

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaft

Fluktuationsspektroskopie an organischen Ladungstransfersalzen

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

von
Jens Brandenburg
geboren in Dresden

Frankfurt am Main, 2010
(D 30)

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

Dekan:

Prof. Dr. Michael Huth

Gutachter:

Prof. Dr. Jens Müller

Prof. Dr. Michael Lang

Diese Arbeit wurde am 16.12.2010 eingereicht.

Für meinen Großvater, Fritz H. Brandenburg, der mir mit seiner Beharrlichkeit und seiner Willensstärke immer ein Vorbild sein wird.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Elektronisches Rauschen und Fluktuationen in Festkörpern	4
1.1 Einführung in die Signalanalyse	4
1.1.1 Zeitreihenanalyse	4
1.1.2 Autokorrelationsfunktion	6
1.1.3 Spektrale Leistungsdichte	8
1.2 Thermisches Rauschen und Schrotrauschen	11
1.2.1 Thermisches Rauschen	11
1.2.2 Schrotrauschen	13
1.3 $1/f$ -Rauschen und Telegraphenrauschen	14
1.3.1 Allgemeine Eigenschaften des $1/f$ -Rauschens	14
1.3.2 Grundlegende Modelle des $1/f$ -Rauschens	17
1.3.3 $1/f$ -Rauschen in Metallen und Halbleitern	24
2 Ordnungsphänomene	26
2.1 Phasenübergänge	26
2.2 Glasübergänge	32
2.2.1 Dynamische Prozesse und 'Mode-Coupling' Theorie	38
3 Experimentelle Grundlagen	47
3.1 Fluktuationsspektroskopie	47
3.1.1 Interne und externe Rauschquellen	50
3.1.2 Diskrete Fouriertransformation	51
3.1.3 Meßmethoden	54
3.2 Widerstandsmessungen im Magnetfeld	62
3.3 Versuchsaufbau und Probenkontaktierung	65
4 Quasi-zweidimensionale organische Ladungstransfersalze	69
4.1 Grundlegende Konzepte	69
4.2 Strukturelle und physikalische Eigenschaften der κ -(ET) ₂ X-Salze	73
4.2.1 Molekulare Bausteine und Kristallstruktur	73
4.2.2 Physikalische Eigenschaften	76
4.3 Stark erhöhte Rauschleistung in organischen Ladungstransfersalzen	82
4.4 Der glasartige Übergang in den κ -(ET) ₂ -X Systemen	88

4.5	Magnetische und ungewöhnliche metallische Eigenschaften der κ -(ET) ₂ X-Systeme	99
4.5.1	Fluktuationsspektroskopie nahe der T*-Anomalie in den metallischen Systemen	100
4.5.2	Magnetwiderstand der metallischen Systeme und die T*-Anomalie .	115
4.6	1/f-Rauschen am Phasenübergang zur Supraleitung	119
4.6.1	Perkolative Supraleitung in κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	121
	Zusammenfassung und Ausblick	128
	Literaturverzeichnis	136

Einleitung

Die Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist in der modernen Festkörperphysik von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der elektronischen Eigenschaften einer Vielzahl untersuchter Materialien. Bestimmte Phänomene wie der Metall-Isolator-Übergang beim Abkühlen von Vanadiumoxid oder das Auftreten von Supraleitung aufgrund der Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration durch Dotierung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und anderen Kupratverbindungen können nur durch starke elektronische Korrelationen erklärt werden. Fortschritte in der Theorie erlauben es seit einigen Jahren, Korrelationen korrekt zu berücksichtigen und damit die Eigenschaften elektronisch korrelierter Materialien besser zu verstehen.

Zur experimentellen Überprüfung der theoretischen Vorhersagen sind die in dieser Arbeit untersuchten organischen Ladungstransfersalze hervorragend geeignet, da sie sehr gute Modellsysteme zur Untersuchung der Physik korrelierter Elektronen in reduzierten Dimensionen darstellen. Eine wesentliche Eigenschaft dieser Systeme ist ihr modularer Aufbau aus molekularen Bausteinen: ein Donor-Molekül D mit hinreichend niedriger Ionisierungsenergie wird durch ein Akzeptormolekül A passender Elektronenaffinität oxidiert. Der Ladungstransfer führt zu teilweise gefüllten Molekülorbitalen. Nach Kristallisation des Festkörpers $D_m A_n$ (m, n sind natürliche Zahlen) sind die Moleküle dicht gepackt, so dass der Überlapp der Molekülorbitale benachbarter Moleküle die Delokalisierung der Ladungsträger zur Folge hat¹. Aufgrund der stark richtungsabhängigen chemischen Bindungen können sich elektronische Wechselwirkungen nur entlang bestimmter kristallographischer Achsen entwickeln, was zu räumlichen Einschränkungen des elektronischen Systems führt. Eine starke Anisotropie der elektronischen Eigenschaften ist die Folge. Zusammen mit der niedrigen Bandbreite W und der geringen Ladungsträgerkonzentration – verglichen mit einem

¹Insofern unterscheiden sich organische Ladungstransfersalze signifikant von anderen Klassen leitfähiger organischer Materialien wie konjugierten Polymeren oder Graphit, bei denen der Transport durch das π -Elektronensystem des ausgedehnten Moleküls zustande kommt. Die Ursache der Leitfähigkeit organischer Ladungstransfersalze ist dagegen ein intermolekularer Prozeß.

herkömmlichen Metall – führt die Anisotropie dazu, dass die Coulomb-Wechselwirkung U nicht vernachlässigbar ist und unter bestimmten Umständen die Eigenschaften des π -Elektronensystems dominiert. In Verbindung mit der starken Kopplung der Ladungsträger an die Gitterschwingungen hat dieser Effekt eine Vielzahl interessanter Grundzustände wie bspw. geordnete und ungeordnete magnetische Phasen, korrelierte metallische Phasen und Supraleitung oder Peierls- und Spin-Peierls- sowie Ladungs- bzw. Spindichtewellen-Zustände zur Folge.

Einen weiteren Hinweis auf die entscheidende Bedeutung elektronischer Korrelationen liefern Bandstrukturrechnungen, die für eine ganze Reihe von Systemen bestimmter Donor-Moleküle einen metallischen Grundzustand vorhersagen. Dagegen zeigen experimentelle Untersuchungen, dass einige Elemente der jeweiligen Serie einen isolierenden Grundzustand aufweisen. Ein besonders interessantes Phänomen in diesem Zusammenhang ist der Mott-Hubbard-Übergang. Dabei öffnet sich aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine Energielücke im Leitungsband eines Metalls und das System wird isolierend. In der Nachbarschaft dieses Mott-Zustandes sind korrelierte metallische Phasen, Ladungsordnung und Supraleitung zu beobachten. Sowohl aktuelle experimentelle als auch theoretische Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, dass die organischen Ladungstransfersalze hervorragende Modellsysteme darstellen, um die faszinierende Physik in der Nähe eines Mott-Übergangs genauer zu untersuchen.

Insbesondere die quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalze weisen gewisse Analogien zu den Hochtemperatur-Kupratsupraleitern (HTSL) auf. Zu nennen ist einerseits der ähnliche schichtartige Aufbau, wobei sich leitfähige und isolierende Ebenen abwechseln. Zum anderen liegt der antiferromagnetische Grundzustand in direkter Nachbarschaft zur Supraleitung und bei höheren Temperaturen wird ebenfalls die Entstehung einer Pseudo-Energielücke diskutiert. Im Gegensatz zu den HTSL können die elektronischen Eigenschaften der organischen Ladungstransfersalze jedoch leicht durch äußere Parameter wie hydrostatischen bzw. chemischen Druck (die Verwendung verschiedener Anionen X läßt sich in einem verallgemeinerten Phasendiagramm ebenfalls auf die Achse W/U abbilden, siehe Abschn. 4.2) – oder moderate Temperaturen beeinflusst werden. In den quasi-zweidimensionalen κ -(BEDT-TTF)₂ X -Salzen ist bspw. ein moderater Druck $p \simeq 250$ bar ausreichend, um das antiferromagnetisch-isolierende System ($X=\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$) auf die metallische Seite des Phasendiagramms zu verschieben, wobei dann im Grundzustand Supraleitung auftritt ($T_c \simeq 12,8$ K). Eine Dotierung wie bei den HTSL und die damit einher-

gehende unerwünschte Unordnung ist nicht notwendig um einen Isolator-Metall-Übergang zu induzieren. Demnach sind die experimentellen Anforderungen im Vergleich zu anderen stark korrelierten Elektronensystemen auf relativ einfache Weise zu realisieren. Auch das macht die organischen Ladungstransfersalze zu idealen Modellsystemen, um fundamentale Konzepte der theoretischen Festkörperphysik zu studieren, wovon einige bislang lediglich von akademischem Interesse waren.

Erstmalig wird in dieser Arbeit die Fluktuationsspektroskopie als experimentelle Methode angewendet, um die Dynamik des π -Elektronensystems in den quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalzen κ -(BEDT-TTF)₂X bei niedrigen Frequenzen zu studieren. Ziel ist es, Informationen über die Temperatur-, Druck- und Magnetfeld-Abhängigkeit der spektralen Leistungsdichte des Widerstandsrauschens und damit über die Dynamik der Ladungsfluktuationen zu gewinnen. Insbesondere in der Nähe korrelationsgetriebener Ordnungsphänomene spielt die Dynamik der Ladungsträger eine entscheidende Rolle. Auch die Kopplung des elektronischen Systems an bestimmte strukturelle Anregungen hat Einfluß auf das Widerstandsrauschen.

Zu Beginn wird eine kurze Einführung in die Signalanalyse gegeben und daran anschließend werden verschiedene Arten des Rauschens in Festkörpern dargestellt (Kap. 1). Einige der für diese Arbeit relevanten Ordnungsphänomene werden in Kap. 2 in knapper Form eingeführt, wobei auf die dynamischen Eigenschaften in der Nähe eines Glasübergangs etwas ausführlicher eingegangen wird. Nach der Vorstellung der eingesetzten Meßmethoden, des Versuchsaufbaus und der Probenkontaktierung (Kap. 3) werden die experimentellen Ergebnisse an den κ -(BEDT-TTF)₂X-Salzen in Kap. 4 ausführlich diskutiert.

1 Elektronisches Rauschen und Fluktuationen in Festkörpern

1.1 Einführung in die Signalanalyse

Fluktuationen in Festkörpern sind typische Zufallsprozesse. Per Definition wird ein Zufallsprozeß durch eine stochastische Funktion $x(t)$ einer unabhängigen Variablen t beschrieben. Im Fall der Theorie der Fluktuationen entspricht t der Zeit. Diese Theorie basiert demnach auf der umfangreichen mathematischen Beschreibung stochastischer Prozesse. Die für die Experimente wesentlichen Konzepte werden im Folgenden diskutiert.

1.1.1 Zeitreihenanalyse

Abbildung 1.1 zeigt den typischen Zeitverlauf einer rauschbehafteten Größe x , z. B. der Spannung am Ausgang eines Verstärkers. Diese Größe $x(t)$ ist nicht in allen Einzelheiten reproduzierbar, d.h. ein anderer, identisch aufgebauter Verstärker liefert einen anderen Zeitverlauf der Ausgangsspannung. Ebenso führen wiederholte Messungen am gleichen Verstärker jedesmal zu anderen Zeitverläufen. Der Zeitverlauf einer Rauschgröße ist nicht vorhersagbar. Daher sind nur Wahrscheinlichkeitsaussagen möglich. Das rechte Teilbild in Abb. 1.1 zeigt die relative Häufigkeit für das Auftreten von Werten im Bereich x bis $x + dx$, die sogenannte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P(x)$, aufgetragen als Abszisse. In einem realen Experiment werden N *diskrete* Meßwerte $x(t) = (x(t_1), \dots, x(t_N))$ mit dem gleichen Zeitabstand Δt aufgenommen. Bei einer Gesamtmeßdauer $T = N \cdot \Delta t$ ergibt sich der zeitliche Mittelwert zu:

$$\bar{x} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N x(t_i) \cdot \Delta t. \quad (1.1)$$

Die Information über die Schwankung von $x(t)$, das Rauschen, ist in der Größe $\delta x(t) = (\delta x(t_1), \dots, \delta x(t_N))$ mit

$$\delta x(t_i) = x(t_i) - \bar{x}, \quad i = 1, \dots, N \quad (1.2)$$

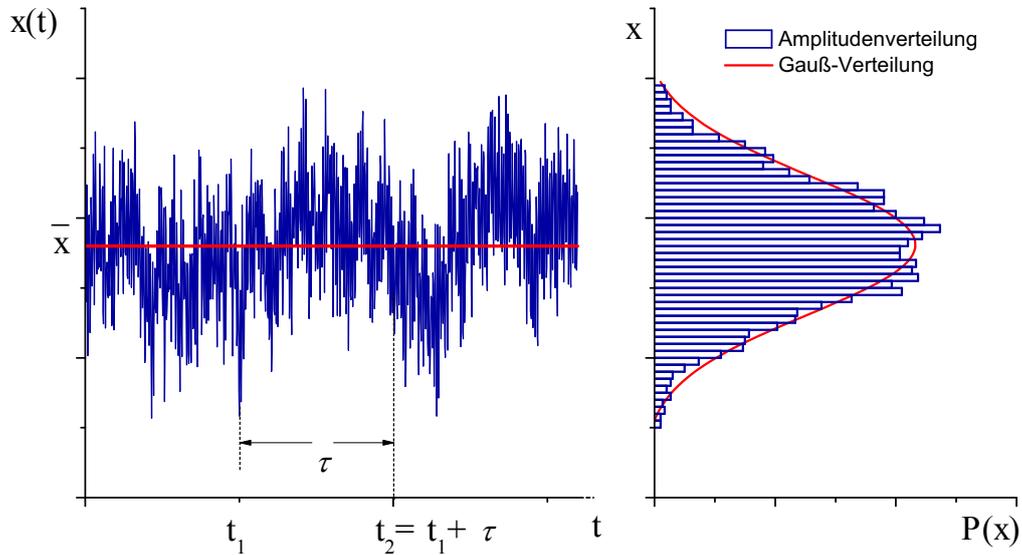


Abbildung 1.1: Rauschgröße x als Funktion der Zeit (links) und Wahrscheinlichkeit $P(x)$ für das Antreffen eines Wertes x (rechts).

enthalten, die als reine Schwankungsgröße bezeichnet wird. Bei stationären Rauschprozessen ist der zeitliche Mittelwert einer reinen Schwankungsgröße per Definition Null. Ein Maß für die in dieser Schwankung enthaltene Leistung ist das Schwankungsquadrat $\overline{\delta x^2}$ (auch zweites zentrales Moment oder Varianz σ^2 genannt), das als zeitlicher Mittelwert der Größe $\delta x(t)^2$ definiert ist:

$$\sigma^2 = \overline{\delta x(t)^2} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N (x(t_i) - \bar{x})^2 \cdot \Delta t. \quad (1.3)$$

Die relative Häufigkeit bei N aufgenommenen Werten $x(t_i)$ einen bestimmten Wert x_j genau n_j -mal zu messen ist gegeben durch:

$$H_j = \frac{n_j}{N}. \quad (1.4)$$

Die Wahrscheinlichkeit $P(H_j)$, dass eine ganz bestimmte Häufigkeit H_j eines Meßwertes x_j auftritt, folgt aus der Multiplikation der Gesamtanzahl aller möglichen Realisierungen

$R(n_j)$ mit der Gesamtwahrscheinlichkeit für das Eintreten $W(n_j)$ und der Gesamtwahrscheinlichkeit $W'(n_j)$ für das Ausbleiben eines Ereignisses n_j .

$$P(H_j) = R(n_j) \cdot W(n_j) \cdot W'(n_j) = \binom{N}{n_j} \cdot p_j^{n_j} \cdot (1 - p_j)^{N - n_j} \quad (1.5)$$

Dabei ist p_j die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmter Meßwert x_j angenommen wird und $\binom{N}{n_j}$ der entsprechende Binomialkoeffizient. Es ergibt sich eine Binomialverteilung, die sich nach dem Satz von Moivre für eine große Anzahl N von Meßwerten ($N \rightarrow \infty$) der Normalverteilung (Gauß-Verteilung) annähert:

$$P(x_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x_j - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right). \quad (1.6)$$

In den meisten Fällen sind die Fluktuationen normalverteilt (vgl. Abb. 1.1 rechts). Aussagen über eventuelle Abweichungen von der Normalverteilung können mittels Korrelationsfunktionen bzw. Spektraldichten höherer Ordnung untersucht werden (siehe z.B. [1, Abschn. 1.3]).

Außer dem zeitlichen Mittelwert können sogenannte Scharmittel $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$ definiert werden. Statt einer Einzelmessung wird beispielsweise dieselbe Messung an N gleichen Verstärkern durchgeführt oder es finden N gleichartige Messungen hintereinander statt. Für den linearen Mittelwert aller zur Zeit t gemessenen Ausgangsspannungen der einzelnen Verstärker gilt:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(t). \quad (1.7)$$

Ist das Scharmittel unabhängig vom gewählten Zeitpunkt t , wird das Rauschen als stationär bezeichnet. Ist das Scharmittel gleich dem Zeitmittel, wird das Rauschen als ergodisch bezeichnet. In dieser Arbeit werden nur ergodische und damit stationäre Rauschvorgänge betrachtet.

1.1.2 Autokorrelationsfunktion

Die Zeitfunktion einer Schwankungsgröße ist nicht vorhersagbar. Aber für einen bekannten Funktionswert zur Zeit t_1 sind Wahrscheinlichkeitsaussagen über den Wert zum Zeitpunkt t_2 möglich. Die Autokorrelationsfunktion (AKF) beschreibt die zeitliche Entwicklung der Fluktuationen *im Mittel*. Sie ist eine deterministische Größe, welche die kinetischen Eigenschaften zufälliger Fluktuationen beschreibt. Die AKF ist deshalb eines der entscheidenden

Merkmale eines Rauschvorgangs.

Angenommen, es liegt ein Ensemble einer großen Anzahl N von System vor, in denen identische Bedingungen für den betrachteten Rauschvorgang geschaffen wurden. Es sind $\delta x_i(t_1)$ und $\delta x_i(t_2)$ die reinen Schwankungsgrößen im i -ten System des Ensembles ($i = 1, \dots, N$) zum jeweiligen Zeitpunkt t_1 bzw. t_2 . Dann ist die Autokorrelationsfunktion definiert durch:

$$\begin{aligned}\psi_0(t_1, t_2) &\equiv \langle \delta x(t_1) \delta x(t_2) \rangle = \langle x(t_1) x(t_2) \rangle - \langle x(t_1) \rangle \langle x(t_2) \rangle \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta x_i(t_1) \delta x_i(t_2).\end{aligned}\quad (1.8)$$

Da das Scharmittel bei stationären Rauschprozessen unabhängig vom gewählten Zeitpunkt t ist, verändert sich die Autokorrelationsfunktion ψ_x nicht bei einer identischen Verschiebung von t_1 und t_2 , sondern hängt nur von der Differenz $t_2 - t_1 = \tau$ ab.

Durch Mittelung über eine hinreichend lange Meßdauer t_m eines einzelnen Rauschvorgangs $x(t)$ kann die Autokorrelationsfunktion bestimmt werden. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}\psi_0(t_1, t_2) &\equiv \overline{\delta x(t_1) \delta x(t_2)} = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_{-t_m/2}^{t_m/2} dt \delta x(t_1 + t) \delta x(t_2 + t) \\ &= \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_{-t_m/2}^{t_m/2} dt \delta x(t) \delta x(t + \tau).\end{aligned}\quad (1.9)$$

Für ergodische Rauschvorgänge sind beide Korrelationsfunktionen (1.8) und (1.9) identisch. Ist $t_1 = t_2 = t$, dann entspricht die Autokorrelationsfunktion gerade der Varianz σ^2 , dem mittleren Schwankungsquadrat:

$$\psi_0(t, t) = \langle (\delta x)^2 \rangle = \overline{\delta x^2} \quad (1.10)$$

Die Autokorrelationsfunktion ist ein Spezialfall der Kreuzkorrelationsfunktion, bei welcher der Mittelwert über das Produkt zweier verschiedener Schwankungsgrößen $\delta x_1(t_1)$ und $\delta x_2(t_2)$ gebildet wird:

$$\psi_{12}(t_1, t_2) \equiv \overline{\delta x_1(t_1) \delta x_2(t_2)} = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_{-t_m/2}^{t_m/2} dt \delta x_1(t_1 + t) \delta x_2(t_2 + t). \quad (1.11)$$

Sie ist ein allgemeingültiges Maß für die Korrelation zweier Rauschgrößen.

Bei Rauschvorgängen ist die Zeitfunktion $x(t)$ unbekannt und kann selbst in einer beliebig langen Messung nicht eindeutig bestimmt werden. Jede neue Messung ergibt eine andere Zeitfunktion. Deshalb ist es sinnvoll, das Frequenzspektrum des entsprechenden Signals zu untersuchen, um ein geeignetes Kriterium zur Unterscheidung verschiedener Rauschprozesse zu finden.

1.1.3 Spektrale Leistungsdichte

Für jeden Rauschvorgang (siehe z. B. Abb. 1.1, links) läßt sich ein Frequenzspektrum angeben. In Analogie zum Schwankungsquadrat $\overline{\delta x^2}$ (Glg. (1.3)), das ein Maß für die gesamte im Rauschvorgang gespeicherte Leistung ist, wird die sogenannte spektrale Leistungsdichte $S(f)$ definiert. Sie gibt die „Leistung“ im Frequenzband der Breite 1 Hz bei der Frequenz f an. Ein typisches Rauschspektrum ist in Abb. 1.2 gezeigt. Darin werden drei charakte-

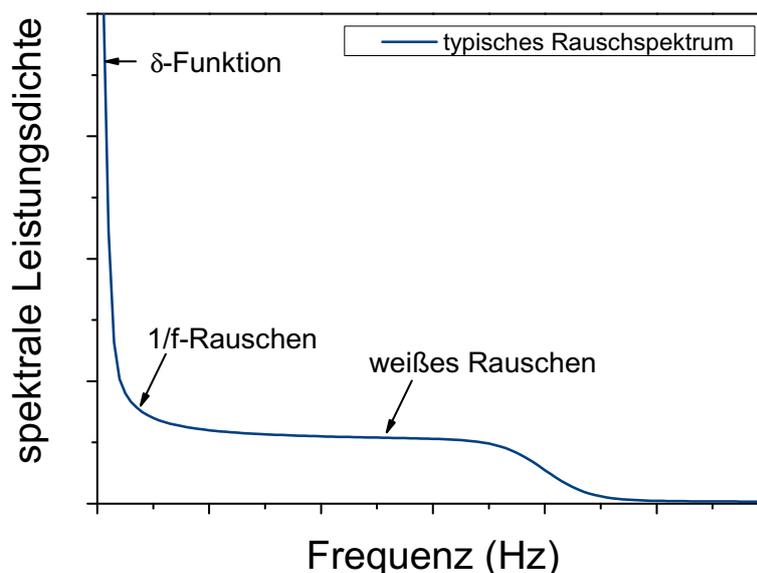


Abbildung 1.2: Spektrale Leistungsdichte $S_x(f)$ als Funktion der Frequenz f für einen typischen Rauschvorgang.

ristische Bereiche unterschieden: Bei niedrigen Frequenzen ist in der Regel eine Rauschleistung zu beobachten, die mit zunehmender Frequenz abnimmt. Dieser Anteil wird als $1/f$ -Rauschen bezeichnet. In einem mittleren Frequenzbereich ist die spektrale Leistungsdichte

(Power Spectral Density: PSD) frequenzunabhängig, weshalb von „weißem“ Rauschen gesprochen wird. Die gesamte Leistung des Rauschvorgangs $\overline{\delta x^2}$ entspricht dem Integral der gesamten Leistungsdichte:

$$\int_0^{\infty} S(f) df = \overline{\delta x^2}. \quad (1.12)$$

Aus physikalischen Gründen muß die Gesamtleistung endlich sein („Ultraviolett-Katastrophe“, siehe z. B. [2]). Oberhalb einer gewissen Grenzfrequenz sinkt die spektrale Leistungsdichte deshalb stark ab (z.B. wie $1/f^2$).

Gleichung (1.12) bezieht sich auf eine reine Schwankungsgröße. Ein eventuell vorhandener Gleichstromanteil äußert sich im Frequenzbereich als δ -Funktion bei $f = 0$ (vgl. Abb. 1.2).

Es ist bekannt, dass der Betrag der Fourier-Transformierten eines Zeitvorgangs gerade das Amplitudenspektrum dieses Vorgangs darstellt. Die Zeitfunktion eines Rauschvorgangs ist aber unbekannt. *Im Mittel* wird die zeitliche Entwicklung der Fluktuationen jedoch eindeutig durch die AKF (Glg. 1.9) beschrieben. Daraus folgt ein direkter Zusammenhang zwischen der Fourier-Transformierten der AKF und dem Leistungsspektrum. Ist $s(f)$ die Fourier-Transformierte der AKF, so ergibt sich:

$$s(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\tau) \exp(-2\pi i f \tau) d\tau \quad (1.13)$$

$$\psi(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(f) \exp(2\pi i f \tau) df.$$

Wird in der zweiten Gleichung $\tau = 0$ gesetzt, zeigt sich, dass die Größe $s(f)$ eine spektrale Leistungsdichte sein muß:

$$\psi(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(f) df.$$

Da $\psi(0) = \overline{\delta x^2}$ gilt (Glg. 1.10), entspricht das Integral über den gesamten Frequenzbereich der gesamten Rauschleistung. Aus der Symmetrie der AKF $\psi(\tau) = \psi(-\tau)$ folgt, dass $s(f)$ eine reelle und gerade Funktion ist: $s(f) = s(-f)$. Werden gemäß der Definition (Glg. 1.12)

1.1. Einführung in die Signalanalyse

nur positive Frequenzen betrachtet, ist $S(f) = 2s(f)$ zu setzen und es folgen die Wiener-Khintchine-Gleichungen:

$$S(f) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\tau) \exp(-2\pi i f \tau) d\tau, \quad (1.14)$$

$$\psi(\tau) = \int_0^{+\infty} S(f) \cos(2\pi f \tau) df, \quad (1.15)$$

$$\psi(0) = \int_0^{+\infty} S(f) df = \overline{\delta x^2}.$$

Da das Spektrum $s(f)$ reell ist, genügt ein reelles Gleichungspaar zur Beschreibung der Transformation. Nach Änderung der Integrationsgrenzen lauten diese Beziehungen:

$$S(f) = 4 \int_0^{+\infty} \psi(\tau) \cos(2\pi f \tau) d\tau, \quad (1.16)$$

$$\psi(\tau) = \int_0^{+\infty} S(f) \cos(2\pi f \tau) df, \quad (1.17)$$

Die Zulässigkeit dieser Fourier-Transformation wird durch die, aus physikalischen Gründen stets gegebene, endliche Größe der gesamten Rauschleistung eines Vorgangs gewährleistet. Eine strenge Herleitung des Wiener-Khintchine-Theorems ist z. B. bei *Blundell & Blundell* zu finden [3].

In Analogie zu den Wiener-Khinchine-Beziehungen läßt sich auch aus der Kreuzkorrelationsfunktion (Glg. 1.11) eine Spektralfunktion ableiten, welche die Korrelation zweier Vorgänge im spektralen Bereich beschreibt. Dieses sog. Kreuzspektrum $S_{12}(f)$ gibt an, in welchem Frequenzbereich eine starke Verknüpfung vorhanden ist. Da $\psi_{12}(\tau) \neq \psi_{12}(-\tau)$ gilt, ist das Kreuzspektrum $S_{12}(f)$ im allgemeinen komplex:

$$S_{12}(f) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{12}(\tau) \exp(-2\pi i f \tau) d\tau. \quad (1.18)$$

Der Realteil von $S_{12}(f)$ ist bei der Addition von Rauschspektren von großer Bedeutung. Das Rauschspektrum der Summe zweier Rauschprozesse ist beispielsweise:

$$S(f) = S_1(f) + S_2(f) + 2\text{Re}[S_{12}(f)]. \quad (1.19)$$

Im Hinblick auf die Experimente ist das ein Nachteil, weil sich die Rauschspektren N verschiedener, statistisch unabhängiger Rauschprozesse ($S_{ij}(f) = 0$) addieren:

$$S(f) = \sum_{i=1}^N S_i(f). \quad (1.20)$$

Die Rauschleistung bzw. die spektrale Leistungsdichte des Einzelvorgangs läßt sich nicht aus der Messung des Gesamtprozesses bestimmen. Experimentell muß deshalb einerseits der Einfluß äußerer Rauschquellen minimiert werden (siehe Kap. 3). Andererseits kann die Additivität von Rauschprozessen experimentell ausgenutzt werden, um den Beitrag des Vorverstärker-Rauschens zum Meßsignal zu eliminieren (siehe S. 60).

1.2 Thermisches Rauschen und Schrotrauschen

1.2.1 Thermisches Rauschen

Das thermische Rauschen wird auch als Gleichgewichtsrauschen eines Leiters bezeichnet, weil es zu jeder Zeit vorhanden ist, selbst wenn kein äußeres elektrisches Feld angelegt wird. Es wurde erstmals durch Johnson [4] beobachtet, der experimentell nachweisen konnte, dass die spektrale Leistungsdichte der intrinsischen Spannungsfuktuationen δV^{int} proportional zum Widerstand des Leiters und zu dessen absoluter Temperatur ist.

Ursache ist die thermische Bewegung der Ladungsträger eines beliebigen Leiters, die zufällige Fluktuationen der Stromstärke nach sich zieht [4, 5, 6]. Aufgrund der stochastischen Natur der thermischen Bewegung wird der Strom, welcher durch sich in eine bestimmte Richtung bewegend Ladungsträger erzeugt wird, nicht vollständig durch den Strom sich entgegengesetzt bewegend Ladungsträger kompensiert. Deshalb ist der Netto-Strom zu einem beliebigen Zeitpunkt t selbst ohne äußere Stromquellen von Null verschieden, wohingegen der zeitliche Mittelwert dieses Fluktuationsstroms verschwindet. Die Zufälligkeit der thermischen Bewegung der Ladungsträger ist vergleichbar mit der Brownschen Bewegung [5]. Dieses Rauschen ist universell und in jedem Leiter vorhanden, unabhängig von der Art des Transports (elektronisch, ionisch).

Die Gleichungen für die spektrale Leistungsdichte des intrinsischen Rauschstroms δI^{int}

1.2. Thermisches Rauschen und Schrotrauschen

bzw. der intrinsischen Rauschspannung δV^{int} wurden auf fundamentale und elegante Weise durch Nyquist hergeleitet [6], weshalb sie auch als *Nyquist-Theorem* bezeichnet werden:

$$S_I^{int}(f) = 2hf \coth\left(\frac{hf}{2k_B T}\right) \operatorname{Re}Z^{-1}(f),$$
$$S_V^{int}(f) = 2hf \coth\left(\frac{hf}{2k_B T}\right) \operatorname{Re}Z(f).$$
(1.21)

Für hinreichend kleine Frequenzen $f \ll k_B T/h$ gilt:

$$S_I^{int}(f) = 4k_B T \operatorname{Re}Z^{-1}(f), \quad \text{bzw.} \quad S_V^{int}(f) = 4k_B T \operatorname{Re}Z(f).$$
(1.22)

Dabei ist $Z(f)$ die Impedanz des betrachteten Leiters bei der entsprechenden Frequenz. Zur Gültigkeit dieser Näherung sei gesagt, dass selbst bei $T = 1$ K das Verhältnis $hf/k_B T$ erst für Frequenzen $f \approx 20$ GHz gegen Eins geht. Das Nyquist-Theorem kann auch aus den allgemeineren Fluktuations-Dissipations-Beziehungen hergeleitet werden (siehe z. B. [1], Kap. 2).

Die absolute Temperatur eines ohmschen Widerstandes kann durch die Messung des Gleichgewichtsrauschens bestimmt werden:

$$S_V^{int}(f) = 4k_B T R,$$
(1.23)

wobei die spektrale Leistungsdichte $S_V^{int}(f)$ nicht von der Frequenz f abhängt. Aus diesem Grund wird das thermische Rauschen auch als „weißes“ Rauschen bezeichnet. Die thermische Rauschleistung stellt die untere Grenze der Rauschleistung eines ohmschen Widerstandes dar. Mittels Glg. (1.23) kann die zu detektierende Rauschspannung abgeschätzt werden, da für das mittlere Spannungsquadrat folgt:

$$\overline{V^2} = 4k_B T R \Delta f.$$
(1.24)

Wie schon beschrieben, wird das Gleichgewichtsrauschen durch die thermische Bewegung der Ladungsträger, d.h. durch die Fluktuationen ihrer Geschwindigkeitsrichtungen hervorgerufen. Innerhalb desselben Gleichgewichtssystems können viele andere Größen fluktuieren: die Temperatur, die Anzahl der Ladungsträger, die Anzahl der Streuzentren und deren Orientierung innerhalb des Kristalls, die Energieverteilung der Ladungsträger. Wegen ihrer

Symmetrie können diese Fluktuationen nicht im Strom- bzw. Spannungsrauschen aufgespürt werden, solange kein mittlerer Strom durch den Leiter fließt. Die Höhe des mittleren Stroms, der ausreicht, diese „versteckten“ Fluktuationen aufzudecken und ein meßbares „Exzess-“ oder Nichtgleichgewichtsrauschen zu erzeugen, ist häufig so gering, dass sich das System in jeder anderen Hinsicht im Gleichgewicht befindet. Diese Empfindlichkeit des Rauschens bildet die Grundlage der Fluktuationsspektroskopie, d.h. der Untersuchung der kinetischen Eigenschaften durch Messungen der Rauschspektren.

1.2.2 Schrotrauschen

Das Schrotrauschen ist ein Schwankungsprozeß, der in jedem stromdurchflossenen Widerstand zu beobachten ist. Ursache dieser Schwankungen ist die Quantisierung der elektrischen Ladung. Schrotrauschen entsteht bei jeder Art von Übergang eines Leiters zum anderen und ist von einem p-n-Übergang ebenso zu erwarten wie von einer Lötstelle.

Werden beispielsweise Elektronen aus einer Kathode emittiert und durch eine Spannung beschleunigt, so wird das gemessene Stromsignal, beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Anode, um einen Grundwert fluktuieren. Fließt ein „kontinuierlicher“ Strom von der Kathode zur Anode, so ergibt sich der Zeitverlauf des Gesamtstromes durch Addition der einzelnen Stromimpulse. Aufgrund der endlichen Elementarladung weist der Gesamtstrom außer dem Gleichstromanteil noch eine Wechselstromkomponente auf. Wegen der statistischen Verteilung der Austrittszeiten der Elektronen aus der Kathode, ist diese Wechselkomponente ein Rauschvorgang, der, aufgrund der Ähnlichkeit zum Auftreffen von Schrotkörnern auf eine Platte, als Schrotrauschen bezeichnet wird.

Das Leistungsspektrum des Gesamtprozesses läßt sich durch Addition der Spektren der Einzelimpulse berechnen. Hat der Einzelimpuls die Dauer τ_l (Laufzeit von der Kathode zur Anode), ergibt sich für das „Niederfrequenz“-Leistungsspektrum ($f \ll 1/\tau_l$) einer Folge beliebig geformter Impulse der Ladung e :

$$S_I(f) = 2e \cdot I_0. \quad (1.25)$$

Dieser Zusammenhang wurde bereits 1918 von *W. Schottky* aufgezeigt und wird oftmals als *Schottky-Formel* bezeichnet [7]. Die Form des Impulses wirkt sich nur auf die Art des Hochfrequenz-Abfalls des Leistungsspektrums aus. Für Frequenzen $f \ll 1/\tau_l$ ist das Leistungsspektrum ebenfalls „weiß“, also unabhängig von der Frequenz und proportional dem Gleichstrom I_0 (und nicht dessen Quadrat). Das ist eine Folge der statistischen Un-

abhängigkeit von Einzelimpulsen konstanter Ladung. Eine ausführlichere Darstellung ist z. B. bei R. Müller [8] gegeben.

Im Allgemeinen ist Schrotrauschen nur bei sehr niedrigen Temperaturen und schwachen Strömen zu beobachten, da es sonst durch das thermische Rauschen und andere Schwingungsprozesse überdeckt wird.

1.3 $1/f$ -Rauschen und Telegraphenrauschen

1.3.1 Allgemeine Eigenschaften des $1/f$ -Rauschens

Stromdurchflossene Leiter zeigen Spannungsfluktuationen, deren spektrale Leistungsdichte proportional zur inversen Frequenz verläuft. Dieses Stromrauschen, das bisher nicht vollständig erklärt werden konnte, ist dem wohlverstandenen thermischen Rauschen (siehe Abschn. 1.2.1) überlagert. Entdeckt wurde es 1925 durch *J. B. Johnson*, als er die Frequenzabhängigkeit des Schrotrauschens (Abschn. 1.2.2) untersuchte. Neben dem durch die *Schottky-Formel* (Glg. 1.25) beschriebenen Verhalten der spektralen Leistungsdichte, trat ein Rauschen auf, dessen PSD mit abnehmender Frequenz zunahm [9]. *Schottky* schlug als zugrundeliegenden Mechanismus langsame Veränderungen der Kathodenoberfläche vor und verwendete den Begriff „flicker effect“ bzw. „flicker noise“ [10].

Bis zum heutigen Tag wurden Messungen der PSD des Stromrauschens an einer Vielzahl von Systemen wie Halbleitern, Halbleiterbauelementen, Halbmetallen, dünnen metallischen Filmen, Supraleitern und supraleitenden Bauelementen, Tunnelübergängen, stark ungeordneten Leitern usw. durchgeführt. In allen Fällen ist dabei ein Anstieg der PSD des Stromrauschens bei abnehmender Frequenz beobachtet worden, der bis zu den niedrigsten gemessenen Frequenzen näherungsweise proportional zu $1/f$ ist. Solche Rauschprozesse werden deshalb als $1/f$ -Rauschen bezeichnet.

Die beobachtete quadratische Abhängigkeit der PSD von der angelegten Spannung in homogenen ohmschen Widerständen deutet darauf hin, dass dieses Stromrauschen durch Fluktuationen des Widerstandes hervorgerufen wird, die unabhängig vom mittleren Strom sind. Das konnte in speziellen Experimenten durch Voss & Clarke [11] sowie Beck & Spruit [12] nachgewiesen werden. Der Strom dient nur als Sonde, um diese Widerstandsfluktuationen zu detektieren.

In Abbildung 1.3 ist ein typisches $1/f$ -Spektrum gezeigt, das gleichzeitig das "Rekordexperiment" hinsichtlich niedriger Frequenzen darstellt [13]. Dabei wurden die $1/f$ -Spektren von Operationsverstärkern bis zu einer Frequenz von $f \simeq 0.5 \mu\text{Hz}$ gemessen. Das entspricht

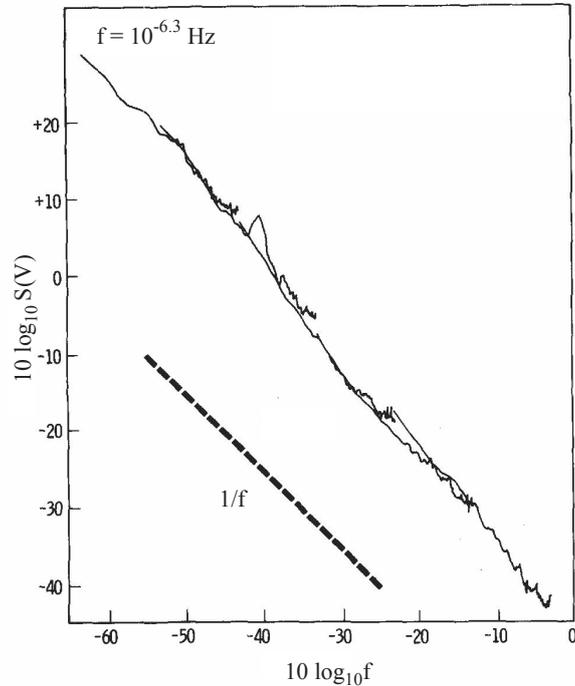


Abbildung 1.3: Spektrale Leistungsdichte S_V eines Operationsverstärkers als Funktion der Frequenz f . Gestrichelte Linie: ideales $1/f$ -Spektrum. Die minimale Frequenz $f_{min} = 10^{-6.3}$ Hz. Nach Caloyannides [13].

einer Meßdauer von ca. 56 h für ein einzelnes Spektrum und stellt deshalb eine große technische Herausforderung dar. Besonders auffällig ist bei diesen Messungen, dass sich das $1/f$ -Rauschen auch zu den tiefsten Frequenzen fortsetzt und keine untere Grenzfrequenz existiert.

Häufig kann das experimentell bestimmte Spektrum durch ein Potenzgesetz der Form $f^{-\alpha}$ beschrieben werden. Der Frequenzexponent α weicht dabei nur wenig von Eins ab. Typischerweise sind die beobachteten Spektren über einen ausgedehnten Frequenzbereich (vgl. Abb. 1.3) von der Form:

$$S \propto f^{-\alpha}, \quad 0.8 \leq \alpha \leq 1.4. \quad (1.26)$$

1.3. $1/f$ -Rauschen und Telegraphenrauschen

In einer Vielzahl von Experimenten wurde eine schwache Temperaturabhängigkeit von α beobachtet [14]. Der Frequenzexponent variiert als Funktion der Temperatur um $\alpha = 1$.

Zwei besonders bemerkenswerte Eigenschaften des $1/f$ -Rauschens sind die Skaleninvarianz und seine Allgegenwärtigkeit in der Natur. Darauf soll im Folgenden etwas näher eingegangen werden.

Die Leistung P in einem Frequenzintervall von f_1 bis f_2 ist:

$$P = \int_{f_1}^{f_2} S(f) df.$$

Für den Fall $\alpha = 1$ ergibt sich die Leistung des $1/f$ -Rauschens zu:

$$P = \int_{f_1}^{f_2} \frac{c}{f} df = c \ln \left(\frac{f_2}{f_1} \right) = c \ln a, \quad (1.27)$$

wenn ein konstantes Frequenzintervall gewählt wird, so dass $f_2 = af_1$ gilt. Die Leistung in einem bestimmten Frequenzintervall ist demzufolge unabhängig von der Frequenz selbst und damit unabhängig von der Wahl der Zeitskala. Jedes Frequenzintervall liefert den gleichen Beitrag zur Gesamtleistung. Das $1/f$ -Rauschen ist zeitskaleninvariant.

Die Leistung des $1/f$ -Rauschens divergiert sowohl für $f_1 \rightarrow 0$ als auch für $f_2 \rightarrow \infty$, wächst aber von allen spektralen Verläufen am langsamsten mit f_2/f_1 an, da der Logarithmus für große Argumente die am schwächsten wachsende Funktion ist. Das $1/f$ -Spektrum ist deshalb die energetisch günstigste Form, wenn nichtlineare Prozesse in einem System endlichen Energieinhaltes für die Verteilung der Energie über einen ausgedehnten Frequenzbereich sorgen. Das ist ein möglicher Grund für die Allgegenwärtigkeit des $1/f$ -Rauschens in der Natur [15].

Ein Extrembeispiel soll verdeutlichen, warum die Divergenz der Leistung praktisch kein Problem darstellt [16]. Angenommen die Zeit, die Licht zum Durchlaufen einer atomaren Distanz benötigt, ist ein Maß für die obere Grenzfrequenz und die Lebensdauer des Universums ein Maß für die untere, dann liegen etwa 40 Dekaden dazwischen. Das heißt jedoch, das ein $1/f$ -Spektrum über diesen Frequenzbereich nur 40 mal mehr Energie benötigt, als in einer einzigen Dekade enthalten ist.

In den nachfolgenden Abschnitten soll der zentralen Frage nachgegangen werden, ob das $1/f$ -Rauschen auf einem universellen Mechanismus basiert und welche generellen, materialunabhängigen Eigenschaften in einem theoretischen Modell berücksichtigt werden müssen, um wesentliche Aspekte des beobachteten Verhaltens zu beschreiben.

1.3.2 Grundlegende Modelle des $1/f$ -Rauschens

Existiert eine allgemeingültige Gleichung für die Stärke des $1/f$ -Rauschens in Abhängigkeit von bspw. der Anzahl der Ladungsträger innerhalb der Probe? Ist das Rauschen ein Oberflächen- oder ein Volumeneffekt?

Diesen und vielen weiteren Fragen widmet sich ein Großteil der frühen Arbeiten zum Phänomen des $1/f$ -Rauschens. Da aber sowohl die experimentelle als auch die theoretische Antwort auf die erste Frage widerspruchsfrei „Nein“ lautet [17], verlieren die anderen Fragen die spezielle Bedeutung, die ihnen zukommt, wenn davon ausgegangen wird, dass die Eigenschaften eines fundamentalen Mechanismus untersucht werden.

Im Folgenden soll deshalb vor allem darauf eingegangen werden, welche Mechanismen im einzelnen zu Fluktuationen der Leitfähigkeit führen können und warum diese sehr unterschiedlichen Vorgänge ähnliche Niederfrequenzspektren mit vergleichbaren Eigenschaften besitzen.

Hooge-Ansatz

Häufig ist die spektrale Leistungsdichte $S_V(f)$ proportional zu V^2 und folgt einem Potenzgesetz der Form $f^{-\alpha}$, wobei sich der Exponent nur wenig von Eins unterscheidet. In diesem Fall läßt sich die PSD der relativen Fluktuationen in der Form $S_V/V^2 = C/f$ schreiben, wobei C ein dimensionsloser Koeffizient ist. Hooge [18] stellte eine Verbindung zwischen den experimentellen Daten verschiedener Autoren zur Größe des $1/f$ -Rauschens in Halbleitern und Metallfilmen her. Dazu trug er $S_V(f)$ als Funktion der Gesamtzahl der freien Ladungsträger $N_c = n \cdot \Omega$ auf (n : Ladungsträgerkonzentration, Ω : Probenvolumen). Die Punkteverteilung offenbarte eine qualitative Regel, die Hooge durch $C = \gamma/N_c$ ausdrückte. Den Koeffizienten $\gamma = 2 \cdot 10^{-3}$ nahm er dabei als universelle Konstante an. Die folgende empirische Beziehung wird deshalb als *Hooge-Gleichung* bezeichnet:

$$\frac{S_V(f)}{V^2} = \frac{\gamma_H}{N_c f}. \quad (1.28)$$

1.3. $1/f$ -Rauschen und Telegraphenrauschen

Der Koeffizient γ_H wird deshalb häufig als Hooge-Konstante oder -Koeffizient bezeichnet. Wie sich experimentell herausgestellt hat, ist γ_H weder eine universelle noch eine materialabhängige Konstante (siehe z. B. [19, 20]). Im Gegenteil, γ_H variiert für verschiedene Systeme zwischen $10^{-6} - 10^7$ und ist außerdem temperaturabhängig [21]. Viele halbleitende und metallische Proben zeigen kein $1/f$ -Verhalten [22, 23].

Auch die zugrundeliegende Theorie ist inkonsistent mit dem $1/f$ -Spektrum. *Hooge et al.* nahmen an, dass der Faktor $1/N_c$ deshalb eine wesentliche Rolle spielt, weil unabhängige Fluktuation der freien Ladungsträger selbst auftreten [24]. Solche an individuelle Ladungsträger gebundene Fluktuationen können aber nicht langanhaltender sein, als die charakteristische Durchgangs- ($\tau_T = l^2/V\mu$) oder Diffusionszeit ($\tau_0 = l^2q/k_BTV\mu$) eines Ladungsträgers durch die Probe. Dabei ist l die Länge der Probe, V die angelegte Spannung, μ die Beweglichkeit der Ladungsträger und q ihre Ladung. Für nahezu alle Metalle und Halbleiter sind diese Zeiten jedoch von der Größenordnung einiger Mikro- bzw. Millisekunden. Das $1/f$ -Spektrum sollte dann deutlich innerhalb des untersuchten Frequenzbereichs abflachen. Ein Verhalten, das den Beobachtungen widerspricht. Alle Theorien, welche die Annahme von Hooge et al. auf irgendeine Art und Weise enthalten, sind deshalb nicht geeignet, das $1/f$ -Rauschen korrekt zu erklären [17].

Trotz dieser Schwächen darf der Wert der *Hooge-Formel*, insbesondere für Experimentatoren, nicht unterschätzt werden. Mit Hilfe der Glg. (1.28) lassen sich die gemessenen Spektren normieren und es kann der relative Rauschbeitrag a_V bestimmt werden:

$$a_V = \frac{\gamma_H}{N_c} = \frac{S_V(f) \cdot f}{V^2}. \quad (1.29)$$

Die Rauschamplitude a_V einer speziellen Probe kann somit in Abhängigkeit verschiedener äußerer Bedingungen, z. B. der Temperatur oder des Magnetfeldes, gemessen und mit anderen Systemen verglichen werden. Durch den Vergleich verschiedenartiger Systeme können häufig Rückschlüsse auf die physikalische Ursache bestimmter Fluktuationen gezogen werden.

Temperaturfluktuationen

Die Energie ist eine der fundamentalen thermodynamischen Variablen, die in einem herkömmlichen experimentellen Ensemble fluktuieren muß. Bei konstantem Druck entspricht das Fluktuationen der Enthalpie. Befinden sich die relevanten internen Freiheitsgrade im

thermischen Gleichgewicht bzgl. des Wärmeaustauschs mit der Umgebung, dann sind Fluktuationen der Enthalpie gleichbedeutend mit Fluktuationen der Temperatur. In Metallen entspricht die über mehrere Dekaden integrierte PSD, beinahe der erwarteten Leistung dieser spontanen Fluktuationen. Außerdem deuteten zu einem bestimmten Zeitpunkt einige experimentelle Ergebnisse darauf hin, dass die Enthalpie-Fluktuationen die Ursache des $1/f$ -Rauschens in Metallen sein könnten, obwohl das Spektrum nicht erklärt werden konnte [11]. Auf dieser Grundlage sind einige einfallsreiche Theorien entwickelt worden, wie Enthalpie-Fluktuationen $1/f$ -Rauschen hervorrufen können (siehe z.B. [25, 26]).

Von *Dutta & Horn* wurde jedoch gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der PSD, Enthalpie-Fluktuationen im thermischen Gleichgewicht als Ursache von $1/f$ -Rauschen ausschließt [27]. Die fehlende Raum-Zeit Korrelation schließt letztendlich Enthalpie-Fluktuationen im allgemeinen als Ursache aus [28, 29].

Wie eine direkte thermodynamische Vorhersage zeigt, sind Enthalpie-Fluktuationen im ohmschen Bereich eines Widerstandes über den gesamten Frequenzbereich sehr klein im Vergleich zum Johnson-Rauschen (Abschn. 1.2.1), außer wenn ungewöhnlich hohe Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes auftreten [30]. In Übereinstimmung mit der thermodynamischen Vorhersage ist dieses Rauschen in solchen außergewöhnlichen Fällen zu beobachten. Allerdings ist das Rauschen nicht vom $1/f$ -Typ [31].

Konzept nichtexponentieller Kinetik

Nachdem sowohl Fluktuationen der Ladungsträger bzw. der Mobilität als auch der Enthalpie als Ursache des $1/f$ -Rauschens in Widerständen ausgeschlossen werden konnten, stellt sich die Frage, wieso ein Phänomen, dem offensichtlich kein fundamentaler Mechanismus zugrunde liegt, sowohl in elektronischen Transportprozessen als auch in der Natur im Allgemeinen allgegenwärtig ist? Was hat die Amplitudenverteilung eines Erdbebens mit derjenigen von J. S. Bach's *1. Brandenburgischen Konzert* gemeinsam [32]?

Wie nachfolgend in knapper Form dargestellt werden soll, ist die Identifikation des jeweils zugrundeliegenden Mechanismus für eine richtige theoretische Beschreibung nicht von elementarer Bedeutung. Vielmehr ist den vielen verschiedenen Mechanismen niederfrequenter Fluktuationen eine universelle Kinematik eigen, die jedes Modell enthalten muß, um die Eigenschaften des $1/f$ -Rauschens richtig wiederzugeben.

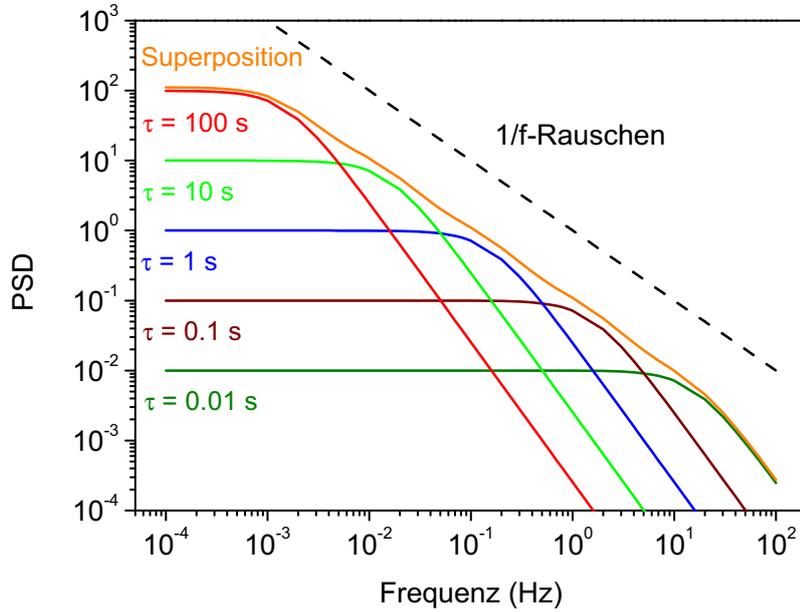


Abbildung 1.4: Erzeugung eines $1/f$ -Spektrums durch Superposition von fünf Lorentz-Funktionen der Form (1.31).

Eine einfache Möglichkeit zur Erzeugung eines $1/f$ -Spektrums ist die Überlagerung einer großen Anzahl von Lorentz-Spektren (siehe Abb. 1.4). Jedes dieser Lorentz-Spektren entspricht einem Relaxationsprozeß, der durch eine einzige Relaxationszeit τ charakterisiert ist. Die Autokorrelationsfunktion der Schwankungsgröße $x(t)$ ist dann eine reine Exponentialfunktion:

$$\psi_x(t) = \overline{(\delta x)^2} \exp(-|t|/\tau). \quad (1.30)$$

Nach dem Wiener-Khintchine-Theorem (Glg. 1.14) folgt daraus die Lorentz-Form der spektralen Leistungsdichte:

$$S_x(\omega) = 4 \int_0^\infty dt \psi_x(t) \cos(\omega t) = \overline{(\delta x)^2} \frac{4\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (1.31)$$

Im allgemeinen werden die Relaxationszeiten kontinuierlich verteilt sein und die spektrale Leistungsdichte muß über diese Verteilung mit einer Gewichtsfunktion $p(\tau)$ gemittelt werden. Die Funktion $p(\tau)$ enthält Informationen über die Anzahl der Teilsysteme mit der Relaxationszeit τ und der zugehörigen Varianz der Fluktuationen. In diesem Fall ist die

Kinetik nicht mehr exponentiell, d.h. die Korrelationsfunktion fällt nicht exponentiell mit der Zeit $|t|$ ab und die PSD ergibt sich zu:

$$S_x(\omega) = 4 \int_0^\infty d\tau p_x(\tau) \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (1.32)$$

Da für die Gesamtvarianz der Fluktuationen gilt:

$$\overline{(\delta x)^2} = \int_0^\infty d\omega S_x(\omega) = \int_0^\infty d\tau p_x(\tau), \quad (1.33)$$

ist die Größe $p_x(\tau)d\tau$ der Beitrag derjenigen Prozesse zur Varianz, deren Relaxationszeiten innerhalb des Intervalls von τ bis $\tau + d\tau$ liegen. Ein $1/f$ -Spektrum ergibt sich dann für einen Frequenzbereich $\tau_2^{-1} \ll f \ll \tau_1^{-1}$, wenn $p_x(\tau)$ im Intervall von τ_1 bis $\tau_2 \gg \tau_1$ proportional zu $1/\tau$ ist und Null außerhalb [33].

Der nächste wichtige Schritt in der Interpretation des $1/f$ -Rauschspektrums geht auf *Du Pré* [34] und *Van der Ziel* [35] zurück. Sie nahmen an, dass $1/f$ -Rauschen das Ergebnis einer Überlagerung verschiedener kinetischer Anregungsprozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten ist. Jede einzelne Relaxationszeit hängt dabei exponentiell vom Inversen der Temperatur T ab:

$$\tau = \tau_0 e^{(E/k_B T)}. \quad (1.34)$$

Hier ist E die Aktivierungsenergie und τ_0 ist die charakteristische „Anschlagzeit“ zur Überwindung der Energiebarriere. Die entscheidende Idee ist nun, die Verteilung der Anregungsenergien $D_x(E)$ in einem hinreichend großen Intervall als konstant anzunehmen. Es folgt aus

$$p_x(\tau)d\tau = D_x(E)dE \quad \text{und} \quad D_x(E) = \text{const.}, \quad (1.35)$$

dass

$$p_x(\tau) = D_x(E)/(d\tau/dE) = k_B T \frac{D_x(E)}{\tau} = \frac{C}{\tau} \quad (1.36)$$

gilt. Die Verteilung der Relaxationszeiten $p_x(\tau)$ ist proportional zu $1/\tau$, hat also die erforderliche Form.

