

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

**Ladungsträgerdynamik an
Metall-Isolator-Übergängen in
organischen Ladungstransfersalzen**



vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Goethe-Universität Frankfurt am Main

von

Tatjana Thomas
geboren in Frankfurt am Main

Frankfurt am Main, 2022
(D30)

Vom Fachbereich Physik der Goethe-Universität Frankfurt am Main als Dissertation angenommen.

Dekan:

Prof. Dr. Harald Appelshäuser

Gutachter:

Prof. Dr. Jens Müller

Prof. Dr. Michael Lang

Datum der Disputation:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Elektronische Fluktuationen im Festkörper	5
2.1.1	Mathematische Beschreibung	5
2.1.2	Verschiedene Rauscharten	9
2.1.3	$1/f$ -Rauschen	12
2.1.4	Zweites Spektrum	18
2.2	Metall-Isolator-Übergänge	19
2.2.1	Mott-Übergang	20
2.2.2	Ladungsordnungsübergang	23
2.3	Ferroelektrizität	24
2.3.1	Dielektrische Eigenschaften von Festkörpern	26
2.4	Glasübergänge	27
3	Experiment	31
3.1	Kryostatentechnik	31
3.2	Probenpräparation	32
3.3	Fluktuationsspektroskopie	34
3.3.1	Messmethoden	34
3.3.2	Analyse der Spektren	39
3.4	Dielektrische Spektroskopie	41
3.5	Heizpulsmethode	42
4	Organische Ladungstransfersalze	45
4.1	Aufbau und Struktur	45
4.2	Physikalische Eigenschaften	48
4.2.1	Quasi-2D Systeme κ -(ET) $_2$ X	49
4.2.2	Quasi-2D Systeme θ -(ET) $_2$ X	55
5	Metall-Isolator-Übergänge in κ-(ET,BETS)$_2$X	63
5.1	Mott-Übergang in κ -(BETS) $_2$ Mn[N(CN) $_2$] $_3$	63
5.1.1	Glasartige Dynamik oberhalb des Mott-Übergangs	67
5.1.2	Widerstandsfluktuationen am Mott-Übergang	72
5.1.3	Dielektrische Eigenschaften	79

5.2	Ladungsordnung in κ -(ET) ₂ Hg(SCN) ₂ Cl	82
5.2.1	Komplexe Ladungsträgerdynamik im ladungsgeordneten Zustand	86
5.2.2	Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit	91
5.3	Feldeffekt in κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	95
5.3.1	Beeinflussung des Widerstands mittels elektrostatischer Doping	98
5.3.2	Widerstandsfluktuationen der FET-Struktur	100
6	Verschiedene Ladungszustände in θ-(ET)₂X	105
6.1	Ladungsglaszustand in θ -(ET) ₂ CsCo(SCN) ₄	106
6.1.1	Kühlratenabhängige Widerstandsanomalie	109
6.1.2	Thermische Ausdehnung	110
6.1.3	Glasartige Dynamik am strukturellen Übergang	112
6.2	Ladungskristall vs. Ladungsglas in θ -(ET) ₂ RbZn(SCN) ₄	120
6.2.1	Kühlratenabhängige Transporteigenschaften	120
6.2.2	Widerstandsfluktuationen im ladungsgeordneten Zustand	124
6.2.3	Widerstandsfluktuationen im metastabilen Zustand	135
6.3	Ladungskristall vs. Ladungsglas in θ -(ET) ₂ TlZn(SCN) ₄	140
6.4	Vergleich der Ladungsträgerdynamik in θ -(ET) ₂ MM'(SCN) ₄	147
7	Zusammenfassung und Ausblick	151
A	Frequenzabhängigkeit des DDH-Modells	157
B	Bestimmung der kühlratenabhängigen Glasübergangstemperatur	159
C	Nichtquadratisches Rauschen	161
	Literaturverzeichnis	163

1 Einleitung

Stark korrelierte Elektronensysteme sind ein zentrales Forschungsgebiet der Festkörperphysik und weisen eine Vielzahl von interessanten Grundzuständen auf, die aus dem Wechselspiel von Ladungs-, Spin- und Gitterfreiheitsgraden resultieren. Im Gegensatz zum Bändermodell, welches in Abhängigkeit der Lage der Fermi-Energie Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften gibt, ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei diesen Systemen nicht mehr vernachlässigbar. Dadurch werden verschiedene Metall-Isolator-Übergänge realisiert, welche durch die Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen verstanden werden können. Der nach Sir N. F. Mott (1937) benannte Mott-Metall-Isolator-Übergang wird dabei in Systemen mit halber Bandfüllung beobachtet und tritt auf, sobald die lokale Coulomb-Abstoßung U zweier Elektronen auf dem selben Gitterplatz die kinetische Energie W der Ladungsträger übersteigt. Dies äußert sich aufgrund der Ladungslokalisierung in einem abrupten Anstieg des elektrischen Widerstands um mehrere Größenordnungen. Zur Untersuchung solcher Phänomene sind insbesondere die in dieser Arbeit verwendeten organischen Ladungstransfersalze in den Fokus verschiedener Fragestellungen gerückt. Dabei regte vor allem das Modell von W. A. Little 1964 zu einem neuartigen Kopplungsmechanismus in Hochtemperatursupraleitern die Herstellung von molekularen Metallen an. Dies führte neben der Entdeckung von Supraleitung in quasi-eindimensionalen organischen Materialien, den sogenannten Bechgaard-Salzen, zur Entwicklung von quasi-zweidimensionalen Systemen, bei denen die Leitfähigkeit durch den speziellen Aufbau und die Anordnung der Moleküle auf zwei Raumrichtungen beschränkt ist.

Die Systeme bestehen meistens aus Donor- und Akzeptormolekülen, deren Ladungstransfer freie Ladungsträger erzeugt. Durch die dichte Packung der Donatoren überlappen die π -Molekülorbitale, was zur Delokalisierung der Ladungsträger entlang bestimmter kristallographischer Achsen führt. Die Systeme, welche auf dem Donormolekül BEDT-TTF¹ (kurz: ET) basieren, haben nicht nur wegen der relativ hohen supraleitenden Sprungtemperatur und der Ähnlichkeit des Phasendiagramms zu Hoch- T_c -Supraleitern besonderes Interesse geweckt. Zusätzlich sind bei tiefen Temperaturen ladungsgeordnete, magnetische, ferroelektrische sowie multiferroische Phasen zu beobachten. Um ein Verständnis dieser exotischen Grundzustände zu bekommen, die neben der Grundlagenforschung auch für

¹BEDT-TTF ($C_{10}H_8S_8$) steht für Bis(ethyldithio)tetrathiafulvalen.

zukünftige technische Anwendungen von Bedeutung sind, eignen sich die organischen Materialien in vielerlei Hinsicht als Modellsysteme. Aufgrund der geringen Bandbreite W und der niedrigen Ladungsträgerkonzentration ist die Abschirmung der Elektronen stark reduziert, weshalb Korrelationseffekte in Erscheinung treten. Zusätzlich besitzen die organischen Ladungstransfersalze durch den komplexen Molekülaufbau mit verschiedenen Bindungsarten eine weiche Kristallstruktur, die sich relativ leicht durch Druck- und Temperaturänderungen beeinflussen lässt. Ebenfalls sind chemische Modifikationen von einzelnen Bestandteilen der Moleküle möglich, die erhebliche Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften haben. Die große Vielzahl an Atomen in der Einheitszelle resultiert zudem in strukturellen Freiheitsgraden, die bei manchen Systemen bei tiefen Temperaturen glasartig einfrieren können. Durch die Verwendung verschiedener Abkühlraten kann dadurch neben dem Grad der eingefrorenen Unordnung auch die Position im Phasendiagramm gezielt variiert werden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von Metall-Isolator-Übergängen in organischen Ladungstransfersalzen mittels Fluktuationsspektroskopie. Diese Methode beinhaltet die Analyse der zeitabhängigen Leitfähigkeits- oder Widerstandsfluktuationen eines Festkörpers und hat sich in den letzten Jahren als hervorragendes Hilfsmittel zur Analyse der Ladungsträgerdynamik etabliert, die sich aufgrund von strukturellen Glasübergängen, elektronischen Übergängen, inhomogenen Strompfaden sowie kritischen Endpunkten von Phasenübergängen temperaturabhängig verändert. Bei der Messgröße handelt es sich um Strom- oder Spannungsfluktuationen, die aus Leitfähigkeits- oder Widerstandsfluktuationen resultieren und durch das Anlegen einer konstanten Spannung bzw. eines Stroms „sichtbar gemacht“ werden können. Durch die spektrale Analyse sind dabei die relevanten Energieskalen der zugrundeliegenden Prozesse zugänglich. Die Entwicklung und Verbesserung verschiedener Messmethoden in den vergangenen Jahren hat es ermöglicht, einen großen Impedanzbereich ($m\Omega - G\Omega$) von Proben im Frequenzbereich von mHz bis kHz abzudecken. Insbesondere bei großen Widerstandsänderungen aufgrund eines Metall-Isolator-Übergangs ist daher auf unterschiedliche elektronische Messaufbauten zurückzugreifen.

Bei den untersuchten Systemen handelt es sich um κ -(ET,BETS) $_2X$, bei dem die Donormoleküle als Dimere vorliegen, sowie θ -(ET) $_2MM'$ (SCN) $_4$. Die strukturelle Dimerisierung in der κ -Phase führt in der Regel bei gegebener Stöchiometrie zu einem effektiv halbgefüllten Leitungsband, wodurch die Ausbildung eines Mott-isolierenden Zustands mit einer homogenen Verteilung der lokalisierten Ladung ermöglicht wird. Die θ -Phasen-Systeme mit 1/4-gefülltem Leitungsband zeigen dagegen unter dem Einfluss starker elektronischer Korrelationen einen Ladungs-

ordnungsübergang, bei dem die Ladung eine periodische Anordnung auf den Donormolekülen einnimmt. Hierbei wird zusätzlich zur lokalen Coulomb-Abstoßung U die Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn V berücksichtigt. Dieser Metall-Isolator-Übergang tritt in θ -(ET) $_2$ MM'(SCN) $_4$ für einige Systeme mit einer starken Kühlratenabhängigkeit auf. Durch schnelles Abkühlen kann der Phasenübergang erster Ordnung kinetisch vermieden werden, was in einer eingefrorenen Ladungskonfiguration resultiert. Dieser sogenannte Ladungsglaszustand mit neuartigen physikalischen Eigenschaften besitzt Ähnlichkeiten zu herkömmlichen strukturellen Gläsern und wurde als Folge der geometrischen Frustration durch die Anordnung der Donormoleküle auf einem Dreiecksgitter diskutiert. Die Frustrationsstärke hängt von der Wahl des Anions ab und hat einen enormen Einfluss auf die benötigte kritische Kühlrate zur kinetischen Vermeidung des Ladungsordnungsübergangs. Eine offene Fragestellung ist jedoch unter anderem die Rolle der strukturellen Freiheitsgrade bei der Ausbildung des Ladungsglaszustands, weshalb im Rahmen dieser Arbeit weitere Untersuchungen mittels Fluktuationsspektroskopie sowie kühlratenabhängiger Transportmessungen durchgeführt wurden. Damit konnte in Kombination mit Messungen der thermischen Ausdehnung die Existenz eines strukturellen Glasübergangs in den Systemen mit MM' =CsCo, CsZn nachgewiesen werden, welche aufgrund der starken Frustration *immer* einen Ladungsglaszustand aufweisen. Zusätzlich wurden systematische Messungen an den weniger frustrierten Systemen mit MM' =RbZn, TlZn durchgeführt, bei denen sehr schnelle Kühlraten zur Vermeidung des Ladungsordnungsübergangs mithilfe einer Heizpulsmethode erreicht werden können. Dies ermöglicht einen Vergleich der jeweiligen Ladungsträgerdynamik im geordneten und metastabilen Ladungszustand.

Neben der Beeinflussung des Metall-Isolator-Übergangs durch die Kühlrate in θ -(ET) $_2$ X ist auch der Grundzustand in den κ -Phasen-Systemen sensitiv gegenüber äußeren Einflüssen und leichten strukturellen Veränderungen. Entgegen der oben genannten Klassifizierung in Abhängigkeit der Bandfüllung wird in dem System κ -(ET) $_2$ Hg(SCN) $_2$ Cl ebenfalls ein Ladungsordnungsübergang beobachtet, der auf eine schwächere Dimerisierung zurückzuführen ist. Durch die Ladungslokalisierung innerhalb der Dimere bildet sich unterhalb der Ordnungstemperatur ein ferroelektrischer Zustand aus. Diese neuartige Ferroelektrizität, die durch elektronische Freiheitsgrade verursacht wird, wurde bereits in mehreren organischen Ladungstransfersalzen beobachtet und kann in Kombination mit magnetischer Ordnung zu Multiferroizität führen, wie es für κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl der Fall ist. Daher wurden vergleichende Messungen der zeitlich und räumlich korrelierten Widerstandsfluktuationen sowie Untersuchungen der kühlratenabhängigen Trans-

porteigenschaften durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch in κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃ Signaturen einer ferroelektrischen Ordnung festgestellt. Dieses relativ neu synthetisierte System mit BEDT-TSF (kurz: BETS) als Donormolekül zeigt ebenfalls einen Metall-Isolator-Übergang und hat aufgrund der Existenz von magnetischen Ionen in der Anionschicht besonderes Interesse geweckt. Der Übergang lässt sich durch das Anlegen eines äußeren Drucks verschieben bzw. unterdrücken, was in einem druckinduzierten supraleitenden Grundzustand resultiert. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten des p - T -Phasendiagramms mit den κ -(ET)₂ X -Salzen scheinen auch in diesem Material elektronische Korrelationen die treibende Kraft für einen Mott-isolierenden Zustand zu sein. Zur weiteren Untersuchung des Systems wurden daher Messungen der Fluktuationsspektroskopie und der dielektrischen Spektroskopie vorgenommen.

Der Mott-Übergang lässt sich außerdem in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, das einen metallischen/supraleitenden Grundzustand aufweist, durch das Aufbringen eines dünnen Kristalls auf einem Substrat und die damit verbundene negative Zugbelastung realisieren. Die Anordnung der Probe in einer Feldeffekttransistor-Struktur ermöglicht zudem durch elektrostatisches Dotieren den Übergang von einer isolierenden zur metallischen Phase. Mit diesem System kann daher neben dem Bandbreiten-getriebenen Übergang auch der Einfluss der Bandfüllung auf den Mott-Übergang untersucht werden. Dazu wurden erste Testmessungen des Feldefekts durchgeführt, die eine starke Änderung des Widerstands in Abhängigkeit der Gatespannung zeigen, sowie Untersuchungen der Widerstandsfluktuationen ohne Feldeffekt vorgenommen.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit werden zunächst die physikalischen Grundlagen elektronischer Fluktuationen in Festkörpern sowie verschiedener Ordnungsphänomene behandelt. Anschließend erfolgt in Kapitel 3 die Beschreibung der experimentellen Umsetzung mit den verwendeten Messmethoden. Nachdem in Kapitel 4 eine allgemeine Einführung der untersuchten Materialien mit deren wesentlichen Eigenschaften erfolgt, schließen sich zwei Ergebnis-Kapitel an. Diese befassen sich mit der Untersuchung von Metall-Isolator-Übergängen in drei κ -Phasen-Systemen (Kapitel 5) sowie den verschiedenen Ladungszuständen in θ -(ET)₂ MM' (SCN)₄ (Kapitel 6).

2 Grundlagen

2.1 Elektronische Fluktuationen im Festkörper

Elektronische Fluktuationen gelten oft als unerwünscht, da sie die Messgenauigkeit eines Experiments limitieren. Werden die Fluktuationen jedoch als Messsignal behandelt, können wertvolle Informationen über die Dynamik der elektronischen Prozesse in Festkörpern gewonnen werden. Die genutzte Methode wird als Fluktuationsspektroskopie bezeichnet und befasst sich mit der Analyse der zeitabhängigen Widerstandsfluktuationen. Sie dient unter anderem zur Untersuchung von glasartigen Phänomenen, die durch elektronische oder strukturelle Freiheitsgrade hervorgerufen werden [1, 2, 3], von Metall-Isolator-Übergängen, die eine kritische Verlangsamung am Phasenübergang zeigen [4], oder von starken Inhomogenitäten wie bei Perkulationsprozessen [5], siehe [6, 7] für einen Überblick. Da das zeitlich schwankende Signal zufällig und nicht reproduzierbar ist, dienen statistische Größen zur Beschreibung von Fluktuationen. Im Folgenden werden die mathematischen Grundlagen eingeführt, bevor auf die physikalischen Prozesse eingegangen wird, die dem Rauschen zugrunde liegen. Die folgenden Abschnitte orientieren sich dabei an den Büchern von Müller [8] und Kogan [9], sowie an früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jens Müller [10, 11, 12].

2.1.1 Mathematische Beschreibung

Physikalische Größen sind stets zeitlichen Schwankungen unterworfen, wobei der genaue Zeitverlauf der Messgröße $x(t)$ nicht vorhersagbar ist. Daher werden zur Beschreibung in der Regel statistische Größen, wie der zeitliche Mittelwert oder die Wahrscheinlichkeitsverteilung, genutzt. Die zeitliche Mittelung einer Größe berechnet sich wie folgt:

$$\bar{x} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} x(t) dt. \quad (2.1)$$

Der Mittelwert eines zeitlich fluktuierenden Signals $x(t)$ ist in Abbildung 2.1(a) durch die rote Linie dargestellt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x)$ für das Auftreten von x (siehe Abbildung 2.1(b)) folgt in diesem Fall einer Gauß-Verteilung. Abweichungen von dieser Verteilung werden in der Regel durch wechselwirkende

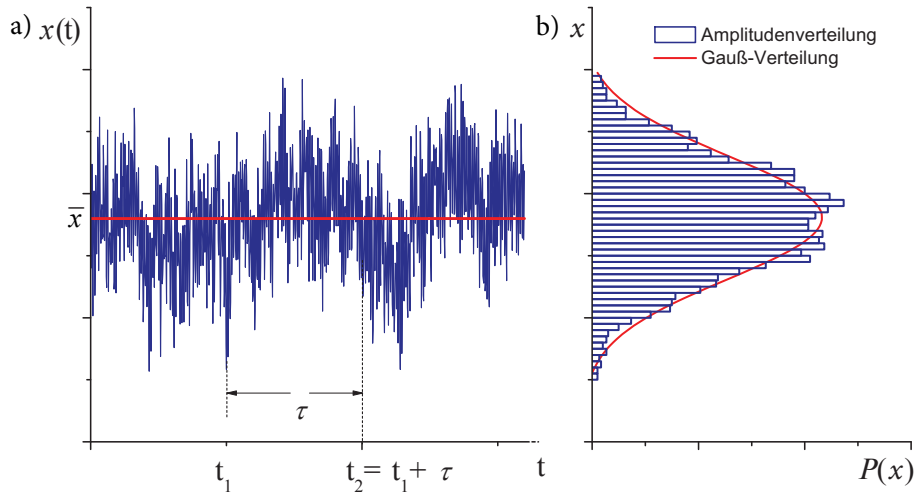


Abb. 2.1: (a) Beispiel eines zeitlich fluktuierenden Signals mit dem zeitlichen Mittelwert \bar{x} . (b) Histogramm bzw. Wahrscheinlichkeitsverteilung der Größe x . Aus [11], nach [6] mit Genehmigung von John Wiley and Sons.

Fluktuatoren erklärt (siehe Abschnitt 2.1.4).

Die reine Schwankungsgröße δx lässt sich aus der Differenz der zeitabhängigen Größe und des Mittelwerts bestimmen:

$$\delta x(t) = x(t) - \bar{x}(t). \quad (2.2)$$

Da der zeitliche Mittelwert der Schwankungsgröße für stationäre Fluktuationen definitionsgemäß Null ist, dient das Schwankungsquadrat als Maß für die im Rauschen enthaltene Leistung, welche als Varianz σ^2 oder zweites zentrales Moment bekannt ist:

$$\sigma^2 = \overline{\delta x(t)^2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} [\delta x(t)]^2 dt. \quad (2.3)$$

Die Mittelung der Schwankungsgröße höherer Potenzen $\overline{\delta x(t)^n}$ enthält zusätzliche Informationen und wird im Abschnitt 2.1.4 behandelt. Alternativ zum zeitlichen Mittelwert beschreibt das Scharmittel die Mittelung der Größe von mehreren (N) identischen Systemen zur selben Zeit t :

$$\langle x \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(t). \quad (2.4)$$

Falls das Scharmittel nicht vom Zeitpunkt t abhängt, wird das Rauschen als stationär bezeichnet. Zusätzlich handelt es sich um ergodisches Rauschen, wenn das Zeitmittel dem Scharmittel entspricht, was für die meisten physikalischen

Prozesse zutrifft [8].

Zur Überprüfung, ob zwischen zwei Rauschgrößen ein Zusammenhang besteht, wird die Korrelationsfunktion verwendet. Bei korrelierten Größen liegt den Schwankungen eine gemeinsame Ursache zugrunde, wodurch, falls der Wert der einen Schwankungsgröße bekannt ist, Wahrscheinlichkeitsaussagen über den Wert der anderen getroffen werden können. Ein Beispiel für korrelierte Größen sind die Spannungsabfälle zweier in Reihe geschalteter Widerstände, welche sich am Ausgang eines rauschenden Vorverstärkers befinden [8]. Durch den fluktuierenden Strom werden die Spannungsabfälle proportional zueinander sein und bei der Auftragung in einem Streudiagramm eine (mehr oder weniger verbreiterte) Gerade durch den Ursprung ergeben. Falls die Schwankungsgrößen jedoch völlig unabhängig und damit unkorreliert sind, würde das Diagramm bei gleicher Rauschamplitude einen Kreis ergeben. Ein Beispiel dafür wären die Spannungsabfälle der Widerstände, wenn lediglich das thermische Rauschen der Widerstände selbst betrachtet wird [8]. Werden zwei Rauschgrößen δx und δy addiert, so ergibt sich das Schwankungsquadrat zu [8]:

$$\overline{(\delta x + \delta y)^2} = \overline{\delta x^2} + \overline{\delta y^2} + \overline{2\delta x\delta y} = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + 2c_{xy}\sigma_x\sigma_y. \quad (2.5)$$

Für unkorrelierte Rauschgrößen ist der Korrelationskoeffizient c_{xy} gleich Null, sodass sich das Schwankungsquadrat aus der Summe der einzelnen Schwankungsquadrate σ_x^2 und σ_y^2 ergibt. Die Stärke der Korrelation wird neben dem Korrelationskoeffizienten durch die Korrelationsfunktion Ψ ausgedrückt [9]:

$$\Psi_{xy}(\tau) = \overline{\delta x(t)\delta y(t+\tau)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \delta x(t)\delta y(t+\tau)dt. \quad (2.6)$$

Hierbei wird die Mittelung des Produkts zweier Schwankungsgrößen $\delta x(t)$ und $\delta y(t)$, die sogenannte Kreuzkorrelation, mit einem variablen zeitlichen Versatz τ berechnet. Werte von $\Psi_{xy}(\tau) = 0$ bzw. $\Psi_{xy}(\tau) = 1$ entsprechen dabei unkorrelierten bzw. vollständig korrelierten Rauschgrößen. Die Bedeutung des Versatzes τ wird bei der Betrachtung zweier harmonischer Schwingungen deutlich, die um 90° phasenverschoben sind. Diese können beispielsweise aus der Reihenschaltung eines Widerstands und eines Kondensators resultieren, bei denen der Strom einer Sinus-Funktion folgt [8]. Zum selben Zeitpunkt, d. h. für $\tau = 0$, ergibt die Kreuzkorrelation den Wert 0, obwohl die Rauschgrößen vollständig korreliert sind. Deshalb handelt es sich ausschließlich um unkorrelierte Größen, falls $\Psi_{xy}(\tau) = 0$ für alle τ .

Bei der Betrachtung von nur einer Rauschgröße können mithilfe der Korrelationsfunktion Aussagen über zeitliche Korrelationen getroffen werden. Dafür wird die Größe $\delta x(t)$ mit derselben Größe zu einem späteren Zeitpunkt $t + \tau$ verglichen (siehe Abbildung 2.1), was durch die Autokorrelationsfunktion ausgedrückt wird:

$$\Psi_{xx}(\tau) = \overline{\delta x(t)\delta x(t + \tau)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \delta x(t)\delta x(t + \tau) dt. \quad (2.7)$$

Diese Funktion ist meist monoton fallend, da für größere zeitliche Abstände τ die Korrelationen abnehmen und damit die „Nachwirkungen“ einer Schwankung mit der Zeit verloren gehen. Anschaulich stellt die Größe somit ein Maß für das „Gedächtnis“ des Prozesses dar [13]. Für schnelle Schwankungen fällt die Autokorrelationsfunktion rapide ab, während $\Psi_{xx}(\tau)$ für langsame Fluktuationen schwächer mit τ abnimmt. Der Grenzfall für große Zeitabstände ist daher $\Psi_{xx}(\tau \rightarrow \infty) = 0$. Für $\tau = 0$ ergibt sich das Schwankungsquadrat:

$$\Psi_{xx}(0) = \overline{\delta x^2} = \langle \delta x^2 \rangle = \sigma^2. \quad (2.8)$$

Da die Varianz die gesamte Leistung beschreibt, die in den Fluktuationen enthalten ist, wird zur frequenzabhängigen Analyse die spektrale Leistungsdichte $S(f)$ verwendet. Diese Größe gibt die Leistung bei der Frequenz f in einem Frequenzintervall von 1 Hz an und ist über die Fouriertransformierte der fluktuierenden Größe folgendermaßen definiert [9]:

$$S_x(f) = 2 \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left| \int_{-T/2}^{T/2} \delta x(t) e^{-2\pi i f t} dt \right|^2. \quad (2.9)$$

Zur Abgrenzung zum später behandelten Zweiten Spektrum (vgl. Abschnitt 2.1.4) wird die spektrale Leistungsdichte auch als Erstes Spektrum bezeichnet. Im Fall von Spannungsfluktuationen besitzt die zugehörige spektrale Leistungsdichte die Einheit V^2/Hz . Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei dem Begriff „Leistung“ nicht um die tatsächliche Leistung des Systems handelt, sondern lediglich um das quadrierte Signal, welches jedoch bei der Verwendung eines Widerstands stets proportional zur realen Leistung ist. Die gesamte Leistung P ergibt sich durch die Integration der spektralen Leistungsdichte über alle Frequenzen:

$$P = \int_0^{\infty} S_x(f) df = \overline{\delta x(t)^2}. \quad (2.10)$$

Da diese Größe aus physikalischen Gründen endlich sein muss, müssen Grenzfrequenzen existieren, ab denen die spektrale Leistungsdichte stark abnimmt.

Um einen Zusammenhang zwischen der Autokorrelationsfunktion und der spektralen Leistungsdichte herzustellen, wird zunächst die Fouriertransformierte von Ψ_{xx} betrachtet:

$$\zeta(f) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{xx}(\tau) e^{-2\pi i f \tau} d\tau, \quad (2.11)$$

$$\Psi_{xx}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \zeta(f) e^{2\pi i f \tau} df. \quad (2.12)$$

Für $\tau = 0$ ergibt sich $\Psi_{xx}(0) = \int_{-\infty}^{\infty} \zeta(f) df$, sodass durch den Vergleich mit Gleichung 2.10 ersichtlich wird, dass $\zeta(f)$ einer spektralen Leistungsdichte entspricht. Daraus lässt sich das Wiener-Khintchine-Theorem ableiten, das lautet [8]:

$$\begin{aligned} S(f) &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{xx}(\tau) e^{-2\pi i f \tau} d\tau, \\ \Psi_{xx}(\tau) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} S(f) e^{2\pi i f \tau} df. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Beschreibung der reellen Gleichung liefert:

$$\begin{aligned} S(f) &= 4 \int_0^{\infty} \Psi_{xx}(\tau) \cos(2\pi f \tau) d\tau, \\ \Psi_{xx}(\tau) &= \int_0^{\infty} S(f) \cos(2\pi f \tau) df. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Anhand dieser Formel wird deutlich, dass die Fluktuationen durch die zeitlichen Korrelationen in dem System bestimmt werden, weshalb durch das Messen der spektralen Leistungsdichte Informationen über die zugrunde liegenden Prozesse gewonnen werden können. Je nach Frequenzabhängigkeit von $S_x(f)$ werden elektronische Fluktuationen in unterschiedliche Arten unterteilt, die im Folgenden näher behandelt werden.

2.1.2 Verschiedene Rauscharten

Im Festkörper können verschiedene mikroskopische Phänomene für elektronische Fluktuationen sorgen, wie beispielsweise sich bewegende Defekte, strukturelle

Anregungen, magnetische Domänen, die Überwindung einer Energiebarriere von den Ladungsträgern sowie Strompfadänderungen in inhomogenen Materialien [6]. Sobald die fluktuierenden Prozesse an die Ladungsträger koppeln, werden diese im Widerstandsrauschen sichtbar. In Abbildung 2.2 sind verschiedene Zeitsignale einer Messgröße $x(t)$ und die zugehörige spektrale Leistungsdichte $S_x(f)$ dargestellt [6]. Die verschiedenen Rauscharten werden in der Regel nach der Frequenzabhängigkeit ihrer spektralen Leistungsdichte klassifiziert und besitzen unterschiedliche Ursachen.

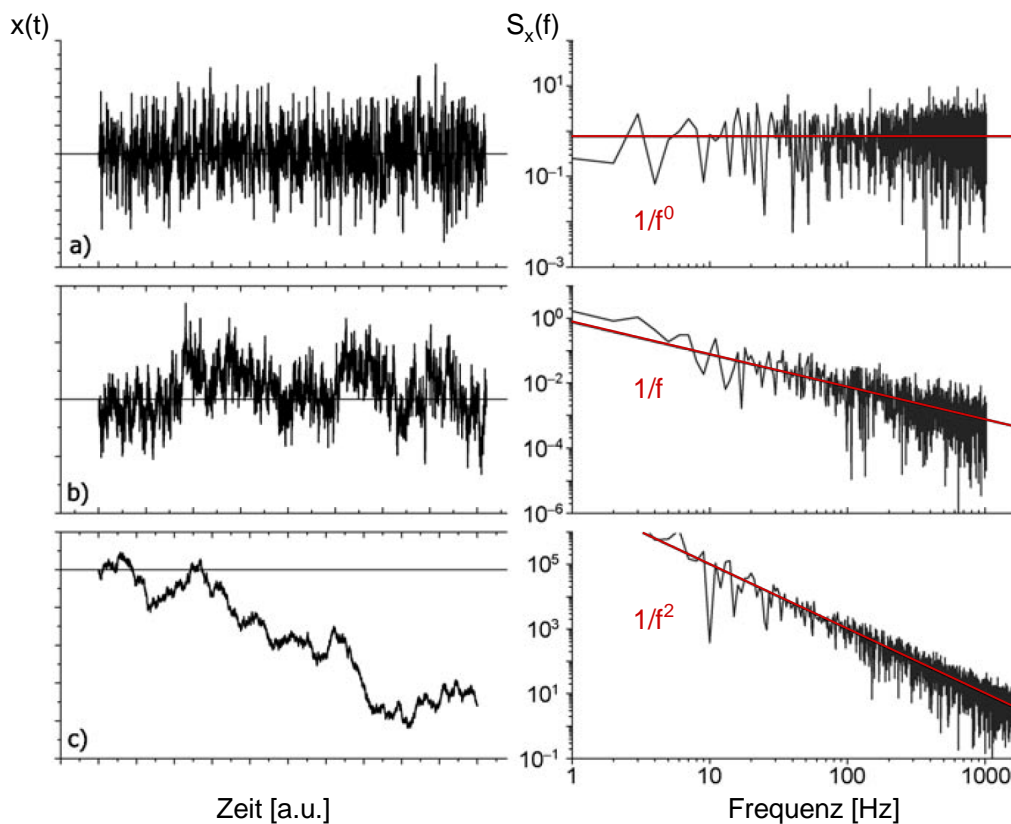


Abb. 2.2: Verschiedene Rauschsignale mit dazugehöriger spektraler Leistungsdichte von (a) weißem Rauschen, (b) $1/f$ -Rauschen und (c) eines Spektrums mit $1/f^2$ -Abhängigkeit. Nach [6] mit Genehmigung von John Wiley and Sons.

Das thermische Rauschen, auch als Johnson-Nyquist-Rauschen [14, 15] bekannt, wird durch die kinetische Energie der Ladungsträger hervorgerufen und ist daher für endliche Temperaturen allgegenwärtig. Durch die thermische Bewegung der Ladungsträger wird eine elektrische Spannung induziert, dessen Schwankungsquadrat $\overline{\delta V^2} = 4k_B T R \Delta f$ ist. Dabei entspricht k_B der Boltzmann-Konstanten, T der

absoluten Temperatur, R dem Widerstand und Δf dem Frequenzintervall. Die spektrale Leistungsdichte des thermischen Rauschens lautet demnach [15]:

$$S_V(f) = 4k_B T R. \quad (2.15)$$

Da die Größe frequenzunabhängig ist bzw. das Frequenzspektrum konstant ist (vgl. Abbildung 2.2(a)), wird diese Art als „weißes“ Rauschen bezeichnet. Das dazugehörige Zeitsignal fluktuiert völlig zufällig um den Mittelwert.

Zu dieser Kategorie gehört ebenfalls das Schrotrauschen, auch als Schottky-Rauschen [16] bekannt, dessen Ursache in der diskreten Natur der elektrischen Ladung liegt und beim Überwinden von Potenzialbarrieren auftritt. Da der Stromfluss aus einzelnen Ladungsträgern zusammengesetzt ist, erfolgt die Überwindung für jede Ladung zufällig und nicht gleichförmig, wodurch Schwankungen im Strom entstehen. Schrotrauschen tritt beispielsweise in Elektronenröhren bei der Emission von Elektronen oder bei p-n-Übergängen in Halbleitern auf. Die spektrale Leistungsdichte ist bei tiefen Frequenzen gegeben durch [9]:

$$S_I(f) = 2eI_0, \quad (2.16)$$

wobei es sich bei e um die elektrische Ladung und bei I_0 um den Gleichstrom handelt. Beobachten lässt sich das Rauschen lediglich bei tiefen Temperaturen und für niedrige Ströme, da sonst andere Rauschquellen die spektrale Leistungsdichte dominieren.

Bei dem Generations-Rekombinations-Rauschen, auch Telegraphenrauschen genannt, ist die Ursache des Rauschens der Wechsel zwischen zwei oder mehreren möglichen Zuständen. Im Zeitsignal macht sich dieser Wechsel in einer zufälligen Änderung zwischen diskreten Werten bemerkbar, wie es im linken Inset von Abbildung 2.3 dargestellt ist. Beispielsweise resultiert die Generation eines Elektron-Loch-Paars in einem Halbleiter und die anschließende Rekombination, d. h. der Übergang des Elektrons vom Leitungsband in das Valenzband, in einer Schwankung der Ladungsträgeranzahl in delokalisierten Zuständen. Dies äußert sich in Fluktuationen des elektrischen Widerstands zwischen zwei oder mehreren Werten, die von der mittleren Lebensdauer in den jeweiligen Zuständen abhängen. Ein Prozess, der durch ein Zwei-Mulden-Potenzial beschrieben werden kann, besitzt eine spektrale Leistungsdichte, die eine Lorentz-Verteilung aufweist. Der Verlauf eines Lorentz-Spektrums (siehe Abbildung 2.3) ist für tiefe Frequenzen konstant (frequenzunabhängig) und fällt ab einer charakteristischen Abknickfrequenz f_c mit $1/f^2$ ab. Die Analyse von Lorentz-Spektren in Abhängigkeit der Temperatur liefert Informationen über die jeweiligen Zeitkonstanten sowie die

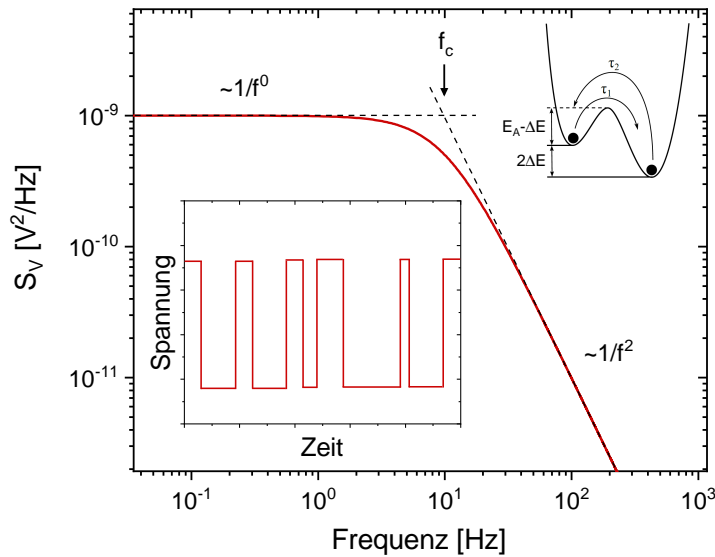


Abb. 2.3: Lorentz-Spektrum eines Zwei-Niveau-Prozesses (rechter Inset, nach [17]), welcher ein Zeitsignal mit Telegraphenrauschen aufweist (linker Inset). Die charakteristische Grenzfrequenz f_c trennt die Bereiche mit konstantem bzw. $1/f^2$ -Verlauf.

charakteristischen Energien des zugrunde liegenden Prozesses. Zur Beobachtung von einzelnen dominierenden Prozessen sind in der Regel kleine Volumina, stark inhomogene Systeme oder eine verstärkte Kopplung der einzelnen Fluktuatoren an den Widerstand notwendig [13]. Andernfalls resultiert die Überlagerung vieler Einzelprozesse mit einem Lorentz-artigen Verlauf in einem $1/f$ -Spektrum, was im nächsten Abschnitt behandelt wird.

2.1.3 $1/f$ -Rauschen

In Festkörpern wird häufig eine spektrale Leistungsdichte beobachtet, die bei tiefen Frequenzen einem $1/f^\alpha$ -Verlauf mit $\alpha \approx 1$ folgt (siehe Abbildung 2.2(b)), weshalb diese Rauschart als $1/f$ -Rauschen (oder auch Flicker-Rauschen oder „excess noise“) bezeichnet wird. Das Verhalten der spektralen Leistungsdichte liegt demnach zwischen weißem Rauschen und $1/f^2$ -Rauschen (siehe Abbildung 2.2(c)), das beispielsweise bei Zufallsbewegungen wie der Brownschen Bewegung beobachtet wird. Das Zeitsignal eines $1/f$ -Spektrums weist damit neben schnellen Schwankungen auch Korrelationen auf längeren Zeitskalen auf. Der Frequenzexponent α nimmt dabei in der Regel Werte zwischen $\alpha = 0.8 - 1.4$ an. $1/f$ -Rauschen tritt nicht nur in verschiedenen Festkörpern wie Halbleitern, Supraleitern, magnetischen Filmen und elektronischen Bauteilen auf [13, 9], sondern wird allgemein in

der Natur, wie in Erdbebenstudien [18], dem Herzschlag [19] und in der Musik [20], beobachtet. Aufgrund dieser Allgegenwärtigkeit ist davon auszugehen, dass das Rauschen dieser Phänomene nicht auf die gleichen physikalischen Ursachen, sondern lediglich auf eine ähnliche mathematische Beschreibung zurückzuführen ist. Obwohl keine allgemein gültige Ursache von $1/f$ -Rauschen gegeben werden kann, gibt es grundlegende Eigenschaften dieser Spektren, die im Folgenden beschrieben werden.

Die Leistung in einem bestimmten Frequenzintervall $\Delta f = f_2 - f_1$ ergibt sich durch die Integration des Spektrums:

$$P = \int_{f_1}^{f_2} S(f)df = \int_{f_1}^{f_2} \frac{c}{f} df = c \ln \left(\frac{f_2}{f_1} \right) = c \ln(a). \quad (2.17)$$

Bei einem konstanten Verhältnis der Intervallgrenzen $f_2/f_1 = a$ ist die Leistung unabhängig von der absoluten Frequenz und somit unabhängig von der Zeit, weshalb das Rauschen zeitskaleninvariant ist. Da bei weißem Rauschen die Leistung für $f \rightarrow \infty$ unendlich wird, während für ein $1/f^2$ -Spektrum die Leistung für tiefe Frequenzen ($f \rightarrow 0$) divergiert, müssen Grenzfrequenzen existieren. Experimente von Caloyannides an Operationsverstärkern [21] zeigten selbst bis zu tiefen Frequenzen von $5 \mu\text{Hz}$, die mit einer Messzeit von ca. einem Monat verbunden sind, keine Abweichungen vom $1/f$ -Verhalten. Für $1/f^\alpha$ -Rauschen mit $\alpha = 1$ divergiert die Leistung zwar sowohl für hohe als auch für tiefe Frequenzen, jedoch mit einer logarithmischen Abhängigkeit und daher sehr langsam. Dieses Phänomen könnte eine mögliche Ursache für die Allgegenwärtigkeit des Rauschens in einem großen Frequenzbereich sein. Eine alternative Erklärung für die allgemeine Beobachtung ist die Überlagerung vieler Einzelprozesse, die jeweils ein Lorentz-Spektrum mit unterschiedlicher Grenzfrequenz aufweisen. Die mathematische Beschreibung dieses Konzepts wird weiter unten behandelt.

In Festkörpern beeinflussen die unterschiedlichen Prozesse bei einer Kopplung an die Ladungsträger den elektrischen Widerstand, sodass dessen Fluktuationen durch das Anlegen eines konstanten Stroms in Spannungsfluktuationen messbar sind. Alternativ kann es sich bei der Messgröße auch um Stromfluktuationen handeln, wenn eine Spannungsquelle mit konstanter Spannung verwendet wird. Der Strom oder die Spannung sind damit nicht ursächlich für die beobachteten Fluktuationen, sondern dienen lediglich zum Sichtbarwerden der Widerstandsfluktuationen [9]. Dies konnte mithilfe von Untersuchungen des thermischen Rauschens gezeigt werden, bei denen die Fluktuationen der Varianz des Rauschens trotz der Abwesenheit von äußeren elektrischen Feldern eine $1/f$ -Abhängigkeit zeig-

ten [22]. Bei Messungen an verschiedenen Materialien wird häufig beobachtet, dass die spektrale Leistungsdichte der Spannungsfluktuationen S_V proportional zum Quadrat der Spannung ist. Die Proportionalität zur quadrierten Spannung begründet sich darin, dass die Widerstandsfluktuationen δR unabhängig vom angelegten Strom sind und dieser nur zur Detektion dient, weshalb $\delta V = I\delta R$ und $\langle \delta V^2 \rangle = I^2 \langle \delta R^2 \rangle \propto V^2$. Wie in Abschnitt 6.2 gezeigt, existieren auch Abweichungen von der linearen Abhängigkeit der spektralen Leistungsdichte von V^2 bzw. I^2 . Dieses Verhalten wird unter anderem in stark ungeordneten Systemen beobachtet [9], wie z. B. in dünnen Filmen mit Pt-Inseln, bei denen $S_V \sim V^c$ mit $c = 1 - 4$ [23], oder in granularen Verbindungen (Nickel-Partikel in einer Al_2O_3 -Matrix) [24], bei denen die spektrale Leistungsdichte zunächst quadratisch mit V und für höhere Spannungen linear ansteigt, obwohl im gesamten Spannungsbereich Ohmsches Verhalten beobachtet wird. Dies wird dadurch erklärt, dass die elektrische Leitfähigkeit entlang einiger weniger Strompfade stattfindet, weshalb die Stromdichte und das elektrische Feld stark inhomogen sind, was das Rauschen stärker beeinflusst als den Widerstand selbst [9].

