

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

Transport- und Ordnungsphänomene niedrigdimensionaler organischer Ladungstransfersalze

vorgelegt am Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Robert Rommel

geboren in Schmalkalden

Frankfurt am Main, 2013

(D 30)

vom Fachbereich Physik der Johann Wolfgang Goethe–Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:

Prof. Dr. Joachim Stroth

Gutachter:

Prof. Dr. Jens Müller

Prof. Dr. Michael Lang

Datum der Disputation:

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Messtechnik, Kryostatentechnik	6
1.1. Elektrischer Transport	7
1.1.1. Nichtlokaler Transport	7
1.1.2. Brückenschaltung	9
1.2. Messgeräte, Datenverarbeitung	10
1.2.1. Lock-In Verstärker	11
1.2.2. Vorverstärker	12
1.2.3. Spektralanalysator	15
1.3. Fehlerquellen, Behebung	18
1.3.1. Proben, Probenumgebung	18
1.3.2. Schaltkreis	19
1.3.3. Messbereiche, Gerätekommunikation	21
1.4. Kryostatentechnik	23
1.4.1. Helium-Gasstromkryostat - VTI	23
1.4.2. Probenhalter	26
2. Analyse von Zeitsignalen	30
2.1. Signalentwicklung	30
2.2. Rauscharten	37
2.2.1. Thermisches Rauschen	39
2.2.2. Schrotrauschen	41
2.2.3. Generations-Rekombinations-Rauschen	42
2.2.4. $1/f$ -Rauschen	44
3. Nichtlinearer Transport	56
3.1. Motivation	56

Inhaltsverzeichnis

3.2. Die Dritte Harmonische	58
3.3. Physikalische Ursachen	60
3.3.1. perkolative Systeme	62
3.3.2. Schwach-nichtlineare Systeme	67
3.3.3. Supraleiter	68
3.3.4. (Magnetische) Polaronen	71
3.3.5. Granulare Systeme	72
3.3.6. Zusammenfassung	73
4. Quasi-zweidimensionale organische Ladungstransfersalze	74
4.1. Grundlegendes der κ -(ET) ₂ X-Familie	74
4.2. Phasendiagramm	80
5. Ergebnisse	86
5.1. Vorbereitung der Messungen	86
5.2. Glasartiges Verhalten im Widerstandsrauschen der κ -(ET) ₂ X . . .	89
5.2.1. Glasübergänge	89
5.2.2. Charakteristisches Verhalten am Glasübergang	94
5.2.3. Vergleich mit anderen Systemen	103
5.3. Nichtlinearer Transport: ungewöhnliches metallisches Verhalten und Supraleitung	106
5.3.1. Metallischer Transport	106
5.3.2. Der supraleitende Übergang	113
5.4. Korrelation und Unordnung in κ -(ET) ₂ X	119
5.4.1. Überblick und Stand der Forschung	119
5.4.2. Fluktuationsspektroskopie an bestrahltem κ -(ET) ₂ Br . . .	125
5.5. Kritischer Bereich im Phasendiagramm	134
Zusammenfassung und Ausblick	142
A. Fortgeschrittenenpraktikum	152

Einleitung

Stark korrelierte, niedrigdimensionale Elektronensysteme, wie beispielsweise die quasi-zweidimensionalen Ladungstransfersalze, stellen ein aufregendes interdisziplinäres Forschungsfeld sowohl für Chemiker als auch für Physiker experimenteller und theoretischer Fokussierung dar.

Die Kombination verschiedenster Bindungsmechanismen von kovalenter, über ionische und van-der-Waals bis zur Wasserstoffbrückenbindung und die Möglichkeit die Dimensionalität in den Systemen zu kontrollieren, liefern einen exzellenten Baukasten für ausgedehnte Grundlagenforschung. Basierend auf diesem Baukastenprinzip liefern verschiedene Kombinationen der Komponenten teils völlig unterschiedliche physikalische Eigenschaften, obwohl die Systeme strukturell und elektronisch nahezu identisch sind.

Hierbei sind quasi-zweidimensionale Systeme von besonderem Interesse, da zum Beispiel auch anisotropes Verhalten untersucht werden kann. Diese Systeme sind aus sich abwechselnden isolierenden und metallischen Schichten aufgebaut, innerhalb derer strukturelle Freiheitsgrade existieren. Abhängig von der Komposition der isolierenden Schicht ist es möglich, die Anordnung der Komponenten in der metallischen Schicht gezielt zu beeinflussen.

Als Komponenten der metallischen Schicht sind Fulvalene, speziell BEDT-TTF-Moleküle (Bis(ethylendithio)-Tetrathiafulvalen) besonders geeignet. Sie haben eine signifikante Ausdehnung mit einer Vielzahl vibronischer Freiheitsgrade und gehen Bindungen untereinander ein, die sich an der Form der sie umgebenden Struktur, also der isolierenden Schicht, orientieren. Dies führt zu sogenannten Packungsmotiven, die wiederum großen Einfluss auf das physikalische Verhalten ausüben. Die Zusammensetzung der isolierenden Schicht ist gut zu kontrollieren, wobei langkettige Polymere, zum Beispiel Kupfer-Cyanid-Komplexe wie $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Z}$ ($\text{Z}=\text{Br}, \text{Cl}$) geeignet sind, da sie flache, ausgedehnte und regelmäßige Ketten bilden. Damit kann das Packungsmotiv – die so genannte Phase –

