

---

Punktkontaktspektroskopie an den  
organischen Ladungstransfersalzen

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> und  
 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br

Severin Schad

Master-Arbeit



Fachbereich Physik  
Physikalisches Institut

Juni 2013

---



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>3</b>
1.1 Supraleitung . . . . .	3
1.2 Ladungstransport an N(-I)-S-Grenzflächen . . . . .	10
1.2.1 Tunnel-Regime . . . . .	10
1.2.2 Andreev-Regime . . . . .	12
1.2.3 BTK Modell . . . . .	14
1.2.4 Modifiziertes BTK-Modell . . . . .	20
<b>2 Experimentelle Methoden</b>	<b>23</b>
2.1 Punktkontaktspektroskopie . . . . .	23
2.1.1 Herstellung eines Punktkontaktes . . . . .	25
2.2 Probenpräparation . . . . .	28
2.2.1 Thermischer Verdampfer . . . . .	28
2.2.2 Sputter-Magnetron . . . . .	28
2.3 Kontaktierung . . . . .	30
2.4 Kryostatentechnik . . . . .	32
2.5 Messtechnik . . . . .	34
<b>3 Organische Ladungstransfersalze</b>	<b>37</b>
3.1 $\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> X-Salze . . . . .	41
<b>4 Auswertung</b>	<b>49</b>
4.1 Charakterisierung . . . . .	49
4.2 Messergebnisse an $\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Cu(NCS) <sub>2</sub> . . . . .	54
4.2.1 Temperaturabhängigkeit . . . . .	54
4.2.2 Magnetfeldabhängigkeit . . . . .	58
4.2.3 BTK Fits . . . . .	61
<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>67</b>

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>71</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>75</b>

# Einleitung

Bereits die Entdeckung der Supraleitung in Quecksilber von H. Kammerlingh-Onnes war erstaunlich, da ein Abfall des elektrischen Widerstandes eines Leiters auf nahezu Null unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht erwartet wurde. In der Folgezeit wurden immer mehr Materialien entdeckt, welche supraleitende Eigenschaften aufweisen, jedoch fand sich lange Zeit kein Material mit einer besonders hohen Sprungtemperatur für den Eintritt in die supraleitende Phase. In den 1980er Jahren wurden schließlich in einigen Kuprat-Verbindungen hohe Übergangstemperaturen gefunden ( $T_c > 100$  K), sodass diese Kuprate auch als Hochtemperatursupraleiter (HTSL) bezeichnet werden. Eine Kühlung dieser Materialien mit flüssigem Stickstoff (Siedetemperatur: 77 K) ist ausreichend, um den supraleitenden Zustand der HTSL zu erreichen. Mit dieser preiswerten, einfachen Kühlmethode konnten technische Anwendungen ermöglicht werden. Vor allem im Forschungsbetrieb kommen supraleitende Magnetspulen in Beschleunigeranlagen und bei Experimenten zur Kernfusion zum Einsatz. Auch in Kernspintomographen werden Supraleiter zur Erzeugung großer Magnetfelder verwendet, um ein häufig genutztes bildgebendes Verfahren in der medizinischen Diagnostik zu ermöglichen. Grundlagenforschung auf diesem Gebiet bleibt weiterhin eine Notwendigkeit, um ein umfassenderes Verständnis der Supraleitung zu erhalten und mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse gezielt gut zu verarbeitende Materialien mit hohen Übergangstemperaturen zu synthetisieren.

Im gleichen Zeitraum der Entdeckung der HTSL wurden leitfähige organische Materialien gefunden, die ebenfalls einen supraleitenden Phasenübergang zeigen. Zuvor wurde die Existenz des supraleitenden Phänomens für bestimmte organische Polymere vorhergesagt und sehr hohe Übergangstemperaturen ( $T_c > T_{\text{Raum}}$ ) für möglich erachtet [Lit64]. Die in den sogenannten quasi-zweidimensionalen Ladungstransfersalzen vorzufindenden starken elektronischen Korrelationen weisen eine Vielzahl interessanter Zustände auf, wie z.B. magnetisch geordnete Zustände oder Spin-Flüssigkeiten; auch können Glasübergänge oder Mott-Metall-Isolator-Übergänge mittels Druck- bzw. Temperaturvariation studiert werden. Die vorzufindende supraleitende Phase war ebenso Gegenstand häufiger Untersuchungen und aufgrund von Übereinstimmungen einiger charakteristischer Eigenschaften