Systematische Untersuchungen der spektralen Leistungsdichte in Halbleitern und metallischen Filmen von F. N. Hooge [25] ergaben ein empirisches Gesetz, das als Hooge-Gleichung bekannt ist:

$$S_V(f) = \frac{\gamma_H V^2}{n_c \Omega f}. \quad (2.18)$$

Hierbei wird zusätzlich zur Spannung die Ladungsträgerkonzentration n_c und das Rauschvolumen Ω berücksichtigt. Das bedeutet, dass zur Erhöhung des Rauschens das Volumen der Probe möglichst klein sein sollte. Vor allem bei einem geringen spezifischen Widerstand sind dünne Filme oder Mäanderstrukturen vorteilhaft, um das intrinsische Widerstandsrauschen der Probe zu detektieren. Der empirische Parameter γ_H , der als Hooge-Koeffizient bezeichnet wird, wurde zunächst als konstant für verschiedene Halbleiter angenommen. Später zeigte sich jedoch, dass der Wert um mehrere Größenordnungen variieren kann und zusätzlich temperaturabhängig ist. Obwohl das Gesetz nicht allgemein gültig ist, eignet es sich häufig zum Vergleich der relativen Rauschamplitude $a_R = S_V(f)/V^2 \cdot f = \gamma_H/(n_c \Omega)$ von verschiedenen Materialien. Während Hooge von Schwankungen in der Mobilität durch die Bewegung von Defekten ausgeht, werden in dem Modell von McWhorter (siehe nächster Abschnitt) Ladungsträgerschwankungen als Ursache für die Widerstandsfluktuationen angenommen, obwohl keine generelle Aussage über die Ursache der Widerstandsfluktuationen möglich ist [9].

Theoretische Beschreibung

Theoretische Modelle zur Beschreibung von $1/f$ -Rauschen beruhen auf dem Konzept der nichtexponentiellen Kinetik, bei dem viele unabhängig fluktuierende Prozesse an den Widerstand koppeln. Bei einem Zwei-Niveau-Prozess mit einer einzigen Zeitkonstanten τ besitzt die Autokorrelationsfunktion eine exponentielle Abhängigkeit gemäß [9]:

$$\Psi_{xx}(t) = \overline{(\delta x)^2} e^{-|t|/\tau}. \quad (2.19)$$

Die spektrale Leistungsdichte dieser Funktion zeigt, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, ein Lorentz-Spektrum:

$$S_x(f) = 4 \int_0^{\infty} \Psi_{xx}(t) \cos(\omega t) dt = \overline{(\delta x)^2} \frac{4\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2.20)$$

Wenn viele dieser einzelnen Prozesse bzw. Fluktuatoren vorhanden sind, werden die Fluktuationen durch mehrere solcher Einzelprozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten hervorgerufen, die eine gewisse Verteilung besitzen. In der spektralen Leistungsdichte wird daher eine Gewichtungsfunktion $\rho(\tau)$ berücksichtigt, welche die Anzahl der Prozesse mit der Relaxationszeit τ sowie die jeweilige Varianz enthält [9]:

$$S_x(f) = 4 \int_0^{\infty} \rho(\tau) \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau. \quad (2.21)$$

Dadurch fällt die Autokorrelationsfunktion nicht mehr exponentiell ab, weshalb die Kinetik als nichtexponentiell bezeichnet wird. Wenn die Gewichtungsfunktion sich im Intervall von τ_1 bis $\tau_2 \gg \tau_1$ gemäß $\rho(\tau) \propto 1/\tau$ verhält, resultiert das in $S_x(f) \propto \frac{1}{f}$ für $\frac{1}{\tau_2} \ll f \ll \frac{1}{\tau_1}$. Abbildung 2.4 zeigt die Überlagerung mehrerer Lorentz-Spektren mit unterschiedlichen Zeitkonstanten, welche in einem $1/f$ -Spektrum resultiert. Unter der Annahme von kinetischen Anregungsprozessen, wie sie von Du Pré [26] und Van der Ziel [27] getroffen wurde, hängt die Zeitkonstante exponentiell von der inversen Temperatur T ab:

$$\tau = \tau_0 e^{E/k_B T}, \quad (2.22)$$

wobei E der Aktivierungsenergie und τ_0 der charakteristischen Bestrebungszeit des Prozesses entspricht. Wird eine konstante Verteilung der Aktivierungsenergien $D(E)$ angenommen, ergibt sich:

$$\rho(\tau) d\tau = D(E) dE, \quad (2.23)$$

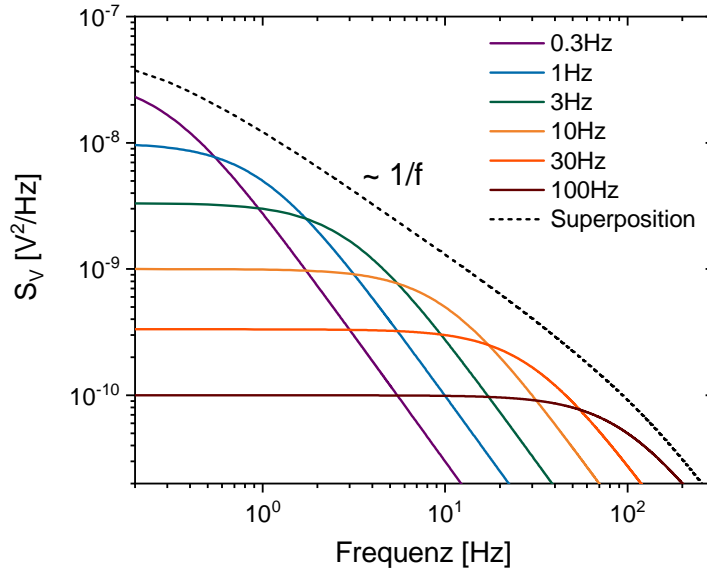


Abb. 2.4: Superposition von Lorentz-Spektren mit unterschiedlichen Grenzfrequenzen bzw. Zeitkonstanten, was in einem bestimmten Frequenzintervall in einer $1/f$ -abhängigen spektralen Leistungsdichte (gestrichelte Linie) resultiert.

$$\rho(\tau) = \frac{D(E)}{(d\tau/dE)} = k_B T \frac{D(E)}{\tau} = \frac{C}{\tau}, \quad (2.24)$$

wodurch eine Verteilung entsteht, die für das Zustandekommen eines $1/f$ -Spektrums benötigt wird. Das Modell von McWhorter [28] beschreibt nicht die Kinetik von thermisch aktiviertem Verhalten, sondern das von Tunnelprozessen, bei denen die Relaxationszeit exponentiell von der Breite und Höhe der Tunnelbarriere abhängt. Sind diese Größen konstant, besitzt die Verteilung ebenfalls die Form $\rho(\tau) \propto 1/\tau$. In Feldeffekttransistoren, bei denen die Rekombinationszentren in der Oxidschicht räumlich homogen verteilt sind, führt das zum beobachteten $1/f$ -Rauschen.

Die Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Verteilung $D(E, T)$, wie es im Allgemeinen z. B. durch eine temperaturabhängige Defektkonzentration vorkommt, wurde von Dutta, Dimon und Horn [29] vorgenommen:

$$\begin{aligned} S(f, T) &= 4 \int_0^{\infty} \frac{\tau_0 \exp[E/(k_B T)]}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp[2E/(k_B T)]} D(E, T) dE \\ &= \frac{2}{\omega} \int_0^{\infty} \frac{D(E, T)}{\cosh[(E - E_\omega)/k_B T]} dE, \end{aligned} \quad (2.25)$$

mit $E_\omega = -k_B T \ln(\omega\tau_0)$ und der charakteristischen Bestrebungszeit τ_0 , die typischerweise in der Größenordnung von inversen Phononenfrequenzen liegt ($\tau_0 \approx 10^{-14} - 10^{-11}$ s). Unter der Annahme einer Energieverteilung, die breit gegenüber der thermischen Energie $k_B T$ ist, folgt

$$S(f, T) \propto \frac{k_B T}{2\pi f} D(E_\omega, T). \quad (2.26)$$

Eine konstante Verteilung liefert eine lineare Temperaturabhängigkeit der Rauschamplitude sowie ein $1/f^\alpha$ -Spektrum mit $\alpha = 1$. Eine Verteilung mit $\delta D(E_\omega, T)/\delta E > 0$ bzw. $\delta D(E_\omega, T)/\delta E < 0$ führt dagegen zu einem Frequenzexponenten $\alpha > 0$ bzw. $\alpha < 0$. Mithilfe dieses Modells lässt sich aus der temperaturabhängigen Rauschamplitude der Frequenzexponent folgendermaßen bestimmen:

$$\alpha(f, T) = -\frac{\partial \ln S(f, T)}{\partial \ln f} = 1 - \frac{1}{\ln(2\pi f\tau_0)} \left[\frac{\partial \ln S(f, T)}{\partial \ln T} - 1 \right]. \quad (2.27)$$

Oft ist im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten ein vertikaler Versatz zu beobachten, der mit einer expliziten Temperaturabhängigkeit der spektralen Leistungsdichte durch die Verwendung einer temperaturabhängigen Funktion $g(T)$ berücksichtigt werden kann [30]:

$$\alpha(f, T) = 1 - \frac{1}{\ln(2\pi f\tau_0)} \left[\frac{\partial \ln S(f, T)}{\partial \ln T} - \frac{\partial \ln g(T)}{\partial \ln T} - 1 \right]. \quad (2.28)$$

Die Funktion trägt beispielsweise einer Veränderung der Anzahl oder der Kopplung der Fluktuatoren Rechnung. Für ein Potenzgesetz $g(T) \sim T^b$ ergibt sich eine vertikale Verschiebung des Kurvenverlaufs von α . Stimmen die experimentellen Werte gut mit dem Modell überein, lässt sich die Verteilung der Aktivierungsenergien bestimmen:

$$D(E, T) \propto \frac{2\pi f S(f, T)}{k_B T g(T)}. \quad (2.29)$$

Die Anwendung des DDH-Modells erlaubt somit die Bestimmung der das Rauschen dominierenden Energien. Abweichungen zwischen α_{DDH} und den experimentell bestimmten Daten sind häufig ein Indiz für eine explizite Temperaturabhängigkeit von $D(E, T)$ oder für räumlich korrelierte Fluktuatoren, die mithilfe des sogenannten Zweiten Spektrums näher untersucht werden können.

2.1.4 Zweites Spektrum

Das Zweite Spektrum, auch als viertes zentrales Moment bekannt, ist die spektrale Leistungsdichte des Ersten Spektrums. Für die Berechnung (siehe [31, 32]) wird das gemessene Zeitsignal in verschiedene Abschnitte unterteilt. Für jeden Abschnitt wird ein Erstes Spektrum berechnet, sodass für unterschiedliche Zeitpunkte jeweils Werte der Rauschleistung für einen bestimmten Frequenzbereich von f_1 (Oktaven) entstehen. Diese zeitabhängige Rauschleistung kann wiederum im Frequenzraum analysiert werden, wobei die spektrale Leistungsdichte $S^{(2)}$ in Abhängigkeit einer weiteren Frequenz f_2 berechnet wird [31, 32].

Das eben beschriebene DDH-Modell geht von der Überlagerung unabhängiger, d. h. nicht-wechselwirkender, Fluktuatoren aus, deren Häufigkeitsverteilung durch eine Gauß-Funktion beschrieben wird. Dadurch ist der Prozess vollständig durch das erste und zweite zentrale Moment charakterisiert [13]. Für unabhängige Fluktuatoren ist das Zweite Spektrum daher frequenzunabhängig und enthält keine zusätzlichen Informationen. Werden jedoch Zeitabhängigkeiten im Ersten Spektrum beobachtet, handelt es sich häufig um korrelierte Fluktuatoren, die zu einer Frequenzabhängigkeit von $S^{(2)}$ führen. Solch ein Verhalten wurde beispielsweise in Spingläsern [33, 34, 35] oder an Metall-Isolator-Übergängen [36, 37, 38] beobachtet. Das Zweite Spektrum zeigt häufig einen Verlauf gemäß $S^{(2)}(f_2, f_1) \sim 1/f_2^{\alpha_2}$, dessen Ursache mithilfe von zwei Modellen klassifiziert wird [33, 34]. Diese Klassifikation richtet sich nach der Frequenzabhängigkeit der Spektren in Abhängigkeit von f_2/f_1 , wodurch Aussagen über die mikroskopische Ursache der korrelierten Fluktuatoren getroffen werden können.

Ein Modell zur Beschreibung des Verhaltens in Spingläsern, das Droplet-Modell, geht von magnetischen Droplets aus, in denen alle Spins die gleiche Ausrichtung besitzen. Eine Änderung dieser Orientierung zwischen zwei Ausrichtungen äußert sich in Schwankungen der Magnetisierung zwischen zwei Werten. Durch eine Verteilung von Droplets mit unterschiedlichen Größen, wobei kleine Droplets häufiger vorhanden sind als größere, entstehen unterschiedliche Zeitkonstanten. Kleine Droplets, deren Wechsel weniger Energie kostet als der von großen Droplets, bestimmen demnach den Rauschbeitrag bei höheren Frequenzen, was in Kombination mit der Häufigkeitsverteilung in einem $1/f$ -Verhalten des Magnetisierungsrauschens resultiert [31]. Aufgrund der Beeinflussung der magnetischen Ausrichtung durch die Umgebung des Droplets handelt es sich um wechselwirkende Fluktuatoren, was in einer Frequenzabhängigkeit des Zweiten Spektrums resultiert.

Das Hierarchische Modell dagegen beschreibt eine Menge an metastabilen Konfigurationen, wie beispielsweise Spinanordnungen, deren Zustände durch die End-

punkte in einem Baumdiagramm beschrieben werden [32]. Der Wechsel zwischen diesen Zuständen erfolgt über die Knotenpunkte des Baumdiagramms, sodass die Höhe des höchstens Knotenpunkts, durch den die Zustände verbunden werden, ein Maß für die Anzahl der Umorientierungen ist. Dies wird als Hamming-Distanz D bezeichnet und beschreibt beispielsweise die Anzahl an Spins, die für die Realisierung des neuen Zustands umorientiert werden müssen [32]. Je größer die Distanz D ist, umso größer wird die Relaxationszeit τ des wechselnden Zustands, sodass im Experiment nicht alle möglichen Zustände des Baumdiagramms eingenommen werden. Das Zweite Spektrum weist für dieses Modell einen Frequenzexponenten auf, der kleiner als der des Ersten Spektrums ist. Zusätzlich unterscheidet sich die Frequenzabhängigkeit des Zweiten Spektrums aufgetragen gegen f_2/f_1 von der des oben beschriebenen Droplet-Modells. Für das hierarchische Modell sind die Spektren unterschiedlicher Oktaven unabhängig von f_1 , was zu einem Zusammenfallen der Kurven führt. Für das Droplet-Modell hingegen werden die Spektren für höhere Frequenzen f_1 zu niedrigeren Werten verschoben.

2.2 Metall-Isolator-Übergänge

Üblicherweise werden Festkörper nach ihrer Bandfüllung gemäß dem Bändermodell in Metalle, Halbleiter und Isolatoren eingeteilt. Dabei werden Wechselwirkungseffekte zwischen den Elektronen oder die Wechselwirkung mit der Bewegung der Atomrümpfe vernachlässigt oder nur als kleine Störung behandelt. Bei diesem Ansatz bewegen sich die quasi-freien Elektronen in einem periodischen Potential, was dazu führt, dass nicht alle möglichen Energien zu Verfügung stehen, sondern nur gewisse Energiebänder besetzt werden, die durch Energielücken getrennt sind. Da Elektronen als Fermionen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen, werden die Bänder vom energetisch niedrigsten Niveau her aufgefüllt, sodass die elektronischen Eigenschaften durch das höchste besetzte Band bzw. die Lage der Fermi-Energie bestimmt werden.

Isolierendes Verhalten kann dadurch zustande kommen, dass das höchste besetzte Band vollständig besetzt ist, sodass Anregungen nur über eine große Energiebarriere stattfinden können und für $T = 0$ kein elektrischer Strom fließen kann. Neben diesen Bandisolatoren gibt es jedoch weitere Systeme mit isolierendem Charakter, der beispielsweise wie beim Mott- und Ladungsordnungsübergang durch starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen hervorgerufen wird [39]. Zusätzlich kann der isolierende Zustand aus Unordnung resultieren, was beim Anderson-Übergang diskutiert wird. Alternativ kann das System durch starke Elektron-

Gitter-Wechselwirkungen instabil gegenüber einer Gitteranregung mit dem Wellenvektor $2k_F$ sein, wobei k_F dem Fermi-Wellenvektor entspricht. Dies resultiert in einer Verdopplung der Einheitszelle und wird als Peierls-Übergang bezeichnet, der vor allem in eindimensionalen Systemen beobachtet wird [39]. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Mott- und Ladungsordnungsübergänge näher erläutert.

2.2.1 Mott-Übergang

Dass das oben genannte Bändermodell nicht immer die Realität widerspiegelt, wurde bereits 1937 von Sir N. F. Mott [40, 41] erkannt, da die untersuchten Übergangsmetalloxide [42] trotz eines teilweise gefüllten Leitungsbandes bei tiefen Temperaturen Isolatoren sind. Daher wurde die Notwendigkeit der Berücksichtigung von elektronischen Korrelationen hervorgehoben. Ein bekanntes Beispiel, in denen diese Wechselwirkungen eine starke Rolle spielen, ist Vanadium(III)-oxid (V_2O_3), in dem durch Veränderung der Temperatur, des Drucks oder durch Dotierung ein Metall-Isolator-Übergang induziert werden kann. Ein Modell, das häufig zur Beschreibung von stark-korrelierten Elektronensystemen Anwendung findet, ist das Hubbard-Modell [43]. Der Hamiltonoperator besteht in diesem Modell aus zwei Termen, welche die kinetische Energie und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigen:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \right) + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (2.30)$$

Hierbei entsprechen $c_{i\sigma}^\dagger, c_{i\sigma}$ und $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ dem Erzeugungs-, Vernichtungs- und Besetzungszahloperator und $\langle ij \rangle$ einem Paar der Gitterplätze i und j . Der Spin, welcher die zwei Einstellungen \uparrow oder \downarrow annehmen kann, wird durch σ gekennzeichnet. In dem Modell werden die Atomrümpfe als starres Gitter behandelt, wobei sich die Elektronen zwischen den Gitterplätzen mit einer Hüpfamplitude t bewegen, das dem Transferintegral im Tight-Binding-Modell entspricht und proportional zur Bandbreite W ist. Aufgrund des Pauli-Prinzips können sich maximal zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin auf einem Gitterplatz aufhalten, zwischen denen die lokale Coulomb-Abstoßung U wirkt. Dadurch kann ein Gitterplatz einfach, keinfach oder doppelt besetzt sein. Der Metall-Isolator-Übergang kann durch die Betrachtung des Verhältnisses der abstoßenden Wechselwirkung und der Hüpfamplitude verstanden werden, was in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Für eine schwache Elektron-Elektron-Wechselwirkung ($t \gg U$, Abbildung 2.5 (links)) über-

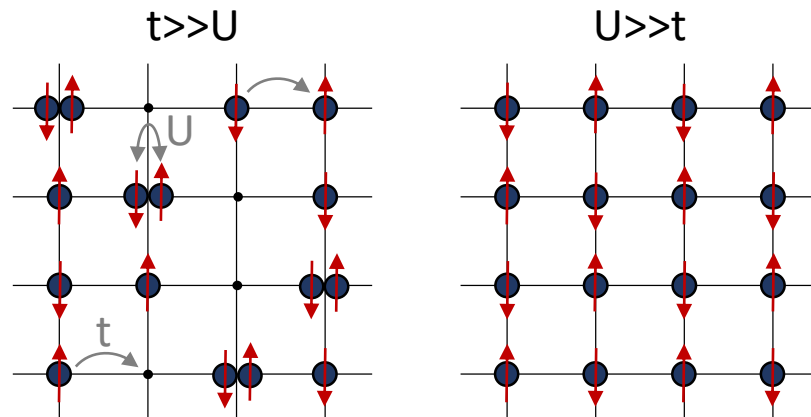


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Mott-Übergangs mit halber Bandfüllung durch Veränderung der Bandbreite. Die Elektronen können sich mit einer Hüpffamplitude t auf dem Quadratgitter bewegen, während U der lokalen Abstoßung entspricht, wenn zwei Elektronen den selben Gitterplatz besetzen. Links ist der Grenzfall $t \gg U$ dargestellt, der metallischem Verhalten entspricht, während rechts für $U \gg t$ der Mott-isolierende Zustand gezeigt ist.

wiegt der kinetische Term, wodurch die Elektronen von Gitterplatz zu Gitterplatz hüpfen und demnach delokalisiert sind, d. h. metallisches Verhalten zeigen. Für starke Wechselwirkungen ($U \gg t$) und halber Bandfüllung werden die Elektronen aufgrund der gegenseitigen Abstoßung an die Gitterplätze gebunden sein, sodass jeder Platz mit einem Elektron besetzt ist (Abbildung 2.5 (rechts)). Diese Lokalisierung entspricht einem isolierenden Verhalten. Die roten Pfeile symbolisieren den Spin der Elektronen und kennzeichnen, dass der Mott-Isolator einen antiferromagnetischen Grundzustand präferiert, was auf die endliche Hüpffamplitude zurückzuführen ist. Bei einem kritischen Verhältnis der Coulomb-Wechselwirkung und der kinetischen Energie $(U/t)_c$ entsteht dadurch ein abrupter Übergang von metallischem zu isolierendem Verhalten, was als Mott-Hubbard-Metall-Isolator-Übergang (kurz Mott-Übergang) bezeichnet wird. Das Leitungsband spaltet auf in ein unteres Hubbardband, bei dem die Gitterplätze einfach besetzt sind, und ein oberes Hubbardband, bei dem die Elektronen die Gitterplätze doppelt besetzen. Die entstandene Energielücke zwischen diesen Bändern wird, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, durch die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung U bestimmt und sorgt für einen isolierenden Zustand.

Starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen treten üblicherweise in Materialien auf, die eine geringe Bandbreite und eine niedrige Ladungsträgerkonzentration besitzen, da dort die kinetische Energie, die proportional zur Bandbreite bzw. zur Hüpffamplitude ist, kleiner werden kann als die abstoßende Wechselwirkung der

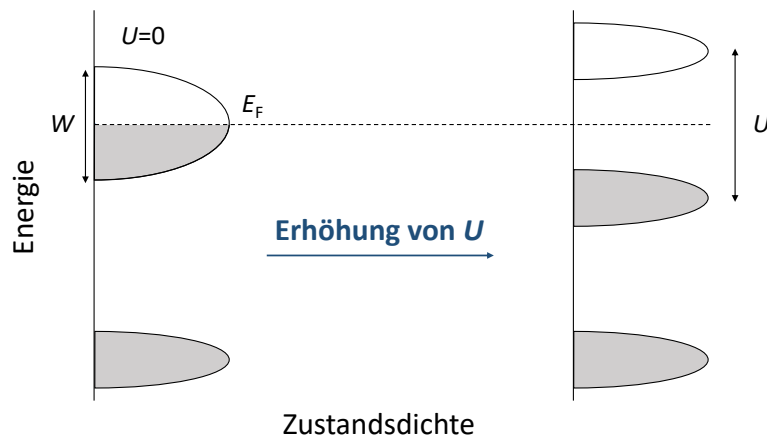


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Aufspaltung des Leitungsbands durch starke elektronische Korrelationen. Für $U = 0$ ist das Leitungsband halbgefüllt (links), während für höhere Werte von U das Leitungsband in ein oberes und unteres Hubbard-Band aufspaltet (rechts), was in einem Mott-isolierenden Zustand resultiert.

Elektronen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Metallen, bei denen die hohe Ladungsträgerkonzentration in einer effektiven Abschirmung der Atomrümpfe/Coulomb-Potenziale wirkt, wird für niedrige Ladungsträgerkonzentrationen die Lokalisierung bevorzugt. Stark-korrelierte Elektronensysteme weisen durch das Wechselspiel von Ladungs-, Spin- und Gitter-Freiheitsgraden viele verschiedene Grundzustände auf, die beispielsweise in organischen Ladungstransfersalzen beobachtet werden können (siehe Kapitel 4). Ein wesentlicher Vorteil dieser Materialien ist, dass die Bandbreite und damit die Korrelationsstärke leicht durch äußere Einflüsse, wie hydrostatischen Druck oder chemische Zusammensetzung, verändert werden kann, weshalb sie als Modellsysteme zur Untersuchung stark-korrelierter Effekte in niedrigen Dimensionen dienen. Das Anlegen eines Drucks zur Veränderung der Korrelationsstärke hat den großen Vorteil, dass im Gegensatz zur Dotierung keine Unordnung in das System eingebracht wird. Neben der Bandbreitenregulierung kann der Mott-Übergang auch durch die Änderung der Bandfüllung induziert werden, wobei die Ladungsträgeranzahl so verändert wird, dass Abweichungen von einer halben Bandfüllung vorliegen. In den organischen Ladungstransfersalzen wird die Füllung üblicherweise durch die Stöchiometrie festgelegt, jedoch kann ein Bandfüllungs-getriebener Mott-Übergang mit einer Feldeffekttransistor-Struktur in dem System κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br realisiert werden, was in Abschnitt 5.3 behandelt wird. Während der Mott-Isolator eine gleichförmige Ladungsverteilung aufweist, treten Abweichungen davon beispielsweise bei ladungsgeordneten Zuständen auf, welche im folgenden Abschnitt behandelt werden.

2.2.2 Ladungsordnungsübergang

Eine weitere Konsequenz von starken elektronischen Korrelation ist der Ladungsordnungsübergang, bei dem die elektrische Ladung in einem periodischen Muster auf den Gitterplätzen lokalisiert. Dieser tritt in Materialien mit einer anders als halben Bandfüllung auf, wobei zusätzlich zur lokalen Coulomb-Abstoßung U die Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn V berücksichtigt wird, was im Rahmen des erweiterten Hubbard-Modells [39] beschrieben wird:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij} n_i n_j. \quad (2.31)$$

In den organischen Ladungstransfersalzen wird dieses Verhalten beispielsweise in ein- bzw. zweidimensionalen Systemen mit 1/4-gefüllten Leitungsbändern beobachtet. Dabei beträgt V in der Regel 20 – 50% von U [44]. Eine schematische Darstellung des isolierenden ladungsgeordneten Zustands ist in Abbildung 2.7 gezeigt, bei der die Ladung auf einem Quadratgitter angeordnet ist und die abstoßende Wechselwirkung V zwischen nächsten Nachbarn wirkt. Je nach Verhältnis

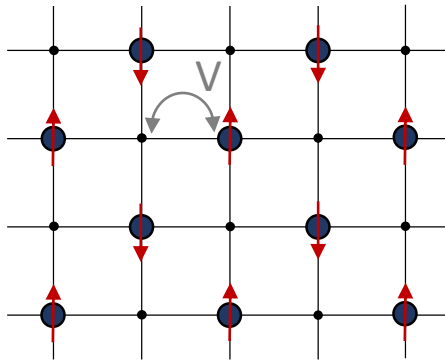


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des ladungsgeordneten Zustands bei anders als halbgefüllten Leitungsbändern (hier: 1/4-Füllung) unter Berücksichtigung der Nächsten-Nachbar-Wechselwirkung V . Nach [46].

der Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen werden unterschiedliche Ladungsmuster realisiert, die eine horizontale, vertikale, diagonale, etc. Ordnung aufweisen können [44, 39, 45].

Ein interessanter Effekt tritt auf, wenn beim Einsetzen der Ladungsordnung die Inversionssymmetrie gebrochen wird, was zu Ferroelektrizität führt. Dies wird beispielsweise in dimerisierten Systemen realisiert (siehe Abschnitt 4.2.1), bei denen die Ladungsordnung auf den Molekülen innerhalb des Dimers mit der Ausbildung eines Nettodipolmoments einhergeht.

2.3 Ferroelektrizität

Ferroelektrizität beschreibt analog zum Ferromagnetismus die spontane Ausbildung von elektrischen Dipolmomenten unterhalb einer Ordnungstemperatur, deren Ausrichtung durch elektrische Felder verändert werden kann. Voraussetzung für das Auftreten ist das Brechen der Inversionssymmetrie, wodurch eine polare Achse entsteht. Die entstandene Polarisation kann verschiedene Ursachen haben, wonach ferroelektrische Materialien üblicherweise in unterschiedliche Klassen unterteilt werden [47].

Bei displaziven Ferroelektrika wird das permanente Dipolmoment durch die Verschiebung von Ionen verursacht. Dies bedeutet, dass oberhalb des ferroelektrischen Übergangs bei hohen Temperaturen keine Dipole vorhanden sind, sondern sich diese erst bei der Übergangstemperatur ausbilden. Bekannte Beispiele für displazive Ferroelektrika sind die Perowskite, wie BaTiO_3 [48]. Physikalisch kann dieses Phänomen durch die Polarisationskatastrophe beschrieben werden, wobei die transversal-optischen Gitterschwingungen einfrieren, was zur Divergenz der statischen dielektrischen Konstanten führt. Anschaulich betrachtet, wächst dabei das elektrische Feld, das durch die Polarisation erzeugt wird, schneller an als die Rückstellkraft, die durch die Gitterdeformation verursacht wird [49]. In der paraelektrischen Phase äußert sich die Divergenz in einer linearen Temperaturabhängigkeit der inversen dielektrischen Konstante, was durch ein Curie-Weiss-Gesetz $\epsilon' = C/(T - T_{\text{CW}})$ beschrieben werden kann [47]. Die Curie-Konstante C ist dabei mit der Anzahl und Größe der Dipole pro Volumen verknüpft, T_{CW} bezeichnet die Curie-Weiss-Temperatur.

Bei Ordnungs-Unordnungs-Ferroelektrika existieren die permanenten Dipole bereits oberhalb der Ordnungstemperatur, sind jedoch bei hohen Temperaturen ungeordnet. Die polare Ordnung wird daher durch die Ausrichtung der Dipolmomente verursacht. Die dielektrische Konstante zeigt bei Ordnungs-Unordnungs-Ferroelektrika im Gegensatz zu displaziven Ferroelektrika eine starke Frequenzabhängigkeit [47]. Hierbei nimmt die Peak-Intensität der Anomalie für höhere Frequenzen stark ab, während deren Position nahezu unverändert bleibt. Ein typisches Verhalten für Ordnungs-Unordnungs-Ferroelektrika wird beispielsweise in NaNO_2 [50] und $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ [51] beobachtet.

Zusätzlich existieren Relaxor-artige Ferroelektrika, die keinen scharfen Phasenübergang bei der Übergangstemperatur zeigen, sondern ein rundes breites Maximum der dielektrischen Konstanten mit starken Dispersionseffekten. Die Verbreiterung entsteht durch eine Verteilung von Relaxationszeiten. Im Gegensatz zu makroskopischen Domänen, die bei herkömmlichen Ferroelektrika auftreten, existieren bei

Relaxor-artigen Ferroelektrika nanoskalige Cluster, die bei der Reduzierung der Temperatur glasartig einfrieren [47]. Dieses Verhalten wird unter anderem in den organischen Ladungstransfersalzen κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ [52], β' -(ET) $_2$ ICl $_2$ [53] und α -(ET) $_2$ I $_3$ [54] beobachtet.

Ein Phänomen, das in letzter Zeit vor allem aufgrund des Zusammenspiels mit magnetischer Ordnung besonderes Interesse geweckt hat, ist die elektronische Ferroelektrizität [55]. Bei dieser Klasse wird die polare Ordnung durch Ladungsordnung und dementsprechend durch elektronische Freiheitsgrade hervorgerufen. Da sich bei gleichmäßiger Ladungsordnung die Dipolmomente benachbarter Plätze kompensieren (siehe Abbildung 2.8 (oben)), ist die Voraussetzung für eine Nettopolarisation zusätzlich die Ordnung auf nicht-äquivalenten Bindungen [55] (Abbildung 2.8 (unten)). Dies kann beispielsweise aus der Kristallsymmetrie oder durch eine Dimerisierung von benachbarten Molekülen resultieren, wie es in den quasi-eindimensionalen Ladungstransfersalzen (TMTTF) $_2$ X auftritt [56, 57].

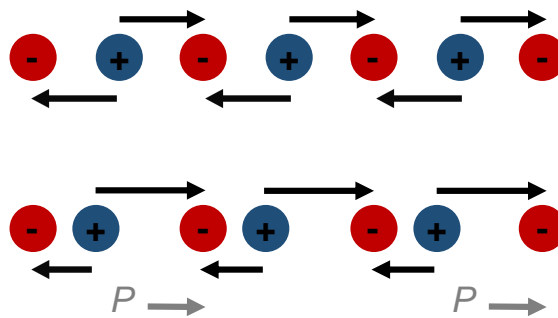


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Ladungsordnung mit äquivalenten Bindungen, bei der sich benachbarte Dipolmomente kompensieren (oben) und die Ausbildung eines Nettodipolmoments P durch die zusätzliche Ordnung auf nicht-äquivalenten Bindungen (unten). Nach [55, 47].

Ein wesentlicher Vorteil von elektronischer Ferroelektrizität ist die Möglichkeit eines schnellen Umschaltens der Polarisation aufgrund der elektronischen Freiheitsgrade, was insbesondere für elektronische Bauteile von enormer Bedeutung ist. Das gleichzeitige Auftreten von polarer und magnetischer Ordnung wird als Multiferroizität bezeichnet und hat in der Forschung wegen zukünftiger Anwendungsmöglichkeiten aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung durch elektrische bzw. magnetische Felder zur Suche nach neuartigen Materialien mit diesen Eigenschaften geführt. Multiferroizität wurde ebenfalls bei den organischen Ladungstransfersalzen in dem System κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl entdeckt [58].

2.3.1 Dielektrische Eigenschaften von Festkörpern

Eine geeignete Methode zur Untersuchung von ferroelektrischen Eigenschaften ist die dielektrische Spektroskopie [47]. Dabei wird die dielektrische Permittivität des Materials bestimmt:

$$\varepsilon(f) = \varepsilon'(f) + i\varepsilon''(f). \quad (2.32)$$

Diese Größe verknüpft die Polarisierung eines Materials mit dem elektrischen Feld, sodass die Permittivität die Polarisationsfähigkeit schlecht leitender Materialien, sogenannter Dielektrika, ausdrückt. Experimentell wird dafür die komplexe Impedanz in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Frequenzen gemessen. Typischerweise wird dabei ein Frequenzbereich von $f = 1$ Hz bis 1 MHz abgedeckt. Die Permittivität hängt mit der Impedanz über $\varepsilon = 1/[i\omega Z(\omega)C_0]$ zusammen, wobei C_0 die Leerkapazität des Kondensators darstellt. Der Zusammenhang zur komplexen elektrischen Leitfähigkeit $\sigma = \sigma' + i\sigma''$ bzw. zum Leitwert G und zur Kapazität C ist gegeben durch:

$$\varepsilon' = \frac{\sigma''}{2\pi f \varepsilon_0} = \frac{C}{C_0}, \quad (2.33)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma'}{2\pi f \varepsilon_0} = \frac{G}{2\pi f C_0}, \quad (2.34)$$

wobei ε_0 der Permittivität im Vakuum entspricht. Da die Leitfähigkeit der organischen Ladungstransfersalze entlang der leitfähigen Ebenen oft zu groß für die dielektrische Spektroskopie ist, sind in der Regel nur Messungen senkrecht zu den leitfähigen Donor-Schichten möglich. Typische Prozesse, die einen Beitrag zur Permittivität liefern, sind Reorientierungsprozesse, die mit einer Ladungsverschiebung einhergehen, wie die Rotation eines dipolaren Moleküls oder der Wechsel eines geladenen Teilchens in einem Zwei-Mulden-Potenzial. Diese Relaxationsprozesse äußern sich in einem Maximum im dielektrischen Verlust ε'' und in einer Stufe in ε' , die in Abhängigkeit der Frequenz oder der Temperatur dargestellt werden [47]. Das Auftreten eines stufenartigen Abfalls der Polarisierung wird dadurch erklärt, dass beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes die Dipole ab einer bestimmten Frequenz oder unterhalb einer gewissen Temperatur der Anregung nicht mehr folgen können. Das Maximum in ε'' , das bei dieser Frequenz bzw. Temperatur auftritt, ist mit der maximalen Absorption der Feldenergie verbunden, wenn die Anregungsfrequenz gleich der Reorientierungsfrequenz des Dipols entspricht. Die Untersuchung dieser Merkmale in Abhängigkeit der Temperatur erlaubt somit die Bestimmung charakteristischer Energien dieser Prozesse. Üblicherweise ist

das experimentell beobachtete Maximum jedoch breiter als das nach der eben beschriebenen Debye-Theorie [59] und kann eine Asymmetrie aufweisen, was durch die Havriliak-Negami Gleichung [60] berücksichtigt wird. Ursächlich für die Verbreiterung ist eine Verteilung von Relaxationszeiten, wie sie bei ungeordneten und glasbildenden Systemen auftritt [47]. Neben der Untersuchung von ferroelektrischen Eigenschaften eignet sich die Methode daher vor allem auch für die Analyse glasartiger Phänomene [61].

2.4 Glasübergänge

Gläser sind aus dem Alltag meistens als Siliziumdioxid-basierte Materialien bekannt, die beim Abkühlen der Schmelze in einen ungeordneten Glaszustand übergehen. Zusätzlich gibt es jedoch viele weitere amorphe Systeme, wie Polymere, Glaskeramiken und metallische Gläser, die keine kristalline Struktur, aber die mechanischen Eigenschaften eines Festkörpers besitzen. Des Weiteren existieren Kristalle, die nur in bestimmten strukturellen Orientierungsfreiheitsgraden glasartiges Verhalten zeigen, jedoch ihre kristalline Anordnung beibehalten. Im Allgemeinen kann die Kristallisation einer Flüssigkeit bei der Schmelztemperatur vermieden werden, wenn das System hinreichend schnell abgekühlt wird. Der Grund dafür ist, dass der Phasenübergang von flüssig zu fest eine gewisse Zeit benötigt, die durch die Relaxationszeit τ charakterisiert ist. Schnelles Abkühlen sorgt dafür, dass der energetisch tiefste Zustand nicht eingenommen werden kann, sodass das System metastabil mit einer kurzreichweitigen Ordnung einfriert. Der Übergang von einer unterkühlten Flüssigkeit zu einem Glas ist mit einem drastischen Anstieg der Relaxationszeit bzw. der Viskosität verbunden, sodass unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g praktisch keine zeitlichen Veränderungen mehr stattfinden. Es handelt sich beim Glasübergang demnach um keinen echten Phasenübergang, der im thermodynamischen Gleichgewicht behandelt werden kann, da die Beobachtungszeit t und die Relaxationszeit τ von gleicher Größenordnung sind und starke Abhängigkeiten von der thermischen Vorgeschichte existieren.

Das Volumen bzw. die Enthalpie eines glasbildenden Systems in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 2.9 (oben) dargestellt [62]. Durch hinreichend schnelles Abkühlen der Flüssigkeit wird die Kristallisation (gestrichelte Linie in Abbildung 2.9 (oben)) bei der Schmelztemperatur T_s vermieden. Am Glasübergang werden die Zeitskalen der unterkühlten Schmelze so groß, dass innerhalb herkömmlicher Messzeiten keine Veränderungen mehr beobachtet werden. Dies führt dazu, dass die Flüssigkeit bei der Glasübergangstemperatur T_g einfriert,

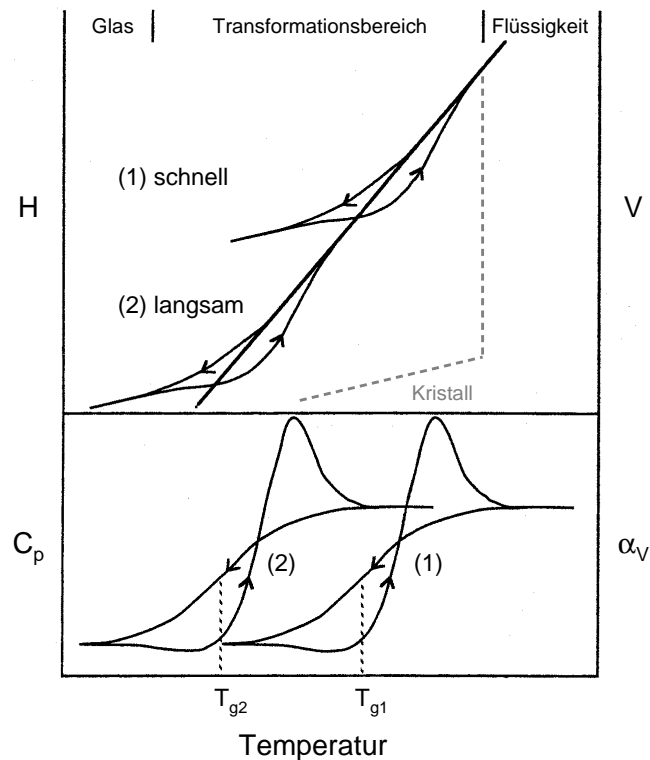


Abb. 2.9: Enthalpie H und Volumen V eines glasbildenden Systems (oben) sowie deren Ableitungen nach der Temperatur, Wärmekapazität C_p und thermischer Volumenausdehnungskoeffizient α_v , (unten) für schnelles (1) bzw. langsames (2) Abkühlen und Aufwärmen. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Kristallisation. Nach [62] mit Genehmigung von John Wiley and Sons.

welche typischerweise als die Temperatur definiert ist, bei der die Relaxationszeit in der Größenordnung der Messdauer liegt ($\tau \sim 100$ s [63]). Die Viskosität verhält sich proportional zur Zeitkonstanten und nimmt bei der Übergangstemperatur üblicherweise Werte von $\eta \sim 10^{13}$ Poise an. Die Glasübergangstemperatur hängt jedoch stark von der Kühlrate ab, da höhere Abkühlraten das System früher aus dem thermodynamischen Gleichgewicht fallen lassen (Kurve 1 in Abbildung 2.9) und damit zu höheren Übergangstemperaturen ($T_{g1} > T_{g2}$) führen. Bis zum Glasübergang verkleinert sich das Volumen der unterkühlten Flüssigkeit kontinuierlich, bis es nahezu den Wert des kristallinen Zustands erreicht. Das Abknicken der Kurve bei T_g verhindert, dass die Entropie der unterkühlten Flüssigkeit kleiner als die des Kristalls wird. Die Probleme der extrapolierten Kurve der unterkühlten Flüssigkeit bei tiefen Temperaturen werden im Rahmen des Kauzmann-Paradoxons [64] beschrieben und mit der Einführung eines Phasenübergangs bei T_K gelöst.

Experimentell können (statische) Glasübergänge beispielsweise durch das Messen thermodynamischer Größen, wie der spezifischen Wärme [65, 66] oder der thermischen Ausdehnung [67, 68], identifiziert werden. Charakteristisch sind dabei eine starke Kühlratenabhängigkeit sowie eine ausgeprägte Hysterese zwischen Aufwärmen und Abkühlen mit Über- und Unterschwingverhalten (siehe Abbildung 2.9 (unten)). Ein einfaches Modell zur Beschreibung von Glasübergängen geht von einem Zwei-Niveau-Prozess aus, dessen Zustände durch eine Energiebarriere E_A voneinander getrennt sind. Die Relaxationszeit des thermisch-aktivierten Prozesses ist $\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$. Als Kriterium für die Glasübergangstemperatur kann angenommen werden, dass die Relaxationszeit in die Größenordnung der Beobachtungszeit fällt, sodass $-|q| \cdot \frac{d\tau}{dT}\Big|_{T_g} \approx 1$ mit der Kühlrate $q = \frac{dT}{dt}$ gilt [69]. Daraus folgt

$$\ln |q| = -\frac{E_A}{k_B} \cdot T_g^{-1} + \text{const.}, \quad (2.35)$$

sodass durch die Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit von T_g die Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden kann.

Häufig zeigt die Zeitkonstante von Gläsern [70, 71] und auch von Relaxor-artigen Ferroelektrika [72, 73] jedoch Abweichungen von einem einfachen thermisch-aktiviertem Verhalten. Diese äußern sich bei einer Arrhenius-Auftragung der logarithmischen Frequenz bzw. Zeitkonstanten gegen die inverse Temperatur in einem Abknicken der Kurve bei tiefen Temperaturen, was mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (kurz: VFT-Gleichung) [74, 75, 76] beschrieben werden kann [47]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_{VF}}\right), \quad (2.36)$$

wobei $B = DT_{VF}$ eine empirische Konstante darstellt und T_{VF} der Temperatur entspricht, bei der die Zeitkonstante divergiert. Diese Divergenz kann jedoch aufgrund des drastischen Anstiegs der Zeitkonstanten experimentell nicht beobachtet werden. Der Stärkefaktor D dient zur Klassifizierung von glasbildenden Systemen, wobei $D < 10$ charakteristisch für fragile Glasbildner ist, während starke Glasbildner Werte von $D > 10$ zeigen [77, 1].

3 Experiment

Zur Umsetzung der Experimente bei tiefen Temperaturen werden spezielle Messaufbauten und Kühlgeräte benötigt. Zusätzlich müssen die Proben mit elektrischen Kontakten versehen werden, bevor deren elektronischen Eigenschaften untersucht werden können. In den folgenden Kapiteln wird der Versuchsaufbau mit den wichtigsten verwendeten Geräten sowie diverse Messmethoden beschrieben.

