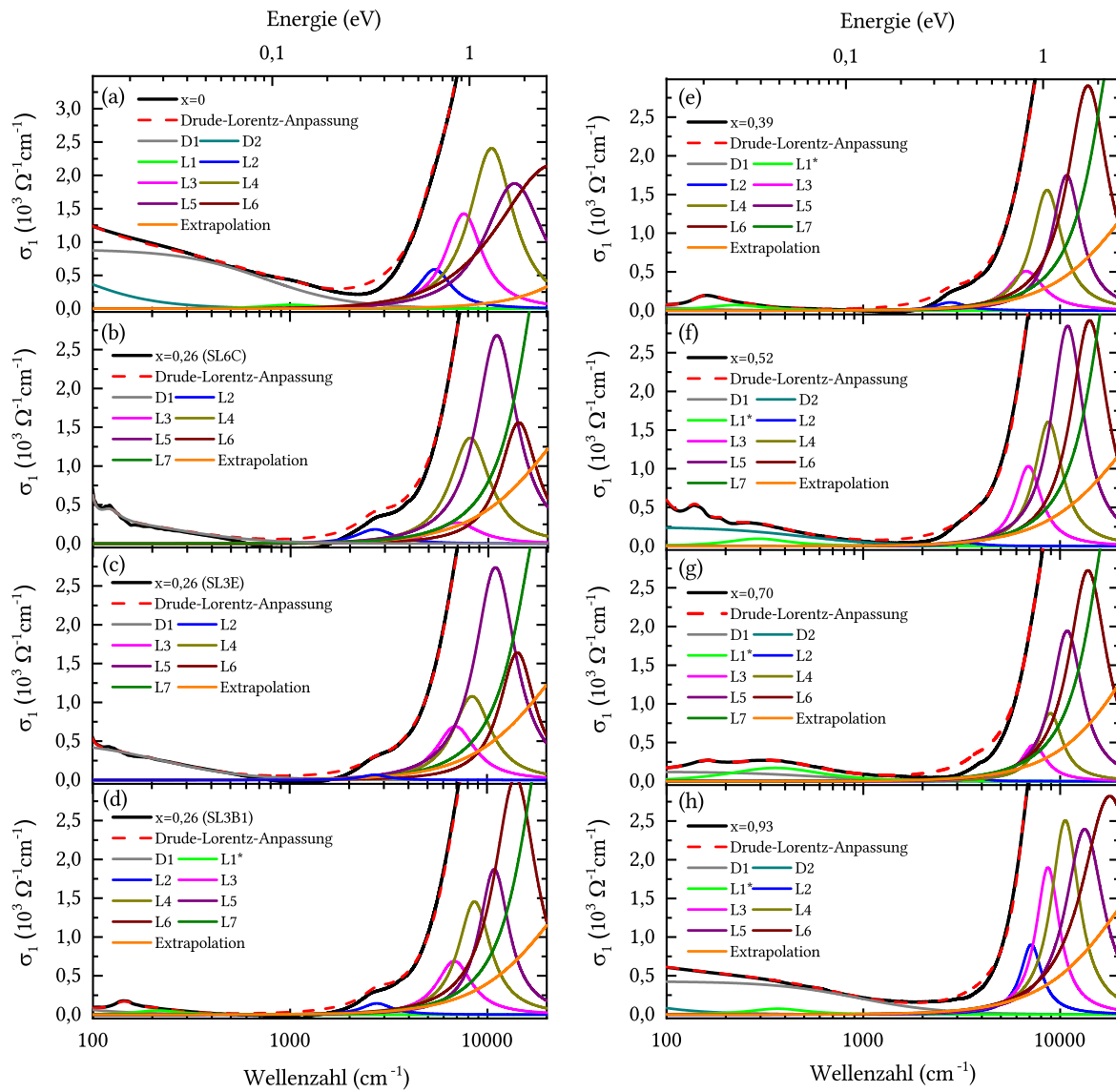


Abbildung A.2: Optische Leitfähigkeiten σ_1 und zugehörige Drude-Lorentz-Anpassungen samt aller einzelner Beiträge mit Fokus auf die niederenergetischen Anregungen für alle untersuchten Proben ((a) $x = 0$, (b) $x = 0,26$ (SL6C), (c) $x = 0,26$ (SL3E), (d) $x = 0,26$ (SL3B1), (e) $x = 0,39$, (f) $x = 0,52$, (g) $x = 0,70$, (h) $x = 0,93$).

B $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,07}\text{Sb}_{0,93})_2\text{Te}_4$ bei tiefen Temperaturen

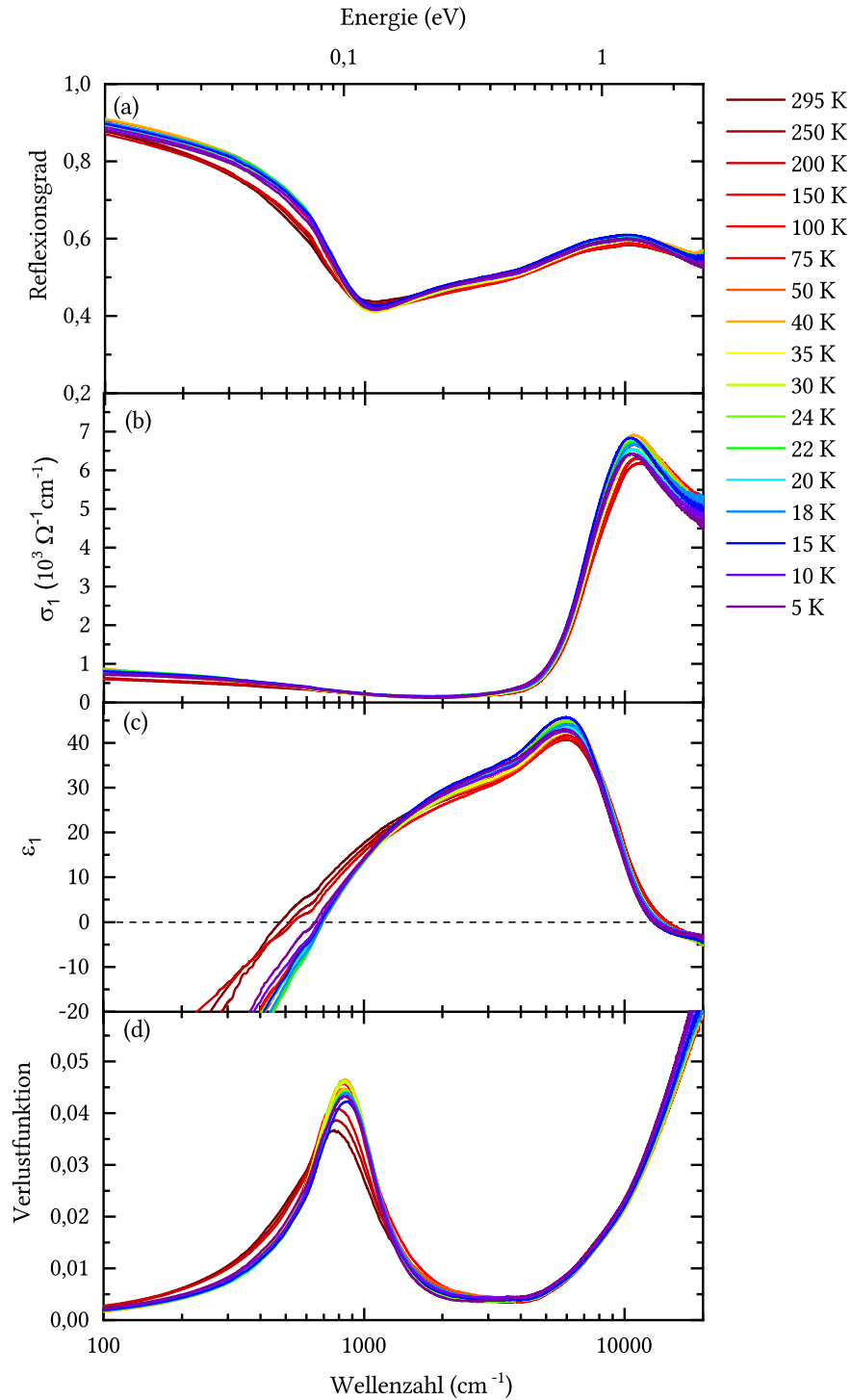


Abbildung B.1: Optische Funktionen der $x = 0,93$ Verbindung bei allen gemessenen Temperaturen ((a) Reflexionsgrad, (b) optische Leitfähigkeit σ_1 , (c) Realteil der dielektrischen Funktion ϵ_1 und (d) Verlustfunktion).

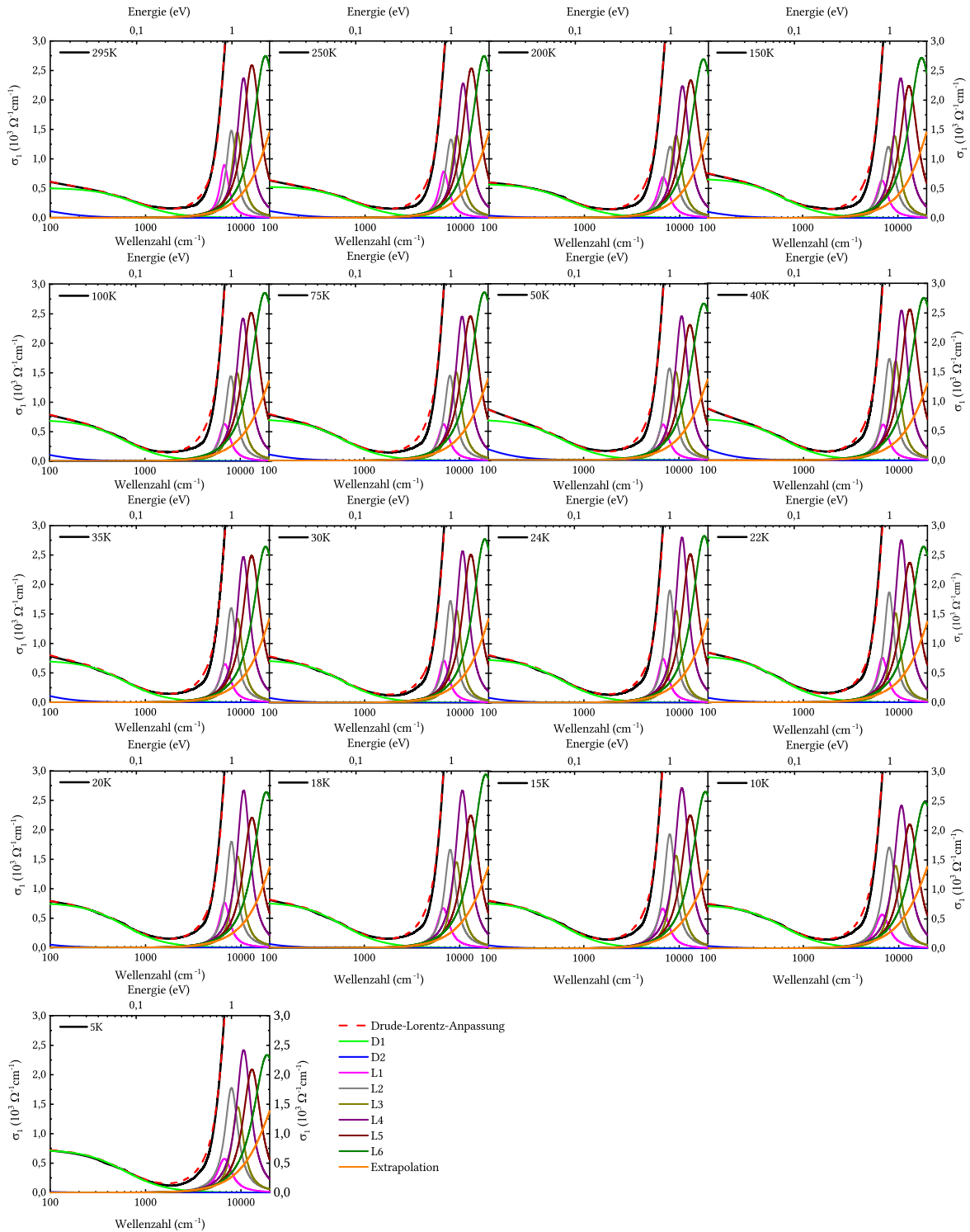


Abbildung B.2: Drude-Lorentz-Anpassungen der optischen Leitfähigkeiten von allen gemessenen Temperaturen der $x = 0,93$ Verbindung samt aller Drude- und Lorentz-Beiträge.