Im Allgemeinen ist die Verteilung der Anregungsenergien $D_x(E)$ temperaturabhängig. Ein Beispiel ist die Zunahme der Konzentration der Defekte mit steigender Temperatur, deren

1.3. $1/f$ -Rauschen und Telegraphenrauschen

Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen das Rauschen hervorrufen. Durch Einsetzen der obigen Beziehungen in Glg. (1.32) folgt für die PSD des Rauschens:

$$\begin{aligned}
 S_x(\omega, T) &= 4 \int_0^\infty dE D_x(E, T) \frac{\tau_0 e^{(E/k_B T)}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{(2E/k_B T)}} \\
 &= \frac{2}{\omega} \int_0^\infty dE \frac{D_x(E, T)}{\cosh[(E - E_\omega)/k_B T]}
 \end{aligned} \tag{1.37}$$

Hier wurde $E_\omega = -k_B T \ln(\omega \tau_0)$ eingeführt. Die charakteristische Anschlagzeit τ_0 ist für viele Aktivierungsprozesse in Festkörpern von der Größenordnung der inversen Phononenfrequenz ($\tau_0 \approx 10^{-14} - 10^{-11}$ s). Deshalb ist die Energie E_ω vergleichbar mit typischen Aktivierungsenergien in Festkörpern ($\sim 0.1 - 1$ eV) für den Frequenzbereich, in dem $1/f$ -Rauschen üblicherweise beobachtet wird.

Das Integral in Glg. (1.37) kann gelöst werden (siehe Dutta, Dimon & Horn [36]). Ist die Breite der Verteilung $D_x(E)$ groß gegen $k_B T$, dann ist in guter Näherung

$$S_x(\omega, T) \propto \frac{k_B T}{\omega} D_x(E_\omega, T). \tag{1.38}$$

Aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit der Energie E_ω von der Frequenz ω führen Energieabhängigkeiten der Verteilung $D_x(E_\omega, T)$ – ausgenommen exponentielle Abnahmen – zu kleinen Abweichungen von $S_x(\omega, T)$ vom $1/f$ -Verhalten. Zur Erinnerung, die meisten experimentell bestimmten $1/f$ -Spektren folgen einem Potenzgesetz $\omega^{-\alpha}$, wobei α in der Regel im Intervall von 0.8 bis 1.4 liegt.

Hängt $D_x(E_\omega, T)$ nicht explizit sondern nur über E_ω von der Temperatur T ab, dann folgt aus Glg. (1.38) ein Zusammenhang zwischen dem Frequenzexponenten α und der Temperaturabhängigkeit der PSD:

$$\alpha(\omega, T) = -\frac{\partial \ln S_x(\omega, T)}{\partial \ln \omega} = 1 - \frac{1}{\ln(\omega \tau_0)} \left[\frac{\partial \ln S_x(\omega, T)}{\partial \ln T} - 1 \right] \tag{1.39}$$

Diese Gleichung wird als Dutta-Dimon-Horn-Beziehung (DDH-Beziehung) bezeichnet. Sie zeigt, dass eine gegebene Energieverteilung sowohl die kleinen Abweichungen des Frequenzexponenten α von 1 als auch die starke Abhängigkeit der PSD S_x von der Temperatur erklärt.

Häufig gibt die DDH-Beziehung qualitativ sehr gut die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit von α wieder. Oftmals ist zusätzlich ein nahezu konstanter Versatz zu

beobachten [37], der auf eine Temperaturabhängigkeit der Rauschamplitude $\overline{(\delta x)^2}/x^2$ hindeutet. In Glg. (1.37) muß dann eine rein temperaturabhängige Funktion $g(T) = a \cdot T^b$ eingeführt werden:

$$S_x(\omega, T) \propto \int_0^\infty g(T) \frac{\tau_0 e^{(E/k_B T)}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{(2E/k_B T)}} D_x(E) dE \quad (1.40)$$

und die DDH-Beziehung (Glg. 1.39) nimmt eine allgemeinere Form an:

$$\alpha(\omega, T) = 1 - \frac{1}{\ln(\omega \tau_0)} \left[\frac{\partial \ln S_x(\omega, T)}{\partial \ln T} - \frac{\partial \ln g(T)}{\partial \ln T} - 1 \right]. \quad (1.41)$$

Die Verteilung der Aktivierungsenergien $D(E)$ läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der PSD S_x berechnen (vgl. Glg. 1.38):

$$D(E) \propto \frac{\omega}{k_B T} \frac{S_x(\omega, T)}{g(T)}. \quad (1.42)$$

Die Funktion $g(T)$ beschreibt die Temperaturabhängigkeit der gesamten Rauschleistung und kann bspw. ein Maß für die Änderung der Anzahl und/oder Stärke der Fluktuatoren als Funktion von T sein [38] – ein Teilsystem mit einer bestimmten Relaxationszeit τ wird häufig auch als Fluktuator bezeichnet.

Andere Abweichungen von der DDH-Gleichung sind oft ein Hinweis darauf, dass die Verteilung der Aktivierungsenergien $D_x(E, T)$ explizit von der Temperatur abhängig ist.

Die Fluktuationen der Schwankungsgröße müssen nicht durch Aktivierungsprozesse bestimmt sein. Tunnelprozesse, deren Relaxationszeit annähernd exponentiell von der Höhe und Breite der Tunnelbarriere abhängt, führen ebenfalls zu $1/f$ -Rauschen, wie McWorther in seinem Modell für das Stromrauschen in Halbleitern zeigen konnte [39].

Wie die Betrachtungen in diesem Abschnitt zeigen, ist das $1/f$ -Spektrum das Ergebnis einer breiten Exponentialverteilung von Relaxationszeiten τ , die viele Größenordnungen umfasst. Solche breiten Verteilungen von τ sind charakteristisch für ungeordnete Systeme und entsprechen einer gleichmäßigen Verteilung von Aktivierungsenergien oder Tunnelparametern.

Die Allgegenwärtigkeit des $1/f$ -Rauschens ist deshalb nicht die Folge eines universellen, noch unbekanntes Mechanismus, sondern das Resultat der universellen Merkmale langsa-

mer kinetischer Prozesse in ungeordneten Systemen.

Für einige Systeme konnte inzwischen eine eindeutige Verbindung zwischen dem $1/f$ -Rauschen und anderen langsamen Prozessen in realen, ungeordneten Festkörpern aufgezeigt werden. Dazu gehören unter anderem die dielektrische Relaxation in ungeordneten Dielektrika [40] und die magnetische Relaxation in Spin-Gläsern [41].

1.3.3 $1/f$ -Rauschen in Metallen und Halbleitern

$1/f$ -Rauschen in Metallen

In Metallen wird das $1/f$ -Rauschen hauptsächlich durch die Bewegung von Defekten verursacht. Dafür sind im Wesentlichen zwei Mechanismen bekannt:

- (1) Änderung des anisotropen Streuquerschnittes an einer Störstelle, deren Symmetrie niedriger ist als die des Metalls.
- (2) Änderung des Interferenzmusters durch Mehrfachstreuung der Elektronen an den Störstellen.

Für eine ausführliche Darstellung dieser Mechanismen sei auf Kap. 6 in [1] und die dort angegebenen Referenzen verwiesen. Ein Überblick über die dazu durchgeführten Experimente und den Zusammenhang zwischen oben genannten Mechanismen und dem $1/f$ -Rauschen in Metallen ist in Abschn. 8.4 desselben Buches zu finden.

Telegraphenrauschen

Telegraphenrauschen ('random telegraph noise', RTN) ist in einer Vielzahl von Systemen zu beobachten. Dazu gehören vor allem Halbleiterbauelemente wie p-n-Übergänge, Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekt-Transistoren (MOSFETs), Metall-Isolator-Metall Tunnelübergänge, sowie halbleitende und metallische Mikrostrukturen. Abbildung 1.5 zeigt die an einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Heterostruktur gemessene Hall-Spannung ΔV_H als Funktion der Zeit t für 6 verschiedene Temperaturen [42]. Es ist sehr schön zu erkennen, wie die Hall-Spannung zufällig zwischen zwei (oder mehreren) diskreten Werten hin und her schaltet. Die diskreten Werte selbst hängen weder von der Zeit noch von der Temperatur ab. Dagegen sind die Verweildauern im jeweiligen Zustand eindeutig temperaturabhängig. Dieses Verhalten ist charakteristisch für das Phänomen des Telegraphenrauschens (RTN).

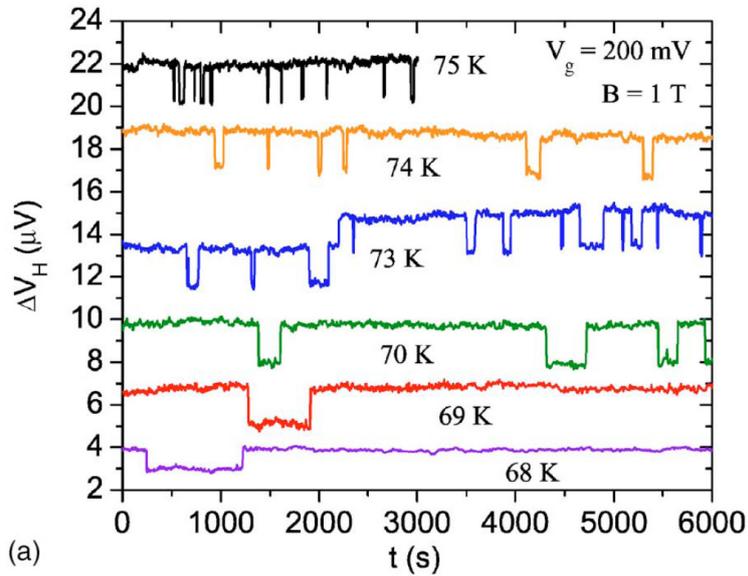


Abbildung 1.5: An einer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Heterostruktur gemessene Hall-Spannung ΔV_H als Funktion der Zeit t für 6 verschiedene Temperaturen. Aus [42].

Im Fall der in Abb. 1.5 gemessenen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Heterostruktur rühren die Fluktuationen von sogenannten DX -Zentren her (siehe z.B. [43]). Das sind deformierte Zustände isolierter Donatoren, die energetisch am tiefsten liegen ('deep level') und die Leitfähigkeit des Materials bestimmen.

Die Fluktuationen werden durch Elektroneneinfang bzw. -emission dieser Zustände hervorgerufen. Das Verhalten eines einzelnen DX -Zentrums, das heißt eines einzelnen Fluktuators, kann durch einen diskreten Markov-Prozess beschrieben werden und die spektrale Leistungsdichte ist Lorentz-artig (vgl. Glg. 1.31 und Abb. 1.4). In großen Proben wird das Rauschen durch die Überlagerung der Effekte vieler Fluktuatoren mit verschiedenen Aktivierungsenergien und Relaxationszeiten dominiert. Das gemessene Spektrum entspricht dem $1/f$ -Rauschen. Wird das Volumen der Probe stark verringert, so dass das Rauschen durch einige wenige Fluktuatoren bestimmt wird, dann ist das RTN in der Zeitdomäne zu beobachten.

Die Superposition von Zufallsprozessen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten und einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien als Ursache des $1/f$ -Rauschens ist auf diese Weise vielfach experimentell nachgewiesen worden (siehe u.a. [44]).

2 Ordnungsphänomene

Innerhalb eines Gleichgewichtssystems können unabhängig vom therm. Rauschen (siehe Abschn. 1.2.1) viele weitere Größen fluktuieren: die Temperatur, die Anzahl der Ladungsträger, die Anzahl der Streuzentren und deren Orientierung innerhalb des Kristalls, die Energieverteilung der Ladungsträger, usw. Aufgrund ihrer Symmetrie können diese Fluktuationen nur im Strom- bzw. Spannungsrauschen aufgespürt werden, wenn ein Strom durch den Leiter fließt. Die Höhe des mittleren Stroms, der ausreicht, diese „versteckten“ Fluktuationen aufzudecken und ein meßbares „Exzess-“ oder Nichtgleichgewichtsrauschen zu erzeugen, ist häufig so gering, dass sich das System in jeder anderen Hinsicht im Gleichgewicht befindet.

Der Strom dient als Sonde zur Beobachtung dieser Fluktuation. Er ist nicht deren Ursache (siehe Abschn. 1.3).

Die oben angesprochene Sensitivität elektronischer Fluktuationen auf die verschiedenen physikalischen Prozesse im Festkörper bildet die Grundlage der Fluktuationsspektroskopie, d.h. der Untersuchung der kinetischen Eigenschaften der Ladungsträger durch Messungen der Rauschspektren. Demnach stellt die Fluktuationsspektroskopie eine empfindliche Methode dar, um die Auswirkung von strukturellen oder elektronischen Phasenübergängen bzw. anderer kritischer Phänomene wie z.B. Glasübergänge auf die Dynamik der Ladungsträger zu untersuchen. Im Folgenden werden einige dieser Phänomene kurz eingeführt.

2.1 Phasenübergänge

Durch die Änderung der Zustandsgrößen eines Systems (z.B. Druck oder Temperatur) kann eine oder mehrere Phasen in eine andere Phase umgewandelt werden. Ein solcher Vorgang wird als Phasenübergang bezeichnet. Im Fall von Wasser ist mit den Phasenübergängen, z.B. dem Schmelzen (fest-flüssig) oder Verdampfen (flüssig-gasförmig), eine Umstrukturierung verbunden, die durch einen Ordnungsparameter beschrieben werden kann. Dieser

gibt den qualitativen Unterschied zweier Phasen an und muß daher am kritischen Punkt verschwinden. Phasenübergänge sind deshalb durch Diskontinuitäten der thermodynamischen Zustandsgrößen charakterisiert.

Zur Klassifikation wird nach Ehrenfest (um 1930) die Freie Enthalpie G als Funktion der natürlichen Variablen – z.B. Temperatur T , Druck p , Teilchenzahl N oder Magnetfeld \vec{B} – dargestellt: $G = G(T, p, N, \vec{B})$. Die intensiven Feldgrößen $h = T, p, N, \vec{B}$ stellen die von außen kontrollierbaren Zustandsvariablen dar. Die entsprechenden konjugierten extensiven Größen Ψ (hier Entropie S , Volumen V , chemisches Potential μ , magn. Moment \vec{m}) ergeben sich durch die partielle Ableitung von G nach der jeweiligen intensiven Feldgröße h :

$$\Psi = \pm \left. \frac{\partial G}{\partial h} \right|_{T,p,N,\vec{B}}. \quad (2.1)$$

Ein Phasenübergang wird als *diskontinuierlich* oder als *Phasenübergang erster Ordnung* bezeichnet, wenn eine der ersten Ableitungen der Freien Enthalpie nach den äußeren Feldern an einem bestimmten Punkt (z.B. Übergangstemperatur) unstetig ist.

Sind die ersten Ableitungen der Freien Enthalpie kontinuierlich und die zweiten Ableitungen unstetig oder divergieren in der Nähe des Phasenübergangs, dann wird von einem *kontinuierlichen* Phasenübergang oder einem *Phasenübergang zweiter Ordnung* gesprochen (nach [45]).

Ein Beispiel für einen Phasenübergang 1. Ordnung ist das Schmelzen. Dabei tritt eine Unstetigkeit in der Entropie bzw. dem Volumen auf. Eine Entropiedifferenz ΔS ist nach $\Delta Q = T\Delta S$ mit einer latenten Wärme verbunden. Diese Wärme ist ebenso wie das Auftreten von Hysterese charakteristisch für diskontinuierliche Phasenübergänge.

Der Übergang zur Supraleitung als Funktion der Temperatur bei $B = 0$ stellt ein gutes Beispiel für einen kontinuierlichen Phasenübergang dar. Die zweiten Ableitungen der Freien Enthalpie – z.B. die spezifische Wärme C oder der thermische Ausdehnungskoeffizient β – sind in der Nähe des Phasenübergangs unstetig.

Häufig divergiert jedoch die zweite Ableitung der Freien Enthalpie in der Nähe eines kontinuierlichen Phasenübergangs. Nach der charakteristischen Form der spezifischen Wärme werden solche Übergänge als λ -Übergänge bezeichnet. Ein bekanntes Beispiel ist der Übergang zur Suprafluidität in ^4He . Aufgrund der Divergenz steigt die spezifischen Wärme oder der thermischen Ausdehnungskoeffizient schon vor Erreichen der Übergangstemperatur stark an. Die Ehrenfest-Relation verliert in diesem Fall ihre Gültigkeit.

Metall-Isolator-Übergänge

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt schon der Übergang zur Supraleitung als Instabilität des elektronischen Systems angesprochen wurde, soll im Folgenden die besonders wichtige Klasse der Metall-Isolator-Übergänge eingehender beleuchtet werden.

Ein früher Erfolg der Quantenmechanik war 1931 *A. H. Wilsons* Erklärung für den scharfen Unterschied zwischen Metallen und Nicht-Metallen. In kristallinen Materialien bilden die elektronischen Zustände Energiebänder. Nicht-Metalle sind dann Festkörper deren Bänder entweder vollständig gefüllt oder leer sind. In Metallen hingegen sind ein oder mehrere Bänder nur teilweise besetzt. Diese Unterscheidung hat sich im Laufe der Jahre bewährt: die Fermi-Energie, welche besetzte von unbesetzten Zuständen trennt, und die Fermi-Fläche als Grenzfläche im k -Raum sind nicht nur Merkmale eines einfachen Modells nicht-wechselwirkender Elektronen, sondern können als physikalische Größen experimentell bestimmt werden. Jeder Metall-Isolator-Übergang in einem kristallinen Material muß, jedenfalls bei $T = 0$, ein Übergang von einer Situation überlappender Bänder zu einem Zustand aufgespaltener Bänder sein.

Je nach Ursache der Bandaufspaltung werden verschiedene Isolatoren unterschieden: Band-Isolator, Mott-Hubbard-Isolator, Anderson-Isolator und Peierls-Isolator. Im Anschluß wird der Mott-Hubbard-Übergang und der Anderson-Übergang ausführlicher dargestellt, da sie für ein Verständnis des elektronischen Transports in organischen Ladungstransfersalzen von entscheidender Bedeutung sind. Im Fall des Mott-Isolators spielen die elektronischen Korrelationen eine ausschlaggebende Rolle. Der Anderson-Übergang wird durch die Unordnung innerhalb des Kristalls hervorgerufen.

Mott-Hubbard-Übergang: Insbesondere bei Übergangsmetalloxiden gibt es zahlreiche Verbindungen mit teilweise gefüllten Elektronenbändern, die bei tiefen Temperaturen Isolatorverhalten zeigen, obwohl sie nach dem Bändermodell sehr gute Metalle sein sollten. Eines der bekanntesten Beispiele ist Vanadium(III)-oxid (V_2O_3), bei dem die Veränderung äußerer Parameter wie der Dotierung, des Drucks oder der Temperatur einen abrupten Übergang von metallischem zu isolierendem Verhalten und umgekehrt induzieren kann. Der elektrische Widerstand ändert sich dabei um viele Größenordnungen.

Im Gegensatz zum Bändermodell – einer Theorie, die den Wellencharakter der Elektronen in den Vordergrund stellt – müssen stark korrelierte Systeme eher in einem Bild lokalisierter Atome mit offenen Elektronenschalen beschrieben werden. Angeregte Zustände eines derartigen Isolators können sich nur inkohärent bewegen. Tatsächlich sind die Elektronen

in vielen der angesprochenen Übergangsmetalle weder voll beweglich („itinerant“) noch vollständig lokalisiert. Das einfachste mikroskopische Modell zur Beschreibung korrelierter Elektronensysteme ist das Mott-Hubbard-Modell (siehe u.a. [46]). Darin werden die Atomrümpfe lediglich als starres Gitter berücksichtigt. Die Elektronen, die eine Masse, eine negative Ladung und einen Spin (\uparrow und \downarrow) besitzen, bewegen sich mit einer Hüpfamplitude t von einem Gitterplatz zum nächsten. Aufgrund des *Pauli-Prinzips* können sich höchstens ein \uparrow -Elektron und ein \downarrow -Elektron auf demselben Gitterplatz befinden. In diesem Fall kommt es zu einer abstoßenden Wechselwirkung der Stärke U . Ein Gitterplatz kann also entweder leer, einfach (\uparrow oder \downarrow) oder doppelt besetzt sein. Der Mott-Hubbard-Übergang läßt sich am besten für den einfachsten Fall eines paramagnetischen Systems bei $T = 0$ verstehen. Solange die Wechselwirkung schwach ist, dominiert die kinetische Energie und das System verhält sich metallisch. Dieses Verhalten läßt sich am einfachsten im Wellenbild der Elektronen beschreiben. Ist die Wechselwirkung dagegen stark und das Leitungsband nur halb gefüllt – es sind ebenso viele Elektronen wie Gitterplätze vorhanden und die Anzahl der \uparrow - und \downarrow -Elektronen ist ebenfalls gleich – so sind die Elektronen im Wesentlichen auf den Gitterplätzen lokalisiert. Es kann kein elektrischer Strom fließen und das System ist ein Isolator. Dieser Zustand wird am besten durch Elektronen als Teilchen im Ortsraum beschrieben. Bei einer bestimmten kritischen Wechselwirkungsstärke ist ein scharfer Übergang zwischen metallischem und isolierendem Verhalten zu erwarten. Dieser korrelationsinduzierte Übergang zwischen einem paramagnetischen Metall und einem paramagnetischen Isolator wird als Mott-Hubbard-Metall-Isolator-Übergang oder kürzer als Mott-Hubbard-Übergang bezeichnet. Es handelt sich um eines der faszinierendsten Vielteilchenphänomene der Festkörperphysik – einen Lokalisierung-Delokalisierung-Übergang, der den Welle-Teilchen-Dualismus der Elektronen eindrucksvoll vor Augen führt [47].

Die Bedeutung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung für die Leitfähigkeit von Übergangsmetallen wurde erstmals von *N.F. Mott* erkannt [48]. Seither hat sich die zentrale Rolle dieses Mott-Hubbard-Übergangs für die Physik stark korrelierter Elektronensysteme immer wieder bestätigt. Zur Übersicht sei bspw. auf [49, 50] verwiesen.

Die in dieser Arbeit untersuchten organischen Ladungstransfersalze (siehe Abschn. 4.1) stellen exzellente Modellsysteme zur Untersuchung des Mott-Hubbard-Übergangs dar, weil das Verhältnis der kinetischen Energie (Hüpfamplitude t bzw. Bandbreite W) zur lokalen Coulomb-Abstoßung U durch physikalischen Druck oder subtile chemische Veränderungen der Gitterbausteine kontrolliert werden kann. Die mit starker Dotierung bzw. teilweiser chemischer Substitution verbundene zusätzliche Unordnung kann somit vermieden werden

(siehe u.a. [51]).

Ausgangspunkt einer theoretischen Beschreibung der κ -(ET)₂X-Salze ist ein tight-binding-Modell, in dem entweder das höchste besetzte oder niedrigste unbesetzte Molekülorbital der relevanten Moleküle sowie die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt wird. Letztere beeinflusst nicht nur Elektronen, die sich an ein und demselben Gitterplatz befinden, was eine Energie U erfordert. Coulomb-Wechselwirkungen sind auch für Elektronen relevant, die sich auf benachbarten Gitterplätzen i und j befinden. Dieser Effekt kann durch die Wechselwirkung zwischen benachbarten Gitterplätzen V_{ij} berücksichtigt werden. Der resultierende Hamiltonoperator wird als erweitertes Hubbard-Modell bezeichnet:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} (t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + h.c.) + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij} n_i n_j. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet $\langle ij \rangle$ das Paar der Gitterplätze i und j . Der Spin-Index σ kann entweder \uparrow oder \downarrow sein [52].

Anderson-Übergang: Mit der intrinsischen Unordnung des lokalen Potentials U selbst, wie sie in jedem realen Kristall vorhanden ist, geht ein zweiter wesentlicher Effekt einher, der einen Metall-Isolator-Übergang zur Folge hat. Im Jahr 1958 hat *P.W. Anderson* aufgezeigt, dass die elektronische Wellenfunktion in einem zufälligen Potential tiefgreifend verformt wird, wenn die Unordnung hinreichend groß ist [53]. Die bis dahin herkömmliche Betrachtungsweise war, dass die Streuung aufgrund der Unordnung zu einem Verlust der Phasenkohärenz der Bloch-Zustände innerhalb der mittleren freien Weglänge l führt. Trotzdem bleibt die Wellenfunktion über den ganzen Kristall ausgedehnt. Anderson hob hervor, dass die Wellenfunktion bei hinreichend großer Unordnung im Folgenden Sinn lokalisiert ist: die Einhüllende der Wellenfunktion fällt exponentiell von einem beliebigen Punkt r_0 des Raumes ab:

$$\psi(r) \sim \exp(-|r - r_0|/\xi). \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet ξ die Lokalisierungslänge. Die Situation ist in Abb. 2.1 skizziert. Im Grenzfall sehr starker Unordnung kann die Existenz eines lokalisierten Zustandes leicht verstanden werden. Die Beschreibung nullter Ordnung eines Eigenzustandes wäre ein gebundener Zustand oder ein lokalisiertes Orbital in einem lokalen Minimum von U . Die Überlagerung verschiedener Zustände kann in diesem Fall als Störung behandelt werden. Der zentrale Punkt ist, dass solche Überlagerungen nicht zu einem itineranten Zustand führen, der sich aus beliebig vielen lokalisierten Orbitalen zusammensetzt. Grund hierfür

ist, dass sich räumlich naheliegende Zustände mit einem signifikanten Überlapp der Wellenfunktion bzgl. der Energie im allgemeinen stark unterscheiden. Die Überlagerung ist klein wegen des großen Energieunterschieds. Entartete Zustände hingegen liegen generell räumlich sehr weit auseinander, so dass der Überlapp der Wellenfunktion exponentiell klein ist. Im Grenzfall starker Unordnung ist die Wellenfunktion deshalb exponentiell lokalisiert. In Übereinstimmung mit der *Skalentheorie der Lokalisierung* (Abrahams, Anderson, Lic-

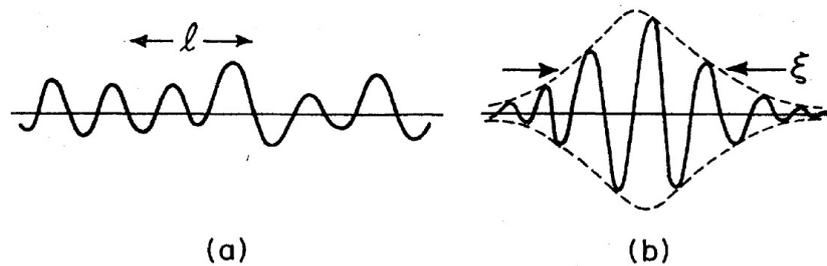


Abbildung 2.1: Typische Wellenfunktionen (a) eines ausgedehnten Zustandes mittlerer freier Weglänge l und (b) eines lokalisierten Zustandes mit Lokalisierungslänge ξ . Aus [54]

ciardello, Ramakrishnan [55]) für nichtwechselwirkende Teilchen führt das zur *Anderson-Lokalisierung* aller elektronischen Zustände eines zweidimensionalen Elektronensystems für $T \rightarrow 0$. Eine ausführliche Einführung in eines der faszinierendsten Probleme der heutigen Quantenmechanik gibt *B. Kramer* [56].

Bei $T = 0$ sind alle Ein-Elektronen-Wellenfunktionen *räumlich* lokalisiert. Der Widerstand wächst dabei mit sinkender Temperatur logarithmisch ('weak localization') oder exponentiell ('strong localization') und geht für $T \rightarrow 0$ gegen unendlich. Der Grenzfall schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung erhöht die Lokalisierung zusätzlich [57]. In dem entgegengesetzten Fall starker Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist der Grundzustand eines zweidimensionalen Elektronensystems ein Wigner-Kristall (siehe z.B. [58]). Bei der geringsten Unordnung kommt es zum „pinning“ – die Bewegung des Wigner-Kristall ist aufgrund von Defekten blockiert – und das System kristallisierter Elektronen würde bei $T = 0$ keinen Strom leiten. Ein zweidimensionales System sollte deshalb in keinem der beiden Grenzfälle einen metallischen Grundzustand aufweisen. Systematische Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ($\vec{B} = 0$) in zweidimensionalen Systemen mit schwacher Unordnung deuten jedoch darauf hin, dass selbst bei den tiefsten,

experimentell erreichbaren Temperaturen ein metallischer Zustand existieren kann. Grund dafür ist möglicherweise das Wechselspiel von Unordnung (Anderson-Lokalisierung) und Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Mott-Lokalisierung). Eine Übersicht findet sich z.B. bei *Abrahams* [59]. Eine numerische Untersuchung des Anderson-Hubbard-Modells wurde vor kurzem von *Shinaoka & Imada* veröffentlicht [60].

Die Tatsache, dass Elektronen selbst im Grenzfall schwacher Unordnung diffusiv sind und nicht frei propagieren, hat die grundlegende Modifizierung der herkömmlichen Vorstellung des elektronischen Transports zur Folge, welche auf der Fermi-Theorie der Metalle beruht. Sowohl theoretisch als auch experimentell kann die Leitfähigkeit „ungeordneter“ Festkörper grundsätzlich nicht durch eine Boltzmann-Beschreibung erfasst werden.

Für das Verständnis der elektronischen Eigenschaften quasi-zweidimensionaler organischer Ladungstransfersalze κ -(BEDT-TTF)₂X könnte das Anderson-Hubbard-Modell von entscheidender Bedeutung sein. Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen (Kap. 4), hat die Unordnung einen starken Einfluß auf den elektrischen Widerstand dieser Materialklasse. Gleichzeitig kann durch Anlegen eines äußeren Drucks oder subtile chemische Veränderungen der Gitterbausteine ein Mott-Hubbard-Übergang induziert werden (siehe Abb. 4.7). Somit bieten die κ -(BEDT-TTF)₂X-Salze die außergewöhnliche Möglichkeit, das Zusammenspiel von Unordnung und Elektron-Elektron-Wechselwirkung in ein und demselben System experimentell zu untersuchen.

2.2 Glasübergänge

Glasübergänge gehören zu den interessantesten und nach wie vor ungelösten Problemen der Festkörperphysik. Unter „Glas“ ist dabei nicht nur das transparente, Silizium-basierte Material des alltäglichen Sprachgebrauchs zu verstehen, sondern jeder nicht-kristalline Festkörper. Das schließt die große Gruppe der Polymere und Glas-Keramiken ebenso ein wie amorphe Metalle. Außerdem ist in einigen *kristallinen* Systemen (Orientierungsgläser [61], plastische Kristalle [62], Spin-Gläser [63]) glasartiges Verhalten zu beobachten.

Die wesentlichen Eigenschaften und einige grundlegende Konzepte sollen im Folgenden am Beispiel „klassischer“ glasbildender Systeme, das heißt unterkühlten Flüssigkeiten (z.B. Glycerin oder Glukose), dargestellt werden. Aufgrund der universellen Relaxationsmechanismen in Gläsern lassen sich viele Aspekte auf das glasartige Verhalten der oben genannten, kristallinen Substanzen übertragen.

Phänomenologie

Wird eine Flüssigkeit hinreichend schnell abgekühlt, kann die Kristallisation bei der Schmelztemperatur T_m vermieden werden. Unterhalb von T_m liegt eine unterkühlte Flüssigkeit vor, die bei tieferen Temperaturen in ein Glas übergeht. Dieser Übergang ist mit einem dramatischen, aber kontinuierlichen Anstieg der Viskosität η verbunden. Während $\eta \simeq 10^{-2}, \dots, 10^{-1}$ Poise (1 Poise = 0.1 N s m^{-2}) einen typischen Wert für eine einfache Flüssigkeit im Normalzustand darstellt, kann die Viskosität in der unterkühlten Phase den Wert von 10^{10} Poise übersteigen. Wie jeder andere Transportkoeffizient spiegelt die Viskosität die zugrundeliegende Bewegung der Moleküle innerhalb des Systems wider. Die Änderung von η ist notwendigerweise proportional zur Änderung der Zeitskala τ des relevanten Relaxationsprozesses. Die Zeitskala der Dynamik einer unterkühlten Flüssigkeit schlägt eine Brücke zwischen den Zeiten mikroskopischer Oszillationen und makroskopischen Zeiten. Diese stark temperaturabhängigen, langsamen Prozesse werden als strukturelle Relaxationsprozesse bezeichnet. Auf die Bedeutung verschiedener Relaxationsprozesse für den Übergang der unterkühlten Flüssigkeit in den Glaszustand wird in Abschn. 2.2.1 ausführlicher eingegangen.

Thermodynamische Größen, wie die spezifische Wärme oder die thermische Ausdehnung, zeigen eine sprunghafte Änderung bei einer Temperatur $T \approx \frac{2}{3} \cdot T_m$, ähnlich wie das bei kontinuierlichen Phasenübergängen zu beobachten ist. Im Unterschied zu thermodynamischen Phasenübergängen befindet sich das System bei einem Glasübergang in einem *metastabilen* Zustand, d.h. kleine Störungen der unabhängigen thermodynamischen Variablen bewirken eine Erhöhung der Freien Energie, während große Auslenkungen aus dem Gleichgewicht zu einem Zustand niedrigerer Freier Energie führen können. Aufgrund der enormen Verlangsamung der Relaxationsprozesse wird das thermodynamische Gleichgewicht nur für beliebig lange Beobachtungszeiten erreicht. Die Temperatur des Glasübergangs T_g , bei der die unterkühlte Flüssigkeit in ein festes Glas übergeht, ist ebenfalls eine dynamische Eigenschaft. Sie hängt von der thermischen Vorgeschichte ab. Je schneller eine unterkühlte Flüssigkeit abgekühlt wird, desto höher ist T_g . Häufig wird T_g als die Temperatur definiert, bei der die Relaxationszeit des Systems 200 s beträgt. Das entspricht einer angemessenen maximalen Meßdauer für dynamische Experimente, wenn die begrenzte Geduld eines typischen Forschers berücksichtigt wird: für intelligente Eintagsfliegen wäre T_g wesentlich höher (Honig würde als festes Glas betrachtet) und besonders langlebige „Methusalems“ würden einige unserer Polymere zu den Flüssigkeiten zählen, weil sie nach einigen hundert Jahren ihre Form verlieren. Selbst Fensterglas könnte sich als „flüssig“ herausstellen, wenn

2.2. Glasübergänge

entsprechend lange gewartet würde¹. Die Festlegung von T_g ist demnach willkürlich und hängt sowohl vom Beobachter als auch von der jeweiligen Meßgröße ab. Bei Messungen der Viskosität wird T_g als die Temperatur definiert, bei der $\eta = 10^{13}$ Poise ist. Trotzdem ist die Temperatur T_g eine wichtige Größe zur experimentellen Charakterisierung von Gläsern. Beim schnellen Abkühlen des Systems durch einen Transformationsbereich auf Temperaturen unterhalb T_g treten nichtlineare Effekte und Hysterese auf. Das ist ein weiteres charakteristisches Merkmal dieses dynamischen Ordnungsphänomens. In Abb. 2.2 sind typische Kurven der Enthalpie H bzw. des Volumens V für das Abkühlen und erneute Aufwärmen eines glasbildenden Systems gezeigt. Die Abkühlkurve zeigt eine stark verbreit-

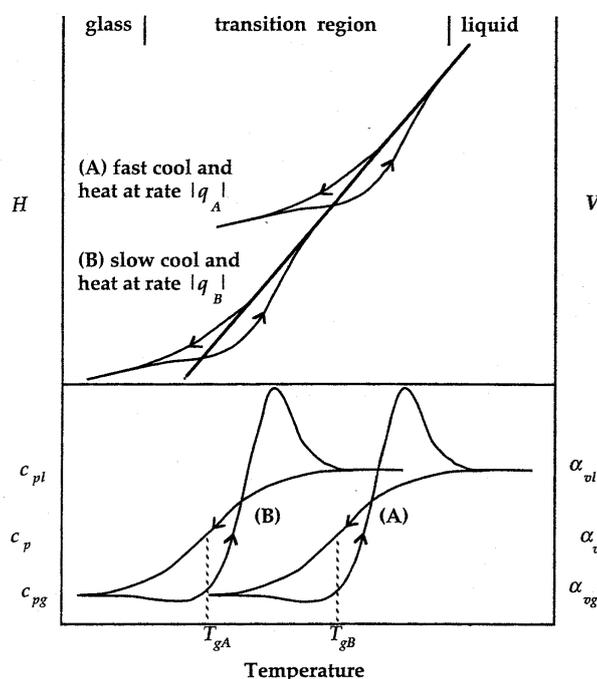


Abbildung 2.2: Änderung der Enthalpie H und des Volumens V (oberes Teilbild) und deren Ableitung nach der Temperatur C_p und $\alpha_V \equiv \beta$ (unteres Teilbild) beim Abkühlen und Aufwärmen von glasbildenden Substanzen. Die Indizes l und g stehen für Eigenschaften der flüssigen Phase bzw. des Glaszustandes.

tere Anomalie, die an einen kontinuierlichen Phasenübergang erinnert. Dagegen ist im Aufwärmen eine scharfe Diskontinuität mit charakteristischem Unter- und Überschwing-

¹Entgegen der landläufigen Meinung ist es nicht zutreffend, dass Fensterscheiben mittelalterlicher Kirchen aufgrund des Fließprozesses am unteren Ende verdickt sind. Die mittlere Relaxationszeit von herkömmlichem Fensterglas liegt oberhalb des Alters des Universums. Bezüglich menschlicher Maßstäbe ist Fensterglas unveränderlich. Die Dickenunterschiede sind wahrscheinlich herstellungsbedingt [64, 65].

verhalten zu beobachten. Im oberen Teilbild von Abb. 2.2 ist zu erkennen, dass die Kurve $H(T)$ bzw. $V(T)$ im Aufwärmen zunächst der Gleichgewichtskurve zustrebt, diese aber schneidet und sich dem Gleichgewichtsverlauf von unterhalb nähert. Die Relaxationszeit des Systems ist zuerst größer als die Meßdauer und das strukturelle thermodynamische Gleichgewicht kann sich nicht einstellen, bevor die Temperatur erneut geändert wird. Ab einer bestimmten Temperatur T_g ist die Relaxationszeit kleiner als die Meßdauer und das strukturelle thermodynamische Gleichgewicht wird erreicht, bevor die Temperatur wieder erhöht wird. Die Steigung der Aufwärmkurve ist dann größer als die der Gleichgewichtskurve. Diese plötzliche Annäherung an das Gleichgewicht führt zu dem im unteren Teil der Abb. 2.2 gezeigten Überschwingverhalten der spezifischen Wärme $C_p(T)$ bzw. des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten $\beta(T)$. Die Form des Glasübergangs ist von der thermischen Vorgeschichte abhängig. Ist die Aufwärmrate q_h deutlich höher als die Rate des vorhergehenden Abkühlens q_c , so wird das Überschwingverhalten deutlich verstärkt. Im umgekehrten Fall ($q_h \ll q_c$) ist ein starkes Unterschwingverhalten zu beobachten. Dieses charakteristische Verhalten „klassischer“ glasbildender Systeme ist auch in den in dieser Arbeit untersuchten organischen Ladungstransfersalzen zu beobachten. In Abb. 2.3 ist das Verhalten des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ von $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu-[N(CN)}_2\text{]Br}$ für den Fall $q_h \ll q_c$ (links) sowie $q_h \gg q_c$ (rechts) gezeigt.

Thermodynamische Aspekte

Erwartungsgemäß sollten die meisten Flüssigkeiten und Gläser instabil mit Hinsicht auf die kristalline Phase sein, vorausgesetzt die Temperatur ist hinreichend niedrig. Existiert ein glasartiger Zustand nur deshalb, weil von Menschen durchgeführte Experimente von endlicher Dauer sein müssen? Ist es möglich, dass eine unterkühlte Flüssigkeit in einem metastabilen Gleichgewicht nahe $T = 0$ existiert, wenn das System genügend langsam abgekühlt werden könnte?

Solche Überlegungen führen auf das sogenannte *Kauzmann-Paradoxon*, auf das bereits 1948 hingewiesen wurde [66]. Die Entropiedifferenz zwischen der unterkühlten flüssigen und der kristallinen Phase, wie sie bei klassischen Glasbildnern (z.B. Glucose) als Funktion der Temperatur beobachtet wird, ist in Abb. 2.4 gezeigt. Wie die Extrapolation des Entropieverlaufs der unterkühlten Flüssigkeit zu Temperaturen unterhalb von T_g zeigt (Abb. 2.4 rechts, strichpunktierte Linie), schneidet die Kurve den Temperaturverlauf der Entropie des Festkörpers bei einer endlichen Temperatur T_K . Die Entropie der flüssigen und festen Phase wäre bei T_K äquivalent. Der Ordnungsgrad einer Flüssigkeit kann jedoch nicht

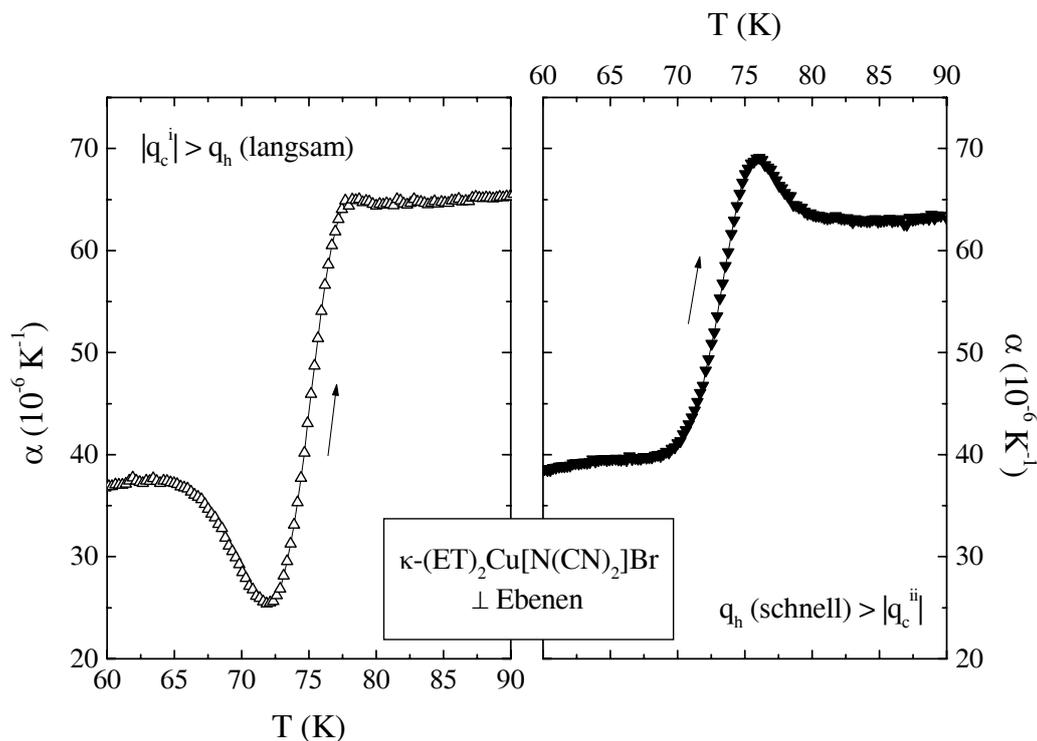


Abbildung 2.3: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α_{\perp} von $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$. Gezeigt sind jeweils Aufwärmkurven. Linkes Teilbild: langsames Aufwärmen nach schnellem Abkühlen. Rechtes Teilbild: schnelles Aufwärmen nach langsamem Abkühlen.

höher sein als der einer kristallinen Phase. Die spezifische Entropie von Flüssigkeit und Festkörper *muß* identisch sein und die Kurve $\Delta S(T)$ verläuft unterhalb einer bestimmten Temperatur horizontal (vgl. Abb. 2.4 links, punktierte Linie). Das entspricht dem charakteristischen Verhalten bei Glasübergängen. Das Auftreten des kinetischen Phänomens der *Vitrifizierung* verhindert die „thermodynamische Katastrophe“ ($S_{\text{Flüssigkeit}} \leq S_{\text{Festkörper}}$). Für die von W. Kauzmann vorgeschlagenen Lösung des Paradoxons spielt das Konzept der Metastabilität eine wesentliche Rolle. In unterkühlten Flüssigkeiten sind danach zwei Arten von Metastabilität von Bedeutung: die der Flüssigkeit gegenüber des kristallinen Zustands und die des Glaszustands gegenüber der Flüssigkeit. Metastabilität setzt Barrieren der Freien Energie zwischen dem metastabilen und dem Grundzustand des Systems voraus. Im ersten Fall behindert die Energiebarriere die Bildung und das Wachstum von Kondensationskeimen, im zweiten Fall wird die Bewegung der Moleküle von einer Gleichgewichtsposition zur nächsten immer langsamer. Mit sinkender Temperatur wird die Energiebarriere

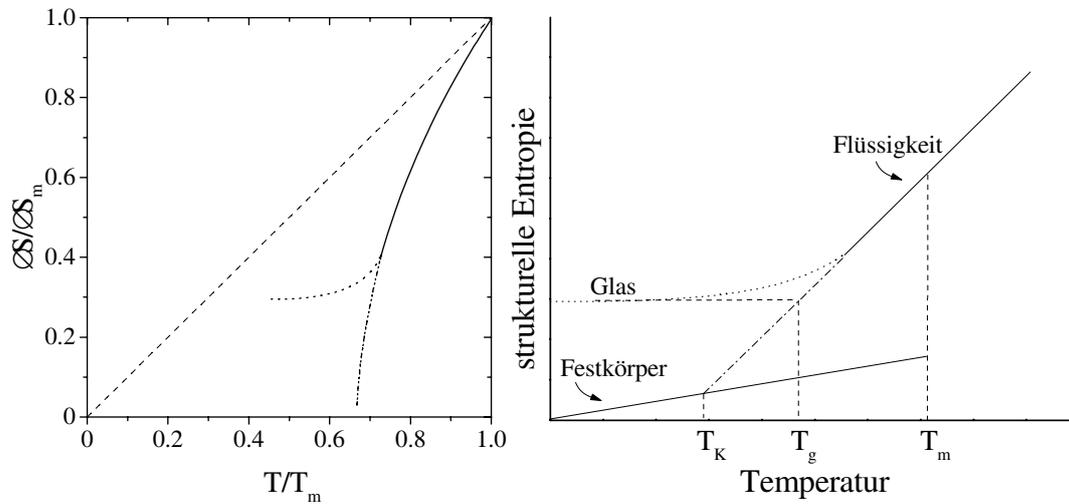


Abbildung 2.4: Links: Entropiedifferenz zwischen der unterkühlten flüssigen und der kristallinen Phase eines glasbildenden Systems (hier: Glucose) als Funktion der Temperatur in reduzierten Einheiten (ΔS_m : Schmelzentropie; T_m : Schmelztemperatur). Rechts: die strukturelle Entropie einer unterkühlten Flüssigkeit würde bei T_K unter den Wert des Festkörpers fallen, wenn nicht bei T_g eine Konfiguration höherer Entropie „einfrieren“ würde. [67, Abb. 1.4]

der ersten Kategorie kleiner, während die der zweiten Art wächst. Anders ausgedrückt: mit abnehmender Temperatur ist die Zeit, die das System zur Kristallisation benötigt, von der gleichen Größenordnung wie charakteristische Relaxationszeit für strukturelle Veränderungen. In diesem Fall ist es sinnlos, von einem *nicht*-glasartigen Zustand zu sprechen. Ein Experiment an der unterkühlten Flüssigkeit muß so schnell durchgeführt werden, dass dem System keine Zeit zur Kristallisation bleibt. Das ist gleichbedeutend damit, dass dem System keine Zeit bleibt, um nach einer Störung in seine Gleichgewichtslage zu relaxieren. Das System verhält sich wie ein Glas! Unterhalb einer bestimmten, von der Meßdauer abhängigen Temperatur, kann keine unterkühlte Flüssigkeit existieren. Für praktische Zwecke ist es bedeutungslos, die Kurven der Entropie bzw. des Volumens in der in Abb. 2.4 dargestellten Weise zu extrapolieren.

Wie schon angedeutet, ist die makroskopische Dimension und die rapide Temperaturvariation der Relaxationszeitskalen struktureller Veränderungen von entscheidender Bedeutung für das Auftreten der in der Nähe von T_g zu beobachtenden Phänomene. Ein mikro-

skopisches Bild dieser strukturellen Prozesse ist deshalb eine notwendige Voraussetzung zum Verständnis der Experimente in diesem Bereich.

2.2.1 Dynamische Prozesse und 'Mode-Coupling' Theorie

Die Bedeutung der Dynamik wird offensichtlich, wenn der übliche Herstellungsprozess eines Glases betrachtet wird: eine Flüssigkeit muß hinreichend *schnell* abgekühlt werden, um die Kristallisation bei der Schmelztemperatur T_m zu vermeiden und eine unterkühlte Flüssigkeit zu erhalten. Tatsächlich ist es nahezu unmöglich, ein Glas von einer Flüssigkeit allein durch statische Eigenschaften zu unterscheiden, da die Abwesenheit langreichweitiger struktureller Ordnung für beide Zustände charakteristisch ist. Ihre Dynamik ist jedoch völlig unterschiedlich.

Die typische Dynamik der strukturellen Umordnung der Moleküle, aus denen das Glas besteht, wird als α -Relaxation bezeichnet und ist durch die charakteristische Relaxationszeit τ gekennzeichnet. Beim Übergang vom flüssigen in den Glaszustand ändert sich τ um viele Größenordnungen. Im Gegensatz zum Verhalten bei der Kristallisation ändert sich die Relaxationszeit kontinuierlich. Die Änderung der Zeitskala τ_α des strukturellen Relaxationsprozesses geht zwangsläufig mit einer Änderung der Transportkoeffizienten wie z.B. der Viskosität η einher. Abbildung 2.5 zeigt das charakteristische Verhalten der Viskosität η am Beispiel von CNK (0.4 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.6 KNO_3) in Arrhenius-Darstellung, da thermisch aktivierte Prozesse für die starke Temperaturabhängigkeit von τ_α verantwortlich gemacht werden. Die gestrichelte Linie in Abb. 2.5 entspricht dem Arrhenius-Gesetz:

$$\eta = \eta_A^0 \exp(T_A/T). \quad (2.4)$$

Zwei Bereiche sind in Abb. 2.5 deutlich voneinander zu unterscheiden: für Temperaturen $T < T_c$ folgt der Anstieg der Viskosität dem thermisch aktivierten Verhalten; für $T > T_c$ scheint die thermische Aktivierungsenergie $k_B T$ mit steigender Temperatur abzunehmen und Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten sind zu beobachten. Dieser Bereich wird häufig durch ein Potenzgesetz der Form

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T_c}{T - T_c} \right)^\gamma \quad (2.5)$$

beschrieben. Der kontinuierliche Übergang zwischen der α -Relaxationsdynamik des Glaszustands (Glg. 2.4) und der Dynamik der stark unterkühlten Flüssigkeit (Glg. 2.5) deutet

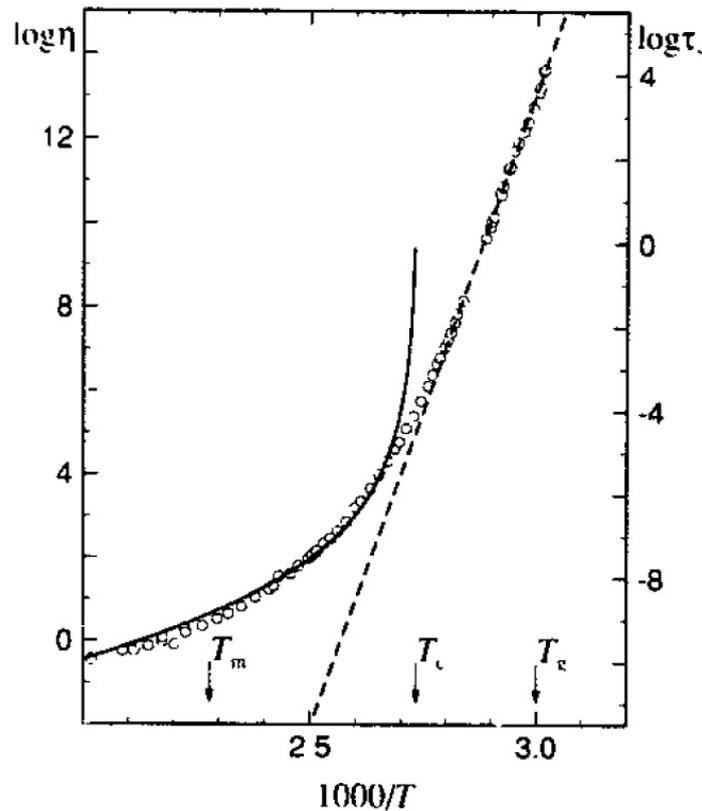


Abbildung 2.5: Arrhenius Darstellung der Viskosität η in Poise für CNK (Kreise): $T_g = 60^\circ\text{C}$, $T_m = 165^\circ\text{C}$ und $T_c = 93^\circ\text{C}$. Die gestrichelte Linie folgt einer Arrhenius-Kurve. Die durchgezogene Linie für niedrige Viskositäten entspricht einem Potenzgesetz $\eta \propto 1/|T - T_c|^\gamma$ mit $T_c = 424\text{K}$ und $\gamma = 4.06$. Entnommen aus [68].

darauf hin, dass beiden Phänomenen die gleiche physikalische Ursache zugrundeliegt. Dabei spielt die kurzreichweitige Ordnung in Flüssigkeiten eine entscheidende Rolle.

Ein mögliches Szenario für diesen dynamischen Übergang wird im Rahmen der „Mode-Coupling“ Theorie (MCT, siehe S. 43) dargestellt. Im Gegensatz zur langsamen Dynamik nahe T_g ist dabei die Untersuchung der schnellen Dynamik glasbildender Systeme von großer Bedeutung. Durch Messungen der dielektrischen Permeabilität (dielektrische Spektroskopie) können nahezu alle Aspekte der Dynamik glasartiger Systems untersucht werden.

Die dielektrische Spektroskopie ist die am häufigsten genutzte Technik, um die Dynamik glasbildender Materialien zu untersuchen, da ein außergewöhnlich breiter Frequenzbereich zur Verfügung steht. Damit ist diese Methode ideal geeignet, um der α -Relaxationsdynamik bei ihrer Änderung über viele Dekaden experimentell zu folgen. In vielen glasbildenden Systemen treten weitere Relaxationsprozesse auf, die als langsame β -Prozesse bezeichnet werden. Außerdem sind bei hohen Frequenzen (Infrarotbereich) Resonanzen zu erwarten, die von den Vibrations- und Rotationsanregungen der Moleküle herrühren. Ein sehr guter Übersichtsartikel wurde von P. Lunkenheimer veröffentlicht [69]. Die nachfolgende Darstellung bezieht sich deshalb im Wesentlichen auf Messungen der dielektrischen Suszeptibilität. Eine grundlegende Voraussetzung für die Anwendung dieser experimentellen Methode ist jedoch ein hoher elektrischer Widerstand bzw. die damit verbundene gute Polarisierbarkeit des Materials. Die dielektrische Spektroskopie eignet sich am besten zur Untersuchung guter Isolatoren. Allerdings sind auch Systeme bekannt, die glasartiges Verhalten zeigen und gleichzeitig eine gute Leitfähigkeit aufweisen (z.B. organische Ladungstransfersalze). Wie in Abschn. 4.4 diskutiert wird, stellt die Fluktuationsspektroskopie in diesem Fall eine interessante Möglichkeit dar, um den glasartigen Übergang in solchen Materialien zu untersuchen.