3.1 Kryostatentechnik

Zum Erreichen tiefer Temperaturen werden verschiedene Kryostate verwendet, die entweder mit oder ohne kryogenen Flüssigkeiten arbeiten und gegenüber der Außenumgebung thermisch isoliert sind. Kryogene Flüssigkeiten sind Stoffe, die einen extrem niedrigen Siedepunkt besitzen, wie Stickstoff ($T_s = 77.35 \text{ K} = -195.80 \text{ °C}$) oder Helium ($T_s = 4.22 \text{ K} = -268.93 \text{ °C}$). Bei den in dieser Arbeit verwendeten Kryostaten wurde ausschließlich Helium-4 als Kühlmittel verwendet, sodass Temperaturen bis zu $T \gtrsim 4 \text{ K}$ erreicht werden können. Zum Einsatz kamen ein Badkryostat (Heliox) und ein Verdampfungskryostat (Integra) mit VTI-System (VTI = variable temperature insert) der Firma Oxford Instruments. Der Badkryostat besteht aus einem Helium-Reservoir, in den ein Probenstab mit Vakuumkammer (IVC = inner vacuum chamber) eingelassen wird. Zur Steuerung der thermischen Ankopplung an das Heliumbad können geringe Mengen Austauschgas in den Innenraum eingelassen werden. Der Probenstab besitzt am unteren Ende einen Probenhalter aus Kupfer, auf den mit einer Steckverbindung der Probenchip inklusive kontaktierter Probe befestigt wird. Der Kupferblock ist mit einem Heizer sowie einem Thermometer ausgestattet, wodurch die Temperatur ausgelesen und reguliert werden kann. Dieser Aufbau hat den Vorteil einer stabilen Temperaturregelung bei tiefen Temperaturen, ist jedoch nicht für Messungen bei hohen Temperaturen $T \gtrsim 150 \text{ K}$ geeignet. Bei dem Verdampfungskryostaten dagegen existiert zusätzlich zum äußeren Helium-Reservoir eine innere Kammer, in die mit einem Nadelventil Helium eingelassen wird, welches durch einen Heizer am Nadelventil verdampft und mithilfe einer Pumpe am oberen Ende der Kammer abgesaugt wird. Der Probenstab wird ohne weitere Abdeckung in diese Kammer eingelassen, sodass sich der Probenhalter am unteren Ende des Stabes direkt im Heliumgasstrom befindet. Neben dem Heizer am Nadelventil wird die Temperatur der Probe durch einen zusätzlichen Heizer am Kupferblock des Probenhalters

geregelt. Die Vorteile dieses Kryostaten sind daher ein schneller Probenwechsel, die Ansteuerung eines größeren Temperaturbereichs bis Raumtemperatur, sowie das Erreichen sehr schneller Abkühlraten. Allerdings treten bei tiefen Temperaturen häufig Temperaturschwankungen auf, die sich im Widerstandsrauschen bemerkbar machen und die Spektren negativ beeinflussen [11]. Zusätzlich zu den eben beschriebenen Kryostaten besitzt die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jens Müller einen kryogenfreien Kryostaten (CCR = closed cycle refrigerator) der Firma Janis Research, der mit einem Kompressor ausgestattet ist. Durch die zyklische Kompression und Expansion von Heliumgas wird die Temperatur des Gases gesenkt, wodurch ebenfalls tiefe Temperaturen von bis zu $T \gtrsim 6$ K erreicht werden können (siehe [78] für eine detaillierte Beschreibung des Kryostaten). Der große Vorteil ist daher, dass dieser Kryostat ohne die Verwendung von flüssigem Helium oder Stickstoff auskommt, was die Handhabung vereinfacht. Bei allen verwendeten Kryostaten wird auf den Probenhalter ein 14-poliger Probenchip (siehe Abbildung 3.1 (rechts)) gesteckt, der durch eine Kupferplatte thermisch an den Kupferblock des Probenhalters angekoppelt ist.

3.2 Probenpräparation

Zum Messen elektronischer Transporteigenschaften müssen die Proben mit elektrischen Kontakten ausgestattet werden. Da die Einkristalle der organischen Ladungstransfersalze in der Regel sehr spröde sind und geringe Abmessungen besitzen, ist besondere Vorsicht bei der Probenpräparation geboten. Mithilfe eines Mikroskops werden dünne Golddrähte mit einer Dicke von 25 bzw. 10 μm durch die Verwendung von Kohlenstoffkleber an der Probe angebracht. Anschließend werden die Drähte der kontaktierten Probe in die Gabeln des Probenchips gelegt und mit Silberleitkleber befestigt oder mit Indium gelötet. Häufig wurde dabei die Probe schwebend angebracht, sodass Verspannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten vermieden werden. Falls die Probe dennoch aufliegen soll, sollte maximal eine geringe Menge Vakuumfett (Apiezon) verwendet werden, aber keinesfalls die Probe auf dem Probenchip festgeklebt werden. Frühere Beispiele zeigten, dass dies durch die abweichende thermische Ausdehnung beim Abkühlvorgang zum Zerschneiden des Kristalls führt. Zur besseren thermischen Ankopplung wird für die schwebende Anbringung ein zusätzlicher Kupferdraht verwendet, der eine kontaktierte Gabel und die Kupferplatte verbindet. Zur elektrischen Isolation wurde die Kupferplatte des Probenchips mit Zigarettenpapier

beklebt. Als thermisch leitfähiger Kleber wurde GE Varnish verwendet. Ein Beispiel einer kontaktierten Probe sowie der Probenchip inklusive Probe sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

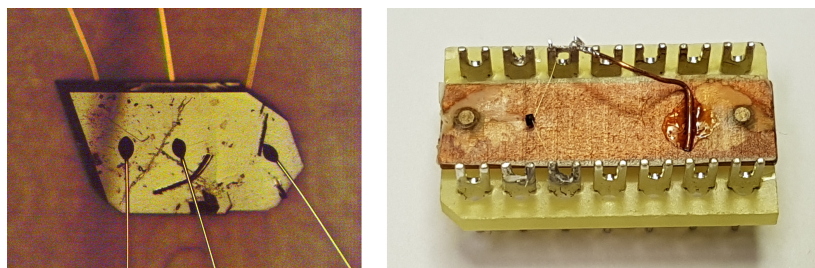


Abb. 3.1: Mit Golddrähten und Kohlenstoffkleber kontaktierte Probe des Systems κ -(ET)₂Hg(SCN)₂Cl (links) sowie der Probenchip (aus [10]) inklusive Probe und Kupferdraht zur besseren thermischen Ankopplung (rechts).

Für die dielektrischen Messungen wurden die Proben in einer Pseudo-Vierpunkt-Konfiguration kontaktiert. Dabei wurde je ein Golddraht in einer Schleife auf gegenüberliegenden Seiten der Probe befestigt, sodass das elektrische Feld senkrecht zu den leitfähigen Ebenen des organischen Ladungstransfersalzes in einer Plattenkondensatorkonfiguration anliegt. Für die Kontaktierung wurde entweder eine 150 nm-dünne Goldschicht zusätzlich zu einer Chrom-Schicht mit einer Dicke von 7 nm aufgedampft und anschließend mit Silberleitkleber kontaktiert (Abbildung 3.2 (links)) oder der Golddraht direkt auf der Probe mit Kohlenstoffkleber angebracht (rechts). Das Millimeterpapier im Hintergrund von Abbildung 3.2 lässt typische Abmessungen der Kristalle erkennen, die Seitenlängen von einigen hundert μm bis 1 mm besitzen.

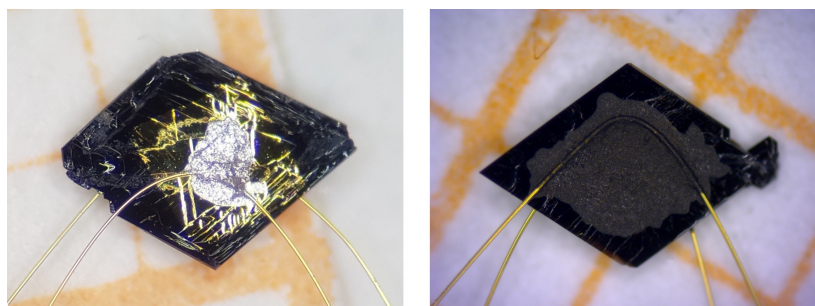


Abb. 3.2: Proben des Systems κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃, welche für dielektrische Messungen in einer Pseudo-Vierpunkt-Konfiguration mit Goldschicht und Silberleitkleber (links) bzw. Kohlenstoffkleber (rechts) kontaktiert sind.

3.3 Fluktuationsspektroskopie

Bei der Fluktuationsspektroskopie werden Spannungs- oder Stromfluktuationen gemessen, die aus Widerstandsfluktuationen der Probe resultieren und durch das Anlegen eines konstanten Stroms bzw. einer konstanten Spannung sichtbar werden. Die verschiedenen Messmethoden des Widerstandsrauschens umfassen Impedanzen von $\text{m}\Omega$ bis $\text{G}\Omega$ und Frequenzen von mHz bis kHz . Jedoch gibt es mehrere Störfaktoren, die von den intrinsischen Fluktuationen zu trennen und bei der Wahl des Messaufbaus zu beachten sind. Im Folgenden werden die Messmethoden vorgestellt sowie die Analyse der gemessenen Spektren beschrieben.

3.3.1 Messmethoden

Die einfachste Art einen Widerstand zu bestimmen, ist das Anlegen eines Stroms I an zwei Kontakten der Probe und das gleichzeitige Messen des Spannungsabfalls V an den selben Leitern. Diese Methode hat den großen Nachteil, dass neben dem Widerstand der Probe R_{P} auch Kontaktwiderstände R_{K} und die Widerstände der Leitungen R_{L} mitgemessen werden. Der Spannungsabfall ergibt sich aus

$$V = (R_{\text{L}} + R_{\text{K}} + R_{\text{P}})I,$$

was bei vergleichsweise kleinen Probenwiderständen zu enormen Fehlern bei der Annahme von $R_{\text{P}} = V/I$ führen kann. Zur Eliminierung dieses Messfehlers wird die Vierleitermethode verwendet, bei der zusätzlich zu den zwei Leitern, über die der angelegte Strom fließt, zwei weitere Leiter zur Bestimmung der Probenspannung V_{P} dienen. Aufgrund des großen Innenwiderstands des Voltmeters fließt ein sehr kleiner Strom I_{V} durch die Kontakte und die Messleitungen, sodass deren Spannungsabfälle vernachlässigbar klein gegenüber dem der Probe sind:

$$R_{\text{P}}I \gg (R_{\text{L}} + R_{\text{K}})I_{\text{V}}.$$

Der Widerstand der Probe R_{P} lässt sich dadurch aus der abgegriffenen Spannung und dem angelegten Strom I mit minimalem Fehler gemäß $R_{\text{P}} \approx V_{\text{P}}/I$ berechnen. Als Stromquelle bzw. Spannungsquelle werden üblicherweise Gleichstromquellen (Keithley 2400/2612) verwendet. Um relativ kleine Widerstände bzw. schwache elektrische Signale zu messen, ist jedoch ein Lock-In-Verstärker (SR830 der Firma Stanford Research Systems) geeigneter, da mit diesem das Signal-zu-Rausch-Verhältnis erheblich verbessert werden kann. Der Lock-In-Verstärker arbeitet

mit einem Referenzsignal bei einer bestimmten Frequenz, mit der das zu messende Signal moduliert wird. Durch die Multiplikation des Eingangs- und des Referenzsignals entstehen Summen- und Differenzfrequenzen im Mischsignal [79]. Nach der Verwendung eines Tiefpassfilters bleibt ein Gleichspannungssignal übrig, wobei die Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers die Breite des Frequenzspektrums des Ausgangssignals bestimmt. Störsignale sowie Rauschen bei höheren Frequenzen können damit effizient herausgefiltert werden. Zur Bestimmung der Widerstandsfluktuationen kommen je nach Impedanz der Probe verschiedene Messmethoden zum Einsatz, die unterschiedliche Kontaktkonfigurationen und Geräte benötigen.

Zweipunktmethode

Die Zweipunktmethode wird für sehr isolierende Proben verwendet und benötigt lediglich zwei Kontakte. Über diese wird mit einer Spannungsquelle eine konstante Spannung angelegt, wodurch ein Strom durch die Probe und den dazu in Reihe geschalteten Stromverstärker (Keithley 428 oder CA5350 der Firma NF) fließt (siehe Abbildung 3.3). Die Widerstandsfluktuationen der Probe mit Widerstand R_p resultieren daher in zeitlichen Schwankungen des Stroms. Da diese proportional zum Leitwert $G = 1/R$ sind ($\delta I \sim \delta G V$), wird diese Methode auch als Leitwertfluktuationmethode bezeichnet.

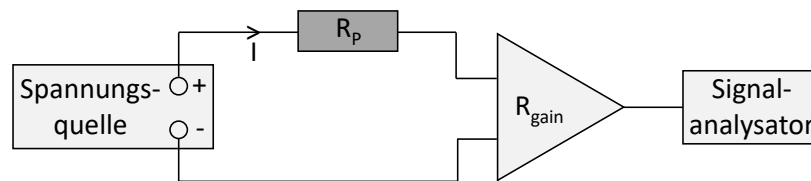


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der Zweipunktmethode zur Messung von Leitfähigkeitsfluktuationen in hochohmigen Proben.

Der Stromverstärker besitzt unterschiedliche Verstärkungsfaktoren R_{gain} , die in Abhängigkeit der Probenimpedanz nach oben begrenzt sind [80, 81], und wandelt das fluktuierende Stromsignal in ein Spannungssignal um. Zusätzlich dient eine Stromunterdrückungsfunktion zur Entfernung eines Gleichstromanteils, sodass lediglich die Fluktuationen verstärkt werden. Aus dem resultierenden Spannungssignal wird mithilfe des Signalanalysators die spektrale Leistungsdichte S_V bestimmt. Diese Methode eignet sich für hochohmige Proben mit Widerständen

von $R \sim 10 \text{ k}\Omega - 10 \text{ G}\Omega$. Die spektrale Leistungsdichte der Stromfluktuationen berechnet sich gemäß

$$S_I = S_V / R_{\text{gain}}^2.$$

Durch die Normierung auf den gemittelten Strom ergibt sich

$$S_I / I^2 = S_R / R^2.$$

Vierpunktmethode

Bei der Vierleiter-Gleichstrommethode wird ein konstanter Strom an die Probe angelegt und die Spannung $V = \bar{V} + \delta V$ über zwei weitere Leiter gemessen und in einen Vorverstärker (SR560 der Firma Stanford Research) gespeist. Der schematische Aufbau dieser Methode ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

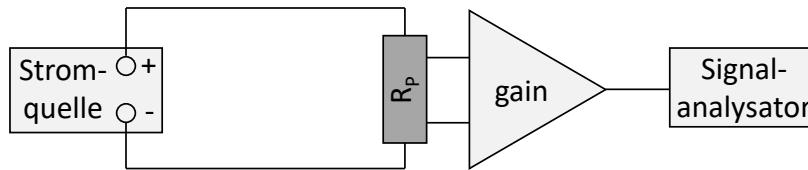


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau der Vierpunkt-Gleichstrommethode.

Die Widerstandsfluktuationen der Probe resultieren demnach in Spannungsfluktuationen $\delta V = \delta R I$, wobei die Offsetspannung mithilfe eines Kondensators im Vorverstärker eliminiert werden kann. Dieser Kondensator wirkt jedoch wie ein Hochpassfilter, wodurch das Messen zu tiefen Frequenzen hin nicht möglich ist. Die spektrale Leistungsdichte der Widerstandsfluktuationen ergibt sich durch

$$S_R(f) = S_V(f) / (\text{gain})^2 / I^2.$$

Des Weiteren besitzt der Vorverstärker ein Eigenrauschen, das häufig ebenfalls ein $1/f$ -Verhalten aufweist und abhängig von der Frequenz und der Impedanz ist. Die jeweiligen Rauschfiguren der verwendeten Vorverstärker sind in [82, 83] zu finden. Besonders bei kleinen Probenwiderständen kann das Eigenrauschen des Vorverstärkers bei der DC-Methode daher die intrinsischen Widerstandsfluktuationen überdecken. Um das Vorverstärkerrauschen möglichst zu minimieren und Messungen bei sehr tiefen Frequenzen zu ermöglichen, wird die Vierpunkt-Wechselstrommethode [84] verwendet. Hierbei wird die Probe mit einem Signal mit der Frequenz f_{AC} angeregt, die möglichst im „Auge“ der Rauschfigur, d. h. im

Minimum des Eigenrausches, liegt. Die Widerstandsfluktuationen werden mit dieser Frequenz moduliert, wodurch Rausch-Seitenbänder entstehen, die mithilfe des Lock-In-Verstärkers demoduliert werden. Durch geeignete Wahl der Zeitkonstanten τ können mit dieser Methode die Fluktuationen bis zur Frequenz $f_c = 1/(2\pi\tau)$ gemessen werden. Hierfür wird der Lock-In-Verstärker als Spannungsquelle sowie ein Vorwiderstand R_V verwendet, der sehr viel größer als der Probenwiderstand ist ($R_V \gg R_P$) und damit während der Messung einen konstanten Strom liefert. Der zusätzliche Vorteil dieser Spannungsteilmethode ist die Eliminierung des Kontaktrauschens. Der Spannungsabfall an der Probe ist

$$V_P = \frac{R_P}{R_V + R_P + R_K} V_0,$$

wobei R_K den Kontaktwiderständen und V_0 der Ausgangsspannung des Lock-In-Verstärkers entspricht. Der Strom wird daher hauptsächlich durch den großen Vorwiderstand R_V bestimmt ($I = V_0/(R_V + R_P + R_K)$). Die Spannungsfuktuationen der Probe sind

$$\delta V_P(R_P, R_V, R_K) = \frac{\delta V_P}{\delta R_P} \delta R_P + \frac{\delta V_P}{\delta R_V} \delta R_V + \frac{\delta V_P}{\delta R_K} \delta R_K.$$

Mit dem Strom I und der Spannung V_P erhält man nach Umformung den Ausdruck:

$$\delta V_P(R_P, R_V, R_K) = I \frac{R_V + R_K}{R_P + R_V + R_K} \left[\delta R_P - \frac{R_P}{R_V + R_K} (\delta R_V + \delta R_K) \right].$$

Anhand dieser Gleichung wird deutlich, dass für die Bedingung $R_V \gg R_P$ das Rauschen des Vorwiderstands und das der Kontakte vernachlässigbar klein sind. Der Aufbau der Vierpunkt-Wechselstrommethode ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

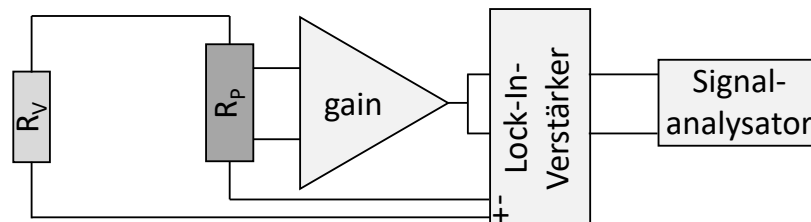


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau der Vierpunkt-Wechselstrommethode zur Unterdrückung des Vorverstärkerrauschens in niederohmigen Proben.

Bei der Auswertung der spektralen Leistungsdichte ist bei der Verwendung eines Lock-in-Verstärkers zusätzlich ein Verstärkungsfaktor zu berücksichtigen, der von

der gewählten Sensitivität (kurz: sens) abhängt. Die spektrale Leistungsdichte der Widerstandsfluktuationen ergibt sich aus

$$S_R(f) = \frac{S_V(f)}{I^2} \cdot \left(\frac{\text{sens}}{10\text{ V}}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\text{gain})^2}.$$

Fünfpunktmethode

Eine zusätzliche Verbesserung der Vierleiter-Wechselstrommethode ist die Fünfpunktmethode [84], die auch als Brückenschaltung bezeichnet wird. Mithilfe eines fünften Kontaktes an der Probe wird ihr Widerstand ähnlich einer Wheatstonebrücke aufgeteilt, sodass zwei Strompfade in entgegengesetzte Richtungen der Probe fließen (von 1 nach 3, und 2 nach 3 in Abbildung 3.6). Da die Kontakte in der Regel nicht perfekt symmetrisch sind oder es Inhomogenitäten in der Probe gibt, sind die Spannungsabfälle nicht exakt gleich groß. Durch regelbare Widerstände $R_{V,1}$ und $R_{V,2}$ in den beiden Armen kann die Offset-Spannung jedoch auf nahezu Null gebracht werden, was eine erhebliche Steigerung der Messgenauigkeit liefert. Zum einen werden durch die Unterdrückung des Offsetsignals nur die Fluktuationen verstärkt, wodurch viel höhere Verstärkungsfaktoren genutzt werden können. Zusätzlich wirken sich Schwankungen der Spannungsquelle oder des Temperaturbads in beiden Armen aus, wodurch diese eliminiert werden können.

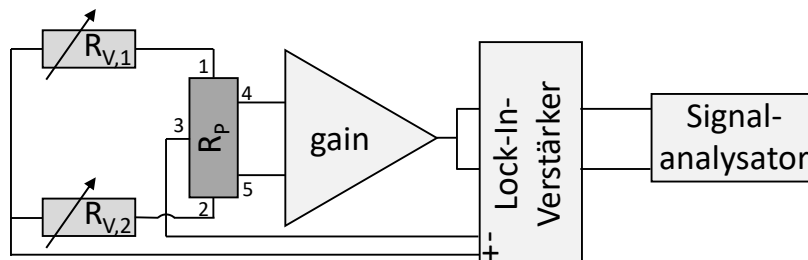


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau der Fünfpunktmethode zur Eliminierung des Spannungsoffsets.

Die Spannungsfluktuationen, die mit den eben beschriebenen Messmethoden erzeugt werden, werden anschließend mithilfe eines Signalanalysators (SR785 der Firma Stanford Research Systems) oder einer Datenerfassungskarte (PCI-6281 der Firma National Instruments) weiterverarbeitet. Der Signalanalysator nimmt in einem vorgegebenen Frequenzbereich $N = 400$ Punkte auf und berechnet mittels diskreter Fourier-Transformation das Frequenzspektrum. Das Auflösungsvermögen wird daher durch die Anzahl N und die Messfrequenz f_m bestimmt: $\Delta f = f_m/N = 1/(N\Delta t)$. Je tiefer die Messfrequenzen sind, desto größer ist Δt und daher auch

die gesamte Messzeit $T = N \cdot /f_m$. Zusätzlich erfolgt eine Mittelung über mehrere, meistens 40 – 50, Einzelspektren. Durch die Abdeckung des Frequenzbereichs $f_m = 100 - 6.25 \text{ Hz}$ ergibt sich dadurch eine typische Messzeit von ca. einer Stunde pro aufgenommenem Spektrum. Ein Nachteil des Signalanalysators ist die direkte Berechnung und Mittelung der Spektren, wodurch das Zeitsignal im Nachhinein nicht mehr zugänglich ist und nicht weiter analysiert werden kann. Zur Berechnung des Zweiten Spektrum findet daher die Datenerfassungskarte Anwendung. Diese nimmt üblicherweise mit einer Rate von beispielsweise 8192 Hz das Zeitsignal auf, woraus das Erste und Zweite Spektrum mit einer Software ausgewertet werden (siehe [85, 86, 11, 87]). Dabei sind die korrekte Normierung sowie diverse Filter- bzw. Fensterfunktionen zu beachten, die sich aus der Signaltheorie ergeben.

3.3.2 Analyse der Spektren

Durch die Addition der spektralen Leistungsdichten unabhängiger Prozesse (siehe Gleichung (2.5)) müssen externe Rauschquellen in einem Experiment minimiert werden, da sie sonst additiv zum gemessenen Spektrum beitragen. Bei externen Störgrößen kann es sich beispielsweise um Temperaturfluktuationen, Vorverstärkerrauschen oder Kontaktrauschen handeln. Geeignete Methoden zur Eliminierung dieser Fluktuationen wurden im vorherigen Abschnitt behandelt. Zusätzlich lassen sich unerwünschte Rauschbeiträge wie die des Vorverstärkers mithilfe der Kreuzkorrelationsmethode entfernen. Hierzu wird das abgegriffene Spannungssignal, das die Spannungsfluktuationen der Probe enthält, aufgeteilt und von zwei baugleichen Vorverstärkern verstärkt. Durch die Bestimmung des Kreuzspektrums der Ausgangssignale werden alle unkorrelierten Rauschgrößen wie das Vorverstärkerrauschen eliminiert, während das intrinsische (korrelierte) Rauschen der Probe bestehen bleibt und der gemessenen spektralen Leistungsdichte entspricht.

Zur Überprüfung, ob das gemessene Rauschen von der Probe stammt, ist stets eine Untersuchung der Stromabhängigkeit der spektralen Leistungsdichte sinnvoll. Die aufgenommenen Spektren S_V skalieren üblicherweise mit dem Quadrat der angelegten Spannung und damit auch unter der Annahme von Ohmschem Verhalten mit dem Stromquadrat, $S_V \propto V^2 \propto I^2$. Das bedeutet, dass für Nullstrom lediglich der Rauschuntergrund gemessen wird, welcher unter anderem das thermische Rauschen beinhaltet und damit frequenzunabhängig ist. Für höhere Ströme steigt die Amplitude der spektralen Leistungsdichte an, wie in Abbildung 3.7(a) dargestellt, sodass das $1/f$ -Spektrum aus dem Rauschuntergrund hervortritt. Die Normierung $S_V(f)/I^2 = S_R(f)$ lässt alle Kurven für verschiedene Ströme zusammenfallen,

was in in Abbildung 3.7(b) gezeigt ist.

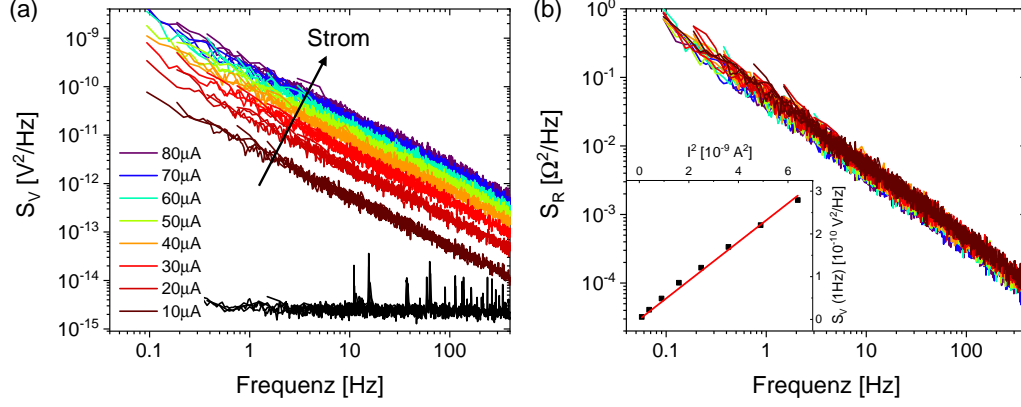


Abb. 3.7: (a) Spektrale Leistungsdichte S_V für unterschiedliche Messströme. Das schwarze Spektrum entspricht dem Rauschuntergrund für Nullstrom. (b) Zusammenfallen der Spektren mit unterschiedlichen Messströmen durch die Auftragung der normierten Größe $S_R = S_V/I^2$. Der Inset zeigt die Skalierung von S_V mit dem Quadrat des Stroms.

Die auf den Widerstand normierte spektrale Leistungsdichte S_R/R^2 erlaubt den Vergleich der Rauschamplitude unterschiedlicher Messgrößen, für die gilt $S_R/R^2 = S_V/V^2 = S_I/I^2 = S_G/G^2$. Üblicherweise werden durch einen Fit des Spektrums in einer doppel-logarithmischen Darstellung (siehe Abbildung 3.8(a)) die normierte spektrale Leistungsdichte bei einer Frequenz von $f = 1$ Hz sowie die Steigung des Spektrums ausgewertet, was dem Frequenzexponenten $\alpha = -\partial \ln S_V(f)/\partial \ln f$ entspricht. Diese beiden Größen können in Abhängigkeit der Temperatur, des Magnetfeldes etc. untersucht und für verschiedene Systeme verglichen werden.

Teilweise werden zusätzlich zu reinen $1/f$ -Spektren überlagerte Lorentz-Spektren beobachtet, was beispielhaft in Abbildung 3.8(b) gezeigt ist. Dies ist häufig ein Indiz für dominierende Zwei-Niveau-Prozesse, die besonders stark an den Widerstand koppeln. Die Multiplikation der spektralen Leistungsdichte mit der Frequenz eliminiert den $1/f$ -Beitrag, wodurch das Maximum des Lorentz-Beitrags sichtbar wird. Die Spektren in dieser Darstellung werden mit folgender Formel angepasst

$$\frac{S_R(f)}{R^2} \cdot f = \frac{A}{f^{(\alpha-1)}} + \frac{B}{4\pi^3} \cdot \frac{f}{f^2 + f_c^2}, \quad (3.1)$$

woraus sich die Grenzfrequenz f_c bestimmen lässt, bei der die Kurve $S_R(f)/R^2 \cdot f$ ein Maximum aufweist. Die Amplitude des Lorentz-Beitrags ist gegeben durch $B = (\Delta R/R)^2/(\tau_1 + \tau_2)$. Die Grenzfrequenz $f_c = 1/(2\pi\tau_c) = 1/(2\pi) \cdot (1/\tau_1 + 1/\tau_2)$ beinhaltet die charakteristischen Zeitkonstanten des Zwei-Niveau-Prozesses mit

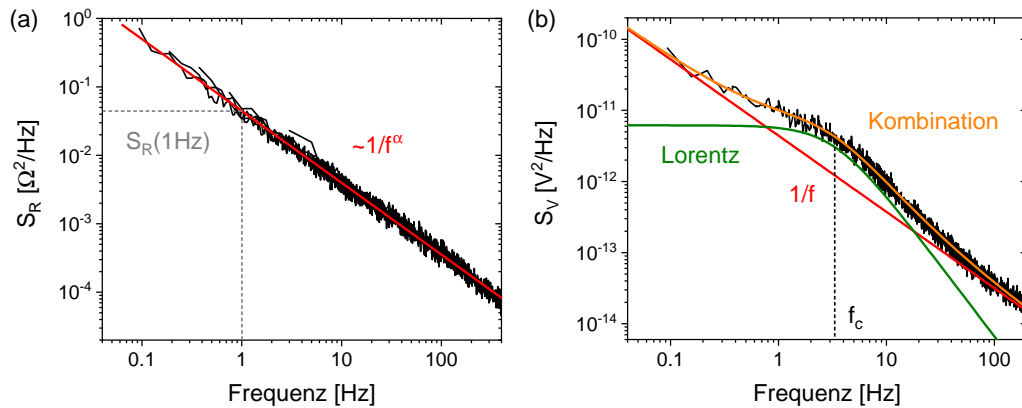


Abb. 3.8: (a) Fit eines $1/f$ -Spektrums (rot), aus dem sich die Rauschamplitude S_R bei $f = 1$ Hz sowie der Frequenzexponent α extrahieren lässt. (b) Beispiel eines Spektrums, das durch die Überlagerung eines Lorentz-Spektrums (grün) mit einem $1/f$ -Beitrag (rot) entsteht.

einer Energiebarriere E_A . Häufig verschiebt die Grenzfrequenz in Abhängigkeit der Temperatur oder sogar des Stroms, woraus sich die Aktivierungsenergie oder die Größe polarer Cluster bestimmen lässt (vgl. Abschnitt 5.1).

3.4 Dielektrische Spektroskopie

Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion wurde ein Impedanzanalysator MFIA der Firma Zurich Instruments verwendet. Die Messung der komplexen Impedanz erfolgt über das Anlegen einer Wechselspannung, die Frequenzen von $f = 1$ mHz – 5 MHz abdeckt. In einer Vierpunktkonfiguration wird über zwei Kontakte eine konstante Spannung angelegt, während gleichzeitig der fließende Strom bestimmt wird. Über zwei weitere Kontakte wird der Spannungsabfall an der Probe gemessen, wodurch der Beitrag der Zuleitungswiderstände eliminiert wird. Die Ansteuerung des MFIA erfolgt mit der Software „LabOne“. Dabei können Einzelfrequenzmessungen, als auch Frequenzsweeps durchgeführt werden, die aufgrund der kontinuierlichen Messungen für langsame Temperaturänderungen wesentliche Zeitersparnisse liefern. Die Messung der Impedanz erfolgte dabei stets mit dem Autorange-Modus, in dem der Eingangsbereich automatisch angepasst wird. Als Äquivalenzschaltbild wurde eine Parallelschaltung aus einem Widerstand R_P und einem Kondensator mit Kapazität C_P gewählt, da die organischen Ladungstransfersalze keine idealen Kondensatoren sind, sondern große Widerstände mit Leckströmen darstellen. Die dielektrische Konstante (Realteil der Permittivi-

tät) sowie der dielektrische Verlust ergeben sich damit aus den gemessenen Werten wie folgt:

$$\varepsilon' = \frac{C_P}{C_0}, \quad (3.2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{2\pi f R_P C_0}. \quad (3.3)$$

Die Leerkapazität des Kondensators $C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d}$, die dem leeren Raum getrennt durch zwei Elektroden entspricht, ergibt sich aus der Fläche der Elektroden A , dem Abstand zwischen den Elektroden d und der Permittivität im Vakuum $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$. Für die verwendeten Proben des Systems $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{Mn[N(CN)}_2\text{]}_3$ (vgl. Abschnitt 5.1) ergaben sich mit den jeweiligen Kontaktflächen und Probendicken von $d \approx 43 \mu\text{m}$ bzw. $16 \mu\text{m}$ Leerkapazitäten von $C_0 = 0.134 \text{ pF}$ (Probe SW-03 #2) bzw. $C_0 = 0.300 \text{ pF}$ (Probe SW-03 #3).

3.5 Heizpulsmethode

Da die Kühlraten in dem verwendeten Verdampfungskryostaten je nach Temperaturbereich auf $q \sim 10 - 50 \text{ K/min}$ begrenzt sind, wird zum Erreichen noch schnellerer Abkühlraten, die für die Untersuchung von strukturellen oder elektronischen Glasübergängen notwendig sind, eine Heizpulsmethode analog zu [17] verwendet. Der wesentliche Vorteil dieser Methode ist, dass die Probe selbst als Heizer fungiert, während der massive Kupferblock des Probenhalters, der üblicherweise zur Temperaturregulierung verwendet wird, bei tiefen Temperaturen bleibt. Der Aufbau besteht aus der Probe mit Widerstand R , die thermisch an den Kupferblock angekoppelt ist, welcher aufgrund der sehr viel größeren Masse als Temperaturbad mit fester Temperatur betrachtet werden kann. Durch das Anlegen eines großen Stroms bzw. einer großen Spannung wird die Probe durch die Joulesche Wärme $P = RI^2 = V^2/R$ bis zur Gleichgewichtstemperatur aufgeheizt, die unter anderem von der thermischen Ankopplung an das kalte Wärmebad abhängt. Theoretisch kann das System mit einem einfachen Modell [17] beschrieben werden, das in Abbildung 3.9 dargestellt ist. Dabei ist die Probe mit Temperatur T_P und spezifischer Wärmekapazität C thermisch an ein Wärmebad mit Temperatur T_{Bad} über die Wärmeleitfähigkeit λ angekoppelt. Die Leistungsbilanzgleichung des Modells lautet:

$$P = C \cdot \dot{T}_P + \lambda(T_P - T_{\text{Bad}}). \quad (3.4)$$

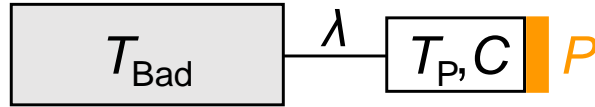


Abb. 3.9: Schematische Darstellung des Modells zur Heizpulsmethode. An der Probe (weißer Kasten), die thermisch an das Temperaturbad (grauer Kasten) angekoppelt ist, wird die Joulesche Wärme P (orange) deponiert. Nach [17].

Diese Differentialgleichung besitzt die Lösung:

$$T_P(t) = (T_P(t=0) - T_\infty) \exp\left(-\frac{\lambda}{C}t\right) + T_\infty, \quad (3.5)$$

wobei $T_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} T_P(t) = \frac{P}{\lambda} + T_{\text{Bad}}$ der Gleichgewichtstemperatur entspricht. Der Heizstrom bzw. die Heizspannung kann dabei entweder in Form eines Pulses angelegt werden oder schrittweise bis zum gewünschten Maximalwert erhöht werden. Letztere Methode wird gewählt, wenn das Verhalten während des Aufheizens noch unbekannt ist, sodass der für die Gleichgewichtstemperatur erreichte Widerstand beobachtet werden kann. Ob ein Strom oder eine Spannung angelegt wird, hängt vom temperaturabhängigen Verlauf des Widerstands ab. Bei dem Vorhandensein eines Metall-Isolator-Übergangs mit $dR/dT < 0$ wie in den θ -Phasen Systemen (vgl. Kapitel 6) wurde ein konstanter Heizstrom gewählt, da eine konstante Spannung beim Aufwärmen der Probe zu einer abrupten Leistungssteigerung am Ladungsordnungsübergang und damit zur Zerstörung der Probe führen könnte. Für die experimentelle Umsetzung wurden die Stromquellen (6221/2400/2612) der Firma Keithley verwendet. Vor der Erhöhung des Stroms wurde stets einige Sekunden gewartet, um sicherzustellen, dass der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Der Zweipunkt- bzw. Vierpunkt-widerstand wurde simultan mit einem Voltmeter (Keithley 2000) oder der verwendeten Stromquelle aufgezeichnet. Eine detaillierte Beschreibung des Messaufbaus sowie der Vorgehensweise ist in der Masterarbeit von T. Thyzel [87] (Abschnitt 4.3) zu finden. Wird die Stromquelle nach dem Erreichen des gewünschten Maximalwerts abrupt abgeschaltet, relaxiert die Probe durch die thermische Ankopplung an das kalte Wärmebad zur Badtemperatur, wobei sehr schnelle Abkühlraten in der Größenordnung von $q \sim 1000 \text{ K/s}$ erreicht werden können. Um die schnelle Widerstandsänderung bzw. den Temperaturabfall während des Abkühlens zu messen, wurde eine zweite Stromquelle (Keithley 2400) verwendet, mit der ein geringer Messstrom dem großen Heizstrom überlagert wird, der nicht zum weiteren Aufheizen der Probe führt. Die Widerstandsänderung nach dem Abschalten des Heizstroms wird durch die Aufnahme des Spannungs-

abfalls mit dem Buffer-Modus des Messgeräts bestimmt. Durch den Vergleich des temperaturabhängigen Widerstands $R(T)$ einer Referenzkurve und des zeitabhängigen Widerstands $R(t)$ kann die Temperaturänderung in Abhängigkeit der Zeit $T(t)$ extrahiert werden, was die Bestimmung der Kühlrate ermöglicht. Dieses Verfahren ist jedoch nicht immer realisierbar, da beispielsweise in den Systemen θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ der metastabile Zustand im unterkühlten Bereich und die damit verbundene Kristallisation im Aufwärmen keine einfache Aufnahme der Referenzkurve erlaubt. Mehrere Messungen an verschiedenen Systemen [17] (vgl. Abschnitt 5.2) haben jedoch gezeigt, dass das Modell die experimentellen Ergebnisse gut beschreibt und die Proben temperatur nach dem Abschalten des Heizstroms einen exponentiellen Abfall zeigt. Daraus lassen sich unter anderem die Wärmeleitfähigkeit λ und die spezifische Wärmekapazität bestimmen. Eine bessere thermische Ankopplung erlaubt größere maximale Abkühlraten, sorgt jedoch auch für höhere benötigte Heizleistungen. Bei Heizströmen in der Größenordnungen von $I \sim \text{mA}$ sollte allerdings auf Aufheizeffekte der Zuleitungen geachtet werden.

4 Organische Ladungstransfersalze

Bei den organischen Ladungstransfersalzen handelt es sich um Kohlenstoffverbindungen, die wegen ihrer leitenden Eigenschaften zur Materialklasse der molekularen Metalle gehören. Aufgrund des Auftretens von vielen interessanten Phänomenen, wie Supraleitung, Ferroelektrizität und Ladungsordnung, haben diese Materialien großes Interesse in der Festkörperphysikforschung geweckt. Die verschiedenen Zustände, die durch starke elektronische Korrelationen hervorgerufen werden, können zusätzlich leicht durch äußere Parameter wie Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung verändert werden, was die Materialien zu Modellsystemen zur Untersuchung von Korrelationseffekten in niedrigen Dimensionen macht. Im Folgenden werden der Aufbau und die Struktur der organischen Ladungstransfersalze sowie die für diese Arbeit relevanten physikalischen Eigenschaften beschrieben.

4.1 Aufbau und Struktur

Die Gitterbausteine der organischen Ladungstransfersalze bestehen im Gegensatz zu herkömmlichen Metallen nicht aus einzelnen, nahezu punktförmigen Atomen, sondern aus ausgedehnten Molekülen. Dabei kommen meistens zwei verschiedene Molekülsorten, die Donor- und Akzeptormoleküle, zum Einsatz. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen handelt es sich bei dem Donormolekül überwiegend um Bis(ethyldithio)tetrathiafulvalen (BEDT-TTF, kurz ET), das aus Kohlenstoff-Schwefel-Ringen mit einer Kohlenstoff-Doppelbindung in der Mitte und Ethylengruppen am Ende des Moleküls besteht (siehe Abbildung 4.1).

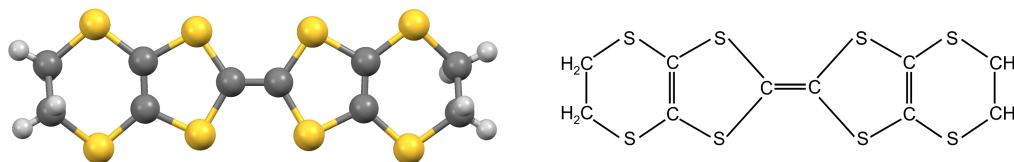
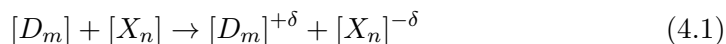


Abb. 4.1: Donormolekül BEDT-TTF (kurz ET), welches aus Kohlenstoff (grau), Schwefel (gelb) und Wasserstoff (hellgrau) besteht. Nach [88].

Aufgrund der niedrigen Ionisationsenergie des elektronenreichen Donormoleküls D und der hohen Elektronenaffinität des (organischen oder anorganischen) Akzeptormoleküls X kommt es bei der Zusammensetzung zu einem Transfer der Ladung

δ und damit zur Oxidation des Donormoleküls. Die Kristallbildung wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben [89]:



In vielen Fällen besteht der Ladungstransfer aus der Abgabe eines Elektrons ($\delta=1$) von zwei Donormolekülen an ein Akzeptormolekül, wodurch die Stöchiometrie auf 2:1 festgelegt wird. Dadurch entsteht eine abgeschlossene Elektronenschale bei den Akzeptoren, wodurch diese nicht zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, und ein teilweise gefülltes Molekülorbital bei den Donormolekülen. Für das Zustandekommen von elektrischer Leitfähigkeit ist neben den freien Ladungsträgern auch deren Delokalisierung über den Kristall erforderlich [89]. Dies wird durch die dichte Packung der Donormoleküle erreicht, wobei die Molekülorbitale senkrecht zur Bindungsebene der Moleküle überlappen. Bei den Molekülorbitalen handelt es sich um σ - und π -Orbitale, die entsprechend aus den s - und p -Orbitalen der Atome gebildet werden und die parallel bzw. senkrecht zur Bindungsebene der Moleküle ausgerichtet sind. Dies bedeutet, dass die Ladungsträger, welche die Leitfähigkeit bestimmen, aufgrund der geringeren Bindungsenergie vorwiegend aus den π -Orbitalen stammen. Da die Schwefelatome im Vergleich zu den Kohlenstoffatomen größer sind, dominieren sie die intermolekulare Wechselwirkung [90, 89]. Der Molekülorbitalüberlapp bestimmt demnach maßgebend die Richtung der elektrischen Leitfähigkeit, die entweder in einer oder zwei Dimensionen häufig viel stärker ausgeprägt ist, als entlang der dritten Raumrichtung, weshalb die Systeme quasi-ein- oder quasi-zweidimensionale elektronische Eigenschaften aufweisen. Nach der Kristallisation besitzen die ET-Moleküle bis auf die Ethylenendgruppen (EEG) eine nahezu planare Struktur [91, 89], wobei die Auswirkungen der EEG-Konfiguration in Abschnitt 4.2.1 behandelt werden. Durch die sterischen Effekte sind die Überlappintegrale zwischen parallel angeordneten und senkrecht liegenden Donormolekülen von gleicher Größenordnung, wodurch keine eindimensionale sondern eher eine zweidimensionale Struktur entsteht. Das Verhältnis der Leitfähigkeit parallel und senkrecht zu den leitfähigen Ebenen beträgt dabei in der Regel mehrere Größenordnungen $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \simeq 10^2 - 10^3$.

