

**Transportmessungen an
ladungsgeordneten organischen
Metallen $\theta - (ET)_2X$**

Bachelorarbeit

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

vorgelegt von

Yannick Herrmann

Frankfurt, den 28. August 2014

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Müller
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Lang

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Das Experiment	3
2.1 Der Messplatz	3
2.1.1 Kryostatentechnik	3
2.1.2 2- und 4-Punkt-Messung	5
2.1.3 Der Messaufbau	7
2.1.4 Modifikationen am Messplatz	8
2.2 Rauschmessungen	10
3 Quasi-zweidimensionale organische Ladungstransfersalze	13
3.1 Struktur und Charakteristika der θ -Phasen Proben	14
3.1.1 Kristallstruktur	14
3.1.2 Physikalische Eigenschaften	16
3.2 Rauschmessungen an θ -Phasen Systemen	21
4 Charakterisierung der Proben	23
4.1 Kontaktierung	23
4.2 Ergebnisse	26
5 Zusammenfassung und Ausblick	35
6 Literaturverzeichnis	39
7 Anleitung zur Bedienung des Kantenmessstabes	41

Abbildungsverzeichnis

2.1	Phasendiagramm von ${}^4\text{He}$	3
2.2	Aufbau der Helium-Transportkannen des Instituts	4
2.3	Schema einer 2-Punkt-Messung	5
2.4	Schema einer 4-Punkt-Messung	6
2.5	Schematischer Aufbau des Kannenmessstabes	8
2.6	Foto des Messplatzes	9
2.7	Foto der Halterung	9
2.8	Spektrale Leistungsdichte des Spannungs- und Widerstandrauschens	12
2.9	Stromabhängigkeit der spektralen Leistungsdichte	12
3.1	Aufbau des Donormoleküls BEDT-TTF	14
3.2	Schematischer Aufbau eines quasi-zweidimensionalen Ladungstransfersalzes	15
3.3	Verschiedene räumliche Anordnungen der ET-Moleküle bzw. verschiedene Phasen in quasi-zweidimensionalen OCTS	15
3.4	Darstellung des ladungsgeordneten und nicht ladungsgeordneten Zustands	17
3.5	Änderung der Einheitszelle in θ -Phasen Systemen durch Variation des chemischen Drucks	17
3.6	Spezifischer Widerstand der θ -Phasen Serie als Funktion der Temperatur	18
3.7	Allgemeines Phasendiagramm für θ -Phasen BEDT-TTF Salze	19
3.8	Auf Raumtemperatur normierte Leitfähigkeit von θ -RbZn als Funktion der Temperatur	20
3.9	Relaxation in ladungsgeordneten Zustand bei Aufwärmen über 160 K	21
3.10	Spektrale Leistungsdichte und Zentrumsfrequenz bei Rauschmessung an θ -RbZn	22
4.1	Fotos von θ -RbCo, θ -RbZn, θ -CsCo	24
4.2	Fotos von θ -CsZn, θ -TlCo, θ -TlZn	24
4.3	Widerstand des verwendeten Kohlenstoffklebers als Funktion der Temperatur	25
4.4	Spezifischer Widerstand von θ -RbZn als Funktion der Temperatur	26
4.5	Spezifischer Widerstand von θ -RbCo als Funktion der Temperatur	27

4.6	Widerstand von θ -RbCo als Funktion der Temperatur beim Einkühlen und Aufwärmen	28
4.7	Spezifischer Widerstand von θ -CsZn als Funktion der Temperatur	29
4.8	Spezifischer Widerstand von θ -CsCo als Funktion der Temperatur	30
4.9	Spezifischer Widerstand von θ -TlZn als Funktion der Temperatur	31
4.10	Spezifischer Widerstand von θ -TlZn beim Abkühlen und Aufwärmen	32
4.11	Spezifischer Widerstand von θ -TlCo als Funktion der Temperatur	33
5.1	Spektrale Leistungsdichte von $\theta - (BEDT - TTF)_2TlZn(SCN)_4$ bei Raumtemperatur	37

1 Einleitung

Nach der Vorhersage von Raumtemperatur-Supraleitern in organischen Polymeren durch William A. LITTLE im Jahr 1964 kam es zu einer starken Intensivierung der Forschung an organischen Metallen. In enger Zusammenarbeit zwischen Chemikern und Physikern wurde eine große Bandbreite an Materialien synthetisiert und untersucht.

