

**Fluktuationsspektroskopie an
dem organischen
Ladungstransfersalz
 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl**

Masterarbeit



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

vorgelegt von

Benedikt Hartmann

Frankfurt am Main, 29. Mai 2012

Erstgutacher: Prof. Dr. J. Müller

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Lang

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Elektronische Fluktuationen im Festkörper	3
1.1 Fluktuationen im Zeitraum	3
1.2 Autokorrelationsfunktion	5
1.3 Spektrale Leistungsdichte	6
1.4 Die häufigsten Rauscharten	9
1.4.1 Thermisches Rauschen	10
1.4.2 Schrotrauschen	10
1.4.3 $1/f$ -Rauschen	11
Hooge-Modell	12
Fundamentale Eigenschaften des $1/f$ -Rauschens	13
Theoretische Beschreibung	14
Das Dutta-Dimon-Horn-Modell	16
1.4.4 Telegraphenrauschen	17
2 Experiment	19
2.1 Fluktuationsspektroskopie	19
2.1.1 Externe Rauschquellen	22
Rauschen des Messaufbaus	22
Kontaktrauschen	23
Vorverstärkerrauschen	23
2.1.2 Signalanalysator	23
2.2 Messmethoden	24
2.2.1 Spannungsteiler-Methode	24
2.2.2 Brückenschaltung	25
2.2.3 Cross-Spektrum	26
2.2.4 Automatisierung	27
2.3 Kryostatentechnik und Probenkontaktierung	27
2.3.1 Oxford Integra	29
2.3.2 Druckapparatur	31
2.3.3 Kontaktierung	33

3	Quasi-zweidimensionale organische Ladungstransfersalze	35
3.1	Struktur und physikalische Eigenschaften von κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	38
3.1.1	Physikalische Eigenschaften	39
	Der glasartige Übergang	41
	Kritisches Verhalten und die T^* -Anomalie	42
	Halbleiter-Isolator-Übergang	43
	Antiferromagnetische Phase	44
4	Ergebnisse	47
4.1	Glasartiger Übergang	50
4.2	Halbleiter-Isolator Übergang	57
4.3	T_R -Anomalie	59
4.4	Multiferroische Ordnung	60
4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	63
4.6	Druckmessungen	64
	Zusammenfassung und Ausblick	69
	Literaturverzeichnis	73

Einleitung

Seit der Entdeckung von Supraleitung in einem organischen Material Ende der siebziger Jahre sind viele Anstrengungen hinsichtlich der Entwicklung weiterer Komplexe unternommen worden. Die theoretische Vorhersage von Little für Supraleitung bei Raumtemperatur in einem organischen Material aus dem Jahre 1964 spielte dabei eine wesentliche, zur Motivation beitragende Rolle. Dieses Ziel konnte bis heute nicht erreicht werden, jedoch sind auf diese Weise Materialien synthetisiert worden, die exotische Eigenschaften aufweisen und eine Untersuchung aktueller Fragestellungen der Festkörperphysik ermöglichen. Dazu gehört beispielsweise die Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die in der modernen Festkörperphysik zur Erklärung des Metall-Isolator Übergangs von Vanadiumoxid oder der Supraleitung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ notwendig ist. Sowohl die theoretische als auch experimentelle Forschung konnte in den letzten Jahren zu einem besseren Verständnis und einer verbesserten Beschreibung elektronisch stark korrelierter Systeme beitragen.