Dynamische Prozesse

Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Darstellung breitbandiger Verlust-Spektren $\epsilon''(f)$ für zwei unterschiedliche Temperaturen, in der die häufigsten dynamischen Prozesse in glasbildenden Materialien aufgeführt sind. Die strukturellen Relaxationsprozesse (α -Relaxation) sind durch einen dominanten Verlust-Peak gekennzeichnet (Abb. 2.6, gelber Bereich), der mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschoben wird. Phänomenologisch kann die dynamische Antwort des Systems in einem Bild dipolarer, nicht-wechselwirkender Moleküle verstanden werden. Die Reaktion des Systems auf das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes wird durch eine gemeinsame Zeitkonstante τ beschrieben und unter der Annahme betrachtet, dass die Zeitskala des jeweiligen Relaxationsprozesses gut von schnelleren oder langsameren Prozessen separiert ist. Aufgrund der schnelleren Prozesse wird eine nahezu instantane Polarisierung P_∞ bei $t/\tau \ll 1$ beobachtet. Es ist sinnvoll davon auszugehen, dass die Dipole mit einer Rate proportional zur Entfernung von ihrer neuen Gleichgewichtsposition relaxieren werden. Für den Relaxationsanteil der Polarisation P_r folgt dann:

$$\frac{\partial P_r(t)}{\partial t} = \frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (2.6)$$

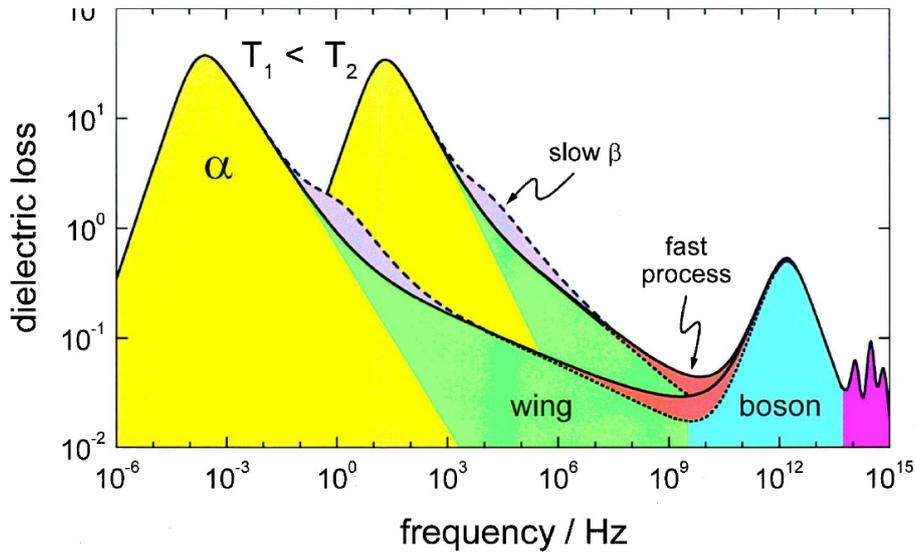


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des frequenzabhängigen dielektrischen Verlusts ϵ'' in glasbildenden Materialien als Ergebnis extrem breitbandiger Messungen. Die Temperaturabhängigkeit ist anhand von zwei Kurven $T_1 < T_2$ dargestellt. Verschiedene charakteristische Eigenschaften, die nicht alle notwendigerweise in ein und demselben Glasbildner auftreten, sind durch unterschiedliche Farben markiert: der ‘ α -relaxation peak’ (gelb), ein möglicher ‘ β -relaxation peak’ (grau), der ‘excess wing’ (grün), das Minimum mit dem eventuellen Beitrag eines zusätzlichen schnellen Prozesses (rot), der ‘boson peak’ (blau) und die Infrarotbänder (violett). Entnommen aus [69].

Hier ist P_s die „statische“ Polarisation, die sich aufgrund deutlich langsamerer Prozesse weiter verändern könnte. Die Lösung der Glg. 2.6 führt zu einer exponentiellen Annäherung an P_s :

$$P := P_r + P_\infty = P_s + (P_\infty - P_s) e^{-t/\tau}. \quad (2.7)$$

Die Fouriertransformation von Glg. 2.7 ergibt die *Debye-Formel* für die frequenzabhängige dielektrische Permeabilität:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + 2\pi i f \tau}. \quad (2.8)$$

Dabei sind ϵ_s und ϵ_∞ die Grenzwerte der dielektrischen Konstante für tiefe und hohe Frequenzen, die durch alle eventuell vorhandenen langsameren und schnelleren Prozesse festgelegt sind. Das Auflösen von Glg. 2.8 in Real- und Imaginärteil ergibt einen sigmoidalen Verlauf von $\epsilon'(\log_{10} f)$ und einen symmetrischen Verlust-Peak von $\epsilon''(\log_{10} f)$ mit einer

Halbwertsbreite von 1.14 Dekaden.

Zur richtigen Beschreibung der α -Relaxation erscheint die Annahme unabhängiger Dipole mit gleicher Relaxationszeit unrealistisch. Tatsächlich gibt die Debye-Formel (Glg. 2.8) die experimentellen Ergebnisse nicht richtig wieder und die Verlust-Peaks der α -Relaxation (α -Peaks) sind breiter und oft asymmetrisch (siehe Abb. 2.6). Die beobachtete Verbreiterung wird üblicherweise einer Verteilung der Relaxationszeiten zugeschrieben [70]. Eine solche Verteilung kann durch die Heterogenität des untersuchten Materials entstehen, welche durch die Variation der lokalen Umgebung der relaxierenden Einheiten hervorgerufen wird. Aus der mittleren Relaxationszeit $\langle\tau\rangle$ folgt die zugehörige Relaxationsrate $f_\tau := 1/2\pi\langle\tau\rangle$. Erfahrungsgemäß werden die experimentellen Daten am besten durch die Cole-Davidson-Gleichung (CD) beschrieben [69]:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + 2\pi i f \tau_{CD})^{\beta_{CD}}}. \quad (2.9)$$

Für die CD-Funktion gilt: $\langle\tau\rangle = \beta_{CD}\tau_{CD}$ [71]. Das Hinzufügen des Exponenten $\beta_{CD} < 1$ trägt dabei der asymmetrischen Verbreiterung der Verlust-Kurven für Frequenzen oberhalb der Peak-Frequenz f_p Rechnung, wie sie häufig in einfachen molekularen Glasbildnern gefunden wird. Für $f > f_p$ folgt das Verlustspektrum des α -Prozesses nach Glg. (2.9) einem Potenzgesetz mit dem Exponenten $-\beta_{CD}$ (vgl. Abb. 2.6, gelber Bereich). Zusätzlich zur α -Relaxation treten eine Reihe weiterer charakteristischer Merkmale in breitbandigen dielektrischen Spektren von Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten auf, die zu Abweichungen von dem durch Glg. 2.9 beschriebenen Verhalten führen.

Einige Dekaden oberhalb der α -Peak-Frequenz f_p ist die empirische Cole-Davidson-Funktion (Glg. 2.9) nicht mehr zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit von ϵ'' geeignet, da zusätzliche Verluste auftreten (Abb. 2.6, grüner Bereich). Dieser „excess wing“ wird in einer Vielzahl glasbildender Systeme beobachtet (siehe z.B. [72, 73]). Dabei kann dieser Beitrag sehr gut durch ein zweites Potenzgesetz beschrieben werden und es gilt $\epsilon'' \sim f^{-b}$ mit $b < \beta_{CD}$. Ein allgemein akzeptiertes Modell für die mikroskopische Ursache des „excess wing“ gibt es bisher nicht.

Neben dem α -Peak führen weitere Relaxationsprozesse zu zusätzlichen Peaks oder „Schultern“ in $\epsilon''(f)$ (Abb. 2.6, grauer Bereich). Diese werden als langsame β -Prozesse bezeichnet (im Gegensatz zu dem schnellen β -Prozess der MCT). Es werden zwei Arten von langsamen β -Prozessen unterschieden: Typ I hat mit der jeweiligen Struktur der Moleküle zu tun (z.B.

Bewegung molekularer Seitengruppen eines Polymers); Typ II ist nicht auf die molekulare Struktur zurückzuführen, sondern hat eine fundamentale Ursache. Johari & Goldstein [74] haben gezeigt, dass sekundäre Relaxationsprozesse eine universelle Eigenschaft glasbildender Materialien sind.

Im Frequenzbereich einiger GHz-THz zeigt $\epsilon''(f)$ ein Minimum. Das entspricht dem zu erwartenden Verhalten, da auf die Abnahme für $f > f_p$ ein erneuter Anstieg zu den Absorptionsbändern im Infrarotbereich erfolgen muß. In den meisten Glasbildnern folgt der spektrale Verlauf nicht diesem einfachen Übergang, sondern weist erhöhte dielektrische Verluste auf, die auf schnelle Prozesse zurückzuführen sind (siehe Abb. 2.6, roter Bereich). Der *schnelle* β -Prozess der MCT (S. 43) liefert eine sinnvolle Erklärung dieser Beiträge. Bei einigen THz ist der sogenannte „boson peak“ zu beobachten (Abb. 2.6, blauer Bereich). Die Bezeichnung rührt vom Temperaturverhalten seiner Intensität her, wie sie in Streuexperimenten beobachtet wird. Dieses Temperaturverhalten kann mittels der Bose-Statistik erklärt werden. Auch hier gibt es keine einheitliche Erklärung der mikroskopischen Ursache.

Im Infrarotbereich sind Resonanzen zu erwarten, die durch phononenartige Moden, sowie Vibrations- und Rotationsanregungen der Moleküle hervorgerufen werden (Abb. 2.6, violetter Bereich).

Prozesse, deren charakteristische Frequenzen oberhalb typischer Phononenfrequenzen (10^{11} – 10^{14} Hz) liegen, spielen für die Fluktuationsspektroskopie keine Rolle (siehe Abschn. 1.3.2). Außerdem wird das $1/f$ -Rauschen in dieser Arbeit typischerweise in einem Frequenzbereich von 1 mHz bis 100 Hz untersucht. Der dominierende Beitrag in diesem Bereich ist die α -Relaxation. Im Anschluß werden deshalb die grundlegenden Gedanken der „Mode-Coupling“ Theorie vorgestellt, welche eine Verbindung zwischen dem α -Prozess und dem schnellen β -Prozess herstellt.

Mode-Coupling-Theorie

Der Mode-Coupling-Ansatz ist ein theoretisches Modell, um die strukturellen und dynamischen Eigenschaften einfacher Flüssigkeiten zu beschreiben [75]. Mit diesem Ansatz werden geschlossene nicht-lineare Bewegungsgleichungen für Korrelationsfunktionen ermittelt, in die statische Korrelationen und Wechselwirkungspotentiale eingehen.

Spezielle Versionen solcher Mode-Coupling-Gleichungen beschreiben den Übergang von einem schwach gekoppelten, ergodischen Zustand zu einer stark gekoppelten, nicht-ergo-

dischen Lösung. Dieser Übergang weist qualitative Ähnlichkeiten mit Glasübergängen auf. Die Gleichungen zur Beschreibung struktureller Glasübergänge sind äußerst kompliziert, enthalten jedoch eine Singularität. Der Abstand von diesem kritischen Punkt kann als Entwicklungsparameter für analytische Lösungen verwendet werden. Die Dynamik in der Nähe dieses Übergangs stellt ein neues Paradigma der Dynamik in Festkörpern mit bemerkenswerten Eigenschaften dar (z.B. unkonventionelles Skalierungsverhalten oder logarithmische Zeitabhängigkeit). Eine Einführung in die Theorie findet der interessierte Leser z.B. in [76] oder den Original-Artikeln [77, 78]. An dieser Stelle sollen lediglich die grundlegenden Überlegungen zusammengefaßt und an einem Beispiel diskutiert werden.

In Flüssigkeiten existiert unterhalb ihres Siedepunkts eine nicht zu vernachlässigende, kurzreichweitige, kristalline Ordnung. Deshalb sind die Position der Moleküle und ihre gegenseitige Orientierung nicht frei wählbar. Die Bewegung eines Moleküls bedingt die strukturelle Veränderung der nahen Umgebung, d.h. eine Umordnung der Moleküle in ihren relativen Orientierungen oder Gitterpositionen.

Deshalb ist die Relaxation in dichten Flüssigkeiten einerseits mit der Umordnung einer Vielzahl von Molekülen verbunden. Das gilt insbesondere, wenn die Moleküle asymmetrisch sind oder aus Ketten bestimmter Steifigkeit bestehen (Polymere). Dieser „Käfig-Effekt“ ist eine entscheidende Besonderheit der Dynamik in Flüssigkeiten. Teilchen sind auf Käfige beschränkt, die durch die jeweilige Umgebung gebildet werden. Nur ein Teil des Konfigurationsraums steht für Bewegungen zur Verfügung, während ein Großteil durch starke, kurzreichweitige, abstoßende Potentiale blockiert ist.

Andererseits werden die Transportkoeffizienten in einfachen Flüssigkeiten (z.B. Argon am Tripel-Punkt) durch kooperative Wechselwirkungseffekte des dichtgepackten Systems dominiert. Phänomene des aktivierten Transports sind in solchen Systemen nicht relevant. In einfachen unterkühlten Glasbildnern ist deshalb zu erwarten, dass kooperative Wechselwirkungen und nicht thermische Aktivierungsprozesse die Niederfrequenz-Spektren und deren Temperaturverhalten bestimmen.

Hier setzt die Mode-Coupling Theorie an, die den Glasübergang als dynamischen Phasenübergang bei einer kritischen Temperatur T_c deutlich oberhalb der Glastemperatur T_g beschreibt. Im relevanten Temperaturbereich ist die Dynamik der α -Relaxation schnell ($\tau \propto 10^{-10} - 10^{-6}$ s). Außerdem sagt die MCT in dem Zeitfenster von $10^{-12} - 10^{-9}$ s einen zusätzlichen Beitrag voraus, der im allgemeinen als *schneller* β -Prozess bezeichnet wird. Dieser Prozess kann als „Zappelbewegung“ eines Teilchens innerhalb des kurzlebigen

„Käfigs“ verstanden werden, den die jeweiligen Nachbarn bilden. Im Gegensatz dazu ist die α -Relaxation mit dem Entstehen und Vergehen des Käfigs verbunden und schließt die kooperative Bewegung vieler Teilchen ein.

Wenn aktivierte Prozesse vernachlässigt werden, ergibt sich folgendes idealisiertes Bild: die Wechselwirkungsphänomene, welche den Anstieg der Viskosität η bzw. der Relaxationszeit τ zur Folge haben, würden zu einem tatsächlichen Erstarren in einen ungeordneten Festkörper bei T_c führen. Die einem Potenzgesetz folgende Divergenz der Zeitskalen ist dann ein Vorbote dieses Erstarrens. Für $T < T_c$ ergäbe sich ein idealer Glaszustand mit α -Peaks der Breite Null. Dieses Szenario wird deshalb als *idealer Flüssigkeit-Glas-Übergang* bezeichnet.

Aus der Berücksichtigung von Hüpfprozessen resultiert eine endliche Relaxationszeit der strukturellen Prozesse für $T < T_c$, die für T nicht zu nah an T_c durch eine Gleichung der Form (2.4) beschrieben werden kann. Die Divergenz in Glg. 2.5 verschwindet und das System zeigt einen kontinuierlichen Übergang zwischen dynamischen Regimes völlig unterschiedlicher physikalischer Phänomene: es handelt sich um den idealen Übergang eines ergodischen flüssigen Zustands in einen nicht-ergodischen, idealen Glas-Zustand.

Damit kann die MCT sowohl den α -Peak (Abb. 2.6, gelb) als auch den „excess wing“ (Abb. 2.6, grün) und den zusätzlichen Verlustbeitrag („fast β process“) bei hohen Frequenzen erklären (Abb. 2.6, rot). Außerdem sagt die MCT eine Singularität des *Debye-Waller*-Faktors f_q voraus, wie sie auch experimentell häufig beobachtet wird. Der Faktor f_q ist dabei ein Maß für die Intensität des α -Peaks. Auf der linken Seite der Abb. 2.7 ist zu erkennen, dass f_q für $T < T_c$ sprunghaft ansteigt und der α -Peak zu tiefen Temperaturen verschiebt. In Abb. 2.6 ist außerdem zu erkennen, dass der α -Peak mit sinkender Temperatur auch zu niedrigeren Frequenzen verschoben wird. Beide Beobachtungen deuten auf die massive Zunahme spektraler Leistung bei tiefen Frequenzen hin. Möglicherweise ist damit der Anstieg des $1/f$ -Rauschens und insbesondere die Änderung des Frequenzexponenten α bei Temperaturen deutlich oberhalb der Glastemperatur in organischen Ladungstransfer-salzen zu erklären.

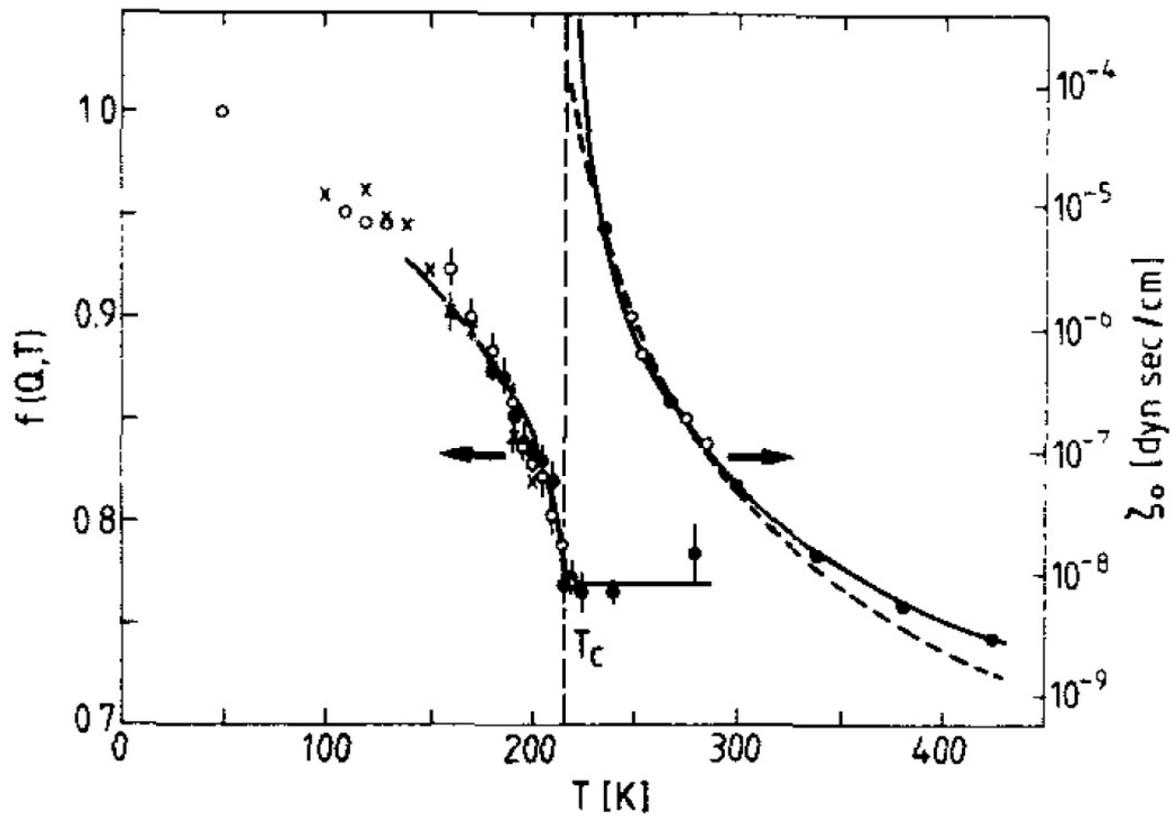


Abbildung 2.7: Links: Debye-Waller Faktor f_q von Polybutadien bestimmt aus Neutronen-Spin-Echo-Messungen (Symbole, $q = 1.88 \text{ \AA}$), durchgezogene Linie ist Vorhersage der MCT mit $T_c = 216 \pm 1 \text{ K}$. Rechts: Reibungskoeffizient abgeleitet aus Viskositätsmessungen, durchgezogene Linie entspricht einem Fit mit Glg. 2.5. Entnommen aus [76].

3 Experimentelle Grundlagen

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen des elektrischen Widerstands, des Hall-Widerstands, des longitudinalen Magnetwiderstands und vor allem zeitlich aufgelöste Widerstandsmessungen (Fluktuationsspektroskopie) an quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalzen als Funktion der Temperatur und des äußeren Magnetfeldes durchgeführt. Die zugehörigen Meßverfahren und der entsprechende Versuchsaufbau werden im Folgenden näher beleuchtet.

Die Temperatur wurde zwischen 4.2 K und 300 K variiert. Die angelegten statischen Magnetfelder reichen von 0 T bis 8 T. Die Experimente wurden hauptsächlich in einem ^3He -Badkryostat mit supraleitender Magnetspule durchgeführt. Zusätzlich wurde der longitudinale Magnetwiderstand in Pulsfeldern bis zu 60 T am Hochfeld-Magnetlabor des Forschungszentrums Dresden-Rossendorf (FZD) gemessen, wobei die Temperatur mittels eines Durchflußkryostats geändert wurde.

Da sowohl die Probenkontaktierung als auch die Kontaktgeometrie bei der Fluktuationsspektroskopie eine entscheidende Rolle spielt, soll das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Kontaktierung an dieser Stelle ebenfalls näher beschrieben werden.

3.1 Fluktuationsspektroskopie

Ein Großteil der in Kap. 4 vorgestellten Ergebnisse beruht auf der Messung und Analyse des Widerstandsrauschens in organischen Ladungstransfersalzen. Diese sogenannte Fluktuations- oder Rauschspektroskopie ist im Wesentlichen eine zeitlich aufgelöste Widerstandsmessung. Dabei wird der zeitliche Verlauf des Spannungsabfalls $\delta V(t)$ über einem Widerstand R aufgenommen und hinsichtlich seiner Frequenzverteilung untersucht. Das Signal wird dazu in einen Spektralanalysator eingespeist, der hauptsächlich aus einem Bandpaßfilter einstellbarer Frequenz \bar{f} und schmaler Bandbreite Δf besteht und dessen Ausgangssignal der spektralen Leistung $S_V(\bar{f})\Delta f$ entspricht. Demnach ist $S_V(\bar{f})$ die spektrale Leistungsdichte (PSD) bei dieser Bandbreite. Das Prinzip ist in der Skizze in Abb. 3.1

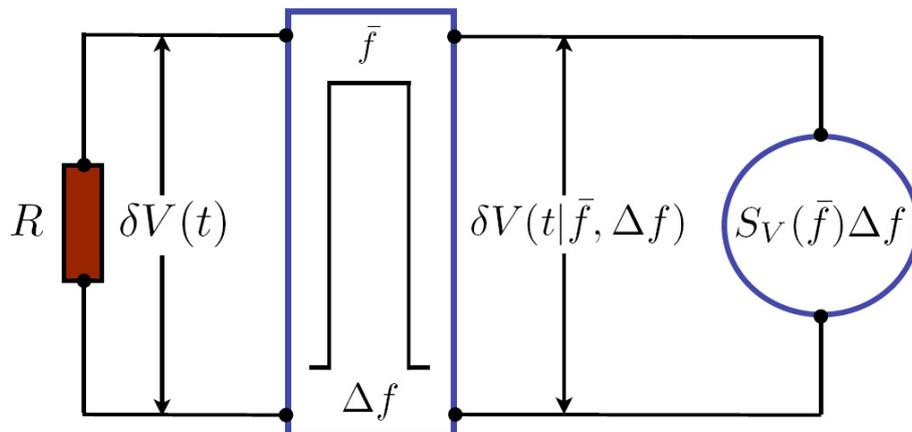


Abbildung 3.1: Prinzipskizze einer einfachen Rauschmessung. Nach [1].

verdeutlicht. Der Spektralanalysator führt demnach eine Echtzeit-Fourier-Transformation aus. In modernen Geräten, wie dem hier verwendeten Dynamic Signal Analyser SR 785 von Stanford Research, wird das Signal $V(t)$ entsprechend Abschnitt 3.1.2 digitalisiert. Mittels einer Fast-Fourier-Transformation (FFT) wird im Anschluß die PSD $S_V(f)$ berechnet.

Typische Spektren für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind in Abb. 3.2 dargestellt. Dabei ist die PSD des Widerstandsrauschens $S_R(f)$ als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen abgebildet. Bei einer diskreten Temperatur wurde mindestens über drei Oktaven des Frequenzbereichs (üblicherweise 25, 12,5, 6,25 Hz) gemessen. Die aufgetragenen Spektren entsprechen der Mittelung über 50 Einzelmessungen pro Oktave. Wie die doppellogarithmische Darstellung zeigt, können die Spektren durch ein Potenzgesetz $S_R(f) \propto 1/f^\alpha$ beschrieben werden (durchgezogene Linien). Sowohl die Rauschleistung $S_R(f)$ als auch der Frequenzexponent α variieren als Funktion der Temperatur. Zur weiteren Analyse wurde in der Regel der Wert von $S_R(f)$ bei einer Bandbreite von 1 Hz oder das spektrale Gewicht eines bestimmten Frequenzbereichs $\int_{f_{min}}^{f_{max}} S_R(f) df = \langle (\delta R)^2 \rangle$ sowie die zugehörige Steigung α verwendet.

Die zwei Spektren bei $T = 60$ K zeigen die hervorragende Reproduzierbarkeit der Messungen, da sie mit großem zeitlichen Abstand voneinander aufgenommen wurden und in der Zwischenzeit Messungen bei anderen Temperaturen durchgeführt worden sind. Dadurch ist eine detaillierte Analyse der Temperaturabhängigkeit von S_R und α möglich. Im Rahmen des Konzepts nicht-exponentieller Kinetik (Abschn. 1.3.2) lassen sich daraus Rückschlüsse

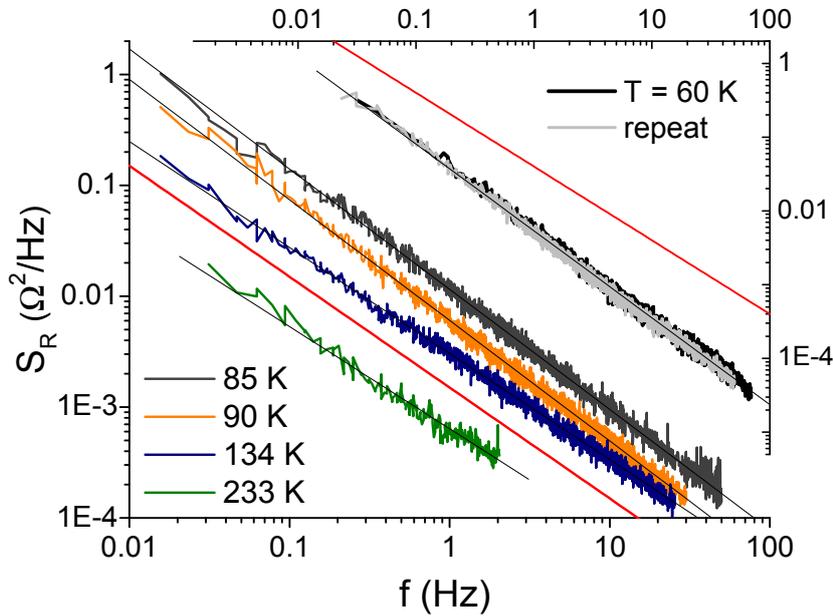


Abbildung 3.2: PSD des Widerstandsrauschens $S_R(f)$ einer Probe des Systems κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl bei verschiedenen Temperaturen in doppellogarithmischer Darstellung. Linien stellen die Beschreibung der Daten mit einem Potenzgesetz $S_R(f) \propto 1/f^\alpha$ dar. Die zwei verschiedenen Spektren bei $T = 60$ K verdeutlichen die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Messungen.

auf die Verteilung $D(E)$ der Anregungsenergien ziehen. Durch einen Vergleich der Energieskalen kann in bestimmten Fällen auf die Ursache der Fluktuationen geschlossen werden.

Die Rolle des Signalanalysators ist vergleichbar mit der eines Mikroskops: es können mikroskopische Bewegungen und Übergänge kleinster Teilchen beobachtet werden. Daher sind Rauschmessungen deutlich empfindlicher als die Messung zeitlicher Mittelwerte. Entsprechend groß ist der Einfluß äußerer Störungen und parasitärer Beiträge zum Meßsignal. In den folgenden Abschnitten werden einige typische Fehlerquellen benannt und experimentelle Möglichkeiten aufgezeigt, um deren Einfluß zu verringern bzw. zu beseitigen.

Der sich aus der Berücksichtigung der Fehlerquellen ergebende Versuchsaufbau liefert Rauschspektren, die ausschließlich auf Widerstandsfluktuationen der Probe zurückzuführen sind. Abbildung 3.3 verdeutlicht das. Aufgetragen ist die Rauschleistung des Spannungsrauschens $S_V(f = 1 \text{ Hz})$ als Funktion des Quadrats des angelegten Stroms I . Das beobachtete Verhalten skaliert ausgezeichnet mit I^2 (durchgezogene Linie). Die Proportionalität

3.1. Fluktuationsspektroskopie

$S_V \propto I^2$ ist unabhängig von dem Verhältnis R/r (R : Probenwiderstand, r : Ballastwiderstand). Das wird durch die offenen Dreiecke in Abb. 3.3 angedeutet. Sie entsprechen Meßpunkten, die bei deutlich anderen Ballastwiderständen aufgenommen wurden. Im linken oberen Teilbild der Abb. 3.3 sind die zugehörigen Spektren gezeigt. Für $I \rightarrow 0$ ist ein weißes Untergrundrauschen zu beobachten.

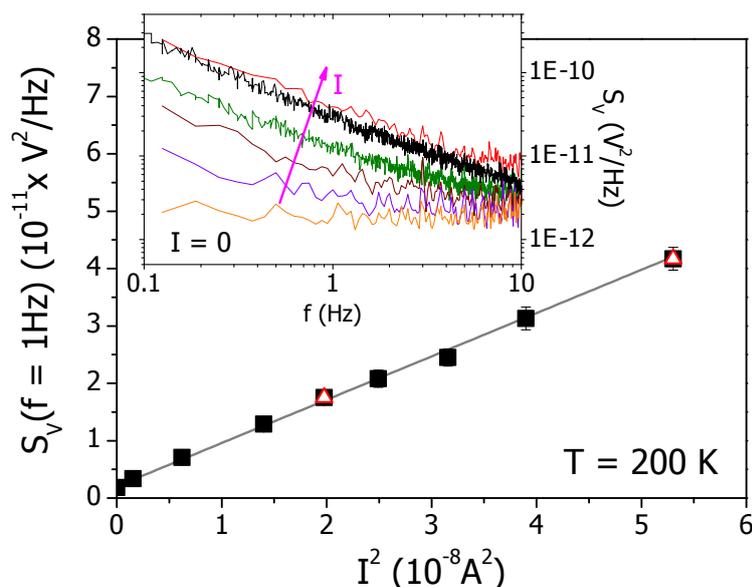


Abbildung 3.3: PSD des Spannungsrauschens $S_V(f)$ bei einer Bandbreite $f = 1 \text{ Hz}$ und fester Temperatur $T = 200 \text{ K}$ als Funktion des Quadrats des angelegten Stromes. Die quadratische Funktion (graue Linie) gibt die Proportionalität $S_V \propto I^2$ wieder. Die Proportionalität ist unabhängig von der Größe des Ballastwiderstands, wie durch entsprechende Messungen (offenen Dreiecke mit rotem Rand) gezeigt wurde. Im linken oberen Teilbild sind die zugehörigen Spektren aufgetragen. Zu beachten ist das weiße Untergrundrauschen für $I \rightarrow 0$.

3.1.1 Interne und externe Rauschquellen

Erdschleifen

Immer wenn eine Experimentieranordnung an mehreren Punkten auf Masse gelegt ist, welche sich geringfügig in ihrem Potential unterscheiden, so fließen kleine Ströme von einem Massekontakt zum anderen. Die Spannungsfluktuationen, die durch diese Ströme verursacht werden, sind dann entsprechend im Leistungsspektrum von $V(t)$ zu sehen. Deshalb

sollte die Zahl der Massekontakte auf ein Minimum reduziert oder der gesamten Stromkreis auf genau ein Potential geerdet werden.

Streukapazitäten

Jedes elektrische Gerät erzeugt im Betrieb elektromagnetische Felder. Diese Felder induzieren im Messaufbau kleine Ströme und Spannungen, welche einen zusätzlichen Beitrag zum Leistungsspektrum liefern. Es ist daher zweckmäßig, während der Messung alle nicht benötigten Geräte abzuschalten. Darüber hinaus sollte die Probe in einer abschirmenden Metallbox platziert werden, deren Inneres frei von elektromagnetischen Feldern ist (Faraday'scher Käfig). Für die Verkabelung sind nur geschirmte Kabel zu verwenden, da diese sonst als Antenne fungieren. Desweiteren sollte die Stromversorgung der Messanordnung weitestgehend vom Netz entkoppelt sein, da jedes elektrische Gerät, das an die allgemeine Stromversorgung angeschlossen ist, Störungen einstrahlt.

Kontaktrauschen

An den Kontakten entstehen zusätzliche Kapazitäten und Widerstände, von denen ein hoher Rauschbeitrag zu erwarten ist.

Vorverstärkerrauschen

Vorverstärker haben ihr eigenes Eingangsrauschen, das meistens eine $1/f$ -Charakteristik zeigt (siehe Abschn. 1.3) und dem thermischen Rauschen überlagert ist. Für kleine Frequenzen divergiert dieser Beitrag logarithmisch.

Durch den richtigen Aufbau des Experiments können die beiden erstgenannten Rauschquellen eliminiert werden. Kontakt- und Vorverstärkerrauschen sind dagegen immer vorhanden. Eine geeignete Meßanordnung ermöglicht es jedoch, diese Beiträge soweit zu unterdrücken, dass sie im Verhältnis zum Probensignal keine Rolle mehr spielen. Das wird in Abschn. 3.1.3 genauer diskutiert.

3.1.2 Diskrete Fouriertransformation

Jede Messung einer physikalischen Größe ergibt einen diskreten Satz von Meßwerten, da ein reales Meßgerät nicht mit beliebiger Geschwindigkeit Daten aufnehmen kann. Die Approximation kontinuierlicher Größen durch eine abzählbare Menge von Meßwerten ist feh-

3.1. Fluktuationsspektroskopie

lerbehaftet. Die Konsequenzen für die Fouriertransformation eines Meßsignals sollen an dieser Stelle näher ausgeführt werden.

In einem realen Experiment werden N diskrete Meßwerte mit dem gleichen Zeitabstand Δt aufgenommen. Bei einer Gesamtmeßdauer von $T = N \cdot \Delta t$ gilt für die kontinuierliche Größe $x(t)$:

$$x(t) \rightarrow x(k \cdot \Delta t) \equiv x(k). \quad (3.1)$$

Dabei ist $k = 0, \dots, N$ der zugehörige Index des jeweiligen Zeitintervalls. Die Fouriertransformation einer kontinuierlichen Größe lautet:

$$X(f) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-2\pi i f t} dt. \quad (3.2)$$

Für eine stückweise stetige Funktion $x(k)$ ist eine Diskretisierung der Fouriertransformation erforderlich. Mit der Meßfrequenz $f_m = 1/\Delta t$ folgt für den Exponenten in Glg. 3.2:

$$2\pi f_m t \rightarrow 2\pi \cdot n \Delta f \cdot k \Delta t. \quad (3.3)$$

Das kleinste Frequenzintervall ergibt sich zu $\Delta f = 1/(N \Delta t) = f_m/N$ und die obige Gleichung läßt sich umschreiben

$$2\pi f_m t \rightarrow 2\pi \cdot n \cdot k/N, \quad (3.4)$$

wobei $n = 0, \dots, N$ den entsprechenden Frequenzbereich indiziert. Die Gleichungen der diskreten Fouriertransformation (DFT) lauten demnach:

$$x(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} X_T(n) e^{2\pi i \cdot n \cdot k/N} \quad (3.5)$$

$$X_T(n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} X_T(n) e^{-2\pi i \cdot n \cdot k/N} \quad (3.6)$$

Die diskrete Fouriertransformierte $X_T(n)$ ist eine komplexe Funktion der diskreten Variablen n . In Abb. 3.4 ist ein Beispiel für eine DFT zu sehen.

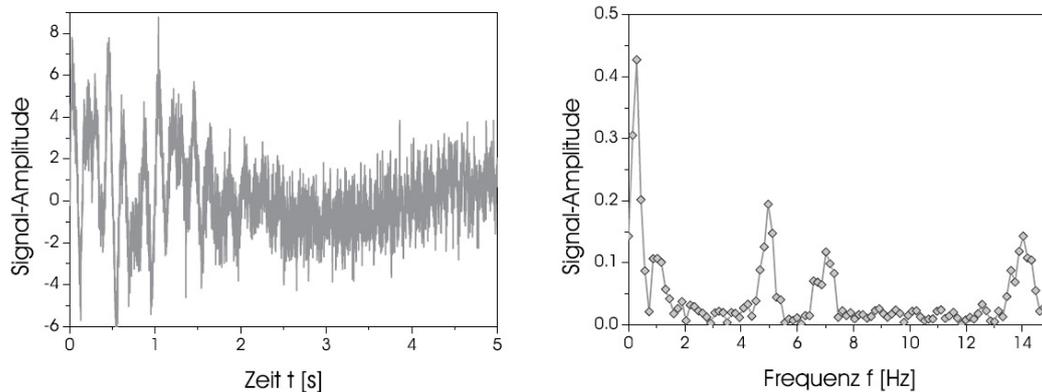


Abbildung 3.4: DFT einer nicht periodischen Funktion. Links: das zeitliche Signal; Rechts: das zugehörige Frequenzspektrum.

Aus der DFT ergeben sich zwei wesentliche Konsequenzen für den eigentlichen Meßprozess und die nachfolgende Frequenzanalyse. Erstens ist das Auflösungsvermögen zweier Spektrallinien durch das kleinste Frequenzintervall $\Delta f = 1/(N \Delta t) = f_m/N$ und damit durch das Produkt $N \cdot \Delta t$ begrenzt und zweitens wird die Zahl der Spektrallinien durch die Anzahl N der Meßpunkte festgelegt.

Da X_T eine komplexe Funktion ist, umfasst das Spektrum $2N$ Werte. Außerdem folgt aus Glg. 3.6, dass $X_T(n) = X_T(n + N)$ gilt und sich das Spektrum ab der N -ten Spektrallinie wiederholt. Das Spektrum wird demnach bei $N/2$ bzw. $f_m/2$ gespiegelt. Oberhalb von $f_m/2$ enthält das Spektrum die gleiche Information wie unterhalb. Ein periodisches Signal der Frequenz

$$f_x \geq \frac{f_m}{2} \quad (3.7)$$

kann nicht durch eine Messung mit der Aufnahmezeit f_m identifiziert werden. Eine solche Messung würde ein Signal geringerer Frequenz liefern. Selbst aperiodische Signale sind möglich. Der dargestellte Sachverhalt soll anhand von Abb. 3.5 verdeutlicht werden. Dieser sogenannte „aliasing effect“ wird vermieden, wenn die Meßfrequenz mindestens dem doppelten Wert der höchsten Signalfrequenz entspricht. Das wird auch als *Nyquist-Shannon-Theorem* bezeichnet.

Aufgrund der endlichen Meßdauer T folgt für die PSD (vgl. Glg. 1.16):

$$S_X(n) = \frac{|X_T(n)|^2}{N} \quad (3.8)$$

3.1. Fluktuationsspektroskopie

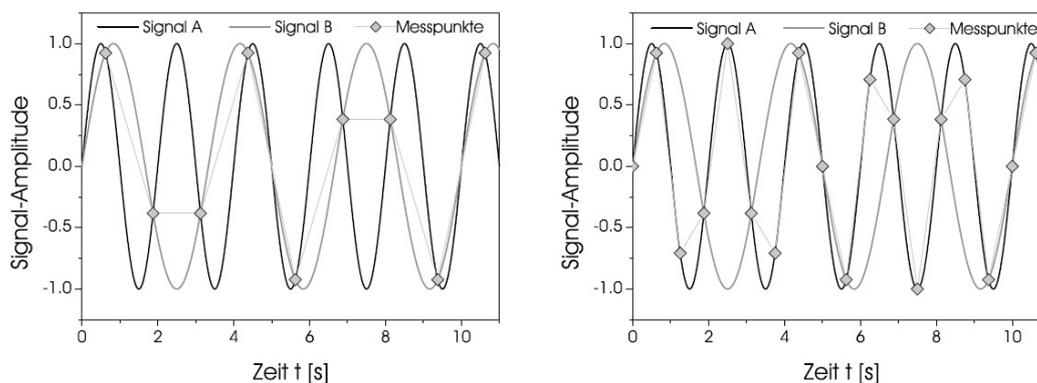


Abbildung 3.5: Veranschaulichung des Nyquist-Shannon-Theorems. Links: das Signal A ($f_A = 0.5$ Hz) wird nicht eindeutig durch eine Messung mit der Abtastfrequenz $f_m = 0.8$ Hz erfasst. Das an $f_m/2 = 0.4$ Hz gespiegelte Signal B ($f_B = 0.3$ Hz) wird ebenfalls durch die Messung beschrieben. Rechts: bei doppelter Abtastfrequenz wird das Signal A eindeutig identifiziert und Signal B ausgeschlossen.

3.1.3 Meßmethoden

Wie bereits angesprochen, ist es notwendig, durch eine geeignete Meßmethode sowohl das Kontaktrauschen als auch das Vorverstärkerrauschen soweit zu unterdrücken, dass diese zusätzlichen Rauschquellen keinen wesentlichen Beitrag zum Probensignal geben. Die endgültige Meßanordnung soll im Folgenden deduktiv erschlossen werden.

Spannungsteiler-Methode

Ein Spannungsteiler ist ein dem Probenwiderstand R vorgeschalteter Begrenzungswiderstand r , wobei die Bedingung $R \ll r$ erfüllt sein muß. Das Ersatzschaltbild der Spannungsteiler-Methode ist in Abb. 3.6 gezeigt. Aufgrund der Reihenschaltung ist die am Probenwiderstand R abfallende Spannung u_R viel kleiner als die Ausgangsspannung u_0 , wodurch die Empfindlichkeit der Messung deutlich gesteigert werden kann. Für die abfallende Spannung u_R gilt:

$$u_R = \frac{R}{r^* + R} u_0, \quad (3.9)$$

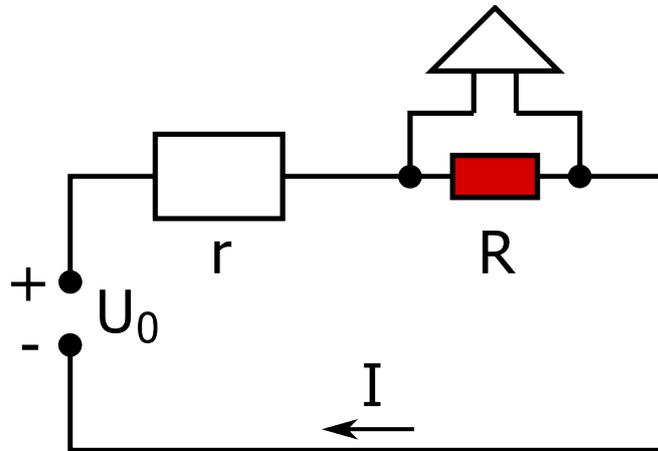


Abbildung 3.6: Ein Ballastwiderstand r wirkt als Spannungsteiler für den Probenwiderstand R , wobei die Bedingung $R \ll r$ erfüllt sein muß.

wobei in dem effektiven Ballastwiderstand $r^* = r + \xi$ der Beitrag ξ der Kontaktwiderstände berücksichtigt ist. Für die Schwankung δu_R des Meßsignals ergibt sich:

$$\delta u_R(R, r^*) = \frac{\partial u_R(R, r^*)}{\partial R} \delta R + \frac{\partial u_R(R, r^*)}{\partial r^*} \delta r^* \quad (3.10)$$

und mit $I = u_0 / (r^* + R)$ folgt:

$$\delta u_R(R, r^*) = I \frac{r^*}{r^* + R} \left[\delta R - \frac{R}{r^*} \delta r^* \right]. \quad (3.11)$$

Der Ballastwiderstand r wird als konstant angenommen und damit ist $\delta r^* = \delta \xi$: die Schwankungen von r^* rühren ausschließlich von den Kontaktwiderständen ξ her. Unter der Voraussetzung $R \ll r$ ergibt sich letztendlich:

$$\delta u_R = I \delta R. \quad (3.12)$$

Die Spannungsteiler-Methode ist eine spezielle Art der sogenannten 4-Punkt-Messung mit welcher der Beitrag der Kontaktwiderstände zum Meßsignal eliminiert werden kann.

Brücken-Schaltung

Ein weiteres Problem bei Rauschmessungen ist der sogenannte Gleichstromanteil des Meßsignals. Dabei handelt es sich um den zeitlichen Mittelwert einer schwankungsbehafteten

3.1. Fluktuationsspektroskopie

Größe. Für den in Abb. 3.6 gezeigten Aufbau handelt es sich dabei um den im zeitlichen Mittel an der Probe gemessenen Spannungsabfall $u_{R0}(t) = \text{const.}$ Jede Schwankungsgröße läßt sich deshalb als Summe des Gleichstromanteils und eines reinen Schwankungsanteils schreiben. In diesem Fall gilt:

$$u_R(t) = u_{R0}(t) + \delta u_R(t). \quad (3.13)$$

Das Gesamtspektrum $U_R(f)$ ist eine Überlagerung der Spektren von u_{R0} und $\delta u_R(t)$. Die Fouriertransformation des Gleichstromanteils liefert:

$$U_{R0}(f) = \frac{u_{R0}}{\sqrt{2\pi^3}} \frac{\sin(2\pi fT)}{f}. \quad (3.14)$$

Dabei ist T die Gesamtmeßzeit. Unter Berücksichtigung diskreter Zeit- und Frequenzschritte ($f = n \cdot \Delta f$) ergibt sich für die PSD:

$$S_{U_{R0}}(f) \propto |U_{R0}(n)|^2 = \frac{u_{R0}^2}{2\pi^3} \frac{\sin^2(2\pi n \cdot \Delta f T)}{(n \cdot \Delta f)^2} \quad (3.15)$$

eine zu f^{-2} proportionale Funktion. Insbesondere für kleine Frequenzen überdeckt dieser Gleichspannungsanteil das zu untersuchende Spektrum von $\delta u_R(t)$. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 3.7 veranschaulicht. Neben dem Auftreten des Gleichspannungsanteils gibt es bei der Spannungsteiler-Methode noch weitere Probleme. Schwankungen der Spannungsquelle haben ebenso einen Einfluß auf die PSD wie die aus zeitlichen Änderungen der Temperatur resultierenden Schwankungen des Gesamtwiderstandes.

Diese Schwierigkeiten können durch eine Brückenschaltung beseitigt werden. Ein schematischer Aufbau ist in Abb. 3.8 gezeigt. Dabei werden zwei Spannungsteiler parallel geschaltet, wobei die Probe als „Brücke“ dient. Aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens der Teilströme bzgl. des Mittelkontakts sollten sich die Gleichstromanteile, die Quelleninstabilitäten und die Temperaturdrift gegenseitig kompensieren. Als Ballastwiderstände werden Präzisionspotentiometer eingesetzt, um die beiden Teilspannungen so abzugleichen, dass der zeitliche Mittelwert u_{R0} des über der gesamten Probe gemessenen Spannungsabfalls gegen Null geht. Dadurch wird der Gleichspannungsanteil im gemessenen Spektrum eliminiert. Wie wichtig der Abgleich ist, soll ein Beispiel illustrieren. Bei einer typischen Anregungsspannung U_b von 1 V und einem Probenwiderstand von 1Ω reicht eine Abweichung der Teilspannungen von 1 ‰ aus, um die Empfindlichkeit der Anordnung so stark herabzusetzen, dass eine Untersuchung des Widerstandsrauschens der Probe nicht möglich

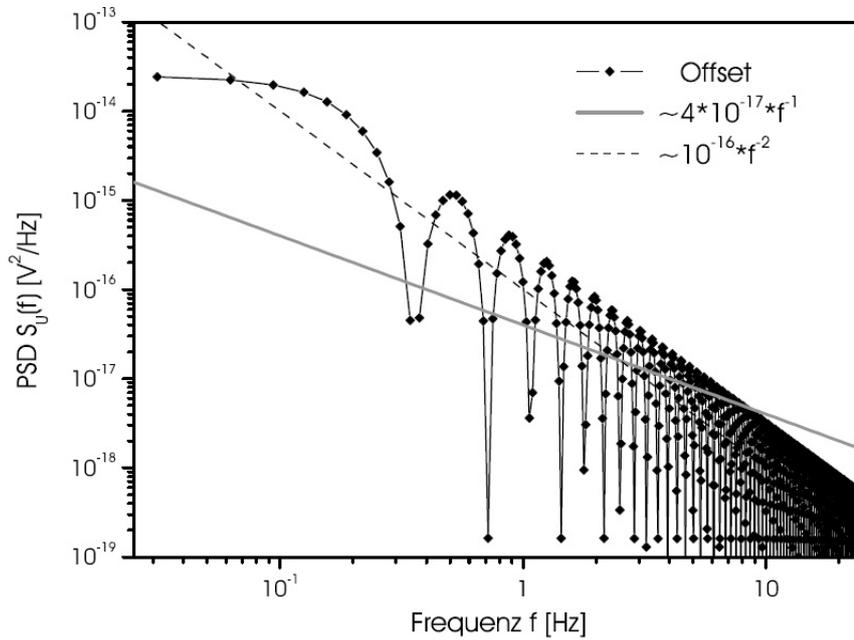


Abbildung 3.7: Einfluß des Gleichspannungsanteils auf ein gemessenes Leistungsspektrum. Die durch Symbole dargestellte Kurve gibt das nach Glg. 3.15 berechnete Leistungsspektrum bei einer Gleichspannung von $1\ \mu\text{V}$ an. Die gestrichelte Linie verdeutlicht die Proportionalität zu f^{-2} . Zum Vergleich ist ein $1/f$ -Spektrum eingezeichnet (graue Linie).

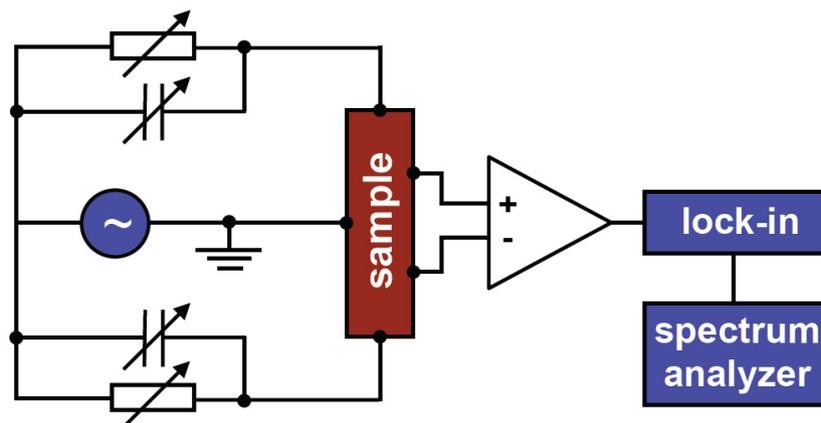


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau einer Brückenschaltung. Der Spannungsabfall wird über die gesamte Probe gemessen.

ist. Der \sin^2 -Anteil in Glg. 3.15 führt außerdem zu Peaks im Frequenzspektrum, die leicht zu Fehlinterpretationen der gemessenen Spektren führen können (siehe Abb. 3.7). Dabei ist zu beachten, dass Glg. 3.15 die Fouriertransformierte einer idealen Gleichspannung ist. In der Realität ist das nicht gewährleistet. Verändert sich die Gleichspannung bspw. linear mit der Zeit, dann ist das Leistungsspektrum proportional zu $\sin^2(f)/f^4$. Die Position der Peaks hängt empfindlich von dem genauen zeitlichen Verlauf der Gleichspannung ab. Da die DFT nur einzelne Punkte des gesamten Leistungsspektrums liefert, kann die Überlagerung verschiedener \sin^2 -Anteile zu Strukturen führen, die nur schwer als Artefakte der Messung identifiziert werden können.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine spezielle Meßbrücke angefertigt, welche es erlaubt die Teilimpedanzen bis auf wenige nV aufeinander abzustimmen [79].

Frequency-Shift-Methode

Mit dem bisher entwickelten Meßaufbau kann das Kontaktrauschen und der Gleichspannungsbeitrag zum gemessenen Spektrum eliminiert werden. Im Folgenden wird eine Methode eingeführt, die es ermöglicht, das Widerstandsrauschen niederohmiger Proben ($R < 10\text{ k}\Omega$) bis zu tiefen Frequenzen ($f \approx 1\text{ mHz}$) zu untersuchen [79].

Ausgangspunkt ist folgende Überlegung: Nach der Formel von *Nyquist* (Glg. 1.23) kann die zu detektierende Rauschspannung des thermischen Rauschens (Absch. 1.2.1) abgeschätzt werden, da für das mittlere Spannungsquadrat gilt:

$$\overline{V^2} = 4k_B T R \Delta f. \quad (3.16)$$

Das thermische Rauschen stellt eine untere Grenze für das von der Probe zu erwartende Signal dar. Für niederohmige Proben $R \leq 10\text{ k}\Omega$ folgt aus Gl. 3.16 für die thermische Rauschspannung bei Zimmertemperatur und einer Bandbreite $\Delta f = 1\text{ Hz}$:

$$\overline{V} \approx \sqrt{4k_B \cdot 300\text{ K} \cdot 10\text{ k}\Omega} \approx 6,4\text{ nV}. \quad (3.17)$$

Die maximale Empfindlichkeit des in dieser Arbeit verwendeten Spektralanalysators SR 785 beträgt jedoch $3,16\text{ mV}_{peak}$ (V_{peak} : Spannungsamplitude). Die Verstärkung des Signals ist deshalb zwingend notwendig. Vorverstärker zeigen jedoch ein $1/f$ -artiges Rauschen, dessen Stärke empfindlich von der Impedanz der Probe und der Meßfrequenz abhängt. Das soll die Abb. 3.9 illustrieren. Gezeigt ist ein Konturdiagramm, in dem das Eigenrauschen eines Impedanzwandlers SR 554 als Funktion der Frequenz und des Probenwiderstandes dargestellt

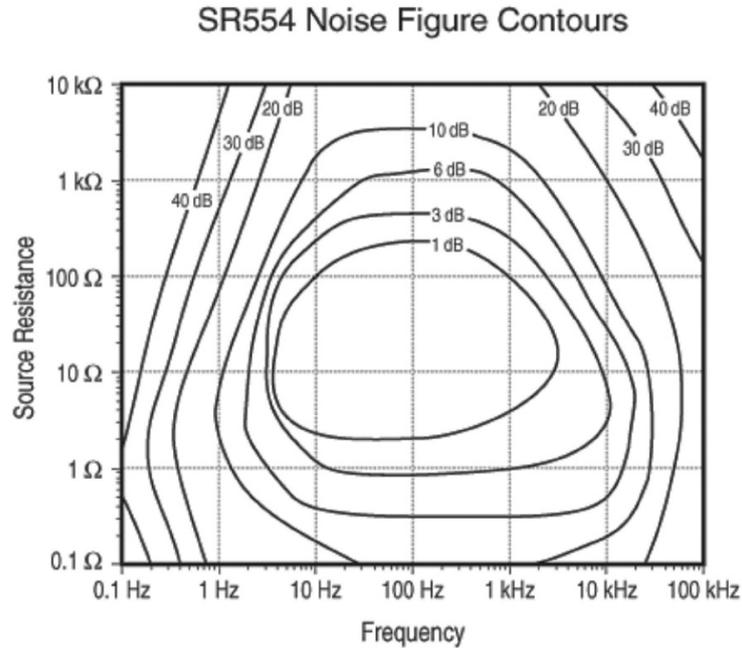


Abbildung 3.9: Rauschdiagramm des Impedanzwandlers SR 554. Aus [80]

ist. Bei niedrigen Frequenzen und kleinen Probenwiderständen ist das Eigenrauschen des SR 554 deutlich höher als das thermische Rauschen, wie aus der Berechnungsformel des Rauschdiagramms (NF) deutlich wird:

$$\text{NF} = 20 \log \left(\frac{S_{out}}{G^2 \cdot S_{therm}} \right). \quad (3.18)$$

Das Ausgangsrauschen S_{out} setzt sich dabei aus dem thermischen Eigenrauschen S_{therm} und dem $1/f$ -Rauschen des Vorverstärkers zusammen. In Glg. 3.18 geht außerdem der Verstärkungsfaktor G ein.

Der optimale Arbeitsbereich des Vorverstärkers wird durch das sogenannte „Auge“ markiert. Das ist der Bereich in Abb. 3.9, wo der SR 554 das geringste Eigenrauschen besitzt ($\text{NF} \leq 1 \text{ dB}$). Wie aus der NF ersichtlich ist, liegen niedrige Eingangsfrequenzen $f \leq 1 \text{ Hz}$ für alle Probenwiderstände außerhalb des optimalen Arbeitsbereichs. Die gemessenen Spektren werden durch das Eigenrauschen des Vorverstärkers verfälscht.