mit den HTSL erlangten die Ladungstransfersalze als Referenzsysteme, bei denen die relevanten Effekte bei niedrigeren Temperaturen und leichter zugänglichen Magnetfeldern auftreten, Bedeutung. Der strukturelle Aufbau aus sich abwechselnden leitfähigen und nicht-leitfähigen Schichten ist beiden Systemen genauso gemein, wie die Existenz einer Pseudo-Energielücke diskutiert wird. Zudem ist die unmittelbare Nachbarschaft der antiferromagnetisch isolierenden und supraleitenden Phasen in den Phasendiagrammen beider Systeme ersichtlich (s. Abbildung 3.6). Bei den organischen Ladungstransfersalzen lassen sich die unterschiedlichen Phasen gut über eine Variation der Bandbreite  $W$  mittels chemisch induziertem oder hydrostatisch angelegtem Druck ansteuern. Mit den Materialien  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br und  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> wurden in der vorliegenden Masterarbeit zwei Verbindungen untersucht, die unter Normaldruck ein metallisches Verhalten mit supraleitendem Grundzustand zeigen. Besonders zur supraleitenden Phase herrscht gegenwärtig noch Uneinigkeit bezüglich der Symmetrie des Ordnungsparameters und des Cooper-Paarungsmechanismus. Ergebnisse unterschiedlicher Messmethoden scheinen sich zu widersprechen und lassen derzeit keine eindeutigen Rückschlüsse zu.

Mit der experimentellen Technik der Punktkontaktspektroskopie lassen sich Leitfähigkeitskurven erfassen, aus denen wiederum Informationen über die Größe und Symmetrie der supraleitenden Energielücke gewonnen werden können. An den organischen Supraleitern  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br und  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> kam diese experimentelle Methode bislang nicht zum Einsatz. Diese Arbeit sollte erproben, inwiefern eine erfolgreiche Anwendung der Experimentiertechnik an den organischen Supraleitern möglich ist und diese gegebenenfalls in der Arbeitsgruppe etablieren. Dazu wurden verschiedene kostengünstige Fabrikationsschritte entwickelt und die präparierten Proben mit angepasster Messtechnik untersucht. Im ersten Kapitel werden zunächst die theoretischen Hintergründe zur Supraleitung und dem Ladungstransport an Normalleiter-Supraleiter-Grenzflächen beschrieben. Das Experiment und die Vorbereitungen dazu werden im zweiten Kapitel dargelegt. Das dritte Kapitel liefert eine knappe Übersicht über die verwendeten Materialien der organischen Ladungstransfersalze, bevor im vierten Kapitel das Projekt ausgewertet wird. Darin werden Probleme bei den Messungen aufgezeigt und Leitfähigkeitskurven unter Temperatur- und Magnetfeldvariation an einem Punktkontakt am Material  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> diskutiert. Weiter werden einige normierte Messdaten mit einer theoretischen Kurve angefitet, um daraus Informationen über den supraleitenden Ordnungsparameter zu gewinnen. Schließlich werden im letzten Kapitel die Ergebnisse nochmals zusammengetragen und ein Ausblick auf mögliche Folge-Projekte gegeben.

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen zur Anfertigung dieser Abschlussarbeit wurde die supraleitende Phase der beiden organischen Ladungstransfersalze  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br und  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> (kurz:  $\kappa$ -Br und  $\kappa$ -NCS) untersucht. Dazu kam eine experimentelle Methode zum Einsatz, die nach heutigem Kenntnisstand, an den genannten Stoffen bisher noch nicht eingesetzt wurde: die Punktkontaktspektroskopie. Unter Variation der Temperatur und in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes wurden dabei systematische Messungen der differentiellen Leitfähigkeit durchgeführt.