Die organischen Ladungstransfersalze haben sich dabei als sehr gute Modellsysteme zur Untersuchung korrelierter Elektronen in niedrigdimensionalen Strukturen herausgestellt. Diese Eigenschaft wird durch den komplexen Aufbau der Salze aus Donor- und Akzeptor-Molekülen realisiert, wobei diese in getrennten Stapeln angeordnet sind. Die Kristallstruktur unterscheidet sich dabei sowohl für verschiedene Verhältnisse zwischen Donor- und Akzeptor-Molekülen als auch für unterschiedliche Anordnungsmöglichkeiten der Donor-Moleküle (Packungsmotive). Gemein ist den organischen Ladungstransfersalzen die Abgabe von Elektronen durch Donor-Moleküle an die Akzeptor-Moleküle, wodurch bei einem Überlapp der Molekülorbitale eine Delokalisierung der Ladungsträger innerhalb eines Stapels auftritt. Die Orientierung solcher Stapel führt zu einer Vorzugsrichtung des elektronischen Systems, das eine starke elektronische Anisotropie bedingt und somit die Realisierung quasi-zwei- bzw. ein-dimensionaler Systeme ermöglicht. In Verbindung mit der niedrigen Ladungsträgerkonzentration und der geringen Breite der elektronischen Bänder ist eine Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung notwendig. Im Gegensatz zu Berechnungen der Bandstruktur wird demnach in manchen organischen Ladungstransfersalzen ein isolierender Grundzustand realisiert, was als Mott-Isolator bekannt ist. Aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann die Lokalisierung der Ladungsträger im Gitterpotential dabei durch Eier in einem Eierkarton

versinnbildlicht werden. In einigen Packungsmotiven kann zusätzlich eine Frustration der Spins auftreten, welche zu einer nicht eindeutigen Spinorientierung der Ladungsträger führt. Das Zusammenspiel zwischen der Frustration und der starken elektronischen Korrelation ermöglicht die Existenz exotischer Phasen wie Spin-Flüssigkeiten, Metalle mit einer Pseudo-Energielücke und unkonventioneller Supraleitung. Besonders letzteres scheint in Analogie zu den Hochtemperatur-Kupratsupraleitern zu stehen.

Diese Grundzustände werden allesamt innerhalb der Gruppe der κ -(BEDT-TTF)₂X-Salze realisiert. Der Vorteil dieser Systeme ist die hohe Variabilität, welche durch subtile Änderungen erreicht werden kann. Dazu zählt die Erzeugung „chemischen Drucks“ durch Substitution des Anions X, genauso wie der hydrostatische Druck, welcher das antiferromagnetisch-isolierende System $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ mit $T_N = 27 \text{ K}$ bereits bei einem moderaten Druck von $\sim 25 \text{ MPa}$ auf die metallische Seite des Phasendiagramms verschiebt. Dabei ist ein supraleitender Grundzustand zu beobachten, welcher vergleichbar mit dem metallischen System $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ bei $T_c \sim 12 \text{ K}$ auftritt. Durch die Variation des Drucks findet dementsprechend ein Mott-Metall-Isolator Übergang statt, der in einem kritischen Punkt endet.

Die Fluktuationsspektroskopie eignet sich besonders gut zur Untersuchung der Dynamik der korrelierten Ladungsträger in den κ -(BEDT-TTF)₂X-Salzen. Im Rahmen dieser Arbeit sind Messungen der spektralen Leistungsdichte des Widerstandsrauschens an dem quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfer Salz κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl bei niedrigen Frequenzen durchgeführt worden. Diese Messungen sind insbesondere sensitiv auf korrelationsgetriebene Ordnungsphänomene als auch auf strukturelle Anregungen, welche das elektronische System beeinflussen. Die Dynamik der Ladungsträger in der Nähe solcher Übergänge wird in dieser Arbeit in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur studiert.

Diese Arbeit beginnt mit einer kurzen theoretischen Einleitung der Fluktuationsspektroskopie, die anschließend mit verschiedenen Arten des Rauschens in Festkörpern verknüpft wird. Dies wird von einer Darstellung der experimentellen Umsetzung gefolgt, welche sowohl die verwendete Messmethode als auch den Messaufbau beinhaltet. Schließlich werden die in dieser Arbeit untersuchten quasi-zweidimensionalen Ladungstransfer Salze mit ihren physikalischen Eigenschaften vorgestellt. Die experimentellen Ergebnisse des κ -(BEDT-TTF)₂-Systems unter hydrostatischem und bei Umgebungsdruck werden zum Abschluss der Arbeit diskutiert.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden elektronische Transporteigenschaften des quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalzes κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl untersucht. Dabei sind systematische Messungen des Widerstandes und der Widerstandsfluktuationen mittels Fluktuationsspektroskopie in Abhängigkeit von Temperatur und Druck durchgeführt worden.