Durch die auf *J. H. Scofield* zurückgehende „Frequency-Shift-Methode“ [79] kann das Widerstandsrauschen immer im optimalen Arbeitsbereich des Vorverstärkers untersucht werden. Dabei wird an die Probe eine Wechselspannung mit einer Anregungsfrequenz f_A ange-

3.1. Fluktuationsspektroskopie

legt, die genau im „Auge“ des Rauschdiagramms liegt (siehe Abb. 3.9, $10 \text{ Hz} \leq f_A \leq 1 \text{ kHz}$). Die Wechselspannung

$$u_A(t) = u_{A0} \sin(2\pi f_A t + \theta_A) \quad (3.19)$$

wird als Trägersignal für die niederfrequenten Spannungsfluktuationen der Probe verwendet. Diese Spannungsfluktuationen werden als Modulation der Seitenbänder des Trägersignals rauscharm verstärkt. Anschließend wird das Signal in einen Lock-In-Verstärker (SR 830) eingespeist, demoduliert und nochmals verstärkt. Durch die Verwendung einer Brückenschaltung (siehe S. 55) wird der Gleichspannungsanteil eliminiert und am Ausgang des SR 830 sind nur die niederfrequenten Rauschbeiträge der Probe vorhanden, die zur Berechnung der PSD in einen Spektralanalysator (SR 785) übertragen werden. Eine wichtige Voraussetzung zur Anwendung der „Frequency-Shift-Methode“ sind ohmsche Kontakte, da kapazitive Anteile aufgrund der Wechselspannung zu einer Phasenverschiebung führen und somit zur gemessenen Impedanz Z beitragen. Der Beitrag der Kontaktwiderstände wird dann nicht vollständig eliminiert. Einen Hinweis auf kapazitive Anteile liefert die Spektralanalyse des Imaginärteils $Y(t) = \text{Im } Z(t)$ des Meßsignals, der durch die Verwendung des Lock-In-Verstärkers zur Verfügung steht. Ist das Spektrum von $Y(t)$ und damit der Untergrund nicht weiß, muß sowohl die Strom- als auch die Frequenzabhängigkeit von $Z(t)$ untersucht werden. Außerdem hängt das Eigenrauschen des Vorverstärkers empfindlich von der Eingangsimpedanz ab (siehe Abb. 3.9). Deshalb ist es notwendig, zwischen verschiedenen Vorverstärkern (z.B. SR 560 und SR 554) zu wechseln, wenn sich der Probenwiderstand stark ändert.

Aus den vorangegangenen Abschnitten ergibt sich damit die in Abb. 3.10 schematisch dargestellte Versuchsanordnung für in dieser Arbeit durchgeführte Rauschmessungen.

Korrelationsmeßmethode

Mit Hilfe der Frequency-Shift-Methode ist es möglich, das Experiment im optimalen Arbeitsbereich des Vorverstärkers durchzuführen und dadurch den Beitrag des Vorverstärker-rauschens zum gemessenen Spektrum so niedrig wie möglich zu halten. In seltenen Fällen ist die zu messende Rauschleistung besonders niedrig und das Eigenrauschen des Vorverstärkers selbst im „Auge“ zu hoch. In dieser Situation kann das Vorverstärkerrauschen vollständig eliminiert werden, indem die Eigenschaften der Kreuzkorrelationsfunktion $\psi_{12}(\tau)$ (Glg. 1.11) bzw. des Kreuzspektrums $S_{12}(f)$ (Glg. 1.18) ausgenutzt werden. Das

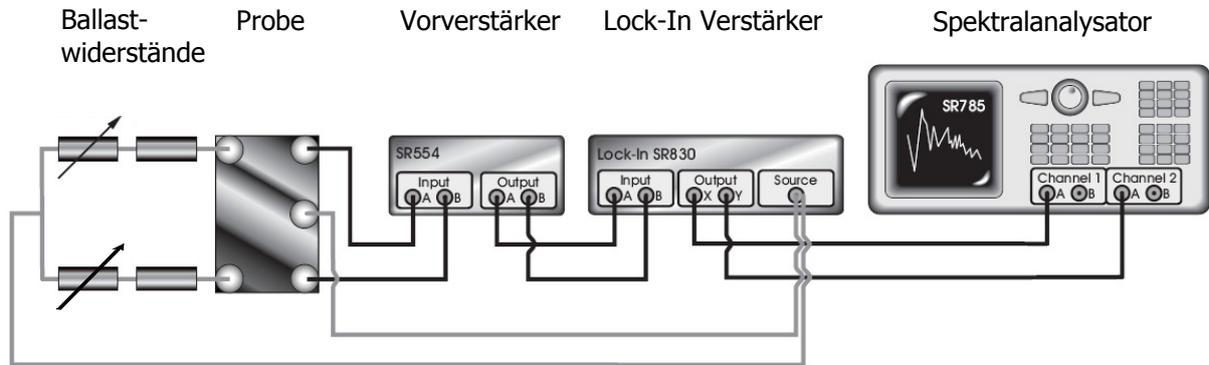


Abbildung 3.10: Schematischer Meßaufbau zur Fluktuationsspektroskopie mittels der Frequency-Shift-Methode. Die Trägerfrequenz f_A der sinusförmigen Wechselspannung $u_A(t)$ liegt im „Auge“ des Rauschdiagramms (Abb. 3.9) des Vorverstärkers. Häufig wird $u_A(t)$ durch die interne Spannungsquelle des Lock-In Verstärkers erzeugt. Die Spannungsfuktuationen der Probe werden als Modulation der Seitenbänder des Trägersignals rauscharm verstärkt. Das verstärkte Probensignal wird anschließend in den Lock-In gespeist, wo die Demodulation und eine weitere Verstärkung des Signals erfolgt. Durch Beseitigung des Gleichspannungsanteils mittels der Brückenschaltung sind nur die verstärkten Spannungsfuktuationen der Probe im Meßsignal enthalten, die zur Berechnung und Analyse der PSD an einen Spektralanalysator übertragen werden. Die Ballastwiderstände unterdrücken einen Beitrag des Leitungs- und Kontaktrauschens zum Probensignal. Nach [81]

Rauschspektrum zweier verschiedener, statistisch unabhängiger Rauschprozesse ($\psi_{12}(\tau) = 0$, $S_{12}(f) = 0$) ist gleich der Summe der Einzelspektren:

$$S(f) = S_1(f) + S_2(f). \quad (3.20)$$

Bei der Korrelationsmeßmethode wird die zu messende Rauschleistung zunächst geteilt und zwei baugleichen, möglichst rauscharmen Vorverstärkern zugeführt. An den Ausgängen dieser Verstärker tritt dann das verstärkte Eingangsrauschen und das Eigenrauschen der Verstärker auf. Die Ausgangssignale der Vorverstärker werden je einem Kanal des Signalanalysators zugeführt und es wird das Kreuzspektrum der beiden Kanäle gemessen. Da nur das Rauschen der Probe in beiden Kanälen korreliert ist, entspricht das Kreuzspektrum der zu messenden Rauschleistung.

3.2 Widerstandsmessungen im Magnetfeld

Zur Charakterisierung der Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit Hall- und Magnetwiderstandsmessungen bei statischen Feldern bis 8 T durchgeführt. Außerdem wurde im *Hochfeld-Magnetlabor Dresden-Rossendorf* der longitudinale und transversale Magnetwiderstand in Pulsfeldern bis zu 60 T untersucht. Auf die Pulsfeld-Messungen und deren Analyse soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Am Hochfeld-Magnetlabor Dresden-Rossendorf (HLD) stehen Spulen unterschiedlicher Pulsstärke und -länge zur Verfügung. Drei Beispiele sind in Abb. 3.11 gezeigt. Die in Ab-

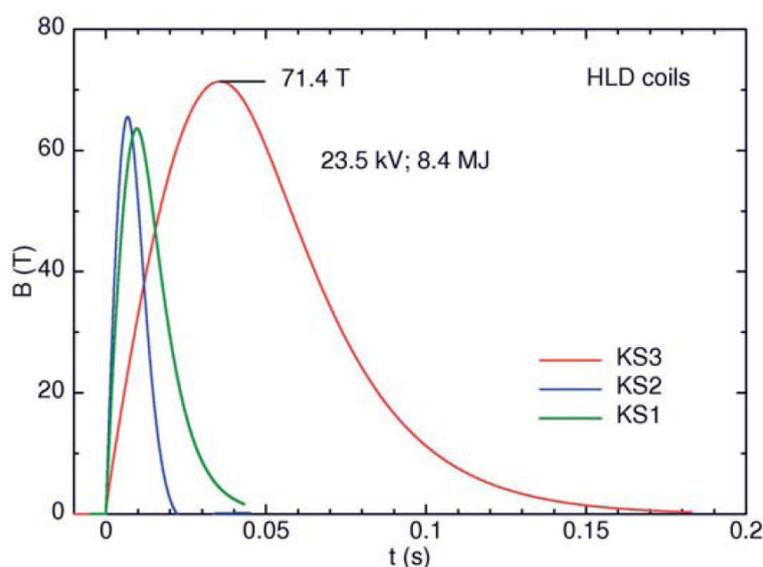


Abbildung 3.11: Magnetpulse verschiedener für den Nutzerbetrieb am HLD entwickelter Magnetfeldspulen. Entnommen aus [82].

sch. 4.5.2 vorgestellten Messungen wurden hauptsächlich an der Spule KS3 durchgeführt. Aufgrund der Pulsdauer von 200 ms sollten Aufheizeffekte minimiert werden. Messungen an der Spule KS1 haben jedoch gezeigt, dass der Einfluß von Wirbelströmen gering ist und erst unterhalb von 30 K zu nennenswerten Abweichungen der Auf- und Abmagnetisierungskurve führt. Generell wurde zur Auswertung immer die Aufmagnetisierungskurve herangezogen. Um zwischen Spin- und Bahneffekten als möglicher Ursache des beobachteten Signals zu unterscheiden, wurde der Magnetwiderstand sowohl in longitudinaler ($\vec{I} \parallel \vec{B}$) als auch in transversaler Geometrie $\vec{I} \perp \vec{B}$ gemessen.

Abbildung 3.12 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsgeometrie. Die Probe wurde so kontaktiert, dass der Widerstand senkrecht zu den leitfähigen Ebenen (siehe Abschn. 4.1) gemessen wird. Da die Richtung des äußeren Magnetfeldes \vec{B} festgelegt ist, mußte die Probe bzw. der Probenhalter neu orientiert werden, um den longitudinalen (Abb. 3.12 a) und den transversalen Magnetwiderstand (Abb. 3.12 b) messen zu können. Um eine ausrei-

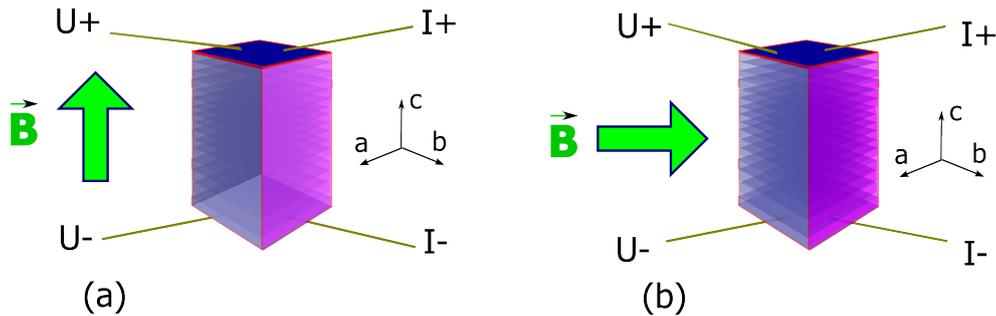


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Versuchsgeometrie bei den Pulsfeld-Messungen. (a) longitudinale Anordnung, (b) transversale Anordnung.

chende Anzahl an Meßpunkten während eines Pulses von 200 ms Dauer zu erhalten, müssen die Experimente mit einer hohen Anregungsfrequenz von 10 kHz durchgeführt werden. Bei den organischen Ladungstransfersalzen führt das zu einer deutlichen Phasenverschiebung ($\sim 20\%$). Die beobachtete Frequenzabhängigkeit des Phasensignals konnte jedoch eindeutig auf die Kabelkapazität zurückgeführt werden. Eine Magnetfeldabhängigkeit der Phasenverschiebung wurde nicht beobachtet. Zur Aufnahme des Signals wurde ein digitales Oszilloskop verwendet. Das Auslesen und die Verarbeitung der Daten wurde vollständig durch Mitarbeiter des HLD durchgeführt. Ein gefiltertes Signal wurde dann zur weiteren Analyse bereitgestellt.

Da die Experimente in einer Pulsfeld-Anlage durchgeführt wurden, war es nicht möglich, den Magnetwiderstand bei konstantem Feld als Funktion der Temperatur zu untersuchen. Stattdessen wurde bei diskreten Temperaturen das Magnetfeld variiert (Puls). Aus diesen Messungen konnte die Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstandes für ausgewählte Feldstärken rekonstruiert werden. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 3.13 solche Datensätze für zwei ausgewählte Temperaturen dargestellt. Aufgetragen ist dabei die Änderung des Widerstandes $\Delta R = R(B) - R(B = 0)$ als Funktion des äußeren Magnetfeldes $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$. Es ist sehr gut zu erkennen, dass die Meßkurven in etwa proportional zu B^2 sind und durch Polynome der Form $f(B) = A_0 + A_1 \cdot B^2 + A_2 \cdot B^4$ beschrieben werden können

3.2. Widerstandsmessungen im Magnetfeld

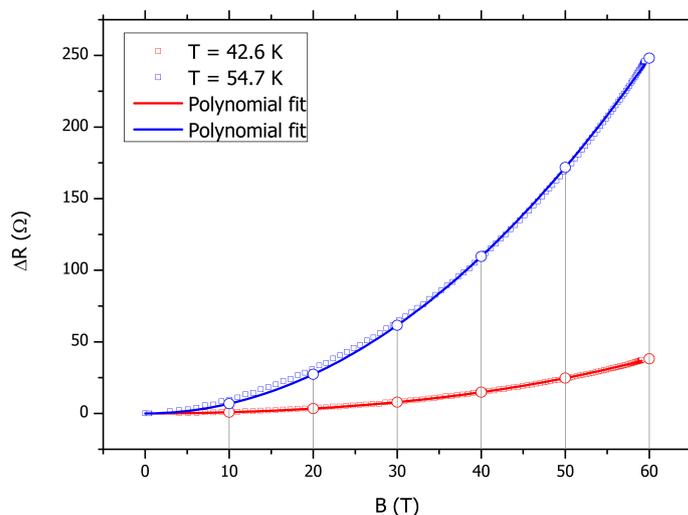


Abbildung 3.13: Änderung des Widerstandes ΔR einer κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ -Probe als Funktion des äußeren Magnetfeldes $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ für zwei ausgewählte Temperaturen.

(durchgezogene Linien in Abb. 3.13). A_0 entspricht dabei dem Widerstand $R_0 = R(B = 0)$ und wurde in der Darstellung bereits abgezogen. Der Term höherer Ordnung muß unbedingt berücksichtigt werden, da die Meßwerte schneller anwachsen als bei rein quadratischem Verhalten. Der Einfluß möglicher Aufheizeffekte konnte durch den Vergleich von Auf- und Entmagnetisierungskurve bestimmt werden. Dabei wurde die Erhöhung des Widerstandes nach Ende des Pulses als Maß für einen konstanten Beitrag zum Meßsignal berücksichtigt. Selbst diese grobe Näherung führt zu einem Fehler von weniger als 2%. Zur weiteren Analyse wurden die Werte bei verschiedenen Feldern abgelesen (z.B. 10, 20, 30, 40, 50 und 60 T) und als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Rekonstruktion der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ist in Abb. 3.14 für ausgewählte Felder gezeigt. Wie zu erkennen ist, ändert sich der Widerstand zwischen 40 und 70 K sehr stark. Der Wendepunkt im Widerstandsverlauf wird mit der sogenannten T^* -Anomalie (siehe Abschn. 4.1) in Verbindung gebracht. Das äußere Magnetfeld hat keinen nennenswerten Einfluß auf diese Energieskala: T^* ist feldunabhängig. Außerhalb des metallischen Bereichs ($T > 30$ K) ist der Magnetwiderstand sehr klein und beträgt selbst bei 60 T nur ca. 15% von R_0 . Eine detaillierte Auseinandersetzung mit diesen Ergebnissen ist in Abschn. 4.5.2 zu finden.

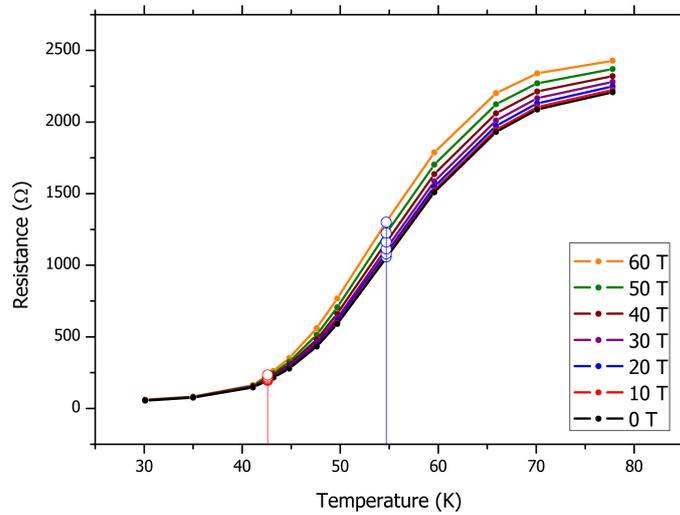


Abbildung 3.14: Widerstand R einer κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ -Probe als Funktion der Temperatur für verschiedene diskrete Felder.

3.3 Versuchsaufbau und Probenkontaktierung

Versuchsaufbau

Zur Durchführung der Experimente stand ein Heliox-Kryostat von *Oxford Instruments* zur Verfügung. Dabei handelt es sich um einen ^3He -Kryostat mit supraleitender Magnetspule. Mit dem System ist ohne den experimentellen Aufbau eine Basistemperatur von 300 mK zu erreichen und es können statische Magnetfelder bis zu 8 T erzeugt werden. Zu Beginn der Experimente wurde der Kryostat neu verkabelt und ein spezieller Probenhalter entwickelt und konstruiert.

Ein schematischer Aufbau des Probenstabes samt Probenhalter ist in Abb. 3.15 gezeigt. Von der Unterseite des ^3He -Behälters bis zum Feldzentrum der Magnetspule mußten dabei 34 cm überbrückt werden. Aufgrund der großen Wärmekapazität des Probenstabes konnten mit diesem Aufbau nur Temperaturen von $T \geq 1$ K stabil eingestellt werden. Durch die thermische Entkopplung (Abb. 3.15, ③) und die Verwendung des massiven Kupferblocks (Abb. 3.15, ④) zur Temperaturregelung kann allerdings eine ausgezeichnete Temperaturstabilität gewährleistet werden. Selbst bei 200 K betragen die Temperaturschwankungen ΔT weniger als 1 mK! Der Aufbau ist außerdem so ausgelegt, dass die Temperaturregelung (Abb. 3.15, ④) und der Tieftemperatur-Transformator (Abb. 3.15, ②) in der kompen-

3.3. Versuchsaufbau und Probenkontaktierung

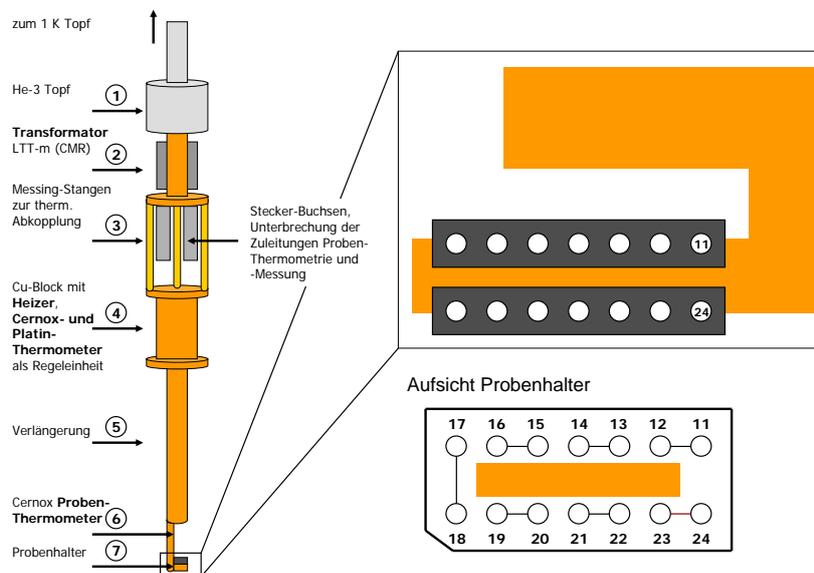


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Probenstabes samt Probenhalter.

sierten Zone der Magnetspule liegen. Das Anlegen eines Magnetfeldes hat dadurch keinen Einfluß auf die Temperaturkontrolle.

Der Probenhalter besteht aus einem 14-poligen Stecker und der zugehörigen Fassung (siehe Abb. 3.15). In den Stecker wird eine Kupferplatte eingesetzt, die durch einen Presskontakt die thermische Ankopplung der Probe gewährleistet. Zur elektrischen Isolierung der Probe wird eine nicht-leitende Zwischenschicht (z.B. Zigarettenpapier) verwendet. Die Probe wird zuerst kontaktiert und dann auf dem Stecker platziert, wobei je ein Golddraht mit einer Steckverbindungen verlötet wird. Auch nach Abschluß der Messungen verbleibt die Probe auf dem Stecker. Dieses Vorgehen ermöglicht wiederholte Messungen an ein und derselben Probe und erleichtert die Lagerung der empfindlichen Kristalle. In Abb. 3.16 ist die Kontaktierung am Beispiel einer Probe des organischen Supraleiters β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ dargestellt.

Probenkontaktierung

Die in dieser Arbeit untersuchten organischen Ladungstransfersalze sind sehr brüchig, was die Handhabung der Proben besonders schwierig macht. Deshalb wurde eine Technik entwickelt, mit der eine oder mehrere Oberflächen eines Kristalls behandelt werden können

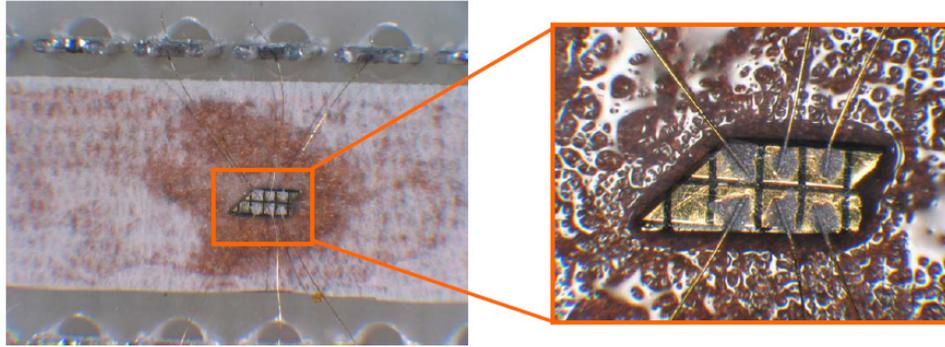


Abbildung 3.16: Eine β'' - $(\text{ET})_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ -Probe wurde auf dem Stecker des Probenhalters platziert. $25\ \mu\text{m}$ -Golddrähte verbinden die Kontakte auf der Probe mit den zugehörigen Steckverbindungen.

(z.B. Polieren) um die Probe anschließend zu kontaktieren. Dazu wird der Kristall in mehreren Arbeitsschritten eingebettet, wobei ein Teflonring als Form verwendet wird. Zu Beginn wurde ein lösungsmittelfreier 2-Komponenten-Reaktionsklebstoff (*UHU plus endfest*) verwendet. Das hat den Nachteil, dass die Probe nicht mehr aus der Einbettung gelöst werden kann. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Klebstoff und Probe wird der Kristall einem nicht zu vernachlässigendem Druck ausgesetzt. Da dieser Druck nicht kontrollierbar ist, wurde nach einem Einbett-Material gesucht, das sich nach der Oberflächenbehandlung wieder entfernen läßt. Gut geeignet sind kristalline Materialien, die wasserlöslich sind (z.B. Kochsalz oder Salicylsäurephenylester). Aufgrund der schlechten mechanischen Eigenschaften scheidet Kochsalz aus. Salicylsäurephenylester dagegen weist eine ausreichende mechanische Stabilität auf. Die Wasserlöslichkeit dieses Esters ist zwar schlecht, aber dafür ist der Schmelzpunkt von ca. $42\ ^\circ\text{C}$ relativ niedrig. Nach der Oberflächenbehandlung kann die Probe in einem warmen Wasserbad aus der Einbettung herausgelöst werden. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 3.17, links ein Kristall des ersten rein organischen Supraleiters β'' - $(\text{ET})_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ gezeigt, welcher in Salicylsäurephenylester eingebettet und anschließend einseitig poliert wurde. Im rechten Teilbild der Abb. 3.17 ist der gleiche Kristall nach dem Aufdampfen von Goldkontakten zu sehen. Dazu wurde die Probe nach dem Entfernen der Einbettung in einen thermischen Verdampfer eingebaut. Ein speziell angefertigter Probenhalter erlaubt es, mittels einer Schattenmaske regelmäßige Kontakte definierter Geometrie aufzubringen. Dazu wurden kommerzielle Goldnetze mit einer nominellen Öffnung von $250\ \mu\text{m}$ und einem Drahtdurchmesser von

3.3. Versuchsaufbau und Probenkontaktierung

60 μm verwendet. Anschließend werden 25 μm -Golddrahnte mittels Silberleitkleber auf der Probe befestigt. Nachdem der jeweilige Kristall auf dem Stecker des Probenhalters (siehe Abb. 3.15) platziert ist, werden die Golddrahnte mit den Steckverbindungen verlötet (siehe Abb. 3.16). Sind die Dimensionen der Probe nicht ausreichend für dieses Kontaktierungsverfahren, können Golddrahnte direkt mit Kohlenstoffleitkleber auf der Probe befestigt werden, ohne vorher Goldkontakte aufzudampfen.

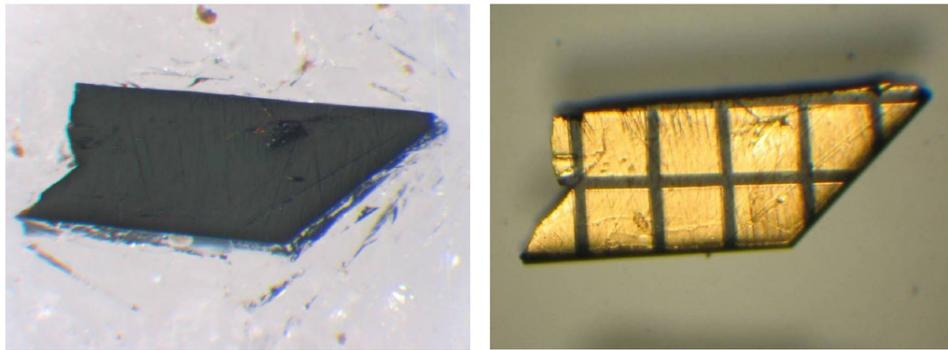


Abbildung 3.17: Links: eine β'' -(ET) $_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ -Probe wurde in Salicylsäurephenylester eingebettet und einseitig poliert. Rechts: die gleiche Probe nach dem Aufdampfen der Goldkontakte mittels einer Schattenmaske. Die Einbettung wurde in einem warmen Wasserbad entfernt.

4 Quasi-zweidimensionale organische Ladungstransfersalze

Die Forschung an leitfähigen organischen Materialien ist ein interdisziplinäres Fachgebiet, welches durch das Interesse von Chemikern, Materialwissenschaftlern und Physikern an neuen Materialien sowie deren exotischen Eigenschaften immer wieder neu stimuliert wird (zur Übersicht siehe [83, 51]).

Zunächst soll auf grundlegende Konzepte und strukturelle Eigenschaften organischer Ladungstransfersalze eingegangen werden, bevor die physikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten quasi-zweidimensionalen Systeme näher beleuchtet werden. Im Anschluß werden die wesentlichen Ergebnisse der Fluktuationsspektroskopie vorgestellt und eingehend diskutiert.

4.1 Grundlegende Konzepte

Es gibt zwei wesentliche Voraussetzungen für metallisches Verhalten im Festkörper: zum einen müssen Ladungsträger vorhanden und zweitens müssen die zugehörigen elektronischen Zustände delokalisiert sein. Wie in der Einleitung bereits angesprochen, werden von den Donormolekülen D Elektronen an die Akzeptoren A abgegeben, wodurch Ladungsträger generiert werden. Bisher sind der organischen Chemie eine Vielzahl verschiedener Donormoleküle bekannt. Die Derivate des Tetrachalcogenafulvalens TMTSF, TMTTF, BEDT-TTF (häufig als ET abgekürzt) und BEDT-TSF (BETS) nehmen eine Sonderstellung ein, weil sie die Grundbausteine organischer Supraleiter sind¹. Zusammen mit einigen anderen Molekülen sind sie in Abb. 4.1 dargestellt. Wird ein Donormolekül D , z.B. TMTSF oder ET, mit einem entweder organischen oder anorganischen Akzeptormolekül A kombiniert, kann sich ein kristalliner Festkörper $D_m A_n$ bilden. Für den Großteil der $D_m A_n$ -Salze

¹TMTSF, TMTTF, BEDT-TTF und BEDT-TSF stehen dabei für (Tetramethyl)-Tetraselenafulvalen, (Tetramethyl)-Tetrathiafulvalen, Bis(ethylendithio)-tetrathiafulvalen und Bis(ethylendithio)-tetraselenafulvalen

4.1. Grundlegende Konzepte

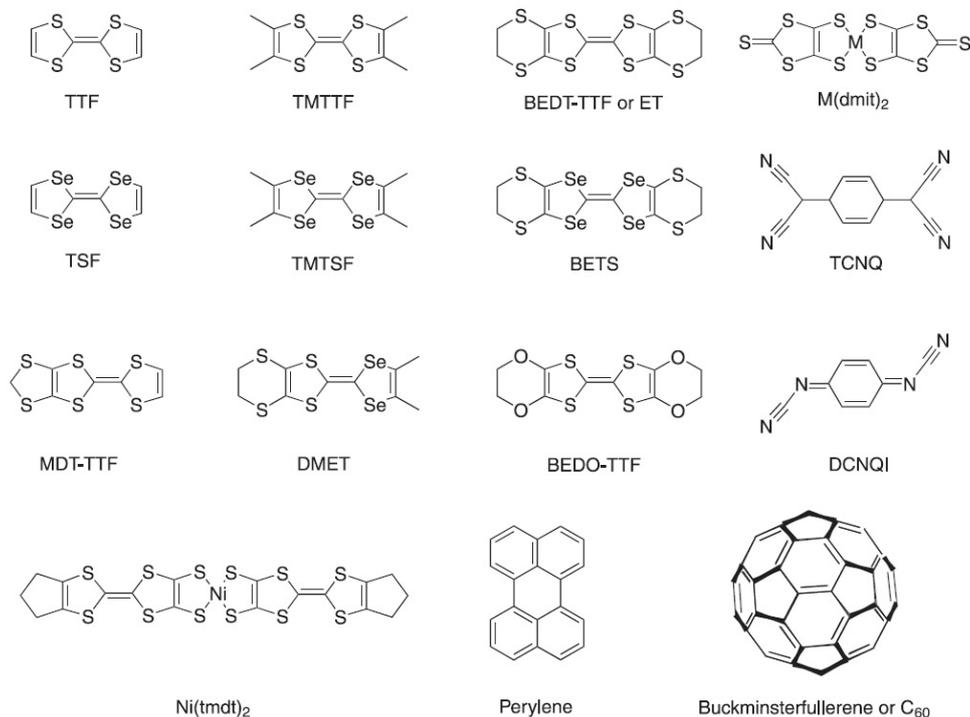


Abbildung 4.1: Ausgewählte Moleküle, welche die Grundbausteine organischer Supraleiter bilden. Aus [51]

ist das molekulare Verhältnis zwischen Donor- und Akzeptormolekülen auf 2:1 festgelegt: zwei Donormoleküle transferieren ein Elektron an das Akzeptormolekül. Die Anzahl der freien Ladungsträger in diesen Materialien ist durch den Ladungstransfer festgelegt. Nach der Kristallisation bleibt das transferierte Elektron am Akzeptormolekül gebunden. Es bildet sich eine abgeschlossene Schale aus und das Elektron trägt nicht zu den elektronischen Eigenschaften bei. Auf der Donor-Seite entsteht dagegen ein teilweise gefülltes Molekülorbital.

Durch Kombination der *s*- und *p*-Orbitale der Einzelatome ergeben sich die σ - und π -Orbitale des Moleküls. Während die σ -Orbitale entlang der Bindung benachbarter Atome ausgerichtet sind und nur entlang dieser Achse ein von Null verschiedenes Moment besitzen, stehen die π -Orbitale senkrecht auf der Bindungsebene der Moleküle. Das ist am Beispiel von (TMTSF)₂PF₆ in Abb. 4.2 veranschaulicht. Aufgrund der niedrigeren Bindungsenergie verglichen mit den σ -Elektronen, neigen die π -Elektronen zur Delokalisation und können leicht angeregt werden. Deshalb besitzen die an den Akzeptor transferierten

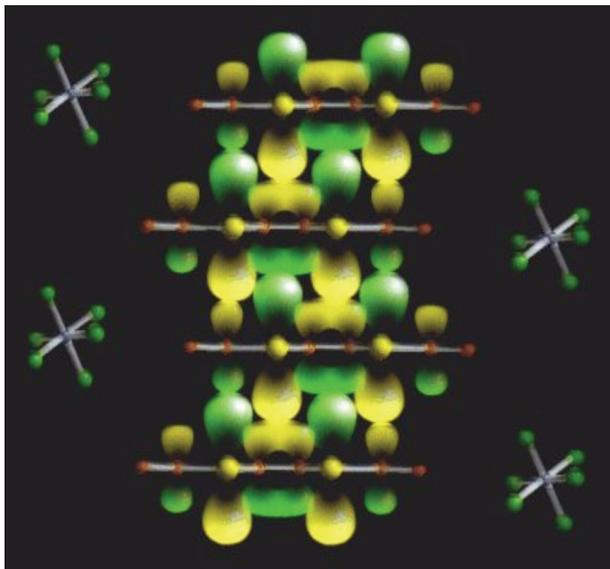


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der π -Orbitale von TMTSF innerhalb der Kristallstruktur $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Am höchsten ist die Leitfähigkeit entlang der Stapelrichtung. Aus [84].

Ladungsträger hauptsächlich π -Charakter. Das führt an der Donormolekül-Einheit [D_m] zu einem π -artigen Lochzustand der Ladung $+\delta$. In den D_2A -Salzen, die auf TMTSF, TMTTF, ET oder BETS basieren, wurde der vollständige Ladungstransfer, $\delta = 1$, experimentell nachgewiesen (siehe z.B. [51]). Der Überlapp der π -Orbitale benachbarter Moleküle führt zur Delokalisierung des entstandenen Lochzustands, was die Bewegung des π -Lochs entlang der Stapelrichtung ermöglicht (vgl. Abb. 4.2).

Der modulare Aufbau hat eine ausgeprägte Anisotropie der Kristallstruktur zur Folge, die sich in einer starken Richtungsabhängigkeit der Fermi-Fläche und zugehörigen physikalischen Eigenschaften wie bspw. dem elektronischen Transport widerspiegelt. Mögliche Anordnungen der molekularen Bausteine sind in Abb. 4.3 schematisch dargestellt. Blaue Flächen stehen für Donormoleküle, während rote Elemente die Akzeptormoleküle veranschaulichen. Die π -Orbitale stehen senkrecht auf der blauen Fläche, d.h. senkrecht zur Molekülebene. Im linken Teilbild der Abb. 4.3 ist eine mögliche Anordnung mit blockartigen Akzeptoren gezeigt, aus der sich intuitiv schließen lässt, dass die Leitfähigkeit entlang der z -Achse (Stapelrichtung) am höchsten ist, in y -Richtung einen mittleren Wert annimmt und entlang der x -Achse minimal sein wird. Das hat quasi-1D elektronische Eigenschaften zur Folge. Kettenförmige oder planare Akzeptormoleküle in Kombination mit großen Donatoren können Strukturen bilden, wie sie rechts oben in Abb. 4.3 gezeigt sind. Die Leitfähigkeit

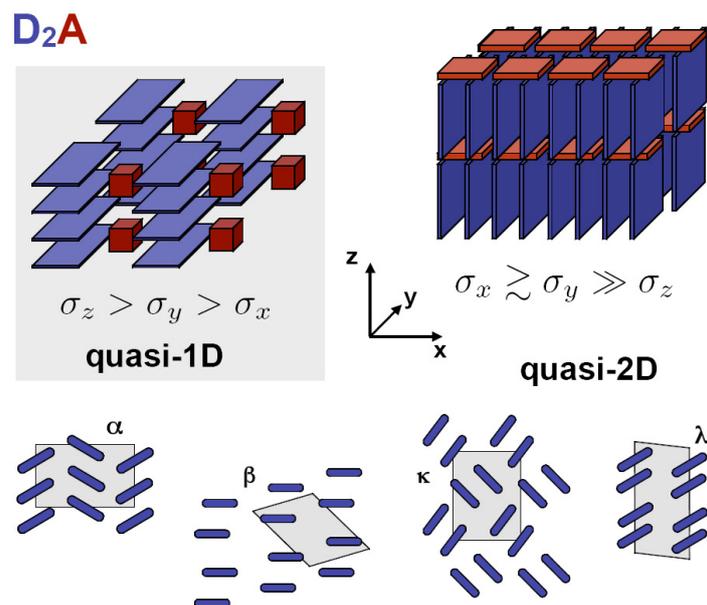


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Zusammensetzung organischer Ladungstransfersalze aus Donormolekülen D und Akzeptormolekülen A mit der Stöchiometrie 2:1 (oben). Verschiedene Kombinationen der molekularen Bausteine D und A führen zu elektronisch quasi-1D und quasi-2D Strukturen, mit einer deutlich ausgeprägten Anisotropie der Leitfähigkeit σ_i in bestimmten Kristallrichtungen i . Zusätzlich sind verschiedene Packungsmotive der Donormoleküle den quasi-2D Systemen gezeigt (unten). Es handelt sich um die Perspektive in Richtung der Längsachse der Moleküle, d.h. einen Blick in die xy -Ebene. Die grauen Flächen stellen die jeweilige Einheitszelle dar.

in z -Richtung ist klein gegenüber der Leitfähigkeit in der xy -Ebene. Das Resultat ist eine quasi-2D elektronische Struktur. Der untere Teil von Abb. 4.3 ist ein Blick in die xy -Ebene, d.h. in Richtung der Längsachse der Donormoleküle, und zeigt verschiedene Anordnungen der Donatoren innerhalb der Ebene, die als Packungsmotive bezeichnet werden. Die verschiedenen Motive sind durch griechische Buchstaben gekennzeichnet und unterscheiden sich sowohl in der Stärke des Überlapps der Molekülorbitale als auch der Transferintegrale. Demzufolge variieren die elektronischen Eigenschaften innerhalb der leitfähigen Ebene in Abhängigkeit des Packungsmotivs.

Das modulare Prinzip erlaubt damit sowohl die Kontrolle der Dimensionalität des Systems als auch die Feineinstellung der elektronischen Eigenschaften, was letztendlich zu der Vielzahl interessanter Grundzustände in den organischen Ladungstransfersalzen führt.

Für eine theoretische Behandlung ist es meistens ausreichend, lediglich das höchste besetzte (HOMO Highest Occupied Molecular Orbital) oder das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) der π -Elektronen zu betrachten, die sich in dem Pseudo-Potential der σ -Elektronen, inneren Elektronen und Atomkerne bewegen. Das bildet die Grundlage der sogenannten π -Elektronen-Näherung. Mittels der Molekülorbitale wird der jeweilige intermolekulare Überlapp berechnet und aus diesen Überlappintegralen ergeben sich wiederum die Transferintegrale direkt durch eine erweiterte Hückel-Rechnung (siehe z.B. [83]). In der Regel sind die berechneten zweidimensionalen Fermi-Flächen sehr einfach – oft handelt es sich um schwach gewölbte Zylinder. Überraschenderweise stimmt die experimentell ermittelte Topologie der Fermi-Fläche bemerkenswert gut mit der Vorhersage der semi-empirischen Bandstrukturrechnungen überein (siehe z.B. [85, 86, 87]). Vor kurzem wurden die Vorhersagen für die in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten κ -(ET)₂X-Salze verfeinert, wobei auf hochmoderne numerische Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur zurückgegriffen wurde [88].

4.2 Strukturelle und physikalische Eigenschaften der κ -(ET)₂X-Salze

4.2.1 Molekulare Bausteine und Kristallstruktur

Leitfähige organische Ladungstransfersalze sind chemisch wesentlich komplizierter als die meisten anorganischen Metalle. Ursache dafür ist, dass die Gitterbausteine ausgedehnte, komplexe Moleküle sind und keine punktförmigen Atome. Die Gitterbausteine können deshalb nur teilweise als starre Objekte betrachtet werden, was dem großen Unterschied zwischen den Bindungsenergien innerhalb der Moleküle und den schwachen intermolekularen Wechselwirkungen geschuldet ist. Das spiegelt sich auch in den Vibrationsanregungen wider, welche sich einerseits aus *intra*-molekularen Freiheitsgraden der Atome und starren Bewegungen des Moleküls selbst, d.h. *inter*-molekularen Bewegungen oder Rotationen, zusammensetzen. Dementsprechend gibt es zwei wichtige Beiträge zur Kopplung der Leitungselektronen an die Phononen: die sogenannte Elektronen-Molekülvibrationen-Kopplung, d.h. *intra*-molekulare Moden, und die Elektronen-Intermolekularvibrationen-Kopplung, die mit der Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und Bewegungen der nahezu starren Moleküle um ihre Gleichgewichtsposition und -orientierung verbunden ist (Translations- und Librationsmoden). Der erste Kopplungsbeitrag bezieht sich auf die Mo-

4.2. Strukturelle und physikalische Eigenschaften der κ -(ET)₂X-Salze

dulation der Energie des HOMO durch atomare Versetzungen und der zweite Beitrag spiegelt die Änderungen der effektiven Hüpfmatrixelemente zwischen benachbarten Molekülen während ihrer Translations- und Librationsbewegungen wider.

Ein wichtiges Merkmal organischer Ladungstransfersalze ist die starke Beeinflussbarkeit der physikalischen Eigenschaften durch Änderung äußerer Parameter wie Druck und Temperatur, was auf die weiche Kristallstruktur zurückzuführen ist.

Die in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten κ -(ET)₂X-Salze gehören zu den wichtigsten Vertretern der zweiten Generation leitfähiger organischer Materialien und basieren auf dem Donor-Molekül BEDT-TTF (ET), das sich durch ein erweitertes π -Elektronensystem auszeichnet. Dadurch erhöht sich der Überlapp zwischen π -Orbitalen benachbarter Moleküle, verglichen mit den Materialien der ersten Generation (Bechgaard-Salze (TMTSF)₂X). Räumliche Effekte, spezifisch für das ET-Molekül, verhindern diejenige Orientierung der Moleküle zueinander, welche in den Bechgaard-Salzen zur Bildung quasi-1D Strukturen führt (siehe Abb. 4.3, links oben). Das hat die Ausbildung quasi-2D elektronischer Strukturen zur Folge (siehe Abb. 4.3, rechts oben). Aufgrund ihrer Größe (im Verhältnis zu den C-Atomen) und ihrer Lage an der Peripherie des ET-Moleküls dominieren die S-Kontakte die intermolekularen elektronischen Wechselwirkungen [89]. Die 1988 realisierte Kombination des ET-Moleküls mit dem einwertigen Anion X = Cu(NCS)₂, führte zur Entdeckung des ersten organischen Supraleiters unter Normaldruck mit einer Sprungtemperatur von ~ 10 K [90].

Während alle Systeme der (TMTSF)₂X-Familie eine gemeinsame Kristallstruktur besitzen, führt die niedrige Kopplung innerhalb eines Stapels der (ET)₂X-Salze zu einer Reihe polymorpher Phasen (Packungsmotive; siehe Abb. 4.3, unten). Die Packungsmotive werden mit griechischen Buchstaben gekennzeichnet. Die wichtigsten Vertreter sind die α -, β -, κ -, θ - und λ -Phasen. Diese Arbeit beschäftigt sich weitestgehend mit Systemen der κ -Phase. Dass diese Konfiguration nicht aus wechselwirkenden Stapeln sondern aus interagierenden Dimeren aufgebaut ist, macht sie einzigartig (siehe Abb. 4.4). Benachbarte Dimere sind nahezu orthogonal zueinander angeordnet. Das hat zur Folge, dass die intra- und interdimere Wechselwirkung von gleicher Größenordnung ist. Es ergibt sich eine quasi-2D elektronische Struktur mit schwacher Anisotropie innerhalb der leitfähigen Schicht. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 4.4 ein Blick in die ET-Ebene von κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ gezeigt. Hinsichtlich der supraleitenden Eigenschaften sind die κ -Systeme mit polymerartigen Anionen X (z.B. X = Cu(NCS)₂ oder Cu[N(CN)₂]Br) besonders interessant, da sie die höchsten Sprungtem-

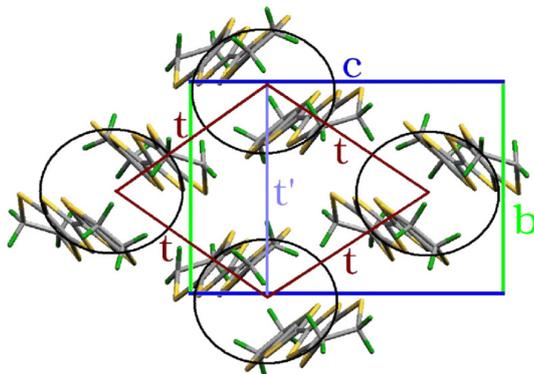


Abbildung 4.4: Skizze der dimerartigen Anordnung der ET-Moleküle in der κ -Phase am Bsp. von κ -(ET)₂Cu(NCS)₂. Die Längsachse der ET-Moleküle steht senkrecht zur Bildebene. Jedes Dimer ist durch einen schwarzen Kreis gekennzeichnet. Benachbarte Dimere sind nahezu orthogonal zueinander orientiert. Die Hüpffintegrale t (rotbraun) und t' (violett) sind von gleicher Größenordnung ($t'/t = 0,58$; aus [88]). Entnommen aus [91].

peraturen dieser Materialklasse aufweisen.

Das neutrale ET-Molekül $C_6S_8[(CH_2)_2]_2$ weicht leicht von planarer Geometrie ab [92]. Durch die Kristallisation verschwindet die Verdrehung im Zentrum und die geladenen ET-Moleküle sind planar, mit Ausnahme der $[(CH_2)_2]$ -Gruppen (Ethylen-Gruppen) am äußeren Ende der Moleküle. Wie in Abb. 4.5 schematisch dargestellt ist, können die äußeren C–C-Bindungen entweder parallel (eclipsed) oder gegeneinander verkippt orientiert sein (staggered). Aufgrund starker thermischer Vibrationen sind die Ethylen-Endgruppen bei hohen Temperaturen ungeordnet. Im Laufe des Abkühlens friert die Orientierung der Endgruppen glasartig ein (siehe dazu [51] und Abschn. 4.4). Die jeweilige Ausrichtung hängt vom Anion und der Kristallstruktur ab.

Die komplexe Kristallstruktur niedriger Symmetrie der (ET)₂X-Salze kann auf das einfache Bild schichtartiger Systeme übertragen werden. Abbildung 4.6, links, zeigt die Einheitszelle des Systems κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Z mit Z = Cl, Br. Rechts ist der schichtartige Aufbau veranschaulicht. Die leitfähigen Schichten mit der typischen κ -Anordnung der ET-Moleküle (vgl. Abb. 4.4) werden durch isolierende Anionen-Schichten voneinander getrennt. Während die Kristallstruktur von κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ eine monokline Symmetrie mit zwei Formeleinheiten (2 Dimere) pro Einheitszelle aufweist, zeigen die κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Z-Salze eine orthorhombische Symmetrie mit vier Dimeren pro Einheitszelle. Aufgrund der speziellen Anordnung im Kristall, besitzen die polymerartigen Anionen keine Inversions-

4.2. Strukturelle und physikalische Eigenschaften der κ -(ET)₂X-Salze

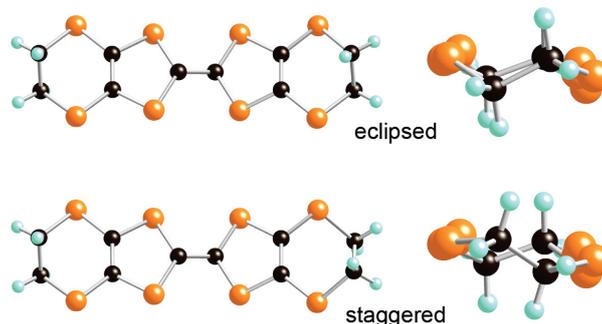


Abbildung 4.5: Struktur des ET-Moleküls C₆S₈[(CH₂)₂]₂ und schematische Darstellung der relativen Orientierung der Ethylen-Endgruppen [(CH₂)₂] in paralleler (oben: eclipsed) und verkippter Ausrichtung (unten: staggered).

symmetrie.

Die (ET)₂X-Salze der κ -Phase mit X=Cu(NCS)₂, Cu[N(CN)₂]Br und Cu[N(CN)₂]Cl gehören, nicht nur wegen der hohen Übergangstemperatur zur Supraleitung, zu den am besten charakterisierten Vertretern dieser Materialklasse. Ein weiterer Grund sind die ähnlichen Eigenschaften der metallischen und der supraleitenden Phase im Vergleich zu den Hochtemperatur-Supraleitern (Kuprate, siehe [93]). Hinzu kommt, dass subtile Änderungen der intermolekularen Abstände oder der relativen Orientierung der ET-Moleküle, wie sie z.B. durch äußeren Druck oder chemische Substitution des Anions hervorgerufen werden, erhebliche Auswirkungen auf den Überlapp der π -Orbitale benachbarter Moleküle haben. Dadurch werden die elektronischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst, wie im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

4.2.2 Physikalische Eigenschaften

Die Elektronen herkömmlicher Metalle (z.B. Au, Ag, Cu) können als quasi-freie Elektronen behandelt werden. Die gegenseitige Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsträger wird effektiv abgeschirmt, so dass nur die effektive Masse der Quasiteilchen renormiert werden muß. Dagegen spielen Korrelationseffekte eine wesentliche Rolle, wenn die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen vergleichbar ist mit ihrer kinetischen Energie, d.h. wenn gilt $E_{Coulomb}/E_{kin} \simeq 1$ (siehe Abschn. 2.1). Zu Beginn dieses Abschnitts soll kurz skizziert werden, warum die (ET)₂X-Salze als korrelierte Elektronensysteme zu betrachten sind.

Durch die Stöchiometrie von 2 : 1 ist der Grad der Füllung des Leitungsbandes (HOMO

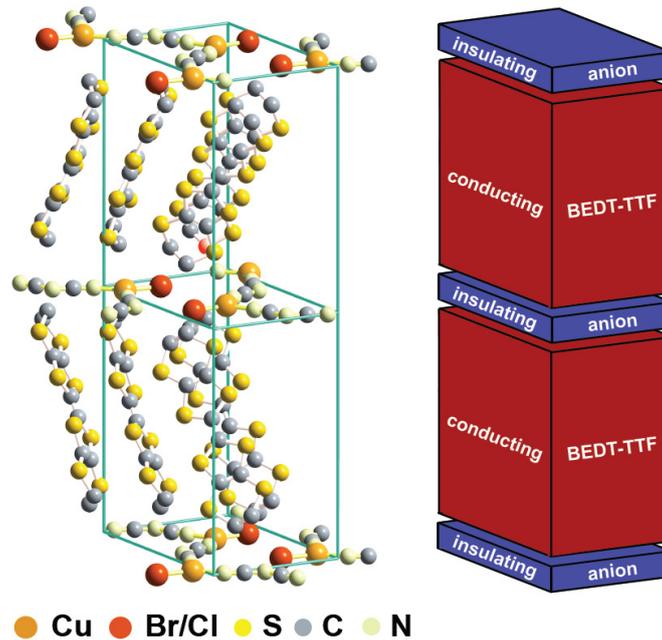


Abbildung 4.6: *Links:* Einheitszelle der Kristallstruktur κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Z mit Z = Cl, Br. Die Achse senkrecht zu den leitfähigen Ebenen ist die kristallographische *b*-Achse. Die Anionen-Schichten sind parallel zur *ac*-Ebene ausgerichtet. Die polymerartigen Ketten des Anions dehnen sich in *a*-Richtung aus. *Rechts:* Illustration des schichtartigen Aufbaus.

des Donor-Moleküls) festgelegt. Das Band ist zu $\frac{3}{4}$ mit Elektronen bzw. zu $\frac{1}{4}$ mit Löchern besetzt. Aufgrund der strukturellen Dimerisation der ET-Moleküle in der κ -Phase entsteht eine Bandlücke und das Leitungsband wird aufgespalten. Daraus resultiert eine effektive Füllung von $\frac{1}{2}$ [52]. Bei halber Füllung ist im Einteilchenbild metallisches Verhalten zu erwarten, wenn die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (El.-El.) vernachlässigt wird. Das steht im Widerspruch zu der Beobachtung, dass κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl ein Isolator ist. Demzufolge muß die El.-El.-Korrelation berücksichtigt werden, um die vielfältigen elektronischen Grundzustände zu erklären. Eine Ursache ist die geringe Bandbreite W des Leitungsbandes, die nach einer Abschätzung tatsächlich von der Größenordnung der effektiven Coulomb-Abstoßung U_{eff} ist: $W \sim U_{\text{eff}} \sim 0,5 \text{ eV}$. Eine weiterer Grund ist die niedrige Ladungsträgerkonzentration (ca. 10^{21} cm^{-3}). Diese führt in Verbindung mit der reduzierten Dimension ($\sigma_{\text{in-plane}}/\sigma_{\text{out-of-plane}} \sim 10^2 - 10^3$) zur Verringerung der Ladungsabschirmung, was einer Erhöhung der gegenseitigen Coulomb-Wechselwirkung entspricht.

Neben der Bedeutung elektronischer Korrelationen koppeln die π -Elektronen stark an die

intra- und intermolekularen Vibrationen der Kristallstruktur, wie mittels optischer Spektroskopie, inelastischer Neutronenstreuung und in vielen thermischen Eigenschaften, wie etwa der thermischen Ausdehnung, nachgewiesen wurde (siehe z.B. [51]). Eine Kombination der Effekte von Elektron-Elektron und Elektron-Phonon-Wechselwirkung (El.-Pho.) wird mittels Messungen von Quantenoszillationen (Shubnikov-de Haas und de Haas-van Alphen Experimente) und der Wärmekapazität untersucht, um die effektive Masse m^* der Ladungsträger zu bestimmen. Dabei wurde festgestellt, dass $m^* = (1 + \lambda_{\text{el-el}} + \lambda_{\text{el-pho}}) \cdot m_e = (3,5 - 7) \cdot m_e$ gilt, wobei m_e der Masse des freien Elektrons entspricht. Sowohl die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen ($\lambda_{\text{el-el}}$), als auch deren Kopplung an die Gitter-Freiheitsgrade ($\lambda_{\text{el-pho}}$) tragen zur erhöhten effektiven Masse der Quasiteilchen bei. Deshalb können diese Materialien als Modellsysteme niedrigdimensionaler Metalle mit starker El.-El.- und El.-Pho.-Wechselwirkung betrachtet werden. Abbildung 4.7 stellt ein schematisches Phasendiagramm der κ -(ET)₂X-Salze mit polymerartigen Anionen X dar (nach [94, 95, 96, 97, 98, 99]). Gezeigt ist die Temperatur verschiedener Phasengrenzen und anderer Übergangslinien als Funktion hydrostatischen Drucks p oder chemischer Zusammensetzung X. Pfeile geben die Position von Systemen mit unterschiedlichem Anion X bei Normaldruck an. Beispielsweise ist κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl ein antiferromagnetischer Isolator mit einer Néel-Temperatur von $T_N = 27$ K. Das Anlegen eines moderaten hydrostatischen Drucks von $p = 300$ bar führt zu einem supraleitenden Grundzustand mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 12,5$ K [100]. Der gleiche Effekt ist zu beobachten, wenn das Cl-Atom innerhalb des Anions durch Br ersetzt wird: κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br ist supraleitend unter Normaldruck mit $T_c = 11,6$ K. Das demonstriert die Universalität des Phasendiagramms.