Die Kristallstrukturen der quasi-zweidimensionalen Systeme κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]₂Z mit Z=Br,Cl und θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ mit M=Cs,Rb, M'=Co,Zn sind in Abbildung 4.2(a) und (c) dargestellt. Die Einheitszellen mit orthorhombischer Kristallsymmetrie sind durch die schwarze Kästen markiert und enthalten 8 [6] bzw. 4 [92] ET-Moleküle. Wie in Abbildung 4.2(b) gezeigt, kann die komplexe Struktur der Materialien vereinfacht als Schichtstruktur dargestellt werden, wobei leitfähige

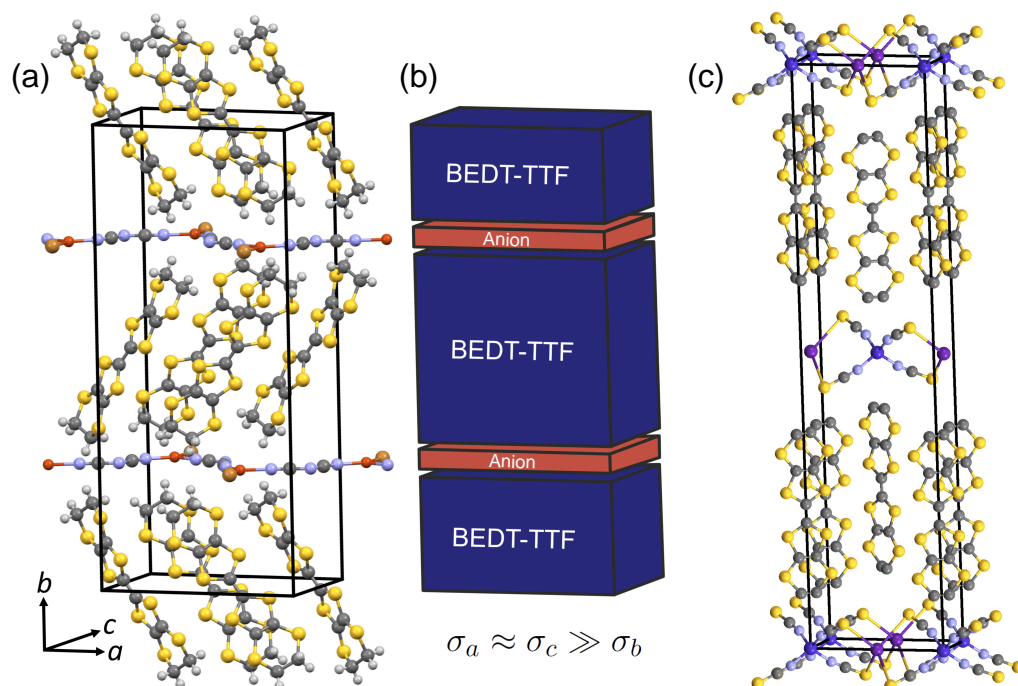


Abb. 4.2: Kristallstruktur des quasi-zweidimensionalen Ladungstransfersalz κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Z mit $Z=\text{Br}, \text{Cl}$ (a) und θ -(ET)₂ MM' (SCN)₄ mit $M=\text{Cs}, \text{Rb}$ und $M'=\text{Co}, \text{Zn}$ (c), die vereinfacht als Schichtstruktur aus leitfähigen (blau) und isolierenden Schichten (rot) dargestellt werden kann (b). In (c) sind die Wasserstoffatome der ET-Moleküle ausgeblendet. Nach [7].

Schichten (blau) durch dünne isolierende Anionschichten (rot) getrennt sind. Die kristallographische b -Achse verläuft in beiden Fällen senkrecht zu den leitfähigen Schichten, welche die ET-Moleküle beinhalten.

Neben der Verwendung von unterschiedlichen Akzeptormolekülen, spielt die Anordnung der Donormoleküle innerhalb der leitfähigen Ebene eine wichtige Rolle, welche durch griechische Buchstaben gekennzeichnet wird. Die verschiedenen Packungsmotive α , λ , θ , β und κ sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Ein auffälliger Unterschied zwischen den Packungsmotiven ist die Dimerisierung der Moleküle. Im Fall der κ - und λ -Anordnung können zwei parallel zueinander angeordnete Moleküle als Dimer betrachtet werden, wogegen die θ -Phase beispielsweise nicht dimerisiert ist. Wie im nächsten Abschnitt beschrieben, hat die molekulare Anordnung zusätzlich zur Wahl des Anions X einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften.

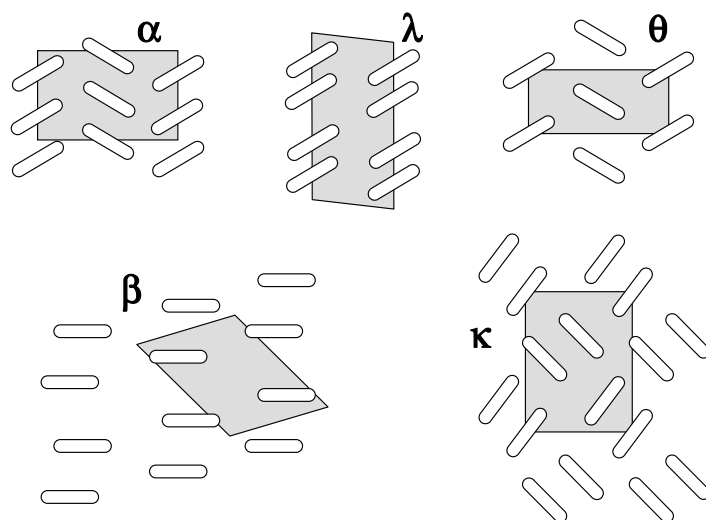


Abb. 4.3: Verschiedene Packungsmotive der Donormoleküle innerhalb der leitfähigen Ebenen. Die weißen Ellipsen stellen die Donormoleküle dar, die graue Box kennzeichnet die Einheitszelle. Aus [89] mit Genehmigung von Springer Nature.

4.2 Physikalische Eigenschaften

Im Gegensatz zu herkömmlichen Metallen, bei denen die Elektronen als quasi-frei behandelt werden können, sind die Leitungselektronen der organischen Ladungstransfersalze stärker an die Atome bzw. Moleküle gebunden [89]. Durch den geringen Molekülorbitalüberlapp besitzen die molekularen Metalle eine geringe Bandbreite W sowie eine niedrige Ladungsträgerkonzentration ($n \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) im Vergleich zu herkömmlichen Metallen wie Natrium ($n \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Dies liegt daran, dass das Volumen der Moleküle, welche die Elektronen bereitstellen, sehr groß im Vergleich zum Atomvolumen üblicher Metalle ist. In Kombination mit der niedrigen Dimensionalität sorgt das für eine abgeschwächte Abschirmung der Ladung, wodurch in diesen Materialien die Elektron-Elektron-Wechselwirkung an Bedeutung gewinnt. Dies äußert sich auch in der Tatsache, dass die Bandbreite, und damit die kinetische Energie, in der Größenordnung der Coulomb-Abstoßung liegt ($U \sim W \sim 0.5 \text{ eV}$). Die Wechselwirkungseffekte machen sich in einer erhöhten effektiven Masse $m^* = 1.5 - 7 m_e$ bemerkbar [93], wobei m_e der Masse des freien Elektrons entspricht, die durch Messungen von Quantenoszillationen [94] und der spezifischen Wärmekapazität [95, 96] bestimmt werden kann. Zusätzlich zeigten Untersuchungen mittels inelastischer Neutronenstreuung [97] und optischer Spektroskopie [98], dass die organischen Ladungstransfersalze eine starke Kopplung der Ladungsträger an die Gitterfreiheitsgrade aufweisen. Neben

der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird somit in der effektiven Masse auch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung berücksichtigt. Diese beruht sowohl auf *intermolekularen* Freiheitsgraden der Moleküle als auch auf *intramolekularen* Bewegungen innerhalb des Moleküls. Die große Anzahl an Atomen pro Einheitszelle verursacht eine Vielzahl an Schwingungsmoden, welche die Molekülorbitale selbst sowie den Überlapp der Orbitale und damit die Transferintegrale beeinflussen [89]. Durch die unterschiedlichen Bindungsenergien im Kristall besitzen die Ladungstransfersalze eine relativ weiche Kristallstruktur, sodass die elektronischen Eigenschaften leicht durch äußere Parameter wie Temperatur oder Druck verändert werden können. Neben der Anwendung von hydrostatischem Druck kann durch den modularen Aufbau auch der chemisch induzierte Druck mithilfe der Substitution von einzelnen Atomen gezielt genutzt werden. Geringe Änderungen des intermolekularen Abstands der Moleküle haben dabei u. U. große Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften. Dies ermöglicht die Untersuchung vielfältiger Phänomene von korrelierten Elektronensystemen in reduzierten Dimensionen. Für die Analyse der elektronischen Eigenschaften genügt es meistens, das höchste besetzte (HOMO: highest occupied molecular orbital) oder das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) zu betrachten [39]. Berechnungen des Tight-Binding-Modells durch die Verwendung der Transferintegrale, die mit der erweiterten Hückel-Methode bestimmt werden, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der Fermi-Flächen mit experimentellen Ergebnissen, die beispielsweise aus De-Haas-van-Alphen-Messungen gewonnen wurden [39]. Genauere Berechnungen der Bandstruktur sind jedoch mittels *ab initio*-Dichtefunktionaltheorie [99, 100] möglich. Die Transferintegrale, welche ein Maß für den jeweiligen Molekülorbitalüberlapp sind, reagieren dabei sehr sensitiv auf die Anordnung der Moleküle, während die lokale Coulomb-Abstoßung U für dasselbe Molekül in der Regel konstant ist [39] und mit einer Mean-Field-Näherung bestimmt wird. Die Coulomb-Wechselwirkung der nächsten Nachbarn V kann in einigen Materialien bis zu 50 % von U betragen [39]. Die Relevanz der beiden Parameter für die κ - und θ -Phasen-Systeme wird im nächsten Abschnitt erläutert.

4.2.1 Quasi-2D Systeme κ -(ET) $_2$ X

Die Verbindungen κ -(ET) $_2$ X gehören zu den meist untersuchten Systemen der quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalze, was auf die hohe supraleitende Sprungtemperatur von κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br mit $T_c = 11.6$ K [101] und

die Ähnlichkeit des Phasendiagramms zu den Hoch- T_c -Kupratsupraleitern [102] zurückzuführen ist [89]. Die Besonderheit des Packungsmotivs κ ist, dass zwei parallel zueinander angeordnete ET-Moleküle als wechselwirkendes Dimer beschrieben werden können. Abbildung 4.4 zeigt die Anordnung der ET-Moleküle auf einem imaginären Dreiecksgitter, bei dem die Verbindungslinien den Transferintegralen entsprechen.

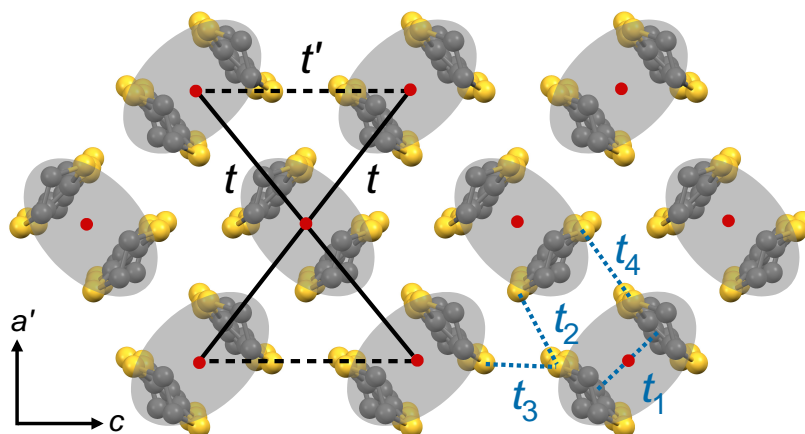


Abb. 4.4: Anordnung der ET-Moleküle in der κ -Phase auf einem imaginären Dreiecksgitter. Die starke Dimerisierung der ET-Moleküle (graue Ellipsen) führen dazu, dass sich die relevanten Transferintegrale auf t und t' reduzieren. Dieses Dimer-Modell ist gültig, sofern das intradimere Transferintegrale t_1 viel größer ist als die interdimeren Transferintegrale.

Sofern die intradimeren Hüpfintegrale t_1 viel größer als die Hüpfintegrale zwischen den Dimeren (t_2 , t_3 und t_4) sind, reduziert sich die Anzahl der relevanten Transferintegrale auf t und t' , was im Rahmen des Dimer-Modells („effective-dimer approximation“) beschrieben wird [103]. Die Dimerisierung äußert sich in einer Aufspaltung der Leitungsbands, wobei die Bänder von einer Dimerisierungslücke getrennt sind [39], deren Größe von der Stärke der Dimerisierung abhängt. Dies resultiert bei einer Stöchiometrie von 2:1 in einem Übergang von einem 3/4-gefüllten zu einem effektiv halbgefüllten Band. Die halbe Bandfüllung kombiniert mit starken elektronischen Korrelationen führt zu einem Mott-Metall-Isolator-Übergang, weshalb die Materialien als Dimer-Mott-Isolatoren bezeichnet werden.

Das Temperatur-Druck-Phasendiagramm der κ -(ET) $_2$ X-Salze, welches zuerst von Kanoda et al. [104, 105, 106] vorgeschlagen wurde, ist in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt. Die verschiedenen Zustände reichen von isolierendem bis supraleitendem Verhalten und können in Abhängigkeit der Temperatur, des Drucks oder der chemischen Zusammensetzung (sowie auch durch die Abkühlrate) verändert werden. So weist das System κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br (kurz κ -Br) einen

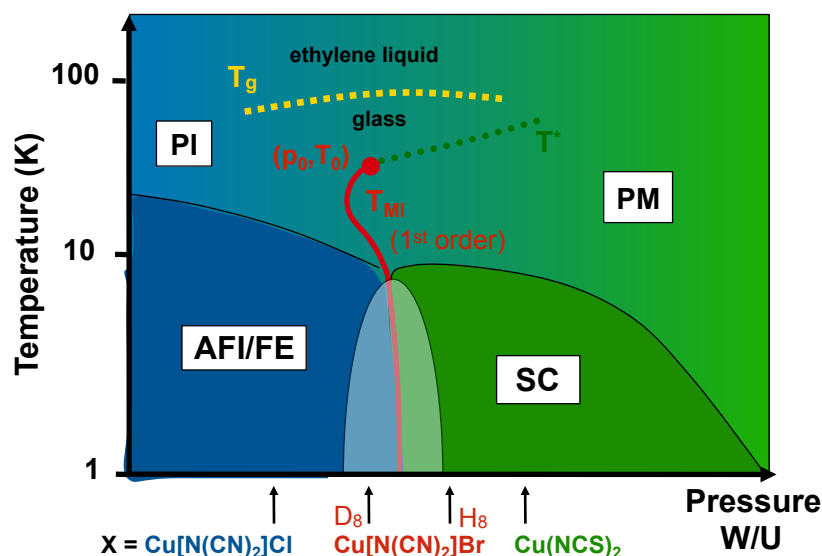


Abb. 4.5: Schematisches Phasendiagramm der quasi-zweidimensionalen Systeme κ -(ET) $_2$ X in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks bzw. des Verhältnisses der Bandbreite zur Coulomb-Abstoßung W/U . Die Pfeile markieren die Positionen der Systeme mit verschiedenen Anionen X . Eingezeichnet sind zusätzlich der Mott-Übergang (rote Linie), der strukturelle Glasübergang (gelb gestrichelt) sowie die T^* -Anomalie (grün gestrichelt). Die Abkürzungen PI, PM, AFI/FE und SC stehen für die paramagnetisch isolierende, paramagnetisch metallische, antiferromagnetische/ferroelektrische und supraleitende Phase. Aus [7].

supraleitenden Grundzustand auf, während das System κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl (kurz κ -Cl) mit dem leicht kleineren Cl-Atom bei tiefen Temperaturen ein Mott-Isolator mit antiferromagnetischer und ferroelektrischer Ordnung ist. Durch das Anlegen eines hydrostatischen Drucks von lediglich $p \sim 300$ bar kann das System κ -Cl auf die metallische Seite des Phasendiagramms gebracht werden, wobei bei $T_c = 12.8$ K Supraleitung eintritt [107]. Dadurch wird ersichtlich, dass der Parameter Druck auch durch das Verhältnis der Bandbreite zur Coulomb-Abstoßung W/U und damit durch die Korrelationsstärke abgebildet werden kann. Ein höherer Druck, der hydrostatisch oder chemisch induziert wird, erhöht den Überlapp der Molekülorbitale, wodurch die kinetische Energie im Vergleich zur potentiellen vergrößert wird. Bei einem kritischen Verhältnis $(W/U)_c$ findet der Übergang von metallischer zu isolierender Phase statt, was durch die S-förmige rote Linie dargestellt ist und den Mott-Übergang kennzeichnet. Diese Linie, die einem Phasenübergang erster Ordnung entspricht, endet in einem kritischen Punkt (p_0, T_0) . Ein solcher Phasenübergang zweiter Ordnung, dessen kritisches Verhalten in verschiedene Universalitätsklassen eingeordnet werden kann, ist Gegenstand aktueller

Forschung [108, 4]. Die Position im Phasendiagramm kann zusätzlich durch Deuterierung, d. h. dem partiellen oder vollständigen Ersetzen der Wasserstoffatome in den Ethylenendgruppen durch Deuterium, beeinflusst werden [109]. Durch den negativ induzierten Druck kann dadurch κ -Br nahe an die Mott-Übergangslinie gebracht werden. Zudem findet bei hohen Temperaturen ($T_g \sim 75$ K) ein struktureller Glasübergang statt, der durch die Orientierungsfreiheitsgrade der Ethylenendgruppen verursacht wird, was weiter unten beschrieben wird. Dieser führt dazu, dass verschiedene Abkühlraten einen unterschiedlichen Grad an eingefrorener Unordnung bewirken. Die unterschiedliche Besetzung der Ethylenendgruppen-Niveaus hat einen starken Einfluss auf das Verhältnis W/U [110] und damit auf die Position im Phasendiagramm, sodass die Kühlrate ein weiteres Mittel zum gezielten Verändern der physikalischen Eigenschaften darstellt. Mithilfe des Glasübergangs kann zusätzlich der Einfluss von Unordnung auf den kritischen Endpunkt und den supraleitenden Zustand untersucht werden [111].

Die Anordnung der ET-Moleküle auf einem Dreiecksgitter kann, wenn das Verhältnis der relevanten Transferintegrale t'/t nahezu 1 ist, zu Effekten der geometrischen Frustration führen. Frustration bedeutet in diesem Fall, dass nicht alle Wechselwirkungen gleichzeitig minimiert werden können. Bei einer antiferromagnetischen Wechselwirkung ist auf einem Dreiecksgitter nach dem Ausrichten zweier Spins der dritte Spin frustriert, wodurch eine Quantenspinflüssigkeit realisiert werden kann, was in dem System κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ mit $t'/t = 1.06$ diskutiert wird [112, 39]. Weitere Auswirkungen von Frustrationseffekten werden im Rahmen der θ -Phasen im Abschnitt 4.2.2 diskutiert.

Der oben genannte Mott-Isolator κ -Cl hat zusätzlich aufgrund seiner multiferroischen Eigenschaften großes Interesse geweckt. Das bedeutet, dass zusätzlich zur magnetischen Ordnung bei $T_N = T_{FE} = 27$ K eine ferroelektrische Ordnung existiert, dessen Ursache in der Ladungsordnung auf den Molekülen innerhalb des Dimers vermutet wird [58]. Diese Ladungsdisproportionierung, die experimentell allerdings bisher nicht nachgewiesen werden konnte, würde demnach die Frustration der Spins auf dem Dreiecksgitter reduzieren und damit die magnetische Ordnung ermöglichen. Ferroelektrizität wurde ebenfalls in dem System κ -(ET)₂Hg(SCN)₂Cl (kurz κ -HgCl) durch Messungen der dielektrischen Funktion nachgewiesen [113]. Im Vergleich zu den oben diskutierten Systemen besitzt κ -HgCl eine schwächere Dimerisierung, wodurch es eher als ein System mit 1/4-gefülltem Leitungsband beschrieben werden kann. Durch starke Coulomb-Wechselwirkungen findet ein Metall-Isolator-Übergang bei $T_{MI} \sim 30$ K statt, der mit einer Ladungsordnung einhergeht [114]. Die Ladungsdisproportionierung in Kombination mit der Dimerisierung führt zu einem Netto-Dipolmoment, weshalb elektronische

Ferroelektrizität auftritt. Somit eignet sich das System zur Untersuchung der Relevanz der intradimeren Transferintegrale auf die elektronischen Eigenschaften, d. h. der Gültigkeit der „effective-dimer approximation“. Ähnlich zu den Systemen κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Z mit Z=Br,Cl wurde auch in κ -HgCl ein struktureller Glasübergang beobachtet [115], der im Folgenden beschrieben wird.

Struktureller Glasübergang

Durch den komplexen Aufbau der organischen Ladungstransfersalze können die Moleküle verschiedene Orientierungsfreiheitsgrade aufweisen, die in einem bestimmten Temperaturbereich glasartig einfrieren. Im ET-Molekül besitzen die Ethylenendgruppen ((CH)₂, kurz EEG) zwei verschiedene Konfigurationen, die in Abhängigkeit der relativen Ausrichtung der Bindungsachse der Kohlenstoffatome als parallel (engl.: eclipsed, kurz E) oder verkippt (engl.: staggered, kurz S) bezeichnet werden (siehe Abbildung 4.6).

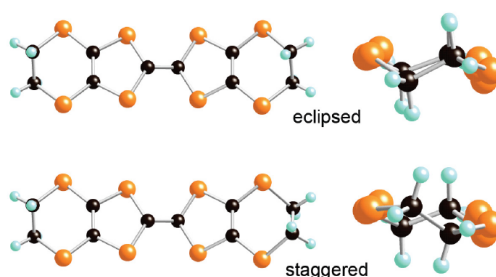


Abb. 4.6: Strukturelle Orientierungsfreiheitsgrade der Ethylenendgruppen der ET-Moleküle, deren äußere C-C-Bindungsachsen eine parallele (eclipsed) sowie eine verkippte (staggered) Konfiguration annehmen können. Aus [6] mit Genehmigung von John Wiley and Sons.

Bei hohen Temperaturen sind die EEG aufgrund thermischer Anregungen ungeordnet, während beim Abkühlen die energetisch günstigere Konfiguration eingenommen wird. Durch schnelles Abkühlen kommt die Relaxationszeit dieses Prozesses jedoch in die Zeitskala der Temperaturänderung, sodass das System nicht genügend Zeit besitzt, um den thermodynamisch stabilen Zustand einzunehmen. Dadurch frieren die Orientierungsfreiheitsgrade bei der Glasübergangstemperatur T_g glasartig ein, wobei schnellere Kühlraten zu einer höheren Übergangstemperatur und zu einem höheren Grad an eingefrorener Unordnung führen. Im Fall von κ -(Br,Cl) ist die bevorzugte Konfiguration die parallele (eclipsed) Anordnung. Numerische Berechnungen der Besetzungswahrscheinlichkeit, bei denen der Konfigurationswechsel durch ein Zwei-Mulden-Potenzial beschrieben wird, zeigten, dass

selbst für sehr schnelle Abkühlraten $q \sim 8000 \text{ K/min}$ der Anteil der eingefrorenen (verkippten) Konfiguration nur wenige Prozent beträgt [17]. Ein interessanter Effekt ist jedoch, dass dieser geringe Anteil in der Nähe des Mott-Übergangs einen enormen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften hat. Dies liegt daran, dass die eingefrorene Unordnung das Verhältnis der intra- zu interdimeren Transferintegrale beeinflusst, wodurch die Korrelationsstärke verändert wird [110]. So lässt sich das deuterierte System $\kappa\text{-Br}$, das nahe am Mott-Übergang liegt, durch schnelles Abkühlen auf die isolierende Seite des Phasendiagramms bringen. Durch das Aufwärmen der Probe über den Glasübergang relaxieren die EEG zurück in die energetisch bevorzugte Konfiguration, sodass sich die physikalischen Eigenschaften reversible und nahezu kontinuierlich verändern lassen [17].

Untersuchen haben ergeben, dass für die Ausbildung des glasartigen Zustands die Kopplung der EEG an die Anionen von enormer Bedeutung ist [1], sodass die Systeme $\kappa\text{-Br}$ ($T_g \sim 75 \text{ K}$), $\kappa\text{-Cl}$ ($T_g \sim 72 \text{ K}$) und $\kappa\text{-Cu(NCS)}_2$ ($T_{g1} \sim 70 \text{ K}$, $T_{g2} \sim 53 \text{ K}$) verschiedene Glasübergangstemperaturen oder aber gar kein glasartiges Verhalten zeigen, wie $\kappa\text{-Cu}_2(\text{CN})_3$. Für das Auftreten ist dabei in der Beschreibung der verschiedenen Konfigurationen mit einem Zweimuldenpotential das Verhältnis der Aktivierungsenergie zur Energiedifferenz der beiden Zustände entscheidend, wobei sich $E_A/\Delta E > 5$ als guter Indikator für einen Glasbildner erwiesen hat [1]. Damit konnte die Existenz eines Glasübergangs in $\kappa\text{-HgCl}$ vorhergesagt werden [115], in dem jedoch nur eine der zwei kristallographisch nicht-äquivalenten EEG bei $T_g \sim 63 \text{ K}$ glasartig einfriert.

Geeignete Methoden zum Nachweis des Glasübergangs sind thermodynamische Größen wie die thermische Ausdehnung [67, 68] oder die spezifische Wärme [116], da die Orientierungsfreiheitsgrade unterhalb der Glasübergangstemperatur keinen Beitrag mehr zur Messgröße liefern. Da die organischen Ladungstransfersalze bei der Glasübergangstemperatur oftmals zu hohe Leitfähigkeiten für die Untersuchung mittels dielektrischer Spektroskopie aufweisen, erwies sich die Fluktuationspektroskopie als geeignete komplementäre Methode zur Untersuchung des Glasübergangs [1]. Ursächlich ist die Kopplung der Ethylenendgruppen an die elektrische Leitfähigkeit, wodurch sich deren Dynamik in den Widerstandsfluktuationen bemerkbar macht. In mehreren Materialien wurde somit in der spektralen Leistungsdichte ein ausgeprägtes Maximum bei $T \sim 100 \text{ K}$ beobachtet [1], welches mit einer Verschiebung von spektralem Gewicht zu tiefen Frequenzen einhergeht und die Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik aufgrund des strukturellen Glasübergangs kennzeichnet. Mithilfe des DDH-Modells (siehe Abschnitt 2.1.3) wurde aus dem Maximum der Energieverteilung für das vollständig deuterierte System $\kappa\text{-Br}$ eine Energie von $E_A \sim 260 \text{ meV}$ bestimmt [117, 1]. Diese entspricht

der Aktivierungsenergie der Ethylenendgruppenkonfigurationen, die über andere Messgrößen, wie z. B. NMR [118], spezifische Wärme [66] und thermische Ausdehnung [67], ermittelt wurde. Ein anderer glasartiger Übergang, der auf elektronische Freiheitsgrade zurückzuführen ist, wird in den θ -(ET) $_2$ X-Systemen beobachtet und im nächsten Abschnitt beschrieben.

4.2.2 Quasi-2D Systeme θ -(ET) $_2$ X

Die Systeme θ -(ET) $_2$ X, die keine Dimerisierung der ET-Moleküle aufweisen, besitzen aufgrund der Stöchiometrie von 2:1 ein 1/4-gefülltes Leitungsband. Die Schichtstruktur führt ebenfalls zu einer quasi-zweidimensionalen elektronischen Bandstruktur, wobei der Ladungstransport innerhalb der leitfähigen ET-Schichten stattfindet. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, können starke elektronische Korrelationen zu einem Ladungsordnungsübergang führen, bei dem zusätzlich zur lokalen Coulomb-Abstoßung U die Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn V berücksichtigt wird. Am Ladungsordnungsübergang bei T_{CO} lokalisiert die Ladung in einem periodischen Muster auf den ET-Molekülen, was sich in einem Metall-Isolator-Übergang widerspiegelt. Die Anordnung der ET-Moleküle auf einem imaginären Dreiecksgitter in der θ -Phase ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Es existieren Reihen von gestapelten ET-Molekülen, deren Ausrichtung entlang der a - bzw. c -Achse alterniert. Die relevanten Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn entlang verschiedener kristallographischer Richtungen des orthorhombischen (links) sowie des monoklinen Systems (rechts) sind mit V_1 und V_2 gekennzeichnet.

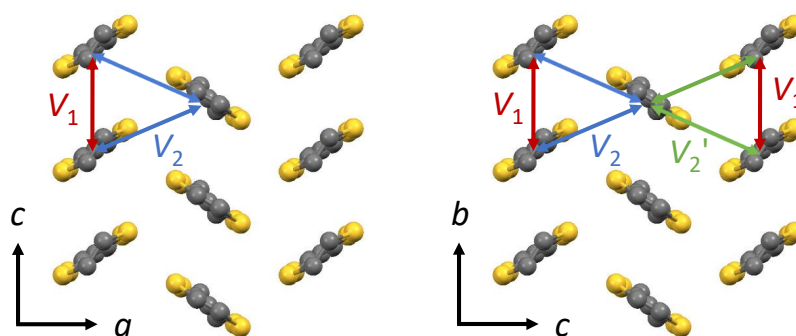


Abb. 4.7: Anordnung der ET-Moleküle im θ -Packungsmotiv auf einem imaginären Dreiecksgitter. Die Nächste-Nachbar-Coulomb-Abstoßung V_1 und V_2 für θ -(ET) $_2$ MM'(SCN) $_4$ mit orthorhombischer (links) und monokliner Kristallsymmetrie (rechts) sind durch Pfeile gekennzeichnet.

In der Tat zeigen die Systeme θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ mit M =Rb,Tl und M' =Zn,Co, kurz θ -MM', einen Metall-Isolator-Übergang, dessen Übergangstemperatur stark vom gewählten Atom M abhängt. Die Unterschiede zwischen θ -TlCo mit $T_{\text{MI}} = 250$ K und θ -RbM' mit M' =Co,Zn, welches einen Übergang bei $T_{\text{MI}} = 190$ K aufweist, können auf chemischen Druck aufgrund der unterschiedlichen Atomgröße zurückgeführt werden [119]. Der Ladungsordnungsübergang wird in θ -RbZn von einem strukturellen Übergang begleitet [119, 120, 121], der für langsame Abkühlraten mit einer Verdopplung der Einheitszelle entlang der c -Achse verbunden ist, was als θ_d -Phase bezeichnet wird. Dies kann als Folge der Minimierung geometrischer Frustration des Dreiecksgitters verstanden werden (siehe nächster Abschnitt), wobei die Symmetrie reduziert wird.

Die Übergangstemperatur zwischen metallischer und isolierende Phase von θ -(ET)₂X wurde von Mori et al. [119] in einem Phasendiagramm eingeordnet, welches in Abbildung 4.8 dargestellt ist. Hierbei wurde eine Abhängigkeit vom dihedralen Winkel θ (nicht zu verwechseln mit dem Packungsmotiv θ) beobachtet, der dem Winkel zwischen Molekülen benachbarter Reihen entspricht und entscheidend für den Überlapp der Molekülorbitale und damit das Transferintegral ist. Das Phasendiagramm zeigt je nach verwendetem Anion einen isolierenden Zustand, metallisches Verhalten oder wie für θ -(ET)₂I₃ auch Supraleitung bei tiefen Temperaturen [45]. Ein größerer dihedraler Winkel führt zu einer Reduzierung des Transferintegrals senkrecht zur Stapelrichtung, welches maßgeblich die Bandbreite bestimmt, und damit zur Vergrößerung der Korrelationsstärke U/t [119]. Neben der Verwendung verschiedener Metall-Atome M zeigen Messungen unter Druck eine Erhöhung der Übergangstemperatur, was ebenfalls auf einen vergrößerten dihedralen Winkel zurückzuführen ist. Während das System θ -CsM' auf der metallischen Seite des Phasendiagramms liegt, zeigen die Systeme θ -(Rb,Tl)M' mit größerem dihedralen Winkel beim Abkühlen einen Metall-Isolator-Übergang. Experimentell erfolgte der Nachweis der Ladungsdisproportionierung in θ -RbZn durch NMR-Messungen [122, 123], optische Spektroskopie [124], Raman-Streuung [125] und Röntgenbeugungsexperimente [121]. Theoretisch wurde der Einfluss der lokalen und der Nächsten-Nachbar-Coulomb-Abstoßung auf die elektronischen Zustände in θ -(ET)₂X unter anderem von Seo et al. [44, 39, 45] diskutiert. Hierbei wurde gezeigt, dass die Variation des Verhältnisses der Wechselwirkungen V entlang verschiedener Achsen unterschiedliche Ladungsmuster (z. B. horizontal, vertikal oder diagonal) hervorruft. Das Phasendiagramm von Mori et al. [119] lässt zusätzlich erkennen, dass schnelles Abkühlen (gestrichelte Linie in Abbildung 4.8) den Ladungsordnungsübergang unterdrückt und zu einem isolierenden Verhalten führt, das jedoch erst bei tieferen Temperaturen einsetzt und Ähnlichkeiten zu

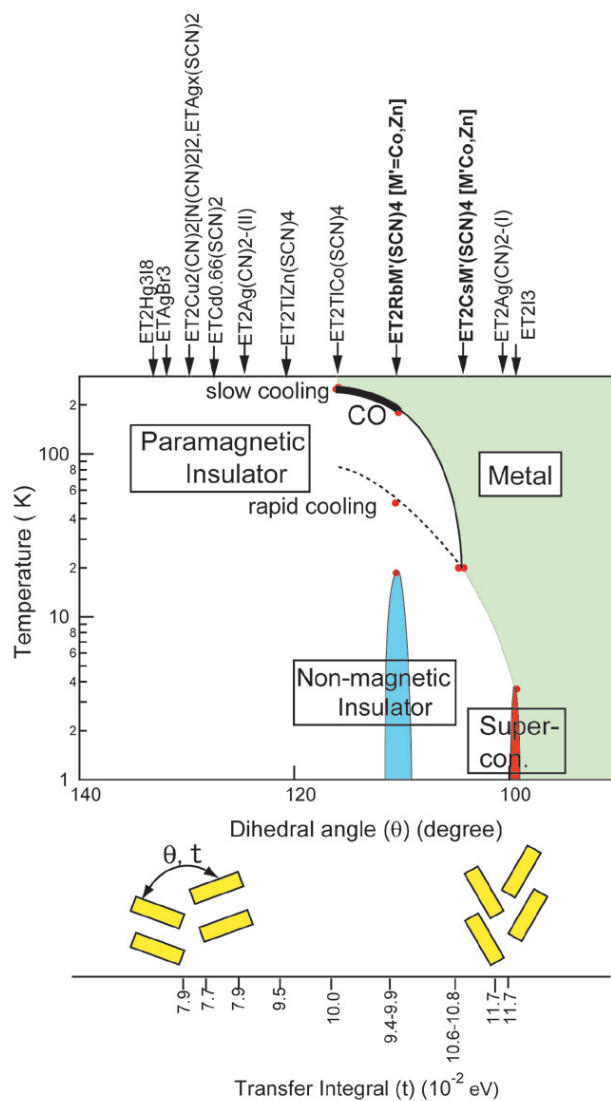


Abb. 4.8: Phasendiagramm der quasi-zweidimensionalen Systeme θ -(ET)₂X in Abhängigkeit der Temperatur und des dihedralen Winkels bzw. des Transferintegrals. Aus [45], nach [119].

θ -CsM' aufweist. Dieser elektronische Zustand mit neuartigen physikalischen Eigenschaften hat großes Interesse geweckt und wurde in Analogie zu herkömmlichen Gläsern als Ladungsglas bezeichnet [2, 126, 3, 127].

Elektronischer Glasübergang

Geometrische Frustration kann analog zu Spinsystemen auch die Ladungsordnung eines Systems beeinflussen, wenn die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung entlang

verschiedener Richtungen nahezu identische Werte einnimmt. Im Vergleich zu einem Spinsystem mit antiferromagnetischer Wechselwirkung entsprechen die Zustände Spin \uparrow und \downarrow in diesem Fall den ladungsreichen und ladungsarmen Plätzen. Das bedeutet, dass auf einem Dreiecksgitter, welches ein Muster von abwechselnden ladungsreichen und ladungsarmen Plätzen aufweisen soll, nicht alle Wechselwirkungen gleichzeitig minimiert werden können. Die Folge der Frustration sind entartete Zustände mit gleicher Energie, die in Konkurrenz stehen. Dadurch, dass kein singulärer Grundzustand mit minimaler Energie existiert, bildet sich keine langreichweitige Ladungsordnung aus. Bei tiefen Temperaturen wird dadurch ein metastabiler Zustand realisiert, der als Ladungsglaszustand bezeichnet wird und durch kurzreichweitige Ladungskorrelationen charakterisiert ist. Die Ladungsglasbildung hängt dementsprechend von der Kühlrate ab, was in Abbildung 4.9 dargestellt ist.

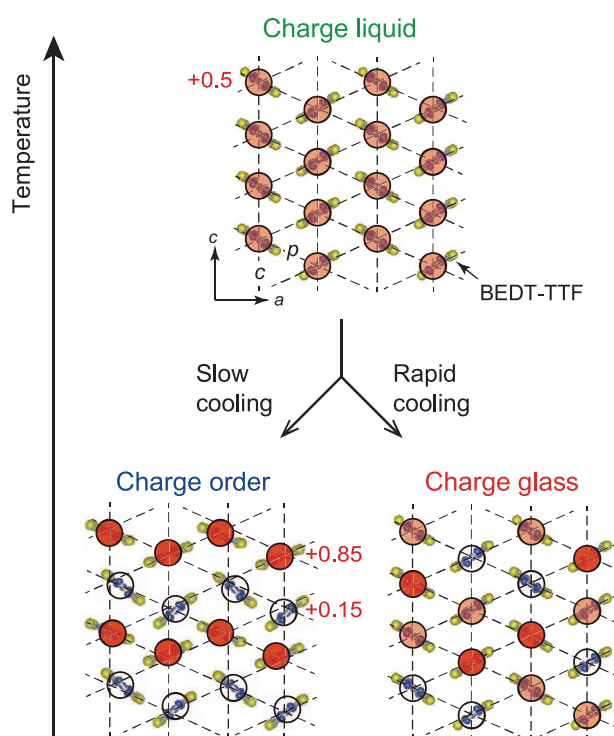


Abb. 4.9: Ausbildung verschiedener Ladungszustände in θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ in Abhängigkeit der Temperatur und der Kühlrate. Die Ladungsflüssigkeit bei hohen Temperaturen geht für langsame Kühlraten in einen Ladungskristall mit Ladungsordnung über (links), während schnelles Abkühlen zu einem Ladungsglas führt (rechts). Aus [127] mit Genehmigung von John Wiley and Sons.

Bei hohen Temperaturen weist das System eine homogene Ladungsverteilung mit $0.5e$ pro ET-Molekül auf, weshalb dieser Zustand als Ladungsflüssigkeit (engl.: charge liquid) bezeichnet wird. Für langsame Abkühlraten (Abbildung 4.9 (links)) geht das System bei der Ladungsordnungstemperatur in einen Zustand mit periodisch geordneter Ladungsverteilung über, der auch Ladungskristall (engl.: charge crystal) genannt wird. Der Ladungsglaszustand kann durch schnelles Abkühlen des Systems erreicht werden (Abbildung 4.9 (rechts)), wobei lediglich kurzreichweitige Korrelationen der Ladung existieren. Diese Kühlratenabhängigkeit ist von herkömmlichen unterkühlten Flüssigkeiten bekannt, deren verschiedene Konfigurationen durch die Verwendung hoher Kühlraten glasartig einfrieren. Prinzipiell sollte jedes System mit einem Phasenübergang erster Ordnung durch hinreichend schnelles Abkühlen in einen metastabilen Glaszustand überführt werden können [127]. In den organischen Ladungstransfersalzen fallen die Kühlraten zum Erreichen des Ladungsglaszustands praktischerweise mit $q \sim 0.1 - 50 \text{ K/min}$ in den experimentell realisierbaren Bereich, weshalb sie geeignete Materialien zur Untersuchung dieses neuartigen Zustands sind. In den elektronischen Transporteigenschaften resultiert der Ladungsglaszustand in einem Ausbleiben des abrupten Widerstandsanstiegs bei der Ladungsordnungstemperatur T_{CO} , sodass beim Abkühlen der Hochtemperaturverlauf kontinuierlich fortgesetzt wird. Neben der starken Kühlratenabhängigkeit und der kurzreichweitigen Ordnung ist der Ladungsglaszustand durch Nichtgleichgewichtsphänomene sowie eine langsame und heterogene Dynamik charakterisiert. Untersuchungen des zeitabhängigen Widerstands beim Aufwärmen des schnell gekühlten Zustands zeigten eine Relaxation zurück zur ladungskristallinen Phase (siehe Abbildung 4.10(a)). Wird die Probe zu unterschiedlichen Temperaturen schnell abgekühlt und der Widerstand bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen, kann die temperaturabhängige Kristallisationsrate untersucht werden. Durch die Verknüpfung des Widerstands mit dem Anteil der ladungsgeordneten Phase kann ein TTT-Diagramm (engl: Time-Temperature-Transformation) erstellt werden [3, 128] (siehe Abbildung 4.10(b)), aus dem sich eine charakteristische Temperatur bestimmen lässt, die der maximalen Kristallisationsrate von Ladungsklustern entspricht. Diese sogenannte „nose temperature“ liegt für das System θ -TlZn bei $T \sim 157 \text{ K}$ [3]. Das bedeutet, dass die Relaxationszeit für höhere Temperaturen zunächst bis $T \sim 157 \text{ K}$ abnimmt und anschließend wieder zunimmt. Die Kristallisation, die aus Nukleations- und Wachstumsprozessen besteht, zeigt dabei große Ähnlichkeiten zu herkömmlichen Gläsern.

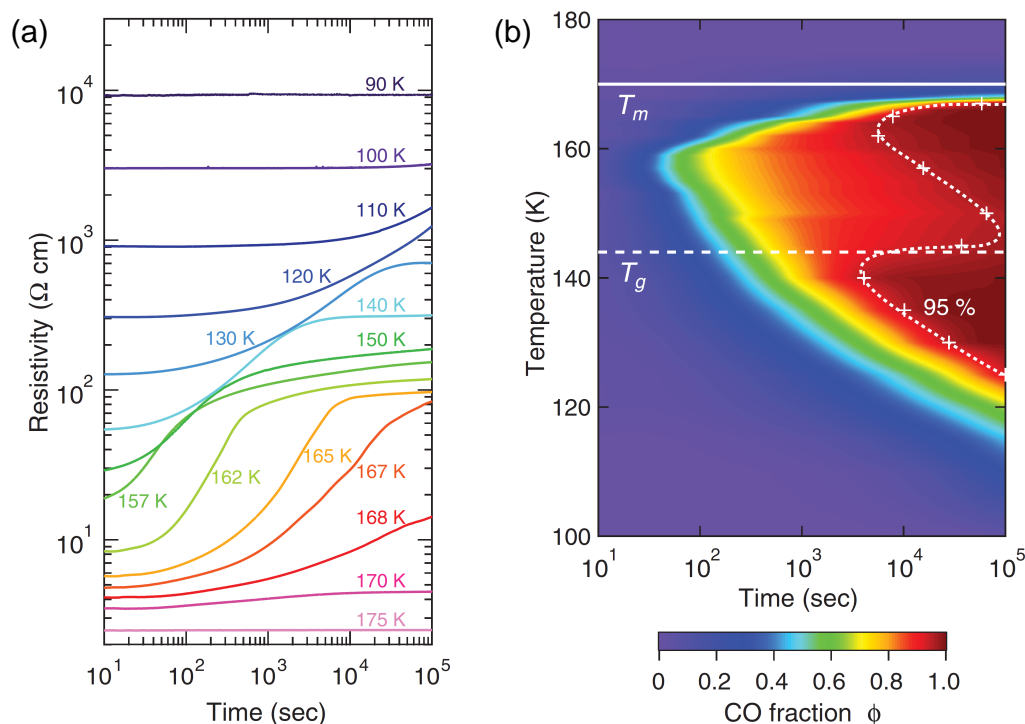


Abb. 4.10: (a) Widerstandsrelaxation in Abhängigkeit der Zeit von θ -TlZn für verschiedene Temperaturen und (b) dazugehöriges TTT-Diagramm des ladungsgeordneten Anteils ϕ . Aus [3] mit Genehmigung von AAAS.