C MnBi_2Te_4 und $\text{Mn}(\text{Bi}_{0,74}\text{Sb}_{0,26})_2\text{Te}_4$ unter externem Druck

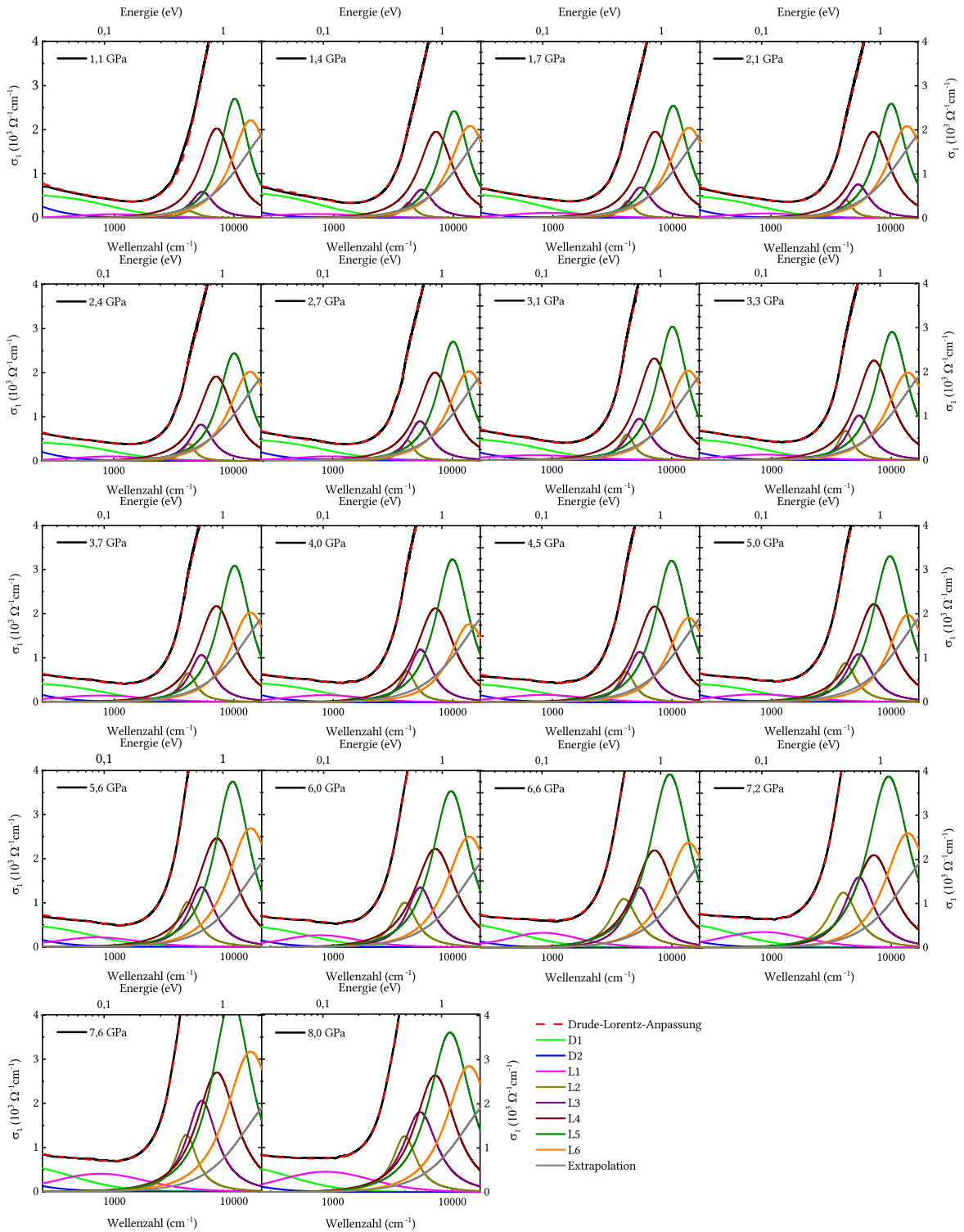


Abbildung C.1: Drude-Lorentz-Anpassungen der optischen Leitfähigkeiten von allen gemessenen Drücken der MBT-Probe samt aller Drude- und Lorentz-Beiträge.

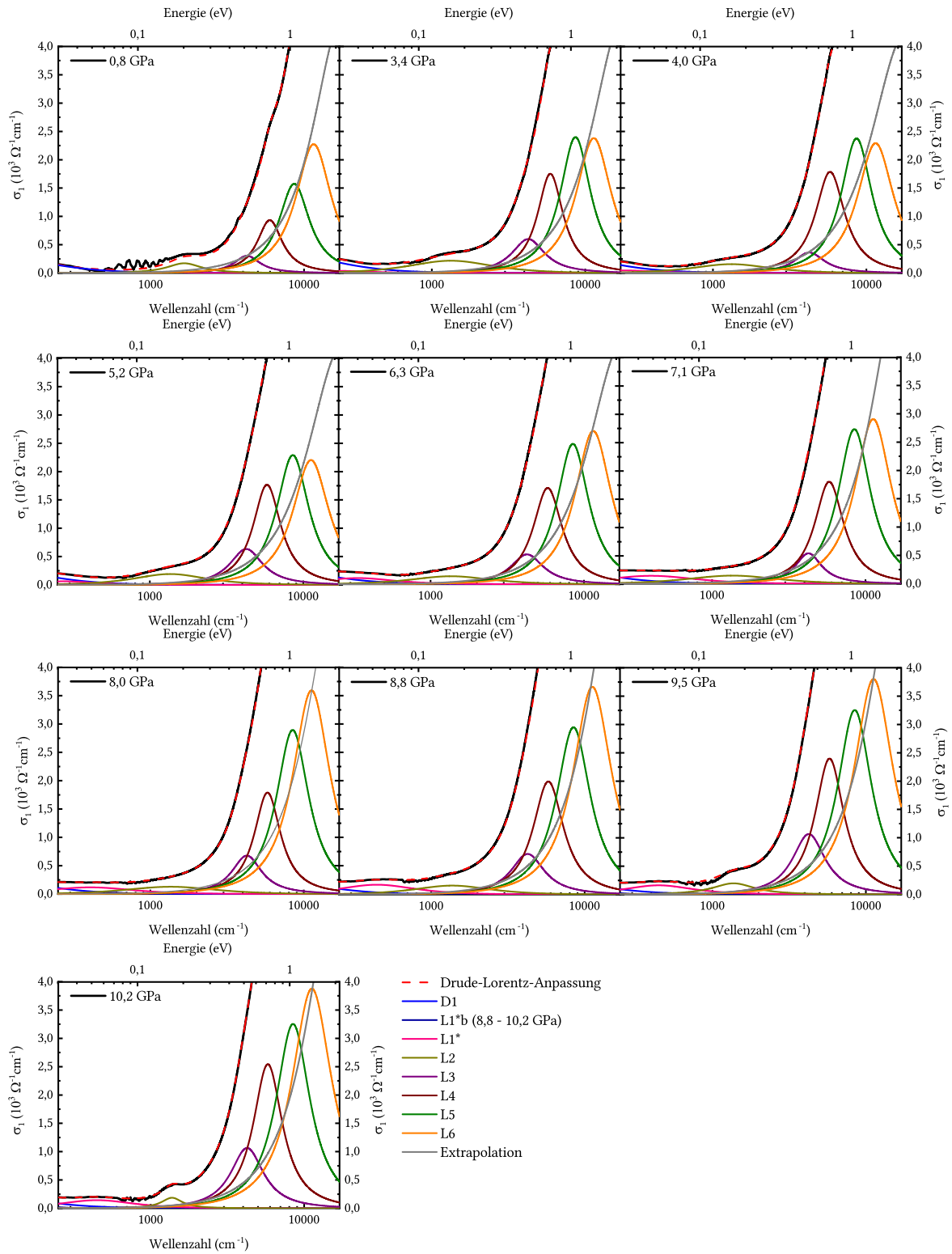


Abbildung C.2: Drude-Lorentz-Anpassungen der optischen Leitfähigkeiten von allen gemessenen Drücken der $x = 0,26$ Probe samt aller Drude- und Lorentz-Beiträge.