Einleitung

verlässlich gesteuert werden. Abhängig von der Phase kann die Leitfähigkeit innerhalb der metallischen Ebene nahezu isotrop werden. Dieser Fall ist für die sogenannte κ -Phase erfüllt, womit sich die Anisotropie dieser Systeme im wesentlichen auf das Verhalten der Leitfähigkeit senkrecht zu den Schichten beschränkt. Da diese wesentlich höher als die Leitfähigkeit durch die sich abwechselnden Schichten hindurch ist, werden die Systeme als quasi-zweidimensional bezeichnet.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Ladungsträgerdichte, der niedrigen Dimensionalität sowie der geringen Bandbreite muss der Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Auch spielen die Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Gitter eine wichtige Rolle in den Transporteigenschaften der Systeme. Die kinetische Energie der Ladungsträger und die Coulombabstoßung pro Gitterplatz liegen in der gleichen Größenordnung, wodurch die Materialien zu stark korrelierten Elektronensystemen werden. Sie befinden sich in der Nähe eines Mott Metall-Isolator-Übergangs und man kann sowohl metallische als auch isolierende Vertreter synthetisieren.

Die hohe Kompressibilität erlaubt es, das isolierende κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl unter Anlegen eines moderaten Drucks über die Mott Metall-Isolator-Linie zu bringen und einen supraleitenden Grundzustand mit ähnlichen Charakteristika wie das unter Normalbedingungen supraleitende κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br einzunehmen. Diese Vergleichbarkeit von Wechselwirkungsstärke und dem angelegten Druck erlaubt die Erstellung eines universellen (Temperatur-Druck/Wechselwirkungsstärke)-Phasendiagramms und die Einordnung der Systeme an die entsprechende Position. Diese Eigenschaften machen die κ -(ET)₂X-Salze besonders, da somit der kritische Bereich der Metall-Isolator-Übergangslinie über die Kontrolle der Breite des Leitungsbandes, beziehungsweise der kinetischen Energie der Ladungsträger erreicht werden kann. Hierbei bleibt die Wechselwirkung mit dem Gitterplatzpotential konstant, was beispielsweise bei Annäherung an den Metall-Isolator-Übergang mittels Dotierung nicht möglich ist. Über subtile Modifikation der Bausteine der Anionschicht kann die Position des jeweiligen Systems im Phasendiagramm über einen recht weiten Bereich variiert werden und Experimente können unter Normaldruck durchgeführt werden. Um den Einfluss auf die Position des Systems im Phasendiagramm gering zu halten, kann auch eine teilweise Deuterierung der Ethylen-Endgruppen erfolgen.

Die Transportmechanismen der metallischen κ -(ET)₂X im Temperaturbereich oberhalb des supraleitenden Grundzustands sind nach wie vor nicht vollständig verstanden. Es wird angenommen, dass zum Beispiel der Ladungsträgertransport zwischen den Schichten nicht homogen stattfindet. Hierbei ist die Dynamik der Ladungsträger von besonderem Interesse. Diese kann mittels der Fluktuationsspektroskopie – einer zeitaufgelösten Widerstandsmessung – im niederfrequenten Bereich detektiert werden. Auch eine stark inhomogene Stromverteilung, zum Beispiel aufgrund gleichzeitig vorhandener isolierender und metallischer Phasen kann für das ungewöhnliche Transportverhalten und die stark erhöhte Rauschleistung in den organischen Ladungstransfersalzen verantwortlich sein. Eine solche Inhomogenität, die sich als Nichtlinearität im Transport bemerkbar machen müsste, ist mittels Messungen des ohmschen Widerstands allerdings nur schwer detektierbar, da der Effekt oftmals sehr klein ist. So folgen die Systeme über einen weiten Feldbereich dem ohmschen Gesetz. Um die Auflösung hierbei zu verbessern, kann eine Messtechnik genutzt werden, welche ursprünglich für die Identifikation schlecht leitender Bereiche in elektrischen Bauteilen angewandt wurde, beziehungsweise um das stromabhängige Verhalten von elektrischen Kontakten zu untersuchen. Diese Messtechnik betrachtet höhere Harmonische des Wechselstromsignals, genauer das Signal bei der dreifachen Anregungsfrequenz, welches sehr sensitiv auf nichtlineares Verhalten im Transportmechanismus ist und mit moderner Lock-In Technik recht einfach zugänglich ist. Diese Methode der Detektion der dritten Harmonischen fand einen erfolgreichen Einsatz in der Untersuchung perkolativer Systeme. Hier konnte sogar ein Zusammenhang zu der niederfrequenten Ladungsträgerdynamik hergestellt werden.

Der supraleitende Bereich der metallischen κ -(ET)₂X-Systeme zeigt auch ein komplexes Verhalten. Der Übergang zur Supraleitung ist aufgrund von Fluktuationseffekten relativ breit und teils asymmetrisch. Frühere Ergebnisse am supraleitenden Übergang von Hochtemperatur-Kuprat-Supraleitern zeigen interessante Abhängigkeiten im Signal der dritten Harmonischen. Diese Systeme sind den organischen Ladungstransfersalzen in vieler Hinsicht, zum Beispiel im modularen Aufbau aus sich abwechselnden leitfähigen und isolierenden Schichten, sehr ähnlich, womit über das dritte harmonische Signal ein weiteres Puzzlestück zum Verständnis des nichtlinearen Verhaltens hinzugefügt werden könnte.