Durch die geeignete Kombination zweier oder mehrerer Moleküle lassen sich delokalisierte Elektronensysteme realisieren, wodurch metallähnliche Leitfähigkeiten möglich sind. Eine Materialklasse, die sich hervorragend als Modellsystem zur Untersuchung niedrigdimensionaler stark korrelierter Elektronensysteme eignet, sind die organischen Ladungstransfersalze. Diese sind aus einem Donormolekül und einem Akzeptormolekül aufgebaut, zwischen denen der Ladungstransfer stattfindet. Innerhalb des organischen Metalles liegt eine alternierende Stapelung aus leitenden Schichten des Donormoleküls und isolierenden Schichten des Akzeptormoleküls vor. Durch diese Schichtstruktur und die daraus resultierende Anisotropie in der Leitfähigkeit, also einer stark verminderten Leitfähigkeit senkrecht zur Stapelung, wird von quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalzen gesprochen.

Innerhalb der Donormolekülschichten sind wiederum verschiedene Anordnungen (Phasen) möglich. Mittels der Fluktuationsspektroskopie (Rauschmessungen), einer selten eingesetzten dafür nicht weniger interessanten und aufschlussreichen Analyseverfahren, wurden in der Arbeitsgruppe „Molekulare Metalle und magnetische Nanostrukturen“ von Prof. J. Müller bereits viele Mitglieder der κ -Phasen Familie untersucht, welche je nach Anion stark variierende Eigenschaften und Grundzustände aufweisen.

Diese untersuchten Materialien zeichnen sich durch einen Mott-Metall-Isolator-Übergang aus und zeigen eine beeindruckende Vielfalt im Phasendiagramm. Nachdem erste Rauschmessungen an $\theta - (BEDT - TTF)_2RbZn(SCN)_4$, welches zu den θ -Phasen gehört, interessante Ergebnisse lieferten [1] und es innerhalb der κ -Phasen Salze je nach verwendetem Anion zu stark variierenden Eigenschaften kommt, ist eine systematische Untersuchung der θ -Phasen Probenreihe $\theta - (BEDT - TTF)_2MM'(SCN)_4$ (M= Rb, Tl, Cs; M'= Zn, Co) innerhalb der Arbeitsgruppe um Prof. J. Müller angedacht.

Wie Anfang des 21. Jahrhunderts erstmals durch NMR-Messungen belegt wurde [2], kommt es innerhalb dieser Materialklasse, auf Grund der Ausbildung einer Ladungsordnung bei

der Übergangstemperatur, zu einem Metall-Isolator-Übergang. Im Rahmen dieses Projektes wurde die Probenserie kontaktiert und anschließend mittels einer temperaturabhängigen Widerstandsmessung für anschließende Rauschmessungen vorcharakterisiert. Gleichmaßen war es ein Teil des Bachelorprojekts eine adequate Messumgebung für den bei den Messungen verwendeten Kannenmessstab einzurichten und Erfahrungen im Umgang mit dem neu entwickelten Stab zu sammeln (siehe Anhang).

In dieser Arbeit werden zuerst die Messmethode sowie der Messplatz inklusive der vorgenommenen Modifizierungen vorgestellt. Nachfolgend kommt es zur Darlegung der Theorie zu den θ -Phasen Salzen, die eine starke Kühlratenabhängigkeit aufweisen.

Da mit dem Kannenmessstab als Kryostatenersatz nur schwer steuerbare Einkühlraten umsetzbar sind, sind die untersuchten Vertreter des θ -Phasen Systems nicht unbedingt zur Untersuchung mittels des Stabes prädestiniert. Trotzdem wurden durch dieses Bachelorprojekt wichtige Erfahrung gewonnen, die anschließend bei den Rauschmessungen an den Proben von Nutzen sind. Außerdem wurde ein völlig neuer autarker Messplatz für die Arbeitsgruppe eingerichtet, welcher leicht bedienbar ist und sich zur schnellen Charakterisierung von Proben hervorragend eignet. Abschließend werden in dieser Arbeit die Ergebnisse der temperaturabhängigen Widerstandsmessungen vorgestellt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Bachelorprojekt bestand im Wesentlichen aus zwei Teilen, zum einen der Einrichtung eines neuen Messplatzes für den Kannenmessstab und zum anderen der Vorcharakterisierung der θ -Phasen Probenserie.