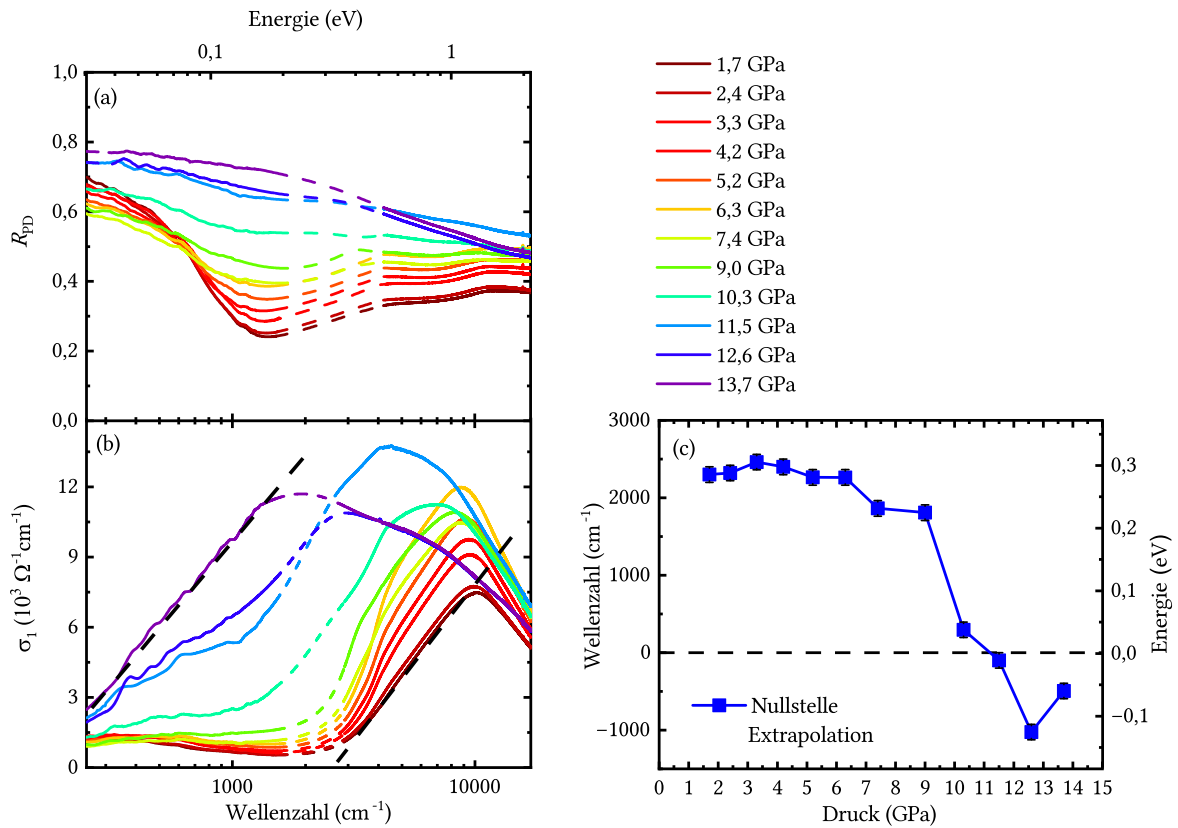


Abbildung C.3: (a) Reflexionsgrad und (b) optische Leitfähigkeit von MBT unter externem Druck, gemessen mit einer 600 μm Diamantstempelzelle. In (c) sind die Werte der Nullstellen der linearen Extrapolationen des Interbandanstiegs aus (b) zusammengefasst.

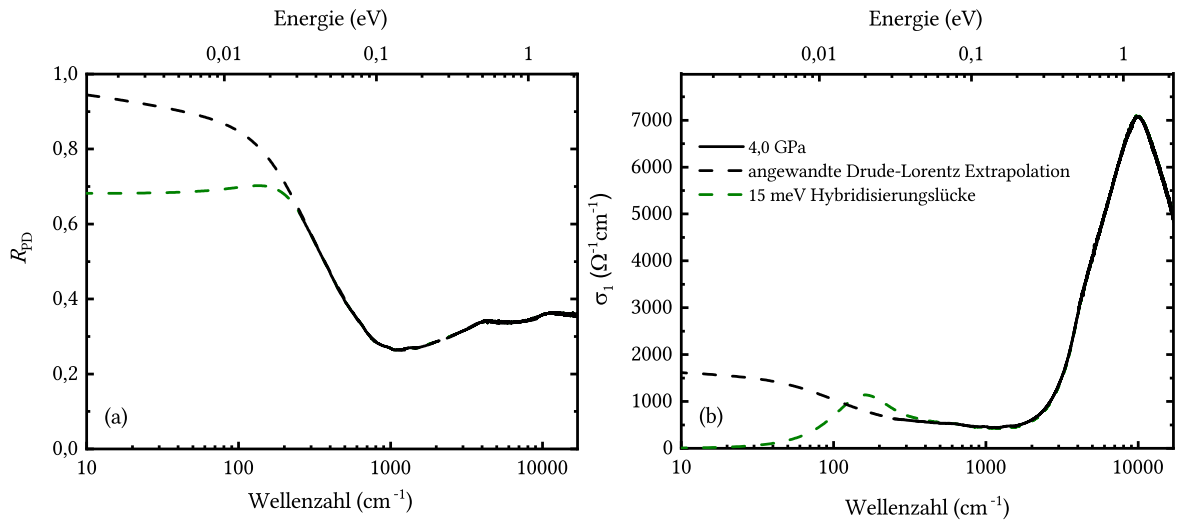


Abbildung C.4: Vergleich zwischen zwei verschiedenen Extrapolationen bei niedrigen Wellenzahlen der 900 DAC MBT-Messung bei 4 GPa in Form einer Drude-Lorentz-Anpassung und einer Hybridisierungslücke mit einer Größe von 15 meV. In (a) ist der Reflexionsgrad und in (b) die optische Leitfähigkeit σ_1 dargestellt.

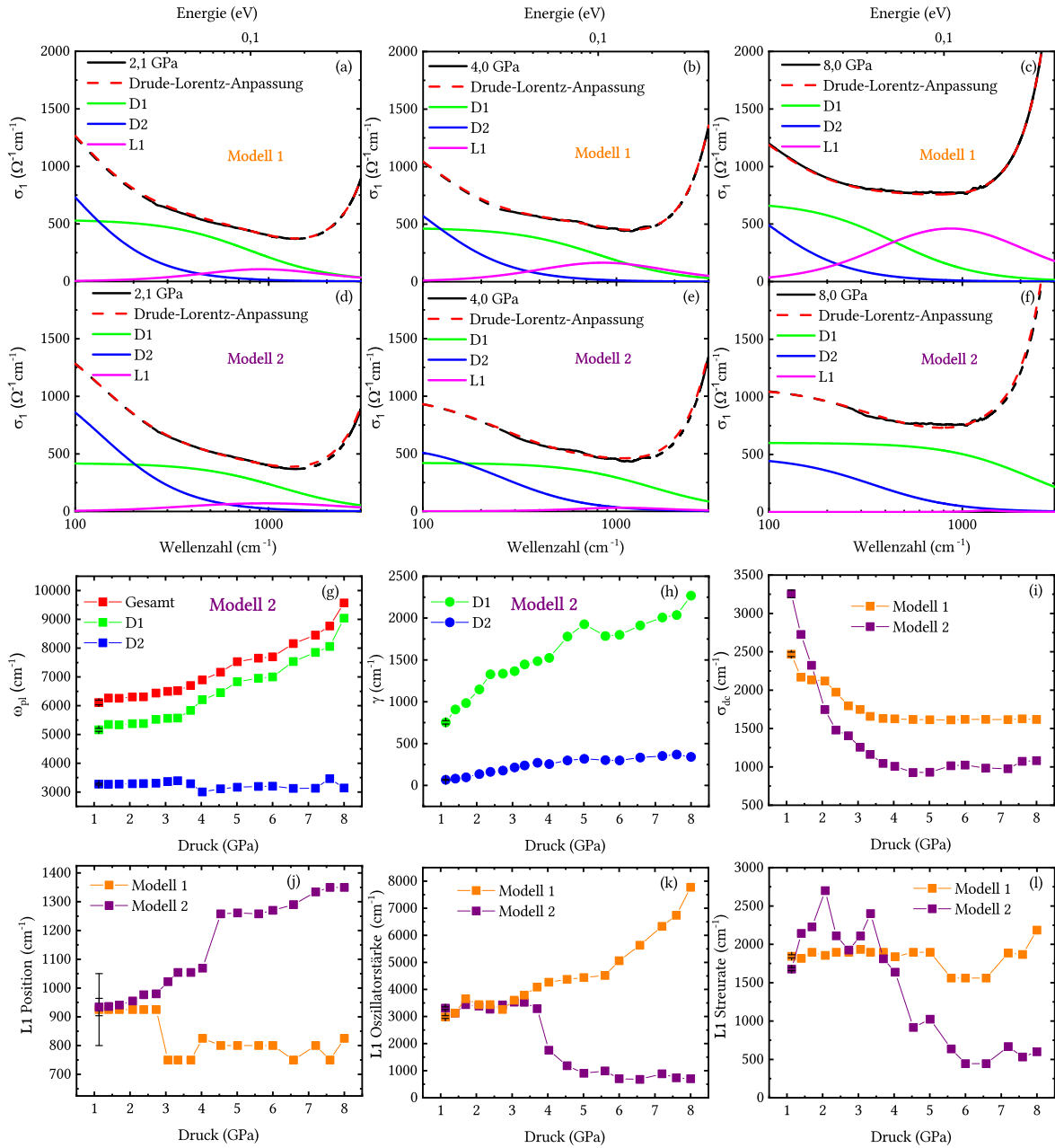


Abbildung C.5: Vergleich von zwei verschiedenen Drude-Lorentz-Modellen für die Anpassungen der MBT-Druckdaten. In (a-c) werden die optischen Leitfähigkeiten und die Anpassungen mit den niederenergetischen Anregungen für die Drücke 2,1; 4 und 8 GPa im Fall von unserem angewandten Modell 1 gezeigt. In (d-f) findet man die entsprechenden Anpassungen für das alternative Modell 2. In (g-i) werden die Plasmafrequenzen ω_{pl} , Streuraten γ und Gleichstromleitfähigkeiten σ_{dc} der Drude-Terme charakterisiert und (j-l) kann man die Positionen, Oszillatorstärken und Streuraten der L1 Oszillatoren beider Modelle entnehmen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. W. Anderson, *Basic Notions of Condensed Matter Physics* (Taylor & Francis Group LLC, 2018), S. 8–70.
- [2] X.-L. Qi und S.-C. Zhang, „Topological insulators and superconductors“, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 10571110 (2011).
- [3] M. Z. Hasan und C. L. Kane, „Colloquium: Topological insulators“, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [4] M. Z. Hasan und J. E. Moore, „Three-Dimensional Topological Insulators“, *Annu. Rev. Cond. Mat. Phys.* **2**, 5578 (2011).
- [5] J. E. Moore, „The birth of topological insulators“, *Nature* **464**, 194198 (2010).
- [6] M. J. Gilbert, „Topological electronics“, *Commun. Phys.* **4**, 70 (2021).
- [7] W. Tian, W. Yu, J. Shi und Y. Wang, „The Property, Preparation and Application of Topological Insulators: A Review“, *Materials* **10**(7), 814 (2017).
- [8] C. Yue, S. Jiang, H. Zhu, L. Chen, Q. Sun und D. W. Zhang, „Device Applications of Synthetic Topological Insulator Nanostructures“, *Electronics* **7**(10), 225 (2018).
- [9] H. Zhu, E. Zhao, C. A. Richter und Q. Li, „Topological Insulator Bi₂Se₃ Nanowire Field Effect Transistors“, *ECS Trans.* **64**, 51 (2014).
- [10] X. Zhang, J. Wang und S.-C. Zhang, „Topological insulators for high-performance terahertz to infrared applications“, *Phys. Rev. B* **82**, 245107 (2010).
- [11] Y. Tokura, K. Yasuda und A. Tsukazaki, „Magnetic topological insulators“, *Nat. Rev. Phys.* **1**, 126 (2020).
- [12] B. A. Bernevig, C. Felser und H. Beidenkopf, „Progress and prospects in magnetic topological materials“, *Nature* **603**, 4151 (2022).
- [13] C.-Z. Chang, C.-X. Liu und A. H. MacDonald, „Colloquium: Quantum anomalous Hall effect“, *Rev. Mod. Phys.* **95**, 011002 (2023).
- [14] H. Chi und J. S. Moodera, „Progress and prospects in the quantum anomalous Hall effect“, *APL Mater.* **10**, 090903 (2022).
- [15] M. M. Otrokov, T. V. Menshchikova, I. P. Rusinov, M. G. Vergniory, V. M. Kuznetsov und E. V. Chulkov, „Magnetic extension as an efficient method for realizing the quantum anomalous hall state in topological insulators“, *JETP Lett.* **105**, 297302 (2017).
- [16] M. M. Otrokov, T. V. Menshchikova, M. G. Vergniory, I. P. Rusinov, A. Yu Vyazovskaya, Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, A. Ernst, P. M. Echenique, A. Arnau und E. V. Chulkov, „Highly-ordered wide bandgap materials for quantized anomalous Hall and magnetoelectric effects“, *2D Mater.* **4**, 025082 (2017).