Einleitung

Die organischen Ladungstransfersalze sind aufgrund ihrer komplexen Struktur anfällig für Unordnung. Diese kann sowohl intrinsisch als auch von außen eingebracht sein. Die intrinsische Unordnung beinhaltet zum Einen die Probenqualität, die Systeme können mittlerweile allerdings mit sehr hoher Qualität synthetisiert werden. Zum Anderen kann in den Systemen eine strukturelle Unordnung erzeugt werden. Hierbei handelt es sich um eine bestimmte Anregung der Ethylen-Endgruppen, die für die Kopplung der leitfähigen Schichten an die isolierenden verantwortlich ist. Dieser Freiheitsgrad kann in den Systemen gezielt beeinflusst werden, da er glasartiges Verhalten zeigt. Die Kopplung zwischen den Schichten findet über die Ethylen-Endgruppen mittels Wasserstoffbrückenbindung statt, wobei die Endgruppen zwei Konfigurationen einnehmen, von denen eine bevorzugt auftritt [1]. Dieser Prozess findet glasartig statt und ist bei einer proben- und systemabhängigen Temperatur eingefroren. Das Verhältnis zwischen den Konfigurationen kann mittels unterschiedlicher Einkühlgeschwindigkeit über diese Temperatur beeinflusst werden und führt systemspezifisch zu teils drastischen Veränderungen in den Transporteigenschaften unterhalb des Übergangs [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, als Auswahl].

Weiterhin ist es möglich, Unordnung gezielt durch Bestrahlungsexperimente einzubringen [10, 11, 12, 13, 14, 15]. Dabei wird hauptsächlich die Anionschicht beeinflusst, was allerdings Auswirkungen auf die Kopplung zwischen den Schichten hat und im Fall des Systems κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br zu einem durch Unordnung getriebenen Metall-Isolator-Übergang führt.

Besonders interessant ist der kritische Bereich und der Endpunkt des Metall-Isolator-Übergangs. Da dieser experimentell, besonders in diskreten Schritten wie für die Fluktuationsspektroskopie nötig, eher schwer zugänglich ist, ist eine sehr gründliche Systematik in den Experimenten notwendig. Damit sich hierbei die Zahl der zu justierenden Parameter im Rahmen hält, sollten Proben synthetisiert werden, welche sich auf der metallischen Seite aber in unmittelbarer Nähe zum Metall-Isolator-Übergang befinden. Deren Position kann zum Beispiel über den geringen eingebrachten Grad an Unordnung bei Kühlung über den glasartigen Übergang variiert werden, wobei sogar der isolierende Bereich erreichbar ist [9].

Um diese umfangreiche Aufgabenstellung erfolgreich bearbeiten zu können, ist auch ein Messapparat in Form eines Kryostaten notwendig, der den relevanten Temperaturbereich erreichen kann. Dieser Kryostat und die Peripherie in Form der Messgeräte werden in Kap. 1 vorgestellt. Hinzu kommen auch die speziellen Messtechniken. Für das theoretische Verständnis der Fluktuationsspektroskopie sorgt Kap. 2 mit mathematischem Bezug und Erklärung bisher entwickelter Modelle. Um das metallische Verhalten zu analysieren, wird die Messtechnik der dritten Harmonischen in Kap. 3 vorgestellt. Diese beinhaltet auch Modellsysteme, an denen diese Messtechnik erfolgreich Anwendung findet und auch Zusammenhänge zur Ladungsträgerdynamik herstellt. Anschließend werden die in diesem Projekt untersuchten quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalze in Kap. 4 vorgestellt und in Kap. 5 die mittels der vorher diskutierten Messtechniken erhaltenen Resultate diskutiert und zusammengefasst und schließlich in Kap. A ein im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums konzipierter und hergestellter Versuchsaufbau vorgestellt.

Zusammenfassung und Ausblick

Die quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalze stellen eine außergewöhnliche Materialklasse für die Grundlagenforschung dar. Die komplexe Struktur, die aufgrund der vergleichsweise geringen Ladungsträgerzahl starken Korrelationen und die Nähe der κ -(ET)₂X-Salze zu einem Mott-Metall-Isolator-Übergang machen sie zu sehr interessanten Systemen in der Festkörperphysik. Sie zeigen selbst in Transportmessungen aufgrund ihrer starken Anisotropie sehr außergewöhnliches Verhalten.

Die hohe Kompressibilität der Systeme und die Möglichkeit der chemischen Substitution erlauben, diese Salze in ein Temperatur-Druck/Wechselwirkungsstärke-Phasendiagramm einzuordnen. Dieses reichhaltige Phasendiagramm im zugänglichen experimentellen und theoretischen Rahmen bestmöglich zu verstehen ist eine große Herausforderung. So werden beispielsweise im metallischen Bereich des Phasendiagramms in Experimenten teils widersprüchliche Resultate erzielt, die es in den richtigen Zusammenhang zu bringen gilt.