Besondere Aspekte des Phasendiagramms

Es ist inzwischen allgemein akzeptiert, dass die p - bzw. X-Achse (Druck und chemische Substitution) des Phasendiagramms (Abb. 4.7) auf das Verhältnis der effektiven Coulomb-Abstoßung U_{eff} pro Dimer zur kinetischen Energie der Ladungsträger (Bandbreite W bzw. Hüpfmatrizelement t) abgebildet werden kann. Die zugrundeliegende Idee dabei ist, dass hydrostatischer Druck oder bestimmte Veränderungen der Anionen-Struktur zu einem stärkeren Überlapp der π -Orbitale benachbarter Moleküle führt, was metallisches Verhalten begünstigt. Dementsprechend ist in Abb. 4.7 ein konzeptionelles Phasendiagramm für die stark dimerisierten κ -(ET)₂X gezeigt, welches den großen Einfluß von Korrelationseffekten auf die π -Elektronen berücksichtigt und zusätzlich der Annahme Rechnung trägt, dass der

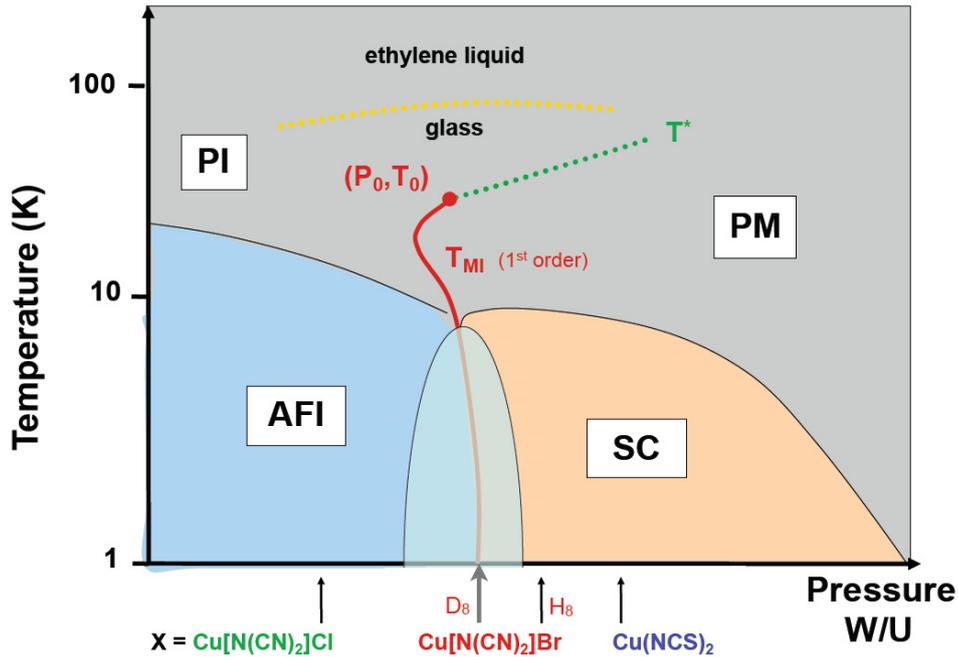


Abbildung 4.7: Schematisches Temperatur-Druck ($p - T$) Phasendiagramm der κ -(ET) $_2$ X-Salze mit polymerartigen Anionen X (nach [94, 95, 96, 97, 98, 99]). Pfeile kennzeichnen die Position von Systemen mit unterschiedlichen Anionen X unter Normalbedingungen. Die Kürzel PI, PM, AFI und SC stehen für den paramagnetisch isolierenden, paramagnetisch metallischen, antiferromagnetisch isolierenden und den supraleitenden Zustand. *K. Kanoda* schlug erstmalig vor, dass diese elektronischen Phasen durch einen einzelnen Parameter W/U_{eff} kontrolliert werden [95].

Grundzustand allein durch den Parameter W/U_{eff} kontrolliert wird [101, 102]. Dieser Gedanke wurde erstmalig von *K. Kanoda* [95] formuliert und bietet bemerkenswerte Möglichkeiten, fundamentale theoretische Modelle der Physik stark korrelierter Elektronen, wie bspw. das erweiterte Mott-Hubbard-Modell (Glg. 2.2), anzuwenden und zu testen. Gemäß dem Phasendiagramm liegen der antiferromagnetische Isolator κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl und das korrelierte Metall κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br auf entgegengesetzten Seiten eines Mott-Hubbard-Übergangs (siehe Abschn. 2.1), dessen einziger Kontrollparameter die Bandbreite W ist. In jüngster Zeit hat dieser korrelationsinduzierte Metall-Isolator-Übergang, bei dem aufgrund der El.-El.-Wechselwirkung eine Bandlücke entsteht, sowohl experimentell als auch theoretisch immer mehr an Bedeutung gewonnen [47, 50]. Wie bereits angesprochen, besitzen Mott-Isolatoren eine ungerade Anzahl von Leitungselektronen pro Einheitszelle und sollten deshalb im Rahmen des Bändermodells metallisches Verhalten zeigen. Über-

steigt das Verhältnis aus lokaler Wechselwirkungsenergie U_{eff} und kinetischer Energie W aber einen kritischen Wert, sind die Annahmen des Bändermodells ungültig und alle Elektronen sind an ihren Gitterplätzen lokalisiert. Die S-förmige Mott-Hubbard-Übergangslinie (rote Linie in Abb. 4.7) kennzeichnet einen Phasenübergang 1. Ordnung und endet in einem kritischen Punkt (p_0, T_0) . Werden in dem System κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br die Wasserstoffatome der Ethylen-Endgruppen durch Deuterium ersetzt, wirkt das wie ein negativer Druck und das System κ -(D₈-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br liegt direkt an der Phasengrenze zwischen dem antiferromagnetisch isolierenden (AFI) und dem supraleitenden Zustand (SC) [103]. Die unmittelbare Nähe der antiferromagnetisch isolierenden und der supraleitenden Phase läßt darauf schließen – in Analogie zu den Kuprat-Supraleitern – dass beide Phänomene eng miteinander verknüpft sind [93].

Abschließend wird in diesem Abschnitt ein kurzer Überblick über wesentliche Aspekte des Phasendiagramms gegeben, die zur Zeit besonders intensiv erforscht werden und auch Gegenstand dieser Arbeit sind.

Der glasartige Übergang: In vielen Materialien, deren Gitterbausteine komplexe Moleküle sind, führen die molekularen Orientierungsfreiheitsgrade zu glasartigem Verhalten (siehe Abschn. 2.2). In sogenannten *plastischen Kristallen* bilden die Schwerpunkte der Moleküle ein reguläres Kristallgitter. Aufgrund der Form der Moleküle werden räumliche Reorientierungsprozesse nur wenig behindert. Das führt zu dynamischen Eigenschaften, wie sie von herkömmlichen Glasbildnern bekannt ist. Häufig ist damit eine hohe Plastizität verbunden [62].

Die thermische Glasübergangstemperatur T_g steht in Verbindung mit strukturellen Relaxationsprozessen (α -Relaxation, siehe S. 40). Allerdings markiert T_g nur den Punkt, an dem sich die zugrundeliegende Dynamik so verlangsamt hat, dass das thermische Gleichgewicht innerhalb einer üblichen Meßdauer nicht mehr erreicht wird (siehe S. 33). Der eigentliche dynamische Phasenübergang erfolgt deutlich oberhalb von T_g , wie auch aus den hier durchgeführten Messungen hervorgeht (siehe Abschn. 4.4). In den κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Z-Salzen (Z = Cl, Br) tritt das für einen Glasübergang übliche Verhalten in thermodynamischen Größen wie der Wärmekapazität [104, 105, 106] oder den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung [97, 107, 67] bei einer Temperatur $T_g \sim 70 - 80$ K (siehe Abb. 4.7, gelbe Strichlinie) auf. Mittels den in Abb. 4.5 veranschaulichten Freiheitsgraden in der Orientierung der Ethylen-Endgruppen des ET-Moleküls kann die beobachtete Dynamik gut erklärt werden. Oberhalb von T_g können die Endgruppen in die jeweilige neue Gleichgewichtsposi-

tion relaxieren, während sie bei Temperaturen $T \leq T_g$ in einem metastabilen Gleichgewicht „einfrieren“. Aufgrund der thermischen Anregung kann die Konfiguration der ET-Moleküle bei Temperaturen deutlich oberhalb von T_g ungehindert zwischen den Zuständen „eclipsed“ und „staggered“ wechseln, wobei die bevorzugte Orientierung vom jeweiligen Anion abhängig ist. Im Fall der κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Z-Salze ist der „eclipsed“-Zustand häufiger besetzt. Mit dem *Einfrieren* der molekularen Freiheitsgrade beim Abkühlen zu $T < T_g$ ist ein bestimmter Grad von Unordnung verbunden. Wie gezeigt wurde, führt der strukturelle Glasübergang zu einer Zeitabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften und kann schwerwiegende Auswirkungen auf den Grundzustand in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br haben: eine Änderung der Abkühlrate hat Einfluß auf den Grad der Unordnung und damit auf die elektronischen Eigenschaften des Systems. Eine ausführliche Diskussion findet sich in [51] und in Abschn. 4.4 der vorliegenden Arbeit.

Ungewöhnliche elektronische Transporteigenschaften: Zusätzlich zu den charakteristischen Signaturen des Mott-Hubbard-Übergangs und der Supraleitung sind in der Messung thermischer Ausdehnungskoeffizienten bei mittleren Temperaturen $T^* \sim 40 \dots 50$ K Anomalien zu beobachten, die an einen verbreiterten kontinuierlichen Phasenübergang erinnern [97, 108]. Diese Anomalien stimmen mit charakteristischen Merkmalen in vielen thermischen [109, 110, 111, 112], magnetischen [113, 114, 115, 116], akustischen [117, 98] und optischen Eigenschaften [118] überein. Zu der Vielzahl vorgeschlagener Erklärungen zur Natur der T^* -Anomalie gehören die Ausbildung einer Pseudo-Energielücke in der Zustandsdichte [113, 114, 115], ein kontinuierlicher Übergang von einer kohärenten Fermi-Flüssigkeit bei tiefen Temperaturen zu einem Regime mit inkohärenten Anregungen („bad metal“) bei hohen Temperaturen [119, 120], eine Ladungs- bzw. Spin-Dichtewellen-Instabilität [97, 112, 108], sowie die einsetzende Divergenz der elektronischen Kompressibilität aufgrund der Nähe zum Mott-Hubbard-Übergang [98]. Aktuelle thermodynamische Untersuchungen legen den Schluß nahe, dass die verbreiterten molekularfeldartigen Signaturen bei T^* , wie sie auf der metallischen Seite weit entfernt vom kritischen Punkt beobachtet werden, bei Annäherung an (p_0, T_0) in das kritische Verhalten übergehen [121]. T^* kennzeichnet also entweder eine Phasenübergangslinie, die sich in den kritischen Punkt (p_0, T_0) hinein fortsetzt – wodurch (p_0, T_0) ein trikritischer Punkt und kein kritischer Endpunkt wäre – oder es handelt sich dabei um einen Ausläufer von $T_{\text{MI}}(p; X)$ und die Beobachtungen sind im Rahmen der Skalentheorie durch die Nähe eines kritischen Endpunkts endlicher Temperatur erklärbar [122].

Der Isolator-Metall/Supraleiter-Übergang: Die Natur des Isolator-Metall/Supraleiter-Übergangs ist von besonderem Interesse für das Verständnis der ungewöhnlichen elektronischen Transporteigenschaften bei höheren Temperaturen und den Bedingungen, die zur Supraleitung in den κ -(ET)₂X-Salzen führen. Dazu werden Experimente entweder bei hydrostatischem oder bei „chemischem“ Druck durchgeführt. Unter chemischem Druck ist die Substitution eines oder mehrerer Atome des Anions X zu verstehen, welche diskrete Verschiebungen von wenigen hundert Bar auf der Druck-Achse erlaubt. Die *partielle* Ersetzung der 2 × 4 H-Atome durch Deuterium in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br reduziert die Schrittweite in p deutlich und ermöglicht eine Feinabstimmung im Bereich des Isolator-Metall/Supraleiter-Übergangs [123]. Eine besonders saubere Methode zur Untersuchung des Übergangs vom isolierenden in den metallischen/supraleitenden Zustand stellt das Anlegen von He-Gasdruck an das System κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl dar. In dieser Weise wurde das Druck-Temperatur-Phasendiagramm in der Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs durch eine Reihe von Autoren detailliert untersucht [124, 125, 126, 127, 128, 96, 98, 119, 129, 94], wobei eine Vielzahl verschiedener experimenteller Methoden wie Messungen des spezifischen Widerstands, der AC-Suszeptibilität, ¹H-NMR und der Schallgeschwindigkeit eingesetzt wurden. Durch gleichzeitige Messungen von ¹H-NMR und AC-Suszeptibilität konnten *Lefebvre et al.* zeigen, dass sich die supraleitende und die antiferromagnetisch isolierende Phase an einer Phasengrenze 1. Ordnung überlagern, wodurch zwei Regionen inhomogener Phasenkoexistenz entstehen (siehe Abb. 4.28). Es ist argumentiert worden, dass sich die Begrenzungskurve für mittlere Temperaturen in der Metall-Isolator-Übergangslinie fortsetzt. Die komplizierte Physik dieser Region des Phasendiagramms wird starken räumlichen Inhomogenitäten zugeschrieben [119]. Ausgehend von der Aufspaltung der ¹³C-NMR Spektren des vollständig deuterierten Systems κ -(D₈-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br bei tiefen Temperaturen wurde die Existenz eines inhomogenen elektronischen Zustandes vorgeschlagen, der sich aus der Phasenseparation entwickelt [103]. In Abschn. 4.6 werden in diesem Zusammenhang die Ergebnisse der Fluktuationsspektroskopie diskutiert.

4.3 Stark erhöhte Rauschleistung in organischen Ladungstransfersalzen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde eine Vielzahl einkristalliner κ -(ET)₂X-Salze untersucht, die sich an verschiedenen Positionen des generalisierten ($T - p, X$)-Diagramms (siehe Abb. 4.7) befinden. Das Phasendiagramm ist universell, da die verschiedenen Zustände

auch durch hydrostatischen Druck in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl induziert werden können [96]. Es wird angenommen, dass die Variation der chemischen Zusammensetzung oder des hydrostatischen Drucks eine Änderung der elektronischen Korrelationsstärke zur Folge hat, was durch das Verhältnis der Bandbreite W zur effektiven Coulomb-Abstoßung U_{eff} ausgedrückt werden kann (siehe [101] und Abschn. 4.1).

An dieser Stelle soll der relative Rauschbeitrag des antiferromagnetischen Isolators κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl (κ -Cl) mit den metallischen/supraleitenden Systemen κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (κ -Br) und κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ (κ -NCS) verglichen werden. Außerdem wurde κ -Cl unter moderatem hydrostatischen Druck (κ -Cl*) sowie das vollständig deuterierte System κ -(D₈-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (κ -D₈-Br) untersucht, welche im Phasendiagramm zwischen κ -Cl und κ -Br liegen und sich in unmittelbarer Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs befinden. Die meisten Proben weisen eine stabartige Morphologie auf, wobei die längste Ausdehnung senkrecht zu den leitfähigen Schichten auftritt. Die typische Dimension beträgt $0,5 \times 0,5 \times 1,0 \text{ mm}^3$. Lediglich die κ -NCS-Kristalle kommen häufig als dünne Plättchen mit den Abmessungen $1,0 \times 1,0 \times 0,2 \text{ mm}^3$ vor. Niederfrequente Widerstandsfluktuationen wurden mit der auf S. 58 f beschriebenen AC-Methode gemessen. Exemplarisch sind in Abb. 4.8 typische PSD des Widerstandsrauschens $S_R(f)$ in κ -NCS für ausgewählte Temperaturen gezeigt.

Die Spektren enthalten Informationen über die Stärke des Rauschens (spektrales Gewicht) und den Frequenzexponenten α . Alle untersuchten Proben zeigen bei den ausgewählten Temperaturen $1/f^\alpha$ -artiges Rauschen, mit $0,8 \leq \alpha \leq 1,2$. Eine Möglichkeit, die Rauschleistung ganz unterschiedlicher Systeme zu vergleichen, ist die Verwendung der *Hooge*-Formel (Glg. 1.28). Dabei wird die PSD (z.B. S_V) mit der Gesamtzahl der Ladungsträger N_c und der Frequenzabhängigkeit der Spektren verknüpft:

$$\frac{S_V(f)}{V^2} = \frac{S_R(f)}{R^2} = \frac{\gamma_H}{N_c f}. \quad (4.1)$$

Der dimensionslose *Hooge*-Parameter γ_H variiert zwischen 10^{-6} für gute Metalle und 10^7 für polykristalline Hochtemperatursupraleiter [130, 131] und ist temperaturabhängig. Die Gesamtzahl der Ladungsträger ergibt sich durch Multiplikation der Ladungsträgerkonzentration n_c mit dem sogenannten Rauschvolumen Ω ($N_c = n_c \cdot \Omega$). Wird jeweils der Wert der

4.3. Stark erhöhte Rauschleistung in organischen Ladungstransfersalzen

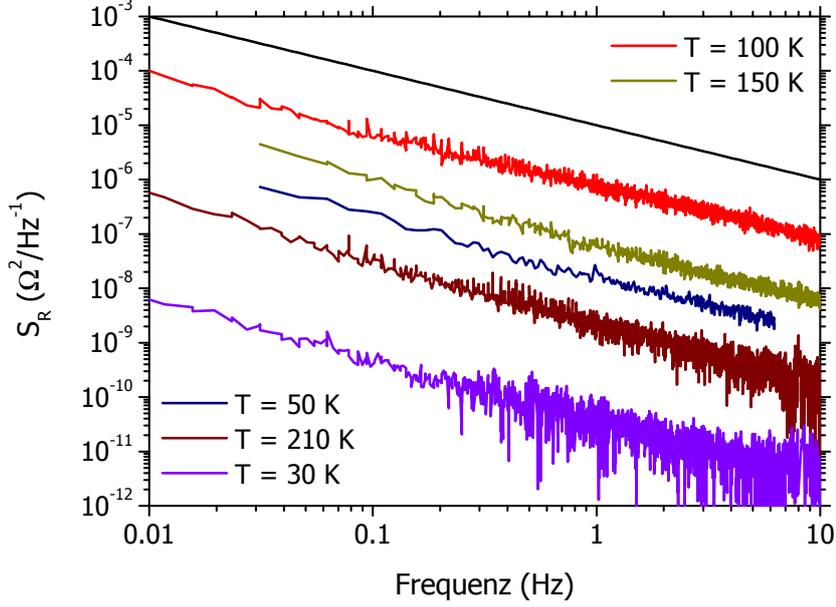


Abbildung 4.8: Spektrale Leistungsdichte des Widerstandsrauschens $S_R(f)$ in κ -NCS bei ausgewählten Temperaturen. Die schwarze Linie entspricht $S_R(f) \propto 1/f$.

PSD bei einer Bandbreite von 1 Hz verglichen, so ergibt sich aus Glg. 1.29 und Glg. 1.28, dass γ_H/N_c gerade dem relativen Rauschbeitrag a_V entspricht:

$$a_V = \frac{S_V(f) \cdot f^\alpha}{V^2} \stackrel{f=1\text{Hz}}{\equiv} \frac{S_V}{V^2} = \frac{\gamma_H}{N_c} = \frac{\gamma_H}{n_c \cdot \Omega}. \quad (4.2)$$

In Abb. 4.9 ist die Größe γ_H/n_c bei ausgewählten Temperaturen für die verschiedenen κ -(ET)₂X-Salze gezeigt. Um γ_H abschätzen zu können, wird angenommen, dass Ω dem tatsächlichen Volumen der Probe entspricht. Da die unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen nicht genau bekannt sind, wird γ_H/n_c mit dem Faktor 10^{21} cm^{-3} multipliziert. Das entspricht der Größenordnung von n_c bei der vorliegenden Stöchiometrie (zwei ET-Moleküle transferieren ein Elektron an das monovalente Anion) und der typischen Dimension der Einheitszelle. Da $n_c \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für die metallischen Systeme κ -NCS und κ -Br eine gute Näherung darstellt, ergibt sich für γ_H ein Wert zwischen $10^5 - 10^7$. Außerdem ist γ_H stark temperaturabhängig: das Rauschen wächst mit sinkender Temperatur bis zu einem Maximalwert bei ca. 100 K an und fällt danach stark ab. Das Maximum wird der Anregung von intramolekularen Moden des ET-Moleküls zugeschrieben (Orien-

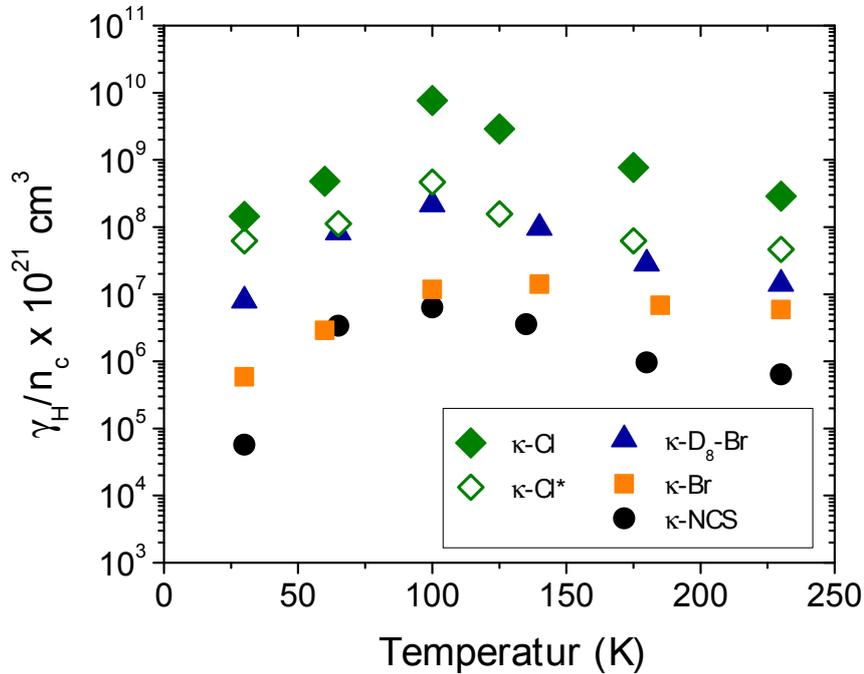


Abbildung 4.9: Vergleich von γ_H/n_c multipliziert mit 10^{21} cm^{-3} für verschiedene κ -(ET)₂X-Salze bei ausgewählten Temperaturen.

tierungsfreiheitsgrade der Ethylen-Endgruppen; siehe Abb. 4.5 und Abschn. 4.4). Es ist bemerkenswert, dass der prinzipielle Temperaturverlauf von γ_H in allen Systemen sehr ähnlich ist. Außerdem ist auffällig, dass der relative Rauschbeitrag in den metallischen Systemen bei $T = 230 \text{ K}$ ungefähr eine Größenordnung höher ist als bei $T = 30 \text{ K}$. Dieser Unterschied verschwindet nahezu für die stärker korrelierten Systeme auf der isolierenden Seite des Phasendiagramms, d.h. für κ -Cl und κ -Cl*. Generell ist eine systematische Zunahme von γ_H/n_c in Abhängigkeit von der Position im Phasendiagramm zu beobachten. Diese Erhöhung des relativen Rauschbeitrags in den stärker korrelierten Systemen spiegelt die zunehmende Abweichung der effektiven Ladungsträgerkonzentration von 10^{21} cm^{-3} wider je isolierender das System wird. Anders ausgedrückt: wenn ein vergleichbarer Rauschbeitrag in allen Systemen angenommen wird, dann ist die Systematik in Abb. 4.9 eine direkte Auswirkung der Änderungen der effektiven Ladungsträgerkonzentration $n_c(X)$.

Besonders beachtenswert ist der sehr hohe Rauschbeitrag in dieser Materialklasse im Allgemeinen. Die beobachteten Werte liegen mehrere Größenordnungen über den Angaben für

4.3. Stark erhöhte Rauschleistung in organischen Ladungstransfersalzen

kristalline metallische Filme oder Halbleiter ($\gamma_H \sim 10^{-2} - 10^{-3}$)! Ähnlich hohe γ_H -Werte sind in einer Reihe von Hochtemperatursupraleitern gemessen worden [130, 131]. Für diese Verbindungen wurde jedoch gezeigt, dass der hohe Rauschbeitrag keine intrinsische Materialeigenschaft ist, sondern auf die Granularität der Proben zurückgeführt werden kann. Mit zunehmender Kristallqualität und geringerer Unordnung nimmt das Rauschen, repräsentiert durch γ_H , deutlich ab [132]. Diese Erklärung scheint für die organischen Ladungstransfersalze ungültig zu sein, da bei tiefen Temperaturen die mittlere freie Weglänge l deutlich größer ist als der Gitterabstand a („clean limit“: $l > a$) – im Gegensatz zu den Hochtemperatursupraleitern – und Quantenoszillationen leicht zu beobachten sind [51]. Eine falsche Abschätzung der Ladungsträgerdichte ist ebenfalls unwahrscheinlich, da $\gamma_H \approx 10^5$ in dem System κ -NCS, welches weit auf der metallischen Seite des Phasendiagramms liegt und für das die Annahme $n_c \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ realistisch ist. Alternativ könnte die Ursache des hohen Rauschbeitrags in der Überschätzung des Rauschvolumens Ω liegen, wenn z.B. inhomogene Strompfade in den Proben vorhanden sind. In diesem Sinne könnte der hohe Rauschbeitrag eine materialspezifische Eigenschaft der κ -(ET)₂X-Salze sein, die auf eine inhomogene Stromverteilung senkrecht zu den leitfähigen Schichten zurückzuführen ist. Die Strompfade nehmen in diesem Fall nur einen kleinen Teil des Probenvolumens ein, was in der *Hooge*-Formel berücksichtigt werden müsste. Eine ähnliche Interpretation wurde vorgeschlagen, um die hohen γ_H -Werte von $10^5 - 10^6$ in dünnen Schichten und Kristallen des quasi-eindimensionalen organischen Ladungstransfersalzes TTF-TCNQ zu erklären [133]. In ihrem Modell nehmen die Autoren an, dass Stapelfehler im Kristall die Ladungsträger an der Ausbreitung in Stapelrichtung (b -Achse) behindern und dazu zwingen, von einem Stapel zum nächsten zu hüpfen. Das führt zu einer bestimmten Anzahl von Strompfaden. Da diese Anzahl fluktuiert, ist der Rauschbeitrag hauptsächlich durch die zeitliche Änderung des Rauschvolumens Ω selbst bestimmt.

In den quasi-zweidimensionalen κ -(ET)₂X-Salzen ist die Situation eine andere. Wie in Abschn. 4.1 ausgeführt, verhindert die spezielle Geometrie des ET-Moleküls die Ausbildung solcher Stapel. Infolgedessen bilden sich leitfähige ET-Schichten, die durch isolierende Anionen-Schichten voneinander getrennt sind. Die bevorzugte Ausbreitungsrichtung ist die xy -Ebene (siehe Abb. 4.3, rechts oben). Da der elektrische Widerstand senkrecht zu den leitfähigen Ebenen zwei bis drei Größenordnungen höher ist als innerhalb der Ebene, wird das Rauschen durch den Transport in z -Richtung (siehe Abb. 4.3, rechts oben) dominiert. Es ist davon auszugehen, dass die Bewegung der Ladungsträger in z -Richtung generell durch Hüpfprozesse charakterisiert ist, unabhängig davon, ob Kristalldefekte vorhanden

sind oder nicht. Das wird durch jüngste Untersuchungen der Spin-Diffusionszeit in den κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Z-Salzen (Z=Cl,Br) untermauert, wobei festgestellt wurde, dass Elektronen einige hundert Nanometer innerhalb einer leitfähigen Schicht zurücklegen können, bevor sie in die nächste ET-Schicht hüpfen [134]. Der elektronische Transport senkrecht zu den leitfähigen Schichten muß deshalb durch die Hüpfwahrscheinlichkeit limitiert sein. Dominieren kinetische Anregungsprozesse, wie z.B. das Hüpfen der Ladungsträger zwischen den leitfähigen Schichten, den elektronischen Transport und damit die Widerstandsfluktuation, so hätte das eine stark erhöhte Rauschleistung zur Folge und die Meßdaten sollten innerhalb des erweiterten *Dutta-Dimon-Horn*-Modells (siehe Abschn. 1.3.2) sehr gut beschrieben werden können. Die experimentellen Ergebnisse an den κ -(ET)₂X-Salzen stimmen sehr gut mit dieser Annahme überein. Außerdem liefert sie einen Grund dafür, dass sich die Temperaturverläufe der Rauschleistung in den verschiedenen Systemen so stark ähneln (vgl. Abb. 4.9). Oberhalb einer Temperatur T von ca. 50 K ist die Temperaturabhängigkeit nahezu identisch. Hüpfprozesse zwischen den leitfähigen Schichten dominieren den elektronischen Transport, was zu der beobachteten stark erhöhten Rauschleistung führt. Diese Hüpfprozesse werden zusätzlich durch strukturelle Relaxationsprozesse beeinflusst, die mit den Orientierungsfreiheitsgraden der Ethylen-Endgruppen des ET-Moleküls zusammenhängen. Das hat ein Maximum in der Rauschleistung bei ca. 100 K zur Folge (siehe Abschn. 4.4). Unterhalb von 50 K unterscheidet sich das Verhalten der isolierenden Systeme (κ -Cl und κ -Cl*) von dem der metallischen Verbindungen (κ -D₈-Br κ -Br und κ -NCS): für die stärker korrelierten Isolatoren bleibt die Rauschleistung nahezu konstant, während sie für die metallischen System mit sinkender Temperatur stark abfällt. Ursache dafür ist ein Übergang des inkohärenten Transports senkrecht zu den leitfähigen Schichten zu metallischem Verhalten bei einer charakteristischen Temperatur T^* , der mit einer Vielzahl von Anomalien einhergeht (siehe S. 81). Deutlich ist im Widerstandsrauschen der Beitrag einer zusätzlichen Energieskala zu beobachten (siehe Abschn. 4.5.1). Das stimmt gut mit der Aussage von *Antal et al.* [135] überein, wonach das CESR-Signal (Conduction Electron Spin Resonance) in κ -Br unterhalb von T^* plötzlich verschwindet. In den Verbindungen κ -Cl und κ -Cl* ist dieses Verhalten nicht zu beobachten, da sie sich auf der isolierenden Seite des Phasendiagramms befinden.

Auf diese Zusammenhänge und auf das Rauschen am Übergang zur Supraleitung soll ausführlich in den folgenden Abschnitten eingegangen werden.

4.4 Der glasartige Übergang in den κ -(ET)₂-X Systemen

Wie bereits in Abschn. 4.3 ausgeführt, ist der hohe Rauschbeitrag in den organischen Ladungstransfersalzen besonders bemerkenswert. Ebenso auffällig ist der ähnliche Temperaturverlauf bei hohen Temperaturen ($T > 70$ K, siehe Abb. 4.9). Ein möglicher Zusammenhang dieser Phänomene soll im Folgenden ausführlich diskutiert werden.

Schon die ersten Experimente an den κ -(ET)₂-Salzen haben gezeigt, dass sich die Fluktuationsspektroskopie hervorragend eignet, um wesentliche Beiträge zum elektronischen Transport zu identifizieren [136]. Dazu wurde das Widerstandsrauschen einer κ -Cl-Probe gemessen. Um die Oberfläche der Probe besser behandeln zu können, wurde sie in einen lösungsmittelfreien Zwei-Komponenten-Reaktionsklebstoff eingebettet (siehe S. 66). Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten hatte das Abkühlen einen leichten Druck auf die Probe zur Folge. In Abb. 4.10 ist der spezifische Widerstand ρ_{\perp} senkrecht zu den leitfähigen Ebenen als Funktion der Temperatur T aufgetragen. Außerdem ist ein experimentelles Phasendiagramm gezeigt, anhand dessen der Druck auf die Probe und damit ihre Position bestimmt werden konnte (Abb. 4.10, kleines Teilbild). Ein Vergleich der

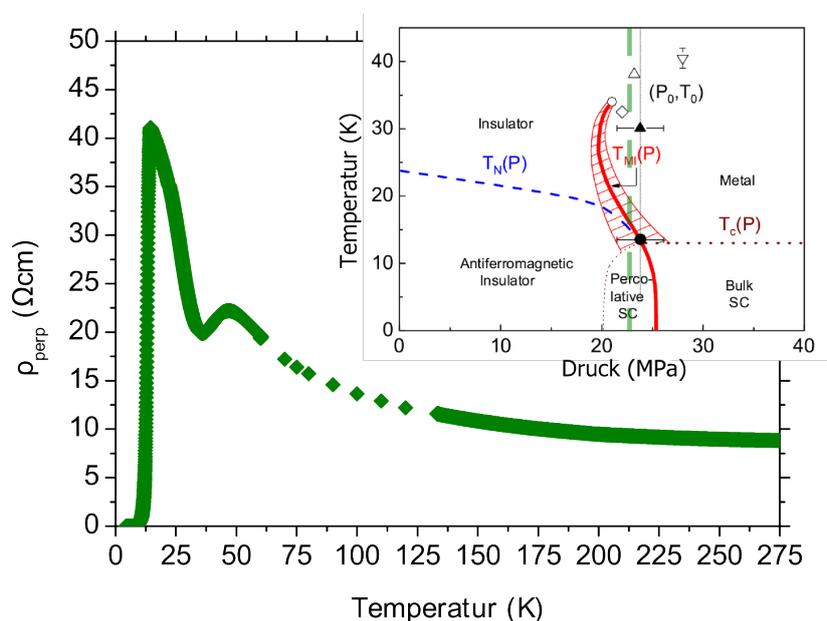


Abbildung 4.10: Spezifischer Widerstand ρ_{\perp} senkrecht zu den leitfähigen Ebenen einer κ -Cl-Probe unter einem Druck von $p \simeq 230$ bar. *Teilbild*: Experimentelles Phasendiagramm. Nach [121].

verschiedenen Temperaturskalen (T_{MI} , T_c) läßt auf einen effektiven Druck von $p \simeq 230$ bar schließen². Deutlich ist der Übergang zur Supraleitung bei $T_c = 12,5$ K zu erkennen. Oberhalb von 15 K verhält sich das System wie ein Isolator – der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur ab. Dabei sind im Bereich $25 \text{ K} < T < 45 \text{ K}$ Anzeichen metallischen Verhaltens zu beobachten, was auf den Mott-Hubbard-Übergang und den damit verbundenen Eintritt in die metallische Phase zurückzuführen ist. Für $T > 45 \text{ K}$ tritt erneut thermisch aktiviertes Verhalten auf, wie es von einem Isolator/Halbleiter zu erwarten ist. Die gestrichelte Linie im experimentellen Phasendiagramm (Abb. 4.10, kleines Teilbild) markiert die Position dieser Probe.

Der elektrische Widerstand ist eine zeitlich gemittelte Größe. Um die Dynamik der Ladungsträger zu untersuchen, wurde die Fluktuationsspektroskopie (siehe Abschn. 3.1) auf organische Ladungstransfersalze angewendet. Dazu wurde die Probe mit konstanter Geschwindigkeit abgekühlt (typischerweise 3 K/h) und die Widerstandskurve aufgenommen. Anschließend wurde die Probe in diskreten Schritten aufgewärmt, wobei jeweils ein Spektrum $S_R(f)$ gemessen wurde. In der Regel wurde dabei der Frequenzbereich von $10 \text{ mHz} < f < 100 \text{ Hz}$ untersucht. Eine solche Messung dauert ungefähr 3,5 h, was diese Experimente sehr zeitaufwendig macht. Im gesamten Temperaturbereich wurde $1/f^\alpha$ -Rauschen beobachtet, wobei der Frequenzexponent α im Bereich von $0,8 - 1,2$ lag. Die Temperaturabhängigkeit des relativen Rauschbeitrags $a_R = S_R \cdot f/R^2$ bei einer Bandbreite von $f = 1 \text{ Hz}$ ist in Abb. 4.11 doppellogarithmisch dargestellt. Besonders auffällig ist ein breites, gaußartiges Maximum bei ca. 100 K – einer Temperatur, die zu keinem Merkmal der Widerstandskurve paßt (siehe Abb. 4.10). Für Temperaturen $T < 60 \text{ K}$ ist a_R nahezu konstant, abgesehen von den Strukturen zwischen 20 und 30 K (Abschn. 4.5.1). Unterhalb von 15 K führen Perkolations-effekte in der Nähe des Übergangs zur Supraleitung zu einem starken Anstieg des relativen Rauschbeitrags [137]. Darauf wird in Abschn. 4.6 genauer eingegangen. Zusätzlich zur Rauschamplitude enthält auch die Temperaturabhängigkeit des Frequenzexponenten α Informationen über die Dynamik der Ladungsträger. Abbildung 4.12 zeigt $\alpha(T)$ für $\kappa\text{-Cl}^*$. An der Stelle, wo bei $a_R(T)$ das gaußartige Maximum auftritt ($T \simeq 110 \text{ K}$), ändert sich α besonders stark. Bei Temperaturen oberhalb von 110 K ist α immer kleiner als 1. Für $50 \text{ K} < T < 110 \text{ K}$ ist $\alpha \geq 1$. Spektrales Gewicht wird an dieser Stelle von hohen zu tiefen Frequenzen verschoben. Unterhalb von 50 K treten charakteristische Abweichungen

²Dieser Wert stimmt auch gut mit dem Widerstandsverlauf unter He-Gasdruck [129] und der bekannten Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur T_c in einem ebenfalls untersuchten Referenzsystem $\beta''\text{-(ET)}_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ überein.

4.4. Der glasartige Übergang in den κ -(ET)₂-X Systemen

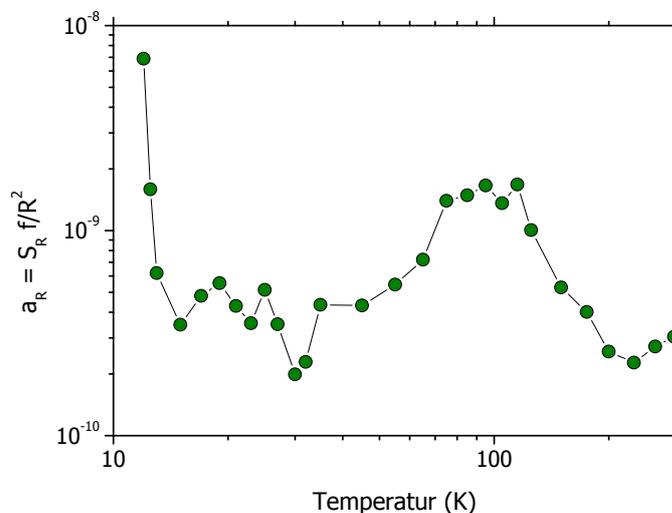


Abbildung 4.11: Relativer Rauschbeitrag $a_R = S_R \cdot f/R^2$ bei einer Bandbreite von $f = 1$ Hz in Abhängigkeit der Temperatur für das System κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl unter Druck (κ -Cl*).

von $\alpha = 1$ auf, die in Abschn. 4.5.1 eingehend diskutiert werden.

Um weitere Rückschlüsse auf die Ursache des $1/f$ -Rauschens in den κ -(ET)₂X-Salzen ziehen zu können, wurden die Daten im Rahmen des Konzepts nicht-exponentieller Kinetik (siehe S. 19 ff) analysiert. Dabei wird ausgenutzt, dass für eine phänomenologische Beschreibung keine Identifikation des zugrundeliegenden Mechanismus notwendig ist. Vielmehr weisen ganz unterschiedlichen Mechanismen des niederfrequenten Rauschens eine universelle Kinematik auf. Das erweiterte *Dutta-Dimon-Horn*-Modell verknüpft die spektrale Leistungsdichte S mit der Verteilung der Anregungsenergien $D(E)$ eines Ensembles von „Fluktuatoren“. Ist die Breite der Verteilung groß gegen $k_B T$, dann gilt:

$$S(\omega, T) \propto \frac{k_B T}{\omega} D(E_\omega, T) \cdot g(T). \quad (4.3)$$

Eine ausführliche Herleitung dieser Beziehung findet sich in Abschn. 1.3.2, S. 19 ff. Die Funktion $g(T)$ beschreibt die Temperaturabhängigkeit der gesamten Rauschleistung und kann bspw. ein Maß für die Änderung der Anzahl und/oder Stärke der Fluktuatoren als Funktion von T sein [38]. Hängt $D(E_\omega, T)$ nicht explizit, sondern nur über E_ω von der

Temperatur T ab, dann folgt aus Glg. (4.3) ein Zusammenhang zwischen dem Frequenzexponenten α und der Temperaturabhängigkeit der PSD:

$$\alpha(\omega, T) = -\frac{\partial \ln S(\omega, T)}{\partial \ln \omega} = 1 - \frac{1}{\ln(\omega\tau_0)} \left[\frac{\partial \ln S_x(\omega, T)}{\partial \ln T} - \frac{\partial \ln g(T)}{\partial \ln T} - 1 \right]. \quad (4.4)$$

Aus dem Temperaturverlauf der PSD kann eine Vorhersage für $\alpha(T)$ berechnet werden. Stimmen die experimentellen Werte von $\alpha(T)$ gut mit der Vorhersage überein, dann sind die Annahmen des DDH-Modells erfüllt (siehe S. 21) und die Verteilung der Anregungsenergien $D(E)$ kann aus der Messung von $S(T)$ bestimmt werden. Am Beispiel des System $\kappa\text{-Cl}^*$ ist diese Vorgehensweise in Abb. 4.12 und 4.13 dokumentiert. Abbildung 4.12 zeigt

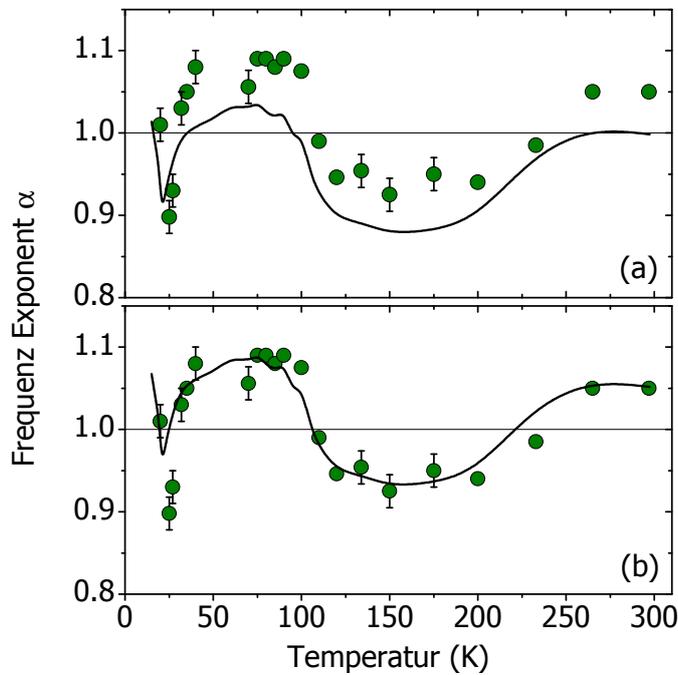


Abbildung 4.12: Experimentelle Werte von $\alpha(T)$ für $\kappa\text{-Cl}^*$ (Symbole) und aus dem Temperaturverlauf der PSD (siehe Abb. 4.11) berechnete Vorhersage (Linie) für den Fall (a) $g(T) = 1$ und (b) $g(T) \propto T^{-3/2}$.

den experimentell bestimmten Verlauf von $\alpha(T)$ (Symbole) und die aus der Temperaturabhängigkeit der PSD (siehe Abb. 4.11) bestimmte Vorhersage (Linie) für den Fall (a) $g(T) = 1$ und (b) $g(T) \propto T^{-3/2}$. Aufgrund der logarithmischen Ableitung in Glg. 4.4 hat ein Potengesetz $g(T) = a \cdot T^{-b}$, $b > 0$ eine konstante Verschiebung der Kurve um $(b - 1)$ zur Folge. Für Temperaturen $T > 75$ K stimmt der berechnete Temperaturver-

4.4. Der glasartige Übergang in den κ -(ET)₂-X Systemen

lauf von α für $g(T) \propto T^{-3/2}$ sehr gut mit den experimentellen Daten überein (siehe Abb. 4.12 (b)), während für $T < 75$ K eher der Fall $g(T) = 1$ zutrifft (siehe Abb. 4.12 (a)). Unterhalb von ca. 75 K variiert die Stärke und/oder Anzahl der Fluktuatoren nur wenig. Nach Glg. 4.3 nimmt die Rauschleistung oberhalb dieser Temperatur proportional zu $T^{-3/2}$ ab. Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen theoretischer Beschreibung und experimentellen Daten kann anschließend $D(E)$ aus dem Temperaturverlauf $S(T)$ errechnet werden. Für das Beispiel der κ -Cl*-Probe ist das Ergebnis im linken Teilbild der Abb. 4.13 dargestellt. Deutlich ist für die Bandbreite $f = 1$ Hz ein Maximum in der Ver-

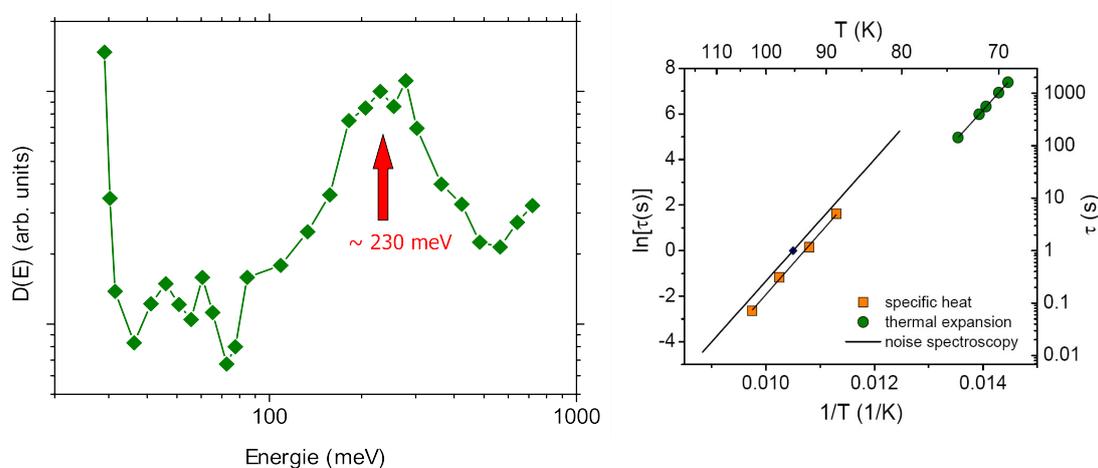


Abbildung 4.13: *Links:* Verteilung der Anregungsenergien $D(E)$ berechnet aus $S(T)$ mittels Glg. 4.3. Für Temperaturen $T > 75$ K wurde $g(T) \propto T^{-3/2}$ angenommen. *Rechts:* Arrhenius-Darstellung der in der spezifischen Wärme (Quadrate, [105]) und der thermischen Ausdehnung (Kreise, [67]) beobachteten Anomalien am thermischen Glasübergang in κ -Cl. Verbindungslinien stehen für Aktivierungsenergien $E_a = 223$ meV bzw. $E_a = 227$ meV. In $D(E)$ tritt für die Bandbreite $f = 1$ Hz ein Maximum bei ca. 230 meV auf, dass ebenfalls eingetragen ist (Diamant). Als Funktion der Bandbreite f verschiebt sich das Maximum entlang der durchgezogenen Linie. Die Länge der Linie entspricht dem zugänglichen Frequenzintervall.

teilung der Anregungsenergien $D(E)$ bei $E \simeq 230$ meV zu erkennen. Dieses Maximum in der Anregungsenergie korrespondiert mit dem Maximum des relativen Rauschbeitrags S_R/R^2 bei einer Temperatur von ca. 110 K (siehe Abb. 4.11). An der gleichen Stelle ändert sich $\alpha(T)$ sehr stark. Spektrales Gewicht wird von hohen Frequenzen ($\alpha < 1$) zu tiefen Frequenzen ($\alpha > 1$) verschoben (siehe Abb. 4.12). Die Anregungsenergie $E_a = 230$ meV ist bereits aus thermodynamischen Untersuchungen und NMR-Messungen bekannt. Wie

Messungen der spezifischen Wärme an dem System κ -Cl [105] und der thermischen Ausdehnung an den Systemen κ -Br und κ -Cl [67] zeigen, treten im Temperaturintervall von 70 – 80 K Anomalien auf, wie sie für einen Glasübergang typisch sind. Die sogenannte thermische Glasübergangstemperatur T_g ist dabei von der Abkühlrate und der jeweiligen Meßdauer abhängig (siehe Abschn. 2.2). Wird die thermische Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit der Abkühlrate bestimmt, kann auf die Aktivierungsenergie E_a des zugrundeliegenden Prozesses rückgeschlossen werden. Das Ergebnis ist im rechten Teilbild der Abb. 4.13 zu sehen. Die Arrhenius-Darstellung zeigt das thermisch aktivierte Verhalten ($\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$) der Anomalien in der spezifischen Wärme (Quadrate) und der thermischen Ausdehnung (Kreise). Die Relaxationszeit τ wurde dabei auf unterschiedliche Weise bestimmt: bei den AC-Messungen der spezifischen Wärme hängt τ mit der Meßfrequenz zusammen; bei der thermischen Ausdehnung wurde τ mittel eines einfachen Zwei-Zustandsmodells abgeschätzt [97]. Der leichte Versatz zwischen den Meßmethoden ist durch die Annahme verschiedener Anschlagzeiten τ_0 zu erklären. Aus dem Anstieg wurde die Aktivierungsenergie $E_a = 223$ meV bzw. $E_a = 227 \pm 26$ meV bestimmt. Das mittels der Fluktuationsspektroskopie bestimmte Maximum in der Verteilung der Anregungsenergien $D(E)$ ($f = 1$ Hz) ist ebenfalls in Abb. 4.13, rechts eingetragen (Diamant). Als Funktion der Bandbreite f verschiebt sich das Maximum entlang der durchgezogenen Linie. Die Länge der Linie entspricht dem zugänglichen Frequenzintervall.

Zur Untersuchung der Relaxationsdynamik an strukturellen Glasübergängen wird üblicherweise die dielektrische Spektroskopie eingesetzt. In den κ -(ET)₂X-Salzen kann diese Methode nicht angewendet werden, da selbst die Leitfähigkeit des isolierenden/halbleitenden System κ -Cl im relevanten Temperaturbereich noch zu hoch ist [138]. Ein indirekter Hinweis auf die Ursache des Glasübergangs stammt aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der ¹H Kernspin-Gitter-Relaxationszeitrate geteilt durch die Temperatur $(T_1 T)^{-1}$ im κ -Cl-System [139]. Der starke Anstieg oberhalb von 200 K und das Maximum bei ca. 280 K in Abb. 4.14 haben keine elektronische Ursache, sondern können thermisch aktivierten Vibrationen der ET-Moleküle zugeschrieben werden, die mit der Orientierung der Ethylen-Endgruppen zusammenhängen (siehe Abb. 4.5). Zur Analyse des Beitrags der Vibrationen zu T_1^{-1} muß der elektronische Beitrag abgezogen werden, der aus der Extrapolation der Daten unterhalb von 160 K gewonnen werden kann. Daraus folgt die Abschätzung einer Aktivierungsenergie der Vibrationen von $E_a = 224 \pm 9$ meV. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten und der thermodynamischen Experimente legen den Schluß nahe, dass der Glasübergang in engem Zusammenhang mit molekularen Freiheitsgraden des ET-Moleküls

4.4. Der glasartige Übergang in den κ -(ET)₂-X Systemen

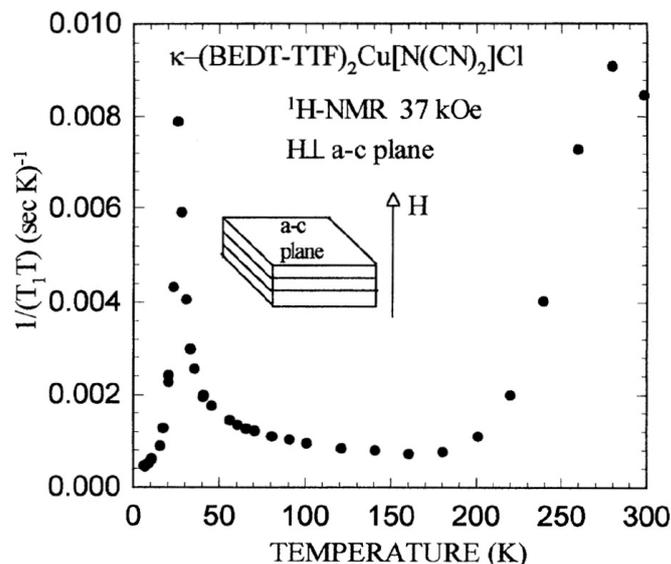


Abbildung 4.14: $(T_1T)^{-1}$ als Funktion der Temperatur. Senkrecht zu den leitfähigen Schichten wurde ein Magnetfeld von 37 kOe angelegt. Das Maximum bei 280 K stammt von Vibrationsfreiheitsgraden der ET-Moleküle. Das scharfe Maximum bei 26 – 27 K markiert den magnetischen Übergang. Entnommen aus [139].

innerhalb des Kristallgitters steht. Dementsprechend handelt es sich bei den κ -(ET)₂X-Salzen um sogenannte *plastische* Kristalle (siehe z.B. [62]).

Zeigen tatsächlich die Vibrationsanregungen der ET-Moleküle eine glasartige Dynamik, dann sollte das Maximum in S_R/R^2 bzw. $D(E)$ unabhängig von der Wahl des Anions X auftreten.

Das wird im Folgenden genauer untersucht, wobei die Frage im Mittelpunkt stehen soll, in welchem Zusammenhang die Anomalien in $\alpha(T)$ bzw. $a_R = S_R \cdot f/R^2$ bei einer Temperatur von ca. 110 K mit der thermischen Glasübergangstemperatur von 70 – 80 K stehen.

In Abb. 4.15 wird die Temperaturabhängigkeit des normierten relativen Rauschbeitrags $a_R(T)/a_R(T = 50 \text{ K})$ für die Systeme κ -Cl*, κ -D₈-Br und κ -NCS miteinander verglichen. Die Temperatur $T = 50 \text{ K}$ wurde deshalb gewählt, weil die Meßdaten oberhalb sehr gut miteinander übereinstimmen. Bei doppellogarithmischer Auftragung der Meßergebnisse ist das noch deutlicher zu erkennen (siehe Abb. 4.19). In allen Systemen tritt bei $T \simeq 110 \text{ K}$ ein gaußförmiges Maximum auf. Im rechten, oberen Teilbild der Abb. 4.15 ist das für κ -D₈-Br verdeutlicht. Aufgetragen sind die Meßwerte S_R/R^2 bei der Bandbreite $f = 1 \text{ Hz}$ als Funk-

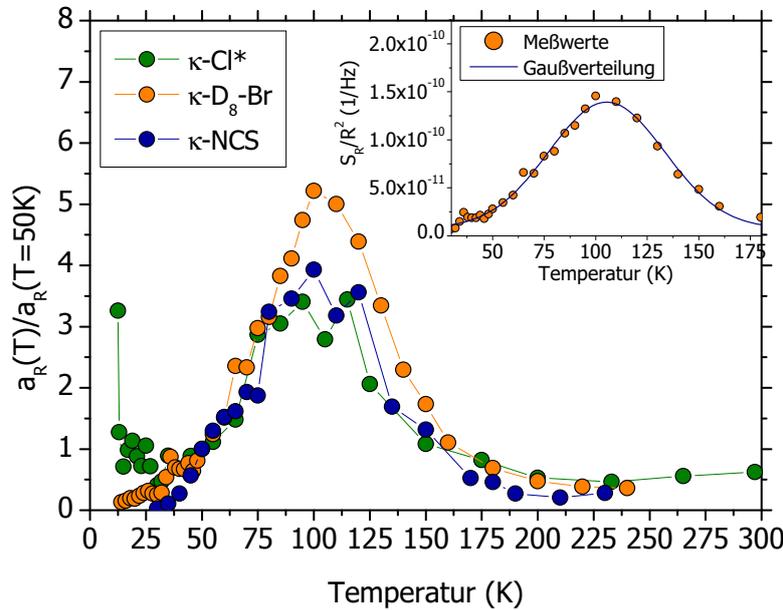


Abbildung 4.15: Vergleich des normierten rel. Rauschbeitrags $a_R(T)/a_R(T = 50 \text{ K})$ für drei verschiedene Systeme (Bandbreite $f = 1 \text{ Hz}$). *Teilbild*: Gaußförmiges Maximum bei $T \simeq 110 \text{ K}$ am Bsp. des $\kappa\text{-D}_8\text{-Br}$ -Systems.

tion von T . Die Kurve entspricht einer angepaßten Gaußverteilung. Oberhalb von $70 - 80 \text{ K}$ ist der Temperaturverlauf für alle drei Systeme nahezu identisch. Das spiegelt sich auch im Verhalten von $\alpha(T)$ wider, wie in Abb. 4.16 zu sehen ist. Dabei zeigt Abb. 4.16 (a) den Temperaturverlauf von α für das System $\kappa\text{-D}_8\text{-Br}$. Die violette Linie entspricht der Vorhersage des DDH-Modells unter der Annahme, dass $g(T) = 1$ für $T \leq 75 \text{ K}$ und $g(T) \propto T^{-3/2}$ für $T > 75 \text{ K}$ gilt (siehe auch Abb. 4.12). Das Verhalten für den einfachen Fall, dass $g(T) = 1$ im gesamten Temperaturbereich gilt, ist durch die grau gestrichelte Linie angegeben. Der deutliche Versatz für $T > 75 \text{ K}$ tritt in allen untersuchten Systemen auf und kann durch ein Potenzgesetz $g(T) = a \cdot T^{-b}$, $b > 0$ berücksichtigt werden. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und der theoretischen Vorhersage ist hervorragend. Bisher sind nur wenige Systeme bekannt, in denen das DDH-Modell ähnlich überzeugend angewendet werden kann. In allen drei Proben ist zu beobachten, dass sich α im Temperaturintervall $75 - 150 \text{ K}$ stufenförmig von $\alpha \simeq 1,1$ auf $\alpha \simeq 0,9$ ändert (siehe Abb. 4.16 (b)). Das entspricht einer Verschiebung spektralen Gewichts von tiefen ($\alpha > 1$) zu hohen Frequenzen ($\alpha < 1$).