- [17] B. Chen, F. Fei, D. Zhang, B. Zhang, W. Liu, S. Zhang, P. Wang, B. Wei, Y. Zhang, Z. Zuo, J. Guo, Q. Liu, Z. Wang, X. Wu, J. Zong, X. Xie, W. Chen, Z. Sun, S. Wang, Y. Zhang, M. Zhang, X. Wang, F. Song, H. Zhang, D. Shen und B. Wang, „Intrinsic magnetic topological insulator phases in the Sb doped MnBi_2Te_4 bulks and thin flakes“, *Nat. Commun.* **10**, 4469 (2019).
- [18] S. H. Lee, D. Graf, L. Min, Y. Zhu, H. Yi, S. Ciocys, Y. Wang, E. S. Choi, R. Basnet, A. Fereidouni, A. Wegner, Y.-F. Zhao, K. Verlinde, J. He, R. Redwing, V. Gopalan, H. O. H. Churchill, A. Lanzara, N. Samarth, C.-Z. Chang, J. Hu und Z. Q. Mao, „Evidence for a Magnetic-Field-Induced Ideal Type-II Weyl State in Antiferromagnetic Topological Insulator $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ “, *Phys. Rev. X* **11**, 031032 (2021).
- [19] X.-L. Qi und S.-C. Zhang, „The quantum spin Hall effect and topological insulators“, *Phys. Today* **63**, 3338 (2010).
- [20] G. Tkachov, *Topological Insulators - The Physics of Spin Helicity in Quantum Transport* (Pan Stanford Publishing, 2015), S. 1–108.
- [21] S.-Q. Shen, *Topological Insulators - Dirac Equation in Condensed Matters* (Springer Berlin Heidelberg, 2012), S. 1–153.
- [22] G. Tkachov, *Topological Quantum Materials- Concepts, Models, and Phenomena* (Jenny Stanford Publishing, 2022), S. 1–127.
- [23] T. Wehling, A. Black-Schaffer und A. Balatsky, „Dirac materials“, *Adv. Phys.* **63**, 176 (2014).
- [24] C. Boehmer und L. Corpe, „Helicity—from Clifford to graphene“, *J. Phys. A: Math. Theor.* **45**, 205206 (2012).
- [25] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov und A. K. Geim, „The electronic properties of graphene“, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109162 (2009).
- [26] B. Yan und S.-C. Zhang, „Topological materials“, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 096501 (2012).
- [27] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics (Second Edition)* (Cambridge - University Press, 2017), S. 1–23.
- [28] N. Straumann, *Quantenmechanik - Ein Grundkurs über nichtrelativistische Quantentheorie* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013), S. 23–77.
- [29] T. Fließbach, *Quantenmechanik - Lehrbuch zur Theoretischen Physik III* (Springer Spektrum, 2018), S. 3–57.
- [30] M. Goerbig und G. Montambaux, „Dirac Fermions in Condensed Matter and Beyond“, in *Progress in Mathematical Physics* (Springer International Publishing, 2017), S. 25–53.
- [31] N. Armitage, E. Mele und A. Vishwanath, „Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids“, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015001 (2018).
- [32] P. A. M. Dirac, „The quantum theory of the electron“, *Proc. R. Soc. Lond. A* **117**, 610624 (1928).

- [33] R. Jackiw und C. Rebbi, „Solitons with fermion number $1/2$ “, Phys. Rev. D **13**, 3398 (1976).
- [34] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale und M. den Nijs, „Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential“, Phys. Rev. Lett. **49**, 405 (1982).
- [35] D. N. Sheng, Z. Y. Weng, L. Sheng und F. D. M. Haldane, „Quantum Spin-Hall Effect and Topologically Invariant Chern Numbers“, Phys. Rev. Lett. **97**, 036808 (2006).
- [36] H. Fukaya, T. Onogi und S. Yamaguchi, „Thouless-Kohmoto-Nightingale-den Nijs formula for a general Hamiltonian“, Phys. Rev. D **101**, 074507 (2020).
- [37] C. L. Kane und E. J. Mele, „ \mathbb{Z}_2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect“, Phys. Rev. Lett. **95**, 146802 (2005).
- [38] M. Fruchart und D. Carpentier, „An introduction to topological insulators“, C. R. Physique **14**, 779815 (2013).
- [39] C. L. Kane, *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science - Topological Band Theory and the \mathbb{Z}_2 Invariant* (Elsevier, 2013), S. 3–34.
- [40] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi und S.-C. Zhang, „Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells“, Science **318**, 766770 (2007).
- [41] B. A. Bernevig, T. L. Hughes und S.-C. Zhang, „Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells“, Science **314**, 17571761 (2006).
- [42] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava und M. Z. Hasan, „A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase“, Nature **452**, 970974 (2008).
- [43] H. M. Benia, C. Straßer, K. Kern und C. R. Ast, „Surface band structure of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (111)“, Phys. Rev. B **91**, 161406 (2015).
- [44] J. Koch, P. Kröger, H. Pfnür und C. Tegenkamp, „Surface state conductivity in epitaxially grown $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (111) films“, New J. Phys. **18**, 093012 (2016).
- [45] M. Franz und L. Molenkamp, *Topological Insulators (Volume 6)* (Elsevier, 2013), S. 4–238.
- [46] 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 und Z. X. Shen, „Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 “, Science **325**, 178181 (2009).
- [47] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava und M. Z. Hasan, „Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface“, Nat. Phys. **5**, 398402 (2009).
- [48] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang und S.-C. Zhang, „Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface“, Nat. Phys. **5**, 438442 (2009).

- [49] P. Larson, V. A. Greanya, W. C. Tonjes, R. Liu, S. D. Mahanti und C. G. Olson, „Electronic structure of Bi_2X_3 ($X = \text{S, Se, T}$) compounds: Comparison of theoretical calculations with photoemission studies“, *Phys. Rev. B* **65**, 085108 (2002).
- [50] P. Larson, S. D. Mahanti und M. G. Kanatzidis, „Electronic structure and transport of Bi_2Te_3 and BaBiTe_3 “, *Phys. Rev. B* **61**, 81628171 (2000).
- [51] J. Moore, „The next generation“, *Nat. Phys.* **5**, 378380 (2009).
- [52] J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma und Y. Wang, „Band structure engineering in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ternary topological insulators“, *Nat. Commun.* **2**, 574 (2011).
- [53] D. Kong, Y. Chen, J. J. Cha, Q. Zhang, J. G. Analytis, K. Lai, Z. Liu, S. S. Hong, K. J. Koski, S.-K. Mo, Z. Hussain, I. R. Fisher, Z.-X. Shen und Y. Cui, „Ambipolar field effect in the ternary topological insulator $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ by composition tuning“, *Nat. Nanotech.* **6**, 705709 (2011).
- [54] C. Weyrich, M. Drögeler, J. Kampmeier, M. Eschbach, G. Mussler, T. Merzenich, T. Stoica, I. E. Batov, J. Schubert, L. Plucinski, B. Beschoten, C. M. Schneider, C. Stampfer, D. Grützmacher und T. Schäpers, „Growth, characterization, and transport properties of ternary $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ topological insulator layers“, *Condens. Matter* **28**, 495501 (2016).
- [55] X. He, T. Guan, X. Wang, B. Feng, P. Cheng, L. Chen, Y. Li und K. Wu, „Highly tunable electron transport in epitaxial topological insulator $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 123111 (2012).
- [56] Q. Liu, C.-X. Liu, C. Xu, X.-L. Qi und S.-C. Zhang, „Magnetic Impurities on the Surface of a Topological Insulator“, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 156603 (2009).
- [57] W. Luo und X.-L. Qi, „Massive Dirac surface states in topological insulator/magnetic insulator heterostructures“, *Phys. Rev. B* **87**, 085431 (2013).
- [58] Y. Gong, J. Guo, J. Li, K. Zhu, M. Liao, X. Liu, Q. Zhang, L. Gu, L. Tang, X. Feng, D. Zhang, W. Li, C. Song, L. Wang, P. Yu, X. Chen, Y. Wang, H. Yao, W. Duan, Y. Xu, S.-C. Zhang, X. Ma, Q.-K. Xue und K. He, „Experimental Realization of an Intrinsic Magnetic Topological Insulator“, *Chin. Phys. Lett.* **36**, 076801 (2019).
- [59] J. Liu und T. Hesjedal, „Magnetic Topological Insulator Heterostructures: A Review“, *Adv. Mater.* **35**, 2102427 (2023).
- [60] C.-Z. Chang, J. Zhang, X. Feng, J. Shen, Z. Zhang, M. Guo, K. Li, Y. Ou, P. Wei, L.-L. Wang, Z.-Q. Li, Y. Feng, S. Ji, X. Chen, J. Jia, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang, K. He, Y. Wang, L. Lu, X.-C. Ma und Q.-K. Xue, „Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator“, *Science* **340**, 167 (2013).
- [61] R. Yu, W. Zhang, S.-C. Zhang, X. Dai und Z. Fang, „Quantized anomalous Hall effect in magnetic topological insulators“, *Science* **329**, 6164 (2010).
- [62] P. Wang, J. Ge, J. Li, Y. Liu, Y. Xu und J. Wang, „Intrinsic magnetic topological insulators“, *The Innovation* **2(2)**, 100098 (2021).