Die hier vorgestellten Messmethoden der Fluktuationsspektroskopie und der an diesen Materialien erstmals angewandten Detektion höherer Harmonischer des anregenden Wechselspannungssignals zeigen im gesamten untersuchten Temperaturbereich (4 bis 300 K) interessante Beiträge. Dabei wurden die Signale jeweils senkrecht zu den leitfähigen BEDT-TTF-Schichten aufgezeichnet. Mit der ersten Methode kann man sowohl die Dynamik als auch die Korrelationen der zum Rauschen beitragenden Ladungsträger temperaturabhängig detektieren. Die zweite Technik kann schwach nichtlineares Transportverhalten in einem großen Parameterraum aufzeigen. Um diese schwachen Signale extrahieren zu können, werden hohe Ansprüche an die Messgeräte und auch die Proben selbst gestellt. Hierbei ist es von besonderer Bedeutung, die relativ kleinen Proben (Kantenlänge $\approx 500 \mu\text{m}$) mit sehr gut leitenden Kontakten und der optimalen Konfiguration für beide Messtechniken zu versehen. Die Messungen der Widerstandsfluktuationen

nen in diskreten Temperaturschritten verlangten nach einer sehr guten Temperaturstabilität, welche mit dem im Rahmen dieser Arbeit zusammengestellten und aufgebauten Durchflusskryostaten erreicht wurde ($\Delta T \simeq 1$ mK).

Die in diesem Rahmen untersuchten quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalze zeigen ein relativ hohes intrinsisches Rauschniveau, wobei die meisten Vertreter ein breites Maximum um $T \approx 100$ K zeigen, oberhalb dessen der weitere Verlauf des Widerstandsrauschens aller untersuchten Systeme nahezu gleich ist. Dieses Maximum kann den glasartigen, strukturellen Anregungen innerhalb der leitfähigen Schichten, den Ethylen-Endgruppen der ET-Moleküle, zugeschrieben werden, die den Transport der Ladungsträger über deren Wasserstoffbrückenbindungen an die Anionschicht beeinflussen. Der Verlauf unterhalb $T \approx 100$ K jedoch ist für jedes System einzigartig, aber systematisch bezüglich der probenspezifischen Position im Phasendiagramm. Auch der Frequenzexponent α verdeutlicht die Systematik und Vergleichbarkeit der Systeme in seinem temperaturabhängigen Verlauf. In jedem System zeigt er, von hohen Temperaturen kommend, ein Minimum bei $T \approx 150$ K und einen teils stufenartigen Wechsel von $\alpha < 1$ zu $\alpha > 1$ bei Annäherung an $T \approx 100$ K. Die Widerstandsfluktuationen jedes untersuchten Systems sind mit dem DDH-Modell, welches thermisch aktivierte Fluktuatoren betrachtet, gut beschreibbar. Bei allen Systemen kann das um eine temperaturabhängige Funktion $g(T)$ erweiterte Modell genutzt werden, welche eine temperaturabhängige Änderung der Kopplung der Fluktuatoren an den Widerstand in Form eines Potenzgesetzes beschreibt.

Unter Hinzunahme der Frequenzabhängigkeit zeigt die Ladungsträgerdynamik ihr glasartiges Verhalten deutlicher. Durch die Proportionalität $S_R/R^2 \propto f^{-\alpha}$ kann mit der Frequenz ein zusätzlicher Parameterraum erzeugt werden. Die frequenzabhängige Untersuchung des Maximums des normierten Widerstandsrauschens offenbart ein probenspezifisches Verhalten, welches bei hohen Frequenzen einen thermisch aktivierten Verlauf zeigt und zu niedrigen Frequenzen hin nach dem Vogel-Fulcher-Gesetz, $\tau(T) = \tau_0 \exp(-DT_{\text{VFT}}/(T - T_{\text{VFT}}))$ (Gl. (5.4)), mit der Konstante τ_0 , dem Stärkeparameter D und der Temperatur T_{VFT} , bei der die Funktion divergiert, krümmt. Es gilt $T_{\text{VFT}} < T_g$ mit der Glasübergangstemperatur T_g . Dieses Gesetz findet in der Charakterisierung von glasbildenden Systemen Anwendung und ist geeignet, langsame Relaxationsprozesse nachzuvollziehen. Die

Zusammenfassung und Ausblick

hier im experimentell genutzten Frequenzbereich mit der Fluktuationsspektroskopie detektierten Relaxationsprozesse werden als α -Prozesse bezeichnet, siehe Abb. 5.5. Die Extraktion der Fitparameter des Vogel-Fulcher-Fits, oder mittels $f = (2\pi\tau)^{-1}$ in den Frequenzraum transformiert, zeigt, dass die Systeme als fragile Glasbildner betrachtet werden können, da der Stärkeparameter $D < 10$ für jedes hier untersuchte System der κ -(ET)₂X-Familie ist. Als fragile Glasbildner werden Systeme bezeichnet, die eine starke Abweichung von thermisch aktiviertem Verhalten, also eine starke Krümmung der Charakteristik, beziehungsweise einen steilen Verlauf in der Relaxationszeit τ als Funktion der reziproken reduzierten Temperatur T_g/T , Abb. 5.10, zeigen.

Die für eine κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-Probe und eine κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl-Probe unter Druck (kurz κ -Br und κ -Cl*) aus dem thermisch aktivierten Verhalten extrahierte Anregungsenergie entspricht, siehe Tab. 5.2, mit $E_A \approx 236$ meV wie erwartet derjenigen der strukturellen Anregung der Ethylen-Endgruppen ($E_A \approx 260$ meV), die hier maßgeblich am Ladungsträgertransport beteiligt sind. Dies bedeutet, dass sowohl das Maximum im Widerstandsrauschen als auch der Verlauf des Frequenzexponenten α ausschließlich durch die strukturellen Anregungen und deren Beteiligung am Ladungsträgertransport verursacht werden.