Das κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl-System (kurz: κ -Cl) gehört zu den quasi-zweidimensionalen Ladungstransfersalzen der κ -(BEDT-TTF)₂X-Familie. Diese Familie zeichnet sich durch eine starke Dimerisierung der BEDT-TTF-Moleküle (kurz: ET) aus, welche sich in Schichten auf einem anisotropen Dreiecksgitter anordnen und ein dichtes „Packen“ der Moleküle ermöglicht. Ein so entstehendes halbgefülltes Leitungsband sorgt für eine hohe Leitfähigkeit innerhalb der ET-Schichten. Zusätzlich unterscheidet sich die Frustration der Spinfreiheitsgrade für verschiedene Anionen. Jedoch spielen elektronische Korrelationen bei diesen Systemen ebenfalls eine wesentliche Rolle. So hat beispielsweise das untersuchte κ -Cl-System, im Gegensatz zu der Erwartung durch das Bändermodell, einen isolierenden Grundzustand und ist daher ein Mott-Isolator. Die starken Korrelationen der Ladungsträger sind für ein reichhaltiges Phasendiagramm verantwortlich, welches große Ähnlichkeit mit den Kuprat-Hochtemperatur-Supraleitern aufweist. Das κ -Cl-System kann innerhalb des Phasendiagramms durch einen moderaten Druck von 30 MPa von einem isolierenden antiferromagnetischen Grundzustand auf die metallische Seite mit einem supraleitenden Grundzustand gebracht werden. Sowohl subtile Änderungen des Anions X der κ -(ET)₂X-Familie als auch das Verhältnis der Bandbreite zur Coulomb-Wechselwirkung sind gleichbedeutend mit der Änderung des externen Drucks. Der isolierende wird von dem metallischen Bereich durch einen Mott-Metall-Isolator Übergang separiert, welcher in einem kritischen Punkt endet. Diese Fülle von physikalischen Phänomenen macht die κ -(ET)₂X-Familie und im Besonderen κ -Cl zu einem Modellsystem zur Untersuchung (theoretischer) Konzepte und aktueller Fragestellungen der modernen Festkörperphysik.

Die Methode der Fluktuationsspektroskopie eignet sich sehr gut für die Analyse der Dynamik korrelationsgetriebener Phänomene, weshalb sie zur Untersuchung des κ -Cl-Systems ausgewählt wurde. Messungen an Systemen der κ -(ET)₂X-Familie mittels Fluktuationsspektroskopie sind bereits erfolgreich

durchgeführt worden und lieferten interessante Ergebnisse, die zum besseren Verständnis der zugrunde liegenden Physik beigetragen haben [4]. Die vorliegende Arbeit hat zu einer Weiterentwicklung der Messtechnik geführt, sodass u. a. Messungen automatisiert werden konnten und erstmalig sowohl der stark isolierende Tieftemperaturbereich des κ -Cl-Systems untersucht wurde als auch Analysen bei variablem Helium-Gasdruck mittels Fluktuationsspektroskopie möglich waren.

Unter Umgebungsdruck zeigen die Widerstandsmessungen des κ -Cl-Systems ein isolierendes Verhalten. Ab $T_{\text{INS}} \sim 50$ K ist ein starker Anstieg des Widerstandes zu beobachten, der den halbleitenden von dem isolierenden Bereich trennt und in einer Ladungslokalisierung auf den Dimeren begründet ist [69]. Außerdem tritt bei $T_{\text{R}} \sim (30-35)$ K eine Anomalie auf, die dem isolierenden Verlauf entgegen wirkt und trotz ihrer Dokumentation in der Literatur häufig ignoriert wird [76]. Trotz weitreichender Analysen, kann nicht geklärt werden, ob es sich bei der T_{R} -Anomalie um eine auf strukturelle Änderungen sensitive Charakteristik des κ -Cl-Systems oder eine durch Verunreinigung induzierte Anomalie handelt.