- [63] C.-Z. Chang und M. Li, „Quantum anomalous Hall effect in time-reversal-symmetry breaking topological insulators“, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 123002 (2016).
- [64] K. He, Y. Wang und Q.-K. Xue, „Topological Materials: Quantum Anomalous Hall System“, *Annu. Rev. Cond. Mat. Phys.* **9**, 329344 (2018).
- [65] C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang und S.-C. Zhang, „Quantum Anomalous Hall Effect in $\text{Hg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$ Quantum Wells“, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 146802 (2008).
- [66] Y. Liu, L.-L. Wang, Q. Zheng, Z. Huang, X. Wang, M. Chi, Y. Wu, B. C. Chakoumakos, M. A. McGuire, B. C. Sales, W. Wu und J. Yan, „Site Mixing for Engineering Magnetic Topological Insulators“, *Phys. Rev. X* **11**, 021033 (2021).
- [67] Y. Ou, C. Liu, G. Jiang, Y. Feng, D. Zhao, W. Wu, X.-X. Wang, W. Li, C. Song, L.-L. Wang, W. Wang, W. Wu, Y. Wang, K. He, X.-C. Ma und Q.-K. Xue, „Enhancing the Quantum Anomalous Hall Effect by Magnetic Codoping in a Topological Insulator“, *Adv. Mater.* **30**, 1703062 (2018).
- [68] Y. Deng, Y. Yu, M. Z. Shi, Z. Guo, Z. Xu, J. Wang, X. H. Chen und Y. Zhang, „Quantum anomalous Hall effect in intrinsic magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 “, *Science* **367**, 895 (2020).
- [69] C. Liu, Y. Wang, H. Li, Y. Wu, Y. Li, J. Li, K. He, Y. Xu, J. Zhang und Y. Wang, „Robust axion insulator and Chern insulator phases in a two-dimensional antiferromagnetic topological insulator“, *Nat. Mater.* **19**, 522 (2020).
- [70] C. Liu, Y. Wang, M. Yang, J. Mao, H. Li, Y. Li, J. Li, H. Zhu, J. Wang, L. Li, Y. Wu, Y. Xu, J. Zhang und Y. Wang, „Magnetic-field-induced robust zero Hall plateau state in MnBi_2Te_4 Chern insulator“, *Nat. Commun.* **12**, 4647 (2021).
- [71] X. Ovchinnikov Dmitry and Huang, Z. Lin, Z. Fei, J. Cai, T. Song, M. He, Q. Jiang, C. Wang, H. Li, Y. Wang, Y. Wu, D. Xiao, J.-H. Chu, J. Yan, C.-Z. Chang, Y.-T. Cui und X. Xu, „Intertwined Topological and Magnetic Orders in Atomically Thin Chern Insulator MnBi_2Te_4 “, *Nano Lett.* **21**, 25442550 (2021).
- [72] Z. Ying, S. Zhang, B. Chen, B. Jia, F. Fei, M. Zhang, H. Zhang, X. Wang und F. Song, „Experimental evidence for dissipationless transport of the chiral edge state of the high-field Chern insulator in MnBi_2Te_4 nanodevices“, *Phys. Rev. B* **105**, 085412 (2022).
- [73] H. Zhang, T. Pincelli, C. Jozwiak, T. Kondo, R. Ernstorfer, T. Sato und S. Zhou, „Angle-resolved photoemission spectroscopy“, *Nat. Rev. Methods Primers* **2**, 54 (2022).
- [74] A. Damascelli, Z. Hussain und Z.-X. Shen, „Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors“, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [75] K. Klitzing, „The quantized Hall effect“, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 519 (1986).
- [76] J. E. Avron, D. Osadchy und R. Seiler, „A Topological Look at the Quantum Hall Effect“, *Phys. Today* **56**, 3842 (2003).
- [77] H. Weng, R. Yu, X. Hu, X. Dai und Z. Fang, „Quantum anomalous Hall effect and related topological electronic states“, *Adv. Phys.* **64**, 227282 (2015).

- [78] J. Weis und K. Klitzing, „Metrology and microscopic picture of the integer quantum Hall effect“, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **369**, 39543974 (2011).
- [79] M. Dressel und G. Grüner, *Electrodynamics of Solids - Optical Properties of Electrons in Matter* (Cambridge University press, 2002), S. 9–339.
- [80] M. Fox, *Optical properties of solids.* (Oxford University Press, New York, 2001), S. 1–213.
- [81] F. Wooten, *Optical properties of solids.* (Academic press, 1972), S. 85–90.
- [82] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser (3.Auflage)* (Vieweger+Teubner, 2008), S. 85–151.
- [83] H. A. Kramers, „La diffusion de la lumiere par les atomes“, *Atti Cong. Intern. Fisica*, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como **2**, 545–557 (1927).
- [84] R. d. L. Kronig, „On the Theory of Dispersion of X-Rays“, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, 547557 (1926).
- [85] M. Köpf, *Optical properties of $MnBi_2Te_4$ and $Mn(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_4$ crystals at Ambient Conditions and Low Temperatures* (Master Thesis, 2020).
- [86] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. B. Cronin und A. G. S. Filho, *Solid State Properties - From Bulk to Nano* (Springer Verlag GmbH, 2018), S. 317–507.
- [87] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials (4th Edition)* (Springer Science & Business Media, 2011), S. 215–335.
- [88] A. B. Kuzmenko, „Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra“, *Rev. of Sci. Instrum.* **76**, 083108 (2005).
- [89] D. B. Tanner, „Use of x-ray scattering functions in Kramers-Kronig analysis of reflectance“, *Phys. Rev. B* **91**, 035123 (2015).
- [90] P. Griffiths und J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry (2nd Edition)* (John Wiley & Sons, Inc., 2007), S. 1–173.
- [91] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (2nd Edition)* (Taylor & Francis Group, LLC, 2011), S. 1–53.
- [92] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd, 2004), S. 15–70.
- [93] Bruker Optik GmbH, *Vertex 80v - Benutzerhandbuch (1.Auflage)* (Rudolf Plank Str. 27, D-76275 Ettlingen, www.brukeroptics.com, 2006), S. 1–75.
- [94] Bruker Optik GmbH, *Hyperion - Benutzerhandbuch (1.Auflage)* (Rudolf Plank Str. 27, D-76275 Ettlingen, www.brukeroptics.com, 2003), S. 1–75.
- [95] Korth Kristalle, *Unsere Materialien*, (21.05.2024) <https://www.korth.de/material>.
- [96] A. D. Rakic, „Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum“, *Appl. Opt.* **34**, 47554767 (1995).
- [97] S. Babar und J. H. Weaver, „Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited“, *Appl. Opt.* **54**, 477481 (2015).

- [98] F. Peter, „Über Brechungsindizes und Absorptionskonstanten des Diamanten zwischen 644 und 226 μm “, *Zeitschrift für Physik* **15**, 358368 (1923).
- [99] CryoVac GmbH & Co. KG, *Bedienungsanleitung He-Konti Kryostat Typ Mikro* (Langbaughstr. 13, D-53842 Troisdorf, www.cryovac.de, 2007).
- [100] A. Jayaraman, „Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations“, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65108 (1983).
- [101] J. M. Recio, J. M. Menendez und A. O. de la Roza, *An Introduction to High-Pressure Science and Technology* (Taylor & Francis Group, LLC, 2016), S. 220–257.
- [102] M. E. Thomas und W. J. Tropsch, „Optical properties of diamond“, *Proc. SPIE* **2286**, 144151 (1994).
- [103] H. R. Philipp und E. A. Taft, „Optical properties of Diamond in the Vacuum Ultraviolet“, *Phys. Rev.* **127**, 159161 (1962).
- [104] Almax EasyLab-Science under pressure, *Generalities on Diamond Anvil Cells (DACs)*, (27.05.2024) <https://almax-easylab.com/resource/generalities-on-diamond-anvil-cells-dacs/>.
- [105] Stefan Klotz, *Techniques in High pressure Neutron Scattering* (Taylor & Francis Group, LLC, 2013), S. 21–24.
- [106] A. Celeste, F. Borondics und F. Capitani, „Hydrostaticity of pressure-transmitting media for high pressure infrared spectroscopy“, *High Pressure Research* **39**, 608618 (2019).
- [107] Q. Zhao, Z. Zhang und X. Ouyang, „Electronic structure and optical properties of CsI under high pressure: a first-principles study“, *RSC Adv.* **7**, 52449 (2017).
- [108] H. R. Philipp und E. A. Taft, „Kramers-Kronig Analysis of Reflectance Data for Diamond“, *Phys. Rev.* **136**, A1445A1448 (1964).
- [109] A. Pashkin, M. Dressel und C. A. Kuntscher, „Pressure-induced deconfinement of the charge transport in the quasi-one-dimensional Mott insulator $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ “, *Phys. Rev. B* **74**, 165118 (2006).
- [110] L. Kong und G. Liu, „Synchrotron-based infrared microspectroscopy under high pressure: An introduction“, *Matter Radiat. Extremes* **6**, 068202 (2021).
- [111] J. S. Plaskett und P. N. Schatz, „On the Robinson and Price (Kramers–Kronig) Method of Interpreting Reflection Data Taken through a Transparent Window“, *J. Chem. Phys.* **38**, 612617 (1963).
- [112] D. R. Stephens und H. G. Drickamer, „Effect of Pressure on the Spectrum of Ruby“, *J. Chem. Phys.* **35**, 427429 (1961).
- [113] S. J. Duclos, Y. K. Vohra und A. L. Ruoff, „Pressure dependence of the 4T_2 and 4T_1 absorption bands of ruby to 35 GPa“, *Phys. Rev. B* **41**, 53725381 (1990).
- [114] K. Syassen, „Ruby under pressure“, *High Pressure Research* **28(2)**, 75126 (2008).
- [115] A. D. Chijioke, W. J. Nellis, A. Soldatov und I. F. Silvera, „The ruby pressure standard to 150 GPa“, *J. Appl. Phys.* **98**, 114905 (2005).