Im Fall der vollständig deuterierten κ -Br-Probe allerdings ist der ermittelte Wert der thermischen Anregung unter Hinzunahme der Frequenzabhängigkeit mit $E_A \approx 360$ meV unabhängig von der Kühlrate deutlich höher und nicht konsistent mit dem DDH-Modell, welches für dieses System eine Anregungsenergie von $E_A \approx 260$ meV ergibt. Dies kann an einem kleinen Fehler in der Ermittlung des Frequenzexponenten liegen, der den Verlauf der Maxima in Abb.5.9 verfälscht. Allerdings befindet sich die Anregungsenergie noch immer deutlich innerhalb der Verteilung der thermisch aktivierten Fluktuatoren.

Die generelle Form der Kurven hängt in entscheidendem Maß von dem Temperaturintervall ab in dem die Werte des Frequenzexponenten von $\alpha < 1$ zu $\alpha > 1$ wechseln in Kombination mit dem Maximum im Widerstandsrauschen ab. Je schmaler der Temperaturbereich ist, umso stärker ist die Krümmung der Kurve, also umso fragiler ist das System. Je breiter jedoch dieser Temperaturbereich des Übergangs in α wird, umso mehr geht das Verhalten in thermisch aktiviertes über und die Krümmung wird unterdrückt. Somit ist der gleichzeitig mit dem Maximum im Widerstandsrauschen einhergehende Anstieg im Frequenzexponenten,

also der Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik, ebenfalls eindeutig eine Eigenschaft glasbildender Materialien und verdeutlicht den großen Beitrag des glasartigen Übergangs zur Ladungsträgersynamik in diesen Systemen und zeigt eindrucksvoll den Informationsgehalt der Fluktuationsspektroskopie. Sie zeigt auch den Vorteil gegenüber der dielektrischen Spektroskopie, welche in den Systemen aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit im relevanten Temperaturbereich nicht anwendbar ist.

Der Bereich in unmittelbarer Nähe zum Mott Metall-Isolator-Übergang im Phasendiagramm wird als kritischer Bereich bezeichnet. Hier zeigen Skalenexponenten interessantes Verhalten, welches im Rahmen einer modifizierten Universalitätsklasse erklärbar ist. Dieser kritische Bereich des Phasendiagramms ist für jede einzelne Probe, mit derer er erreicht werden kann, in einem individuellen, schmalen Druck- und Temperaturbereich. So konnte mittels einer teilweise deuterten κ -Br-Probe, genauer einer κ -[(H-ET)_{1-x}(D-ET)_x]₂Cu[N(CN)₂]Br-Probe, mit $x = 0,8$, der Endpunkt des Mott Metall-Isolator-Übergangs im Widerstand bereits sehr detailliert untersucht werden, siehe Abb. 5.37. Bei dieser speziellen Probe spielt der Glasübergang eine entscheidende Rolle für die Charakteristika. Der geringe Grad an Unordnung und dessen Variation mittels der Kühlrate kann die Probenposition leicht im Phasendiagramm verschieben, siehe Abb. 5.36. Es war hier möglich, mittels einer Änderung der Kühlrate, vom 5-stündigen Warten am Glasübergang (so genanntes *annealing*), über 1 K/min bis zu 10 K/min über den Glasübergang und der damit verbundenen geringen Modifikation der Unordnung in den Ethylen-Endgruppen, die Übergangslinie abzufahren und das Verlassen und den Wiedereintritt in die isolierende beziehungsweise metallische Phase im Widerstand zu detektieren. So konnte der interessante Bereich im Phasendiagramm auf einfache und elegante Weise erreicht werden.

Für eine Kühlrate (1 K/min) wurden exemplarisch die Widerstandsfluktuationen aufgezeichnet. Der Effekt im Widerstandsrauschen ist in dieser Probe im interessanten Temperaturbereich extrem ausgeprägt. Es zeigt sich ein über alle anderen Strukturen dominierender Lorentz-artiger Peak im Rauschen, dessen Maximum eine Größenordnung höher als das restliche ist und der einher geht mit einem sehr starken Anstieg im Frequenzexponenten. Der Peak überwiegt selbst das breite Maximum am Glasübergang, so dass hier keine Analyse hinsichtlich

Zusammenfassung und Ausblick

der relevanten Parameter erfolgen konnte. Der Peak zeigt an der zu hohen Temperaturen abfallenden Flanke eine Proportionalität zu T^{-8} , ein derart starkes Potenzgesetz wurde an einem Mott Metall-Isolator-Übergang bisher nicht gemessen. Auch der Frequenzexponent springt im gleichen Temperaturbereich von 0,8 auf 1,4. Spektrales Gewicht verschiebt somit sehr stark zu niedrigen Frequenzen, die Dynamik der Ladungsträger wird sehr stark verlangsamt.

Das erweiterte DDH-Modell ist auch hier erfolgreich anwendbar, und ergibt eine Energie dieses Prozesses bei $E \approx 90$ meV. Damit stimmt die Energie sehr genau mit derjenigen in einer deuterierten κ -Br-Probe und einer unter Druck stehenden κ -Cl-Probe (κ -Cl*) überein, siehe Abb.5.41. Somit konnte in drei verschiedenen Systemen in der Nähe des kritischen Punktes der gleiche Prozess detektiert werden. Bei allen drei Systemen zeigt auch der Frequenzexponent ein charakteristisches Verhalten in Form eines Peaks im Bereich des Rauschpeaks, der bei der κ -Cl*-Probe am schwächsten ausgebildet ist und über die deuterierte κ -Br-Probe bis hin zu der κ -[(H-ET)_{0,2}(D-ET)_{0,8}]₂Cu[N(CN)₂]Br-Probe zunimmt. Der starke Anstieg im Frequenzexponenten verbietet eine perkolative Ursache, welche, aufgrund einer detektierten Phasenseparation metallischer und isolierender Bereiche in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs denkbar wäre. Somit ist ein elektronischer Grund für die Charakteristika zu favorisieren. Dieser ließe sich mittels feld- und richtungsabhängiger Messungen ausarbeiten. Hierzu bieten sich sowohl ein externes Magnetfeld, als auch die Änderung des elektrischen Feldes in Form des angelegten Stromes an.