Die Kühlrate, die zur Vermeidung des Ladungsordnungsübergangs benötigt wird, wird als kritische Kühlrate q_c bezeichnet und unterscheidet sich stark für unterschiedliche Systeme θ - MM' . Für die Systeme mit orthorhombischer Kristallsymmetrie wurde von Sato et al. [126, 129] eine systematische Abhängigkeit der Ladungsordnungstemperatur und der kritischen Kühlrate von der Stärke der geometrischen Frustration gefunden, welche über das Verhältnis der Nächste-Nachbar-Coulomb-Wechselwirkungen V_2/V_1 (vgl. Abbildung 4.7) ausgedrückt wird. Diese Systematik ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Frustrationsstärke nimmt für θ -TlCo, θ -RbZn und θ -CsZn zu, sodass die Ladungsordnungstemperatur in dieser Reihenfolge abnimmt (siehe Abbildung 4.11(a)). Die kritische Kühlrate (siehe Abbildung 4.11(b)) sinkt ebenfalls für stärker frustrierte Systeme, was bedeutet, dass die Fähigkeit zur Ladungsglasbildung wächst. Das System θ -Cs M' weist aufgrund der starken Frustration auf experimentellen Zeitskalen *immer* einen Ladungsglaszustand auf. Röntgenbeugungsexperimente [130] zeigten das Konkurrieren von kurzreichweitigen Ladungsklustern, wobei das Reduzieren der Temperatur mit einem Anwachsen der $q'_2 \sim (0, k, 1/2)$ -Modulation verbunden ist, deren langreichweitige Ordnung für den Metall-Isolator-Übergang in θ -RbZn

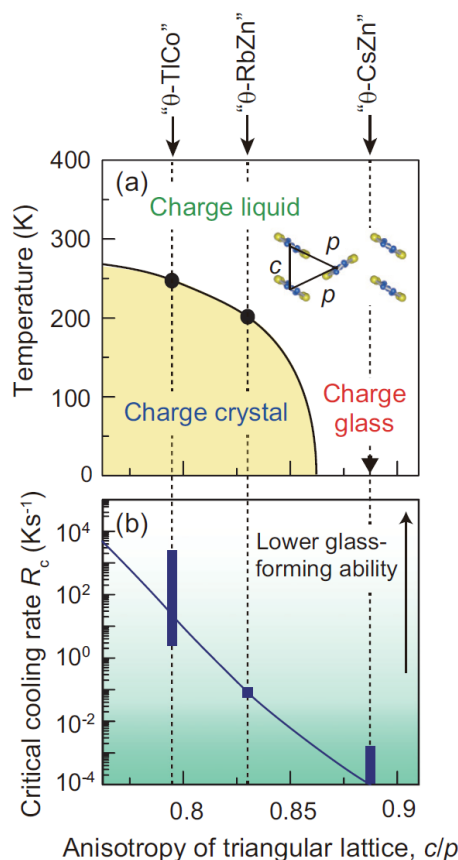


Abb. 4.11: (a) Phasendiagramm von θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ in Abhängigkeit der Temperatur und der Anisotropie des Dreiecksgitters sowie (b) die kritische Kühlrate in Abhängigkeit des Verhältnisses c/p . Aus [129] mit Genehmigung von American Physical Society.

verantwortlich ist, was zu einem isolierenden Verhalten unterhalb von $T \sim 20$ K führt.

Messungen der Widerstandsfluktuationen in θ -RbZn [2] und θ -TlZn [3] oberhalb des Ladungsordnungsübergangs sowie in θ -CsZn [131, 132] zeigten beim Abkühlen eine Zunahme von langsamen und heterogenen Fluktuationen, was mit dem Anwachsen von Ladungsklustern beim Annähern an die Glasübergangstemperatur interpretiert wurde. Die Entstehung des Ladungsglaszustands wird, wie oben beschrieben, in rein elektronischer Weise, verursacht durch die geometrische Frustration der Ladung auf einem Dreiecksgitter, interpretiert. Der Ladungsordnungsübergang geht jedoch in θ -RbZn mit einer starken Veränderung des Gitters einher. Zusätzlich heben theoretische Berechnungen der Bandstruktur von Alemany et al. [133] die Relevanz der strukturellen Freiheitsgrade in Bezug auf den Metall-Isolator-Übergang hervor. Hierbei wurde der Metall-Isolator-Übergang auf einen

Ordnungs-Unordnungs-Übergang der Ethylengruppen der ET-Moleküle zurückgeführt, der für eine Ladungslokalisierung auf nicht-äquivalenten ET-Molekülen sorgt. Zum besseren Verständnis des Ladungszustands wurden daher im Rahmen dieser Arbeit weitere Untersuchungen der Ladungsträgerdynamik in den θ - MM' -Systemen durchgeführt, wobei die Widerstandsfluktuationen in allen drei Ladungszuständen für unterschiedliche Systeme verglichen werden. Die Ergebnisse werden im Kapitel 6 vorgestellt.

5 Metall-Isolator-Übergänge in κ -(ET,BETS)₂X

Die quasi-zweidimensionalen Ladungstransfersalze, deren Donormoleküle in der κ -Phase angeordnet sind, zeigen aufgrund der Dimerisierung und starken elektronischen Korrelationen häufig einen Mott-isolierenden Grundzustand. Dass die Annahme der „effective-dimer approximation“ mit einer starken Dimerisierung, d. h. unter Vernachlässigung der intradimeren Freiheitsgrade, nicht immer gerechtfertigt ist, wurde durch die Beobachtung eines Ladungsordnungsübergangs in κ -(ET)₂Hg(SCN)₄Cl gezeigt. Zusätzlich kann die Kopplung magnetischer Momente in den Anionen eine Rolle bei der Ausbildung des isolierenden Zustands spielen, wie es zunächst für das kürzlich synthetisierte κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃ vermutet wurde. Weiterhin kann in dem System κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, welches einen metallischen/supraleitenden Grundzustand besitzt, der Mott-isolierende Zustand mithilfe einer Zugbelastung induziert werden, die einem negativen Druck gleichkommt. Durch die Anordnung des Systems in einer Feldeffekttransistor-Struktur lässt sich damit neben dem *bandbreitengetriebenen* Übergang auch der *bandfüllungsgetriebene* Übergang untersuchen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Transport- und Fluktuationsmessungen an den drei Materialien κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃, κ -(ET)₂Hg(SCN)₂Cl und κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br vorgestellt.

5.1 Mott-Übergang in κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃

Die Systeme mit einem magnetischen Ion in den Anionmolekülen haben aufgrund des Zusammenspiels von magnetischen Eigenschaften der lokalisierten Spins in den isolierenden Schichten und den Elektronen in den leitfähigen Ebenen großes Interesse geweckt [39]. Die Wechselwirkung von *d*-Elektronenspins und des stark-korrelierten π -Elektronensystems kann zu interessanten neuartigen Phänomenen führen wie der Magnetfeld-induzierten Supraleitung, die in λ -(BETS)₂FeCl₄ [134] und κ -(BETS)₂FeBr₄ [135] beobachtet wurde. Bei dem System λ -(BETS)₂FeCl₄ wurde der Metall-Isolator-Übergang zunächst als Folge der antiferromagnetischen Ordnung der Fe³⁺-Spins diskutiert [136, 137]. Messungen der spezifischen Wärme [138] und des Mössbauer-Effekts [139] haben diese Interpretation jedoch in Frage gestellt, da eventuell lediglich die π -Elektronen magnetisch ordnen, während

die Fe^{3+} -Momente paramagnetisch bleiben [140]. Der Zusammenhang zwischen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und dem isolierenden Grundzustand ist daher immer noch Gegenstand aktueller Forschung. Durch die Existenz von Mn^{2+} -Ionen im Anionmolekül des κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃-Systems sind auch in diesen Verbindungen interessante Wechselwirkungseffekte zu erwarten. Bei dem Donormolekül handelt es sich um Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalen (BEDT-TSF, kurz BETS), bei denen im Vergleich zu dem bekannten ET-Molekül die vier inneren Schwefel-Atome durch Selen ersetzt sind. Dies führt zu einer Verbreiterung des HOMOs [39], was zu einer relativ kleinen Coulomb-Abstoßung U führt. Dadurch ist ein isolierender Grundzustand aufgrund der geringeren Korrelationsstärke in der Regel schwerer zu erreichen als in den ET-basierten Systemen. Die Donormoleküle liegen innerhalb der leitfähigen Ebene gemäß dem κ -Motiv in Dimeren vor, wodurch bei einem Ladungstransfer eines Elektrons von zwei Donormolekülen an ein Akzeptormolekül ein effektiv halbgefülltes Leitungsband realisiert wird. Ein Unterschied zu den anderen κ -Phasen liegt in einer höheren Anisotropie innerhalb der leitenden Schichten [141], weshalb die Systeme als Reihe von wechselwirkenden Ketten von Dimeren betrachtet werden können.

Bei Umgebungsdruck zeigt das System einen Metall-Isolator-Übergang bei $T_{\text{MI}} = 25$ K, welcher mit höherem angelegten He-Gas-Druck zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Durch das Anlegen eines Drucks von $p \sim 600$ mbar wird der Übergang vollständig unterdrückt [141], was in einer supraleitenden Phase mit einer Sprungtemperatur von $T_c \sim 5.75$ K resultiert. Im Übergangsbereich von $p \sim 400 - 600$ mbar gibt es ein Koexistenzgebiet von isolierenden und metallischen/supraleitenden Phasen, was auf einen Phasenübergang erster Ordnung hindeutet. Dieses Verhalten des T - p -Phasendiagramms erinnert an die Druckabhängigkeit der κ -(ET)₂X-Systeme. Berechnungen der Bandstruktur [141] zeigen, dass das System eine geringe Bandbreite sowie eine starke Dimerisierung besitzt. Zusätzlich wurde mittels Quantenoszillationen [142] eine erhöhte effektive Masse bestimmt, was auf das Vorhandensein von starken elektronischen Korrelationen schließen lässt. Die Rolle der lokalisierten Mn^{2+} -Ionen bei der Ausbildung des isolierenden Zustands wird jedoch noch stark diskutiert. Bei Normaldruck zeigt die Suszeptibilität im metallischen Bereich ein Curie-Weiss-Verhalten mit einer negativen Curie-Weiss-Temperatur $\theta = -9.7$ K [143] und weicht unterhalb von T_{MI} von diesem Gesetz ab. Dies weist auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Mn-Spins ($J = S = 5/2$, $L = 0$) hin [143, 140], deren Ordnung jedoch vermutlich durch die geometrische Frustration der Mn-Ionen aufgrund der Anordnung auf einem Dreiecksgitter in der Anionschicht verhindert wird. NMR-Messungen [144] bestätigen das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung der Mn^{2+} -Spins, zeigen

jedoch das Vorhandensein einer antiferromagnetischen Ordnung der π -Spins, so dass Ähnlichkeiten zum κ -Cl-System existieren. Zusätzlich zeigen theoretische Berechnungen der magnetischen Kopplungskonstanten sowie Messungen der spezifischen Wärme [145] eine vernachlässigbare Kopplung der π - und d -Elektronen und die mögliche Ausbildung eines „Spin-Vortex“-Zustands, der durch die Ring-Austauschwechselwirkung der π -Spins realisiert wird. Diese Ergebnisse suggerieren, dass der Metall-Isolator-Übergang keine Folge der π - d -Wechselwirkung ist, sondern durch starke Wechselwirkungen innerhalb des π -Elektronensystems verursacht wird. Das wahrscheinlichste Szenario ist demnach der Mott-Übergang, was mit der starken Druckabhängigkeit des isolierenden Zustands vereinbar ist, da ein größerer Druck zu einem erhöhten Überlapp der Molekülorbitale führt. Eine strukturelle Ursache des Übergangs wird durch Röntgenbeugungsexperimente [141] ausgeschlossen, da bei $T \sim 25$ K keine Änderung der Kristallstruktur zu beobachten ist. Es wurde jedoch von einem Übergang bei $T \sim 102$ K berichtet, der mit der Ausbildung einer inkommensurablen Überstruktur verbunden ist, welche bis $T \sim 15$ K unverändert bleibt.

Der Metall-Isolator-Übergang ist in Transportmessungen sichtbar und durch einen starken Widerstandsanstieg von mehreren Größenordnungen gekennzeichnet. Abbildung 5.1 zeigt den Widerstand senkrecht zu den leitfähigen Schichten von zwei κ -BETS-Mn-Proben (Probe 1 („NKG“) und Probe 2 („Zverev“)), die von Dr. M. Kartsovnik (Walther-Meissner-Institut, Garching) zur Verfügung gestellt wurden. Die absoluten Widerstände bei Raumtemperatur besitzen mit 977Ω und 970Ω sehr ähnliche Werte. Die unter Berücksichtigung der Geometrie ermittelten spezifischen Widerstände senkrecht zu den leitfähigen Ebenen sind mit $\rho_1 = 430 \Omega\text{cm}$ (Probe 1) und $\rho_2 = 370 \Omega\text{cm}$ (Probe 2) deutlich kleiner als der Literaturwert von $2000 \Omega\text{cm}$ [143]. Bei $T_{\text{MI}} \sim 25$ K zeigen die Widerstände einen abrupten Anstieg um 6 (Probe 1) bzw. 2 (Probe 2) Größenordnungen. Auffallend ist dabei die starke Probenabhängigkeit, wobei Probe 2 eine schlechtere Probenqualität aufweist [146]. Unterhalb von $T \sim 20$ K beginnt der starke Widerstandsanstieg abzufachen, was für die zweite Probe deutlich stärker ausgeprägt ist. Ein ähnliches Verhalten eines abflachenden Widerstandsanstiegs wurde in einem quasi-eindimensionalen System beobachtet [147], das im isolierenden Zustand eine Spindichtewelle aufweist, und mit dem Variable-Range-Hopping (VRH)-Modell angepasst. Von Raumtemperatur kommend nimmt der Widerstand zu tiefen Temperaturen hin allmählich zu und weist ein lokales Maximum bei $T \sim 42$ K auf (siehe Inset in Abbildung 5.1). Von einem vergleichbaren Maximum wird auch in der Literatur berichtet, allerdings bei höheren Temperaturen ($T_{\text{h}} \sim 85$ K), und mit dem Zusammenbruch der Transportkohärenz senkrecht zu den leitenden Schichten

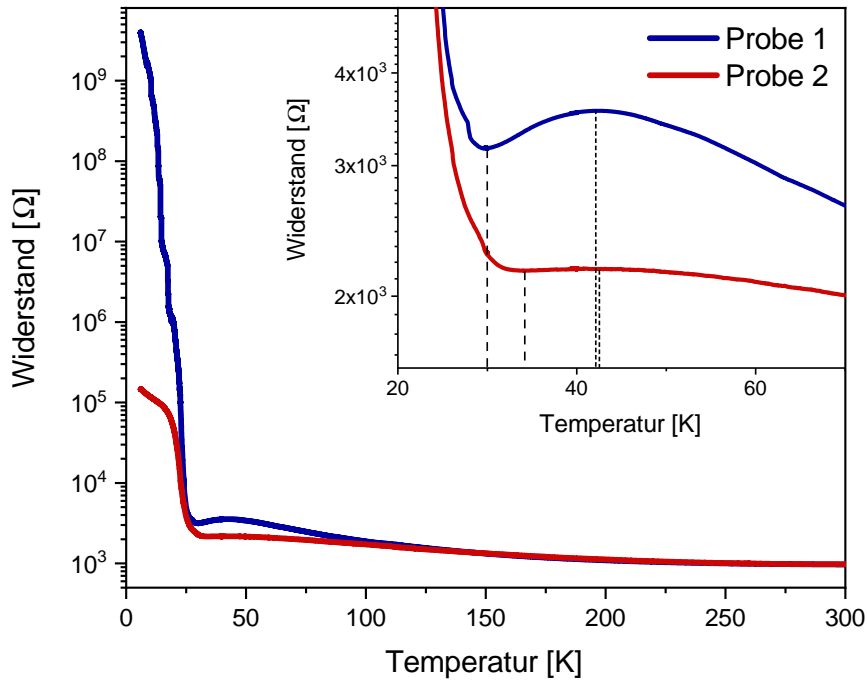


Abb. 5.1: Widerstandsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur von zwei Proben (Probe 1 in blau und Probe 2 in rot) des κ -BETS-Mn-Systems senkrecht zu den leitfähigen Ebenen. Der Inset zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um den Metall-Isolator-Übergang, in dem ein lokales Maximum zu sehen ist. Gestrichelte Linien zeigen die Positionen der lokalen Minima und Maxima des Widerstands.

für $T > T_h$ und starken Elektron-Phonon-Wechselwirkungen erklärt [141, 143]. Dabei ist das Maximum nur in der Widerstandskurve senkrecht zu den leitfähigen Ebenen zu beobachten, während es bei der Messung entlang der leitenden Schichten fehlt [143]. In [141] ist ebenfalls eine Hysterese im Temperaturbereich von $T \sim 80 - 100$ K zu erkennen, welche mit dem strukturellen Übergang bei $T \sim 100$ K in Verbindung gebracht wird. Bei den hier untersuchten Proben konnte das Hystereseverhalten jedoch im Rahmen der Messauflösung nicht beobachtet werden.

Um den strukturellen Übergang bei hohen Temperaturen und die isolierende Phase unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs besser zu verstehen, wurden die Systeme hinsichtlich ihrer Ladungsträgerdynamik mittels Fluktuationsspektroskopie untersucht. Die spektrale Leistungsdichte zeigt dabei je nach Temperaturbereich unterschiedliche Frequenzabhängigkeiten, wie in Abbildung 5.2 gekennzeichnet. Während bei hohen Temperaturen ($T > 50$ K) reine $1/f$ -Spektren beobachtet werden, treten im Bereich $T = 50 - 25$ K überlagerte Lorentz-Spektren auf, was beispielhaft für $T = 25$ K und 35 K in Abbildung 5.2 dargestellt ist. Die

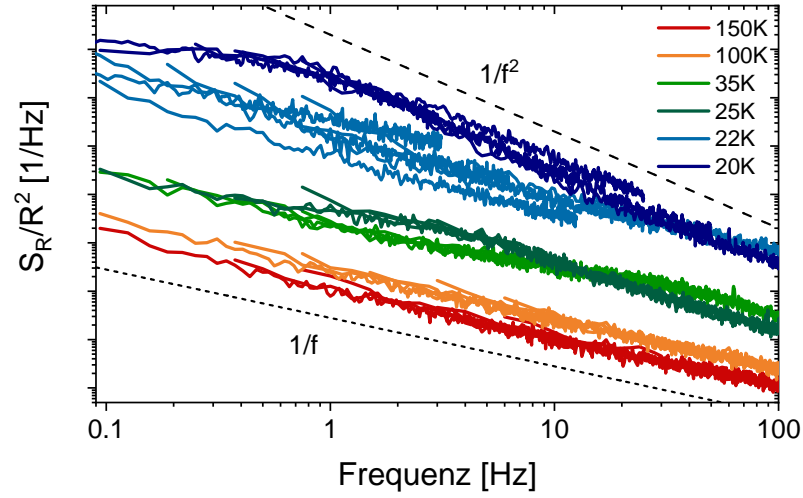


Abb. 5.2: Beispiele von gemessenen Spektren, die charakteristisch für drei verschiedene Temperaturbereiche sind (siehe Text).

Grenzfrequenz der Lorentz-Spektren verschiebt dabei in Abhängigkeit der Temperatur und des Stroms, was weiter unten diskutiert wird. Am und unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs zeigen die Spektren eine deutliche Zeitabhängigkeit, sogenanntes „spectral wandering“, wie beispielhaft für $T = 22$ K dargestellt. Zusätzlich weisen die Spektren bei tiefen Temperaturen einen sehr großen Frequenzexponenten, teilweise von $\alpha \sim 2$ ($T = 20$ K), auf. Zunächst wird jedoch die spektrale Leistungsdichte des $1/f$ -Beitrags bei hohen Temperaturen $T > T_{\text{MI}}$ diskutiert.

5.1.1 Glasartige Dynamik oberhalb des Mott-Übergangs

Die auf den Widerstand normierte Rauschamplitude der Widerstandsfluktuationen bei $f = 1$ Hz in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 5.3 (oben) dargestellt. Für beide Proben ist bei $T \sim 100$ K ein breites Maximum zu erkennen sowie eine ausgeprägte „Schulter“ bei $T \sim 150$ K für Probe 1, während Probe 2 ein ähnliches Merkmal bei $T \sim 65$ K aufweist (markiert durch gestrichelte Linien). Diese Merkmale gehen mit einer starken Zunahme des Frequenzexponenten α einher (siehe Abbildung 5.3 (unten)), wobei die charakteristischen Temperaturen mit dem Durchkreuzen von $\alpha = 1$ zusammenfallen. Die Erhöhung von α entspricht einer Verschiebung von spektralem Gewicht zu niedrigen Frequenzen, sodass die Ladungsträgerdynamik bei den charakteristischen Temperaturen verlangsamt wird. Die spektralen Leistungsdichten zeigen zusätzlich ein Minimum bei $T \sim 30$ K, das mit dem Widerstandsminimum übereinstimmt.

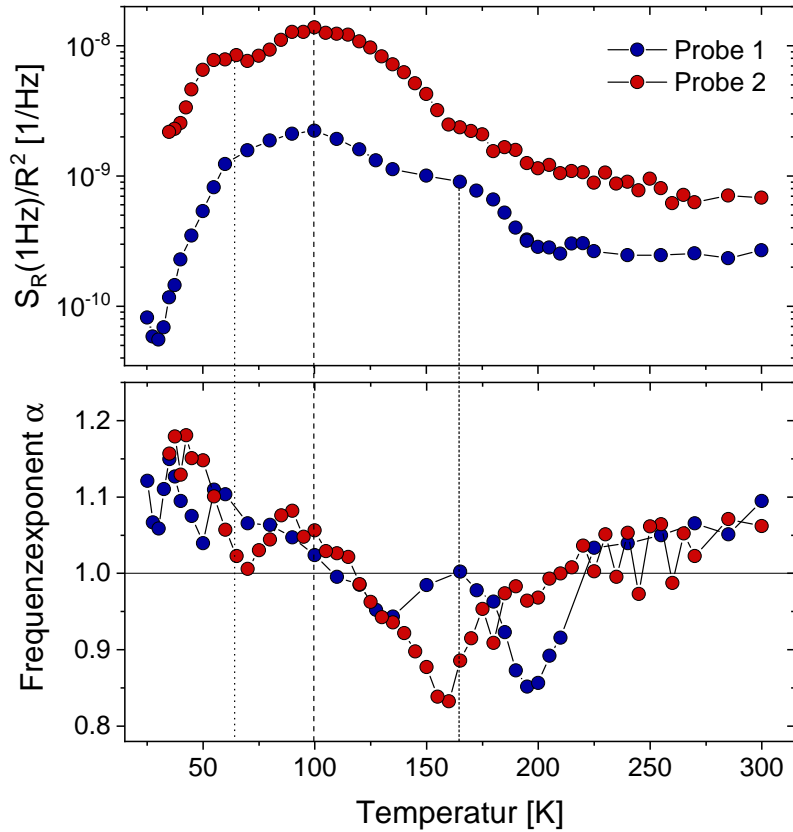


Abb. 5.3: Normierte spektrale Leistungsdichte bei $f = 1$ Hz (oben) und Frequenzexponent der $1/f$ -Spektren (unten) in Abhängigkeit der Temperatur von Probe 1 (blaue Symbole) und Probe 2 (rote Symbole). Die gestrichelten Linien markieren das Maximum bei $T \sim 100$ K und die beiden Merkmale in der Rauschamplitude bei $T \sim 150$ K (Probe 1) und 65 K (Probe 2).

Zur weiteren Analyse der Widerstandsfluktuationen wird das DDH-Modell, das in Kapitel 2.1.3 beschrieben wurde, herangezogen. Die nach diesem Modell bestimmten Werte des Frequenzexponenten α_{DDH} sind in Abbildung 5.4(a) und (b) dargestellt. Für die Analyse wurde eine Zeitkonstante von $\tau_0 = 10^{-14.5}$ s und die Funktion $g(T) \sim T^{-2}$ für eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit der Rauschamplitude verwendet. Die Werte von α_{DDH} (hellblaue Linie für Probe 1 und hellrote Linie für Probe 2) stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten überein, sodass die Annahmen des Modells von überlagerten unabhängigen Fluktuatoren gerechtfertigt sind. Die abweichenden Werte im Bereich hoher Temperaturen bei Probe 2 (in rot) lassen sich auf geringe Schwankungen der spektralen Leistungsdichte in kleinen Temperaturabständen zurückführen (vgl. Abbildung 5.3), die sich aufgrund der logarithmischen Ableitung stark auf α_{DDH}

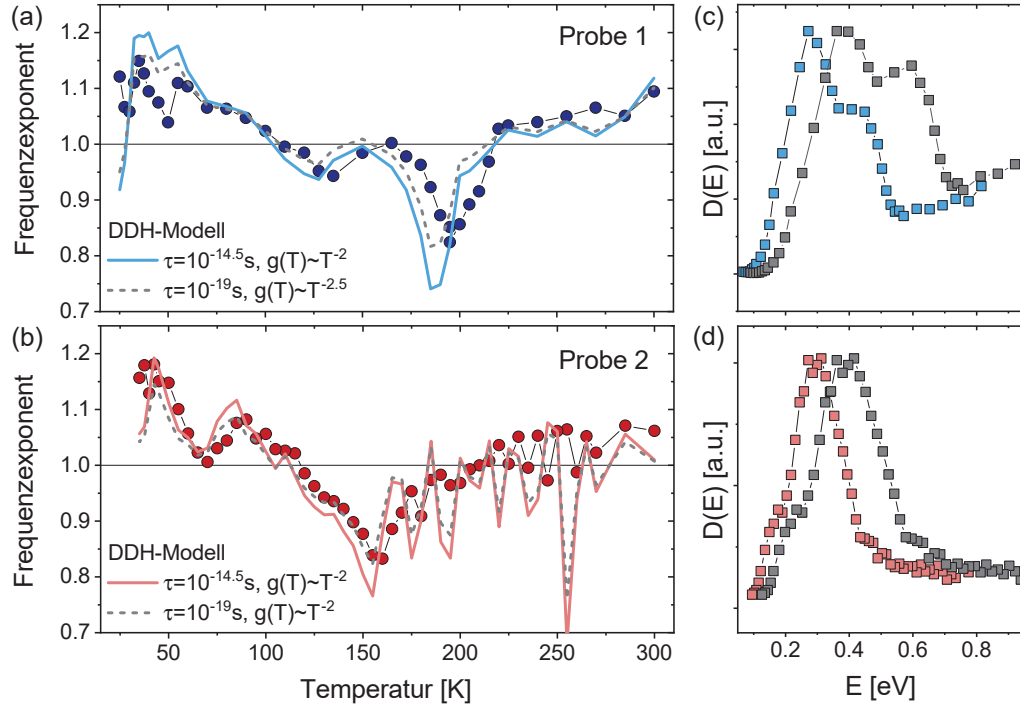


Abb. 5.4: (a), (b) Frequenzexponent α zusammen mit den mittels DDH-Modell bestimmten Werten (hellblaue und hellrote Linie) für die verwendeten Parameter $\tau_0 = 10^{-14.5}$ s und $g(T) \sim T^{-2}$. Die grau gestrichelten Linien beschreiben die Werte mit Verwendung der Parameter $\tau_0 = 10^{-19}$ s und $g(T) \sim T^{-2.5}$ (Probe 1) sowie $\tau_0 = 10^{-19}$ s und $g(T) \sim T^{-2}$ (Probe 2). (c) und (d) zeigen die nach dem Modell bestimmten Verteilungen der Aktivierungsenergien $D(E)$.

auswirken. Der horizontale Versatz gegenüber den experimentellen Daten (vgl. Abschnitt 6.1) ergibt sich aus einer Frequenzabhängigkeit des berechneten Frequenzexponenten, welche im Anhang A diskutiert wird. Die Verwendung der Parameter $\tau_0 = 10^{-19}$ s und $g(T) \sim T^{-2.5}$ (Probe 1) bzw. $\tau_0 = 10^{-19}$ s und $g(T) \sim T^{-2}$ (Probe 2) (grau-gestrichelte Linien) führt zu einer noch besseren Anpassung der absoluten Änderung des Frequenzexponenten, jedoch sind die sehr kleinen Werte der Zeitkonstanten kritisch zu betrachten, da τ_0 häufig mit einer inversen Phononenfrequenz verbunden wird. Die gute Übereinstimmung des Modells erlaubt die Bestimmung der Energieverteilung aus der Rauschamplitude mittels Gleichung (2.29). Die Verteilung der Aktivierungsenergien für Probe 1 und 2 sind in Abbildung 5.4(c) und (d) gezeigt. In beiden Verteilungsfunktionen ist ein deutliches Maximum bei $E \sim 0.26$ eV (Probe 1) bzw. $E \sim 0.3$ eV (Probe 2) zu sehen, was mit dem Maximum in der Rauschamplitude bei $T \sim 100$ K verknüpft ist. Die beiden Merkmale in der Rauschamplitude bei $T \sim 65$ K und

150 K entsprechen einer Erhöhung in $D(E)$ bei 0.4 eV (Probe 1) bzw. 0.2 eV (Probe 2). Für die alternativen Parameter (graue Symbole) ergibt sich eine leicht größere Energie von $E \sim 0.4$ eV für das Rauschmaximum bei $T \sim 100$ K.

Zur weiteren Analyse der starken Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik wird die Frequenzabhängigkeit des Rauschmaximums bei $T \sim 100$ K untersucht. Abbildung 5.5(a),(b) zeigt die spektrale Leistungsdichte vs. T für verschiedene Frequenzen ($f = 0.01 - 300$ Hz), die aus der Rauschamplitude bei $f = 1$ Hz und dem Frequenzexponenten über $S_R/R^2(f) = S_R/R^2(1 \text{ Hz}) \cdot f^{-\alpha}$ bestimmt wird. Das

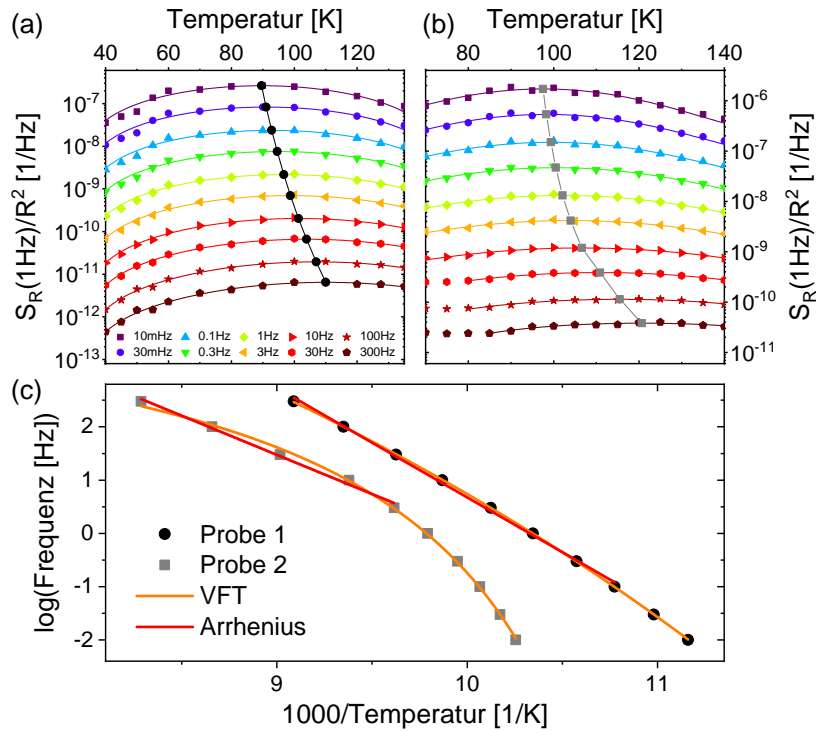


Abb. 5.5: Rauschamplitude bei $T \sim 100$ K in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Frequenzen ($f = 0.01 - 300$ Hz) von (a) Probe 1 und (b) Probe 2. Das jeweilige Maximum (schwarze und graue Symbole), das für verschiedene Frequenzen temperaturabhängig verschiebt, wurde mithilfe eines Gauß-Fits bestimmt (durchgezogene farbige Linien). (c) Logarithmische Frequenz in Abhängigkeit der inversen Temperatur der Maxima, welche mit einem Arrhenius- (rot) und einem VFT-Gesetz (orange) angepasst werden.

temperaturabhängige Maximum, das sich für verschiedene Frequenzen verschiebt, wurde mit einem Gauß-Fit bestimmt und ist durch schwarze (Probe 1) bzw. graue (Probe 2) Symbole gekennzeichnet. Ein Arrhenius-Plot, d. h. die Auftragung der logarithmischen Frequenz gegen die inverse Temperatur (siehe Abbildung 5.5(c)), zeigt ein unterschiedliches Verhalten der beiden Proben. Während Probe 1 rela-

tiv gut durch einen linearen Zusammenhang (rote Linien) beschrieben werden kann und damit einem Arrhenius-Gesetz mit konstanter Aktivierungsenergie folgt, zeigt Probe 2 bei tiefen Temperaturen und niedrigen Frequenzen Abweichungen von einem linearen Verhalten. Diese Abweichung kann durch ein Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)-Gesetz (Gleichung (2.36)) angepasst werden, das häufig bei Gläsern zur Beschreibung der Zeitkonstanten oberhalb der Transformationstemperatur Anwendung findet. Die VFT-Anpassungen sind durch orange-farbene Linien in Abbildung 5.5 dargestellt, woraus sich die VFT-Parameter zu $D = 23.1$ und $T_{VF} = 51$ K (Probe 1) bzw. $D = 1.7$ und $T_{VF} = 87$ K (Probe 2) bestimmen lassen. Mit dem Kriterium des Stärkefaktors $D > 10$ bzw. $D < 10$ lässt sich Probe 1 als starker und Probe 2 als fragiler Glasbildner einordnen. Dieses Ergebnis lässt sich möglicherweise auf die unterschiedliche Probenqualität zurückführen, da Unordnung einen starken Einfluss auf die Fähigkeit zur Glasbildung hat.

Das Rauschmaximum und der Anstieg des Frequenzexponenten zu tiefen Temperaturen hin entsprechen einer starken Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik bei $T \sim 100$ K und zeigen damit große Ähnlichkeiten zum Rauschverhalten in den κ -(ET)₂X-Systemen [1], bei denen die langsamen Fluktuationen durch den glasartigen Übergang der Ethylenendgruppen verursacht werden. Diese Systeme wurden als fragile Glasbildner eingeordnet, wobei ebenfalls eine starke Probenabhängigkeit des Stärke-Parameters für das selbe System beobachtet wird [1]. Bei dem hier untersuchten κ -BETS-Mn weisen die Ethylenendgruppen in den BETS-Molekülen ebenfalls zwei Orientierungsmöglichkeiten (parallel (eclipsed, kurz E) und verkippt (staggered, kurz S)) auf, wobei nur eine der kristallographisch nicht-äquivalenten Ethylenendgruppen ungeordnet ist [143]. Bei hohen Temperaturen werden die Konfigurationen durch thermische Anregungen mit einem S:E-Verhältnis von 0.8:0.2 besetzt. Die bevorzugte S-Konfiguration wird zu tieferen Temperaturen hin zunehmend besetzt und weist bei $T \sim 88$ K eine nahezu vollständige Besetzung auf [141], wobei keine charakteristische Ordnungstemperatur bestimmt wurde. Diese Beobachtung mittels Röntgenbeugungsexperimenten ist jedoch durch das begrenzte Auflösungsvermögen fragwürdig, da der Anteil an eingefrorener Unordnung üblicherweise selbst für sehr schnelle Abkühlraten nur wenige Prozent beträgt [17]. Die thermischen Ausdehnung ist daher eine geeignetere Methode zur Untersuchung von Glasübergängen, da die eingefrorenen Orientierungsfreiheitsgrade unterhalb der Glasübergangstemperatur nicht mehr zu den thermodynamischen Größen beitragen. Solche Messungen wurden von S. Hartmann in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Lang (Goethe-Universität, Frankfurt) an einer weiteren Probe des κ -BETS-Mn-Systems durchgeführt und zeigten im thermischen Ausdehnungskoeffizienten ebenfalls Anomalien bei den cha-

rakteristischen Temperaturen $T \sim 100$ K und $T \sim 150$ K [148], bei denen langsame Widerstandsfluktuationen beobachtet wurden. Dies ist ein zusätzlicher Hinweis auf einen glasartigen strukturellen Übergang bestimmter Orientierungsfreiheitsgrade, sodass weitere Messungen der thermischen Ausdehnung zur Klärung eines möglichen Hystereseverhaltens und einer Kühlratenabhängigkeit wünschenswert sind. Bei tiefen Temperaturen zeigt die relative Längenänderung eine verbreiterte Stufe bei T_{MI} , was darauf hindeutet, dass es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt. Die Ergebnisse der Fluktuationsspektroskopie am und unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

5.1.2 Widerstandsfluktuationen am Mott-Übergang

Die spektrale Leistungsdichte der Widerstandsfluktuationen (siehe Abbildung 5.6) zeigt für beide Proben am Metall-Isolator-Übergang einen enormen Anstieg über mehrere Größenordnungen. Analog zum temperaturabhängigen Widerstand ist auch der Anstieg der Rauschamplitude für Probe 2 wesentlich schwächer ausgeprägt. Die relativ großen Schwankungen der Daten bei derselben Temperatur für Wiederholungsmessungen ist auf die starke Zeitabhängigkeit der Spektren zurückzuführen. Wie bereits oben erwähnt, wandern die Spektren der einzelnen Frequenzbereiche, die mit dem Signalanalysator aufgenommen wurden, in Abhängigkeit der Zeit, was ein Hinweis auf räumliche Korrelationen der Fluktuatoren ist. Dies wird durch die Abweichungen des mithilfe des DDH-Modells berechneten Frequenzexponenten von den experimentell bestimmten Daten am Übergang unterstützt (nicht gezeigt), da dieses Modell von unabhängigen Fluktuatoren ausgeht. Der Frequenzexponent ist in den Insets von Abbildung 5.6 dargestellt und zeigt am Metall-Isolator-Übergang einen starken Anstieg. Für Probe 1 wächst α dabei von ~ 1 bis über 2 an, was einer starken Verschiebung von spektralem Gewicht zu tiefen Frequenzen entspricht. Für Probe 2 ist der Anstieg auf $\alpha \lesssim 1.3$ begrenzt. Ein großer Frequenzexponent von $\alpha \sim 2$ wird häufig durch das Auftreten eines einzelnen Zwei-Niveau-Prozesses hervorgerufen, der die Fluktuationen über den gesamten gemessenen Frequenzbereich dominiert (vgl. Abbildung 5.2). Dies entspricht einem metastabilen System, das zwischen zwei diskreten Zuständen wechselt.

Ein starker Anstieg der Rauschamplitude am Metall-Isolator-Übergang wurde auch in anderen organischen Ladungstransfersalzen beobachtet (vgl. Abschnitte 5.2 und 6.2) und scheint daher ein allgemeines Merkmal von Phasenübergängen sein, was mit theoretischen Simulationen [149] übereinstimmt. Das erhöhte

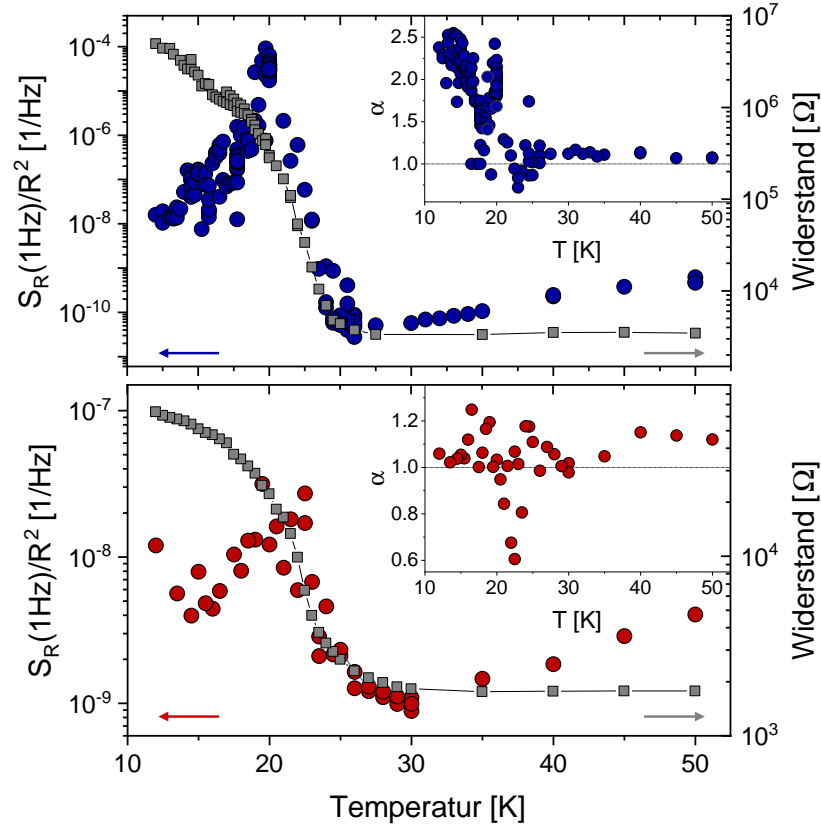


Abb. 5.6: Normierte spektrale Leistungsdichte bei $f = 1$ Hz (blaue und rote Symbole) im Temperaturbereich des Metall-Isolator-Übergangs für Probe 1 (oben) und Probe 2 (unten). Der temperaturabhängige Widerstand ist zusätzlich in grau dargestellt (rechte Achse). Die Insets zeigen den jeweiligen Frequenzexponenten.