- [116] Andor Technology - Oxford Instruments, *Shamrock 303 Spectrograph - Product Manual*, (18.06.2024) <https://andor.oxinst.com/downloads/view/shamrock-303-spectrograph-product-manual>.
- [117] iDus 420 CCD, *Shamrock 303 Spectrograph - Product Manual*, (18.06.2024) <https://andor.oxinst.com/products/idus-spectroscopy-cameras/idus-420>.
- [118] J. C. Russ, *Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis* (Butterworths & Co, 1984), S. 1–42.
- [119] P. F. Schmidt, L. J. Balk, R. Blaschke, W. Bröcker, E. Demm, L. Engel, R. Göcke, R. Hauert, E. R. Krefting, T. Müller, H. Raith, M. Roth und J. Woodtli, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse* (expert Verlag, 1994), S. 371–472.
- [120] S. L. Flegler, J. W. Heckman Jr und K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie (Grundlagen, Methoden, Anwendungen)* (Spektrum Akademischer Verlag, 1995), S. 219–251.
- [121] Y. Song und Q. Liao, *Characterization of Condensed Matter - An Introduction to Composition, Microstructure, and Surface Methods* (Wiley-VCH GmbH, 2023), S. 167–177.
- [122] Oxford Industries, *Ultim® Max*, (30.07.2024) <https://nano.oxinst.com/products/ultim-max>.
- [123] Zeiss Mikroskopie, *ZEISS GeminiSEM - FE-SEM für höchste Anforderungen an Subnanometer-Imaging, Analytik und Probenflexibilität*, (30.07.2024) <https://www.zeiss.com/microscopy/de/produkte/sem-und-fib-sem/sem/die-geminisem-produktfamilie.html#technology>.
- [124] M. Buchner, K. Hoefler, B. Henne, V. Ney und A. Ney, „Tutorial: Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics“, *HJ. Appl. Phys.* **124**, 161101 (2018).
- [125] V. Franco und B. Dodrill, *Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization* (Springer Nature Switzerland, 2021), S. 39–63.
- [126] D. Budker und D. F. Jackson Kimball, *Optical Magnetometry* (Cambridge University Press, 2013), S. 398–402.
- [127] Quantum Design - Europe, *MPMS3 SQUID magnetometer*, (19.06.2024) <https://qd-europe.com/de/en/product/mpms3-squid-magnetometer/>.
- [128] M. Köpf, S. H. Lee, Z. Q. Mao und C. A. Kuntscher, „Evolution of the optical response of the magnetic topological insulators $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ with Sb content“, *Phys. Rev. B* **106**, 195118 (2022).
- [129] M. Köpf, J. Ebad-Allah, S. H. Lee, Z. Q. Mao und C. A. Kuntscher, „Influence of magnetic ordering on the optical response of the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. B* **102**, 165139 (2020).
- [130] M. Köpf, S. H. Lee, H. Kumar, Z. Q. Mao und C. A. Kuntscher, „Infrared study of the layered magnetic insulator $\text{Mn}(\text{Bi}_{0.07}\text{Sb}_{0.93})_2\text{Te}_4$ at low temperatures“, *Phys. Rev. B* **105**, 195125 (2022).

- [131] M. Köpf, S. H. Lee, Z. Q. Mao und C. A. Kuntscher, „Optical study of the charge dynamics evolution in the topological insulators MnBi_2Te_4 and $\text{Mn}(\text{Bi}_{0.74}\text{Sb}_{0.26})_2\text{Te}_4$ under high pressure“, *Phys. Rev. B* **109**, 245124 (2024).
- [132] H. Li, S. Liu, C. Liu, J. Zhang, Y. Xu, R. Yu, Y. Wu, Y. Zhang und S. Fan, „Antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 : synthesis and magnetic properties“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 556 (2020).
- [133] J. Cui, M. Shi, H. Wang, F. Yu, T. Wu, X. Luo, J. Ying und X. Chen, „Transport properties of thin flakes of the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. B* **99**, 155125 (2019).
- [134] M. M. Otrokov, I. I. Klimovskikh, H. Bentmann, D. Estyunin, A. Zeugner, Z. S. Aliev, S. Gass, A. U. B. Wolter, A. V. Koroleva, A. M. Shikin, M. Blanco-Rey, M. Hoffmann, I. P. Rusinov, A. Y. Vyazovskaya, S. V. Ereemeev, Y. M. Koroteev, V. M. Kuznetsov, F. Feysel, J. Sanchez-Barriga, I. R. Amiraslanov, M. B. Babanly, N. T. Mamadov, N. A. Abdullayev, V. N. Zverev, A. Alfonsov, V. Kataev, B. Büchner, E. F. Schwierl, S. Kumar, A. Kimura, L. Petaccia, G. Di Santo, R. C. Vidal, S. Schatz, K. Kissner, M. Ünzelmann, C. H. Min, S. Moser, T. R. F. Peixoto, F. Reinert, A. Ernst, P. M. Echenique, A. Isaeva und E. V. Chulkov, „Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator“, *Nature* **576**, 416 (2019).
- [135] P. Swatek, Y. Wu, L.-L. Wang, K. Lee, B. Schrunck, J. Yan und A. Kaminski, „Gapless Dirac surface states in the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. B* **101**, 161109(R) (2020).
- [136] P. Rani, A. Saxena, R. Sultana, V. Nagpal, S. Islam, S. Patnaik und V. Awana, „Crystal Growth and Basic Transport and Magnetic Properties of MnBi_2Te_4 “, *J. Supercond. Novel Magn.* **32**, 3705 (2019).
- [137] A. Zeugner, F. Nietschke, A. Wolter, S. Gaß, R. Vidal, T. Peixoto, D. Pohl, C. Damm, A. Lubk, R. Hentrich, S. Moser, C. Fornari, C. Min, S. Schatz, K. Kißner, M. Ünzelmann, M. Kaiser, F. Scaravaggi, B. Rellinghaus, K. Nielsch, C. Hess, B. Büchner, F. Reinert, H. Bentmann, O. Oeckler, T. Doert, M. Ruck und A. Isaeva, „Chemical Aspects of the Candidate Antiferromagnetic Topological Insulator MnBi_2Te_4 “, *Chem. Mater.* **31**, 27952806 (2019).
- [138] J.-Q. Yan, Q. Zhang, T. Heitmann, Z. Huang, K. Y. Chen, J.-G. Cheng, W. Wu, D. Vaknin, B. C. Sales und R. J. McQueeney, „Crystal growth and magnetic structure of MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. Mat.* **3**, 064202 (2019).
- [139] H. Putz und K. Brandenburg, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization (Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany)*, (26.06.2024) <https://www.crystalimpact.de/diamond>.
- [140] J. Ning, Y. Zhu, J. Kidd, Y. Guan, Y. Wang, Z. Mao und J. Sun, „Subtle metastability of the layered magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 from weak interactions“, *npj Comput. Mater.* **6**, 157 (2020).

- [141] L. Ding, C. Hu, F. Ye, E. Feng, N. Ni und H. Cao, „Crystal and magnetic structures of magnetic topological insulators MnBi_2Te_4 and MnBi_4Te_7 “, *Phys. Rev. B* **101**, 020412 (2020).
- [142] Y. Chen, L. Xu, J. Li, Y. Li, H. Wang, C. Zhang, H. Li, Y. Wu, A. Liang, C. Chen, S. Jung, C. Cacho, Y. Mao, S. Liu, M. Wang, Y. Guo, Y. Xu, Z. Liu, L. Yang und Y. Chen, „Topological Electronic Structure and Its Temperature Evolution in Antiferromagnetic Topological Insulator MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. X* **9**, 041040 (2019).
- [143] Y. Yuan, X. Wang, H. Li, J. Li, Y. Ji, Z. Hao, Y. Wu, K. He, Y. Wang, Y. Xu, W. Duan, W. Li und Q.-K. Xue, „Electronic states and magnetic response of MnBi_2Te_4 by scanning tunneling microscopy and spectroscopy“, *Nano Lett.* **20**, 32713277 (2020).
- [144] I. I. Klimovskikh, M. M. Otrokov, D. Estyunin, S. V. Eremeev, S. O. Filnov, A. Koroleva, E. Shevchenko, V. Voroshnin, I. P. Rusinov, M. Blanco-Rey, M. Hoffmann, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, I. R. Amiraslanov, N. A. Abdullayev, V. N. Zverev, A. Kimura, O. E. Tereshchenko, K. A. Kokh, L. Petaccia, G. Di Santo, A. Ernst, P. M. Echenique, N. T. Mamedov, A. M. Shikin und E. V. Chulkov, „Tunable 3D/2D magnetism in the $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ topological insulators family“, *npj Quantum Mater.* **5**, 54 (2020).
- [145] S. Lee, Y. Zhu, Y. Wang, L. Miao, T. Pillsbury, H. Yi, S. Kempinger, J. Hu, C. Heikes, P. Quarterman, W. Ratcliff, J. Borchers, H. Zhang, X. Ke, D. Graf, N. Alem, C. Chang, N. Samarth und Z. Mao, „Spin scattering and noncollinear spin structure-induced intrinsic anomalous Hall effect in antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. Research* **1**, 012011 (2019).
- [146] S. Zhang, R. Wang, X. Wang, B. Wei, B. Chen, H. Wang, G. Shi, F. Wang, B. Jia, Y. Ouyang, F. Xie, F. Fei, M. Zhang, X. Wang, D. Wu, X. Wan, F. Song, H. Zhang und B. Wang, „Experimental Observation of the Gate-Controlled Reversal of the Anomalous Hall Effect in the Intrinsic Magnetic Topological Insulator MnBi_2Te_4 Device“, *Nano Lett.* **20**, 709714 (2019).
- [147] C. Lei und A. H. MacDonald, „Gate-tunable quantum anomalous Hall effects in MnBi_2Te_4 thin films“, *Phys. Rev. Materials* **5**, L051201 (2021).
- [148] J. Li, C. Wang, Z. Zhang, B.-L. Gu, W. Duan und Y. Xu, „Magnetically controllable topological quantum phase transitions in the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. B* **100**, 121103 (2019).
- [149] S.-K. Bac, K. Koller, F. Lux, J. Wang, L. Riney, K. Borisiak, W. Powers, M. .kovskyi, M. Orlova T. and Dobrowolska, J. K. Furdyna, N. R. Dilley, L. P. Rokhinson, Y. Mokrousov, R. J. McQueeney, O. Heinonen, X. Liu und B. A. Assaf, „Topological response of the anomalous Hall effect in MnBi_2Te_4 due to magnetic canting“, *npj Quantum Mater.* **7**, 46 (2022).
- [150] Y. Bai, Y. Li, J. Luan, R. Liu, W. Song, Y. Chen, P.-F. Ji, Q. Zhang, F. Meng, B. Tong, L. Li, Y. Jiang, Z. Gao, L. Gu, J. Zhang, Y. Wang, Q.-K. Xue, K. He, Y. Feng und X. Feng, „Quantized anomalous Hall resistivity achieved in molecular beam epitaxy-grown MnBi_2Te_4 thin films“, *National Science Review* **11**, nwad189 (2023).