Weiteren Aufschluss über die intrinsische Dynamik der Ladungsträger ermöglicht die Fluktuationsspektroskopie. Zur Steigerung der Effizienz wurde diese automatisiert durchgeführt, wozu die Entwicklung eines Algorithmus notwendig war.

Oberhalb von 60 K sind $1/f$ -artige Spektren in den Widerstandsfluktuationen zu beobachten. Das in der Literatur gut dokumentierte Maximum bei dem glasartigen Übergang $T_{\text{g}} \sim 80$ K in der normierten spektralen Leistungsdichte $S_{\text{R}}(1\text{Hz})/R^2$ kann mit den Messungen dieser Arbeit bestätigt werden [85]. Dieses Maximum ist assoziiert mit dem glasartigen „Einfrieren“ der Ethylen-Endgruppen der ET-Moleküle und geht mit einer Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik einher. Dies führt zu einer Verschiebung des spektralen Gewichts der Widerstandsfluktuationen zu niedrigeren Frequenzen und drückt sich in einem starken Anstieg des Frequenzexponenten α aus. Mit Hilfe des *Dutta-Dimon-Horn*-Modells kann dem Maximum eine bestimmte Energie zugeordnet werden, die bei anderen Vertretern der κ -(ET)₂X-Familie ebenfalls beobachtet wurde und mit energetischen Signaturen der molekularen Freiheitsgrade der Ethylen-Endgruppen übereinstimmen. Weiterhin zeigt eine frequenzabhängige Analyse des Maximums ein *Vogel-Fulcher*-artiges Verhalten, wodurch κ -Cl (und wahrscheinlich die gesamte κ -(ET)₂X-Familie) als „fragiles“ Glas charakterisiert werden kann. Diese Messung stellt demnach die erste spektroskopische Untersuchung dieser Art des glasartigen Übergangs dar, welche mit dielektrischer Spektroskopie aufgrund der hohen Leitfähigkeit nicht möglich ist.

Der Temperaturbereich unterhalb von 60 K ist dominiert von Spektren, die Abweichungen von $1/f$ -artigem Verhalten zeigen. Es war möglich diese Spektren durch eine Überlagerung eines einzigen Lorentzbeitrags mit einem $1/f$ -Hintergrund

zu beschreiben. Die Auswertung der Abknickfrequenz f_c der Lorentzspektren in einer Arrhenius-artigen Auftragung, ermöglicht u. a. die Bestimmung der intrinsischen Aktivierungsenergien.

Dabei sind in der Nähe charakteristischer Temperaturen thermisch aktivierte Prozesse beobachtet worden. Bei dem aus der Literatur bekannten Übergang zwischen Halbleiter und Isolator $T_{\text{INS}} \sim 50$ K ist eine Aktivierungsenergie von $E_A \sim 100$ meV beobachtet worden, welche vergleichbar mit der Energielücke aus der optischen Leitfähigkeit ist [69]. Die Ladungsträgerlokalisierung auf den Dimeren wird für die entstehende Energielücke verantwortlich gemacht und ist mit den in dieser Arbeit entstandenen Ergebnissen konsistent.

Ein weiterer Lorentzbeitrag ist bei $T_R \sim (30-35)$ K zu beobachten. Der zugrunde liegende Zwei-Niveau-Prozess zeigt eine Aktivierungsenergie von $E_A \sim 70$ meV in Verbindung mit einem Peak im spektralen Gewicht. Seine Ursache lässt sich zwar nicht endgültig klären, jedoch ist eine Verbindung zu der Anomalie im Widerstand naheliegend.