Rauschniveau wird häufig mit elektronischer Phasenseparation in Verbindung gebracht [150, 151, 152], bei der ein räumlich inhomogener Zustand mit metallischen und isolierenden Phasen vorliegt. Im Temperaturbereich $T \sim 50 - 20$ K treten überlagerte Lorentz-Spektren auf, was vermehrt für Probe 2 beobachtet wird. Die Auswertung der dominierenden Zwei-Niveau-Prozesse in Abhängigkeit der Temperatur für Probe 2 ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Die schwarzen Linien in Abbildung 5.7(a) kennzeichnen die Anpassung mit Gleichung (3.1),

$$\frac{S_R(f)}{R^2} \cdot f = \frac{A}{f^{(\alpha-1)}} + \frac{B}{4\pi^3} \cdot \frac{f}{f^2 + f_c^2},$$

wobei A der Rauschamplitude des $1/f$ -Beitrags, B der Amplitude des Lorentz-Beitrags und f_c der Grenzfrequenz entspricht. Für einige Temperaturen ist ein zweiter Lorentz-Beitrag im Spektrum zu erkennen, sodass zwei überlagerte Lorentz-

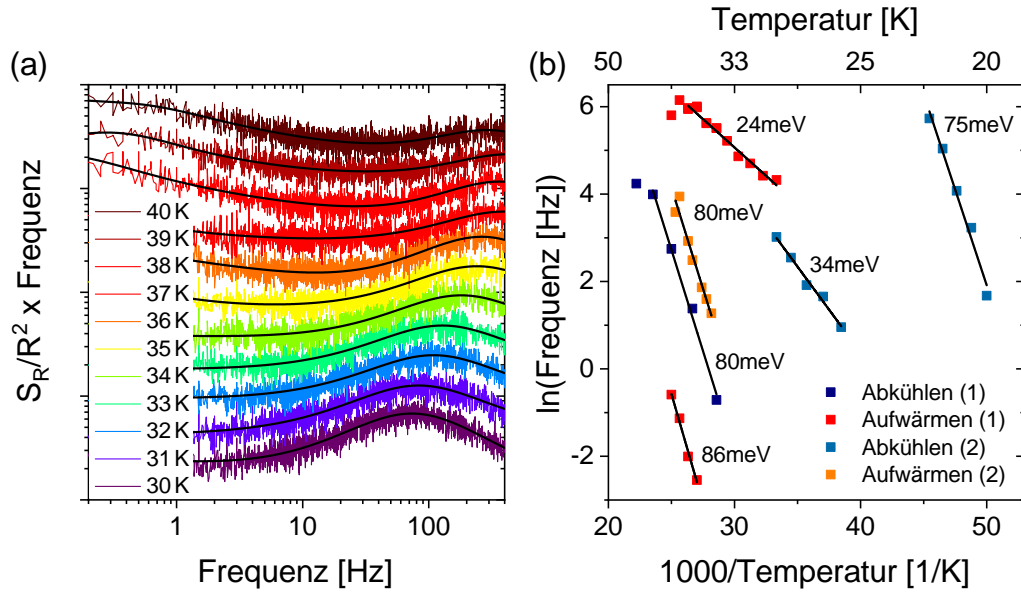


Abb. 5.7: Temperaturabhängigkeit der Lorentz-Spektren im Bereich $T \sim 50 - 20$ K für Probe 2. (a) Die spektrale Leistungsdichte multipliziert mit der Frequenz zeigt das Verschieben der Grenzfrequenz zu größeren Werten für höhere Temperaturen bei konstantem Strom ($I = 80 \mu\text{A}$). Bei tiefen Frequenzen ist ein zweiter Lorentz-Beitrag zu erkennen. (b) Auswertung der temperaturabhängigen Grenzfrequenz in einer Arrhenius-Darstellung für verschiedene Messreihen [(1) und (2)] im Aufwärmen und Abkühlen. Aus linearen Fits wird die entsprechende Aktivierungsenergie bestimmt.

Funktionen mit unterschiedlichen Grenzfrequenzen verwendet wurden. Für höhere Temperaturen verschiebt die Grenzfrequenz systematisch zu größeren Frequenzen, sodass in Abbildung 5.7(b) zur Überprüfung eines thermisch aktivierten Verhaltens die logarithmische Frequenz in Abhängigkeit der inversen Temperatur aufgetragen ist. Die Daten der verschiedenen Messreihen im Aufwärmen und Abkühlen sind durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet und ergeben Aktivierungsenergien von $E_A \sim 72 - 86$ meV im Temperaturbereich $T \sim 35 - 50$ K sowie $E_A \sim 34 - 40$ meV und $E_A \sim 22 - 26$ meV für Temperaturen von $T \sim 25 - 40$ K. Diese Energien können mit einer beginnenden Ladungslokalisierung oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs in Verbindung gebracht werden.

Zusätzlich zeigen die Lorentz-Beiträge teilweise eine Abhängigkeit vom angelegten Strom und damit vom elektrischen Feld. Dies ist beispielhaft in Abbildung 5.8(a) für die Temperatur $T = 35$ K dargestellt. Mit höherem Strom verschiebt die Eckfrequenz zu größeren Frequenzen, wobei die Auftragung der logarithmischen Grenzfrequenz in Abhängigkeit des Stroms (siehe Abbildung 5.8(b)) ein lineares Verhalten zeigt. Aufgrund dieser Stromabhängigkeit ist anzumerken, dass die

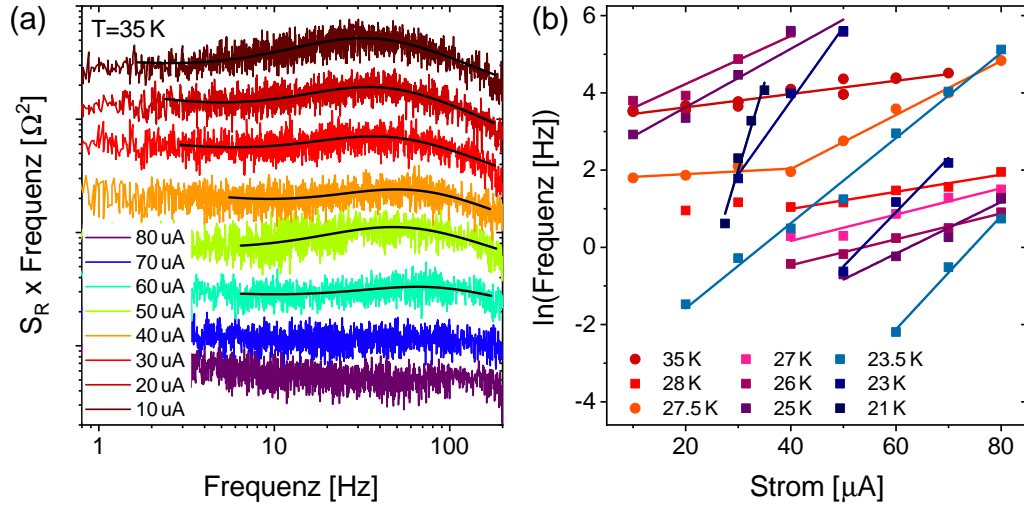


Abb. 5.8: Stromabhängigkeit der Lorentz-Spektren. (a) Spektrale Leistungsdichte multipliziert mit der Frequenz bei $T = 35$ K zeigt das Verschieben der Grenzfrequenz und die Unterdrückung der Lorentz-Amplitude für höhere Ströme. (b) Logarithmische Grenzfrequenz in Abhängigkeit des Stroms, welche für verschiedene Temperaturen ein lineares Verhalten zeigt (durchgezogene Linien).

temperaturabhängige Verschiebung der Lorentz-Spektren jeweils für den maximalen Messstrom ausgewertet wurde. Zusätzlich wird die Rauschamplitude des Lorentz-Beitrags für höhere Ströme zunehmend unterdrückt. Für einige wenige Temperaturen (bspw. $T = 27.5$ K) scheint es einen Schwellenwert des Stroms zu geben, ab dem die Grenzfrequenz zu verschieben beginnt. Ein ähnliches stromabhängiges Verhalten wurde bereits in anderen ferroelektrischen organischen Ladungstransfersalzen beobachtet [153, 154] und mit der Existenz von polaren Clustern erklärt. Dabei bestimmt die elektrische Dipolenergie $E_{\text{Dipol}} = -\vec{p}\vec{E}_0$ zusätzlich die Potenziellandschaft des Fluktuators:

$$f_c = f_0 \exp\left(\frac{\vec{p}\vec{E}_0 - E_A}{k_B T}\right), \quad (5.1)$$

wobei p dem Dipolmoment und E_0 dem elektrischen Feld entspricht. Das Dipolmoment wird durch eine Ladungsdisproportionierung der Ladung δ innerhalb des Dimers hervorgerufen ($\vec{p} = \delta\vec{d}_{\text{Dimer}}$). Hierbei ist der Winkel zwischen dem Dipolmoment und dem elektrischen Feld zu beachten, der beispielsweise für die Anordnung der ET-Moleküle in κ -Cl einen Faktor von 0.4 ergibt [11], welcher im Folgenden für eine vorläufige Abschätzung auch für das κ -BETS-Mn-System angenommen wird. Wie aus Gleichung (5.1) ersichtlich, zeigt die Grenzfrequenz bei einer konstanten Temperatur eine exponentielle Abhängigkeit vom elektrischen

Feld. Dieses Feld hängt vom Widerstand R , dem Strom I und der Dicke der Probe d_{Probe} ab, sodass sich die beobachtete lineare Abhängigkeit der logarithmischen Frequenz vom Strom ergibt:

$$\ln(f_c) \sim \frac{0.4pR(T)}{k_B T d_{\text{Probe}}} I. \quad (5.2)$$

Die Steigungen m der linearen Fits aus Abbildung 5.8(b) entsprechen der Proportionalitätskonstanten aus Gleichung (5.2) und sind im Inset von Abbildung 5.9 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Dieser Wert, der für tiefe Temperaturen zunimmt, enthält jedoch noch den temperaturabhängigen Widerstand, weshalb die Betrachtung des Dipolmoments p aussagekräftiger ist (siehe Abbildung 5.9). Am Metall-Isolator-Übergang ist ein deutlicher Anstieg von p zu erkennen, welcher

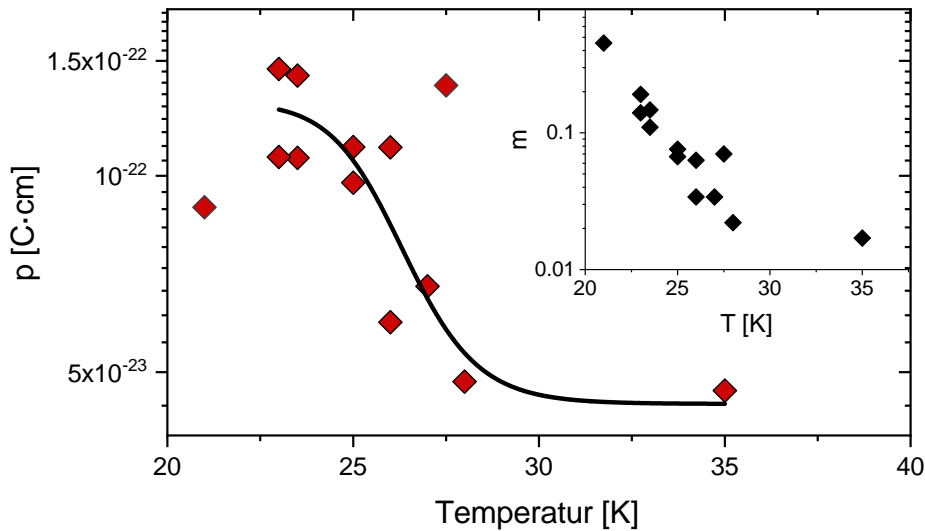


Abb. 5.9: Dipolmoment in Abhängigkeit der Temperatur, dessen Werte aus den stromabhängigen Lorentz-Spektren bestimmt wurden. Der Inset zeigt die Steigung der linearen Fits aus Abbildung 5.8(b).

mit dem Anwachsen von polaren Nanoregionen erklärt werden kann. Unterhalb von $T \sim 25$ K scheint der Wert zu sättigen, was durch die Anpassung mit einer Boltzmann-Funktion (schwarze Linie) verdeutlicht wird. Für die Bestimmung der Größe der polaren Regionen, die für die beobachteten stromabhängigen Lorentz-Spektren verantwortlich sind, ist die Kenntnis der Ladungsdisproportionierung nötig. Wird analog zu κ -Cl eine obere Grenze von $\delta < 0.1$ angenommen, ergibt sich mit dem Abstand der Moleküle innerhalb eines Dimers von $d = 3.5 \text{ \AA}$ [143] ein Radius von $r \approx 1000 \text{ nm}$ (2D) bzw. $r \approx 100 \text{ nm}$ (3D) bei $T = 23 \text{ K}$, was vergleichbar mit den Werten aus [11] ist. Der Parameter in drei Dimensionen entspricht dem Radius einer Kugel, während in zwei Dimensionen ein Zylinder-

volumen mit der Dicke einer ET-Schicht angenommen wird. Auffällig ist, dass vermehrt für Probe 2 Lorentz-Spektren auftreten. Diese Tatsache ist womöglich auf die geringe Probenqualität zurückzuführen, wobei Unordnung die Bildung von polaren Nanoregionen begünstigt.

Zusätzlich zu den Stromabhängigkeiten der spektralen Leistungsdichte ist unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs eine starke Zeitabhängigkeit der Spektren zu beobachten, was in Abbildung 5.10(a) dargestellt ist. Das Spektrum bei $T = 22$ K,

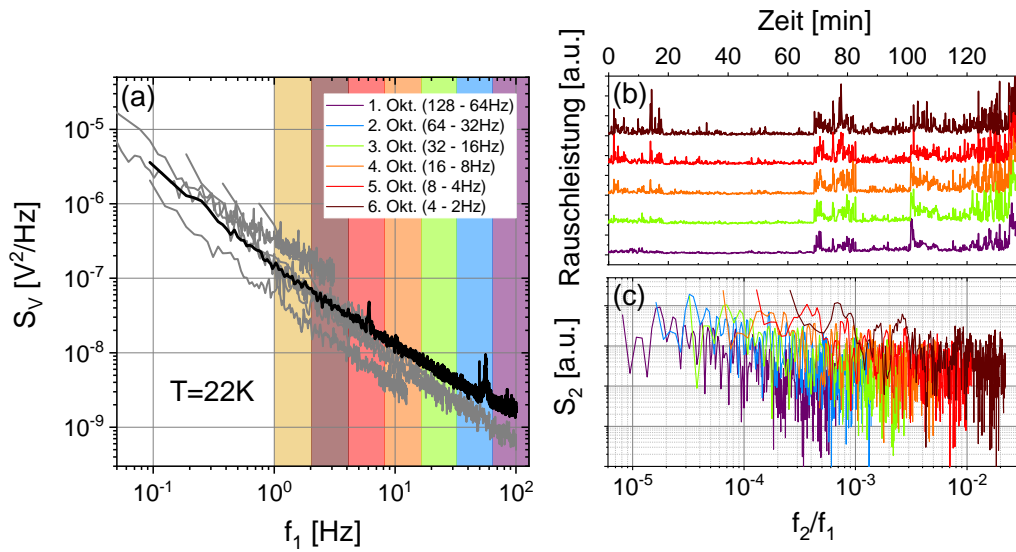


Abb. 5.10: (a) Messung des zeitabhängigen Ersten Spektrums bei $T = 22$ K in Probe 1 mittels Signalanalysator (grau) und Datenerfassungskarte (schwarz). (b) Zeitabhängige Rauschleistung des Ersten Spektrums für verschiedene Oktaven. (c) Zweites Spektrum in Abhängigkeit von f_2/f_1 .

das mit dem Signalanalysator aufgenommen wurde (in grau), zeigt einen vertikalen Versatz für unterschiedliche Frequenzbereiche, die zeitlich nacheinander gemessen wurden. Die über die gesamte Messzeit gemittelte spektrale Leistungsdichte, die mithilfe der Datenerfassungskarte bestimmt wurde, ist in schwarz dargestellt. Abbildung 5.10(b) zeigt das spektrale Gewicht von $S_V^{(1)}$ in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Oktaven, wobei eine deutliche Veränderung der Rauschleistung in gewissen Zeitabschnitten zu erkennen ist. Die spektrale Leistungsdichte $S^{(2)}$ der zeitabhängigen Rauschleistung (siehe Abbildung 5.10(c)) ist demnach frequenzabhängig und folgt einem Verlauf gemäß $1/f_2^{\alpha_2}$. Die Verschiebung der Oktaven zu höheren Werten für niedrigere Frequenzen f_2 lässt eine Beschreibung mit dem Droplet-Modell vermuten (vgl. Abschnitt 2.1.4). Messungen bei anderen Temperaturen zeigen jedoch auch das Zusammenfallen aller Spektren für verschiedene

Oktaven und damit keine Abhängigkeit von der Frequenz f_1 , was eine Beschreibung mit dem hierarchischen Modell impliziert.

Durch eine lineare Anpassung der doppellogarithmischen Auftragung von $S^{(2)}$ gegen f_2 lässt sich der Frequenzexponent α_2 bestimmen, der in Abbildung 5.11 in Abhängigkeit der Temperatur für Probe 1 (oben) und Probe 2 (unten) dargestellt ist. Von hohen Temperaturen kommend schwanken die Werte der verschiedenen

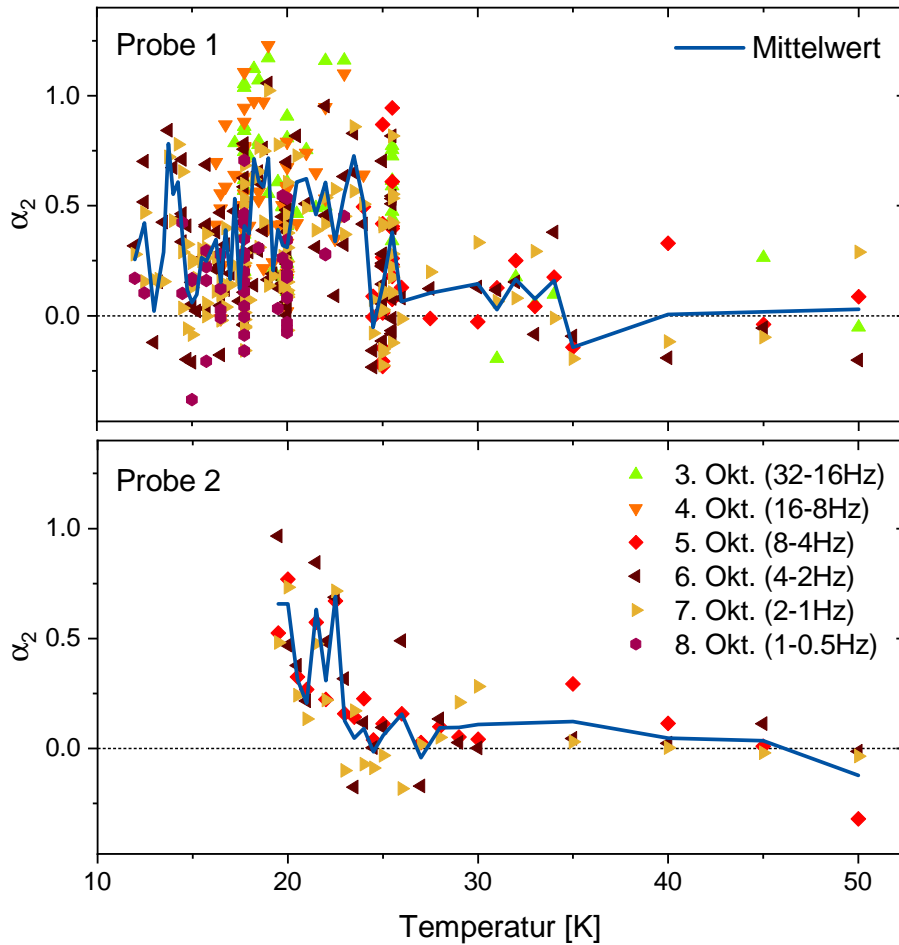


Abb. 5.11: Frequenzexponent des Zweiten Spektrums in Abhängigkeit der Temperatur für Probe 1 (oben) und Probe 2 (unten) für unterschiedliche Oktaven, markiert durch farbige Symbole. Die blaue Linie kennzeichnet den Mittelwert verschiedener Oktaven bei derselben Temperatur.

Oktaven um die Nulllinie, wobei ab $T \sim 25$ K ein abrupter Anstieg zu erkennen ist. Der Mittelwert verschiedener Oktaven bei derselben Temperatur ist durch die blaue Linie gekennzeichnet und zeigt deutlich erhöhte Werte unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs und damit frequenzabhängige Zweite Spektren $S^{(2)}$ für $T < T_{MI}$. Interessanterweise scheint α_2 bei $T \sim 15$ K wieder auf Null zu sinken

und danach erneut anzusteigen, weshalb die Ursache der korrelierten Fluktuatoren womöglich zwei verschiedenen Phänomenen zuzuschreiben ist. Der Anstieg unterhalb von $T \sim 15$ K fällt mit der Temperatur zusammen, bei denen dielektrische Merkmale zu erkennen sind, was weiter unten diskutiert wird. Abweichungen von Gaußschen Fluktuationen wurden ebenfalls am Metall-Isolator-Übergang in Nickelat-Heterostrukturen beobachtet [152] und einer elektronischen Phasenseparation zugeschrieben. Mögliche Ursachen für das frequenzabhängige Zweite Spektrum in κ -BETS-Mn sind demnach koexistierende Phasen, die ebenfalls zum starken Anstieg des Rauschniveaus am Übergang führen, sowie polare Nanoregionen. Diese Phänomene könnten das komplexe Verhalten des Zweiten Spektrums verursachen, bei dem wiederholte Werte leicht unterschiedliche Ergebnisse liefern und keine eindeutige Zuordnung zum hierarchischen bzw. Droplet-Modell möglich ist. Die Variation der verschiedenen Oktaven bei derselben Temperatur lässt sich durch die Betrachtung langer Wiederholungsmessungen verstehen, bei denen das Erste Spektrum selbst nach Stunden noch Veränderungen zeigt. Solche langsamen Fluktuationen wurden ebenfalls im dielektrischen Polarisationsrauschen von glasbildenden Systemen beobachtet [155] und mit der großen Heterogenität der Zeitkonstanten erklärt. Obwohl die Analyse des Zweiten Spektrums bei Probe 2 für tiefe Temperaturen nicht möglich war, ist ein sehr ähnliches Verhalten zu Probe 1 erkennbar, bei dem der Frequenzexponent bei T_{MI} bis zu $\alpha_2 \sim 1$ ansteigt.

5.1.3 Dielektrische Eigenschaften

Um eine mögliche ferroelektrische Ordnung in diesem System zu untersuchen, wurden Messungen der komplexen Impedanz mithilfe des Impedanzanalysators MFIA durchgeführt, aus der sich die dielektrische Funktion bestimmen lässt. Für die dielektrischen Messungen wurden zwei Proben verwendet, die von Prof. S. M. Winter (Goethe-Universität, Frankfurt / Wake Forest University, USA) zur Verfügung gestellt wurden, und mit einer Goldschicht plus Silberleitkleber (Probe SW-03 #2) oder direkt mit Kohlenstoffkleber (Probe SW-03 #3) kontaktiert. Aus der Leitfähigkeit, die in Abbildung 5.12 (oben) für Probe SW-03 #2 abgebildet ist, lässt sich der Metall-Isolator-Übergang durch einen abrupten Abfall bei $T \sim 22$ K erkennen. Die verwendeten Frequenzen liegen im Bereich von $f = 100$ Hz bis 5 MHz und sind durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. Unterhalb von T_{MI} spalten die Kurven für verschiedene Frequenzen auf, wobei die Leitfähigkeit für höhere Frequenzen reduziert wird. Die dielektrische Konstante (siehe Abbildung 5.12 (unten)) zeigt oberhalb von T_{MI} ungewöhnlich große Werte von

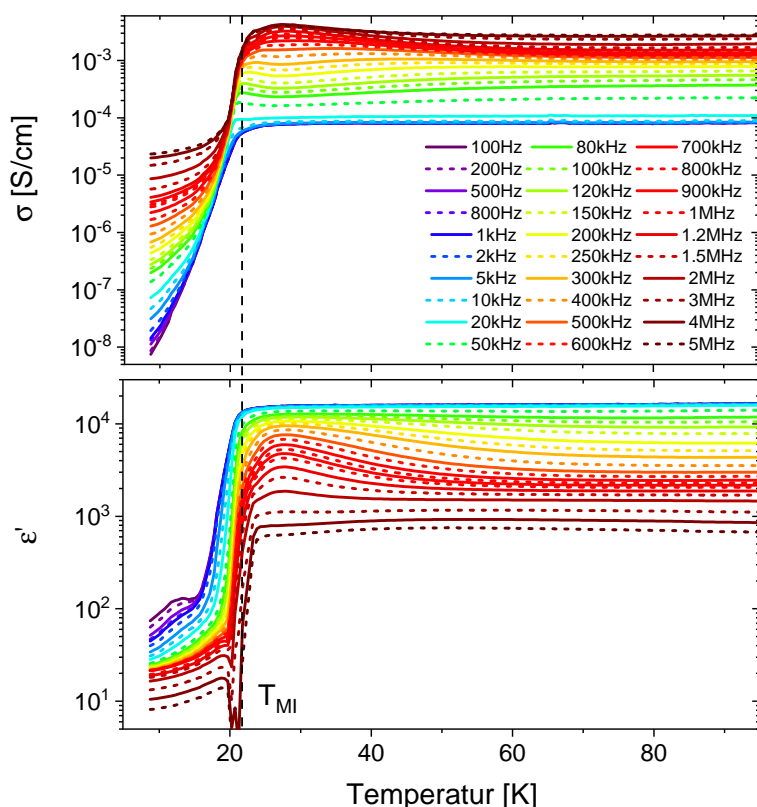


Abb. 5.12: Elektrische Leitfähigkeit (oben) und dielektrische Konstante (unten) in Abhängigkeit der Temperatur von Probe SW-03 #2 für verschiedene Frequenzen ($f = 100 \text{ Hz} - 5 \text{ MHz}$). Die gestrichelte schwarze Linie markiert den Metall-Isolator-Übergang.

$\varepsilon' > 1000$. Ein häufiger Effekt, der zu diesen riesigen Werten führt, sind Maxwell-Wagner-Relaxationen [156, 47], die durch Ladungsakkumulation an Grenzflächen hervorgerufen werden. Da die Grenzflächen wie dünne Parallelkondensatoren wirken, führen sie zu sehr großen Kapazitäten und damit zu den riesigen Werten von ε' . In Kollaboration mit Dr. P. Lunkenheimer und S. Schmid (Universität Augsburg) konnten die Messungen reproduziert und der Einfluss von Maxwell-Wagner-Relaxationen bestätigt werden. Durch die Anpassung der Messkurven mit einem Ersatzschaltbild der Probe und einer oder mehrerer Grenzschichten werden die ausgeprägten Merkmale oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs sehr gut beschrieben, weshalb sie extrinsischen Effekten zugeordnet werden. Aufgrund der relativ hohen Leitfähigkeit oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs bilden sich durch die Grenzschicht der elektrischen Kontakte und der Oberfläche der Probe Schottky-Dioden aus, die zu einer starken Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Größen führen.

Unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs weist die dielektrische Konstante ein kleines Maximum bei $T \sim 12$ K auf, welches vergrößert in Abbildung 5.13(a) dargestellt ist. Für höhere Frequenzen verschiebt das Maximum zu höheren Tem-

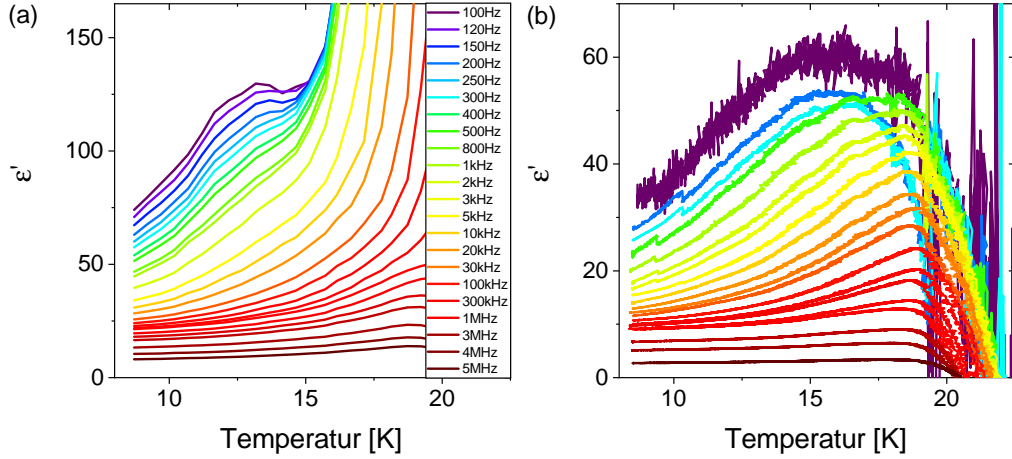


Abb. 5.13: Dielektrische Konstante in Abhängigkeit der Temperatur von Probe SW-03 #2 (a) und SW-03 #3 (b) für verschiedene Frequenzen unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs.

peraturen und wird zunehmend unterdrückt. Die dielektrische Konstante nimmt im Maximum für $f = 100$ Hz Werte von $\epsilon' \sim 130$ an. Die Frequenzabhängigkeit erinnert stark an Relaxor-artiges Verhalten, welches in anderen organischen Ladungstransfersalzen, wie κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ [52] und κ -Cl [157], beobachtet wurde. Im Gegensatz zu langreichweitiger ferroelektrischer Ordnung existiert lediglich eine kurzreichweitige Ordnung von polaren Nanoregionen. Das Maximum bei tiefen Temperaturen wurde mit einem anderen Messaufbau in Augsburg reproduziert. Darüber hinaus konnte aus den Anpassungen mit einem Ersatzschaltbild die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ und die Relaxationszeit τ des intrinsischen Prozesses bestimmt werden. Die inverse Auftragung von $\Delta\epsilon$ gegen die Temperatur ergibt ein Curie-Weiss-Verhalten $\Delta\epsilon \propto 1/(T - T_{CW})$ mit der Curie-Weiss-Temperatur T_{CW} . Die daraus bestimmte Temperatur $T_{CW} = 1.8$ K ergibt eine Abschätzung des Bereichs, in dem die Dipole einfrieren. Zusätzlich zeigt die Zeitkonstante τ unterhalb von $T \sim 15$ K Abweichungen von einem thermisch-aktivierten Verhalten. Im Gegensatz zum häufig beobachteten Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten wird dabei in der Arrhenius-Darstellung ($\log(\tau)$ vs. $1/T$) eine kleinere Steigung für tiefere Temperaturen beobachtet, was auf Tunnelprozesse zurückgeführt werden kann.

Zur Unterscheidung von extrinsischen und intrinsischen Effekten ist es hilfreich, verschiedene Kontaktierungen, wie aufgedampfte Goldflächen, Silberleitkleber und

Kohlenstoffkleber, sowie variierende Probengeometrien, insbesondere ein unterschiedliches Verhältnis von Fläche zu Dicke, zu verwenden [47]. Daher wurde eine zweite Probe (SW-03 #3) mit abweichender Probengeometrie und unterschiedlicher Kontaktierung untersucht. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.13(b) dargestellt und zeigen ebenfalls ein Maximum in der dielektrischen Konstante bei $T \sim 15$ K. Der starke Abfall oberhalb T_{MI} , der vermutlich durch Induktivitäten aufgrund der Verkabelung verursacht wird, könnte jedoch fälschlicherweise zu der Ausbildung eines Maximums führen, weshalb diese Daten kritisch zu betrachten sind. Dadurch, dass das frequenzabhängige Maximum unterhalb von T_{MI} jedoch nicht durch das oben erwähnte Ersatzschaltbild beschrieben werden kann, ist anzunehmen, dass es sich hierbei um intrinsische Effekte mit Relaxorartiger Ferroelektrizität handelt. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit Messungen der Fluktuationsspektroskopie, bei denen sowohl stromabhängige Zwei-Niveau-Prozesse sowie räumlich korrelierte Fluktuatoren auftreten. Beide Effekte wurden ebenfalls in den ferroelektrischen Systemen β' -(ET)₂ICl₂ [154], κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl [11] sowie κ -(ET)₂Hg(SCN)₂Cl (siehe Abschnitt 5.2) beobachtet. Daher ist davon auszugehen, dass in analoger Weise die Lokalisierung der Löcher innerhalb der Dimere für die polare Dynamik verantwortlich ist. Bei diesem Szenario lokalisiert die Ladung zunächst am Metall-Isolator-Übergang aufgrund der starken elektronischen Korrelationen auf den Dimeren, sodass ein Mott-isolierender Zustand eingenommen wird. Dabei verursachen die Löcher, die innerhalb des Dimers delokalisiert sind, die beobachtete Dynamik der Dipole, welche mit sinkender Temperatur zunehmend verlangsamt wird. Die Ergebnisse demonstrieren eine mögliche Ausbildung von elektronischer Ferroelektrizität in κ -BETS-Mn durch intradimere Freiheitsgrade und bestätigen viele Gemeinsamkeiten mit anderen dimerisierten κ -(ET)₂X-Systemen, welche im nächsten Abschnitt behandelt werden.

5.2 Ladungsordnung in κ -(ET)₂Hg(SCN)₂Cl

Das Besondere an dem System κ -(BEDT-TTF)₂Hg(SCN)₂Cl (kurz κ -HgCl) ist ein Metall-Isolator-Übergang bei $T_{\text{MI}} = T_{\text{FE}} \approx 30$ K [158], der mit einer Ladungsordnung innerhalb der ET-Dimere einhergeht [114]. Mit Quecksilber als Metall-Ion gehört es zur Familie der Systeme κ -(BEDT-TTF)₂Hg(SCN)_{3-n}X_n ($X = \text{Cl, Br, I}$; $n = 1, 2$), die je nach Zusammensetzung unterschiedliche Temperaturen des Metall-Isolator-Übergangs aufweisen [158]. Im Gegensatz zu κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Z mit orthorhombischer Kristallsymmetrie, weist κ -HgCl eine monokline Symmetrie

auf. Üblicherweise handelt es sich bei den dimerisierten κ -(ET)₂X-Systemen mit einem effektiv halbgefüllten Leitungsband um Mott-Isolatoren, bei denen Ladungsordnung wegen der viel stärkeren Coulomb-Wechselwirkung U im Vergleich zu V selten auftritt. Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie [115] haben jedoch gezeigt, dass κ -HgCl im Vergleich zu anderen Dimer-Mott-Systemen eine schwächere Dimerisierung besitzt. Im Dimer-Modell wird angenommen, dass das intradimere Transferintegral t_{intra} sehr viel größer ist als die interdimeren Transferintegrale [103]. In κ -HgCl ist t_{intra} jedoch deutlich kleiner als bei anderen Dimer-Mott-Systemen [114, 113], was auf strukturelle Eigenschaften zurückzuführen ist. Die nicht-planaren Anionen bewirken eine Verschiebung der parallel angeordneten ET-Moleküle innerhalb eines Dimers, was den Orbitalüberlapp und damit das intradimere Transferintegral reduziert [159]. Daher stellt es ein System dar, welches zwischen den stark-dimerisierten Materialien mit halber Bandfüllung und den nicht- bzw. schwach-dimerisierten Systemen mit 1/4-gefülltem Leitungsband liegt. Diese Beobachtungen betonen die Relevanz der intradimeren Freiheitsgrade in den stark-dimerisierten κ -Systemen, welche im Fall von κ -HgCl in einer Ladungsordnung innerhalb des Dimers resultieren. Für den Mott-Isolator κ -Cl, bei dem der antiferromagnetische Übergang bei $T_N = T_{\text{FE}} = 27$ K mit einer ferroelektrischen Ordnung einhergeht, wurde ein ähnliches Szenario vorgeschlagen, wobei der Mechanismus der Ladungsordnung experimentell nicht nachgewiesen werden konnte, was womöglich auf eine geringe Ladungsdisproportionierung zurückzuführen ist, die unterhalb der Auflösungsgrenze liegt. Zusätzlich existieren bei κ -Cl starke Probenabhängigkeiten [157], da sowohl Proben mit langreichweitiger ferroelektrischer Ordnung als auch mit Relaxor-artigem Verhalten beobachtet wurden. Die gleichzeitige Ausbildung von magnetischer und ferroelektrischer Ordnung in κ -Cl führt zu Multiferrozität, wobei als Ursache die Reduzierung der Spinfrustration aufgrund von Ladungsordnung diskutiert wurde, was eine magnetische Ordnung ermöglicht.

Im Gegensatz zu κ -Cl konnte die Ladungsordnung in κ -HgCl experimentell mittels optischer Spektroskopie nachgewiesen werden [114]. Durch die Betrachtung der ladungssensitiven C=C-Bindung des ET-Moleküls kann die Ladungsverteilung in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs existiert nur ein Peak bei 1450 cm^{-1} , welcher jedoch unterhalb von $T_{\text{MI}} \approx 30$ K in zwei Peaks aufspaltet und damit eindeutig auf eine Ladungsordnung auf zwei nicht-äquivalenten ET-Molekülen hinweist. Die Ladungsdisproportionierung, welche zu $\delta = 0.2e$ bestimmt wurde, ermöglicht in Kombination mit der Dimerisierung ein effektives Dipolmoment, was zu langreichweitiger ferroelektrischer Ordnung oder zur Ausbildung kurzreichweitiger polarer Regionen führen

kann. Messungen der dielektrischen Konstanten zeigten einen Curie-artigen Anstieg am Metall-Isolator-Übergang [113] und implizieren damit eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung. Dies macht das System ebenfalls zu einem multiferroischen Kandidaten, da ESR-Messungen in [158] zunächst eine antiferromagnetische Ordnung vermuten ließen. Neuere ESR-Messungen sowie Messungen der spezifischen Wärme zeigten jedoch keine Signaturen einer magnetischen Ordnung [113], weshalb stattdessen eine ladungsordnungsinduzierte 1D-Quantenspinflüssigkeit vorgeschlagen wurde.

Zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in κ -HgCl wurden Messungen der Fluktuationsspektroskopie an zwei Proben (Probe 1 (#TT04), Probe 2 (#TT05)) durchgeführt, die von Dr. H. Schubert aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Lang hergestellt wurden. Die Widerstände der beiden Proben, die senkrecht zu den leitfähigen Ebenen entlang der kristallographischen *a*-Achse durchgeführt wurden, sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Für höhere Temperaturen ($T > 30$ K) zeigen

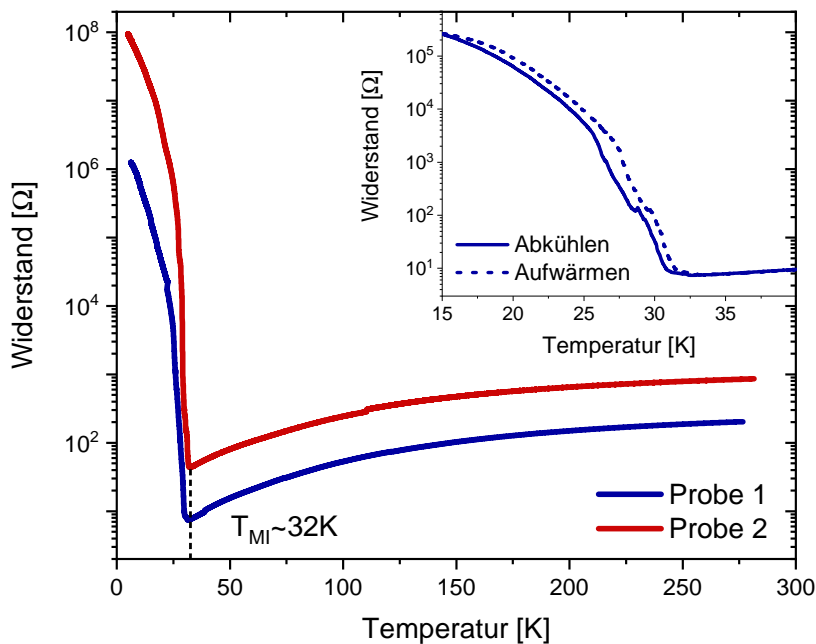


Abb. 5.14: Widerstände von zwei Proben des Systems κ -(BEDT-TTF)₂Hg(SCN)₂Cl in Abhängigkeit der Temperatur. Der Metall-Isolator-Übergang bei $T_{MI} \approx 30$ K wird von einer Hysterese zwischen Aufwärmen und Abkühlen begleitet (siehe Inset).

die Widerstände, die mittels Vierleitermethode gemessen wurden, metallisches Verhalten. In diesem Bereich fällt der Widerstand von Probe 1 um einen Faktor 27 und von Probe 2 um einen Faktor 20 ab. Der spezifische Widerstand bei $T = 280$ K beträgt $\rho_{\perp} = 242 \Omega\text{cm}$ (Probe 2) und liegt damit um fast zwei Größenordnungen

höher als der Wert parallel zu den leitfähigen Ebenen ($\rho_{\parallel}(300\text{ K}) = 3 - 4\ \Omega\text{cm}$) aus der Literatur [158]. Im Vergleich zu anderen κ -Systemen wie κ -Br oder κ -Cu(SCN)₂, die typischerweise halbleitendes Verhalten bei hohen Temperaturen sowie ein breites Maximum bei $T \sim 100\text{ K}$ zeigen, ist ein großer Unterschied im Widerstandsverhalten zu beobachten. Die Widerstandskurven von κ -HgCl sind in Abbildung 5.15(a) in einer doppellogarithmischen Darstellung aufgetragen, woraus sich im metallischen Bereich ein Verhalten $\rho(T) \sim T^b$ mit den Exponenten $b_1 = 1.8$ bzw. $b_2 = 1.6$ für Probe 1 bzw. 2 bestimmen lässt. In [158] wurde für Temperaturen zwischen $T \sim 50 - 150\text{ K}$ ein Verhalten gemäß $\rho \sim T^2$ berichtet.

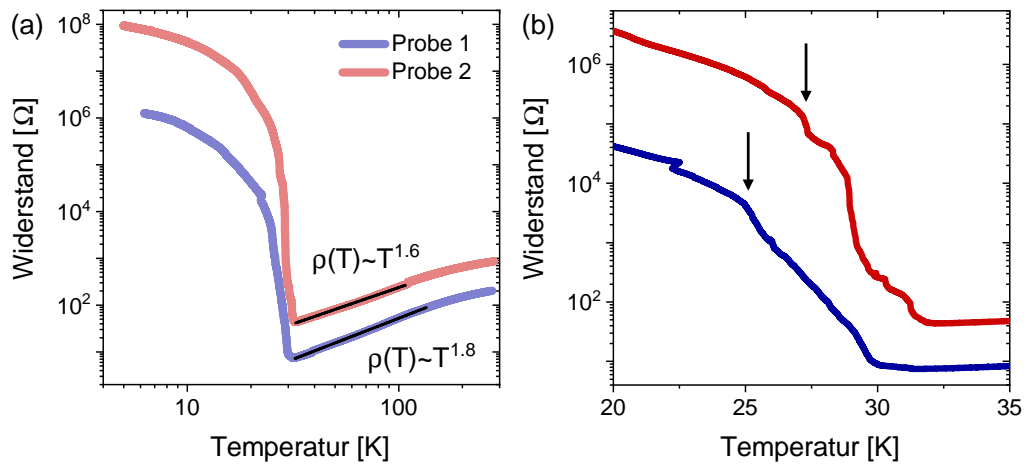


Abb. 5.15: (a) Doppellogarithmische Auftragung der Widerstände, wobei der metallische Bereich durch ein Potenzgesetz $\rho(T) \sim T^b$ angepasst werden kann. (b) Vergrößerung des Bereichs um den Metall-Isolator-Übergang, in dem eine zusätzliche Anomalie bei $T \sim 27\text{ K}$ (Probe 2) bzw. $T \sim 25\text{ K}$ (Probe 1) zu erkennen ist (gekennzeichnet durch Pfeile).

Der Metall-Isolator-Übergang bei $T_{\text{MI}} = T_{\text{CO}} \approx 30\text{ K}$, der mit einer Ladungsordnung einhergeht, ist von einem starken Widerstandsanstieg um 5-6 Größenordnungen begleitet. Der Ladungsordnungsübergang zeigt eine Hysterese zwischen der Abkühl- und Aufwärmkurven (siehe Inset in Abbildung 5.14), was für einen Phasenübergang erster Ordnung spricht. Dies ist in Übereinstimmung mit Messungen der thermischen Ausdehnung, bei denen die relative Längenänderungen sprunghafte Anomalien bei $T_{\text{MI}} = 30\text{ K}$ zeigt [113]. Im Gegensatz dazu wurde in [158] von einer Abwesenheit der Hysterese in Widerstandsmessungen berichtet. Unterhalb von $T \sim 25\text{ K}$ beginnt der starke Widerstandsanstieg abzuflachen, was für Probe 1 (blaue Kurve in Abbildung 5.14) stärker ausgeprägt ist und womöglich auf Effekte nichtlinearer Strom-Spannungs-Kennlinien zurückzuführen ist. In [158] wurde zusätzlich eine Widerstandsanomalie bei $T = 27 - 28\text{ K}$ beobachtet, sodass dort

ein zusätzlicher Phasenübergang oder eine Änderung des Transportmechanismus vermutet wird. Dieser Temperaturbereich ist für die zwei gemessenen Proben in Abbildung 5.15(b) dargestellt, woraus sich ebenfalls eine Anomalie bei $T \sim 27$ K (Probe 2) bzw. $T \sim 25$ K (Probe 1) erkennen lässt.