- [151] Y. Hao, P. Liu, Y. Feng, X. Ma, E. Schwier, M. Arita, S. Kumar, C. Hu, R. Lu, M. Zeng, Y. Wang, Z. Hao, H. Sun, K. Zhang, J. Mei, N. Ni, L. Wu, K. Shimada, C. Chen, Q. Liu und C. Liu, „Gapless Surface Dirac Cone in Antiferromagnetic Topological Insulator MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. X* **9**, 041038 (2019).
- [152] K. He, „ MnBi_2Te_4 -family intrinsic magnetic topological materials“, *npj Quantum Mater.* **5**, 90 (2020).
- [153] R. C. Vidal, H. Bentmann, T. R. F. Peixoto, A. Zeugner, S. Moser, C.-H. Min, S. Schatz, K. Kißner, M. Ünzelmann, C. I. Fornari, H. B. Vasili, M. Valvidares, K. Sakamoto, D. Mondal, J. Fujii, I. Vobornik, S. Jung, C. Cacho, T. K. Kim, R. J. Koch, C. Jozwiak, A. Bostwick, J. D. Denlinger, E. Rotenberg, J. Buck, M. Hoesch, F. Diekmann, S. Rohlf, M. Kalläne, K. Rossnagel, M. M. Otrokov, E. V. Chulkov, M. Ruck, A. Isaeva und F. Reinert, „Surface states and Rashba-type spin polarization in antiferromagnetic MnBi_2Te_4 (0001)“, *Phys. Rev. B* **100**, 121104 (2019).
- [154] M. Otrokov, I. Rusinov, M. Blanco-Rey, M. Hoffmann, A. Vyazovskaya, S. Ereemeev, A. Ernst, P. Echenique, A. Arnau und E. Chulkov, „Unique Thickness-Dependent Properties of the van der Waals Interlayer Antiferromagnet MnBi_2Te_4 Films“, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 107202 (2019).
- [155] E. D. L. Rienks, S. Wimmer, J. Sánchez-Barriga, O. Caha, P. Mandal, J. Růžička, A. Ney, H. Steiner, V. Volobuev, H. Groiss, M. Albu, G. Kothleitner, J. Michalička, S. Khan, J. Minár, H. Ebert, G. Bauer, F. Freyse, A. Varykhalov, O. Rader und G. Springholz, „Large magnetic gap at the Dirac point in $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ heterostructures“, *Nature* **576**, 423428 (2019).
- [156] J. Li, Y. Li, S. Du, Z. Wang, B.-L. Gu, S.-C. Zhang, K. He, W. Duan und Y. Xu, „Intrinsic magnetic topological insulators in van der Waals layered MnBi_2Te_4 -family materials“, *Sci. Adv.* **5**, eaaw5685 (2019).
- [157] K. Y. Chen, B. S. Wang, J.-Q. Yan, D. S. Parker, J.-S. Zhou, Y. Uwatoko und J.-G. Cheng, „Suppression of the antiferromagnetic metallic state in the pressurized MnBi_2Te_4 single crystal“, *Phys. Rev. Mat.* **3**, 094201 (2019).
- [158] S. V. Ereemeev, M. M. Otrokov und E. V. Chulkov, „Competing rhombohedral and monoclinic crystal structures in MnPn_2Ch_4 compounds: An ab-initio study“, *J. Alloys Compd.* **709**, 172178 (2017).
- [159] J.-Q. Yan, S. Okamoto, M. A. McGuire, A. F. May, R. J. McQueeney und B. C. Sales, „Evolution of structural, magnetic, and transport properties in $\text{MnBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_4$ “, *Phys. Rev. B* **100**, 104409 (2019).
- [160] W. Ko, M. Kolmer, J. Yan, A. D. Pham, M. Fu, F. Lüpke, S. Okamoto, Z. Gai, P. Ganesh und A.-P. Li, „Realizing gapped surface states in the magnetic topological insulator $\text{MnBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_4$ “, *Phys. Rev. B* **102**, 115402 (2020).

- [161] X.-M. Ma, Y. Zhao, K. Zhang, S. Kumar, R. Lu, J. Li, Q. Yao, J. Shao, F. Hou, X. Wu, M. Zeng, Y.-J. Hao, Z. Hao, Y. Wang, X.-R. Liu, H. Shen, H. Sun, J. Mei, K. Miyamoto, T. Okuda, M. Arita, E. F. Schwier, K. Shimada, K. Deng, C. Liu, J. Lin, Y. Zhao, C. Chen, Q. Liu und C. Liu, „Realization of a tunable surface Dirac gap in Sb-doped MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. B* **103**, L121112 (2021).
- [162] Z. Zhong, E. Yi, N. Tang, Y. Zhao, D. Guo, B. Shen, D. Zhong und H. Wang, „Topological driven linear magnetoresistance in Sb-doped MnBi_2Te_4 “, *J. Phys. D: Appl. Phys* **56**, 294002 (2023).
- [163] S. X. M. Riberolles, Q. Zhang, E. Gordon, N. P. Butch, L. Ke, J.-Q. Yan und R. J. McQueeney, „Evolution of magnetic interactions in Sb-substituted MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. B* **104**, 064401 (2021).
- [164] P. Li, J. Yu und W. Wang Y. Luo, „Electronic structures and topological phases of magnetic layered materials MnBi_2Te_4 , MnBi_2Se_4 and MnSb_2Te_4 “, *Phys. Rev. B* **103**, 155118 (2021).
- [165] S. Wimmer, J. Sánchez-Barriga, P. Küppers, A. Ney, E. Schierle, F. Freyse, O. Caha, J. Michalička, M. Liebmann, D. Primetzhofer, M. Hoffman, A. Ernst, M. M. Otrokov, G. Bihlmayer, E. Weschke, B. Lake, E. V. Chulkov, M. Morgenstern, G. Bauer, G. Springholz und O. Rader, „Mn-Rich MnSb_2Te_4 : A Topological Insulator with Magnetic Gap Closing at High Curie Temperatures of 45–50 K“, *Adv. Mater.* **33**, 2102935 (2021).
- [166] W. Ge, P. M. Sass, J. Yan, S. H. Lee, Z. Mao und W. Wu, „Direct evidence of ferromagnetism in MnSb_2Te_4 “, *Phys. Rev. B* **103**, 134403 (2021).
- [167] Y. Chen, Y.-W. Chuang, S. H. Lee, Y. Zhu, K. Honz, Y. Guan, Y. Wang, K. Wang, Z. Mao, J. Zhu, C. Heikes, P. Quarterman, P. Zajdel, J. A. Borchers und W. Ratcliff, „Ferromagnetism in van der Waals compound $\text{MnSb}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Te}_4$ “, *Phys. Rev. Mat.* **4**, 064411 (2020).
- [168] X. Hu, X. He, Z. Guo, T. Kamiya und J. Wu, „Antisite-Defects Control of Magnetic Properties in MnSb_2Te_4 “, *ACS Nano* **18**, 738749 (2024).
- [169] T. Murakami, Y. Nambu, T. Koretsune, G. Xiangyu, T. Yamamoto, C. M. Brown und H. Kageyama, „Realization of interlayer ferromagnetic interaction in MnSb_2Te_4 toward the magnetic Weyl semimetal state“, *Phys. Rev. B* **100**, 195103 (2019).
- [170] Y. Li, Z. Jiang, J. Li, S. Xu und W. Duan, „Magnetic anisotropy of the two-dimensional ferromagnetic insulator MnBi_2Te_4 “, *Phys. Rev. B* **100**, 134438 (2019).
- [171] X. Xi, C. Ma, Z. Liu, Z. Chen, W. Ku, H. Berger, C. Martin, D. B. Tanner und G. L. Carr, „Signatures of a Pressure-Induced Topological Quantum Phase Transition in BiTeI “, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 155701 (2013).
- [172] A. Chikina, M. Höppner, S. Seiro, K. Kummer, S. Danzenbächer, S. Patil, A. Generalov, M. Güttler, Y. Kucherenko, E. V. Chulkov, Y. M. Koroteev, K. Koepernik, C. Geibel, M. Shi, M. Radovic, C. Laubschat und D. V. Vyalikh, „Strong ferromagnetism at the surface of an antiferromagnet caused by buried magnetic moments“, *Nat. Commun.* **5**, 3171 (2014).

- [173] T. K. Dalui, P. K. Ghose, S. Majumdar, S. K. Mahatha, F. Diekmann, K. Rossnagel, R. Tomar, S. Chakraverty, A. Berlie und S. Giri, „Magnetic order and surface state gap in $(\text{Sb}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{Te}_3$ “, Phys. Rev. B **103**, 064428 (2021).
- [174] L. X. Xu, Y. H. Mao, H. Y. Wang, J. H. Li, Y. J. Chen, Y. Y. Xia, Y. W. Li, J. Zhang, H. J. Zheng, K. Huang, C. F. Zhang, S. T. Cui, A. J. Liang, W. Xia, H. Su, S. W. Jung, C. Cacho, M. X. Wang, G. Li, Y. Xu, Y. F. Guo, L. X. Yang, Z. K. Liu und Y. L. Chen, „Persistent gapless surface states in $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ superlattice antiferromagnetic topological insulator“, Science Bulletin **65**, 20862093 (2019).
- [175] S. V. Eremeev, I. P. Rusinov, Y. M. Koroteev, A. Y. Vyazovskaya, M. Hoffmann, P. M. Echenique, A. Ernst, M. M. Otrokov und E. V. Chulkov, „Topological Magnetic Materials of the $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4)\cdot(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ van der Waals Compounds Family“, J. Phys. Chem. Lett. **12**, 4268 (2021).
- [176] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials (2nd Edition)* (STaylor & Francis Group, 1998), S. 228–237.
- [177] D. Wagner, *Einführung in die Theorie des Magnetismus* (Springer Fachmedien Wiesbaden, 1966), S. 45–119.
- [178] B. Xu, P. Marsik, S. Sarkar, F. Lyzwa, Y. Zhang, B. Shen und C. Bernhard, „Infrared study of the interplay of charge, spin, and lattice excitations in the magnetic topological insulator EuIn_2As_2 “, Phys. Rev. B **103**, 245101 (2021).
- [179] D. Bossini, M. Terschanski, F. Mertens, G. Springholz, A. Bonanni, G. S. Uhrig und M. Cinchetti, „Exchange-mediated magnetic blue-shift of the band-gap energy in the antiferromagnetic semiconductor MnTe “, New J. Phys. **22**, 083029 (2021).
- [180] S. Regmi, M. M. Hosen, B. Ghosh, B. Singh, G. Dhakal, C. Sims, B. Wang, F. Kabir, K. Dimitri, Y. Liu, H. Agarwal A. and Lin, D. Kaczorowski, A. Bansil und M. Neupane, „Temperature-dependent electronic structure in a higher-order topological insulator candidate EuIn_2As_2 “, Phys. Rev. B **102**, 165153 (2020).
- [181] Z. Xu, M. Ye, J. Li, W. Duan und Y. Xu, „Hydrostatic pressure-induced magnetic and topological phase transitions in the MnBi_2Te_4 family of materials“, Phys. Rev. B **105**, 085129 (2022).
- [182] C. Pei, Y. Xia, J. Wu, Y. Zhao, L. Gao, T. Ying, B. Gao, N. Li, W. Yang, D. Zhang, H. Gou, Y. Chen, H. Hosono, G. Li und Y. Qi, „Pressure-Induced Topological and Structural Phase Transitions in an Antiferromagnetic Topological Insulator“, Chin. Phys. Lett. **37**, 066401 (2020).
- [183] R. M. Hazen, „high-pressure phenomena“, Encyclopedia Britannica (2009), <https://www.britannica.com/science/high-pressure-phenomena>.
- [184] K. Matsubayashi, T. Terai, J. S. Zhou und Y. Uwatoko, „Superconductivity in the topological insulator Bi_2Te_3 under hydrostatic pressure“, Phys. Rev. B **90**, 125126 (2014).
- [185] Y. Yin, X. Ma, D. Yan, C. Yi, B. Yue, J. Dai, L. Zhao, X. Yu, Y. Shi, J.-T. Wang und F. Hong, „Pressure-driven electronic and structural phase transition in intrinsic magnetic topological insulator MnSb_2Te_4 “, Phys. Rev. B **104**, 174114 (2021).