Die kürzlich vorgeschlagene multiferroische Ordnung bei $T_{\text{MF}} \sim 27$ K [71] wird ebenfalls von einem Lorentzbeitrag in den Widerstandsfluktuationen begleitet. Dieser Beitrag weist eine Aktivierungsenergie von $E_A \sim 50$ meV auf und ist in seiner Systematik vergleichbar mit der Ladungslokalisierung bei $T_{\text{INS}} \sim 50$ K auf den Dimeren. Das Bild der Ladungslokalisierung innerhalb der Dimere zur Interpretation der multiferroischen Eigenschaften von κ -Cl ist konsistent mit den Messungen der Fluktuationsspektroskopie. Außerdem zeigt die Analyse einen Übergang zu einem Zwei-Niveau-Prozess mit niedrigerer Aktivierungsenergie in der Nähe von 23 K. Bei dieser Temperatur ist ein Verkanten der Spins in NMR-Messungen beobachtet worden [53]. Ein weiteres Indiz für die Begründung der Lorentzspektren in der multiferroischen Ordnung stellt eine Hysterese der Abknickfrequenzen f_c dar. Dies wird zusätzlich durch eine Stromabhängigkeit von f_c unterstützt, welche erst unterhalb der multiferroischen Ordnung auftritt und eindeutig mit dieser in Verbindung gebracht werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit sind zusätzlich Messungen des κ -Cl-Systems unter Druck durchgeführt worden. Dies geschah in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Lang und bedurfte einer Implementierung des Messaufbaus in die Peripherie der Druckapparatur mit einer zugehörigen Softwaresteuerung. Der Widerstand des κ -Cl-Systems zeigt bei Erhöhen des hydrostatischen Drucks einen Übergang von einem isolierenden zu einem metallischen Verhalten mit Supraleitung bei $T_c \sim 12$ K. Dabei werden beide Bereiche durch den Mott-Metall-Isolator Übergang erster Ordnung separiert. Bei einigen Drücken in der Nähe des Mott Übergangs sind Widerstandssprünge beobachtbar, die eindeutig auf den Phasenübergang erster Ordnung zurückzuführen sind. Der kritische Punkt, in den die Übergangslinie mündet, konnte zwar nicht nachgewiesen werden, jedoch zeigt sich eine interessante Systematik der Fluktuationsspektroskopie-Messungen

bei Drücken, die in ihrem Temperaturverlauf Sprünge im Widerstand aufzeigen. Bei den Temperaturen der Sprünge sind Abweichungen von $1/f$ -artigen Spektren zu beobachten, die sich vergleichbar zu den Normaldruck-Messungen als Überlagerung eines Lorentzspektrums mit einem $1/f$ -artigen Hintergrund darstellen lassen. Dies wird von einer starken Verschiebung des spektralen Gewichts begleitet und kann mit einer Phasenseparation nahe des Mott Übergangs verstanden werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen deutlich, wie aufschlussreich die Methode der Fluktuationsspektroskopie ist. Sie ist im Gegensatz zum Widerstand wesentlich sensitiver auf unterschiedlichste elektronische Zustände und deren Einfluss auf die Dynamik der Ladungsträger. Dazu zählen sowohl strukturelle Glasübergänge als auch Ladungsordnungen. Es konnten Messungen in der Nähe der kürzlich vorgeschlagenen neuartigen multiferroischen Ordnung in κ -Cl gemacht werden, die, bei einer weitergehenden Untersuchung, stark zum Verständnis des zugrunde liegenden Mechanismus beitragen können. Die Fluktuationsspektroskopie konnte erstmals bei κ -Cl unter hydrostatischem Druck erfolgreich durchgeführt werden, wobei interessante Ergebnisse am Mott-Metall-Isolator Übergang beobachtet wurden. Dies stimmt zuversichtlich, dass im Rahmen des SFB/TR 49 „Condensed Matter Systems with Variable Many-Body Interactions“ mit Hilfe einer sorgfältigen Probenwahl die Untersuchung der Ladungsträgerdynamik am kritischen Punkt weitere interessante Ergebnisse liefert. Eine wesentliche Weiterentwicklung der Messmethode ist im Entstehen. Die mit einer Datenerfassungskarte aufgezeichneten Messdaten können durch eine eigens geschriebene Software analysiert werden. Daher ist sowohl eine starke Reduktion der Messzeit als auch eine tiefer gehende Auswertung zu erwarten.