Die in den κ -(ET)₂X-Salzen geringe eingebrachte Unordnung beim Einkühlen über den Glasübergang lässt die Ladungsträgerdynamik in diesem Temperaturbereich weitgehend unverändert. Die Ladungsträgerfluktuationen zeigen sich hier ebenfalls stabil gegenüber einer Unordnung mit großem Einfluss auf die Transporteigenschaften, welche mittels Röntgenstrahlung eingebracht werden kann, Abb. 5.30. Damit ist es möglich, einen durch Ladungsträgerlokalisierung aufgrund eingebrachter Unordnung getriebenen Metall-Isolator-Übergang eines stark korrelierten Systems, konkret des Systems κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, zu erzeugen. Aufgrund dessen Nähe zu dem Mott-Metall-Isolator-Übergang kann dieses als ein *Mott-Anderson*-Szenario betrachtet werden, bei dem der Grad an Unordnung durch die Bestrahlung ausreicht, um das bereits stark korrelierte Elektronensystem durch Loka-

lisation der Ladungsträger in einen isolierenden Grundzustand zu überführen. Hiermit bietet sich die Gelegenheit, das entsprechende System mittels einer geeigneten Bestrahlungsdauer in die Nähe des Übergangs zu bringen und den Einfluss auf die Ladungsträgerfluktuationen aufzuzeichnen.

Es konnte gezeigt werden, dass das breite Maximum im normierten Widerstandsruschen für jede Bestrahlungszeit reproduziert, kühlratenunabhängig ist und der generelle Verlauf mit den anderen Vertretern der κ -(ET)₂X-Familie vergleichbar ist. Weiterhin konnte ein scharfer Peak detektiert werden, der nach der auch hier erfolgreichen Anwendung des erweiterten DDH-Modells mit einer Energie der thermischen Anregung von $E_A \approx 127$ meV korrespondiert. Auch hier steigt der Frequenzexponent im gleichen Temperaturbereich stark an. Es zeigt sich ein zu einem vollständig deuterierten κ -Br-System, dem κ -Cl*-System und dem κ -[(H-ET)_{0,2}(D-ET)_{0,8}]₂Cu[N(CN)₂]Br-System vergleichbare Charakteristik. Die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der spektralen Leistungsdichte bestätigt ebenfalls die bereits diskutierte hohe Fragilität der Systeme. Die Bestrahlung zeigt keinen Einfluss auf die durch die strukturellen Anregung der Ethylen-Endgruppen dominierte Ladungsträgerdynamik. Eine Erhöhung der Kühlrate von 0,4 auf 1 K/min, entsprechend einer Weitung des Gitters aufgrund des höheren Grades an eingefrorener Unordnung am Glasübergang, verschiebt den Peak zu höheren Temperaturen. Nach dem auch hier anwendbaren DDH-Modell korrespondieren die Peaks mit den Energiewerten $E \approx 127$ meV und $E \approx 145$ meV. Die Weitung des Gitters mit zunehmender Kühlrate verringert effektiv die Bandbreite W bei gleich bleibender Coulomb-Abstoßung U und gleich bleibender Unordnung durch die Bestrahlung. Die Unordnung erzeugt einen festen Betrag lokalisierter Ladungsträger, was gleichbedeutend damit ist, dass die Energie des Lokalisations-Delokalisations-Übergangs in Form der so genannten Mobilitätskanten auch zu höherer Energie verschiebt. Der Einfluss von durch Röntgenstrahlung eingebrachter Unordnung konnte hier erstmals in einem stark korrelierten Elektronensystem in der Nähe eines Mott-Metall-Isolator-Übergangs mittels Fluktuationsspektroskopie untersucht werden.

Die Transporteigenschaften der quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalze unterliegen komplexen strukturellen und elektronischen Mechanismen. So wird der Transport durch die sich abwechselnden leitfähigen und iso-