- [186] Q. D. Gibson, H. Wu, T. Liang, M. N. Ali, N. P. Ong, Q. Huang und R. J. Cava, „Magnetic and electronic properties of CaMn_2Bi_2 : A possible hybridization gap semiconductor“, *Phys. Rev. B* **91**, 085128 (2015).
- [187] C. Lane, M. M. Piva, P. F. S. Rosa und X.-Z. Zhu, „Correlation versus hybridization gap in CaMn_2Bi_2 “, *Sci. Rep.* **13**, 9271 (2023).
- [188] M. M. Piva, S. M. Thomas, Z. Fisk, J.-X. Zhu, J. D. Thompson, P. G. Pagliuso und P. F. S. Rosa, „Putative hybridization gap in CaMn_2Bi_2 under applied pressure“, *Phys. Rev. B* **100**, 045108 (2019).
- [189] W.-T. Guo, L. Huang, Y. Yang, Z. Huang und J.-M. Zhang, „Pressure-induced topological quantum phase transition in the magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 “, *New J. Phys.* **23**, 083030 (2021).
- [190] S. K. Chong, C. Lei, J. Li, Y. Cheng, D. Graf, S. H. Lee, M. Tanabe, T.-H. Yang, Z. Mao, A. H. MacDonald und K. L. Wang, „Pressure tunable quantum anomalous Hall states in a topological antiferromagnet“, *cond-mat.mes-hall*, 2306.10325 (2023).
- [191] J.-S. Zhou und J. B. Goodenough, „Pressure-Induced Transition from Localized Electron Toward Band Antiferromagnetism in LaMnO_3 “, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 087201 (2002).
- [192] J.-S. Zhou, C.-Q. Jin, Y.-W. Long, L.-X. Yang und J. B. Goodenough, „Anomalous Electronic State in CaCrO_3 and SrCrO_3 “, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046408 (2006).
- [193] I. M. Lifshitz, „Anomalies of Electron Characteristics of a Metal in the High Pressure Region“, *Sov. Phys. JETP* **11**, 1130 (1960).
- [194] O. Gomis, R. Vilaplana, F. J. Manjon, P. Rodriguez-Hernandez, E. Perez-Gonzalez, A. Munoz, V. Kucek und C. Drasar, „Lattice dynamics of Sb_2Te_3 at high pressures“, *Phys. Rev. B* **84**, 174305 (2011).
- [195] R. Vilaplana, D. Santamaria-Perez, O. Gomis, F. J. Manjon, J. Gonzalez, A. Segura, A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, E. Perez-Gonzalez, V. Marin-Borras, V. Munoz-Sanjose, C. Drasar und V. Kucek, „Structural and vibrational study of Bi_2Se_3 under high pressure“, *Phys. Rev. B* **84**, 184110 (2011).
- [196] A. Polian, M. Gauthier, S. M. Souza, D. M. Triches, J. Cardoso de Lima und T. A. Grandi, „Two-dimensional pressure-induced electronic topological transition in Bi_2Te_3 “, *Phys. Rev. B* **83**, 113106 (2011).
- [197] R. Vilaplana, O. Gomis, F. J. Manjon, A. Segura, E. Perez-Gonzalez, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, J. Gonzalez, V. Marin-Borras, V. Munoz-Sanjose, C. Drasar und V. Kucek, „High-pressure vibrational and optical study of Bi_2Te_3 “, *Phys. Rev. B* **84**, 104112 (2011).
- [198] A. Nakayama, M. Einaga, Y. Tanabe, S. Nakano, F. Ishikawa und Y. Yamada, „Structural phase transition in Bi_2Te_3 under high pressure“, *High Pressure Research* **29(2)**, 245249 (2009).
- [199] M. Bahramy, B. J. Yand, R. Arita und N. Nagaosa, „Emergence of non-centrosymmetric topological insulating phase in BiTeI under pressure“, *Nat. Commun.* **3**, 679 (2012).

- [200] Z. Zhu, Y. Cheng und U. Schwingenschloegl, „Topological Phase Transition in Layered GaS and GaSe“, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 266805 (2012).
- [201] M. Yang, Y. Z. Luo, M. G. Zeng, L. Shen, Y. H. Lu, J. Zhou, S. J. Wang, I. K. Sou und Y. P. Feng, „Pressure induced topological phase transition in layered Bi₂S₃“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 29372 (2017).
- [202] D. Bassanezi, E. O. Wrasse und T. M. Schmidt, „Symmetry-dependent topological phase transitions in PbTe layers“, *Materials Research Express* **5**, 015051 (2018).
- [203] A. Ohmura, Y. Higuchi, T. Ochiai, M. Kanou, F. Ishikawa, S. Nakano, A. Nakayama, Y. Yamada und T. Sasagawa, „Pressure-induced topological phase transition in the polar semiconductor BiTeBr“, *Phys. Rev. B* **95**, 125203 (2017).
- [204] V. Rajaji, U. Dutta, P. C. Sreeparvathy, S. Sarma, Y. A. Sorb, B. Joseph, S. Sahoo, S. C. Peter, V. Kanchana und C. Narayana, „Structural, vibrational, and electrical properties of 1T–TiTe₂ under hydrostatic pressure: Experiments and theory“, *Phys. Rev. B* **97**, 085107 (2018).
- [205] M. Krottenmüller, M. Vost, N. Unglert, J. Ebad-Allah, G. Eickerling, D. Volkmer, J. Hu, Y. L. Zhu, Z. Q. Mao, W. Scherer und C. A. Kuntscher, „Indications for Lifshitz transitions in the nodal-line semimetal ZrSiTe induced by interlayer interaction“, *Phys. Rev. B* **101**, 081108 (2020).
- [206] J. Ebad-Allah, M. Krottenmüller, J. Hu, Y. L. Zhu, Z. Q. Mao und C. A. Kuntscher, „Infrared spectroscopy study of the nodal-line semimetal candidate ZrSiTe under pressure: Hints for pressure-induced phase transitions“, *Phys. Rev. B* **99**, 245133 (2019).
- [207] T. Qian, Y.-T. Yao, C. Hu, E. Feng, H. Cao, I. I. Mazin, T.-R. Chang und N. Ni, „Magnetic dilution effect and topological phase transitions in (Mn_{1-x}Pb_x)Bi₂Te₄“, *Phys. Rev. B* **106**, 045121 (2022).
- [208] L. Zhou, Z. Tan, D. Yan, Z. Fang, Y. Shi und H. Weng, „Topological phase transition in layered magnetic compound MnSb₂Te₄: Spin-orbit coupling and interlayer coupling dependences“, *Phys. Rev. B* **102**, 085114 (2020).
- [209] P. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*. (Springer, 2010), S. 203–205.

Publikationen

In dieser Arbeit thematisiert:

- **M. Köpf**, J. Ebad-Allah, S. H. Lee, Z. Q. Mao und C. A. Kuntscher, „Influence of magnetic ordering on the optical response of the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 “, Phys. Rev. B **102**, 165139 (2020)
- **M. Köpf**, S. H. Lee, H. Kumar, Z. Q. Mao und C. A. Kuntscher, „Infrared study of the layered magnetic insulator $\text{Mn}(\text{Bi}_{0.07}\text{Sb}_{0.93})_2\text{Te}_4$ at low temperatures“, Phys. Rev. B **105**, 195125 (2022)
- **M. Köpf**, S. H. Lee, Z. Q. Mao und C. A. Kuntscher, „Evolution of the optical response of the magnetic topological insulators $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ with Sb content“, Phys. Rev. B **106**, 195118 (2022)
- **M. Köpf**, S. H. Lee, Z. Q. Mao und C. A. Kuntscher, „Optical study of the charge dynamics evolution in the topological insulators MnBi_2Te_4 and $\text{Mn}(\text{Bi}_{0.74}\text{Sb}_{0.26})_2\text{Te}_4$ under high pressure“, Phys. Rev. B **109**, 245124 (2024)

Weitere Publikationen:

- H. Kumar, **M. Köpf**, A. Ullrich, M. Klinger, A. Jesche und C. A. Kuntscher, „Fluorite-related iridate Pr_3IrO_7 : crystal growth, structure, magnetism, thermodynamic, and optical properties“, J. Phys.: Condens. Matter **34**, 485806 (2022)
- J. Kunze, **M. Köpf**, W. Cao, Y. Qi und C. A. Kuntscher, „Optical signatures of type-II Weyl fermions in the noncentrosymmetric semimetals $R\text{AlSi}$ ($R=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$)“, Phys. Rev. B **109**, 195130 (2024)
- H. Kumar, **M. Köpf**, P. Telang, N. Bura, A. Jesche, P. Gegenwart, and C. A. Kuntscher, „Optical conductivity of the metallic pyrochlore iridate $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$: Influence of spin-orbit coupling and electronic correlations on the electronic structure“, Phys. Rev. B **110**, 035140 (2024)

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die mich in meiner Promotionszeit unterstützt und zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben:

Allen voran bei **Prof. Dr. Christine Kuntscher** für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit, dieses interessante und vielversprechende Projekt zu verfolgen, sowie für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, welche mir stets weitergeholfen und immens zu meiner fachlichen Entwicklung beigetragen haben.

Des Weiteren bei **Prof. Dr. Marein Rahn** vom Lehrstuhl Experimentalphysik VI für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur.

Bei **Prof. Dr. Zhiqiang Mao** und **Dr. Seng Huat Lee**, beide von der PennState University in Pennsylvania (USA), für die Bereitstellung der untersuchten Proben.

Für die Durchführung und Auswertung von Messungen für die Probencharakterisierung bei **Dr. Harish Kumar** (magnetische SQUID-Messungen) und bei Frau **Susanne Denzer** (EDS-Messungen).

Bei all meinen Kollegen des Lehrstuhls Experimentalphysik II, insbesondere bei **Dr. Jihaan Ebad-Allah**, die über die gesamte Promotionsdauer bei allen möglichen Fragestellungen beratend zur Stelle war, und bei **Serto Rojewski (M. Sc.)**, der sich von Beginn an in unzähligen Situationen bei unterschiedlichen privaten und beruflichen Themen stets als helfende Hand angeboten hat.

Bei allen weiteren **Technikerinnen** des Lehrstuhls, welche mir von der Probenpräparation bis hin zu allen möglichen technischen Angelegenheiten zur Seite standen.

An privater Stelle möchte ich mich zudem bei meiner **Familie**, meinen Eltern, meinen drei Geschwistern und meinem Großvater, bedanken, die zu jeder Zeit eine wichtige, unverzichtbare Stütze für mich waren und sind.

Zu guter Letzt möchte ich mich besonders bei meiner langjährigen Partnerin und künftigen Frau **Daniela Nuschele** bedanken, die mir zu jeder Zeit während der gesamten Promotionszeit und insbesondere während des Schreibens der Dissertation moralisch zur Seite stand und einen großen Anteil an der grammatikalischen Korrektur dieser Arbeit hatte.