4.4. Der glasartige Übergang in den κ -(ET)₂-X Systemen

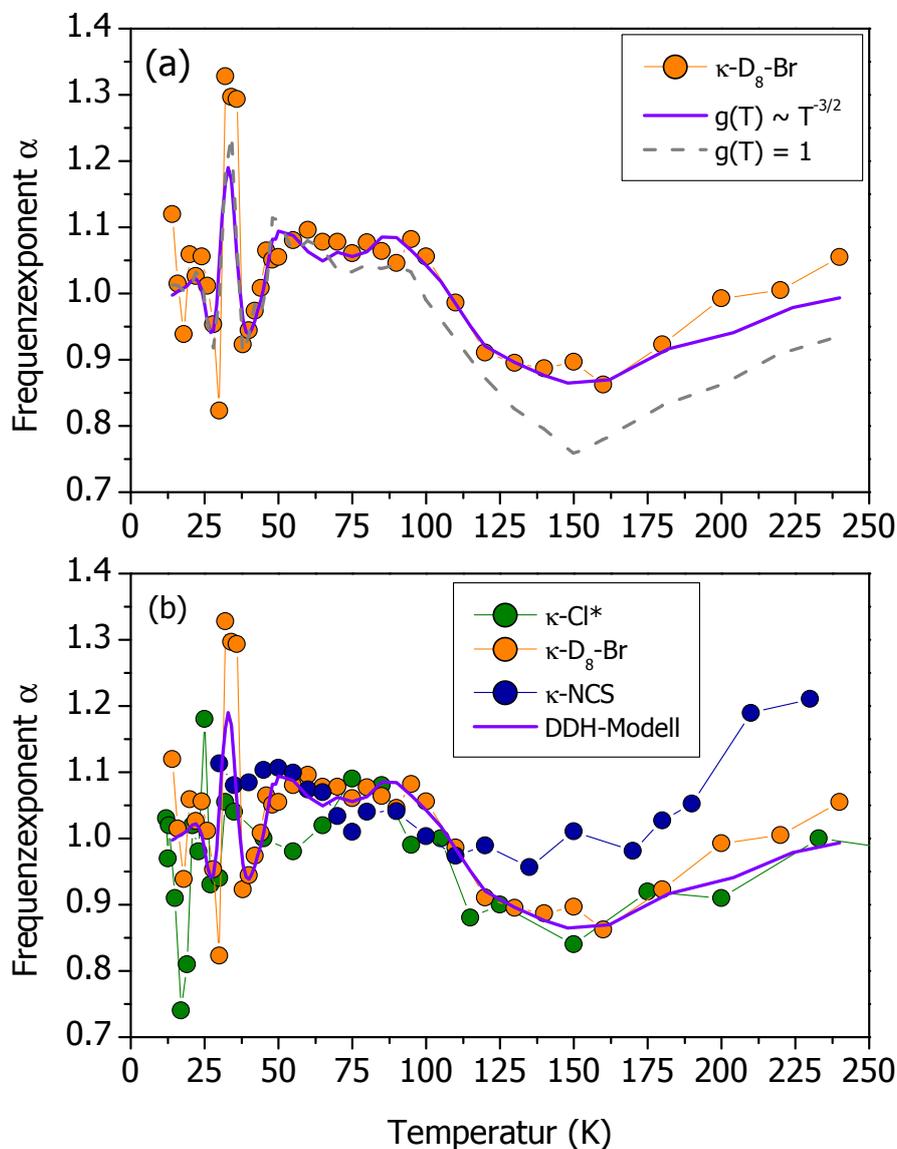


Abbildung 4.16: (a) Temperaturverlauf des Frequenzexponenten α für das κ -D₈-Br-System. Die violette Linie entspricht der Vorhersage des DDH-Modells mit $g(T) \propto T^{-3/2}$ bei $T > 75$ K. Die grau gestrichelte Kurve zeigt das Verhalten für den einfachen Fall, dass $g(T) = 1$ im gesamten Temperaturbereich gilt. (b) Vergleich von $\alpha(T)$ für die drei Systeme κ -Cl*, κ -D₈-Br und κ -NCS.

Wie der Vergleich der experimentellen Daten für die κ -(ET)₂X-Systeme mit polymerartigen Anionen ($X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$, $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ und $\text{Cu}(\text{NCS})_2$) zeigt, sind sowohl das Maximum in $a_R(T)$ bei ca. 110 K als auch die Abnahme der Kopplungsstärke $g(T) \propto T^{-b}$, $b > 1$ für Temperaturen oberhalb 75 K universelle Merkmale der Dynamik der Ladungsträger. Neue Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe an dem System α -(ET)₂I₃ und verschiedenen θ -(ET)₂X-Salzen zeigen, dass weder das Maximum in $a_R(T)$ noch $g(T) \neq 1$ in diesen Materialien zu beobachten ist. Die Vibrationsanregungen des ET-Moleküls (Reorientierung der Ethylen-Endgruppen) sind demnach nicht allein für den Glasübergang in den κ -(ET)₂X-Systemen verantwortlich. Vielmehr besteht ein Zusammenhang zwischen der glasartigen Dynamik und der Kopplung der Vibrationsanregungen der ET-Moleküle an die kettenförmigen Anionen (via H-Brückenbindung). Darauf deuten auch Untersuchungen der thermischen Ausdehnung an κ -D₈-Br hin. Im Abschn. 4.6 seiner Doktorarbeit diskutiert *M. de Souza* eine „Rigid-Unit“-Schwingungsmode als Ursache der negativen Längenausdehnung in Richtung der kristallographischen a -Achse [140]. Dieses Verhalten ist von kettenförmigen Polymeren wohlbekannt, die sich bei Erhöhung der Temperatur zusammenziehen. Genau das geschieht bei Temperaturen oberhalb von ca. 75 K in den κ -(ET)₂X-Salzen in Richtung der a -Achse, welche gerade mit der Längsachse des Anions zusammenfällt.

Am Beispiel von κ -D₈-Br ist das in Abb. 4.17 dargestellt. Gezeigt ist die relative Längenausdehnung $\Delta l_a/l_a$ entlang der a -Achse als Funktion der Temperatur (siehe Abb. 4.17 (a)). Es sind im Wesentlichen drei verschiedene Bereiche zu unterscheiden: Abgesehen von den Anomalien bei tiefen Temperaturen, dehnt sich das System zwischen 0 K und 75 K aus. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α_a ist positiv (siehe Abb. 4.17 (b)). Bei $T \simeq 75$ K hat die relative Längenausdehnungen einen Knick und der Ausdehnungskoeffizienten wechselt plötzlich das Vorzeichen. Im Temperaturbereich von 75 – 145 K ist der Ausdehnungskoeffizient negativ und das System zieht sich bei steigender Temperatur entlang der a -Achse zusammen. Bei $T = 145$ K wechselt das Vorzeichen von α_a erneut. Der Ausdehnungskoeffizient ist wieder positiv und das System dehnt sich mit steigender Temperatur aus. Die negative thermische Ausdehnung zwischen ca. 75 K und ca. 145 K kann als ein „Aufweichen“ des Gitters betrachtet werden. Für steigende Temperatur $T > 75$ K verlieren die Anionenkettens an Steifigkeit. Sie ziehen sich zusammen und der Kristall zeigt in a -Richtung eine erhöhte Plastizität. Das Zusammenziehen führt zu einer höheren Flexibilität der Anionenkettens und damit zu einer erhöhten Beweglichkeit der Ethylen-Endgruppen, die sich somit schneller und leichter umorientieren können. Genau diese Art der Dynamik charakterisiert jedoch einen Glasübergang.

4.4. Der glasartige Übergang in den κ -(ET)₂-X Systemen

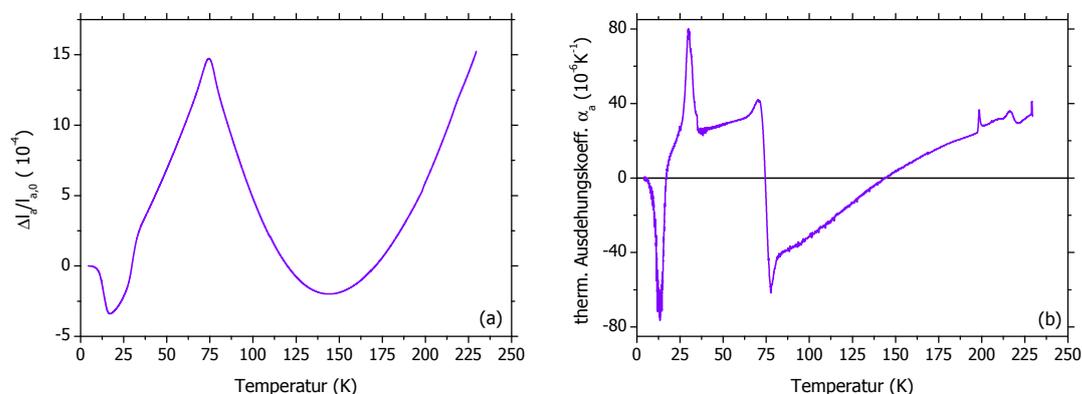


Abbildung 4.17: (a) Gemessene Temperaturabhängigkeit der relativen Längenausdehnung $\Delta l_a/l_a$ in Richtung der kristallographischen a -Achse am Bsp. des Systems κ -D₈-Br. (b) Thermischer Ausdehnungskoeffizient in a -Richtung α_a als Funktion von T . Aus [140].

Die MCT (siehe Abschn. 2.2.1) liefert eine Erklärung für das Maximum in $\alpha_R(T)$. Dazu wird folgendes Szenario betrachtet: Die ET-Moleküle und die polymerartigen Anionen bilden eine „Flüssigkeit“, wobei die Anionen für die räumliche Anordnung der ET-Moleküle sorgen – die Anionen bilden den „Käfig“ für die ET-Moleküle. Aufgrund ihrer molekularen Freiheitsgrade können die ET-Moleküle eine „Zappelbewegung“ innerhalb des Käfigs ausführen. Eine Kopplung zwischen den Anionen und den ET-Molekülen besteht durch die Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Ethylen-Endgruppen und dem Anion. Ausgehend von tiefen Temperaturen wird das System aufgewärmt: Unterhalb von 70 K ist der Käfig (auf menschlichen Zeitskalen) unveränderlich. Das System dehnt sich mit steigender Temperatur aus. Zwischen 70 und 80 K nimmt die strukturelle Relaxationszeit Werte an, die von der Größenordnung der Meßdauer sind. Innerhalb der Messung kann das System seine neue Gleichgewichtslage einnehmen. Der Käfig ist nicht mehr unveränderlich. Die thermische Ausdehnung des *plastischen* Kristalls weicht vom linearen Verhalten ab. Die Kristallstruktur wird weicher und es ist eine negative Längenausdehnung zu beobachten. Das Aufweichen des Käfigs hat eine Zunahme der Beweglichkeit der ET-Moleküle zur Folge. Die Anregungsenergie $E_a \simeq 230 \text{ meV}$, die aufgebracht werden muß, damit sich die Ethylen-Endgruppen umorientieren können (Auflösen der Wasserstoff Brückenbindung zum Anion, Reorientierung des ET-Moleküls bzgl. des Anions), kann direkt aus der Fluktuationsspektroskopie bestimmt werden. E_a ist materialspezifisch und hängt von der speziellen Umge-

bung der ET-Moleküle ab (z.B. Art des Anions, Packungsmotiv der ET-Moleküle). Der strukturelle Relaxationsprozeß (α -Prozeß), der mit der Entstehung des Käfigs verbunden ist, hat deshalb Einfluß auf das Widerstandsrauschen, weil die elektronischen Eigenschaften an die Orientierung der Ethylen-Endgruppen gekoppelt ist und deren Dynamik von der Starrheit des Käfigs abhängt.

Da die dielektrische Spektroskopie nur auf sehr gute Isolatoren anwendbar ist, stellt die Fluktuationsspektroskopie eine interessante Alternative dar, um die Dynamik in der Nähe des Glasübergangs in plastischen Kristallen oder Orientierungsgläsern mit guter elektrischer Leitfähigkeit zu untersuchen.

An dieser Stelle soll besonders hervorgehoben werden, dass die glasartige Dynamik in den κ -(ET)₂X-Salzen zwar einen wesentlichen Beitrag zu den Widerstandsfluktuation, jedoch nicht die Ursache des $1/f$ -Rauschens darstellt. Das zeigt insbesondere der Vergleich mit Systemen, in denen kein Glasübergang beobachtet wird (z.B. α -(ET)₂I₃). Auch in diesen Systemen wird $1/f$ -Rauschen beobachtet. Ein weiterer Hinweis ist die erhöhte Rauschleistung bei tiefen Temperaturen (siehe Abschn. 4.3), wo der Glasübergang keinen Einfluß mehr haben sollte. Mögliche Mechanismen des $1/f$ -Rauschens in organischen Ladungstransfersalzen werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

4.5 Magnetische und ungewöhnliche metallische Eigenschaften der κ -(ET)₂X-Systeme

Aus der Beobachtung der glasartigen Dynamik im Widerstandsrauschen kann ein Rückschluß auf den Transportmechanismus in den κ -(ET)₂X-Salzen gezogen werden. Wie die Experimente gezeigt haben, steht das Maximum in $a_R(T)$ in Verbindung mit der Anregungsenergie charakteristischer Molekülschwingungen des ET-Moleküls. Da diese strukturellen Freiheitsgrade an das Widerstandsrauschen gekoppelt sind, muß den Ethylen-Endgruppen bzw. ihrer Koordination mit dem Anion eine Schlüsselfunktion im elektronischen Transport zukommen (siehe Abschn. 4.4). Es ist davon auszugehen, dass Hüpfprozesse zwischen den leitfähigen ET-Ebenen dabei eine entscheidende Rolle spielen [138]. Die Hüpfmatrixelemente hängen sicher von der Orientierung der Ethylen-Endgruppen in Bezug auf das Anion ab. Die Reorientierung der CH₂-Gruppen ist aber gerade der glasartigen Dynamik unterworfen, wie sie oben beschrieben wurde. Dass Hüpfprozesse den dominierenden Beitrag zum spezifischen elektrischen Widerstand liefern, läßt sich auch aus dem hohen Rausch-

beitrag in den organischen Ladungstransfersalzen schließen (siehe Abschn. 4.3). Kürzlich durchgeführte CESR-Messungen (Conduction Electron Spin Resonance) von *Antal et al.* weisen darauf hin, dass die ET-Schichten an sich auch bei Raumtemperatur gute metallische Eigenschaften besitzen. Außerdem bleiben die Elektronen vergleichsweise lang auf eine einzelne ET-Schicht beschränkt und können sich einige hundert Nanometer innerhalb einer Schicht ausbreiten, bevor sie in die nächste Ebene hüpfen [134]. Die Spins einer einzelnen ET-Schicht vermischen sich innerhalb der Spinrelaxationszeit $T_1 \simeq 1$ ns nicht mit Spins benachbarter Ebenen, da für die Spindiffusionszeit $\tau_{Spin} \simeq 1,4$ ns gilt. Die leitfähigen Schichten sind stark entkoppelt. Für Temperaturen unterhalb von ca. 50 K ändert sich dieses Verhalten abrupt und die Aufspaltung des CESR-Signals verschwindet für die metallischen κ -(ET)₂X-Systeme [135]. Das deutet auf eine sprunghaften Änderung der Kopplung zwischen den ET-Ebenen hin. Dieses Phänomen soll im Folgenden genauer untersucht werden.

4.5.1 Fluktuationsspektroskopie nahe der T^* -Anomalie in den metallischen Systemen

Das Verständnis der elektronischen Eigenschaften der metallischen Phase hat eine große Bedeutung, da der metallische Zustand als Vorstufe zur Supraleitung Rückschlüsse auf die paarbildende Wechselwirkung sowie andere wesentliche Korrelationen und damit auf die Art der Supraleitung zulässt [141, S.129 ff]. Ähnlich wie in den Hochtemperatursupraleitern oder den neuen Eisenpniktiden weist die metallische Phase in den organischen Ladungstransfersalzen ungewöhnliche Eigenschaften auf. In einer Vielzahl von Experimenten tritt in den metallischen Systemen der κ -(ET)₂X-Salze bei einer charakteristischen Temperatur T^* eine Anomalie auf, deren Ursache kontrovers diskutiert wird (siehe S. 81). Die Ausbildung einer Pseudo-Energielücke in der Zustandsdichte wird ebenso zur Erklärung herangezogen wie der Übergang von einer kohärenten Fermi-Flüssigkeit bei tiefen Temperaturen zu einem Regime inkohärenter Anregungen („bad metal“) bei hohen Temperaturen, eine Ladungs- bzw. Spin-Dichtewellen-Instabilität oder die einsetzende Divergenz der elektronischen Kompressibilität aufgrund der Nähe zum Mott-Hubbard-Übergang. Es ist davon auszugehen, dass alle angesprochenen Szenarien Auswirkungen auf die Dynamik der Ladungsträger haben, weshalb die Fluktuationsspektroskopie eine interessante Möglichkeit darstellt, um weitere Beiträge zu dieser Diskussion zu leisten.

Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit systematisch die Eigenschaften des Widerstandsrauschens in der Nähe der T^* -Anomalie für die metallischen Systeme κ -Cl*, κ -D₈-

Br und κ -NCS untersucht. Alle Proben wurden zuerst langsam (ca. 3 K/h) kontinuierlich abgekühlt und anschließend in diskreten Temperaturschritten aufgewärmt, wobei Spektren über mehrere Oktaven der Bandbreite aufgenommen wurden (typischerweise 3,125 Hz, 6,25 Hz, 12,5 Hz und 25 Hz). Die diskreten Widerstandsmessungen sind in Abb. 4.18 miteinander verglichen. Dazu wurden die Meßpunkte auf den Wert bei $T = 250$ K normiert.

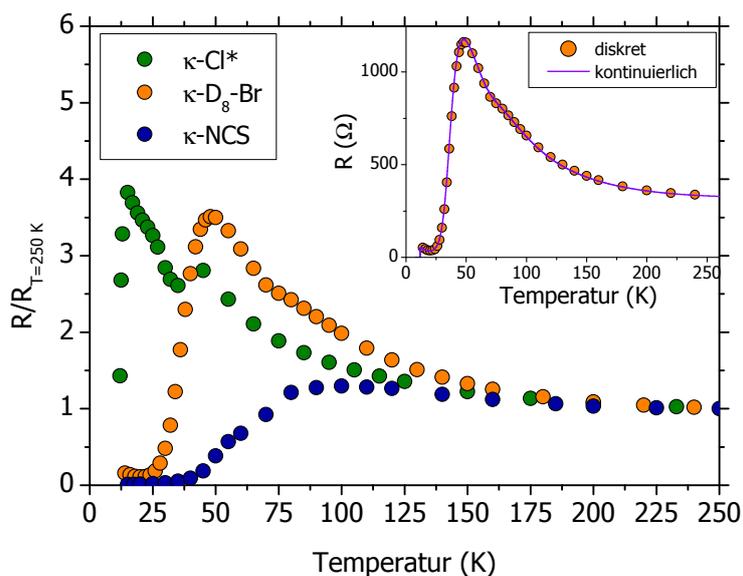


Abbildung 4.18: Vergleich der diskreten normierten Widerstandswerte $R/R(T=250\text{ K})$ als Funktion der Temperatur für die metallischen Systeme κ -Cl*, κ -D₈-Br und κ -NCS. *Kleines Teilbild:* Vergleich der kontinuierlichen Widerstandsmessungen und der diskreten Werte $R(T)$ für das System κ -D₈-Br.

Aus dem Verlauf der Widerstandskurven kann die ungefähre Position der jeweiligen Probe im verallgemeinerten Phasendiagramm (siehe Abb. 4.7) bestimmt werden. Im kleinen Teilbild der Abb. 4.18 ist ein Vergleich der diskreten Meßwerte und der zugehörigen Widerstandsmessung während des kontinuierlichen Abkühlens für das System κ -D₈-Br gezeigt, welcher die hervorragende Übereinstimmung verdeutlicht. Bei der Cl-Probe unter Druck (κ -Cl*, $p \simeq 230$ bar, siehe auch Abb. 4.10) ist deutlich der Übergang in den supraleitenden Zustand bei $T_{c,onset} = 14,4\text{ K}$ zu erkennen. Untersuchungen des Widerstandsrauschens in der Nähe von T_c lassen den Schluß zu, dass der supraleitende Zustand nicht homogen ist, sondern eine elektronische Phasenseparation vorliegt, welche Perkolations-effekte zur Folge hat (siehe Abschn. 4.6). Zwischen 15 und 25 K verhält sich das System isolierend

und für Temperaturen im Bereich von 25 - 45 K ist metallisches Verhalten zu beobachten. Oberhalb von 45 K zeigt die Probe halbleitende Eigenschaften. Die Probe κ -Cl* liegt demnach links des kritischen Punktes (p_0, T_0) und die Mott-Hubbard-Übergangslinie wird zwei Mal gekreuzt (vgl. Abb. 4.7). Im Vergleich dazu liegt die κ -D₈-Br-Probe rechts des kritischen Punktes (siehe Abb. 4.18). Das System wird bei $T_{c,onset} = 12,6$ K supraleitend, wobei keine Perkolations-effekte auftreten (siehe Abschn. 4.6). Oberhalb der Sprungtemperatur verhält sich das System metallisch. Das scheinbar isolierende Verhalten, $dR/dT < 0$, der metallischen Phase in der Nähe von T_c ist möglicherweise auf Lokalisierungseffekte zurückzuführen [142]. Ursache dafür ist vermutlich das Wechselspiel zwischen Unordnung (Anderson-Lokalisierung) und Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Mott-Lokalisierung) in der Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs. Eine erhöhte Elektron-Elektron-Wechselwirkung verstärkt die Lokalisierung (siehe S. 30 ff). Bei $T \simeq 50$ K ist ein Widerstandsmaximum zu beobachten, das mit dem lokalen Maximum der κ -Cl*-Probe bei ähnlichen Temperaturen korrespondiert. In welchem Zusammenhang dieses Widerstandsmaximum mit dem Mott-Hubbard-Übergang bzw. der T^* -Anomalie steht, soll im Folgenden näher untersucht werden. Für Temperaturen $T \geq 50$ K ist das Widerstandsverhalten der Systeme κ -Cl* und κ -D₈-Br beinahe identisch und zeigt halbleitende Eigenschaften. In Abb. 4.18 ist außerdem der Widerstandsverlauf einer κ -NCS-Probe gezeigt. Dieses System liegt weit entfernt von der Mott-Hubbard-Übergangslinie auf der metallischen Seite des Phasendiagramms (siehe Abb. 4.7). Das charakteristische Maximum bei ca. 50 K tritt nicht auf. Stattdessen ist ein breiter Übergang von metallischem Verhalten bei tiefen Temperaturen zu halbleitendem Verhalten bei hohen Temperaturen mit einem charakteristischen Maximum bei $T \simeq 100$ K zu beobachten. Das System wird unterhalb von $T_{c,onset} = 11$ K supraleitend.

In Abb. 4.19 ist der relative Rauschbeitrag $a_R(T)$ für die angesprochenen Systeme in doppellogarithmischer Darstellung aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde $a_R(T)$ auf den Wert bei $T = 50$ K normiert, was sich aufgrund des nahezu identischen Verlaufs des relativen Rauschbeitrags oberhalb von 50 K anbietet (siehe auch Abb. 4.15). Der Verlauf von $a_R(T)$ für Temperaturen $T \geq 75$ K wurde bereits ausführlich im Zusammenhang mit dem Glasübergang diskutiert (siehe Abschn. 4.4). An dieser Stelle soll die Temperaturabhängigkeit von a_R unterhalb von 75 K eingehend besprochen werden. Wie die Betrachtung des Temperaturbereichs von 50 K bis 75 K zeigt, ist der Verlauf von $a_R(T)$ in allen drei Systemen identisch (siehe Abb. 4.19) und ungefähr proportional zu T^2 . Daraus läßt sich schlußfolgern, dass der relative Rauschbeitrag in diesem Temperaturbereich durch ein und denselben Prozeß dominiert wird, obwohl sich das Widerstandsverhalten der

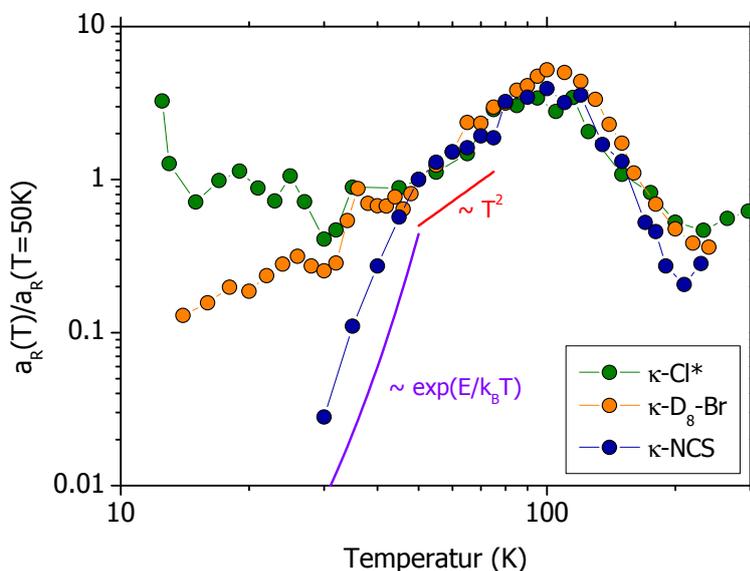


Abbildung 4.19: Vergleich des normierten relativen Rauschbeitrags $a_R(T)/a_R(T = 50\text{K})$ für die metallischen/supraleitenden Systeme $\kappa\text{-Cl}^*$, $\kappa\text{-D}_8\text{-Br}$ und $\kappa\text{-NCS}$.

$\kappa\text{-NCS}$ -Probe wesentlich von dem der $\kappa\text{-Cl}^*$ - bzw. $\kappa\text{-D}_8\text{-Br}$ -Probe unterscheidet. Unterhalb von $T = 50\text{K}$ weichen die drei Kurven allerdings deutlich voneinander ab. In dem weit auf der metallischen Seite liegenden $\kappa\text{-NCS}$ -System ist ein nahezu exponentieller Abfall der Rauschleistung zu beobachten – für $T \leq 50\text{K}$ fällt $a_R(T)$ um beinahe zwei Größenordnungen zu tiefen Temperaturen hin ab. Das ist konsistent mit den Beobachtungen von *Antal et al.*, wonach in dem ebenfalls metallischen System $\kappa\text{-H}_8\text{-Br}$ die Aufspaltung des CESR-Signals aufgrund der plötzlichen Linienverbreiterung unterhalb von 50K verschwindet. Die Verbreiterung läßt darauf schließen, dass die Spindiffusion nicht mehr auf eine einzelne Schicht beschränkt ist, sondern innerhalb der Spinrelaxationszeit T_1 über viele ET-Schichten gemittelt wird ($\tau_{Spin} \ll T_1$). Diese Beobachtung kann auf die Erhöhung der kinetischen Energie t_\perp („inter-layer hopping“) und damit auf eine zunehmend metallische Kopplung der leitfähigen ET-Schichten zurückgeführt werden [134, 135].

Ganz anders verhält sich dagegen die $\kappa\text{-D}_8\text{-Br}$ -Probe. Der Verlauf $a_R(T) \propto T^2$ setzt sich auch zu tiefen Temperaturen fort, wobei für $T \simeq 35\text{K}$ eine zusätzliche Anomalie zu beobachten ist. Daraus folgt, dass der dominierende Beitrag zur Rauschleistung unverändert bleibt und zusätzlich eine neue Energieskala in der Verteilung der Anregungsenergien $D(E)$ eine wesentliche Rolle spielt. Auch in der $\kappa\text{-Cl}^*$ -Probe tritt diese Anomalie auf (siehe

4.5. Magnetische und ungewöhnliche metallische Eigenschaften der κ -(ET)₂X-Systeme

Abb. 4.19). Dagegen ist $a_R(T) \approx \text{const.}$ für $T < 50$ K. Der Anstieg in der Nähe von T_c wird ausführlich in Abschn. 4.6 beschrieben.

Um die Konsequenzen besser diskutieren zu können ist in Abb. 4.20 die Verteilung der Anregungsenergien $D(E)$ der drei Systeme gegenübergestellt. Dabei ermöglicht die außerordentlich gute Übereinstimmung des experimentellen Verlaufs von $\alpha(T)$ und der theoretischen Vorhersage aus dem DDH-Modell (siehe z.B. Abb. 4.12 und 4.16), die Berechnung von $D(E)$ aus dem Temperaturverlauf von a_R nach Glg. 4.3. Aus der Proportionalität

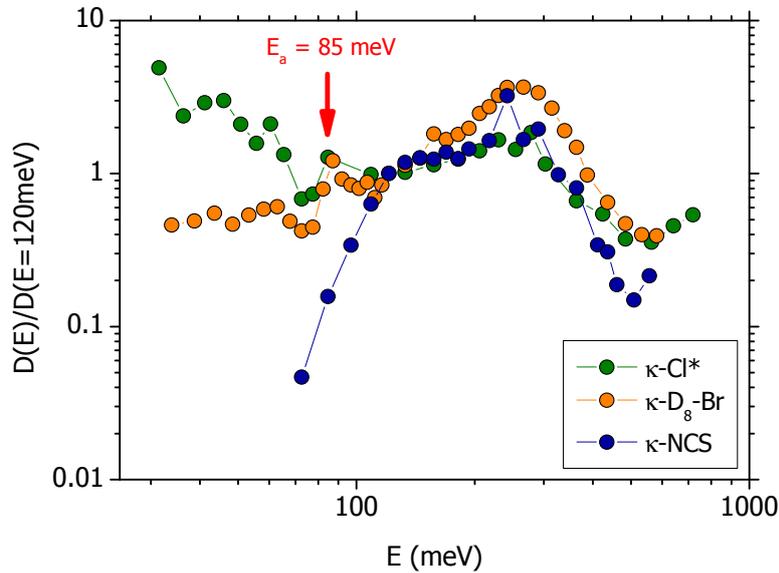


Abbildung 4.20: Gegenüberstellung der Verteilung der normierten Anregungsenergien $D(E)/D(E=120 \text{ meV})$ für die metallischen/supraleitenden Systeme κ -Cl*, κ -D₈-Br und κ -NCS.

$a_R(T) \propto e^{E/k_B T}$ für $T < 50$ K folgt für die Probe des κ -NCS-Systems, dass auch die Energieverteilung $D(E)$ exponentiell abfallen muß. Dementsprechend ist hier eine entscheidende Voraussetzung zur Anwendung des DDH-Modells in diesem Fall nicht erfüllt – die Energieverteilung $D(E)$ darf sich nicht oder nur wenig ändern (siehe Abschn. 1.3.2). Die starke Abnahme der Energiedichte unterhalb von 50 K hat einen starken Abfall der Rauschleistung zur Folge. Das stimmt mit den experimentellen Ergebnissen an Proben des κ -NCS- und des κ -H₈-Br-Systems überein, wonach die Rauschleistung $S^{1/f}$ des $1/f$ -Rauschens für $T < 50$ K sehr stark abnimmt. Unterhalb von 30 K sind keine $1/f$ -Spektren mehr zu beobachten, da $S^{1/f} < S^{\text{therm}}$ gilt.

Im Gegensatz dazu nimmt die Energieverteilung im κ -D₈-Br-System mit sinkender Temperatur nur langsam ab ($a_R(T) \propto T^2 \Rightarrow D(E) \propto E$) und die Energieverteilung $D(E)$ erfüllt die Bedingungen des DDH-Modells im gesamten Temperaturbereich, was die außergewöhnlich gute Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Experiment erklären könnte. In dem System κ -Cl unter Druck (κ -Cl*) ist die Rauschleistung temperaturunabhängig ($a_R(T) \approx \text{const.}$, siehe Abb. 4.19) und die Verteilung der Anregungsenergien wächst mit sinkender Temperatur bzw. Energie ($D(E) \propto 1/E$, siehe Abb. 4.20).

Außer der zugrundeliegenden Energieverteilung $D(E)$ ist das Auftreten einer zusätzlichen Energieskala bei $E \simeq 85$ meV in den Systemen κ -D₈-Br und κ -Cl* besonders interessant (siehe Abb. 4.20). Beide Systeme liegen sehr dicht an der Mott-Hubbard-Übergangslinie jeweils rechts (κ -D₈-Br) und links (κ -Cl*) des kritischen Punktes (siehe Abb. 4.7). Ein möglicher Zusammenhang soll am Beispiel der κ -D₈-Br-Probe beleuchtet werden. Die Abnahme der Energieverteilung mit sinkender Temperatur ($D(E) = f_{bg}(E) \propto E^x$, $x = 0,5 \dots 1$) kann als Untergrund angenommen werden. Für den Bereich von 30 - 150 meV ist $D(E)/f_{bg}(E)$ im unteren Teilbild der Abb. 4.21 dargestellt. Speziell für diese Probe des κ -D₈-Br-Systems verhält sich $a_R(T) \propto T^{1,8}$ (siehe Abb. 4.19). Aus Glg. 1.38 und dem Zusammenhang $E = k_B T \ln(2\pi\omega\tau_0)$ folgt der Untergrundbeitrag $f_{bg}(E)$ zu $D(E)$: $f_{bg} = aE^{0,55}$. Dabei ist a ein frei wählbarer Parameter. Deutlich ist ein Maximum bei $E \simeq 85$ meV zu erkennen (siehe Abb. 4.21, unten). Gleichzeitig mit dem Maximum in $D(E)$ weicht der Frequenzexponent α zwischen 32 - 36 K deutlich von 1 ab (siehe Abb. 4.21, oben; $\alpha \approx 1,3$). Es ist mehr spektrales Gewicht bei tiefen Frequenzen vorhanden, als bei idealem $1/f$ -Rauschen. Im Gegensatz zu der stufenartigen Änderung im Zusammenhang mit dem Glasübergang (siehe Abb. 4.16) zeigt α hier ein Maximum. Sowohl bei einer Annäherung von tieferen als auch von höheren Temperaturen verlangsamen sich die zugrundeliegenden Fluktuationen stark. Diese Beobachtung ist kompatibel mit dem kritischen Verhalten von Fluktuationen in der Nähe eines Phasenübergangs („dynamical scaling hypothesis“, siehe z.B. [143]). Auf eine mögliche Erklärung deuten aktuelle theoretische Untersuchungen des Verhaltens der Quasiteilchen im normalleitenden Zustand der κ -(ET)₂X-Systeme hin, welche starke Spin-Fluktuationen vorhersagen [144, 116, 145, 146]. Der Effekt wird durch eine höhere Coulomb-Abstoßung U (z.B. Verringerung des Drucks) und die Nesting-Eigenschaften der Fermi-Fläche verstärkt.

Eine mögliche alternative Erklärung für das Maximum in $\alpha(T)$ und $D(E)$ wäre die beobachtete räumliche Phasenseparation in den κ -(ET)₂X-Systemen in der Nähe des Mott-

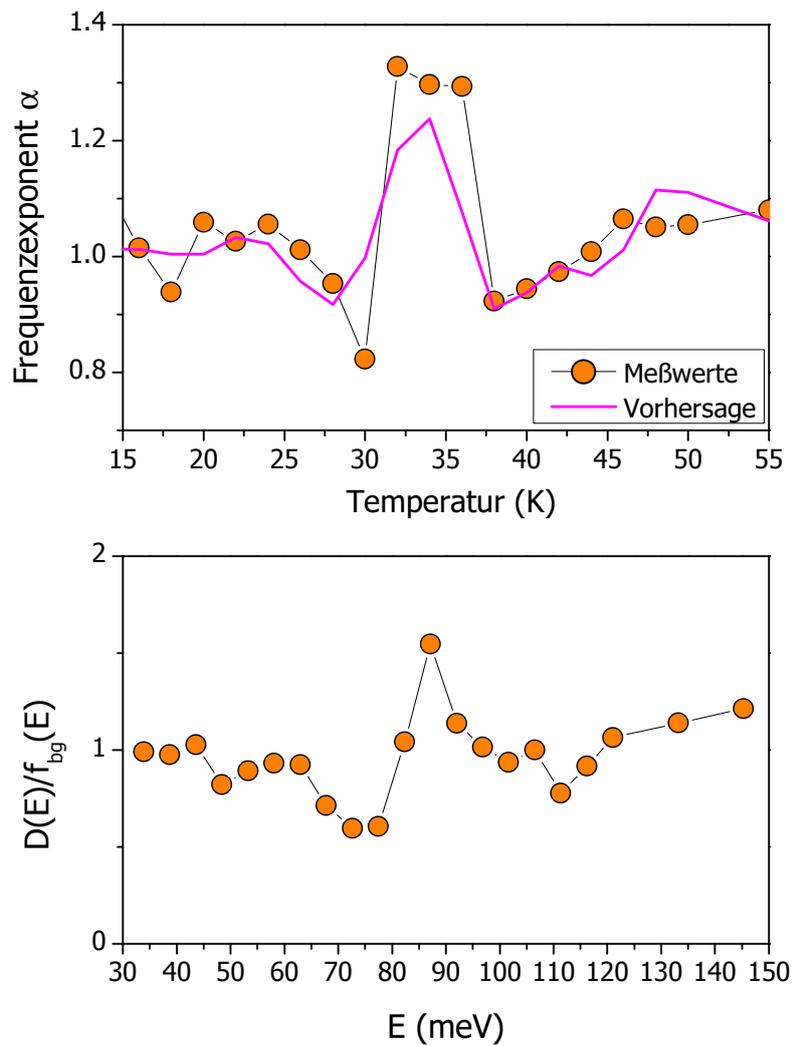


Abbildung 4.21: *Oberes Teilbild:* Frequenzexponent α als Funktion der Temperatur für die κ -8-Br-Probe. Die durchgezogene Linie entspricht der Vorhersage aus dem DDH-Modell. *Unteres Teilbild:* Verteilung der Anregungsenergien $D(E)$ nach Untergrundkorrektur mit $f_{bg}(E) \propto E^{0,55}$.

Hubbard-Übergangs [96, 147, 137] (siehe auch Abb. 4.28 (b)). Die Empfindlichkeit des Rauschens auf räumliche Inhomogenitäten könnte zu einem Anstieg der Rauschleistung in der Nähe des kritischen Punktes führen. Allerdings hat das nicht notwendigerweise ein Maximum in $\alpha(T)$ zur Folge.

Beide Szenarien stimmen mit den in diesem Abschnitt vorgestellten Beobachtungen überein. In den Systemen $\kappa\text{-Cl}^*$ und $\kappa\text{-D}_8\text{-Br}$ (nahe Mott-Hubbard-Übergang \Rightarrow großes U) tritt bei ca. 85 meV eine Anomalie in der Energieverteilung auf (siehe Abb. 4.20). Für die Probe des Systems $\kappa\text{-NCS}$ (sehr gut metallisch \Rightarrow kleines U) ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Überhaupt spielen elektronische Korrelationen in $\kappa\text{-NCS}$ unterhalb von 50 K eine untergeordnete Rolle: $D(E)$ fällt exponentiell ab, siehe Abb. 4.20. Dagegen verhalten sich die $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ -Salze für $T > 50$ K nahezu identisch. In diesem Temperaturbereich wird das Widerstandsrauschen von Hüpfprozessen zwischen den leitfähigen ET-Schichten dominiert. Da anzunehmen ist, dass sich die Hüpfmatrixelemente in Abhängigkeit der Orientierung der Ethylen-Endgruppen des ET-Moleküls bzgl. des polymerartigen Anions verändern, kann die glasartige Dynamik der strukturellen Relaxation im Widerstandsrauschen beobachtet werden (siehe Abschn. 4.4). Die zusätzliche Abnahme des relativen Rauschbeitrags bei steigender Temperatur ($g(T) \propto T^{-3/2}$, siehe Abschn. 4.4) stimmt mit der Vorhersage eines zweikomponentigen Modells des Transports für das System $\kappa\text{-NCS}$ nach *Cariss et al.* überein, in dem bei tiefen Temperaturen entweder Band- oder Tunnelleitfähigkeit und bei hohen Temperaturen Hüpfleitfähigkeit berücksichtigt wird [148]. Demnach dominiert unterhalb von ca. 100 K die metallische bzw. die Tunnelleitfähigkeit und oberhalb von 100 K das Hüpfen den elektronischen Transport. Ein ähnliches Modell, bei dem der elektronische Transport bei hohen Temperaturen durch die thermische Anregung von Ladungsträgern über eine Bandlücke hervorgerufen wird, entwickelten *Toyota & Sasaki* [149]. Kinetische Anregungsprozesse mit einer breiten Verteilung der Anregungsenergien ($D(E) \simeq \text{const.}$), wie sie in diesen Modellen beschrieben werden, stellen gleichzeitig das Standardmodell für die Ursache von $1/f$ -Rauschen dar. Deshalb stimmen beide Szenarien gut mit den vorgelegten Ergebnissen (siehe z.B. Abb. 4.19) überein und werden auch durch die Untersuchungen von *Antal et al.* bestätigt [134, 135]: In den metallischen Systemen $\kappa\text{-NCS}$ und $\kappa\text{-H}_8\text{-Br}$ fällt die Rauschleistung unterhalb von 50 K stark ab, weil die nichtlineare Transportkomponente verschwindet.

Im Gegensatz dazu bleiben die kinetischen Anregungsprozesse in den stark korrelierten Systemen $\kappa\text{-Cl}^*$ und $\kappa\text{-D}_8\text{-Br}$ auch für $T < 50$ K erhalten. Abgesehen von der Anomalie

4.5. Magnetische und ungewöhnliche metallische Eigenschaften der κ -(ET)₂X-Systeme

bei ca. 35 K ändert sich der Temperaturverlauf von a_R für $T \leq 70$ K nur wenig (siehe Abb. 4.19).

Diese Vermutung wird durch kürzlich durchgeführte 3ω -Messungen an den Systemen κ -D₈-Br (starke El.-El.-Wechselwirkung) und κ -H₈-Br (schwächere El.-El.-Wechselwirkung) bestätigt. Bei dieser Wechselspannungsmethode wird mittels eines Lock-In-Verstärkers neben der ersten Harmonischen V_ω auch die 3. Harmonische $V_{3\omega}$ des Anregungssignals detektiert. Das entspricht einem Beitrag $R_{3\omega} = V_{3\omega}/I$ zum elektrischen Widerstand, welcher ein Maß für die nichtlinearen Anteile ist [150]. Wie der Vergleich in Abb. 4.22 zeigt, verhält sich $R_{3\omega}(T)$ in beiden Systemen sehr unterschiedlich. Generell ist festzuhalten, dass die nichtlinearen Komponenten des elektronischen Transports im Wesentlichen dem Widerstandsverlauf folgen (siehe Abb. 4.22). Für das κ -H₈-Br-System ist $R_{3\omega}$ für $T > 50$ K nahezu konstant und deutlich verschieden von Null. Es sind nichtlineare Beiträge zum Widerstand vorhanden. Das stimmt gut mit den Ergebnissen der Fluktuationsspektroskopie an κ -NCS überein, wonach oberhalb von 50 K ein hoher relativer Rauschbeitrag zu beobachten ist (siehe Abb. 4.9). Für $T < 50$ K fällt $R_{3\omega}$ exponentiell auf Null ab. Das gleiche Verhalten ist für $a_R(T)$ zu beobachten (siehe Abb. 4.19). Das legt die Vermutung nahe, dass sowohl das Widerstandsrauschen als auch die nichtlineare Widerstandskomponente mit den kinetischen Anregungsprozessen (Hüpfen oder Anregung über eine Bandlücke) zwischen den leitfähigen Schichten verbunden sind. Unterhalb von 50 K sind die ET-Schichten metallisch gekoppelt. Sowohl $R_{3\omega}(T)$ als auch $a_R(T)$ fallen exponentiell auf Null ab. Oberhalb von 50 K sind die Schichten entkoppelt und kinetische Anregungsprozesse dominieren den elektronischen Transport.

In dem System κ -D₈-Br ist $R_{3\omega}$ bei hohen Temperaturen nahezu konstant und ebenfalls deutlich verschieden von Null, steigt jedoch zwischen 200 und 50 K an und fällt unterhalb von 50 K ebenfalls exponentiell, jedoch auf einen von Null verschiedenen Wert ab. Auch bei tiefen Temperaturen sind nichtlineare Widerstandsbeiträge vorhanden. Die ET-Schichten sind nicht vollständig metallisch gekoppelt und kinetische Anregungsprozesse spielen eine wesentliche Rolle. Das stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen der Fluktuationsspektroskopie überein. Die Temperaturabhängigkeit des relativen Rauschbeitrags $a_R(T) \propto T^2$ setzt sich auch unterhalb $T = 50$ K fort (siehe Abb. 4.19). Die kinetischen Anregungsprozesse dominieren das Rauschen also auch unterhalb von 50 K.

Sowohl das Maximum in $R_{3\omega}$ als auch im Widerstand ist dabei vermutlich auf Lokalisierungseffekte zurückzuführen, welche durch die Nähe des κ -D₈-Br-Systems zum Mott-

Hubbard-Übergang und der damit verbundenen stärkeren El.-El.-Wechselwirkung hervorgerufen werden. Der Wert des Transferintegrals t_{\perp} (senkrecht zu den ET-Ebenen) wird mit steigender Temperatur kleiner ($T \rightarrow 50$ K), die Kopplungsstärke zwischen den Ebenen nimmt also ab und das System wird instabil gegen Mott-Lokalisierung. Der Widerstand wächst stark an. Sind die ET-Schichten vollständig entkoppelt ($T > 50$ K), so dominieren kinetische Anregungsprozesse den Transport und mit steigender Temperatur sinkt der elektrische Widerstand (zum Vergleich siehe Abb. 4.22). Der Temperaturverlauf des relativen Rauschbeitrags $a_R = S_R \cdot f / R^2$ wird von der Widerstandserhöhung nicht beeinflusst, da sich am zugrundeliegenden dynamischen Prozeß (Hüpfen oder Anregung über eine Bandlücke) nichts ändert. Die vorgestellten Beobachtungen stehen im Einklang mit Spekulationen von *Buravov et al.*, wonach in κ -NCS und κ -H₈-Br bei $T \simeq 50$ K ein temperaturinduzierter Metall-Isolator-Übergang auftritt [111, 151].

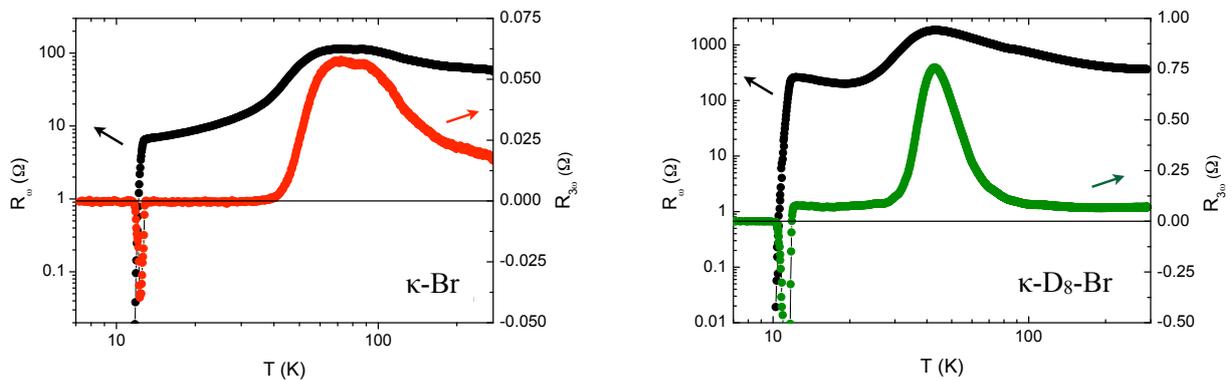


Abbildung 4.22: Vergleich des Temperaturverlaufs von R (schwarze Kurve) und $R_{3\omega}$ (farbige Kurve) für die Systeme κ -H₈-Br (links) und κ -D₈-Br (rechts).

Die experimentellen Ergebnisse der Fluktuationsspektroskopie an den metallischen/supraleitenden Systemen κ -Cl*, κ -D₈-Br und κ -NCS in der Nähe der T^* -Anomalie lassen den Schluß zu, dass das Widerstandsrauschen und damit auch der Widerstand selbst über einen weiten Temperaturbereich durch kinetische Anregungsprozesse (Hüpfen oder Anregung über eine Bandlücke) senkrecht zu den leitfähigen Ebenen bestimmt wird. Die Beobachtung der glasartigen Dynamik (siehe Abb. 4.15) und das langsame Abklingen des relativen Rauschbeitrags a_R zu tiefen Temperaturen im System κ -D₈-Br (siehe Abb. 4.19) liefern die entscheidenden Hinweise darauf. Diese Annahme wird durch neue Messungen der nichtlinearen Beiträge zum Widerstand (3ω -Methode, siehe Abb. 4.22) und durch CESR-Messungen von *Antal et al.* bestätigt [134, 135]. Bei tiefen Temperaturen wird der elek-

tronische Transport durch die elektronischen Eigenschaften der ET-Schichten bestimmt. In den metallischen Systemen (κ -H₈-Br, κ -NCS) ist der Transport zwischen den Schichten kohärent und der Beitrag der kinetischen Anregungsprozesse verschwindet: a_R und $R_{3\omega}$ fallen für $T < 50$ K exponentiell auf Null ab. In den Systemen mit stärkeren elektronischen Korrelationen (κ -D₈-Br, κ -Cl unter Druck) tragen dagegen auch unterhalb von 50 K kinetische Anregungsprozesse zum elektronischen Transport bei: $R_{3\omega} > 0$ für $T < 50$ K und $a_R(T) \propto T^2$.

Bei höheren Temperaturen ($T > 50$ K) wird der elektronische Transport in allen untersuchten Systemen durch kinetische Anregungsprozesse senkrecht zu den Ebenen dominiert und kann durch Veränderungen der Anionenschichten beeinflusst werden. Das zeigen auch aktuelle Experimente von *Sano et al.*, in denen die Röntgenbestrahlung des Systems κ -H₈-Br zu Defekten in den Anionenschichten führt und dramatische Änderungen der elektronischen Eigenschaften zur Folge hat [142]. Dabei spielt die Konkurrenz zwischen struktureller Unordnung und der Nähe des Systems zu einem Mott-Hubbard-Übergang eine wesentliche Rolle.

Auf die Bedeutung der Anionenschichten weisen auch Experimente zur Kühlratenabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften hin [152, 153]. In dem System κ -D₈-Br wurde die Abhängigkeit des Widerstandsrauschens von der Abkühlrate untersucht. In Abb. 4.23 (a) ist der Widerstand als Funktion der Temperatur für verschiedene Abkühlraten aufgetragen. Das kleine Teilbild zeigt den vergrößerten Ausschnitt des supraleitenden Übergangs. Sowohl das Widerstandsmaximum als auch der Übergang zur Supraleitung wird mit zunehmender Abkühlrate zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Der qualitative Verlauf des Widerstands $R(T)$ bleibt allerdings gleich. Bei hohen Temperaturen ist der Widerstand unabhängig von der Abkühlrate. Erst unterhalb des thermischen Glasübergangs $T_g \simeq 75$ K weichen die Widerstandskurven signifikant voneinander ab. Dabei gilt: je höher die Abkühlrate, desto größer der elektrische Widerstand. Bei $T \simeq 18$ K weisen alle Meßkurven ein lokales Widerstandsminimum auf, dessen Position durch die Änderung der Abkühlgeschwindigkeit kaum beeinflusst wird. Der Wert von R bei $T = 18$ K kann als Restwiderstand betrachtet und zur Normierung verwendet werden. Es zeigt sich, dass der strukturelle Glasübergang hauptsächlich das Restwiderstandsverhältnis $RRR = R(300\text{ K})/R(18\text{ K})$ beeinflusst: je höher die Abkühlrate, desto kleiner RRR (siehe Abb. 4.23 (b)). Da der Widerstand bei 300 K nicht von der Abkühlrate abhängt, ist das gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Restwiderstandes RR . Eine schnellere Abkühlgeschwindigkeit führt außerdem zu ei-

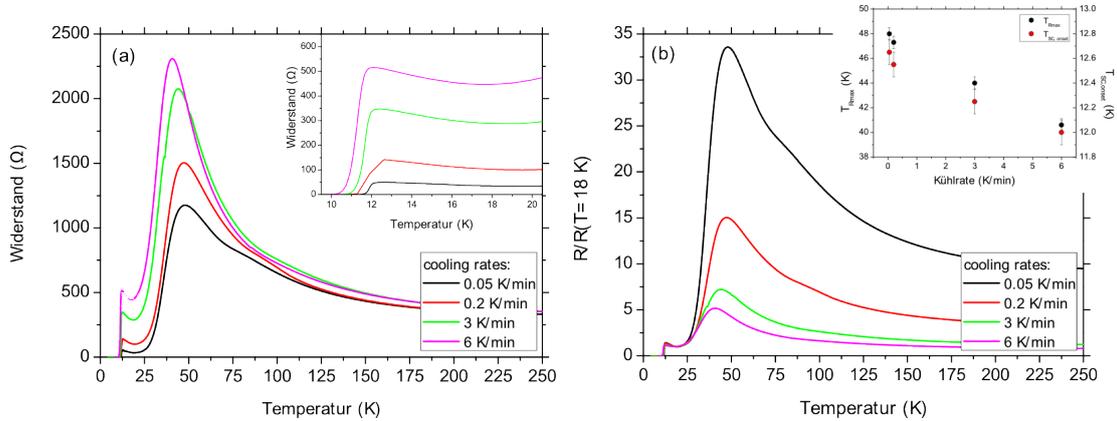


Abbildung 4.23: (a) Kühlratenabhängigkeit des Widerstandsverlaufs $R(T)$. *Kleines Teilbild:* Einfluß der Abkühlrate auf $T_{c,onset}$. (b) Normierter Widerstand $R/R(T = 18\text{ K})$ in Abhängigkeit von T . *Kleines Teilbild:* $T_{R_{max}}$ (linke Achse) und $T_{c,onset}$ (rechte Achse) als Funktion der Abkühlrate.

ner Erhöhung des Widerstandsmaximums (vgl. Abb. 4.23 (a)). Aus der Abb. 4.23 (b) ist jedoch ersichtlich, dass sich eine höhere Abkühlrate stärker auf RR als auf R_{max} auswirkt: R_{max}/RR wird kleiner für größere Abkühlraten. Eine Extrapolation von $T_{R_{max}}$ zu hohen Abkühlgeschwindigkeiten zeigt (siehe Abb. 4.23 (b), kleines Teilbild), dass Widerstandsmaximum und Widerstandsminimum bei einer Abkühlrate von ca. 30 K/min zusammenfallen würde. Das legt die Vermutung nahe, dass sich die Probe bei entsprechend schnellem Abkühlen im gesamten Temperaturbereich wie ein Isolator verhält. Eine entsprechend hohe Abkühlgeschwindigkeit konnte experimentell jedoch nicht realisiert werden [153]. Um den Einfluß des strukturellen Glasübergangs und der damit verbundenen Unordnung auf den elektronischen Transport genauer zu untersuchen wurden für zwei ausgewählte Abkühlraten Rauschmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.24 und Abb. 4.25 dargestellt. Dabei ist in Abb. 4.24 (a) die spektralen Leistungsdichte S_R und in Abb. 4.24 (b) die diskreten Widerstandswerte R als Funktion der Temperatur T für 0,05 (orange) und 5 K/min (schwarz) aufgetragen. $S_R(T)$ ist stark von der Abkühlrate abhängig. Insbesondere unterhalb des thermischen Glasübergangs $T_g \simeq 75\text{ K}$ weichen die Meßergebnisse deutlich voneinander ab. Bei $T = 50\text{ K}$ ist die Rauschamplitude für $\dot{T} = -5\text{ K/min}$ eine Größenordnung höher als für $\dot{T} = -0,05\text{ K/min}$ (siehe Abb. 4.24 (a)). Der qualitative Temperaturverlauf $S_R(T)$ ist unterhalb von 50 K jedoch nahezu identisch. Bei $T \simeq 35\text{ K}$ ist ein Knick in $S_R(T)$ zu beobachten. Danach fällt die Rauschleistung für sinkende Temperaturen exponentiell auf $S_R \simeq 10^{-8}\text{ }\Omega/\text{Hz}$ (orange, 0,05 K/min) bzw. $S_R \simeq 3 \times 10^{-6}\text{ }\Omega/\text{Hz}$

4.5. Magnetische und ungewöhnliche metallische Eigenschaften der κ -(ET)₂X-Systeme

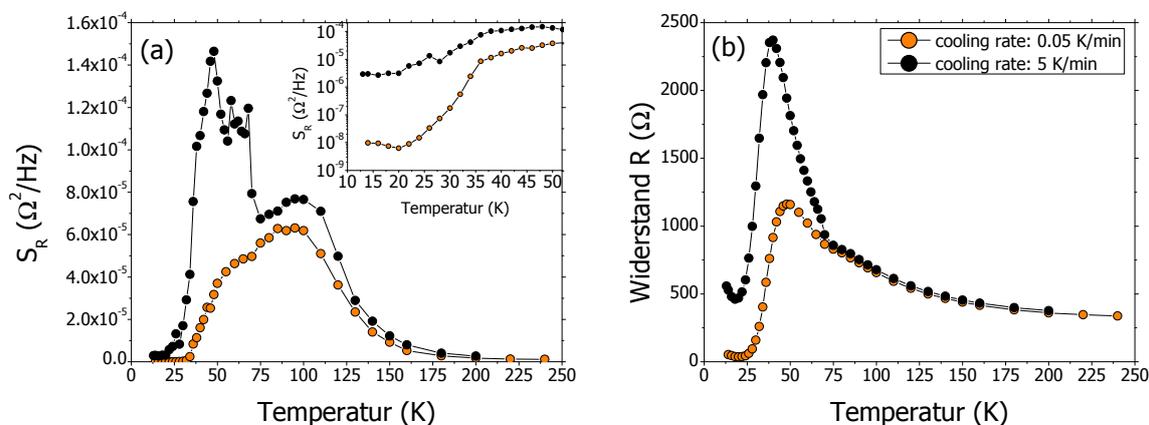


Abbildung 4.24: Spektrale Leistungsdichte S_R bei 1 Hz (a) und diskrete Widerstandswerte R (b) als Funktion der Temperatur für zwei ausgewählte Abkühlraten.