Zusammenfassung und Ausblick

lierenden Schichten bei hohen Temperaturen durch Hüpfprozesse dominiert. Im Bereich der T^* -Anomalie, die im Allgemeinen als Fortsetzung der Metall-Isolator-Übergangslinie angesehen werden kann, findet ein Übergang von diesem Hüpftransport zu einem Tunneltransport statt. Die Systeme verhalten sich dann metallisch mit einer etwa quadratischen Temperaturabhängigkeit des Widerstands. In allen Temperaturbereichen verhalten sich die metallischen Systeme der κ -(ET)₂X-Familie über einen weiten Feldbereich ohmsch ($I = GV$ mit der Leitfähigkeit G). Es sind keine signifikanten Abweichungen in den Strom-Spannungs-Kennlinien detektierbar. Wird als Anregungssignal ein Wechsignal genutzt, können mittels Lock-In Technologie so genannte höhere Harmonische, also das Signal bei einem Vielfachen der Anregungsfrequenz, extrahiert werden die aus der entsprechenden Potenz des Anregungssignals erzeugt wurden ($I = GV + \chi V^3$ mit der nichtlinearen Suszeptibilität χ), Gl. 3.18. Die erste physikalisch sinnvolle höhere Harmonische ist die dritte Harmonische $V_{3\omega}$. Dieses Signal ist sensitiv auf jegliche Nichtlinearität im Transport. So konnte bisher der Einfluss von Temperaturosillationen, durch den Strom eingebrachter Heizleistung, magnetischen Polaronen, aber auch die Änderung der Stromverteilung perkolativer Modellsysteme und allgemeiner Leitfähigkeitsfluktuationen in starken Feldern analysiert werden. Am Übergang wurde das Signal hinsichtlich fluktuierender Cooper-Paare und granularen Verhaltens, wie bei Hochtemperatur-Kuprat-Supraleitern beobachtet, untersucht. Die in diesem Projekt analysierten Proben κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, sowie zwei κ -Br- und eine vollständig deuterierte κ -Br-Probe wurden im gesamten hier zugänglichen Temperaturbereich auch bezüglich ihres nichtlinearen Transportverhaltens in kontinuierlichen Einkühl-, beziehungsweise Aufwärmessungen untersucht. Eine Überprüfung der erfassten Abhängigkeiten erfolgte auch diskret und bestätigte die kontinuierlichen Messungen. Dabei wurde ein großer Parameterraum erfasst. Die Daten wurden hinsichtlich der Variation des Stromes, der Frequenz, der Kühlrate, der Position des Systems im Phasendiagramm und des externen Magnetfeldes untersucht. Die Amplitude des nichtlinearen Spannungsabfalls ist in diesen Systemen etwa 1000 mal kleiner als diejenige des linearen Signals, $V_{1\omega} \approx 1000 \cdot V_{3\omega}$. Es konnte gezeigt werden, dass ein externes Magnetfeld oberhalb des supraleitenden Übergangs keinen Einfluss auf das nichtlineare Signal zeigt und es ebenso unabhängig von der Frequenz im Intervall von $\omega = 1,7$ bis $\omega = 17000$ Hz ist. Die Frequenzunabhängigkeit schließt eine eingebrachte Heizleistung aus. Dann näm-

lich müsste das Signal proportional zu $\omega^{-1/2}$ sein.

Es wurden jedoch charakteristische Effekte hinsichtlich der übrigen Parameter detektiert. Ein Metall oder metallisches System sollte aufgrund des kohärenten Transports kein nichtlineares Signal zeigen. Dies gilt bedingt für die metallischen Systeme unterhalb der T^* -Anomalie. Das nichtlineare Signal der κ -(ET)₂Cu(NCS)₂-Probe verschwindet unterhalb dieser Temperatur. Oberhalb entwickelt sich mit Erhöhung des Stromes ein breites Maximum im Bereich des Glasübergangs mit kubischer Stromabhängigkeit. Die strukturellen Anregungen in den Ethylen-Endgruppen sorgen für einen messbaren nichtlinearen Beitrag im Ladungsträgertransport. Eine der κ -Br-Proben zeigt ebenfalls ein verschwindendes nichtlineares Signal unterhalb der T^* -Anomalie. Die andere und auch die vollständig deuterierte κ -Br-Probe zeigen ein endliches Signal selbst bei niedrigen Strömen. Mit dieser Messtechnik kann somit auf einfache Weise die Probenqualität analysiert werden.

In den drei letztgenannten Proben entwickelt sich mit Erhöhung des Stromes allerdings auch eine stark ausgeprägte Anomalie, jeweils an der Stelle der T^* -Linie. So erzeugt der Übergang im elektronischen Transport von *hopping* zu *tunneln* ebenfalls ein stark nichtlineares Verhalten, messbar mit der dritten Harmonischen.

Die Annäherung an den Mott Metall-Isolator-Übergang macht sich auch in dem nichtlinearen Signal in aus den Daten für einige Temperaturen extrahierte Kennlinien $I - V_{3\omega}$ bemerkbar. So verschieben die Stromdichten, bei denen ein Signal detektierbar ist, zu kleineren Werten bei Annäherung an den Übergang, vergleiche Abb. 5.14 mit Abb. 5.15. Die Kennlinien der drei κ -Br-Proben sehen, abgesehen von der Verschiebung hinsichtlich der Stromdichte, gleich aus. Die Skalierung ist wie bei κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ kubisch mit der Stromdichte. Allerdings bildet sich für alle drei κ -Br-Proben ein Plateau in $V_{3\omega}$ aus, welches über einen weiten Bereich in der Stromdichte konstant bleibt. Ab einem bestimmten Wert steigt das Signal wieder kubisch an. Dieses Plateau ist allerdings erst oberhalb des ausgeprägten Peaks bei T^* voll ausgebildet und bleibt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich (bis $T \approx 200$ K) konstant. Es ist somit dem dominierenden Transportmechanismus geschuldet.

Die kühlratenabhängigen Messungen fanden bei einem ausgewählten Strom an dem vollständig deuterierten κ -Br-System statt und zeigten einen starken Einfluss auf den Verlauf und die Amplitude sowohl des linearen als auch des nichtli-

Zusammenfassung und Ausblick

nearen Signals (Abb. 5.17). Dabei zeigt der Verlauf der Kurven, dass die durch die Kühlrate eingebrachte Unordnung den metallischen Transport erwartungsgemäß stört.