5.2.1 Komplexe Ladungsträgerdynamik im ladungsgeordneten Zustand

Zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik wurden Messungen der Spannungs- bzw. Stromfluktuationen durchgeführt. Durch die starke Widerstandsänderung am Metall-Isolator-Übergang muss die Messmethode für unterschiedliche Temperaturbereiche angepasst werden, sodass für $T \gtrsim 30$ K eine Vierpunkt-AC-Methode und für $T \lesssim 30$ K eine Vierpunkt-DC bzw. Zweipunkt-DC-Konfiguration verwendet wurde. Die Ergebnisse der Rauschmessungen sind in Abbildung 5.16(a) und (b) für Probe 1 bzw. 2 gezeigt, wobei die unterschiedlichen Farben verschiedenen Messreihen entsprechen. Oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs ist die Rauschamplitude nahezu konstant und steigt leicht für tiefere Temperaturen an, während der Widerstand abfällt. Bei Probe 2 wird die Messgenauigkeit für $T > T_{\text{MI}}$ durch den Rauschuntergrund des experimentellen Messaufbaus bzw. des Lock-In-Verstärkers ($S_V(1 \text{ Hz})/V^2 \sim 2 \cdot 10^{-11} \text{ 1/Hz}$) limitiert. Aus diesem Untergrund tritt eine kleine Erhöhung bei $T \sim 120$ K hervor (gekennzeichnet durch einen Pfeil), die wahrscheinlich durch die langsame strukturelle Dynamik der Etyhlenendgruppen in den ET-Molekülen verursacht wird. Messungen der thermischen Ausdehnung [115] zeigten, dass das System κ -HgCl ähnlich zu den anderen κ -(ET)₂X-Systemen einen strukturellen Glasübergang bei $T_g \approx 63$ K aufweist, der von den Orientierungsfreiheitsgraden der Etyhlenendgruppen herührt. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der kühlratenabhängigen Glasübergangstemperatur ergab einen Wert von $E_A = 2800$ K. Zusätzlich zeigten *ab initio*-Rechnungen [115], dass nur die inneren Etyhlenendgruppen einen Glasübergang aufweisen, was in Übereinstimmung mit dem empirischen Kriterium für Glasübergänge $E_A/\Delta E > 5$ aus [1] ist. Solch ein Glasübergang äußert sich häufig in einem breiten Maximum der Widerstandsfluktuationen bei $T \sim 100$ K [1] und einer Verschiebung von spektralem Gewicht zu tiefen Frequenzen. Eine detaillierte Auswertung des Rauschverhaltens am Glasübergang in κ -HgCl war jedoch aufgrund des hohen Rauschuntergrunds nicht möglich.

Bei $T \sim 30$ K ist ein starker Anstieg der spektralen Leistungsdichte um 2-3 Größenordnungen für beide Proben zu beobachten, der mit dem Metall-Isolator-Übergang zusammenfällt und vermutlich ein allgemeines Merkmal von Phasenübergängen ers-

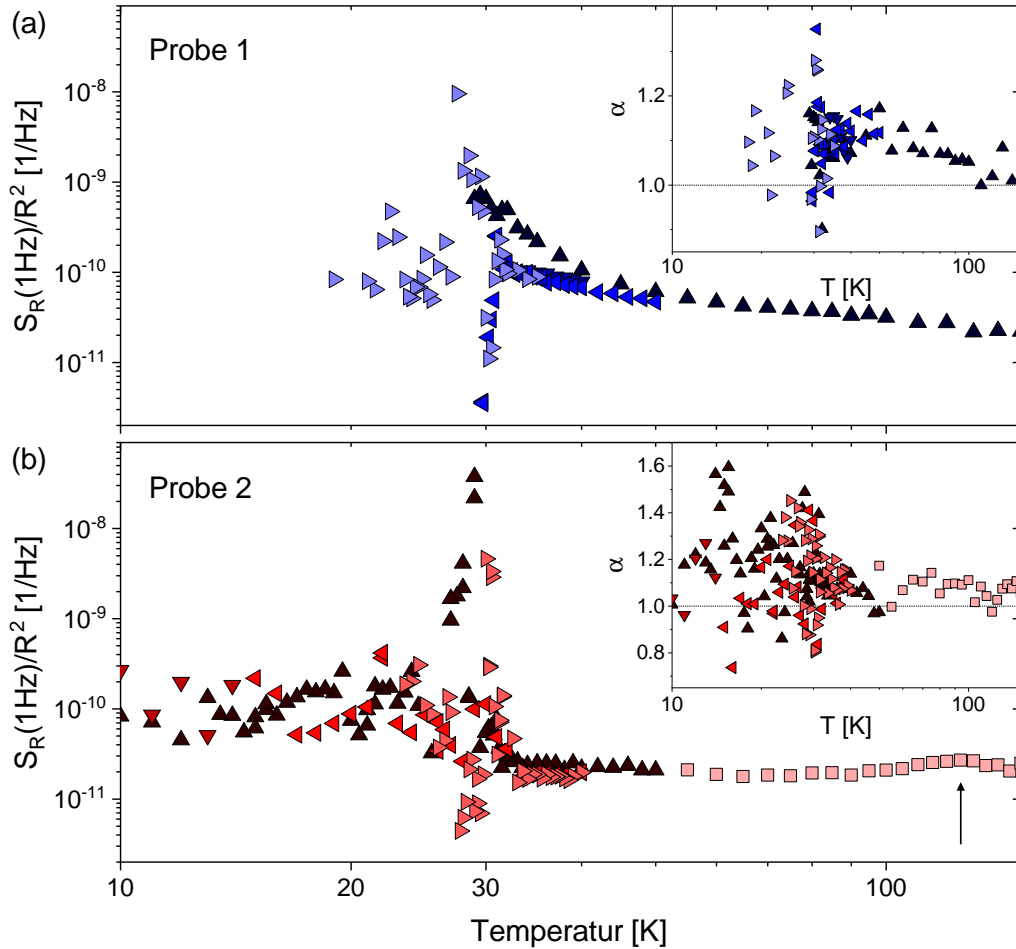


Abb. 5.16: Normierte spektrale Leistungsdichte der Widerstandsfluktuationen in Abhängigkeit der Temperatur von κ -HgCl für (a) Probe 1 und (b) Probe 2. Die Insets zeigen den Frequenzexponenten α der $1/f$ -Spektrien. Verschiedene Farben und Symbole kennzeichnen unterschiedliche Messreihen.

ter Ordnung ist [149]. Diese starken Fluktuationen, die häufiger an Metall-Isolator-Übergängen beobachtet werden (vgl. Abschnitte 5.1 und 6.2), können auf stark inhomogene Strompfade zurückgeführt werden, die aus der Koexistenz metallischer und isolierender Cluster am Phasenübergang resultieren. Für tiefere Temperaturen sättigt das Rauschniveau bei einem Wert von $S_R(1\text{Hz})/R^2 \sim 10^{-10}$ 1/Hz und liegt damit über dem Niveau des metallischen Bereichs. Obwohl die Messergebnisse der beiden Proben qualitativ ein ähnliches Verhalten zeigen, unterscheidet sie, dass für Probe 1 ein starker Abfall vor dem Anstieg am ferroelektrischen Übergang stattfindet, der für Probe 2 weniger stark ausgeprägt ist. Solch ein Minimum in der Rauschamplitude am Ladungsordnungsübergang wurde ebenfalls in früheren

Arbeiten an α -(*ET*)₂*I*₃ [160] beobachtet.

Der Frequenzexponent (siehe Insets in Abbildung 5.16) zeigt unterhalb des ferroelektrischen Übergangs erhöhte Werte, was einer Verschiebung von spektralem Gewicht zu tiefen Frequenzen entspricht. Auffällig ist jedoch, dass die Werte stark schwanken. Die sehr großen Werte von $\alpha \gtrsim 1.4$ können durch Nichtgleichgewichtsprozesse hervorgerufen werden bzw. die Hochfrequenzflanke von Lorentz-Spektren widerspiegeln. Dieses komplexe Verhalten lässt sich durch die starken Strom- und Zeitabhängigkeiten der Spektren bei tiefen Temperaturen ($T < T_{\text{MI}}$) erklären. Während die spektrale Leistungsdichte oberhalb des Ladungsordnungsübergangs mit dem Quadrat des Messstroms skaliert ($S_V \propto I^2$), wie es nach dem Hooge-Gesetz [25] zu erwarten ist, wird unterhalb des Übergangs ein ungewöhnliches Verhalten in Abhängigkeit des elektrischen Feldes beobachtet. Dies ist beispielhaft in den Abbildungen 5.17 und 5.18 dargestellt. Der für die Rauschmessungen verwendete Messstrom lag dabei stets im linearen Bereich der *IV*-Kennlinien. Bei vereinzelt Temperaturen wurden überlagerte Lorentz-Spektren beobachtet, was in Abbildung 5.17(a) zu sehen ist. Aus der Anpassung des Lorentz-Beitrags

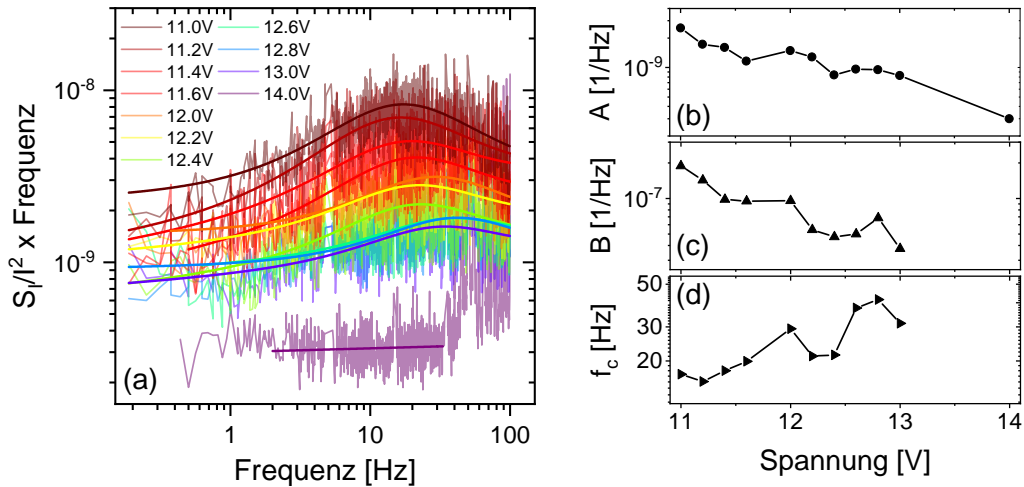


Abb. 5.17: (a) Stromabhängigkeit der spektralen Leistungsdichte S_I/I^2 multipliziert mit der Frequenz im Fall von überlagerten Lorentz-Spektren, beispielhaft für Probe 2 bei $T = 10$ K. Die extrahierten Fitparameter sind rechts gezeigt, wobei A die Rauschamplitude des $1/f$ -Beitrags bei 1 Hz (b), B die Amplitude des Lorentz-Beitrags (c) und f_c die Grenzfrequenz beschreibt (d).

gemäß Gleichung (3.1) (farbige Linien) können die Fitparameter A , B und f_c (Abbildung 5.17 (rechts)) extrahiert werden. Für höhere elektrische Felder wird sowohl die Rauschamplitude A des $1/f$ -Beitrags (Abbildung 5.17(b)) als auch die Amplitude des Lorentz-Beitrags B (Abbildung 5.17(c)) verringert. Zusätzlich

scheint die Grenzfrequenz f_c für größere Ströme zu höheren Frequenzen zu verschieben. Jedoch ist in der Darstellung der logarithmischen Grenzfrequenz keine deutliche lineare Abhängigkeit zu erkennen, welche ein exponentielles Verhalten widerspiegeln würde. Eine ähnliche Stromabhängigkeit der Lorentz-Beiträge wurde bereits in den Systemen κ -BETS-Mn (siehe Abschnitt 5.1), κ -Cl und β' -ICl₂ beobachtet [11, 153, 154], die Relaxor-artige Ferroelektrizität zeigen. Dort wurde die komplexe Stromabhängigkeit mit der Beeinflussung der Größe und Orientierung von polaren Nanoregionen erklärt (vgl. Abschnitt 5.1). Teilweise zeigt die spektrale Leistungsdichte jedoch auch eine sprunghafte Änderung der Spektren mit Erhöhung des Stroms, was in Abbildung 5.18(a) dargestellt ist, sodass das Rauschniveau zwischen mehreren diskreten Werten zu wechseln scheint. Anderer-

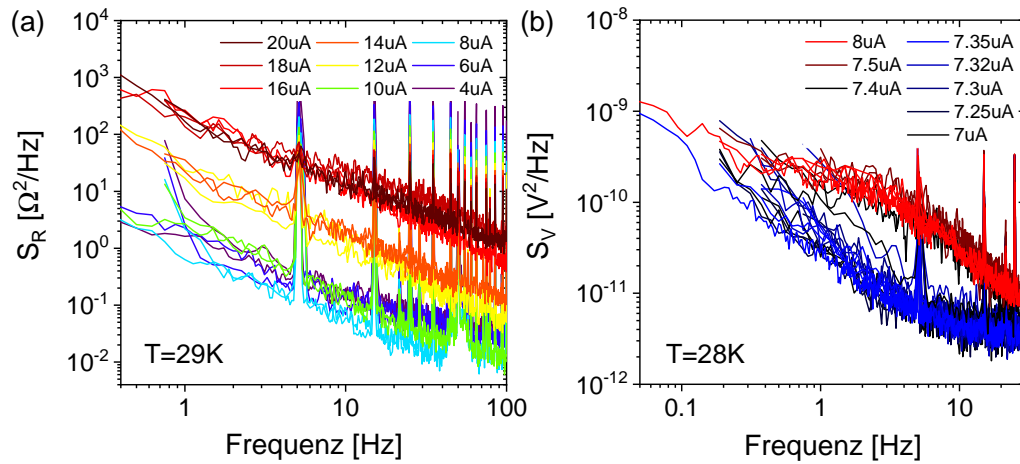


Abb. 5.18: Stromabhängigkeit der spektralen Leistungsdichte unterhalb von T_{MI} in Probe 2, bei denen (a) ein vertikaler Versatz der $1/f$ -Spektren für unterschiedliche Ströme oder (b) ein Grenzwertverhalten mit verschiedenen Rauschzuständen zu beobachten ist.

seits wird aber auch ein Grenzwertverhalten beobachtet, bei dem sich die Form des Spektrums ab einer gewissen Stromstärke ändert (siehe Abbildung 5.18(b)). Während die spektrale Leistungsdichte für niedrigere Ströme ($I = 7 - 7.35 \mu\text{A}$) ein $1/f$ -Spektrum aufweist, wird für höhere Ströme ($I = 7.4 - 8 \mu\text{A}$) ein Lorentz-Spektrum sichtbar. Dies bedeutet, dass ein höherer Strom den Wechsel eines dominierenden Fluktuators zwischen zwei Zuständen ermöglicht, was durch die Verringerung der Energiebarriere durch das angelegte elektrische Feld verursacht werden könnte. Diese Eigenschaft widerspricht jedoch dem Verhalten aus Abbildung 5.17, bei dem höhere Felder einen Zustand zu stabilisieren scheinen. Was das Erkennen einer klaren Systematik der Stromabhängigkeit erschwert, sind zusätzliche Zeitabhängigkeiten der spektralen Leistungsdichte (siehe Abbildung

5.19(a),(b)). Die Spektren unterschiedlicher Frequenzbereiche, die mit dem Si-

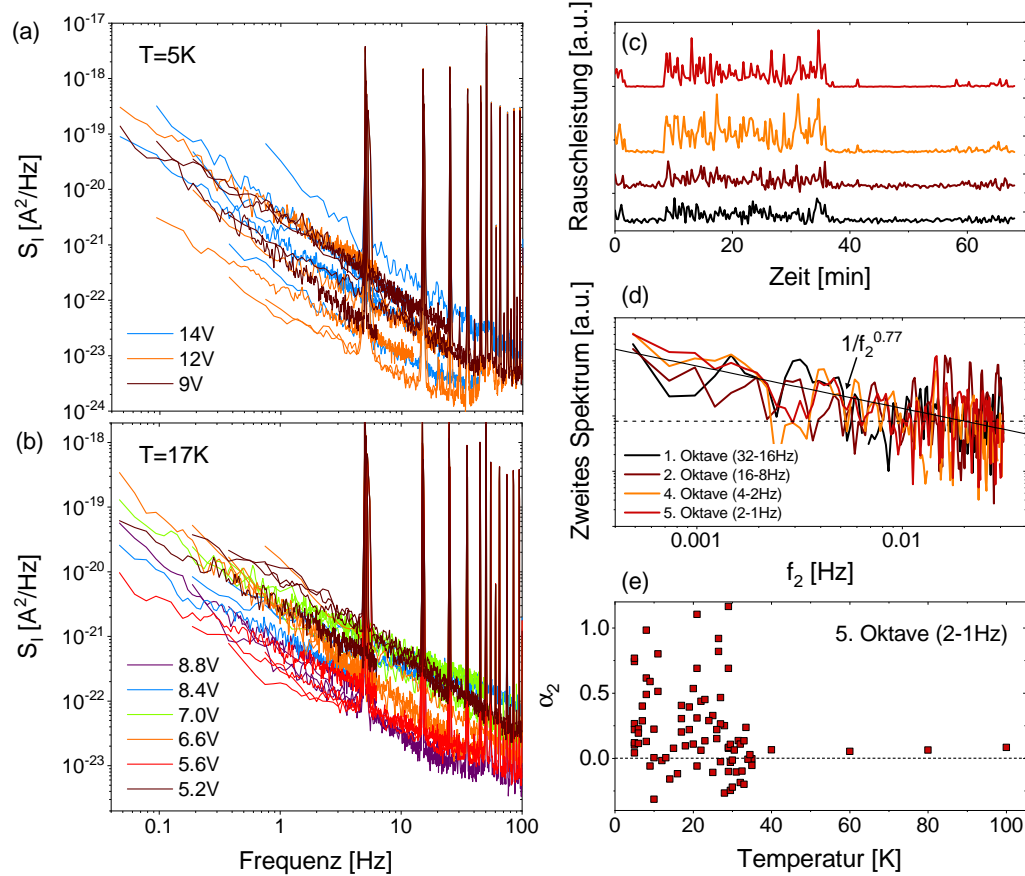


Abb. 5.19: Zeitabhängigkeit der spektralen Leistungsdichte der Stromfluktuationen bei $T = 5\text{ K}$ (a) sowie $T = 17\text{ K}$ (b) für Probe 2, die unabhängig von der angelegten Spannung zu beobachten ist. (c) Spektrales Gewicht unterschiedlicher Oktaven in Abhängigkeit der Zeit. (d) Zweites Spektrum des Signals aus (c), das eine Frequenzabhängigkeit $S^{(2)} \sim 1/f_2^{\alpha_2}$ zeigt. (e) Temperaturabhängiger Frequenzexponent α_2 des Zweiten Spektrums.

gnalanalysator nacheinander aufgenommen werden, verändern sich stark mit der Zeit, was beispielhaft für $T = 5\text{ K}$ und $T = 17\text{ K}$ dargestellt ist. Dieses Verhalten wurde nur unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs beobachtet und blieb bis zu tiefen Temperaturen bestehen. Die Überprüfung räumlich korrelierter Fluktuationen erfolgt mithilfe des Zweiten Spektrums. Das spektrale Gewicht des Ersten Spektrums in Abhängigkeit der Zeit einer Messung bei $T = 5\text{ K}$ ist in Abbildung 5.19(c) dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Rauschleistung unterschiedlicher Oktaven, gekennzeichnet durch verschiedene Farben, zeitlich variiert. Das Zweite Spektrum des zeitabhängigen Ersten Spektrums ist in Abbildung 5.19(d)

dargestellt und zeigt eine Frequenzabhängigkeit gemäß $S^{(2)} \propto 1/f_2^{0.77}$. Aufgrund des relativ hohen Rauschuntergrunds und der vielen Peaks im Spektrum konnten jedoch nur höhere Oktaven, d. h. niedrige Frequenzen f_1 , ausgewertet werden. Die Temperaturabhängigkeit des Frequenzexponenten α_2 des Zweiten Spektrums (siehe Abbildung 5.19(e)) im Frequenzbereich $f_1 = 2 - 1$ Hz zeigt unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs stark erhöhte Werte, während für $T > T_{\text{MI}}$ das Zweite Spektrum frequenzunabhängig ($\alpha_2 \sim 0$) ist. Allerdings fluktuieren die Werte bei tiefen Temperaturen stark und sind durch den hohen Rauschuntergrund von S_1 fehlerbehaftet. Trotzdem erinnert der Trend der Frequenzabhängigkeit des Zweiten Spektrums im isolierenden Bereich sowie die komplexe Stromabhängigkeit an das Verhalten von κ -Cl [153], κ -Cu₂(CN)₃ [11] und β' -ICl₂ [154]. In diesen Systemen tritt ebenfalls eine ferroelektrische Ordnung, jedoch mit Relaxor-artigem Verhalten, auf. Neben der komplexen Stromabhängigkeit wurden in κ -Cl und β' -ICl₂ ebenfalls räumlich korrelierte Fluktuationen bei tiefen Temperaturen beobachtet [11]. Analog können die Strom- und Zeitabhängigkeiten der spektralen Leistungsdichte in κ -HgCl auf die langreichweitige ferroelektrische Ordnung zurückgeführt werden, wobei jedoch größere Domänen das Rauschverhalten dominieren, deren Potenziallandschaft durch das elektrische Feld verändert wird.

5.2.2 Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit

Durch Untersuchungen an den Systemen θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ [2, 3, 127] wurde die Bedeutung der Kühlrate am Metall-Isolator-Übergang hervorgehoben. Theoretisch sollte dabei jeder Phasenübergang erster Ordnung durch hinreichend schnelles Abkühlen kinetisch vermieden werden können [127]. Diese Unterdrückung resultiert in metastabilen Zuständen bei tiefen Temperaturen, die neue physikalische Eigenschaften zeigen. Ob die kritische Kühlrate dabei experimentell zugänglich ist, hängt stark von dem jeweiligen System ab. Durch die Existenz des Phasenübergangs erster Ordnung in κ -HgCl, der ähnlich wie in den θ -Systemen mit einer Ladungsordnung verbunden ist, stellt sich die Frage, ob der Metall-Isolator-Übergang bei $T_{\text{MI}} = 30$ K in analoger Weise durch schnelles Abkühlen vermieden werden kann. Dies würde Aufschlüsse darüber geben, ob der glasartige Ladungszustand, der in θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ beobachtet wird, auch in den dimerisierten Systemen auftritt. Ein weiterer Effekt starker Kühlratenabhängigkeiten wurde bei dem deuterierten κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-System beobachtet [17], welches einen strukturellen glasartigen Übergang der Ethylenendgruppen aufweist. Dabei zeigte sich, dass der Grad der eingefrorenen Unordnung einen enormen Einfluss auf

die Position im Phasendiagramm und damit auf die elektronischen Eigenschaften hat [110, 1]. Zur Untersuchung dieser beiden Effekte in κ -HgCl wird die Probe jeweils mit einer sehr schnellen Kühlrate am Metall-Isolator-Übergang ($T_{\text{MI}} \sim 30$ K) bzw. am strukturellen Glasübergang ($T_{\text{g}} \sim 63$ K) abgekühlt und auf Veränderungen im Widerstand geachtet. Eine Kühlrate von $q \sim 11$ K/min bei T_{MI} , welche mit dem VTI-Kryostaten noch realisierbar ist, zeigte im Gegensatz zu den θ -Phasen-Systemen, bei denen der Ladungsordnungsübergang bereits mit solchen Kühlraten unterdrückt wird, keine Veränderung des Widerstands. Zum Erreichen noch schnellerer Abkühlraten wurde daher eine abgewandelte Heizpulsmethode (siehe Abschnitt 3.5) verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Für die Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit am Glasübergang (Abbildung 5.20(a),(b)) wird die Proben temperatur auf $T = 35$ K stabilisiert und der Heizstrom kontinuierlich erhöht, bis der Probenwiderstand oberhalb von $R(T_{\text{g}})$ liegt. Durch das gleichzeitige Messen des Widerstands beim Erhöhen des Heizstroms kann die Gleichgewichtstemperatur bestimmt werden. Das abrupte Abschalten der Stromquelle resultiert in einem sehr schnellen Abklingen der Proben temperatur, was durch die Aufnahme der Widerstandsänderung in dieser kurzen Zeit und dem anschließendem Abgleichen mit der Widerstandskurve $R(T)$ ersichtlich wird. Der Widerstandsbereich, der nach dem Abschalten des Heizstroms abgedeckt wird, ist in Abbildung 5.20(a) dargestellt. Mithilfe der Buffer-Methode des Messgeräts (Keithley 2400) kann der Widerstandsabfall in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen werden (siehe Inset). Die unterschiedlichen Farben entsprechen verschiedenen Heizspannungen, welche die Gleichgewichtstemperatur beeinflussen und damit den Widerstand bei $t = 0$ s. Die Kurven $R(t)$ werden dem temperaturabhängigen Widerstand $R(T)$ zugeordnet, woraus die Abhängigkeit $T(t)$ extrahiert wird (siehe Abbildung 5.20(b)). Die Kühlrate an der Glasübergangstemperatur lässt sich damit zu $q(T_{\text{g}}) \sim 70$ K/s bestimmen. Wie nach dem Modell aus [17] zu erwarten, zeigt der Temperaturabfall eine exponentielle Abhängigkeit. Kurz vor dem Sättigungsbereich sind jedoch leichte Abweichungen vom exponentiellen Verhalten zu erkennen, was bereits in früheren Arbeiten [11] beobachtet wurde.

Zur Untersuchung des kühlratenabhängigen Widerstands am Metall-Isolator-Übergang (Abbildung 5.20(c),(d)) wird eine Temperatur von $T = 15$ K stabilisiert. Beim schnellen Kühlen durch T_{MI} wurde darauf geachtet, dass nicht zusätzlich auch schnell durch T_{g} gekühlt wurde, d. h. die Gleichgewichtstemperatur blieb stets unterhalb von $T_{\text{g}} \sim 63$ K. Der abgedeckte Temperaturbereich beim Aufheizen der Probe ist in Abbildung 5.20(c) dargestellt. Die Farben im Inset von (c) und in (d) entsprechen unterschiedlichen Messströmen während des Temperaturabfalls, da sich der Widerstand am Metall-Isolator-Übergang um mehrere Größenordnungen

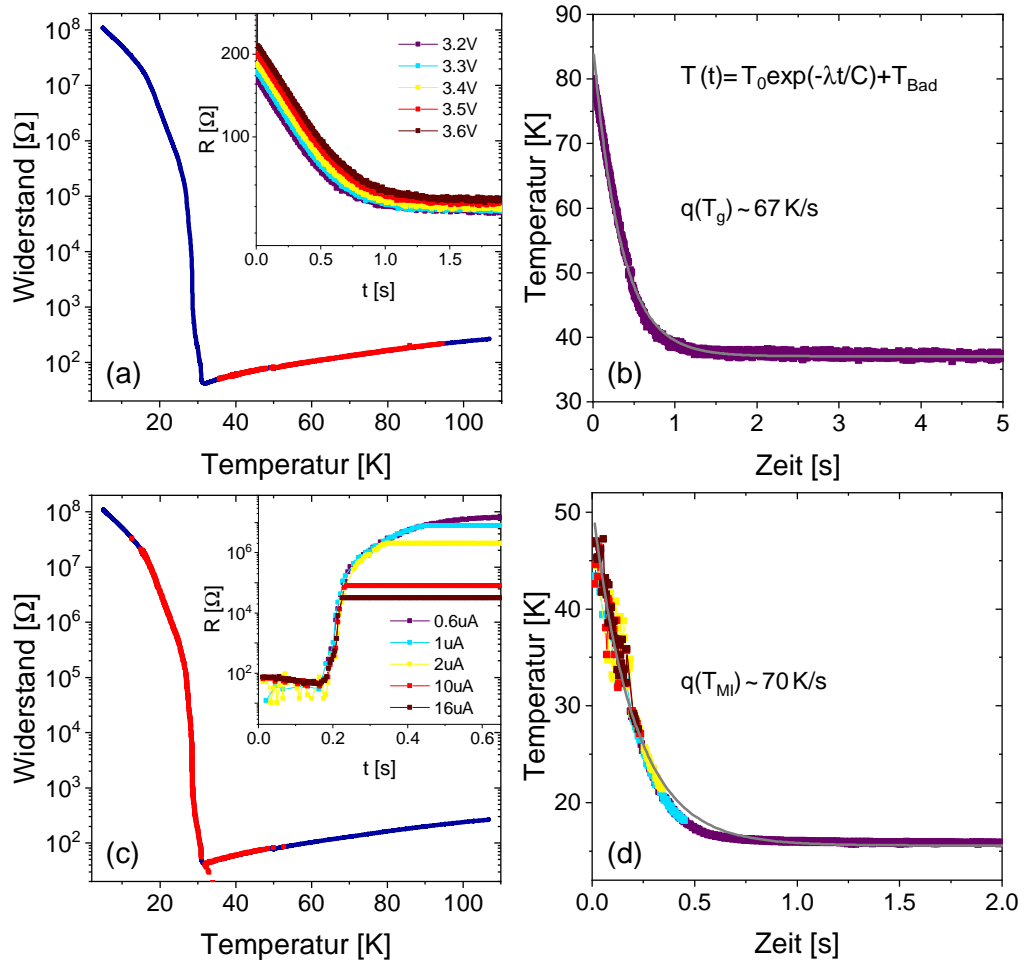


Abb. 5.20: Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit von κ -HgCl (Probe 2) mittels Heizpulsmethode am Glasübergang (oben) sowie am Metall-Isolator-Übergang (unten). (a), (c) Mit dem Heizstrom abgedeckter Temperaturbereich des Widerstands (rot) im Bereich des Glasübergangs bzw. des Metall-Isolator-Übergangs sowie der zeitabhängige Widerstand nach Abschalten des Heizstroms für unterschiedliche Heizspannungen bzw. Messströme (Inset). (b),(d) Abklingverhalten der Temperatur der Probe in Abhängigkeit der Zeit extrahiert aus dem Vergleich von $R(t)$ und $R(T)$ zur Bestimmung der Kühlrate bei T_g bzw. T_{MI} .

ändert. Ein zu großer Messstrom würde sonst die Probe beschädigen oder zu Aufheizeffekten führen. Die maximale deponierte Leistung wurde daher für die jeweiligen Ströme mithilfe der Compliance-Funktion des Messgeräts eingestellt, was den maximal messbaren Widerstand festlegt (horizontale Linien im Inset von Abbildung 5.20(c)). Die Bestimmung der Kühlrate aus dem $T(t)$ -Diagramm (siehe Abbildung 5.20(d)) durch die Verknüpfung von $R(t)$ und $R(T)$ ergibt ebenfalls eine Kühlrate von $q(T_g) \sim 70$ K/s, die durch die thermische Ankopplung an das

Temperaturbad bestimmt wird.

Die Widerstandskurven, die im Anschluss an die schnellen Kühlraten zur Überprüfung veränderter elektronischer Eigenschaften aufgenommen wurde, sind in Abbildung 5.21 gezeigt. Die Messungen nach schnellem Abkühlen durch den Glas-

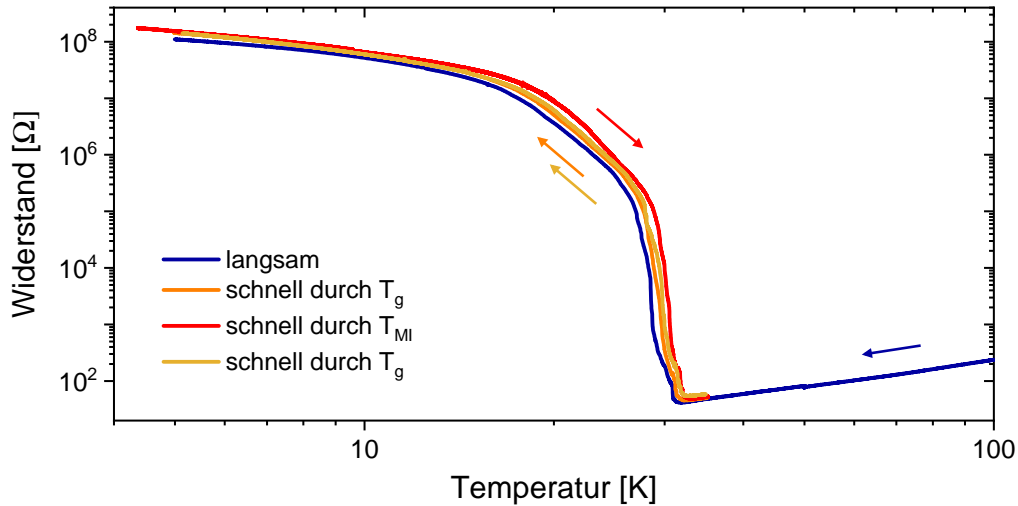


Abb. 5.21: Widerstandsmessungen von Probe 2 für langsames Abkühlen sowie nach der Anwendung der Heizpulsmethode. Nach schnellem Abkühlen durch den Glasübergang wurde der Widerstand im Abkühlen gemessen, während $R(T)$ nach schnellem Abkühlen durch T_{MI} im Aufwärmen gemessen wurde (gekennzeichnet durch Pfeile).

übergang wurden im Abkühlen aufgenommen, während die nach schnellem Kühlen durch den Metall-Isolator-Übergang im Aufwärmen vorgenommen wurden. Beim Vergleich der Widerstandsmessung des langsam gekühlten Zustands (blaue Kurve in Abbildung 5.21) mit den Messungen nach der Anwendung des Heizpulses (d. h. nach schnellem Kühlen durch T_g bzw. T_{MI}) ist keine signifikante Veränderung zu erkennen. Das bedeutet zum einen, dass der Metall-Isolator-Übergang durch experimentell erreichbare Abkühlraten nicht unterdrückt werden kann, da die kritische Kühlrate, die bei verschiedenen Glasbildnern über mehrere Größenordnungen variieren kann, zu groß ist. Eine mögliche Ursache könnte in der Dimerisierung des Systems liegen, welche die geometrische Frustration, die eine Glasbildung fördert, stark reduziert und das System daher auf experimentellen Zeitskalen immer in den geordneten Zustand übergeht. Ein kühlratenunabhängiger Widerstand für $q \sim 500$ K/min wurde jedoch auch in dem nicht-dimerisierten System α -I₃ beobachtet [161], welches einen Ladungsordnungsübergang bei $T_{MI} \sim 135$ K aufweist. Eine weitere Erkenntnis ist, dass ein hoher Grad an eingefrorener struktureller Unordnung durch schnelles Kühlen durch T_g keinen Einfluss auf den Grundzustand

hat, was auf die Position von $\kappa\text{-HgCl}$ in einem möglichen Phasendiagramm (T vs. U/W) zurückgeführt werden könnte. Der Grund für den kühlratenabhängigen Widerstand in deuteriertem $\kappa\text{-Br}$ liegt in der Nähe zum Mott-Übergang, wobei kleine Änderungen der Bandbreite bzw. der Transferintegrale einen großen Einfluss auf den resultierenden Zustand haben. Das hier beobachtete Verhalten von $\kappa\text{-HgCl}$ könnte jedoch vergleichbar mit $\kappa\text{-Cl}$ sein, dessen Widerstand nicht mit dem Grad der eingefrorenen Ethylenendgruppenkonfiguration verändert wird, da sich das System tief in der Mott-isolierenden Phase befindet. Andererseits könnte auch der Einfluss der Etyhlenendgruppen auf die relevanten Transferintegrale in $\kappa\text{-HgCl}$ stark reduziert sein.

5.3 Feldeffekt in $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$

Eine weitere Methode zur Beeinflussung des Metall-Isolator-Übergangs wird bei dem System $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ mithilfe einer Feldeffekttransistor-Struktur realisiert. Die Variation der elektronischen Eigenschaften durch den Feldeffekt beruht auf der Tatsache, dass der Mott-Übergang neben der Änderung der Bandbreite (Bandbreitenkontrollierter Übergang) auch durch die Änderung der Bandfüllung induziert werden kann. Das schematische Phasendiagramm in Abhängigkeit der Korrelationsstärke und der Bandfüllung [162] ist in 5.22(a) dargestellt. Der Mott-

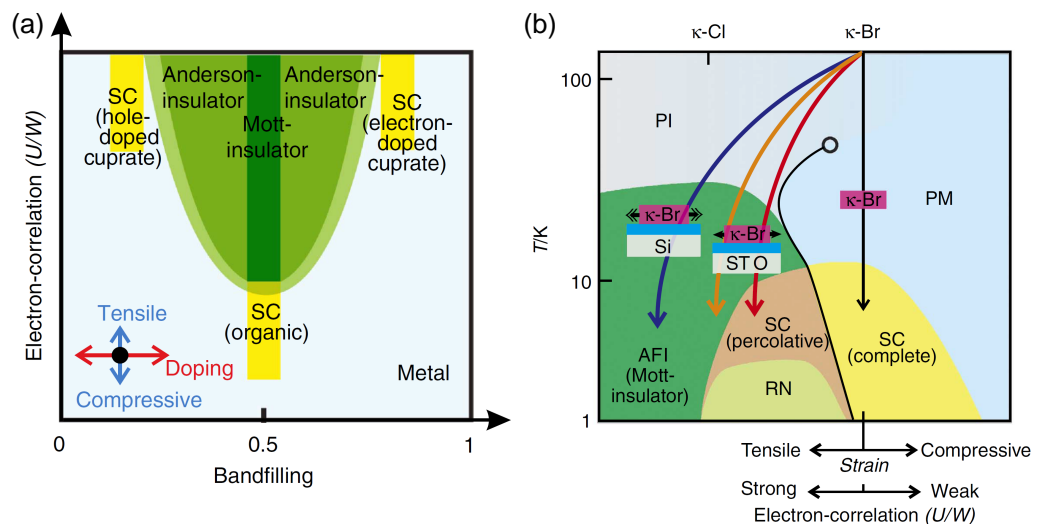


Abb. 5.22: (a) Schematisches Phasendiagramm in Abhängigkeit der Korrelationsstärke und der Bandfüllung. (b) Einfluss einer Zugbelastung aufgrund des Substrats auf das Phasendiagramm der $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ -Salze. Nach [162] mit Genehmigung von Springer Nature.

Übergang für ein System mit halber Bandfüllung wird durch die Änderung der Bandbreite aufgrund von hydrostatischem oder chemischem Druck bei einem kritischen Verhältnis $(U/W)_c$ induziert. Der Bereich um die Mott-isolierende Phase (grün) ist sehr sensitiv gegenüber Unordnung, was in einem Anderson-Isolator resultiert. Die Änderung der Bandfüllung durch chemische Dotierung ist eine typische Methode bei den Hoch- T_c -Supraleitern $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [163]. Die Dotierung geht jedoch immer mit der Einführung von Unordnung einher, die bei stark-korrelierten Elektronensystemen im Rahmen des Anderson-Hubbard-Modells diskutiert werden. Um diese unerwünschten Effekte zu umgehen, wird zur Untersuchung des bandfüllungsgetriebenen Mott-Übergangs die elektrostatische Dotierung mittels eines Feldeffekttransistors (kurz FET) verwendet [164]. Diese Strukturen werden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. M. Yamamoto (Institute for Molecular Science, Okazaki) hergestellt. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Probe handelt es sich um κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (kurz κ -Br), das metallisches Verhalten mit supraleitendem Grundzustand $T_c = 11.8\text{K}$ aufweist und im Temperatur-Druck-Phasendiagramm in der Nähe des Mott-Übergangs liegt. Für die FET-Struktur wird ein dünner Kristall mit einer Dicke von $d \sim 100 - 300\text{nm}$ auf ein $\text{SiO}_2/\text{Si}^{++}$ -Substrat laminiert. Auf die SiO_2 -Schicht mit einer Dicke von 200 nm, das sich auf p-dotiertem Silizium-Substrat befindet, werden Goldkontakte aufgedampft, die als Source- und Drain-Elektrode dienen [165]. Die dünnen Kristalle werden in Ethanol auf das Substrat getropft, sodass die Kristalle nach der Verdampfung des Ethanols durch Van-der-Waals-Kräfte am Substrat fixiert sind. Der Kristall kann anschließend mithilfe eines gepulsten Laserstrahls in eine bestimmte Geometrie geschnitten werden, die beispielsweise für das Messen des Hall-Effekts benötigt wird [165]. Die FET-Struktur sowie das Schaltbild zur Realisierung des Feldeffekts sind schematisch in Abbildung 5.23 dargestellt.

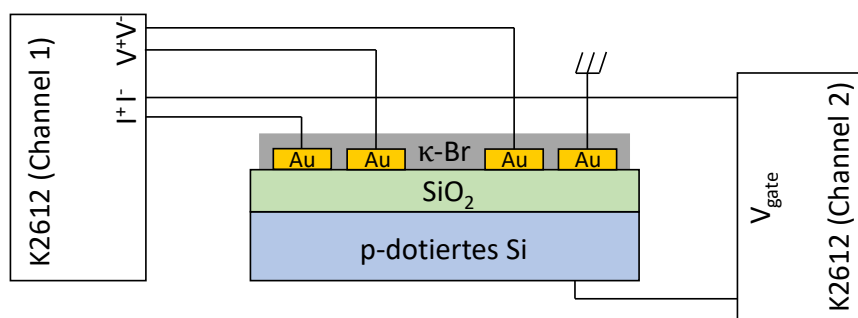


Abb. 5.23: Schaltbild zum Messen des Feldeffekts inklusive FET-Struktur.

Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von κ -Br (30 ppm/K) und dem Silizium-Substrat (2 ppm/K) führen beim Abkühlen zu einer Zugbelastung des

Kristalls, sodass dieser aufgrund des negativen Drucks in einen Mott-isolierenden Zustand übergeht (siehe Abbildung 5.22(b)). Die thermische Ausdehnung von Si ist demnach gegenüber der von κ -Br [67] vernachlässigbar. Dieses Verhalten ist analog zum Mott-Isolator κ -Cl, welches durch das Anlegen eines hydrostatischen (positiven) Drucks von $p \sim 300$ bar in einen supraleitenden Zustand überführt werden kann. Die Ausprägung des isolierenden Verhaltens hängt jedoch stark von der Dicke des Kristalls ab, wobei für dicke Proben ($d > 1 \mu\text{m}$) der Widerstand im Vergleich zu dünnen Proben niedriger ist, da sich der obere Teil der Probe relativ unabhängig vom Substrat zusammenziehen kann.

Durch das Anlegen einer Gate-Spannung kann die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen um mehr als 7 Größenordnungen variiert werden [165]. Dieser Effekt ist beispielhaft in Abbildung 5.24 dargestellt. Das System wird dadurch von der

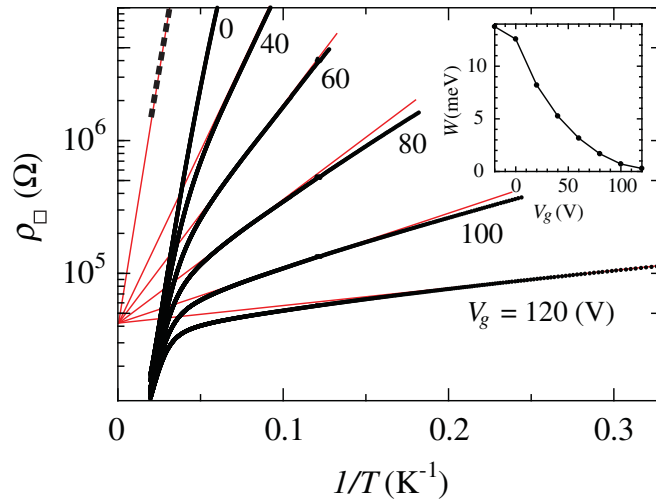


Abb. 5.24: Logarithmischer Flächenwiderstand einer FET-Struktur von κ -Br in Abhängigkeit der inversen Temperatur für verschiedene Gatespannungen V_g . Der Inset zeigt die Aktivierungsenergie W des thermisch-aktivierten Widerstandsverhaltens in Abhängigkeit von V_g . Aus [166] mit Genehmigung von American Physical Society.

anfänglichen isolierenden Phase in einen metallischen Zustand gebracht, was auf die Verringerung der Coulomb-Abstoßung durch die elektrostatische Dotierung zurückzuführen ist. Die meisten Proben zeigen dabei n-leitendes Verhalten [165], d. h. das Anlegen einer positiven Gatespannung V_g und entsprechender Einspeisung von Elektronen führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit. Untersuchungen des Hall-Koeffizienten in Abhängigkeit der Gatespannung [166] haben gezeigt, dass die Mobilität der Löcherkonzentration durch das Anlegen einer positiven Gatespannung erhöht wird. Im Gegensatz zu herkömmlichen FET-Bauteilen, bei

denen der Feldeffekt durch die veränderte Lage der Fermi-Energie verursacht wird, sorgen die induzierten Ladungsträger in dem Mott-FET für eine erhöhte Abschirmung und damit zur Reduzierung der Coulomb-Abstoßung [166, 164].