(schwarz, 5 K/min) ab (siehe Abb. 4.24 (a), kleines Teilbild). Besonders auffällig ist, dass sich die Werte von S_R für die beiden Abkühlraten oberhalb von 35 K um ca. eine Größenordnung unterscheiden, während sie für $T = 20$ K um mehr als zwei Dekaden voneinander abweichen. Oberhalb von 35 K ist der Einfluß der Unordnung demnach geringer als für $T < 35$ K. Der gleiche Effekt ist auch im Widerstand zu beobachten: der Restwiderstand (R_{min} , $T \simeq 18$ K) nimmt stärker zu als der maximale Widerstand (siehe Abb. 4.23 (b)). Die Änderung des Widerstands in Abhängigkeit der Abkühlrate führt automatisch zu einer Erhöhung der Rauschleistung (siehe Abschn. 1.3.2). Um diesen Einfluß auszuschließen wird in Abb. 4.25 der relative Rauschbeitrag $a_R = S_R \cdot f / R^2$ betrachtet. Erstaunlicherweise fallen beide Datensätze auch für $T < 75$ K aufeinander. Oberhalb von 75 K ist das zwangsläufig der Fall, da Rauschspektren über mehrere Stunden bei einer konstanten Temperatur aufgenommen werden. Das System hat also zwischen zwei Messungen ausreichend Zeit zu relaxieren. Dass a_R auch unterhalb von 75 K nur wenig von der Abkühlrate abhängt, läßt den Schluß zu, dass der dem $1/f$ -Rauschen zugrundeliegende Prozeß durch die zusätzliche Unordnung nicht signifikant verändert wird. Das schnellere Abkühlen hat eine Veränderung des Absolutwertes des Widerstands, nicht aber der Dynamik der Ladungsträger zur Folge. Die einzige Ausnahme betrifft die Anomalie in a_R bei ca. 35 K (siehe Abb. 4.19 und 4.21). Nach dem langsamen Abkühlen ($\dot{T} = -0,05$ K/min) der Probe ist diese Signatur deutlich ausgeprägt. Dagegen ist für die hohe Abkühlrate ($\dot{T} = -5$ K/min) kein Maximum in a_R in diesem Temperaturbereich zu beobachten. Stattdessen ist in Abb. 4.25 deutlich

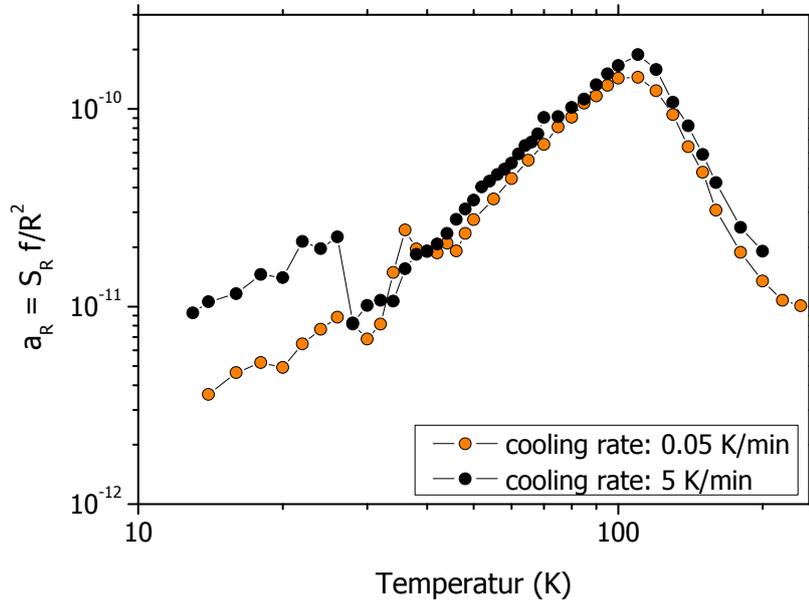


Abbildung 4.25: Spektrale Leistungsdichte S_R bei 1 Hz (a) und diskrete Widerstandswerte R (b) als Funktion der Temperatur für zwei ausgewählte Abkühlraten.

ein stufenartiger Anstieg von a_R unterhalb von ca. 25 K zu sehen, wobei die Temperaturabhängigkeit jedoch erhalten bleibt. Im metallischen Bereich hat die größere Unordnung also eine Erhöhung des relativen Rauschbeitrags zur Folge. Unter der Annahme, dass der Restwiderstand eines Metalls von dessen Defektdichte abhängt und das Rauschen in Metallen von der Dynamik dieser Defekte bestimmt wird (siehe S. 24), können die vorangestellten Ergebnisse folgermaßen erklärt werden: Das schnellere Abkühlen durch den thermischen Glasübergang hat eine Erhöhung der Defektdichte zur Folge. Eine größere Anzahl von Defekten führt zu einem größeren Restwiderstand und zur Erhöhung des relativen Rauschbeitrags. Die Dynamik der Defekte ändert sich jedoch nicht, weshalb der Temperaturverlauf bei hohen Abkühlraten dem Verlauf bei niedrigen Abkühlraten folgt (vgl. Abb. 4.25).

Das Fehlen der Anomalie in a_R bei $T = 35$ K bei schnellem Abkühlen läßt sich im Zusammenhang mit den Experimenten von *Sano et al.* verstehen [142]. Dort wird die Unordnung innerhalb einer κ -H₈-Br-Probe durch unterschiedliche Bestrahlungszeiten mit Röntgenstrahlung variiert. Es zeigt sich, dass die Unordnung eine zusätzliche Achse des Phasendiagramms darstellt. Eine Erhöhung der Unordnung führt deshalb nicht zu einer Annäherung an den kritischen Punkt, sondern hat eine Entfernung davon zur Folge. Demzufolge hängt

die Stärke der Fluktuatoren, die sowohl ein Maximum in $D(E)$ als auch in $\alpha(T)$ bewirken (siehe Abb. 4.21), empfindlich von der Nähe des Systems zum kritischen Punkt ab. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte κ -D₈-Br-Probe liegt demnach in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes auf der metallischen Seite des Phasendiagramms (Abb. 4.7). Die Anomalie bei $T \simeq 35$ K könnte auf kritische Fluktuationen zurückzuführen sein. Schnelleres Abkühlen führt wahrscheinlich zu einer Erhöhung der Unordnung, hat jedoch vermutlich keine Annäherung an den kritischen Endpunkt der Mott-Hubbard-Übergangslinie zur Folge. Stattdessen bietet der strukturelle Glasübergang in den κ -(ET)₂X-Systemen mit polymerartigen Anionen die Möglichkeit, an ein und derselben Probe sowohl den Einfluß elektronischer Korrelationen (Mott-Hubbard-Übergang) als auch der Unordnung (Anderson-Übergang) auf die Dynamik der Ladungsträger zu untersuchen. Das ist von fundamentalem Interesse, um theoretische Vorhersagen experimentell zu überprüfen.

In Anbetracht der in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Ergebnisse müssen die κ -(ET)₂X-Salze als gekoppeltes System quasi-zweidimensionaler, metallischer Schichten betrachtet werden. Die Kopplung zwischen den Schichten ist dabei von entscheidender Bedeutung. Innerhalb dieses Bildes ist die T^* -Anomalie folgendermaßen zu verstehen: Die starke thermische Ausdehnung der κ -(ET)₂X-Systeme führt bei steigender Temperatur zu einer zunehmenden Entkopplung der metallischen Schichten. Das entspricht einer Verringerung der kinetischen Energie t_{\perp} der Ladungsträger senkrecht zu den leitfähigen Ebenen. Bei konstanter Coulomb-Abstoßung U wird somit das Verhältnis t_{\perp}/U kleiner und das System wird instabil gegen einen Mott-Übergang. Das heißt, die Ladungsträger können sich senkrecht zu den ET-Schichten nicht mehr frei bewegen sondern sind lokalisiert. Hüpfprozesse dominieren den Transport zwischen den Ebenen. Die Lokalisierung wird durch erhöhte elektronische Wechselwirkungen begünstigt (siehe Abschn. 2.1). Da die auftretenden Spin-Fluktuationen durch eine höhere Coulomb-Abstoßung U (z.B. Verringerung des Drucks) und die Nesting-Eigenschaften der Fermi-Fläche verstärkt werden [144, 116, 145, 146], ist der Effekt in κ -D₈-Br deutlicher ausgeprägt als in κ -NCS oder κ -H₈-Br. Prinzipiell könnte es sich um einen temperaturinduzierten Metall-Isolator-Übergang handeln [151, 111].

Hinsichtlich der Stärke der Anisotropie und der elektronischen Eigenschaften der einzelnen ET-Schicht können sogenannte *in-plane* Messungen des Widerstands bzw. der Leitfähigkeit zu Fehlinterpretationen führen, da hierbei sowohl die Komponente parallel zu den leitfähigen Schichten als auch die Komponente senkrecht dazu gemessen werden [154, 86]. Die CESR-Experimente von *Antal et al.* [134] ergeben z.B. eine wesentlich höhere Aniso-

tropie der Leitfähigkeit $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 10^5 - 10^6$ als Messungen des spezifischen Widerstands ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = \rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \approx 10^3$) [111]. An ausgedehnten Kristallen sind Messungen der reinen Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes innerhalb der ET-Schichten nicht möglich, wie ein einfaches Beispiel zeigen soll. Wird eine Probe mit Golddrähten von $25\ \mu\text{m}$ Dicke kontaktiert, dann ist es nahezu unmöglich, die Drähte auf gegenüberliegenden Seitenflächen so anzubringen, dass sie sich exakt auf gleicher Höhe befinden. Wird angenommen, dass der Unterschied nur eine Drahtdicke beträgt, so muß die Probe aufgrund der Anisotropie der Leitfähigkeit ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 10^3$) mindestens eine Ausdehnung von $2,5\ \text{cm}$ aufweisen, damit V_{\parallel} vergleichbar ist mit dem Spannungsabfall V_{\perp} . In diesem Fall würde die Ebenen-Leitfähigkeit und die Leitfähigkeit senkrecht dazu den gleichen Beitrag zum Meßsignal liefern. Erst bei tiefen Temperaturen, wenn sich die senkrechte Komponente metallisch verhält, dominieren die elektronischen Eigenschaften der ET-Ebenen den Transport. Generell wird jedoch immer die senkrechte Komponente des Widerstands mitgemessen [154]. Darauf deutet auch ein Vergleich der im Rahmen kürzlich durchgeführter Rauschmessungen ermittelten Widerstandskurven $R_{\perp}(T)$ an $\kappa\text{-H}_8\text{-Br}$ mit den Messungen von *Sano et al.* [142] (in-plane Messungen) hin. Die Meßkurven unterscheiden sich nur im Absolutwert, der Widerstandsverlauf ist absolut identisch. Um die verschiedenen Komponenten voneinander zu unterscheiden, wäre es nötig, einige wenige ET-Ebenen zu messen. Das ist nur in dünnen, strukturierten Filmen realisierbar, die bisher jedoch nicht hergestellt werden konnten.

Welche Auswirkung die Änderung der Kopplungsstärke zwischen den Schichten auf die magnetischen Eigenschaften der $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ -Systeme hat, wurde anhand von Messungen des Magnetwiderstands untersucht, die im folgenden Unterabschnitt diskutiert werden.

4.5.2 Magnetwiderstand der metallischen Systeme und die T^* -Anomalie

Die T^* -Anomalie wurde mit einer Vielzahl von Phänomenen wie etwa der Ausbildung eines Ladungs- bzw. Spindichtewellenzustands oder einer Pseudo-Energielücke in der Zustandsdichte in Verbindung gebracht (siehe S. 81). Die Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit dieser Anomalie am Hochfeldlabor des Forschungszentrums Dresden-Rossendorf (HLD) sollte Aufschluß darüber geben, ob magnetische Freiheitsgrade eine Rolle spielen. Dazu wurde jeweils eine Probe der Systeme $\kappa\text{-H}_8\text{-Br}$ und $\kappa\text{-NCS}$ in der im Abschn. 3.2 beschriebenen Weise untersucht. Gemessen wurde der Widerstand als Funktion des äußeren

4.5. Magnetische und ungewöhnliche metallische Eigenschaften der κ -(ET)₂X-Systeme

Magnetfeldes bei diskreten Temperaturen. Aus diesen Meßkurven wurde die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes für diskrete Felder rekonstruiert (siehe Abschn. 3.2). Die Abb. 4.26 zeigt die Ergebnisse für die longitudinale Anordnung ($\vec{I} \parallel \vec{B}$, Abb. 3.12). Aufgetragen ist die relative Änderung des Widerstands $\Delta R/R_0(T)$ für ausgewählte Feldstärken, wobei $\Delta R = R(B) - R_0$ mit $R_0 = R(B = 0)$ gilt.

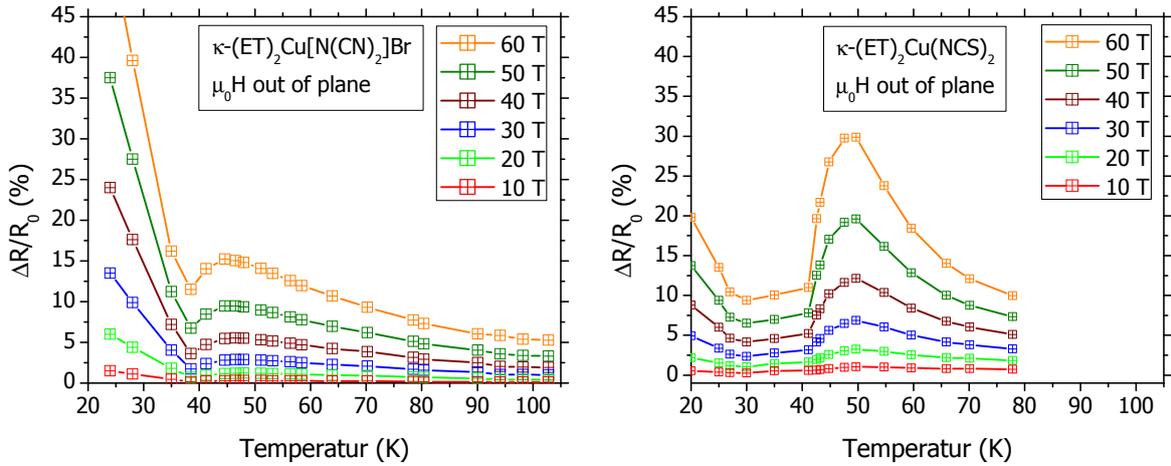


Abbildung 4.26: Temperaturverlauf der relativen Änderung des Widerstands $\Delta R/R_0$ für ausgewählte Feldstärken einer κ -H₈-Br-Probe (links) und einer κ -NCS-Probe (rechts). Das Feld ist dabei senkrecht zu den leitfähigen Ebenen und parallel zum Strom orientiert (siehe Abb. 3.12).

Im Magnetwiderstand ist in beiden Systemen ein deutlicher Effekt bei $T \simeq T^*$ zu beobachten, während in $R(T)$ lediglich ein Wendepunkt auftritt. Der qualitative Verlauf des relativen Magnetwiderstandes ist in beiden Systemen gleich. Quantitative Unterschiede können durch unterschiedliche Probenqualitäten hervorgerufen werden (z.B. unterschiedliches Restwiderstandsverhältnis). Unabhängig von diesen Unterschieden konnte die hohe Güte der Proben durch die Beobachtung von Quantenoszillationen bei tiefen Temperaturen in κ -NCS nachgewiesen werden. Die gemessenen Frequenzen der Shubnikov-de Haas-Oszillationen stimmen gut mit den Literaturwerten überein (siehe z.B. [85]).

Im gesamten Temperaturbereich ist der Magnetwiderstand $\Delta R/R_0$ ungefähr proportional zu B^2 (siehe Abb. 3.13). Bei hohen Temperaturen ist der Magnetwiderstand zunächst gering ($\Delta R/R_0 \simeq 10\%$ bei $T = 100$ K und $|\vec{B}| = 60$ T) im Vergleich zu guten Metallen wie z.B. Ag oder Cu und wächst langsam mit sinkender Temperatur an. Zwischen 40 und 60 K

ist ein lokales Maximum des Magnetwiderstandes zu beobachten (κ -H₈-Br: $T_{max} \simeq 46$ K; κ -NCS: $T_{max} \simeq 50$ K). Nach Durchlaufen eines Minimums ($T \leq 35$ K) steigt $\Delta R/R_0$ bei konstantem Magnetfeld mit sinkender Temperatur wieder deutlich an (Abb. 4.26). Die starke Zunahme des Magnetwiderstands bei tiefen Temperaturen ist ein Hinweis darauf, dass der elektronische Transport durch Streuprozesse dominiert wird, wie das bei metallischer Leitfähigkeit der Fall ist. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Ergebnissen in Abschn. 4.5.1 überein: Bei tiefen Temperaturen dominieren die guten metallischen Eigenschaften der ET-Ebenen den elektronischen Transport, während bei hohen Temperaturen kinetische Anregungsprozesse (z.B. Hüpfen) bestimmend sind.

Der normale Magnetwiderstand eines nicht-magnetischen Metalls tritt als Konsequenz der Lorentz-Kraft auf. Die externen Feldkräfte zwingen die Elektronen auf spiralförmige Trajektorien. Dadurch reduziert sich die effektive freie Weglänge zwischen zwei Kollisionen und der Widerstand steigt an (siehe z.B. [155]). Ein rein phänomenologischer Vergleich der Kurven $\Delta R/R_0(T)$ mit der in Abb. 4.18 gezeigten kontinuierlichen Widerstandsmessung an dem System κ -D₈-Br (kleines Teilbild) suggeriert, dass ein äußeres Magnetfeld ebenso zu einer Erhöhung des Widerstands R_{\perp} zwischen $T = 45 - 50$ K führen könnte, wie die stärkeren elektronischen Korrelationen in unmittelbarer Nähe des Mott-Übergangs. Eine Gegenüberstellung der $R_{3\omega}(T)$ -Kurven in Abb. 4.22 und der Temperaturabhängigkeit von $\Delta R/R_0$ liefert ähnliche Hinweise. In demselben Temperaturbereich von 40 - 60 K weist auch $R_{3\omega}$ ein Maximum auf, d.h., nichtlineare Beiträge zum Widerstand spielen dort eine wesentliche Rolle. In Anlehnung an die Aussagen des vorangegangenen Abschnitts hieße das, ein äußeres Magnetfeld reduziert auch die mittlere freie Weglänge senkrecht zu den Ebenen, was durch die bevorzugte Ausbreitung der Elektronen innerhalb der einzelnen ET-Ebenen begünstigt wird. Der metallische Transport senkrecht zu den Schichten würde zusammenbrechen und eine magnetfeldabhängige Erhöhung von R_{\perp} ist die Folge. Oberhalb von 60 K sind die leitfähigen Schichten nicht mehr metallisch gekoppelt. Der Transport senkrecht zu den Ebenen wird durch kinetische Anregungsprozesse bestimmt und der Einfluß des Magnetfeldes ist nur noch gering.

Um zwischen Spin- und Bahneffekten als möglicher Ursache des beobachteten Maximums zu unterscheiden, wurde der Magnetwiderstand sowohl in longitudinaler ($\vec{I} \parallel \vec{B}$) als auch in transversaler Geometrie ($\vec{I} \perp \vec{B}$) gemessen. Eine Abhängigkeit des Effektes von der Orientierung der Probe im Feld wurde nicht festgestellt. Zur Sicherheit wurde ein weiterer Winkel (60°) untersucht. In Abb. 4.27 sind die Ergebnisse für die drei verschiedenen Orientierungen der κ -NCS-Probe bei einer Feldstärke von 60 T zusammengefaßt. Eine Win-

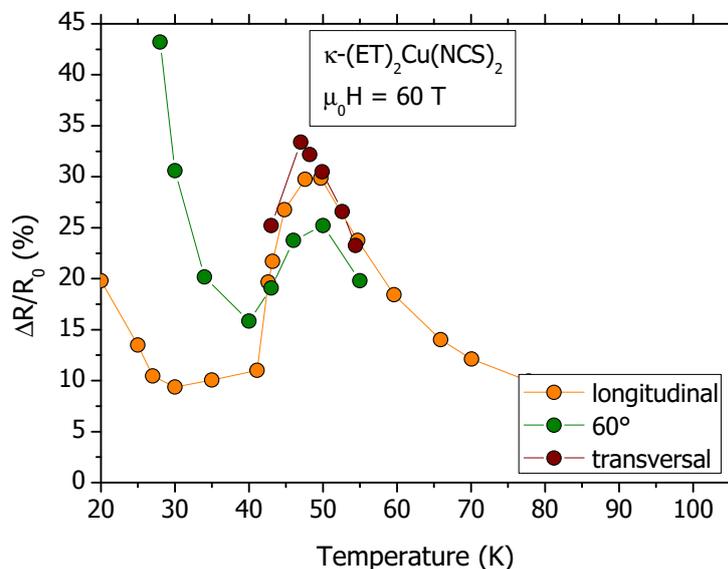


Abbildung 4.27: Zusammenfassung der Winkelabhängigkeit von $\Delta R/R_0(T)$ am Bsp. der κ -NCS-Probe für eine Feldstärke von 60 T.

kelabhängigkeit des Maximums ist nicht zu erkennen. Die Abweichungen bei tiefen Temperaturen rühren vermutlich von der starken Anisotropie des Widerstands her. Innerhalb der ET-Ebenen liegt eine gute metallische Leitfähigkeit vor. Der Transport wird durch Streuprozesse dominiert und ein äußeres Magnetfeld sollte einen starken Einfluß haben. Demnach sollte der Magnetwiderstand bei transversaler Anordnung ($\vec{B} \perp \vec{I}$) der Probe im Feld (siehe Abb. 3.12) am größten sein. Dabei ist zu beachten, dass die Spannung V immer senkrecht zu den Ebenen gemessen wird. In transversaler Anordnung ist \vec{B} also parallel zu den ET-Schichten orientiert. Die Elektronen erfahren innerhalb der Ebenen die stärkste Ablenkung und der Magnetwiderstand ist groß. Zu kleineren Winkeln sollte der Einfluß des Magnetfeldes dementsprechend abnehmen. Genau dieses Verhalten ist in Abb. 4.27 für $T < 40$ K zu beobachten (60°, longitudinal). Dagegen tritt das Maximum unabhängig von der Orientierung der Probe im Feld auf. Dadurch können Bahneffekte als mögliche Ursache ausgeschlossen werden.

Aufgrund der Nähe zum Mott-Übergang sind die κ -(ET)₂X-Salze im Bereich von 40 - 60 K instabil gegen Lokalisierungseffekte. Durch Anlegen eines Magnetfeldes verringert sich die effektive freie Weglänge und der metallische Transport ist nur noch auf die ET-Ebenen beschränkt. Eine deutliche Zunahme der Komponente R_{\perp} ist die Folge. Da dieser Effekt

erst bei relativ hohen Temperaturen von $T \simeq 45$ K auftritt, hängt die zugehörigen Temperaturskala T^* nur geringfügig von einem äußeren Magnetfeld ab. Im Vergleich zu einer Temperatur von ca. 45 K sind selbst Magnetfelder von 60 T zu gering, um eine deutliche Verschiebung der Energieskala hervorrufen zu können.

Die Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit der T^* -Anomalie in κ -H₈-Br und κ -NCS bestätigen die Annahme aus Abschn. 4.5.1, dass sich die Kopplung zwischen den leitfähigen Schichten in den metallischen/supraleitenden κ -(ET)₂X-Systemen zwischen 40 K und 60 K stark ändert. Oberhalb von 60 K sind die ET-Ebenen entkoppelt und kinetische Anregungsprozesse (z.B. Hüpfen) dominieren den Transport zwischen den Schichten. Unterhalb von ~ 40 K sind die Ebenen metallisch gekoppelt und die elektronischen Eigenschaften der ET-Schichten bestimmen den Transport. Dazwischen nimmt die Kopplung der Ebenen stark zu. In der Nähe des Übergangs von kohärentem Transport zu Hüpfprozessen zwischen den Schichten ($T = T^*$) treten Anomalien in verschiedenen Meßgrößen auf. Im Magnetwiderstand ist ein Maximum bei ca. 50 K zu beobachten, da sich durch Anlegen eines äußeren Feldes die effektive freie Weglänge reduziert, wodurch der metallische Transport senkrecht zu den Schichten unterdrückt wird. Das führt zu einer magnetfeldabhängigen Erhöhung des Widerstands senkrecht zu den Ebenen.

4.6 $1/f$ -Rauschen am Phasenübergang zur Supraleitung

Stark korrelierte Elektronensysteme sind ein wichtiges Forschungsgebiet der Physik kondensierter Materie, das zu einem tieferen Verständnis des Verhaltens von Elektronen in Festkörpern beiträgt. Insbesondere bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Kuprat-Supraleiter hat die Fluktuationsspektroskopie eine wesentliche Rolle gespielt [130, 131, 156, 157, 158, 159, 160]. Auch in Halbmetalloxiden und Manganaten konnte die Messung des Widerstandsrauschens zur Erklärung der elektronischen Eigenschaften beitragen [161, 38, 162]. In diesen Materialien führt die Konkurrenz korrelierter metallischer, magnetischer und supraleitender Zustände zu reichhaltigen Phasendiagrammen mit ungewöhnlichen Ordnungsphänomenen. Die Folge ist häufig eine intrinsische Neigung zu elektronischer Phasenseparation. Die mesoskopisch inhomogenen elektronischen Zustände schließen Spin- und Ladungsmuster („Streifen“) und Variationen der supraleitenden Energielücke in den Kupratsupraleitern ebenso ein [163, 164], wie die Phasenseparation in dotierten Manganoxiden [165]. In Verbindung mit den zugehörigen Perkolations-effekten

4.6. $1/f$ -Rauschen am Phasenübergang zur Supraleitung

sind diese Phänomene wichtig zum Verständnis der Supraleitung oder verursachen den ungewöhnlich hohen Magnetwiderstand (zur Übersicht siehe z.B. [166, 167]).

Auch in den organischen Ladungstransfersalzen κ -(ET) $_2$ X (siehe Abschn. 4.1) wurde vor kurzem die inhomogene Koexistenz der antiferromagnetisch-isolierenden und der supraleitenden Phase in der Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs beobachtet. Die Position im Phasendiagramm (siehe Abb. 4.7) kann durch hydrostatischen Druck oder die chemische Zusammensetzung beeinflusst werden (siehe S.78 ff). Unter Druck wurde der Bereich inhomogener Phasenseparation in κ -Cl durch gleichzeitige Messungen der ^1H -NMR und der AC-Suszeptibilität [96], ^{13}C -NMR [103] und des spezifischen Widerstands [128, 129] untersucht (siehe Abb. 4.28 (a)). Trotz des experimentellen Nachweises räumlich und statisch koexis-

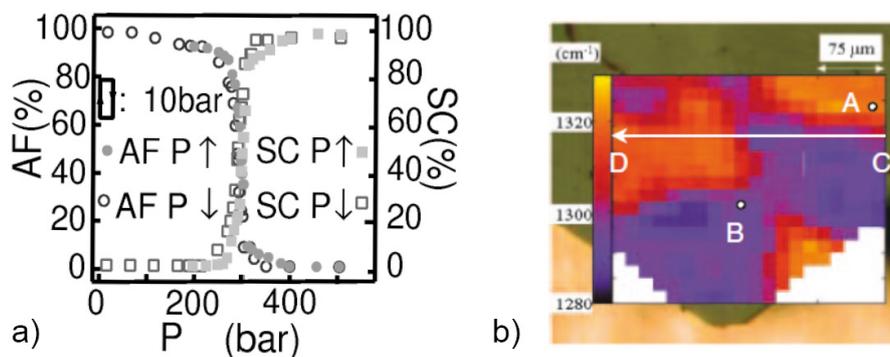


Abbildung 4.28: Phasenseparation in κ -(ET) $_2$ X. (a) Prozentualer Anteil der Probe mit $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, der entweder antiferromagnetisch oder supraleitend wird, als Funktion des Drucks. Bestimmt aus der Linienform bei ^1H -NMR-Experimenten. Der Koexistenzbereich reicht von 200 - 400 bar. Aus [96]. (b) Zweidimensionales Konturdiagramm der Eckfrequenz der $\nu_3(a_g)$ -Vibrationsmode des ET-Moleküls, die auf den Unterschied zwischen metallischem und isolierendem Zustand an der Kristalloberfläche empfindlich ist. Ergebnis für das zu 60% deuterierte Br-System bei 4 K. Helle Farben (hohe Intensitäten) kennzeichnen metallische und dunkle Farben (niedrige Intensitäten) isolierende Bereiche. Nach [147].

tierender Phasen wurde die Frage aufgeworfen, ob es sich um eine Koexistenz makroskopischer oder mikroskopischer Art handelt [96]. Die Einzelheiten der räumlichen Verteilung, Domänengröße und Stabilität des inhomogenen Zustandes sind Gegenstand der aktuellen Debatte [168, 147]. Aus den Ergebnissen der Widerstandsmessungen wurde geschlußfolgert, dass es sich um eine perkolative supraleitende Phase handelt, in der bei hinreichend

kleinen Drücken „winzige“ supraleitende Domänen stufenweise in der isolierenden Wirtsphase induziert werden [129]. Die Natur dieser perkolutiven Phase wurde bisher noch nicht detailliert untersucht. Im Gegensatz zu den Experimenten an κ -Cl wurden bei speziellen IR-Spektroskopie-Untersuchungen des teilweise deuterierten κ -Br-Systems metallische und isolierende Domänen makroskopischer Größe (50–100 μm) unterhalb der kritischen Temperatur T_0 des Mott-Hubbard-Übergangs nachgewiesen [147] (siehe Abb. 4.28 (b)).

Im folgenden Abschnitt werden die Messungen des Widerstandsrauschens an Einkristallen des κ -Cl-Systems vorgestellt, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, die perkulative Natur der Supraleitung in κ -Cl unter Druck eingehend zu untersuchen.

4.6.1 Perkulative Supraleitung in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl

Wie bereits in Abschn. 4.4 angedeutet, ist der steile Anstieg des relativen Rauschbeitrags in der Nähe des Übergangs zur Supraleitung auf die inhomogene Koexistenz elektronischer Phasen zurückzuführen. Dabei ist in Abb. 4.11 unterhalb der Sprungtemperatur $T_{c,onset} = 14,4\text{ K}$ eine Erhöhung von a_R um fast zwei Größenordnungen innerhalb weniger Kelvin zu beobachten. Durch die Entstehung einer Energielücke im Anregungsspektrum der Quasiteilchen sollte das Rauschen in einem homogenen Supraleiter verschwinden. Der Anstieg der Rauschleistung deutet deshalb auf die perkulative Natur des Übergangs zur Supraleitung in dieser Probe hin. Ein ähnliches Verhalten wurde in verschiedenen Proben von Hochtemperatur-Kupratsupraleitern entdeckt [130, 131, 169, 132].

Generell werden die Widerstandsfluktuationen in stark ungeordneten Leitern nicht durch das gesamte Probenvolumen, sondern durch ein wesentlich geringeres Rauschvolumen bestimmt, was zu sehr hohen Rauschleistungen führen kann [132, 17]. Eine weitere Möglichkeit, weshalb in stark ungeordneten Leitern sehr hohe Rauschamplituden auftreten, ist eine stark inhomogene Strom- bzw. elektrische Feldverteilung. Unter Verwendung von Konzepten aus der Perkolationstheorie [170] wird der Koexistenzbereich in der Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs als Gemisch supraleitender und nicht-supraleitender (metallisch oder isolierend) Domänen behandelt. Das heißt, es wird ein Netzwerk von Widerständen betrachtet, in dem ein temperaturabhängiger Anteil p von Widerständen kurzgeschlossen ist, was bspw. supraleitenden Verbindungen entspricht. Vorstellbar wäre z.B. ein Netzwerk von Josephson-Kontakten, das durch Verbindungen zwischen supraleitenden Körnern oder Clustern entsteht. Eine breite Verteilung der kritischen Stromdichten $i_c(T)$ der Kontakte hat zur Folge, dass bei einem gegebenen makroskopischen Strom I die lokale Stromstärke

4.6. $1/f$ -Rauschen am Phasenübergang zur Supraleitung

i kleiner oder größer als i_c sein kann. Für $i < i_c$ ist der Kontakt supraleitend und bei $i > i_c$ tritt an dieser Verbindung ein Widerstand auf. In diesem „klassischen“ Perkolationsmodell (siehe Abb. 4.31 (a)) wird das Rauschniveau durch fluktuierende Widerstände $r_j + \Delta r_j(t)$, das heißt nicht-supraleitende Verbindungen, bestimmt [171]. Mit sinkender Temperatur nimmt der Anteil p der kurzgeschlossenen Widerstände zu, wodurch das die makroskopischen Widerstandsfluktuationen $R + \Delta R(t)$ bestimmende Rauschvolumen kleiner wird. Daraus folgt ein starker Anstieg der spektralen Leistungsdichte der Widerstandsfluktuationen bei der Annäherung an die Perkolationschwelle p_c , was sehr gut mit dem Verlauf in Abb. 4.11 übereinstimmt.

Aus früheren Experimenten ist bekannt, dass ein äußeres Magnetfeld auch bei homogenen Proben zu einer starken Erhöhung der supraleitenden Fluktuationseffekte führt [51]. Im Zusammenspiel mit der perkolativen Natur der Supraleitung könnte das eine Verstärkung der Signaturen einzelner Fluktuatoren zur Folge haben. Aus diesem Grund wurden die Perkolations-effekte am Übergang zur Supraleitung näher untersucht. Dazu wurde bei konstanter Temperatur die Abhängigkeit der Rauschleistung von einem äußeren Magnetfeld senkrecht zu den ET-Ebenen gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.29 (a) dargestellt. Aufgetragen ist die Rauschleistung S_R bei $T = 5$ K als Funktion des äußeren Magnetfeldes. Die Rauschleistung S_R bei 1 Hz hängt stark vom äußeren Magnetfeld ab und bei $B = 2$ T ist ein ausgeprägtes Maximum zu beobachten. Außerdem ist die PSD deutlich vom Grad der Unordnung in der Orientierung der Ethylen-Endgruppen abhängig, die durch unterschiedliche Abkühlraten beeinflusst werden kann [51]. Die Perkolations-theorie sagt für die Abhängigkeit der Variablen $(p - p_c)$ ein Potenzgesetz vorher. Da die mikroskopische Größe $(p - p_c)$ häufig nicht genau bestimmt werden kann, ist es zweckmäßiger, ein Skalengesetz $S_R/R^2 \propto R^{l_{RS}}$ zu betrachten [132], wobei l_{RS} den Skalierungsexponenten des Widerstand-Supraleiter-Netzwerkes (resistance-superconductor network) darstellt. Wie die Abb. 4.30 zeigt, wird der Übergang zur Supraleitung überraschenderweise nicht durch ein einziges Skalengesetz dominiert. Stattdessen ist ein Übergang zwischen zwei unterschiedlichen Perkolationsregimes zu beobachten. Die scheinbare Diskontinuität zwischen den Regimes steht in Verbindung mit dem Maximum in $S_R(B)$. Tief in der supraleitenden Phase (kleine Magnetfelder) folgt das Skalenverhalten der Vorhersage für ein „klassisches“ RS-Netzwerk (siehe Abb. 4.31 (a)) in drei Dimensionen: $l_{RS} = 0.9 \pm 0.3$ [171]. Dagegen ist der Exponent l_{RS} deutlich größer, wenn die Annäherung von der nicht-supraleitenden Phase her erfolgt (hohe Magnetfelder). Der beobachtete Anstieg entspricht näherungsweise dem charakteristischen Exponenten

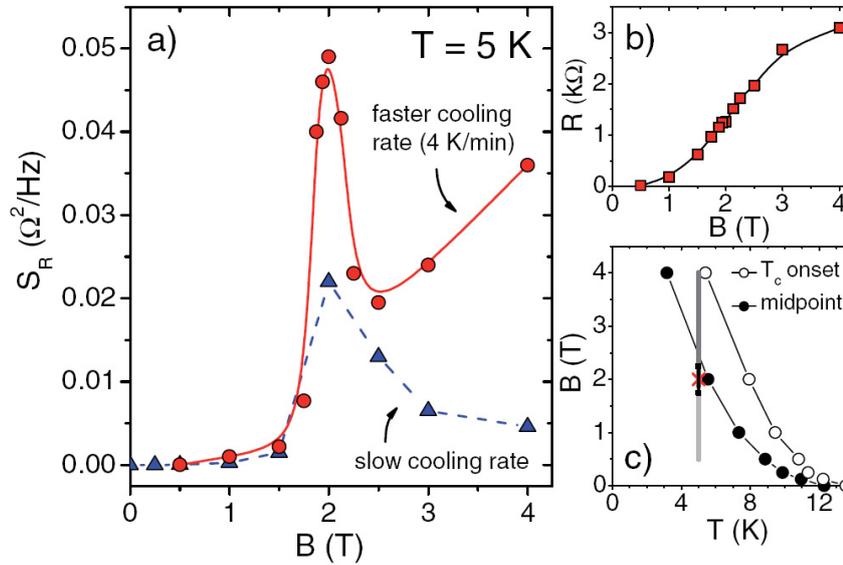


Abbildung 4.29: (a) $S_R(B, T = 5\text{ K})$ bei 1 Hz für zwei verschiedene Abkühlraten. (b) Magnetwiderstand bei $T = 5\text{ K}$. (c) Phasendiagramm mit dem Anfangs- und dem Mittelpunkt des Übergangs zur Supraleitung für unterschiedliche Feldstärken. Dunkel- und hellgraue Linien kennzeichnen verschiedene Skalierungsbereiche. Das Kreuz markiert das Maximum in $S_R(B)$ und die schwarze Linie gibt den Bereich an, in dem die Rauschspektren von $1/f$ -Verhalten abweichen. Copyright 2010 APS.

$l_{RS} = 2,74$ des sogenannten p -Modells in drei Dimensionen (siehe Abb. 4.31 (b)), das zuerst in dünnen Schichten von Hochtemperatursupraleitern Anwendung gefunden hat [171, 172]. Das p -Rauschen entspricht in dem weiter vorn entwickelten Bild einem zufälligen Schalten (Ein-Aus) supraleitender Brücken in einem RS-Netzwerk und führt zu einer neuen Klasse universeller Skalenexponenten. Fluktuationen des makroskopischen Widerstands sind Folge spontaner Fluktuationen $\Delta p(t)$ von $p(T)$, die möglicherweise auf zeitabhängige Störungen der Josephson-Kopplungsenergie zwischen supraleitenden Clustern zurückzuführen ist. Bei der Annäherung an $T_c(B)$ aus dem nicht-supraleitenden Bereich (hohe Felder) dominieren Perkolationseffekte aufgrund instabiler supraleitender Cluster oder Domänen gegenüber dem Rauschen resistiver, nicht-supraleitender Bereiche der Probe. Bei einem Feld $B = 2\text{ T}$, welches gerade unterhalb des Mittelpunktes der Widerstandskurve beim Übergang zur Supraleitung liegt (siehe Abb. 4.29 (b), (c)), ist ein Maximum in der Rauschleistung S_R und der Übergang zwischen dem „klassischen“ Perkolationsregime bei niedrigen Feldern und dem neuartigen, unkonventionellen Regime bei höheren Feldern zu beobachten, dessen

4.6. $1/f$ -Rauschen am Phasenübergang zur Supraleitung

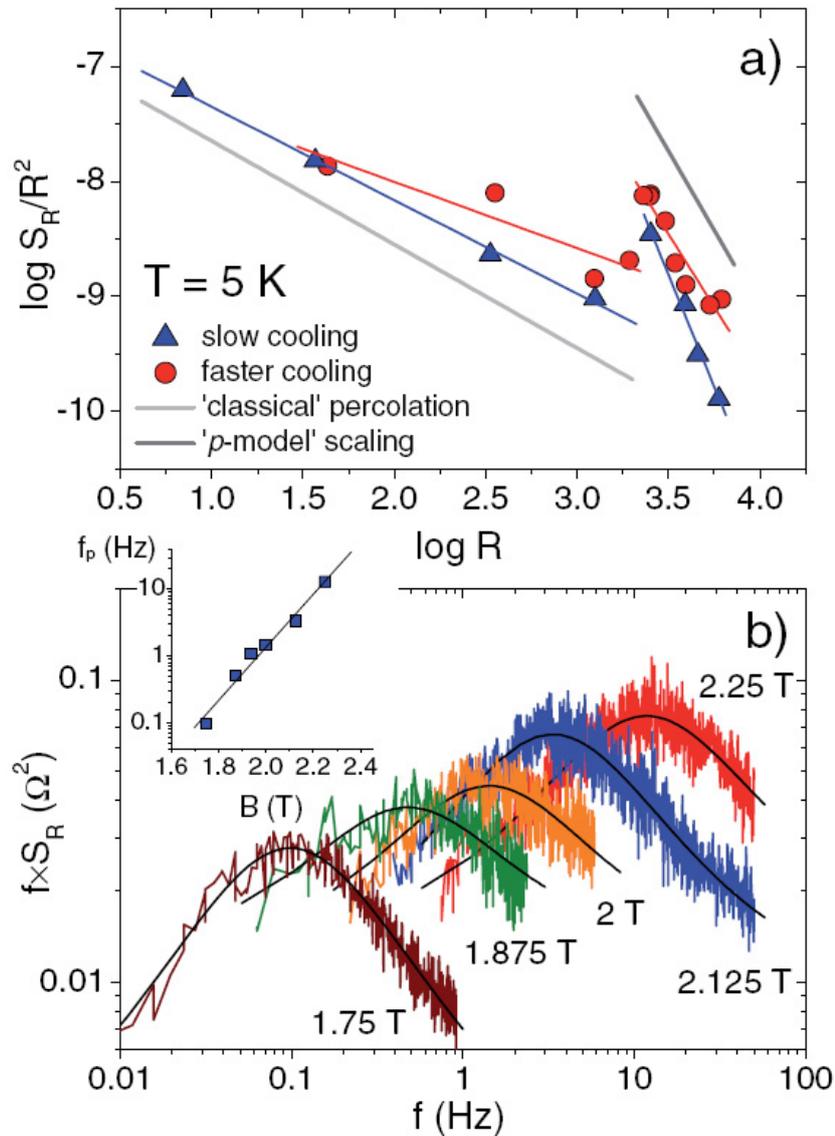


Abbildung 4.30: (a) Skalenverhalten des relativen Rauschbeitrags a_R als Funktion des Widerstands R für die Daten der Abb. 4.29. (b) PSD in unmittelbarer Nähe des Maximums als $f \times S_R$ vs. f . Linien entsprechen einer Kurvenanpassung nach Glg. 4.5 mit $1/f$ -Untergrund. Teilbild zeigt die Verschiebung der Spitzenfrequenz f_p als Funktion des Magnetfeldes. Copyright 2010 APS.

Rauschen durch die Änderung des Anteils p supraleitender Domänen bestimmt wird. Abbildung 4.30 zeigt die PSDs in der Darstellung $f \times S_R$ vs. f für verschiedene Felder in unmittelbarer Umgebung von 2 T. In dieser Darstellung erscheint reines $1/f$ -Rauschen als konstanter Untergrund. In einem sehr engen Feldbereich sind klare Abweichungen von $1/f$ -Verhalten zu erkennen. In Abb. 4.30 (b) ist deutlich zu sehen, dass sich die Spektren in einzelne lorentzartige Beiträge auflösen:

$$S_R(f) = \frac{4(\Delta R)^2}{(\tau_1 + \tau_2)[(\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1})^2 + (2\pi f)^2]}. \quad (4.5)$$

Das entspricht einem Telegraphenrauschen (siehe S. 24 f) zwischen Zuständen „hohen“ und „niedrigen“ Widerstands im Zeitbereich [173]. Die Zeiten τ_i bezeichnen die charakteristischen Lebensdauern des hoch- und niederohmigen Zustands. Die Linien in Abb. 4.30 (b) stellen an die experimentellen Daten angepaßte Kurven nach Glg. 4.5 zuzüglich eines $1/f$ -Untergrundes dar und zeigen, dass ein einzelner Fluktuator das Rauschen dominiert. Im Teilbild der Abb. 4.30 (b) ist die offensichtliche Verschiebung der Eckfrequenz $f_p = (1/2\pi)(\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1})$ zu höheren Werten mit steigender Magnetfeldstärke dargestellt. Für den zugrundeliegenden Zwei-Niveau-Prozeß kann ein thermisch aktiviertes Verhalten angenommen werden, bei dem die Höhe der Energiebarriere für eine bestimmte Temperatur T von der magnetischen Feldstärke B abhängt:

$$f_p = \frac{1}{\tau_0} e^{-(E+m \cdot B)/(k_B T)}. \quad (4.6)$$

Dabei ist E die Energiebarriere im Nullfeld und $m \cdot B$ die magnetische Energie, welche sich aus der linearen Kurvenanpassung im Teilbild der Abb. 4.30 (b) zu ca. 3,45 meV ergibt. Die fluktuierende Einheit kann als Cluster aufgefasst werden, der zwischen dem supraleitenden und dem normalleitenden Zustand hin und her schaltet. Ein Vergleich der magnetischen Energie mit der Kondensationsenergiedichte $V_s B_{c_{th}}^2 / 2\mu_0$ ($B_{c_{th}}^2$: thermodynamisches kritisches Feld; μ_0 : Permeabilität des Vakuums) liefert eine Abschätzung für die Größe des Rauschvolumens der Probe von $V_s \sim 340 \text{ nm}^3$.

Eine alternative Erklärung für das p -Rauschen ist die zufällige Bewegung magnetischer Flußlinien in einem supraleitenden Cluster [169, 171]. In diesem Fall ist anzunehmen, dass die Energie $m \cdot B$ vergleichbar ist mit der Pinning-Energie $n\epsilon^*V_s$ der Flußlinien. Dabei ist n die Anzahl der Flußlinien pro Einheitsfläche und $\epsilon^* = B_{c_1}\Phi_0/\mu_0$ die Energie pro Einheitslänge eines Vortex. Φ_0 bezeichnet das Flußquantum. Für V_s ergibt sich ein Wert von ca. 110 nm^3 , der kleiner, aber von derselben Größenordnung wie in der vor-

4.6. $1/f$ -Rauschen am Phasenübergang zur Supraleitung

hergehenden Abschätzung ist. In beiden Rechnungen wurden die Werte von κ -Br für $B_{c_{th}}$ und B_{c_1} verwendet [51]. Um zwischen diesen Szenarien unterscheiden zu können, wären Messungen des Rauschens des magnetischen Flusses bzw. der Magnetisierung notwendig. In beiden Fällen deutet jedoch das abgeschätzte Volumen auf eine *mesoskopische* Phasenseparation und keinen makroskopisch inhomogenen Zustand hin. Interessant ist der Vergleich mit Messungen der Mikrozonen-Infrarotspektroskopie an teilweise deuteriertem κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br [147]. Dabei wird die spezielle Streckschwingungsmode $\nu_3(a_g)$ der zentralen, zweifach gebundenen Kohlenstoffatome des ET-Moleküls als Indikator für den Ladungszustand und damit als Sonde für metallische und isolierende Bereiche an der Kristalloberfläche verwendet. *Sasaki et al.* schlußfolgerten, dass die Koexistenz metallischer und isolierende Bereiche durch Phasenseparation mit dem Mott-Hubbard-Übergang einhergeht und deshalb bereits unterhalb des kritischen Punktes bei T_0 auftritt und nicht erst unterhalb der Néel-Temperatur T_N oder der Sprungtemperatur T_c zu beobachten ist. Bei einer räumlichen Auflösung von $15 \mu\text{m}$ lassen sich in den zweidimensionalen Konturdiagrammen der Mikrozonen-Infrarotspektroskopie metallische (hell) und isolierende (dunkel) Domänen in der Größenordnung von $2.000 - 10.000 \mu\text{m}^2$ erkennen (siehe Abb. 4.28 (b)). Andererseits ist das Widerstandsrauschen im Koexistenzbereich von κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl unter Druck sehr empfindlich auf den supraleitenden Volumenanteil und unter gewissen Bedingungen ist ein verstärktes Umschalten von Clustern in der Größenordnung weniger 100nm^3 zu beobachten. Unter der Annahme, dass kein qualitativer Unterschied zwischen diesen Verbindungen besteht, deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass innerhalb von Domänen makroskopischer Größe bestimmte dynamische Prozesse auf deutlich kleineren Skalen, nämlich im Nanometerbereich, ablaufen.

Die in diesem Abschnitt aufgezeigten unterschiedlichen Perkulationsregimes bei Eintritt in die supraleitende Phase fügen sich gut in das in den Abschn. 4.4 und 4.5 entwickelte Konzept des elektronischen Transports in den κ -(ET)₂X-Salzen ein. Auch beim Übergang zur Supraleitung spielt die starke Zweidimensionalität des elektronischen Systems eine entscheidende Rolle ($t_{\parallel}/t_{\perp} > 10^3$). Aufgrund der hohen Anisotropie ist die Supraleitung senkrecht zu den ET-Ebenen deutlich stör anfälliger als innerhalb der Schichten (siehe z.B. [51]). Sowohl die kritische Stromdichte als auch das kritische Magnetfeld sind senkrecht zu den Ebenen sehr klein. Dementsprechend führen bereits niedrige Feldstärken ($\vec{B} \parallel t_{\perp}$) zum Zusammenbruch supraleitender Verbindungen senkrecht zu den Ebenen. Diese Verknüpfungen können als Josephson-Kontakte zwischen den supraleitenden Berei-

chen innerhalb einer oder mehrerer Ebenen aufgefasst werden. Bei einer breiten Verteilung der kritischen Stromdichte dieser Josephson-Brücken resultiert für einen makroskopischen Strom, dass die lokale Stromdichte kleiner oder größer als der kritische Wert ist. Die Folge ist ein Widerstandsrauschen, das durch ein klassisches Perkolationsmodell beschrieben werden kann (siehe Abb. 4.31 (a)). Die supraleitenden Bereiche innerhalb einer Ebene sind dagegen deutlich stabiler. Diese Cluster stellen somit supraleitende Verbindungen in einem RS-Netzwerk dar. Erst bei hohen Magnetfelder wird die Supraleitung innerhalb dieser Cluster instabil. Das entspricht aber gerade dem neuartigen p -Modell der Widerstandsfluktuationen in Supraleitern, bei dem das Rauschen durch das zufällige Schalten instabiler, supraleitender Verbindungselemente dominiert wird (siehe Abb. 4.31 (b)).

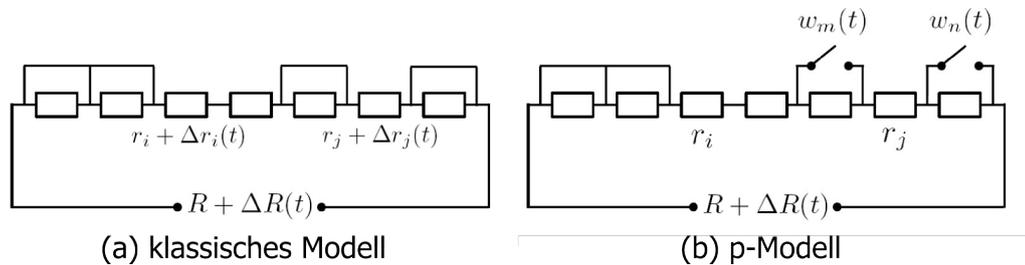


Abbildung 4.31: Eindimensionale Illustration des klassischen und des neuartigen Perkolationsrauschens. (a) Klassisches Modell: Rauschen durch Widerstandsbauelemente; Kurzschlüsse repräsentieren supraleitende Teilvolumina. (b) p -Modell: Rauschen durch zufälliges Schalten $w_i(t)$ der Verbindungselemente; Bindeglieder stellen Teilvolumina mit instabiler Supraleitung dar. Entnommen aus [169].

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden die elektronischen Transporteigenschaften quasi-zweidimensionaler organischer Ladungstransfersalze κ -(ET)₂X mittels Fluktuationsspektroskopie untersucht. Diese Verbindungen weisen eine sehr hohe Anisotropie der Leitfähigkeit ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 10^2 - 10^3$) auf und können als Musterbeispiele zweidimensionaler Metalle betrachtet werden. Aufgrund der Dimerisierung der ET-Moleküle in der κ -Phase ist das Leitungsband halbgefüllt. Elektronische Korrelationen spielen eine wesentliche Rolle und die Systeme sind instabil gegen einen Mott-Hubbard-Übergang. Aufgrund der räumlichen Anordnung der Dimere in einem Dreiecksgitter sind auch magnetische Freiheitsgrade von großer Bedeutung. Zusammen führen diese Eigenschaften zu einem reichhaltigen Phasendiagramm in Abhängigkeit von der Stärke der Frustration oder dem Verhältnis von Bandbreite bzw. kinetischer Energie zu Coulomb-Wechselwirkung mit interessanten Grundzuständen wie einer Spin-Flüssigkeitsphase, einem antiferromagnetisch-isolierenden Zustand oder (möglicherweise) unkonventioneller Supraleitung. Eine Vielzahl von Experimenten hat außerdem gezeigt, dass subtile Veränderungen des Anions zu unterschiedlichen Grundzuständen ($\hat{=}$ Position im Phasendiagramm) führt, ohne dass sich die Gitterstruktur verändert. Auch durch das Anlegen moderater hydrostatischer Drücke (~ 300 bar) können die elektronischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst werden. Damit stellen die Ladungstransfersalze Modellsysteme für niedrigdimensionale Metalle mit starker Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung dar und bieten faszinierende Möglichkeiten, um wichtige Vorhersagen der modernen Festkörpertheorie experimentell zu überprüfen.

Ähnlich wie in den Kuprat-Supraleitern weist die metallische Phase in den organischen Ladungstransfersalzen ungewöhnliche Eigenschaften auf. Eines der Ziele dieser Arbeit ist eine systematische Untersuchung des metallischen Zustands, der als Vorstufe zur Supraleitung Rückschlüsse auf die wesentlichen Korrelationen zulässt.