In perkolativen Systemen konnte ein interessanter Zusammenhang zwischen dem nichtlinearen Signal und dem Widerstandsrauschen hergestellt werden. Danach soll die Gl. (5.7): $S_R/R^2 \propto V_{3\omega}/(I_0^3 R^2)$ erfüllt werden. Der Vergleich des Widerstandsrauschens mit dem nichtlinearen Signal bei dem entsprechenden Strom brachte keine Übereinstimmung (Abb. 5.18). Die Herkunft beider Signale ist somit nicht rein perkolativ.

Am Übergang zur Supraleitung konnten auch sehr interessante strom- und magnetfeldabhängige nichtlineare Signale detektiert werden, siehe Abb. 5.20 und Abb. 5.21. Generell entwickelt sich ab einer bestimmten Stromstärke ein lambda-förmiger Peak unterhalb der Übergangstemperatur. Er ist also nicht durch die bloße Änderung des Widerstands nach der mathematischen Relation $V(3\omega) = 1/8R''I_0^3$, Gl. (3.7) in diesem Bereich verursacht. Die Form des Peaks und die Stromabhängigkeit des Maximums $V_{3\omega} \cdot I^\beta$ mit $\beta = 1,65$ ist vergleichbar mit dem Verhalten bei Hochtemperatur-Kuprat-Supraleitern, bei denen auch ein solches Signal mit nahezu gleicher Charakteristik aufgezeichnet wurde. Auch zeigten solche Systeme granulares Verhalten am supraleitenden Übergang, welcher asymmetrisch verbreitert war und ebenfalls einen delta-förmigen Peak im nichtlinearen Signal zeigte. Die stromabhängige Skalierung nach $V_{3\omega}/I_0^3 \propto I^{-\alpha}$ lieferte Werte für α im Bereich von $\alpha \approx 1,1 \pm 0,6$, der mit dem in dieser deuterierten κ -Br-Probe erhaltenen, $\alpha \approx 1,348$, gut übereinstimmt. Die Skalierung des Maximums des nichtlinearen Signals kann neben der bekannten Phasenseparation als weiterer Beitrag zum Verständnis des supraleitenden Übergangs dienen, wobei eine systematische Untersuchung einer Vielzahl von Proben nötig ist.

Die Magnetfeldabhängigkeit bei festem Strom des nichtlinearen Signals zeigt ebenfalls ein sehr interessantes Verhalten, siehe Abb. 5.21. So wird es auf charakteristische Weise unterdrückt und zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Die Art der Unterdrückung und Verschiebung ist allerdings nicht vergleichbar mit dem magnetfeldabhängigen Verhalten des Übergangs im Widerstand. Der Vergleich des Maximums des nichtlinearen Signals mit dem Maximum der ersten Ableitung dR/dT , das als Kriterium für die Bestimmung der supraleitenden Übergangstemperatur dienen kann, verdeutlicht dies in Abb. 5.22 eindrucksvoll.

Interessanterweise ist der Verlauf des Maximums des nichtlinearen Signals selbst in den Magnetfeld- und Temperaturwerten identisch mit dem der so genannten Irreversibilitätslinie, siehe Abb. 5.22. So scheint das nichtlineare Signal durch die Entstehung und das strom- und magnetfeldabhängige Verhalten der in diesen Typ-II-Supraleitern existenten Flussschläuche verursacht zu werden.

Es konnte in diesem Projekt der große Informationsgehalt des Widerstandsrauschens quasi-zweidimensionaler organischer Ladungstransfersalze analysiert werden. Es zeigte sich hierbei, dass sowohl strukturelle als auch rein elektronische Übergänge einen erheblichen Einfluss auf den Verlauf dieses Signals und dessen Frequenzabhängigkeit leisten. Die Analyse der Dynamik am Glasübergang ergab, dass die hier untersuchten Systeme der κ -(ET)₂X Familie alle als fragile Glasbildner zu betrachten sind.

Die Nähe zu einem Mott Metall-Isolator-Übergang ermöglicht zudem die Annäherung durch teilweise Substitution und Deuterierung, wobei auch der geringe Grad der durch Einkühlen über den Glasübergang eingebrachten Unordnung erhebliche Auswirkungen auf den Ladungsträgertransport hat. Dies konnte anhand der Widerstandscharakteristiken eines κ -H_{0,2}-D_{0,8}-Br Systems und an einer Messung der Widerstandsfluktuationen der starke Einfluss der elektronischen Wechselwirkungen in der Nähe des Übergangs gezeigt werden.

Ebenfalls war eine Bestrahlung mit Röntgenstrahlung und ein durch diese eingebrachte Unordnung und den damit verbundenen Metall-Isolator-Übergang einer κ -Br-Probe und deren Untersuchung bezüglich der Ladungsträgerdynamik erfolgreich und zeigte erstmals den starken Einfluss auf die Ladungsträgerdynamik in der Nähe eines durch Unordnung getriebenen Metall-Isolator-Übergangs.

Es wurde auch erstmals eine umfangreiche und systematische Untersuchung der nichtlinearen Transporteigenschaften durchgeführt, welche erfolgreich verliefen und sehr interessante Erkenntnisse im gesamten überprüften Temperaturbereich lieferten.

In Zukunft sollte auch die Feldabhängigkeit der Ladungsträgerdynamik genauer betrachtet werden. Weiterhin sollte die Röntgenbestrahlung der Proben in kleineren Schritten erfolgen, um den Metall-Isolator-Übergang genauer zu untersuchen. Auch die Systematik der Ergebnisse des nichtlinearen Transports kann verfeinert werden. Im Rahmen der Automatisierung der Messungen scheint dies möglich.