Die  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X-Systeme – mit verschiedenen Anionen X – zeichnen sich durch eine hohe Anisotropie der Leitfähigkeit ( $\sigma_{xy} \approx 1000\sigma_z$ ) aus und werden daher auch als quasi-zweidimensionale Ladungstransfersalze bezeichnet. Eine große Packungsdichte wird in der  $\kappa$ -Phase der Systeme durch eine Dimerisierung der BEDT-TTF-Moleküle erreicht, was zur Folge hat, dass das Leitungsbandes zur Hälfte gefüllt ist. Ein erwartetes metallisches Verhalten der Salze konnte jedoch an der Verbindung  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl nicht festgestellt werden. Starke elektronische Korrelationen dienen hier als Erklärungsansatz für den isolierenden Grundzustand. Unter Anlegen eines Druckes von etwa 300 bar kann an diesem System dennoch metallisches Verhalten mit einem supraleitenden Grundzustand erzwungen werden. Verbindungen mit den Anionen Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br oder Cu(NCS)<sub>2</sub> zeigen ein metallisches Verhalten mit einer Übergangstemperatur zur Supraleitung von  $T_c \approx 10$  K bereits unter Normaldruck. Sowohl der chemisch-induzierte Druck mittels Anion-Wahl, als auch ein hydrostatischer Druck haben Einfluss auf die Leitungsbandbreite  $W$ . Das Verhältnis von  $W$  zur Coulomb-Abstoßung  $U$  dient als bestimmende Größe des reichhaltigen Phasendiagrammes, wie in Abbildung 3.5 gezeigt, und kontrolliert den Mott-Metall-Isolator-Übergang. Die unmittelbar benachbarten antiferromagnetisch isolierenden und supraleitenden Phasen erinnern stark an die Kuprat-Supraleiter, welche ein ähnliches Phasendiagramm aufweisen. Aufgrund dieser und weiterer Gemeinsamkeiten werden die  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X-Salze auch als Referenzsysteme für die Kuprat-Systeme angesehen. Eine weitgehend akzeptierte d-Wellen-Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters bei den Kupraten wird auch für die hier untersuchten organischen Su-

praleiter diskutiert. Widersprüchliche Ergebnisse aus unterschiedlichen Messmethoden lassen jedoch seit einiger Zeit eine Beantwortung der Frage nach der Ordnungsparameter-Symmetrie und des Cooper-Paarungsmechanismus offen. Zur Diskussion soll mit der hier erstmalig an  $\kappa$ -NCS und  $\kappa$ -Br angewandten Punktkontaktspektroskopie ein Beitrag geleistet werden.

Da in unserer Arbeitsgruppe bisher keine Erfahrungen zur Durchführung von punktkontaktspektroskopischen Experimenten bestand, musste nach anfänglicher Literaturrecherche zunächst eine Methode zur Realisierung von Punktkontakten und des messtechnischen Aufbaus gefunden werden. In Form der vor etwa zehn Jahren entwickelten „weichen“ Punktkontakte wurde eine einfache und kostengünstige Fabrikationstechnik gefunden [DG10]. Neben der direkten Kontaktierung mittels Kohlenstoff-Leitkleber wurde mit einer dünnen Isolatorschicht zwischen Supraleiter und Kontakt experimentiert, welche für eine Reduktion der elektrischen Kontaktgröße sorgte [AHP<sup>+</sup>12]. Eine dritte Möglichkeit zur Herstellung ergab sich unter Verwendung einer Maskentechnik mit dicken Siliziumdioxid-Schichten zur Isolation [Zha08]. Aufgrund von Haftungsproblemen zwischen dem organischen Supraleiter und der SiO<sub>2</sub>-Schicht, welche möglicherweise in den stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten begründet liegen, wurden mit dieser Methode keine guten Ergebnisse erzielt. Während der Experimentierphase wurden insgesamt 71 Punktkontakte an  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> und  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br zu etwa gleichen Teilen hergestellt und im Kryostaten vermessen. Bei nur einem Kontakt, welcher spektroskopische Informationen zur supraleitenden Energielücke lieferte, kann deshalb leider nicht von einem erfolgreich etablierten Herstellungsverfahren gesprochen werden.