In der Halbleiterphysik, aber auch bei Untersuchungen der Ladungsträgerdynamik in Kupratsupraleitern oder Übergangsmetalloxiden hat sich die Fluktuationsspektroskopie als sehr aufschlußreich erwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Methode erstmals erfolgreich auf die Klasse der organischen Ladungstransfersalze angewandt. Dazu wurde ein entsprechender Meßaufbau entwickelt und realisiert. Da das Widerstandsrauschen in Abhängigkeit der Temperatur und des Magnetfeldes untersucht werden sollte, wurde ein spezieller Probenhalter für einen Helium-Badkryostaten entworfen und angefertigt, der auch bei hohen Temperaturen $T > 200$ K eine sehr gute Temperaturstabilität während der gesamten Versuchsdauer gewährleistet ($\Delta T < 1$ mK). Die ungünstigen mechanischen Eigenschaften der Ladungstransfersalze und die experimentellen Anforderungen hinsichtlich der Kontakt-Geometrie machten außerdem die Entwicklung eines speziellen Kontaktierungsverfahrens notwendig, wodurch eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messungen erreicht werden konnte. Die standardisierte Kontaktgeometrie ermöglicht auch einen quantitativen Vergleich des Rauschniveaus verschiedener Proben und unterschiedlicher Systeme.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen des Widerstandsrauschens haben gezeigt, dass sich Volumenproben organischer Ladungstransfersalze sehr gut mittels der Fluktuationsspektroskopie untersuchen lassen. Über den gesamten Temperaturbereich von 4 – 300 K lassen sich $1/f$ -artige Spektren an Einkristallen verschiedener κ -(ET)₂X-Salzen beobachten. Das liegt teilweise an dem hohen intrinsischen Rauschniveau dieser Systeme ($\gamma_H \sim 10^5 - 10^7$). Ein Zusammenhang zwischen hoher Rauschamplitude und schlechter Probenqualität wie z.B. in frühen Generationen der Hochtemperatursupraleitern ist allerdings unwahrscheinlich, da die mittlere freie Weglänge innerhalb der ET-Schichten deutlich größer ist als der Gitterabstand („clean limit“) und bei tiefen Temperaturen Quantenoszillationen leicht gemessen werden können. Eine alternative Erklärung, wie sie z.B. für das quasi-eindimensionale System TTF-TCNQ diskutiert wird, ist ebenfalls unwahrscheinlich. In TTF-TCNQ führen Stapelfehler zu einer inhomogenen Stromverteilung. Das Rauschvolumen Ω ist deshalb deutlich geringer als das Probenvolumen, was nach der empirischen Hooge-Formel (Glg. 1.28) zu einer hohen Rauschleistung führt. In den hier untersuchten quasi-zweidimensionalen Systemen stellt sich die Situation jedoch anders dar. Einerseits bilden die ET-Moleküle keine Stapel, sondern sind innerhalb einer Ebene regelmäßig angeordnet. Diese leitfähigen ET-Schichten sind durch isolierende Anionenschichten voneinander getrennt und zeichnen sich selbst bei Raumtemperatur durch einen relativ niedrigen spezifischen Widerstand aus [134]. Der elektrische Widerstand senkrecht zu den Ebenen

ist dagegen mehrere Größenordnungen höher ($\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \approx 10^3 - 10^5$). Die Folge ist, dass der Transport senkrecht zu den Ebenen das Rauschen dominiert. Ein Vergleich des relativen Rauschbeitrags $a_R(T) = S_R \cdot f/R^2$ verschiedener κ -(ET)₂X-Salze zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit oberhalb von 50 K nahezu identisch ist. Außerdem tritt in den Systemen bei $T \simeq 110$ K ein Maximum von $a_R(T)$ auf, das eindeutig mit der glasartigen Dynamik der Ethylen-Endgruppen des ET-Moleküls in Verbindung gebracht werden kann. Der Transport senkrecht zu den Ebenen wird demnach durch strukturelle Relaxationsprozesse beeinflusst. Weiterhin ist in allen Systemen eine außerordentlich gute Übereinstimmung zwischen den Meßdaten und den Vorhersagen des erweiterten *Dutta-Dimon-Horn*-Modells (DDH-Modell) festzustellen: Eine Überlagerung kinetischer Anregungsprozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten und einer nahezu konstanten Verteilung der Anregungsenergien (z.B. Hüpftransport zwischen den Schichten oder Anregungen über eine Bandlücke) aber auch Tunnelprozesse, deren Relaxationszeit annähernd exponentiell von der Breite der Tunnelbarriere abhängt, führen zu $1/f$ -Rauschen und die Temperaturabhängigkeit des Frequenzexponenten $\alpha(T)$ läßt sich aus $a_R(T)$ korrekt vorhersagen.

Aus den experimentellen Ergebnissen der Fluktuationsspektroskopie ergibt sich deshalb, dass der elektronische Transport senkrecht zu den Schichten durch Hüpf- oder Tunnelprozesse dominiert wird. Damit bestätigen die Experimente verschiedene Modelle der Leitfähigkeit senkrecht zu den Schichten [148, 149]. Dieses Szenario wird durch aktuelle Messungen der Spin-Diffusionszeit in den κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Z-Salzen (Z=Cl,Br) untermauert, wobei festgestellt wurde, dass Elektronen einige hundert Nanometer innerhalb einer leitfähigen Schicht zurücklegen können, bevor sie in die nächste ET-Schicht hüpfen [134].

Ausgehend von der Vorstellung, dass sowohl der Widerstand als auch das Widerstandsrauschen oberhalb von 50 K durch Hüpfprozesse senkrecht zu den ET-Schichten dominiert wird, können aus der Fluktuationsspektroskopie zusätzliche Aussagen gewonnen werden. Wie bereits angedeutet, kann das Maximum in $a_R(T)$ bei $T \simeq 110$ K mit dem glasartigen Übergang in Verbindung gebracht werden. Aufgrund der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen der Vorhersage des phänomenologischen DDH-Modells und den experimentellen Werten des Frequenzexponenten α , kann aus $a_R(T)$ die Verteilung der Anregungsenergien $D(E)$ bestimmt werden. Es ergibt sich ein breites, gaußartiges Maximum bei $E_a \simeq 230$ meV. Diese Energieskala ist aus Messungen der spezifischen Wärme bzw. der thermischen Ausdehnung sowie der NMR als Aktivierungsenergie der konformativen Moden der Ethylen-Endgruppen des ET-Moleküls wohlbekannt. Wie die Messungen des

Widerstandsrauschens zeigen, ändert sich die mit dem Glasübergang verbundene Dynamik bei Temperaturen deutlich oberhalb der *thermodynamischen* Glasübergangstemperatur $T_g \simeq 75$ K. Diese Beobachtung kann im Rahmen der Mode-Coupling-Theorie (MCT) verstanden werden. Die MCT sagt einen *dynamischen* Phasenübergang deutlich oberhalb von T_g vorher (siehe Abschn. 2.2.1). Der Glasübergang steht mit einer negativen Längenausdehnung und der damit verbundenen Reorientierung der ET-Moleküle bzgl. des Anions in Zusammenhang. Eine Kopplung zwischen den Anionen und den ET-Molekülen besteht durch die Wasserstoff-Brückenbindung zwischen den Ethylen-Endgruppen und den Anionen. Die zur Umorientierung der Ethylen-Endgruppen aufzubringende Anregungsenergie $E_a \simeq 230$ meV, kann direkt aus der Fluktuationsspektroskopie bestimmt werden. E_a ist materialspezifisch und hängt von der speziellen Umgebung der ET-Moleküle ab (Abschn. 4.4). Da die dielektrische Spektroskopie nur auf sehr gute Isolatoren anwendbar ist, stellt die Fluktuationsspektroskopie eine interessante Alternative dar, um dynamische Prozesse in der Nähe des Glasübergangs in plastischen Kristallen oder Orientierungsgläsern mit guter elektrischer Leitfähigkeit zu untersuchen.

Der Beitrag der glasartigen Dynamik zu den Widerstandsfluktuationen unterstreicht die Bedeutung des Transports senkrecht zu den leitfähigen Schichten für die elektronischen Eigenschaften der κ -(ET)₂X-Salze. Es ist davon auszugehen, dass Veränderungen in den Anionenschichten und die damit verbundene Reorientierung der Ethylen-Endgruppen eine Änderung der Hüpfmatrixelemente bzw. der Tunnelbarrieren zur Folge hat. In diesem Zusammenhang soll noch einmal besonders betont werden, dass die glasartige Dynamik in den κ -(ET)₂X-Salzen zwar einen wesentlichen Beitrag zu den Widerstandsfluktuation liefert, jedoch nicht die Ursache des $1/f$ -Rauschens darstellt.

Die Gegenüberstellung von $a_R(T)$ verschiedener κ -(ET)₂X-Salze zeigt, dass der Temperaturverlauf für $T > 50$ K für Systeme mit verschiedenen Anionen X nahezu identisch ist. Der relative Rauschbeitrag a_R ist zwischen 50 und ca. 75 K ungefähr proportional zu T^2 und bei $T \simeq 110$ K tritt ein breites, gaußartiges Maximum auf. Unterhalb von 50 K hängt $a_R(T)$ dagegen von der Position im Phasendiagramm ab (siehe Abb. 4.19). In den metallischen Systemen (z.B. κ -(ET)₂Cu(NCS)₂) fällt die Rauschleistung für $T < 50$ K annähernd exponentiell ab. Das Gleiche gilt auch für die Verteilung der Anregungsenergien (siehe Abschn. 4.5.1). Demzufolge ändert sich der Transportmechanismus für $T < 50$ K dramatisch. Die kinetischen Anregungsprozesse bzw. die Tunnelbarrieren verschwinden und es bildet sich auch senkrecht zu den Schichten metallische Leitfähigkeit aus. Dieses Verhalten

fällt aber gerade mit der T^* -Linie im Phasendiagramm zusammen (siehe Abb. 4.7). Dort treten in einer Vielzahl von Experimenten charakteristische Anomalien auf, als deren Ursache u.a. folgende Szenarien diskutiert werden: die Ausbildung einer Pseudo-Energielücke in der Zustandsdichte, ein kontinuierlicher Übergang von einer kohärenten Fermi-Flüssigkeit bei tiefen Temperaturen zu einem Regime mit inkohärenten Anregungen („bad metal“) bei hohen Temperaturen, eine Ladungs- bzw. Spin-Dichtewellen-Instabilität, sowie die einsetzende Divergenz der elektronischen Kompressibilität aufgrund der Nähe zum Mott-Hubbard-Übergang.

Die in Abschn. 4.5.1 vorgestellten Messungen zeigen, dass sich bei T^* das Temperaturverhalten abrupt von $a_R(T) \propto T^2$ zu $a_R(T) \propto e^{E/k_B T}$ ändert. Die Meßergebnisse legen eine Art Lokalisierung-Delokalisierung-Übergang in der Transportkomponente senkrecht zu den leitfähigen Schichten bei T^* in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br und κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ nahe. Das würde mit Überlegungen von *Buravov et al.* übereinstimmen, wonach in diesen beiden Systemen bei $T \simeq 50$ K ein temperaturinduzierter Metall-Isolator-Übergang auftritt [111, 151]. Allerdings korrespondieren die Ergebnisse auch mit neueren Interpretationen, wonach dieser Übergang durch elektronische Korrelationen in der Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs getrieben ist. Die Beobachtungen von *Antal et al.* fügen sich gut in diesen Kontext ein: Unterhalb von 50 K tritt eine starke Verbreiterung der CESR-Linie auf, wofür eine Zunahme der Hüpftrate t_\perp senkrecht zu den Schichten verantwortlich gemacht wird [134].

Auch die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Magnetwiderstandsmessungen in hohen magnetischen Pulsfeldern (Abschn. 4.5.2) können innerhalb dieses Szenarios diskutiert werden. Für $T < T^*$ wären die Schichten metallisch gekoppelt und der Magnetwiderstand (MR) wird durch die elektronischen Eigenschaften der ET-Ebenen dominiert. Oberhalb von T^* wären die Ebenen entkoppelt und der Einfluß des Magnetfeldes auf den Widerstand ist deutlich geringer ($MR(B = 60 \text{ T}) \approx 10\%R$). Im Bereich des Übergangs wäre das System instabil gegen Lokalisierungseffekte und deshalb sehr empfindlich gegen Änderungen der mittleren freien Weglänge. Ein äußeres Magnetfeld zwingt die Ladungsträger innerhalb der Ebenen auf spiralförmige Trajektorien: die effektive freie Weglänge zwischen zwei Kollisionen verringert sich. Die Zunahme der Streuung könnte mit einer Lokalisierung der Ladungsträger in der Ebene und damit einer Entkopplung der Schichten einhergehen. Das hätte einen höheren Widerstand senkrecht zu den Ebenen zur Folge, weshalb im Magnetwiderstand ein Maximum bei T^* zu beobachten ist (siehe Abb. 4.26). Die Temperaturskala T^* hängt nur geringfügig vom äußeren Magnetfeld ab.

In den Systemen κ -(D₈-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br und κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl unter Druck ist

dieser Übergang nicht zu beobachten. Der Temperaturverlauf des relativen Rauschbeitrags a_R ist auch unterhalb von T^* ungefähr proportional zu T^2 (siehe Abb. 4.19). Dementsprechend nimmt die Kopplung zwischen den ET-Schichten zwar mit sinkender Temperatur zu und die Rauschleistung nimmt ab, aber eine metallische Kopplung zwischen den Ebenen bildet sich nicht vollständig aus. Sowohl das deuterierte Br-System als auch das Cl-System unter Druck liegen in unmittelbarer Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs. Das Auftreten einer zusätzlichen Energieskala in beiden Systemen, sichtbar in $a_R(T)$ und $\alpha(T)$ (z.B. Abb. 4.21), kann als Signatur der elektronischen Korrelationseffekte verstanden werden. Die zugehörige Anregungsenergie $E_a \simeq 90$ meV könnte mit Spin-Fluktuationen in der Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs in Verbindung stehen. Wie theoretische Berechnungen zeigen, werden solche Fluktuationen durch eine höhere Coulomb-Wechselwirkung und die Nesting-Eigenschaften der Fermi-Fläche verstärkt [145, 146]. Eine alternative Erklärung für das Maximum in $D(E)$ bei $E_a \simeq 90$ meV wäre die räumlich inhomogene Koexistenz metallischer und isolierender Bereiche im Zusammenhang mit dem Mott-Hubbard-Übergang, wie sie im Zusammenhang mit Ergebnissen der Mikrozonen-Infrarotspektroskopie diskutiert worden ist [147].

Aus dem unterschiedlichen Verlauf von $a_R(T)$ der metallischen Systeme (κ -H₈-Br, κ -NCS) und der Systeme in der Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs (κ -D₈-Br, κ -Cl unter Druck) für $T < T^*$ läßt sich schlußfolgern, dass der angesprochene Lokalisierung-Delokalisierung-Übergang auch durch erhöhte elektronische Wechselwirkungen induziert werden kann. Für das κ -Cl-System wäre demnach ein Übergang von $a_R(T) \propto T^2$ zu $a_R(T) \propto e^{E/k_B T}$ als Funktion des Druckes zu erwarten: bei konstanter Temperatur $T < T^*$ würde eine Erhöhung des Drucks zu einer starken Abnahme von a_R führen.

Dass die Fluktuationsspektroskopie auf räumlich inhomogene elektronische Zustände sensitiv ist, hat die Untersuchung des Übergangs zur Supraleitung in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl unter Druck gezeigt (siehe Abschn. 4.6). Dabei wurde unterhalb der Sprungtemperatur $T_{c,onset} = 14,4$ K eine Erhöhung von a_R um beinahe zwei Größenordnungen innerhalb weniger Kelvin gemessen. Dieser Anstieg des relativen Rauschbeitrags deutet auf eine perkolative Natur der Supraleitung in der Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs hin, da das Rauschen in einem homogenen Supraleiter ebenso verschwinden muß wie der Widerstand selbst. Ein ähnliches perkolatives Verhalten ist aus verschiedenen Untersuchungen an Hochtemperatur-Supraleitern bekannt. Zum besseren Verständnis der Widerstandsfluktuationen wurden Konzepte aus der Perkolationstheorie verwendet, wobei der Ko-

existenzbereich in der Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs als Netzwerk supraleitender und nicht-supraleitender (metallischer oder isolierender) Domänen betrachtet wird. In einem solchen Netzwerk von Widerständen ist ein temperaturabhängiger Anteil p von Widerständen supraleitend und damit kurzgeschlossen. Mit sinkender Temperatur nimmt dieser Anteil zu und das Rauschvolumen wird kleiner. Daraus folgt ein starker Anstieg der spektralen Leistungsdichte der Widerstandsfluktuationen bei der Annäherung an die Perkolationsschwelle p_c , was sehr gut mit beobachtetem Verhalten (Abb. 4.11) übereinstimmt.

Um die Perkolationseffekte am Übergang zur Supraleitung genauer zu untersuchen, wurde bei konstanter Temperatur die Rauschleistung S_R in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld senkrecht zu den ET-Ebenen gemessen. Die Rauschleistung S_R ist stark magnetfeldabhängig und bei $|\vec{B}| = 2 \text{ T}$ tritt ein ausgeprägtes Maximum auf (Abb. 4.29). Die Analyse der Daten zeigt, dass der Übergang zur Supraleitung überraschenderweise nicht durch ein einziges Skalengesetz dominiert wird. Stattdessen ist ein Übergang zwischen zwei unterschiedlichen Perkulationsregimes zu beobachten (Abb. 4.31 (a)). Tief in der supraleitenden Phase (kleine Magnetfelder) folgt das Skalenverhalten der Vorhersage für ein „klassisches“ Widerstand-Supraleiter-Netzwerk (Resistor-Superconductor network) in drei Dimensionen: $l_{RS} = 0,9$ [171]. Dagegen ist der Skalierungsexponent l_{RS} deutlich größer, wenn die Annäherung von der nicht-supraleitenden Phase her erfolgt (hohe Magnetfelder). Der beobachtete Anstieg entspricht dem charakteristischen Exponenten $l_{RS} = 2,74$ des sogenannten p -Modells in drei Dimensionen (Abb. 4.31 (b)), das zuerst in dünnen Schichten von Hochtemperatursupraleitern Anwendung gefunden hat [171, 172]. Auch bei homogenen Proben führt ein äußeres Magnetfeld zu einer starken Erhöhung supraleitender Fluktuationseffekte [51]. In Verbindung mit der perkolutiven Natur der Supraleitung hat das, wie die Experimente zeigen, eine Verstärkung der Signaturen einzelner Fluktuatoren zur Folge (Abb. 4.30). In dem schmalen Feldbereich des Übergangs von klassischer zu p -Perkolation lösen sich die Spektren in einzelne lorentzartige Beiträge auf und eine Kurvenanpassung zeigt, dass ein einzelner Fluktuator das Rauschen dominiert. Die fluktuierende Einheit kann als Cluster aufgefasst werden, der zwischen dem supraleitenden und dem normalleitenden Zustand hin und her schaltet. Durch einen Vergleich der magnetischen Energie, gewonnen aus der Verschiebung der charakteristischen Frequenz des Lorentz-Spektrums als Funktion des äußeren Magnetfeldes, und der Kondensationsenergiedichte läßt sich das Volumen V_c des Clusters auf 340 nm^3 abschätzen. Eine alternative Erklärung für das p -Rauschen wäre die zufällige Bewegung magnetischer Flußlinien innerhalb eines supraleitenden Clusters.

Die magnetische Energie ist dann vergleichbar mit der Pinning-Energie der Flußlinien. Für V_c ergibt sich dann ein Wert von ca. 110 nm^3 . In beiden Fällen deutet das abgeschätzte Volumen auf einen *mikroskopisch* inhomogenen Zustand anstelle einer makroskopisch inhomogenen Phasenkoexistenz hin.

Die in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse zeigen die vielseitige Einsetzbarkeit der Fluktuationsspektroskopie. Sowohl der Einfluß struktureller Glasübergänge als auch räumlich inhomogener elektronischer Zustände auf die Dynamik der Ladungsträger konnte in den $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ -Salzen nachgewiesen werden. Außerdem kann die Fluktuationsspektroskopie zur Aufklärung des Transportmechanismus beitragen und ist wesentlich empfindlicher auf Änderungen der elektronischen Eigenschaften als einfache Widerstandsmessungen. Damit ist diese Methode sehr gut geeignet, um die universellen Eigenschaften des Mott-Hubbard-Übergangs zu untersuchen und unterschiedliche elektronische Beiträge zu identifizieren. Dazu soll im Rahmen des SFB/TR 49 „Condensed Matter Systems with Variable Many-Body Interactions“ das Phasendiagramm des Systems $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ unter hydrostatischem Druck eingehend untersucht werden, wobei besonders die Ladungsträgerdynamik in der Nähe des kritischen Punktes von besonderem Interesse ist. Außerdem bieten die organischen Ladungsträfersalze die bemerkenswerte Möglichkeit, durch eine Variation der Abkühlgeschwindigkeit die intrinsische Unordnung des Systems zu beeinflussen und die Auswirkungen auf die Dynamik in der Nähe des Mott-Hubbard-Übergangs zu studieren. Desweiteren ist die Fluktuationsspektroskopie nicht auf eine bestimmte Materialklasse beschränkt. In Zukunft sollen auch quasi-eindimensionale Systeme wie $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ und $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ eingehend untersucht werden, da hier Ladungs- bzw. Spindichtewellen-Grundzustände auftreten. An anderen stark korrelierten Elektronensystemen wie z.B. FeSe , SrRuO_3 oder EuB_6 wurden bereits erste vielversprechende Messungen durchgeführt. Neben der Erweiterung der Materialpalette soll auch die Meßmethode weiterentwickelt werden. Ziel ist eine rechnergestützte Signalerfassung, wobei Lock-In Verstärker und Signalanalysator durch eine leistungsstarke A/D-Karte ersetzt werden könnten. Die Signalanalyse würde dann mittels einer Software durchgeführt. Dieses Vorgehen sollte die Meßdauer nahezu halbieren und ermöglicht außerdem eine bessere Kontrolle über die Parameter der diskreten Fouriertransformation.

Literaturverzeichnis

- [1] Sh. Kogan. *Electronic noise and fluctuations in solids*. Cambridge University Press, 1996. 6, 12, 24, 48
- [2] P. Ehrenfest. Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle? *Annalen der Physik*, 341:91–118, 1911. 9
- [3] St. J. Blundell and K. M. Blundell. *Concepts in Thermal Physics*. Oxford University Press, 2006. 10
- [4] J. B. Johnson. Thermal agitation of electricity in conductors. *Physical Review*, 26:74, 1928. 11
- [5] G. L. de Haas-Lorentz. Die Brownsche Bewegung und einige verwandte Erscheinungen. *Die Wissenschaft (Braunschweig)*, 52:86, 1913. 11
- [6] H. Nyquist. Thermal agitation of electric charge in conductors. *Physical Review*, 32:110, 1928. 11, 12
- [7] W. Schottky. Über spontane Stromschwankungen in verschiedenen Elektrizitätsleitern. *Annalen der Physik*, 57:541, 1918. 13
- [8] R. Müller. *Rauschen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990. 14
- [9] J. B. Johnson. The Schottky effect in low frequency circuits. *Physical Review*, 26:71, 1925. 14
- [10] W. Schottky. Small-shot effect and flicker effect. *Physical Review*, 28:74, 1926. 14
- [11] R. F. Voss and J. Clarke. Flicker ($1/f$) noise: Equilibrium temperature and resistance fluctuations. *Physical Review B*, 13(2):556–573, Jan 1976. 14, 19
- [12] H. G. E. Beck and W. P. Spruit. $1/f$ Noise in the variance of Johnson noise. *Journal of Applied Physics*, 49:3384, 1978. 14
- [13] M. A. Caloyannides. Microcycle spectral estimates of $1/f$ noise in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 45:307, 1974. 14, 15
- [14] J. W. Eberhard and P. M. Horn. Excess ($1/f$) noise in metals. *Physical Review B*, 18(12):6681–6693, Dec 1978. 16

- [15] W. H. Press. Flicker Noise in Astronomy and Elsewhere. *Comments Astrophysics and Space Physics*, 7:103, 1978. 16
- [16] M. J. Buckingham. *Noise in electronic devices and systems*. Ellis Horwood series in electrical and electronic engineering. Ellis Horwood Ltd, 1983. 16
- [17] M. B. Weissman. $1/f$ noise and other slow, nonexponential kinetics in condensed matter. *Reviews of Modern Physics*, 60(2):537–571, Apr 1988. 17, 18, 121
- [18] F. N. Hooge. $1/f$ noise is no surface effect. *Physics Letters A*, 29(3):139 – 140, 1969. 17
- [19] R. D. Black, W. M. Snow, and M. B. Weissman. Nonscalar $1/f$ conductivity fluctuations in carbon, gold, and chrome films. *Physical Review B*, 25(4):2955–2958, Feb 1982. 18
- [20] J. H. Scofield, J. V. Mantese, and W. W. Webb. $1/f$ noise of metals: A case for extrinsic origin. *Physical Review B*, 32(2):736–742, Jul 1985. 18
- [21] B. Raquet. *Spin Electronics*, chapter 11: Electronic Noise in Magnetic Materials and Devices, pages 232–273. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. 18
- [22] D. M. Fleetwood and N. Giordano. Resistivity dependence of $1/f$ noise in metal films. *Physical Review B*, 27(2):667–671, Jan 1983. 18
- [23] Sh. M. Kogan. Current noise with $1/f$ type spectra in solids. *Soviet Physics - Uspekhi*, 28:170, 1985. 18
- [24] F. N. Hooge, T. G. M. Kleinpenning, and L. K. J. Vandamme. Experimental studies on $1/f$ noise. *Reports on Progress in Physics*, 44(5):479–532, 1981. 18
- [25] M. Mikulinsky and S. Starobinets. Nonlinear mechanism for $1/f$ noise. *Physical Review B*, 21(12):5558–5564, Jun 1980. 19
- [26] S. C. Miller. $1/f$ noise from surface generation and annihilation: Application to metal films. *Physical Review B*, 24(6):3008–3014, Sep 1981. 19
- [27] P. Dutta and P. M. Horn. Low-frequency fluctuations in solids: $1/f$ noise. *Reviews of Modern Physics*, 53(3):497–516, Jul 1981. 19
- [28] R. D. Black, M. B. Weissman, and F. M. Fliegel. $1/f$ noise in metal films lacks spatial correlation. *Physical Review B*, 24(12):7454–7456, Dec 1981. 19
- [29] J. H. Scofield, D. H. Darling, and W. W. Webb. Exclusion of temperature fluctuations as the source of $1/f$ noise in metal films. *Physical Review B*, 24(12):7450–7453, Dec 1981. 19

- [30] M. B. Weissman. Reconciliation between Thermodynamics and Noise Measurements on Metal Film Resistors. *Physical Review Letters*, 41(1):1–3, Jul 1978. 19
- [31] M. B. Weissman and G. D. Dollinger. Noise from equilibrium enthalpy fluctuations in resistors. *Journal of Applied Physics*, 52:3095–3098, 1981. 19
- [32] R. F. Voss and J. Clarke. $1/f$ -noise in music and speech. *Nature*, 258(5533):317–318, November 1975. 19
- [33] J. Bernamont. Fluctuations of resistance in the metallic conductor of a weak volume. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L' Academie des Sciences*, 198:1755–1758, MAR-JUN 1934. 21
- [34] F. K. Du Pré. A Suggestion Regarding the Spectral Density of Flicker Noise. *Physical Review*, 78(5):615, Jun 1950. 21
- [35] A. Van der Ziel. On the noise spectra of semi-conductor noise and of flicker effect. *Physica*, 16(4):359–372, April 1950. 21
- [36] P. Dutta, P. Dimon, and P. M. Horn. Energy Scales for Noise Processes in Metals. *Physical Review Letters*, 43(9):646–649, Aug 1979. 22
- [37] D. M. Fleetwood, T. Postel, and N. Giordano. Temperature dependence of the $1/f$ noise of carbon resistors. *Journal of Applied Physics*, 56:3256, 1984. 23
- [38] B. Raquet, J. M. D. Coey, S. Wirth, and S. von Molnár. $1/f$ noise in the half-metallic oxides CrO_2 , Fe_3O_4 , and $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, 59(19):12435–12443, May 1999. 23, 90, 119
- [39] A. L. McWorther. *$1/f$ Noise and germanium surface properties*, page 207. University of Philadelphia Press, 1957. 23
- [40] J. L. Black. Low-energy excitations in metallic glasses. In H.-J. Günterodt and H. Beck, editors, *Glassy Metals*, page 167. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1981. 24
- [41] M. B. Weissman. What is a spin glass? A glimpse via mesoscopic noise. *Reviews of Modern Physics*, 65(3):829–839, Jul 1993. 24
- [42] J. Müller, Y. Li, St. von Molnár, Y. Ohno, and H. Ohno. Single-electron switching in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Hall devices. *Physical Review B*, 74(12):125310, Sep 2006. 24, 25
- [43] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals in semiconductors: Physics and materials properties*. Springer Berlin / Heidelberg, 3rd edition, 2004. 25

- [44] K. S. Ralls, W. J. Skocpol, L. D. Jackel, R. E. Howard, L. A. Fetter, R. W. Epworth, and D. M. Tennant. Discrete Resistance Switching in Submicrometer Silicon Inversion Layers: Individual Interface Traps and Low-Frequency ($1/f$?) Noise. *Physical Review Letters*, 52(3):228–231, Jan 1984. 25
- [45] H. E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, 2nd edition, 1987. 27
- [46] J. Hubbard. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 276(1365):238–257, 1963. 29
- [47] D. Vollhardt. Korrelierte Elektronen im Festkörper. *Physik Journal*, 9:31–37, 2010. 29, 79
- [48] N. F. Mott. The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(7):416, 1949. 29
- [49] N. F. Mott. *Metal-Insulator Transitions*. Taylor & Francis, 2nd edition, 1990. 29
- [50] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, 70(4):1039–1263, Oct 1998. 29, 79
- [51] N. Toyota, M. Lang, and J. Müller. *Low-Dimensional Molecular Metals*. Solid State Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 30, 69, 70, 71, 75, 78, 81, 86, 122, 126, 134
- [52] H. Seo, Ch. Hotta, and H. Fukuyama. Toward Systematic Understanding of Diversity of Electronic Properties in Low-Dimensional Molecular Solids. *Chemical Reviews*, 104(11):5005–5036, 2004. PMID: 15535640. 30, 77
- [53] P. W. Anderson. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Physical Review*, 109(5):1492–1505, Mar 1958. 30
- [54] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 57(2):287–337, Apr 1985. 31
- [55] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan. Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions. *Physical Review Letters*, 42(10):673–676, Mar 1979. 31
- [56] B. Kramer and A. MacKinnon. Localization: theory and experiment. *Reports on Progress in Physics*, 56:1469–1564, 1993. 31
- [57] B. L. Altshuler, A. G. Aronov, and P. A. Lee. Interaction effects in disordered fermi systems in two dimensions. *Physical Review Letters*, 44(19):1288–1291, May 1980. 31

- [58] B. Tanatar and D. M. Ceperley. Ground state of the two-dimensional electron gas. *Physical Review B*, 39(8):5005–5016, Mar 1989. 31
- [59] E. Abrahams, S. V. Kravchenko, and M. P. Sarachik. Metallic behavior and related phenomena in two dimensions. *Reviews of Modern Physics*, 73(2):251–266, Mar 2001. 32
- [60] H. Shinaoka and M. Imada. Soft Hubbard Gaps in Disordered Itinerant Models with Short-Range Interaction. *Physical Review Letters*, 102(1):016404, Jan 2009. 32
- [61] U. T. Höchli, K. Knorr, and A. Loidl. Orientational glasses. *Advances in Physics*, 39(5):405–615, 1990. 32
- [62] R. Brand, P. Lunkenheimer, and A. Loidl. Relaxation dynamics in plastic crystals. *Journal of Chemical Physics*, 116:10386–10401, 2002. 32, 80, 94
- [63] K. Binder and A. P. Young. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern Physics*, 58(4):801–976, Oct 1986. 32
- [64] E. D. Zanotto. Do cathedral glasses flow? *American Journal of Physics*, 66(5):392–395, 1998. 34
- [65] E. D. Zanotto and P. K. Gupta. Do cathedral glasses flow?—Additional remarks. *American Journal of Physics*, 67(3):260–262, 1999. 34
- [66] W. Kauzmann. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chemical Reviews*, 43(2):219–256, October 1948. 35
- [67] J. Müller. *Thermodynamische Untersuchungen an quasi-zweidimensionalen organischen Supraleitern*. PhD thesis, Technische Universität Dresden, 2002. 37, 80, 92, 93
- [68] W. Götze and L. Sjögren. Relaxation processes in supercooled liquids. *Reports on Progress in Physics*, 55(3):241, 1992. 39
- [69] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, and A. Loidl. Glassy dynamics. *Contemporary Physics*, 41(1):15–36, 2000. 40, 41, 42
- [70] D. W. Davidson and R. H. Cole. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. *Journal of Chemical Physics*, 19(12):1484–1490, 1951. 42
- [71] C. J. F. Böttcher, O. C. van Belle, P. Bordewijk, A. Rip, and David D. Yue. Theory of Electric Polarization. *Journal of The Electrochemical Society*, 121(6):211C–211C, 1974. 42
- [72] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, and J. P. Carini. Scaling in the relaxation of supercooled liquids. *Physical Review Letters*, 65(9):1108–1111, Aug 1990. 42

-
- [73] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, B. Schiener, R. Böhmer, and A. Loidl. High-frequency dielectric spectroscopy on glycerol. *Europhysics Letters*, 33(8):611–616, 1996. 42
- [74] G. P. Johari and M. Goldstein. Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 53(6):2372–2388, 1970. 43
- [75] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press (Elsevier), 3rd edition, 2006. 43
- [76] W. Götze. *Liquids, Freezing and the Glass Transition*. North-Holland, 1991. 44, 46
- [77] U. Bengtzelius, W. Götze, and A. Sjölander. Dynamics of supercooled liquids and the glass transition. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 17(33):5915, 1984. 44
- [78] H. de Raedt and W. Götze. Scaling properties of correlation functions at the liquid-glass transition. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19(15):2607, 1986. 44
- [79] J. H. Scofield. AC method for measuring low-frequency resistance fluctuation spectra. *Review of Scientific Instruments*, 58(6):985–993, 1987. 58, 59
- [80] *SR 554 Transformer Amplifier Manual*, 1999. 59
- [81] N. Leps. Rauschmessungen an hochorientiertem pyrolytischen Graphit. Master's thesis, Universität Leipzig, 2006. 61
- [82] Th. Hermannsdörfer and J. Wosnitza. Höchste Magnetfelder. Technical report, Hochfeld-Magnetlabor Dresden-Rossendorf, 2006. 62
- [83] T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito. *Organic Superconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. 69, 73
- [84] D. Jérôme and C. Bourbonnais. (TMTSF)₂PF₆. *Physics World*, 41, 1998. 71
- [85] J. Wosnitza. *Fermi Surfaces of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors*. Springer Berlin / Heidelberg / New York, 1996. 73, 116
- [86] J. Singleton. Studies of quasi-two-dimensional organic conductors based on BEDT-TTF using high magnetic fields. *Reports on Progress in Physics*, 63(8):1111, 2000. 73, 114
- [87] M. V. Kartsovnik. High Magnetic Fields: A Tool for Studying Electronic Properties of Layered Organic Metals. *Chemical Reviews*, 104(11):5737–5782, 2004. PMID: 15535667. 73
- [88] H. C. Kandpal, I. Opahle, Y.-Zh. Zhang, H. O. Jeschke, and R. Valentí. Revision of Model Parameters for κ -Type Charge Transfer Salts: An Ab Initio Study. *Physical Review Letters*, 103(6):067004, Aug 2009. 73, 75
-

- [89] J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, and M.-H. Whangbo. *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1992. 74
- [90] K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi, and G. Saito. Shubnikov-de Haas effect and the fermi surface in an ambient-pressure organic superconductor Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene₂Cu(NCS)₂. *Physical Review B*, 38(1):938–941, Jul 1988. 74
- [91] B. J. Powell and R. H. McKenzie. Strong electronic correlations in superconducting organic charge transfer salts. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(45):R827, 2006. 75
- [92] H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, and H. Inokuchi. The Crystal and Molecular Structures of Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 59:301–302, 1986. 75
- [93] R. H. McKenzie. Condensed Matter Physics: Similarities Between Organic and Cuprate Superconductors. *Science*, 278(5339):820–821, 1997. 76, 80
- [94] F. Kagawa, K. Miyagawa, and K. Kanoda. Unconventional critical behaviour in a quasi-two-dimensional organic conductor. *Nature*, 436(7050):534–537, July 2005. 78, 79, 82
- [95] K. Kanoda. Electron correlation, metal-insulator transition and superconductivity in quasi-2D organic systems (ET)₂X. *Physica C: Superconductivity*, 282-287(Part 1):299–302, August 1997. 78, 79
- [96] S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérôme, C. Mézière, M. Fourmigué, and P. Batail. Mott Transition, Antiferromagnetism, and Unconventional Superconductivity in Layered Organic Superconductors. *Physical Review Letters*, 85(25):5420–5423, Dec 2000. 78, 79, 82, 83, 107, 120
- [97] J. Müller, M. Lang, F. Steglich, J. A. Schlueter, A. M. Kini, and T. Sasaki. Evidence for structural and electronic instabilities at intermediate temperatures in κ -(BEDT-TTF)₂X for X=Cu[N(CN)₂]Cl, Cu[N(CN)₂]Br and Cu(NCS)₂: Implications for the phase diagram of these quasi-two-dimensional organic superconductors. *Physical Review B*, 65(14):144521, Apr 2002. 78, 79, 80, 81, 93
- [98] D. Fournier, M. Poirier, M. Castonguay, and K. D. Truong. Mott Transition, Compressibility Divergence, and the $P - T$ Phase Diagram of Layered Organic Superconductors: An Ultrasonic Investigation. *Physical Review Letters*, 90(12):127002, Mar 2003. 78, 79, 81, 82
- [99] M. Dumm. Bandwidth-controlled Mott transition in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]-Br_xCl_{1-x}: Optical studies of correlated carriers. *Physical Review B*, 79:195106, 2009. 78, 79

-
- [100] J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, and J. M. Kowalski. From semiconductor-semiconductor transition (42 K) to the highest- T_c organic superconductor, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl ($T_c = 12.5$ K). *Inorganic Chemistry*, 29(18):3272–3274, 1990. 78
- [101] K. Kanoda. Recent progress in NMR studies on organic conductors. *Hyperfine Interactions*, 104(1-4):235–249, 1997. 79, 83
- [102] K. Miyagawa, K. Kanoda, and A. Kawamoto. NMR Studies on Two-Dimensional Molecular Conductors and Superconductors: Mott Transition in κ -(BEDT-TTF)₂X. *Chemical Reviews*, 104(11):5635–5654, 2004. PMID: 15535663. 79
- [103] K. Miyagawa, A. Kawamoto, and K. Kanoda. Proximity of Pseudogapped Superconductor and Commensurate Antiferromagnet in a Quasi-Two-Dimensional Organic System. *Physical Review Letters*, 89(1):017003, Jun 2002. 80, 82, 120
- [104] K. Saito, H. Akutsu, and M. Sorai. Glass transition in the organic superconductor with the highest T_c under ambient pressure, κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. *Solid State Communications*, 111(9):471–475, July 1999. 80
- [105] H. Akutsu, K. Saito, and M. Sorai. Phase behavior of the organic superconductors κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X=Br and Cl) studied by ac calorimetry. *Physical Review B*, 61(6):4346–4352, Feb 2000. 80, 92, 93
- [106] A. Sato, H. Akutsu, K. Saito, and M. Sorai. Glass transition in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X = Br and Cl). *Synthetic Metals*, 120(1-3):1035–1036, March 2001. 80
- [107] J. Müller, M. Lang, F. Steglich, and J. A. Schlueter. Glass-like transition in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br at $T_g \sim 75$ K: implications for the superconducting ground-state properties. *Journal de Physique IV France*, 114:341–342, April 2004. 80
- [108] M. Lang, J. Müller, F. Steglich, J. A. Schlueter, A. M. Kini, and T. Sasaki. Phase-transition anomalies in the lattice response around 40 K in superconducting κ -(BEDT-TTF)₂X. *Synthetic Metals*, 133-134:107–110, March 2003. 81
- [109] K. Murata, M. Ishibashi, Y. Honda, N. A. Fortune, M. Tokumoto, N. Kinoshita, and H. Anzai. Temperature dependence of hall effect in κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. *Solid State Communications*, 76(3):377–381, October 1990. 81
- [110] Yu. V. Sushko, V. A. Bondarenko, R. A. Petrosov, N. D. Kushch, and E. B. Yagubskii. Hydrostatic pressure effect on T_c and resistance anomaly in normal state of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. *Journal de Physique I France*, 1(10):1375–1379, 1991. 81
-

- [111] L. I. Buravov, N. D. Kushch, V. A. Merzhanov, M. V. Osherov, A. G. Khomenko, and E. B. Yagubskii. Anisotropic resistivity and thermopower of the organic superconductor κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. *Journal de Physique I France*, 2(7):1257–1262, July 1992. 81, 109, 114, 115, 132
- [112] T. Sasaki, N. Yoneyama, A. Matsuyama, and N. Kobayashi. Magnetic and electronic phase diagram and superconductivity in the organic superconductors κ -(ET)₂X. *Physical Review B*, 65(6):060505, Jan 2002. 81
- [113] V. Kataev, G. Winkel, D. Khomskii, D. Wohlleben, W. Crump, K.F. Tebbe, and J. Hahn. ESR of single crystals of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X = Br and I). *Solid State Communications*, 83(6):435–439, August 1992. 81
- [114] A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa, and K. Kanoda. ¹³C NMR Study of Layered Organic Superconductors Based on BEDT-TTF Molecules. *Physical Review Letters*, 74(17):3455–3458, Apr 1995. 81
- [115] S. M. De Soto. ¹³C NMR studies of the normal and superconducting states of the organic superconductor κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. *Physical Review B*, 52:10364–10368, 1995. 81
- [116] P. Wzietek, H. Mayaffre, D. Jerome, and S. Brazovskii. NMR in the 2D Organic Superconductors. *Journal de Physique I France*, 6(12):2011–2041, December 1996. 81, 105, 114
- [117] K. Frikach, M. Poirier, M. Castonguay, and K. D. Truong. Elastic study of antiferromagnetic fluctuations in the layered organic superconductors κ -(BEDT-TTF)₂X. *Physical Review B*, 61(10):R6491–R6494, Mar 2000. 81
- [118] T. Sasaki, I. Ito, N. Yoneyama, N. Kobayashi, N. Hanasaki, H. Tajima, T. Ito, and Y. Iwasa. Electronic correlation in the infrared optical properties of the quasi-two-dimensional κ -type BEDT-TTF dimer system. *Physical Review B*, 69(6):064508, Feb 2004. 81
- [119] P. Limelette, P. Wzietek, S. Florens, A. Georges, T. A. Costi, C. Pasquier, D. Jérôme, C. Mézière, and P. Batail. Mott Transition and Transport Crossovers in the Organic Compound κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. *Physical Review Letters*, 91(1):016401, Jul 2003. 81, 82
- [120] J. Merino and R. H. McKenzie. Transport properties of strongly correlated metals: A dynamical mean-field approach. *Physical Review B*, 61(12):7996–8008, Mar 2000. 81
- [121] M. de Souza, A. Brühl, Ch. Strack, B. Wolf, D. Schweitzer, and M. Lang. Anomalous Lattice Response at the Mott Transition in a Quasi-2D Organic Conductor. *Physical Review Letters*, 99(3):037003, 2007. 81, 88

-
- [122] L. Bartosch, M. de Souza, and M. Lang. Scaling Theory of the Mott Transition and Breakdown of the Grüneisen Scaling Near a Finite-Temperature Critical End Point. *Physical Review Letters*, 104(24):245701, Jun 2010. 81
- [123] Y. Nakazawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto, and K. Kanoda. Electronic specific heat at the boundary region of the metal-insulator transition in the two-dimensional electronic system of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. *Physical Review B*, 61(24):R16295–R16298, Jun 2000. 82
- [124] Yu. V. Sushko, V. A. Bondarenko, R. A. Petrosov, N. D. Kushch, and E. B. Yagubskii. Localization and superconductivity in (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl: Pressure effect. *Physica C: Superconductivity*, 185-189(Part 4):2683–2684, December 1991. 82
- [125] J. E. Schirber, D. L. Overmyer, K. D. Carlson, J. M. Williams, A. M. Kini, H. Hau Wang, H. A. Charlier, B. J. Love, D. M. Watkins, and G. A. Yaconi. Pressure-temperature phase diagram, inverse isotope effect, and superconductivity in excess of 13 K in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. *Physical Review B*, 44(9):4666–4669, Sep 1991. 82
- [126] Yu. V. Sushko, H. Ito, T. Ishiguro, S. Horiuchi, and G. Saito. Reentrant superconductivity in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl and its pressure phase diagram. *Solid State Communications*, 87(11):997–1000, September 1993. 82
- [127] H. Ito, Y. V. Sushko, T. Ishiguro, M. Kubota, N. Kojima, and G. Saito. Temperature-pressure phase diagrams of hydrogenated and deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. *Synthetic Metals*, 70(1-3):925–926, March 1995. 82
- [128] H. Ito, T. Ishiguro, M. Kubota, and G. Saito. Metal-Nonmetal Transition and Superconductivity Localization in the Two-Dimensional Conductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl under Pressure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(9):2987–2993, 1996. 82, 120
- [129] F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa, and K. Kanoda. Transport criticality of the first-order Mott transition in the quasi-two-dimensional organic conductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. *Physical Review B*, 69(6):064511, Feb 2004. 82, 89, 120, 121
- [130] J. A. Testa, Y. Song, X. D. Chen, J. Golben, S.-I. Lee, B. R. Patton, and J. R. Gaines. $1/f$ -noise-power measurements of copper oxide superconductors in the normal and superconducting states. *Physical Review B*, 38(4):2922–2925, Aug 1988. 83, 86, 119, 121
- [131] J. H. Lee, S. C. Lee, and Z. G. Khim. Noise measurement near the transition region in YBa₂Cu₃O_{7-x} thin-film superconductors. *Physical Review B*, 40(10):6806–6809, Oct 1989. 83, 86, 119, 121
-

- [132] Sh. Kogan. *Electronic noise and fluctuations in solids*, chapter 9.2.4 Resistance noise in the transition region near T_c and in the normal state of high- T_c superconductors, pages 322–325. Cambridge University Press, 1996. 86, 121, 122
- [133] L. A. Galchenkov, S. N. Ivanov, I. I. Pyataikin, V. P. Chernov, and P. Monceau. $1/f$ noise in conducting Langmuir-Blodgett films. *Physical Review B*, 57(20):13220–13226, May 1998. 86
- [134] Á. Antal, T. Fehér, A. Jánossy, E. Tótrai-Szekeres, and F. Fülöp. Spin Diffusion and Magnetic Eigenoscillations Confined to Single Molecular Layers in the Organic Conductors κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]X (X=Cl,Br). *Physical Review Letters*, 102(8):086404, Feb 2009. 87, 100, 103, 107, 109, 114, 129, 130, 132
- [135] Á. Antal, T. Fehér, E. Tótrai-Szekeres, F. Fülöp, B. Náfradi, L. Forró, and A. Jánossy. Inter-layer spin diffusion and electric conductivity in the organic conductors κ -ET $_2$ -Cl and κ -ET $_2$ -Br. *arXiv.org/cond-mat*, 2010. 87, 100, 103, 107, 109
- [136] J. Müller, J. Brandenburg, and J. A. Schlueter. $1/f$ noise in the quasi-two-dimensional organic conductor κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl. *Physical Review B*, 79(21):214521, 2009. 88
- [137] J. Müller, J. Brandenburg, and J. A. Schlueter. Magnetic-Field Induced Crossover of Superconducting Percolation Regimes in the Layered Organic Mott System κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl. *Physical Review Letters*, 102(4):047004, 2009. 89, 107
- [138] P. Lunkenheimer. private Mitteilungen. 2010. 93, 99
- [139] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, and K. Kanoda. Antiferromagnetic Ordering and Spin Structure in the Organic Conductor κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl. *Physical Review Letters*, 75(6):1174–1177, Aug 1995. 93, 94
- [140] M. de Souza. *Thermal Expansion and Transport Properties of Low-Dimensional Organic Conductors*. PhD thesis, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2008. 97, 98
- [141] R. B. Laughlin. *A different universe: Reinventing physics from the bottom down*. Basic Books New York, 2005. 100
- [142] K. Sano, T. Sasaki, N. Yoneyama, and N. Kobayashi. Electron Localization near the Mott Transition in the Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br. *Physical Review Letters*, 104(21):217003, May 2010. 102, 110, 113, 115
- [143] H. E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, chapter 15 Dynamical scaling laws and the mode-mode coupling approximation, pages 233–259. Oxford University Press, 2nd edition, 1987. 105

-
- [144] H. Mayaffre, P. Wzietek, D. Jérôme, C. Lenoir, and P. Batail. Superconducting State of κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br studied by ¹³C NMR: Evidence for Vortex-Core-Induced Nuclear Relaxation and Unconventional Pairing. *Physical Review Letters*, 75(22):4122–4125, Nov 1995. 105, 114
- [145] R. Louati, S. Charfi-Kaddour, A. Ben Ali, R. Bennaceur, and M. Héritier. Normal-state properties of BEDT-TTF compounds and the superconductivity pairing mechanism. *Physical Review B*, 62(9):5957–5964, Sep 2000. 105, 114, 133
- [146] D. Meddeb, S. Charfi-Kaddour, M. Hritier, and R. Bennaceur. Quasi-particle behaviour in normal state of κ -(ET)₂X compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 404(3-4):545–547, March 2009. 105, 114, 133
- [147] T. Sasaki, N. Yoneyama, A. Suzuki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura. Real Space Imaging of the Metal–Insulator Phase Separation in the Band Width Controlled Organic Mott System κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. *Journal of the Physical Society of Japan*, 74(8):2351–2360, 2005. 107, 120, 121, 126, 133
- [148] C. S. Cariss, L. C. Porter, and R. J. Thorn. Temperature dependence of conductivity of κ -(BEDT-TTF)₂Cu(SCN)₂; Resolution into two components; Small polaron. *Solid State Communications*, 74(12):1269–1273, June 1990. 107, 130
- [149] N. Toyota and T. Sasaki. On the resistance maximum in high-T_c κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. *Solid State Communications*, 74(5):361–365, May 1990. 107, 130
- [150] V. Peterson and P.-O. Harris. Harmonic testing pinpoints passive component flaws. *Electronics*, 39:93–100, 1966. 108
- [151] L. I. Buravov, A. V. Zvarykina, N. D. Kushch, V. N. Laukhin, V. A. Merzhanov, A. G. Khomenko, and E. B. Yagubsky. Paramagnetic Dielectric Metal and Metal Superconductor Transitions In the Quasi-2-dimensional Organic-complex (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki*, 95(1):322–327, January 1989. 109, 114, 132
- [152] X. Su, F. Zuo, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, and Jack M. Williams. Structural disorder and its effect on the superconducting transition temperature in the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. *Physical Review B*, 57(22):R14056–R14059, Jun 1998. 110
- [153] X. Su, F. Zuo, J. A. Schlueter, A. M. Kini, and J. M. Williams. 80 K anomaly and its effect on the superconducting and magnetic transition in deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. *Physical Review B*, 58(6):R2944–R2947, Aug 1998. 110, 111
- [154] L. I. Buravov, N. D. Kushch, V. N. Laukhin, A. G. Khomenko, E. B. Yagubskii, M. V. Kartsovnik, A. E. Kovalev, L. P. Rozenberg, R. P. Shibaeva, M. A. Tanatar, V. S. Yefanov, V. V. Dyakin, and V. A. Bondarenko. The first ET salt with a metal
-

- complex anion containing a selenocyanate ligand, $(\text{ET})_2\text{TlHg}(\text{SeCN})_4$: synthesis, structure and properties. *Journal de Physique I France*, 4(3):441–451, March 1994. 114, 115
- [155] M. Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*. Springer Berlin / Heidelberg, 2008. 117
- [156] J. P. Zheng, Q. Y. Ying, S. Y. Dong, H. S. Kwok, and S. H. Liou. Noise measurement of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 69(1):553–555, January 1991. 119
- [157] A. Misra, Y. Song, P. P. Crooker, J. R. Gaines, and A. H. Cardona. $1/f$ noise in $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ thin films: Influence of crystal structure. *Applied Physics Letters*, 59(7):863–865, August 1991. 119
- [158] M. Celasco, A. Masoero, P. Mazzetti, and A. Stepanescu. Evidence of current-noise hysteresis in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ specimens in a magnetic field. *Physical Review B*, 44(10):5366–5368, Sep 1991. 119
- [159] Y. Song, A. Misra, P. P. Crooker, and J. R. Gaines. Anisotropic $1/f$ noise and motion of magnetic vortices in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Physical Review B*, 45(13):7574–7576, Apr 1992. 119
- [160] R. I. Shekhter, A. M. Zagoskin, and G. Wendin. Oxygen diffusion and dynamical disorder in high- T_c superconductors: low frequency noise in superconducting tunnel junctions. *Zeitschrift für Physik B*, 91(3):277–284–284, 1993. 119
- [161] J. Hao and K. Huang. Low-frequency $1/f$ noise in oxide material with giant magnetoresistance behavior. *Chinese Science Bulletin*, 42(2):163–166, 1997. 119
- [162] B. Raquet, A. Anane, S. Wirth, P. Xiong, and S. von Molnár. Noise Probe of the Dynamic Phase Separation in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters*, 84(19):4485–4488, May 2000. 119
- [163] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis. Imaging the granular structure of high- T_c superconductivity in underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Nature*, 415(6870):412–416, January 2002. 119
- [164] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide. *Nature*, 375(6532):561–563, June 1995. 119
- [165] M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. A. Mydosh. Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites. *Science*, 285(5433):1540–1542, 1999. 119

- [166] S. A. Kivelson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik, and C. Howald. How to detect fluctuating stripes in the high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 75(4):1201–1241, Oct 2003. 120
- [167] E. Dagotto. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. Springer Berlin / Heidelberg, 2003. 120
- [168] T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura. Imaging Phase Separation near the Mott Boundary of the Correlated Organic Superconductors κ -(BEDT-TTF)₂X. *Physical Review Letters*, 92(22):227001, Jun 2004. 120
- [169] L. B. Kiss and P. Svedlindh. Noise in high- T_c superconductors. *IEEE Transactions on electronic devices*, 41(11):2112–2122, NOV 1994. 121, 125, 127
- [170] D. Stauffer and A. Aharony. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor and Francis, London, revised second edition edition, 1994. 121
- [171] L. B. Kiss and P. Svedlindh. New noise exponents in random conductor-superconductor and conductor-insulator mixtures. *Physical Review Letters*, 71(17):2817–2820, Oct 1993. 122, 123, 125, 134
- [172] L. B. Kiss, T. Larsson, P. Svedlindh, L. Lundgren, H. Ohlsén, M. Ottosson, J. Hudner, and L. Stolt. Conductance noise and percolation in YBa₂Cu₃O₇ thin films. *Physica C: Superconductivity*, 207(3-4):318 – 332, 1993. 123, 134
- [173] St. Machlup. Noise in Semiconductors: Spectrum of a Two-Parameter Random Signal. *Journal of Applied Physics*, 25(3):341–343, 1954. 125

Danksagung

Zuerst möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Jens Müller bedanken, der mir im Rahmen des Emmy-Noether-Projektes „Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus in niedrigdimensionalen organischen Materialien“ die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht hat. Er hat mich immer mit Rat und Tat unterstützt. Seine Begeisterung für physikalische Fragestellungen und das Bedürfnis, sein Wissen mit anderen zu teilen, hat wesentlich zu meiner Motivation und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Desweiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Frank Steglich bedanken, der es ermöglicht hat, dass wir im Rahmen des Emmy-Noether-Projekts alle Ressourcen des Max-Planck-Institutes für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden nutzen konnten. Sein Interesse an diesem Projekt war eine zusätzliche Motivation.

In gleicher Weise möchte ich mich bei Herrn Dr. Steffen Wirth bedanken, der mich wohlwollend in der von ihm geleiteten Arbeitsgruppe aufgenommen hat. Von seinen wissenschaftlichen und experimentellen Fähigkeiten habe ich sehr profitiert.

Für den freundschaftlichen und kooperativen Umgang in der Arbeitsgruppe in Dresden und für viele inspirierende Diskussionen sowohl fachlicher als auch zwischenmenschlicher Natur möchte ich mich bei meinen Kollegen Frau Dr. Sahana Rößler, Herrn Prof. Dr. Alexander Gladun (em.), Herrn Dr. Sunil Nair, Herrn Dr. Pintu Das und Herrn Dipl.-Phys. Stefan Ernst bedanken.

Allen Mitarbeitern des Max-Planck-Institutes für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden gilt mein Dank für ihre große Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.

Bei den neuen Frankfurter Kollegen Herrn Dipl.-Phys. Robert Rommel, Herrn Dipl.-Ing. Adham Amyan, Frau Berit Körbitzer und Herrn Benedikt Hartmann möchte ich mich für die freundliche Aufnahme in der Arbeitsgruppe bedanken und freue mich auf eine er-

folgreiche Zusammenarbeit. Herrn Dr. Mariano de Souza möchte ich besonders für das freundschaftliche Miteinander, die gute Zusammenarbeit und seine Unterstützung bei organisatorischen Fragen zum Promotionsverfahren danken.

Ein ganz besonderes Dankeschön gebührt meiner Familie für die immerwährende Unterstützung und den starken Rückhalt.

Nicht zuletzt möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Dr. Claudia Apetrii bedanken. Vielen Dank, Claudita, dass du trotz aller Schwierigkeiten immer zu mir gehalten hast.