Durch gezielte Verbesserungen, insbesondere einer soliden und sicheren Halterung für den Kannenmessstab, wurde ein autarker Arbeitsplatz mit der Zielvorstellung einer autonomen Bedienbarkeit erschaffen. Dieser Arbeitsplatz dient der Arbeitsgruppe zukünftig als Anlaufpunkt für schnelle Charakterisierungen von Proben und erfordert keine stetige Überwachung des Heliumfüllstandes, da die Transportkannen kurzfristig angefordert und anschließend als Badkryostat genutzt werden können.

Der Kannenmessstab als Kernpunkt des neuen Arbeitsplatzes wurde für dieses Bachelorprojekt zu Messungen an $\theta - (BEDT - TTF)_2MM'(SCN)_4$ (M= Rb, Tl, Cs; M'= Zn, Co) Proben genutzt, welche hierfür vorher kontaktiert wurden.

Mittels temperaturabhängiger Widerstandsmessungen wurden Erkenntnisse über die Eigenschaften der untersuchten Ladungstransfersalze gewonnen. Diese zeichnen sich durch eine starke Kühlratenabhängigkeit aus, welche sich besonders in der Tatsache wiederfindet, dass der charakteristische Metall-Isolator-Übergang nur bei langsamen Einkühlraten auftritt. Jener Übergang, der nicht nur durch starke Korrelation des Elektronensystems, sondern insbesondere auch durch eine Modulation des Gitters und der daraus resultierenden Ausbildung einer Ladungsordnung, hervorgerufen wird, konnte dabei nicht in allen untersuchten Proben beobachtet werden. Daraus lässt sich auf unterschiedliche Relaxationszeiten der Materialien schließen. Bei ausreichend kleinen Einkühlraten in der Größenordnung von 0,1 K/min, ist jedoch bei allen Materialien der Übergang zu erwarten.

In Messungen bei schnellen Einkühlraten > 10 K/min und langsamen Einkühlraten < 1 K/min wurden in dieser Arbeit Widerstandskurven aufgenommen, welche bei späteren Rauschmessungen als erste Orientierung dienen können. Alle Proben sind ungeachtet des Umstands, dass für diese Arbeit die 2-Punkt-Widerstandsmessung benutzt wurde, mit fünf Kontakten versehen und eignen sich daher für anschließende Rauschmessungen.

Bei θ -TiCo war der Metall-Isolator-Übergang bei schnellem sowie bei langsamem Einkühlen festzustellen. Bei θ -TiZn trat er gar nicht auf.

Dies zeigt beispielhaft die Komplexität einer vollständigen Untersuchung des anion- sowie kühlratenabhängigen Verhaltens, bei welcher die Grenzen des Kannenmessstabes erreicht werden. Langsamere Einkühlraten als ca. 0,6 K/min sind auf Grund der benötigten ständigen Überwachung nicht praktikabel und durch die lange Dauer unmöglich, jedoch auch nicht das eigentliche Einsatzfeld des Kannenmessstabes, der für schnelle Charakterisierungen konstruiert ist. Schneller als ca. 25 K/min sind durch die Vereisung der Heliumrückführung als Indiz für eine große Menge an abdampfendem Heliums zu vermeiden.

Um die Kühlratenabhängigkeit der Materialien genauer zu verstehen, wäre eine Einkühlung in einem Kryostaten interessant, bei dem die Temperaturregelung automatisiert abläuft und so sehr langsames konstantes Einkühlen möglich ist. So könnte überprüft werden, ob in allen untersuchten Proben der Metall-Isolator-Übergang auftritt, wenn die Einkühlrate genügend klein ist.

Primär bieten sich die Proben aber zu Rauschmessungen an. Vereinzelt wurden in einigen Arbeitsgruppen schon Rauschmessungen an Mitgliedern der Probenserie durchgeführt, eine systematische Untersuchung steht allerdings noch aus.

In einem vergleichsweise einfachen Versuchsaufbau, der sonst für einen Praktikumsversuch genutzt wird, konnte für $\theta - (BEDT - TTF)_2TiZn(SCN)_4$ in einer 5-Punkt-Messung ein gutes Rauschsignal aufgenommen werden, das in Abb. 5.1 gezeigt wird.

Systematische Rauschmessungen, an den in dieser Arbeit beschriebenen θ -Phasen Systemen, sind eine adäquate Methode um die Beantwortung der Fragestellung, ob diese Systeme in ihren Eigenschaften und Grundzuständen ebenso vielfältig sind wie die schon häufiger untersuchten κ -Phasen, voranzutreiben.