An der erfolgreich vermessenen Probe  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> war eine deutliche Abflachung der Leitfähigkeitskurven bei Überschreitung der Übergangstemperatur erkennbar, was mit der Theorie konsistent ist. Das Studium des Einflusses eines externen Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen zeigte, dass bestimmte Feldstärken – abhängig von der Temperatur – die Supraleitung unterdrücken. Dabei wurde diejenige Magnetfeldstärke als kritisches Feld  $B_c$  bezeichnet, bei der eine Abflachung der Leitfähigkeitskurve festgestellt wurde. Eine systematische Verkleinerung von  $B_c$  mit steigender Temperatur konnte aufgezeigt werden. Unklar bleibt die Entwicklung von oszillatorischen Überlagerungen bei der tiefsten Temperatur von 600 mK, die bei gleicher Messtechnik auch an anderen supraleitenden Systemen gesehen wurden [PBG<sup>+</sup>06, ZOL<sup>+</sup>10]. Die Durchführung der Anpassung einer theoretischen Kurve an die Messdaten mittels BTK-Fit weist auf einen Ordnungsparameter mit d-Wellen-Symmetrie im  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>-System hin. Einer der Fit-Parameter war der Betrag der Energielücke, mithilfe derer die Mindestgröße

von  $\Delta_0$  zu 3 meV abgeschätzt wurde. Damit ergibt sich ein überaus großes Verhältniss  $2\Delta_0/k_B T_c = 6.9$  was im Gegensatz zum universellen BCS-Wert von 3.53 für einen stark koppelnden Supraleiter spricht, wie auch tunnelspektroskopische Experimente und Messungen zur spezifischen Wärme an  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> ergaben [IN06, Mül02].

Trotz der äußerst schlechten Ausbeute von einem funktionierenden aus 71 Punktkontakten, zeigt sich die Punktkontaktspektroskopie als mächtiges Instrument zur Untersuchung von Supraleitern. Mithilfe einer Anpassung der experimentell ermittelten Datenpunkte an theoretisch berechnete Leitfähigkeitskurven kann der Betrag der Energielücke bestimmt werden. Je nach Symmetrie des Ordnungsparameters zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten der Kurven innerhalb der Energielücke. Aus einem Vergleich der gefitteten Kurven (s-Welle oder d-Welle) wird somit eine Aussage bezüglich der Ordnungsparameter-Symmetrie möglich. Zu weiterführenden Experimenten ist zu sagen, dass aus der Literatur hervorgeht, dass mit einer Weiterentwicklung der Technik zu der im zweiten Kapitel kurz vorgestellten „Needle-Anvil“-Methode vielversprechende Ergebnisse aus punktspektroskopischen Messungen zu erwarten sind [ZOL<sup>+</sup>10, ZLK<sup>+</sup>12]. Über eine Piezoelektronik kann der Druck einer feinen Spitze auf die makroskopische Probe variiert und somit die Kontaktfläche gesteuert werden. Auch die „sample-breaking“- und „sample-touching“-Methoden [NPW<sup>+</sup>87] ermöglichen eine Kontrolle der Kontaktfläche über piezoelektrische Kristalle. Zur Realisierung dieser Techniken wäre eine Modifikation des Probenhalters mit Anbringung der Piezokristalle nötig. Auch müsste eine Durchführung am Kryostaten-Einlass angebracht werden, um eine Ansteuerung der Piezokristalle von außen zu ermöglichen. Die experimentellen Arbeiten hierzu und auch die Programmierung zur Ansteuerung sind wohl nur im zeitlichen Rahmen einer Doktorarbeit zu bewerkstelligen. Alternativ könnte sich eine Bachelor-/Master-Arbeit wegen vorhandener Messtechnik und BTK-Fitprogramm nochmals auf eine experimentelle Realisierung von weichen Punktkontakten an den gleichen oder anderen supraleitenden Systemen fokussieren. Dabei sollte auf eine möglichst glatte Proben-Oberfläche geachtet und mit unterschiedlich dicken Isolator-Schichten im Bereich einiger Nanometer experimentiert werden. Auch eine nochmalige Herstellung der planaren Kontakte mit einer verbesserten Maskentechnik ist denkbar. Andere isolierende Verbindungen, wie beispielsweise Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mit der scheinbar gute Erfahrungen gemacht wurden [Rom13], könnten sowohl als dicke Isolatorschicht bei den planaren Kontakten, als auch als dünne Schicht bei den „weichen“ Punktkontakten zum Einsatz kommen.