5.3.1 Beeinflussung des Widerstands mittels elektrostatischer Dotierung

Bei den FETs handelt es sich wie oben beschrieben um eine Bottom-Gate-Konfiguration, bei der das p-dotierte Si-Substrat als Gate-Elektrode und der dünne Einkristall als Kanal dient, dessen Leitfähigkeit durch die Gatespannung gesteuert werden kann. Zum Anlegen einer Gatespannung und dem gleichzeitigen Messen des Widerstands wurde die Zwei-Kanal-Stromquelle 2612 von Keithley verwendet. Dabei liegen negativen Pole der Gate-Spannung und des Drain-Kontaktes auf demselben geerdeten Potenzial. Für die Feldeffektmessungen wurden die Kontakte mit dem Gerätegehäuse kurzgeschlossen. Zur Bestimmung des Widerstands wird ein kleiner Strom angelegt und in einer Vierpunktkonfiguration die Spannung gemessen. Die für diese Arbeit verwendete Probe ist im Inset von Abbildung 5.25 dargestellt und erscheint aufgrund der geringen Dicke durchsichtig. Der Vierpunkt-widerstand der Probe ohne eine angelegte Gatespannung ($V_g = 0$) in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Durch die negative Zugbelastung zeigt die laminierte κ -Br-Probe einen Widerstandsanstieg zu tiefen Temperaturen. Trotz einer geringen Kühlrate von $q = 0.2 - 0.5$ K/min zeigen die Widerstandskurven vor allem für die ersten Abkühlmessungen starke Sprünge (nicht abgebildet). Dies ist wahrscheinlich auf eine inhomogene Zugbelastung durch die Laminierung und damit verbundene mikroskopische Risse zurückzuführen und kann daher in der Regel durch vermehrtes thermisches Zyklen unterhalb von $T \sim 100$ K verbessert werden. Die Inhomogenität der Zugspannung scheint auch für die beobachtete Anomalie des Widerstands im Bereich von $T \sim 40 - 60$ K verantwortlich zu sein [167]. Zusätzlich sind Sprünge im Widerstand zu beobachten, wenn der Messstrom zur Limitierung der Leistung im Abkühlvorgang reduziert wird, was durch nichtlineare *IV*-Kennlinien verursacht wird. Auffällig ist, dass der Zweipunkt-widerstand ca. eine Größenordnung größer als der Vierpunkt-widerstand ist, in Übereinstimmung mit [165], wodurch der maximal mögliche Messstrom stark begrenzt ist.

Der Einfluss des Feldeffekts auf den elektronischen Transport wurde bei einer Temperatur von $T = 15$ K untersucht, bei der die Probe einen Widerstand von $R \sim 1$ M Ω besitzt. Die Gatespannung wurde in kleinen Schritten von 100 mV

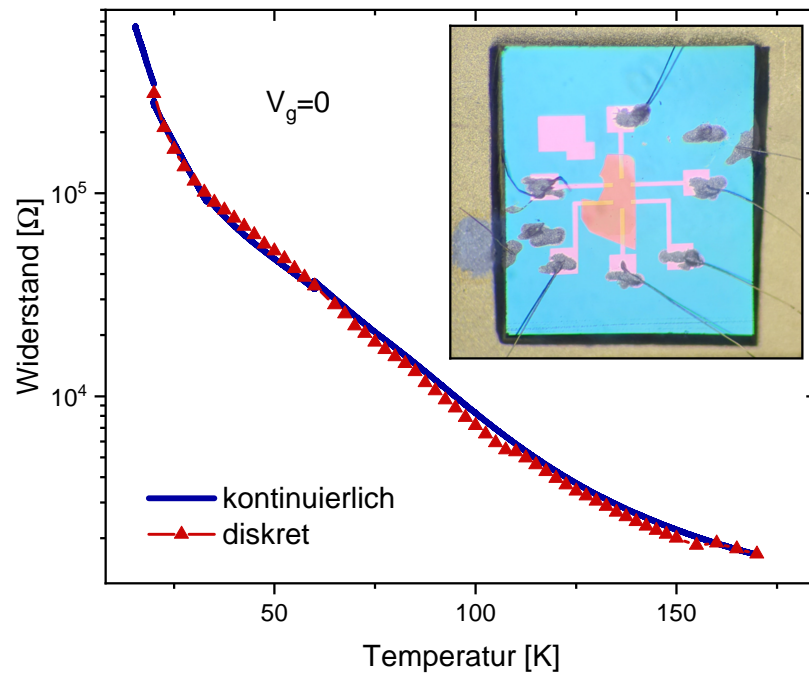


Abb. 5.25: Vierpunkt-widerstand von κ -Br in einer FET-Struktur in Abhängigkeit der Temperatur ohne das Anlegen einer Gatespannung. Der Inset zeigt den dünnen Kristall, der auf das Substrat laminiert ist.

erhöht, wobei die maximale Rate einen Wert von $100 \text{ V}/30 \text{ min}$ nicht übersteigen sollte. Wie in Abbildung 5.26 zu sehen, steigt der Widerstand für höhere Gatespannungen zunächst allmählich an, bevor er ab $V_g \sim 30 \text{ V}$ wieder abnimmt. Bei der Änderung der Gatespannung wurde stets auf eine genügend lange Wartezeit geachtet, sodass kapazitive Effekte im Gleichgewicht sind. Für die anschließende Reduzierung von $V_g = 100 \text{ V}$ (blaue Kurve in Abbildung 5.26) ist das Verhalten qualitativ ähnlich, jedoch weniger stark ausgeprägt. Dabei ist eine starke Hysterese zwischen den Durchlaufrichtungen zu erkennen. Das Anlegen einer negativen Gatespannung führt dagegen zu einem drastischen Abfall des gemessenen Widerstands, wobei sich der Widerstand für $V_g = -10 \text{ V}$ verglichen mit Nullspannung um ca. eine Größenordnung ändert. Für den anschließenden Durchlauf in Richtung positiver Gatespannungen (Messreihe 3) ist kaum eine Hysterese zu erkennen. Das gleichzeitige Auslesen des Leckstroms, welcher zwischen Gate und Drain fließt, ergibt für die angelegten Spannungen maximale Werte von ca. $I \sim 70 \text{ nA}$. Obwohl kapazitive Effekte für diesen Strom ursächlich sein könnten, ist selbst nach Wartezeiten von $t \sim 20 \text{ min}$ keine Sättigung zu beobachten. Das beobachtete Verhalten des Widerstands in Abhängigkeit der Gatespannung ist zunächst überraschend, da in den meisten Fällen das Anlegen positiver Werte von V_g zu einer

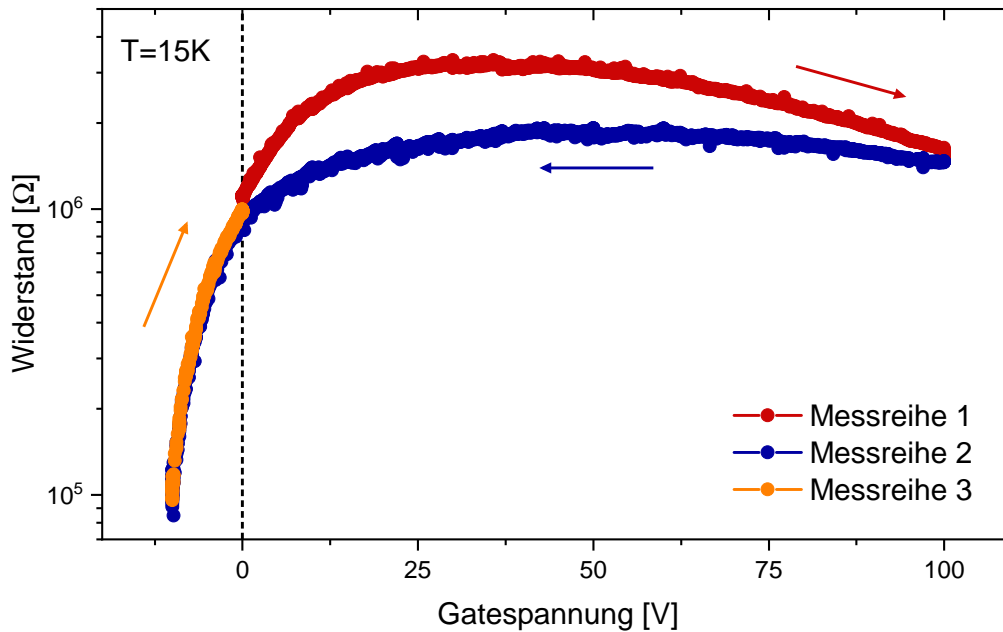


Abb. 5.26: Widerstand von κ -Br in einer FET-Struktur in Abhängigkeit der Gatespannung bei $T = 15$ K für Erhöhung und Reduzierung der Spannung (gekennzeichnet durch Pfeile).

Erhöhung der Leitfähigkeit führt und damit ein n-Typ FET vorliegt. In etwa 10 Prozent der Fälle wird jedoch auch das Verhalten eines p-Typs beobachtet, was vermutlich durch die Ladungsbilanz an der Grenzfläche mit mehr Anionen an der Kristalloberfläche hervorgerufen wird [167].

5.3.2 Widerstandsfluktuationen der FET-Struktur

Zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik wurden Messungen der Widerstandsfluktuationen durchgeführt, wodurch neben dem Einfluss des negativen Drucks durch das Substrat sowie des Feldeffekts auch die Auswirkung der geringen Probendicke auf das Rauschverhalten bestimmt werden kann. Durch die geringe Dicke des Kristalls von $d \sim 100 - 300$ nm ist eine hohe Rauschamplitude zu erwarten, da diese invers proportional zum Rauschvolumen ist [25]. Für eine erste Charakterisierung der FET-Struktur wurden die Rauschmessungen daher ohne das Anlegen einer Gatespannung durchgeführt. Die normierte spektrale Leistungsdichte der Widerstandsfluktuationen in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 5.27 gezeigt. Für tiefere Temperaturen steigt die Rauschamplitude (Abbildung 5.27 (oben)) allmählich über insgesamt zwei Größenordnungen an, wobei im Bereich von $T \sim 90$ K eine zusätzliche Erhöhung zu erkennen ist. Die

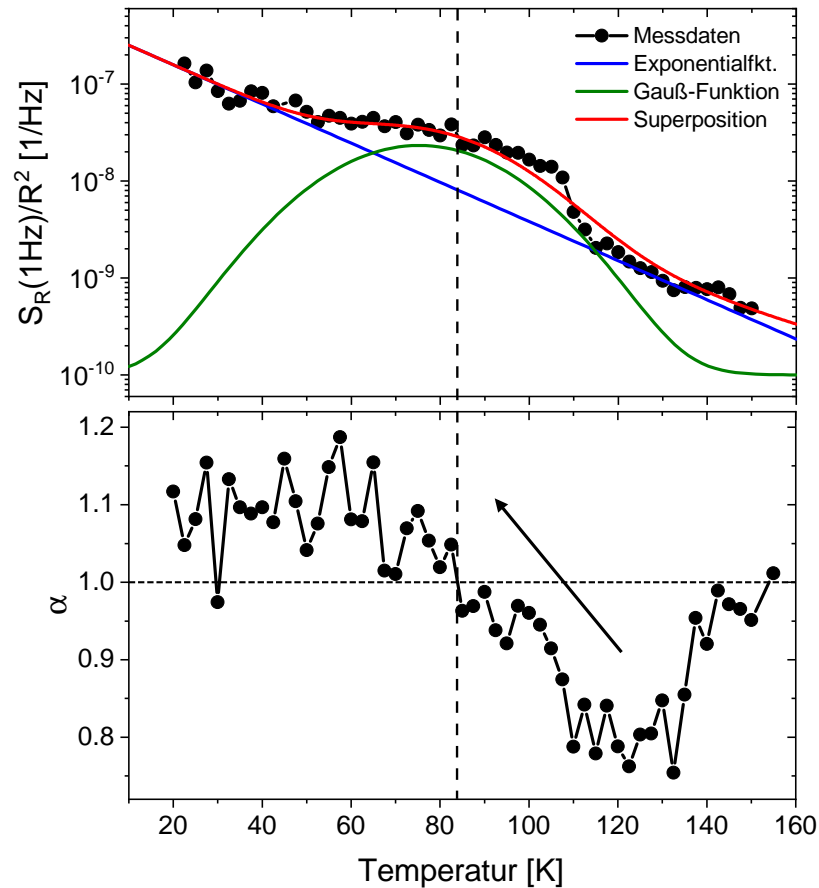


Abb. 5.27: Normierte spektrale Leistungsdichte der Widerstandsfluktuationen (oben) sowie der Frequenzexponent (unten) von κ -Br in einer FET-Struktur vs. Temperatur ohne Gatespannung. Die Rauschamplitude in Abhängigkeit der Temperatur lässt sich durch eine Überlagerung eines exponentiellen Verhaltens (blau) sowie einer Gauß-Verteilung (grün) grob beschreiben.

Kurve der Messdaten kann daher durch eine Überlagerung eines exponentiellen Anstiegs (in blau) und einer Gauß-Verteilung (in grün) angepasst werden. Ein ähnlicher Verlauf ist in Volumenproben des teilweise deuterierten κ -Br-Systems zu beobachten [11], welches jedoch auf der metallischen Seite des Phasendiagramms liegt und mithilfe schneller Abkühlraten durch den kritischen Endpunkt des Mott-Übergangs getrieben werden kann.

Mithilfe der Hooge-Gleichung (Gleichung (2.18)) kann die Stärke des Rauschens durch den Hooge-Parameter quantifiziert werden. Im Allgemeinen sind die organischen Ladungstransfer Salze bekannt für ein hohes Rauschniveau mit Werten von $\gamma_H \gtrsim 10^5$. Die aus der Literatur [168] entnommenen Werte für verschiedene Systeme sind in Abbildung 5.28 durch farbige Symbole dargestellt. Dabei wurde eine

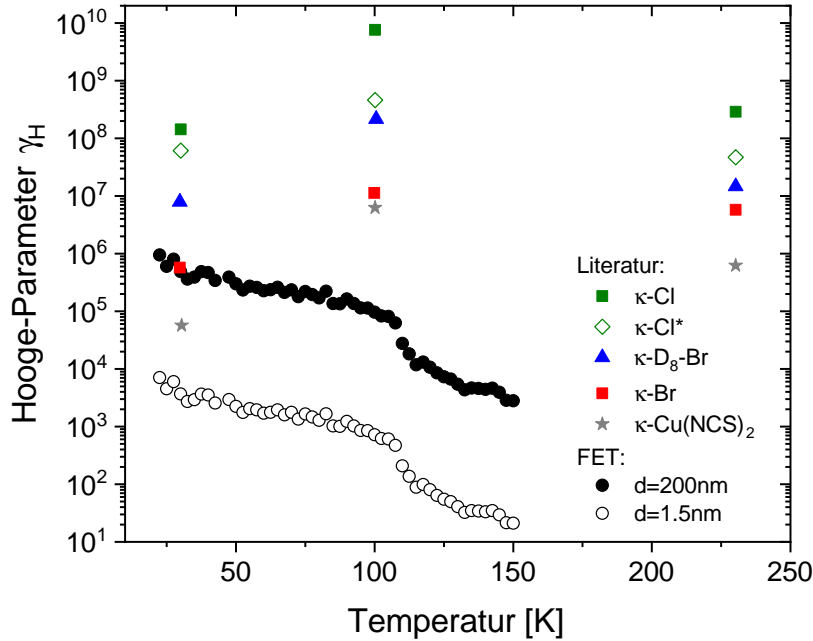


Abb. 5.28: Vergleich der Hooge-Parameter γ_H für verschiedene κ -Systeme aus der Literatur [168] sowie der in dieser Arbeit gemessenen FET-Struktur von κ -Br für unterschiedlich angenommene Dicken.

Ladungsträgerkonzentration von $n_c = 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$ angenommen. Eine mögliche Erklärung für die großen Werte für γ_H ist eine Überschätzung des Rauschvolumens in den organischen Ladungstransfersalzen durch die Existenz von stark inhomogenen Strompfaden in der Probe [168]. Die für die FET-Struktur des Systems κ -Br bestimmten Werte sind in Abbildung 5.28 durch die schwarzen Kreise gezeigt. Hierbei wurde eine Ladungsträgerkonzentration von $n_c = 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$, eine Fläche von $A = 29000 \mu\text{m}^2$ sowie maximale und minimale Dicken von $d = 200 \text{ nm}$ (ausgefüllte Kreise) bzw. $d = 1.5 \text{ nm}$ (leere Kreise) verwendet. Letztere Größe entspricht der Dicke einer ET-Schicht, wenn angenommen wird, dass der Ladungstransport bzw. die Widerstandsfluktuationen fast ausschließlich innerhalb der leitfähigen Ebene stattfindet. Da die Werte des dünnen Kristalls im gesamten Messbereich unterhalb den Werten der massiven Proben liegen, ist dies ein erneuter Hinweis darauf, dass der bisher abgeschätzte Hooge-Parameter für die organischen Ladungstransfersalze durch inhomogene Strompfade überschätzt wurde. Abhängigkeiten von der Ladungsträgerkonzentration, eine zu grobe Bestimmung des Probenvolumens in [168] sowie Probenabhängigkeiten sind alternative Erklärungen für die Diskrepanz.

Der Frequenzexponent der spektralen Leistungsdichte in der FET-Probe (Abbildung 5.27 (unten)) zeigt einen starken Anstieg von $\alpha \lesssim 0.75$ bei $T = 120 \text{ K}$ bis $\alpha \sim 1.2$ bei $T = 60 \text{ K}$, wobei das Maximum der Gauß-Kurve in der Anpassung von

$S_R/R^2(T)$ mit dem Durchkreuzen von $\alpha = 1$ einhergeht. Unterhalb von $T \lesssim 60$ K scheint der Wert zu sättigen. Die Anwendung des DDH-Modells zur Bestimmung der Energieverteilung der Fluktuatoren ist in Abbildung 5.29 gezeigt. Bei der

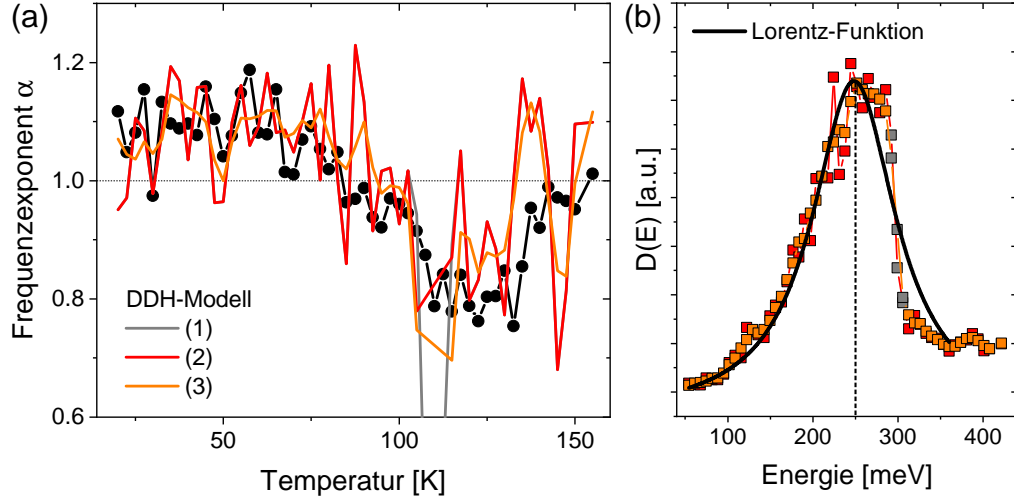


Abb. 5.29: (a) Bestimmung des Frequenzexponenten mittels DDH-Modell (farbige Linien) von allen Messdaten (1), ohne den Temperaturbereich $T = 107.5 - 112.5$ K (2) sowie zusätzlich mit gleitendem Mittelwert der Messdaten (3). (b) Ermittelte Verteilung der Aktivierungsenergien gemäß dem DDH-Modell, welche durch eine Lorentz-Verteilung angepasst werden kann (schwarze Linie). Die grauen Symbole entsprechen den Werten, bei denen das DDH-Modell Abweichungen von den Messdaten zeigt und die für Auswertung (2) und (3) entfernt wurden.

Auswertung wurden für die Zeitkonstante und die temperaturabhängige Funktion Werte von $\tau_0 = 10^{-14.5}$ s und $g(T) \sim T^{-5}$ verwendet. Die Berücksichtigung aller Datenpunkte (graue Linie (1)) ergibt einen Frequenzexponenten, der im gesamten Temperaturbereich gut mit den experimentell ermittelten Daten übereinstimmt, jedoch bei $T = 107.5 - 112.5$ K Abweichungen zeigt. Durch das Entfernen der Datenpunkte in diesem Bereich, welche dem steilen Anstieg im Verlauf der spektralen Leistungsdichte entsprechen, zeigt der Frequenzexponent (rote Linie (2)) keine starken Abweichungen zu den experimentell bestimmten Daten mehr. Eine zusätzliche Verbesserung kann durch das Auswerten des gleitenden Mittelwerts der Messdaten (orange-farbene Linie (3)) erreicht werden. Die daraus bestimmte Energieverteilung (siehe Abbildung 5.29(b)) kann mit einer Lorentz-Funktion angepasst werden (schwarze Linie) und zeigt ein Maximum bei $E_A \sim 250$ meV. Der starke Kurvenabfall auf der Seite höherer Energien enthält die Datenpunkte, für die das DDH-Modell keine gute Übereinstimmung zeigten (graue Symbole). Eine starke Änderung der spektralen Leistungsdichte in einem schmalen Tempera-

turintervall resultiert durch die logarithmische Ableitung in großen Werten des Frequenzexponenten α_{DDH} , was die Abweichungen von den Messdaten erklären könnte. Trotzdem erinnert das Rauschmaximum in Form einer Gauß-Funktion sowie die starke Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik unterhalb von $T \sim 100$ K an das Verhalten der κ -(ET)₂X-Systemen, die einen strukturellen Glasübergang besitzen [1]. Da zusätzlich die aus dem DDH-Modell bestimmte Energie mit der Aktivierungsenergie der Ethylenendgruppen übereinstimmt, ist davon auszugehen, dass das Rauschverhalten in κ -Br als FET-Struktur ebenfalls durch das Einfrieren dieser Orientierungsfreiheitsgrade dominiert wird. Der überlagerte exponentielle Anstieg der spektralen Leistungsdichte ist auf zusätzliche Effekte zurückzuführen, die von der Struktur herrühren oder deren Ursache in Probenabhängigkeiten liegen. Alternativ könnte sogar die Nähe zum kritischen Endpunkt des Mott-Übergangs einen Anstieg der Rauschamplitude unterhalb von $T \lesssim 50$ K führen. Zur weiteren Untersuchung der Ladungsträgerdynamik wären demnach Messungen an anderen Proben und vor allem unter dem Einfluss des Feldeffekts von besonderem Interesse, um die Rolle der Bandfüllung auf das Rauschverhalten am Mott-Übergang zu untersuchen.

6 Verschiedene Ladungszustände in θ -(ET) $_2$ X

Die Systeme θ -(ET) $_2$ MM'(SCN) $_4$ mit M =(Rb,Cs,Tl) und M' =(Co,Zn) haben großes Interesse geweckt aufgrund der Existenz eines neuartigen metastabilen Zustands, der durch schnelles Abkühlen induziert werden kann [2, 126, 3, 127]. Im thermodynamischen Gleichgewicht zeigen die Systeme mit M =Rb,Tl einen Metall-Isolator-Übergang, dessen Ursache in einer Ladungsordnung durch starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen liegt (siehe Abschnitt 2.2.2). Wird das System jedoch hinreichend schnell abgekühlt, kann der 1. Ordnungs-Phasenübergang kinetisch vermieden werden, wodurch ein eingefrorener Zustand mit neuartigen physikalischen Eigenschaften entsteht. Diese beinhalten Nichtgleichgewichtsphänomene, Kühlratenabhängigkeiten sowie das Fehlen von langreichweitiger Ordnung, was experimentell mithilfe von NMR-Messungen [169, 128], Röntgenbeugungsexperimenten [2, 3, 170, 171] und Messungen der optischen Leitfähigkeit nachgewiesen wurde [3, 172]. In Analogie zu konventionellen strukturellen Gläsern wird der abgeschreckte Zustand daher als Ladungsglaszustand bezeichnet. Untersuchungen des zeitabhängigen Widerstands im Relaxationsbereich des unterkühlten Zustands ergaben, dass der Kristallisationsprozess des elektronischen Systems sehr ähnlich zu herkömmlichen Gläsern ist [3, 128]. Zusätzlich wurde mithilfe der Fluktuationsspektroskopie gezeigt, dass die Ladungsträerdynamik oberhalb des Ladungsordnungsübergangs beim Annähern an die Glasübergangstemperatur sehr langsam und heterogen wird [2, 3, 131, 132]. Systematische Untersuchungen der Kühlratenabhängigkeit an verschiedenen Systemen ergaben, dass die Realisierbarkeit eines glasartigen Zustands mit der Stärke der geometrischen Frustration des Dreiecksgitters verknüpft ist [126], wobei für die Systeme mit orthorhombischer Kristallsymmetrie ein höherer Frustrationsgrad zu einer niedrigeren kritischen Kühlraten zur Vermeidung des Ladungsordnungsübergangs führt. Als wichtiger Parameter zur Beschreibung des Frustrationsgrads dient daher das Verhältnis der Nächste-Nachbar-Coulomb-Abstoßung V_2/V_1 entlang verschiedener kristallographischer Achsen (siehe Abschnitt 4.2.2), was abhängig vom gewählten Anion ist. Eine bisher ungeklärte Frage ist jedoch die Rolle der strukturellen Freiheitsgrade, obwohl der Metall-Isolator-Übergang in dem System θ -RbZn mit einer starken strukturellen Veränderung einhergeht [119, 121] und die Materialien generell eine starke Elektron-Phonon-Kopplung aufweisen. Theoretische Berechnungen der Bandstruktur [173] zeigen, dass die Ethylenendgruppen der

ET-Moleküle eine entscheidende Rolle bei der Ladungsordnung spielen. Deshalb wurde der Metall-Isolator-Übergang in [173] als Ordnungs-Unordnungs-Übergang struktureller Freiheitsgrade interpretiert, wobei die Ordnung der Ethylenendgruppen zur Ladungslokalisierung auf nicht-äquivalenten ET-Molekülen führt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Systeme θ -CsCo, θ -CsZn und θ -RbZn mit orthorhombischer Kristallstruktur sowie θ -TlZn mit monokliner Kristallstruktur untersucht, welche einen unterschiedlichen Frustrationsgrad und verschieden starke Elektron-Phonon-Wechselwirkungen aufweisen [3]. Um die Eigenschaften und das Auftreten des neuartigen Zustands besser zu verstehen, wurde mithilfe der Fluktuationsspektroskopie die Ladungsträgerdynamik in allen drei Ladungszuständen – Ladungsflüssigkeit, Ladungskristall und Ladungsglas – untersucht und miteinander verglichen.

6.1 Ladungsglaszustand in θ -(ET)₂CsCo(SCN)₄

Die Systeme θ -(BEDT-TTF)₂CsM'(SCN)₄ mit M' =Co,Zn sind im Phasendiagramm von Mori et al. [119] durch den kleinen dihedralen Winkel (104° bzw. 105° für M' =Co bzw. Zn) auf der metallischen Seite angesiedelt. Unter den in dieser Arbeit untersuchten Systemen besitzen sie mit $V_2/V_1 = 0.92$ [126] den höchsten Frustrationsgrad und zeigen auf experimentellen Zeitskalen immer einen Ladungsglaszustand. Das bedeutet, dass selbst für sehr langsame Abkühlraten $q \gtrsim 0.01$ K/min kein Metall-Isolator-Übergang mit einhergehender Ladungsordnung zu beobachten ist. Das Fehlen langreichweitiger Ordnung wurde mittels NMR-Messungen [169] sowie Röntgenbeugungsexperimenten [170, 171] nachgewiesen, bei denen allerdings unterhalb von $T \sim 120$ K die Ausbildung konkurrierender kurzreichweitiger Gittermodulationen mit unterschiedlichen Wellenvektoren beobachtet wurden. Der Widerstand zeigt daher einen kontinuierlichen Anstieg unterhalb von $T \sim 20$ K, der mit dem Anwachsen von kurzreichweitigen Ladungscustern ($q'_2 = (0, k, 1/2)$) verbunden ist [171]. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.1 zu erkennen, in der die normierten Widerstände von einer θ -CsCo-Probe und zwei Proben des θ -CsZn-Systems dargestellt sind, die entlang verschiedener Kristallrichtungen gemessen wurden. Die Proben wurden von Prof. Dr. T. Sasaki (Tohoku University, Sendai) und Prof. Dr. K. Hashimoto (Tohoku University, Sendai / University of Tokyo, Tokyo) zur Verfügung gestellt.

Unter der Annahme, dass durch die gegenseitige Nähe im Phasendiagramm [119] kein großer Unterschied im Widerstandsverhalten zwischen θ -CsCo und θ -CsZn besteht, sind qualitative Unterschiede entlang verschiedener Messrichtungen zu

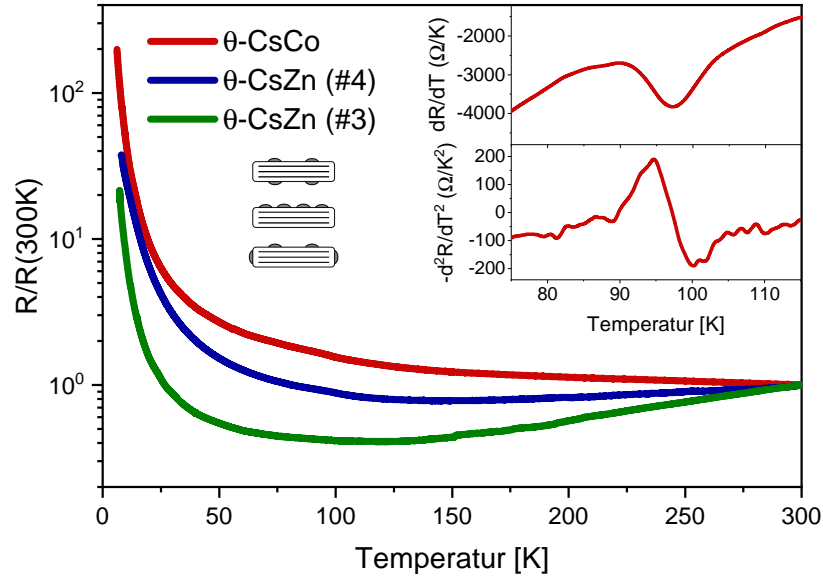


Abb. 6.1: Widerstände normiert auf den Wert bei $T = 300$ K von einer θ -CsCo-Probe und zwei Proben des θ -CsZn-Systems entlang verschiedener Messrichtungen bzw. mit unterschiedlicher Kontaktkonfiguration (siehe Text). Die Insets zeigen die erste (oben) und zweite Ableitung (unten) des Widerstands nach der Temperatur von θ -CsCo, wobei eine Anomalie bei $T_g \sim 90 - 100$ K zu erkennen ist.

erkennen. Das System θ -CsCo, das senkrecht zur leitfähigen Ebene (out-of-plane) gemessen wurde, zeigt zu tiefen Temperaturen hin einen monotonen Widerstandsanstieg, wobei ab $T \sim 20$ K ein stärkerer Anstieg zu beobachten ist. Die Proben des θ -CsZn-Systems, deren Widerstände entlang der leitfähigen Ebene (in-plane) gemessen wurden, zeigen dagegen ein Minimum bei $T \sim 120$ K (Probe #3) bzw. $T \sim 140$ K (Probe #4), bevor ein starker Anstieg unterhalb von $T \sim 20$ K stattfindet. Dieses Minimum ist für beide Proben unterschiedlich stark ausgeprägt, was auf die unterschiedliche Kontaktkonfiguration zurückzuführen ist (siehe schematische Zeichnung in Abbildung 6.1). Bei Probe #3 (grüne Kurve) wurden zwei Seitenkontakte angebracht, welche die leitenden ET-Schichten kurzschließen und für ein homogenes elektrisches Feld sorgen. Bei Probe #4 dagegen (blaue Kurve) befinden sich alle vier Kontakte auf derselben Oberfläche entlang der leitfähigen Ebene, wodurch eine geringe out-of-plane Komponente in den Widerstandsmessungen enthalten ist. Das Widerstandsminimum ist demnach ein Charakteristikum des in-plane Widerstands, was mit Anisotropie-Messungen aus [174] übereinstimmt. Im Gegensatz zum ladungsgeordneten und metallischen Zustand zeigte der Widerstand in der Ladungsglasphase eine starke Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ der Widerstände senkrecht und parallel zu den leitfähigen

Schichten. In [174] wurde die Anisotropie des Ladungszustands daher mit einer „anormalen zweidimensional-begrenzten elektronischen Flüssigkeit“ interpretiert, die Ladungsanregungen aufweist, welche von herkömmlichen Quasiteilchen abweichen. Die Richtungsabhängigkeit der Widerstandsfluktuationen wird weiter unten diskutiert.

Zur Analyse eines thermisch aktivierten Widerstandsverhaltens gemäß $R \sim \exp[E_g/(k_B T)]$ sind in Abbildung 6.2(a) die logarithmischen normierten Widerstände von θ -CsCo und θ -CsZn in Abhängigkeit der inversen Temperatur (Arrhenius-Darstellung) aufgetragen. Bei tiefen Temperaturen können die Kurven

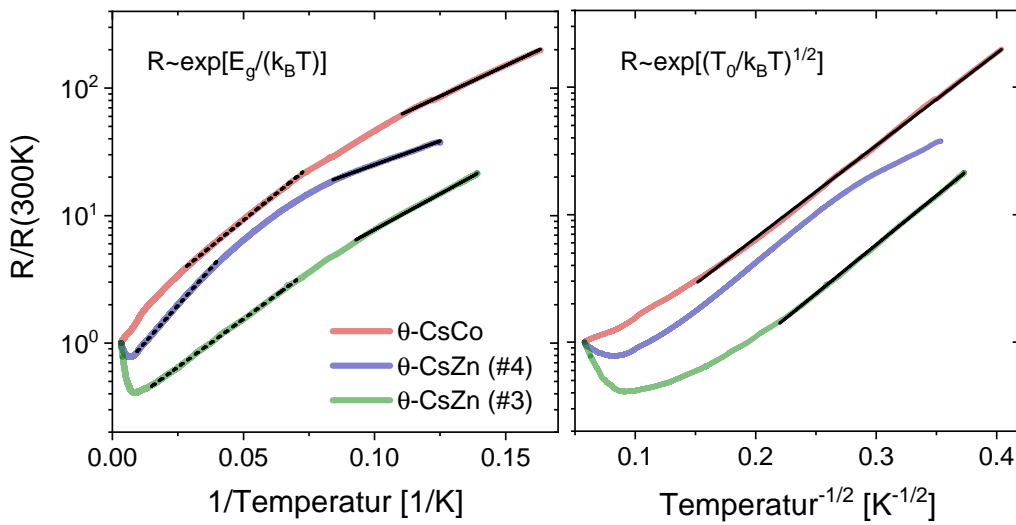


Abb. 6.2: Logarithmischer Widerstand in Abhängigkeit der inversen Temperatur (Arrhenius-Darstellung) (links) und in Abhängigkeit von $T^{-1/2}$ (VRH-Modell mit $d = 1$) (rechts).

in unterschiedlichen Bereichen durch lineare Fits angepasst werden, aus denen sich Aktivierungsenergien für den Tieftemperaturbereich (durchgezogene Linie) von $E_g \sim 1.9$ meV (θ -CsCo), 1.5 meV (θ -CsZn #4) und 2.2 meV (θ -CsZn #3) bestimmen lassen, während sich für den höheren Temperaturbereich (gestrichelte Linie) Werte von 3.3 meV, 4.6 meV und 3.0 meV ergeben. Die Aktivierungsenergien bei tiefen Temperaturen sind ca. doppelt so groß wie die Literaturwerte aus [175, 176], trotz Berücksichtigung der abweichend definierten Energielücke $E_g = \Delta_0/2$, jedoch in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus [177]. Alternativ können die Daten mithilfe des Mott-Variable-Range-Hopping (VRH)-Modells (siehe Abbildung 6.2(b)) angepasst werden, das den Hüpftransport von lokalisierten Ladungsträgern in ungeordneten Systemen beschreibt [178]. Dabei folgt der Widerstand einem Verhalten gemäß $R(T) \sim \exp[T_0/T]^{1/(d+1)}$, wobei der Parameter T_0 der Aktivierungsenergie und d der Dimensionalität des Systems entspricht.

Mit dem VRH-Modell werden für den Parameter $d = 1$ Werte von $T_0 = 24$ meV (θ -CsCo) bzw. 27 meV (θ -CsZn #3) gefunden.

6.1.1 Kühlratenabhängige Widerstandsanomalie

Die erste und zweite Ableitung des Widerstands von θ -CsCo sind im Inset von Abbildung 6.1 dargestellt und zeigen eine deutliche Anomalie bei $T_g \sim 95$ K, welche von einer starken Hysterese zwischen Aufwärmen und Abkühlen begleitet ist und zusätzlich von der Kühlrate abhängt. Die angegebene Temperatur der Anomalie ist daher nicht exakt, sondern eine Funktion der Kühlrate q und wurde in einem Temperaturbereich von 90 – 100 K beobachtet. Zur Untersuchung der Anomalie wurden die Proben (θ -CsCo und θ -CsZn #4) mit unterschiedlichen Kühlraten $|q_{cd}| = 0.05 - 1$ K/min abgekühlt und der jeweils gleichen Rate aufgewärmt, d. h. $|q_{cd}| = |q_{wu}|$. Die Wahl der Messmethode bzw. des thermischen Protokolls hat dabei einen starken Einfluss auf die Messergebnisse (siehe Anhang B), was weiter unten diskutiert wird.

Die Ergebnisse des kühlratenabhängigen Widerstands von θ -CsCo sind in Abbildung 6.3 gezeigt und stimmen sehr gut mit denen von θ -CsZn überein. Anhand der

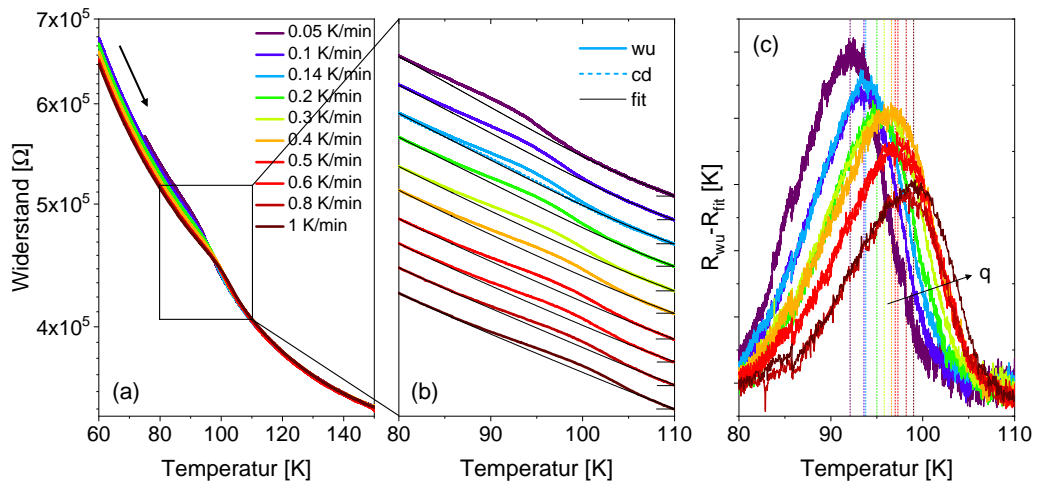


Abb. 6.3: Auswertung der kühlratenabhängigen Anomalie bei $T \sim 95$ K in θ -CsCo. (a) Widerstand gemessen im Aufwärmen für unterschiedliche Kühlraten q_{cd} . (b) Hysterese der Anomalie für Abkühlen (cd) (gestrichelte Linie) und Aufwärmen (wu) (durchgezogene Linie). Die Kurven wurden zur besseren Sichtbarkeit vertikal verschoben. Die Abkühlkurve fällt mit den jeweiligen Fits eines Polynoms höherer Ordnung der Aufwärmkurven, bei denen der Anomaliebereich ausgelassen wurde, zusammen (schwarze Linie). (c) Differenz der Aufwärm- und Fitkurven, deren Maximum als Definition von T_g dient.

Aufwärmkurven für unterschiedliche Kühlraten (siehe Abbildung 6.3(a)) ist einerseits eine Aufspaltung der Kurven unterhalb von T_g zu sehen, wobei der absolute Widerstand mit größeren Kühlraten reduziert wird. Andererseits verschiebt die Temperatur der Anomalie für größere Kühlraten zu höheren Temperaturen, was bereits in [131] beobachtet wurde. Dies und das Hystereseverhalten wird in Abbildung 6.3(b) deutlich, wo der Temperaturbereich der Anomalie vergrößert für den Widerstand im Aufwärmen (warm up, kurz wu) (durchgezogene Linie) und im Abkühlen (cool down, kurz cd) (gestrichelte Linie) dargestellt ist. Die Anpassung der Aufwärmkurven ohne den Anomaliebereich mit einem Polynom höherer Ordnung (schwarze Linie) stimmt gut mit der jeweiligen Abkühlkurve überein, sodass dieser Fit zur Auswertung von $T_g(q)$ verwendet wird. Die Differenz der Aufwärmkurven und des Fits ($R_{\text{wu}} - R_{\text{fit}}$) zeigen ein deutliches Maximum (siehe Abbildung 6.3(c)), dessen Position als T_g definiert ist. Die vorhandene Hysterese zusammen mit der Kühlratenabhängigkeit sind charakteristisch für einen Glasübergang, weshalb in der Literatur [131] die Anomalie mit dem Übergang in den Ladungsglaszustand assoziiert wurde und T_g der Ladungsglasübergangstemperatur entspricht. Falls eine thermisch aktivierte Zeitkonstante $\tau = \tau_0 \exp[E_A/(k_B T)]$ vorliegt, weist die Auftragung der inversen Temperatur $1/T_g$ gegen die logarithmische Kühlrate $|q|$ unter der Annahme von $-|q| \cdot \left. \frac{d\tau}{dT} \right|_{T_g} \approx 1$ als Definition für die Glasübergangstemperatur eine lineare Abhängigkeit auf (vgl. Gleichung 2.35). Die Analyse der kühlratenabhängigen Verschiebung von T_g ist in Abbildung 6.5 für θ -CsCo (rote Kreise) und θ -CsZn (blaue Kreise) dargestellt und folgt einem Arrhenius-Verhalten, $\ln |q| \propto -E_A/(k_B T)$, mit einer Aktivierungsenergie von $E_A \sim 0.32$ eV. Bei der Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit ist die Aufwärmrate durch die limitierte Leistung des Heizers stark begrenzt ($q < 2$ K/min). Um dennoch die Abhängigkeit bei großen Kühlraten ($|q| > 2$ K/min) zu bestimmen, ist eine häufig verwendete Methode, die Probe mit unterschiedlichen Raten abzukühlen und mit einer konstanten niedrigen Rate q_{wu} aufzuwärmen [179, 180]. Durch den Vergleich beider Vorgehensweisen im Rahmen dieser Arbeit hat sich jedoch herausgestellt, dass die Wahl der Messmethode einen großen Einfluss auf die daraus bestimmte Aktivierungsenergie hat. Die Ergebnisse dieses Vergleichs werden im Anhang B diskutiert.

6.1.2 Thermische Ausdehnung

Zur Klärung der Frage, inwieweit strukturelle Freiheitsgrade bei der Bildung des Ladungsglaszustands involviert sind, wurden in Kollaboration mit der Ar-

beitsgruppe von Prof. Dr. M. Lang von Dr. Y. Saito Messungen der thermischen Ausdehnung durchgeführt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = d \ln L_c / dT$ entlang der c -Achse von θ -CsCo und einer θ -CsZn-Probe sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Bei der θ -CsCo-Probe handelt es sich um dieselbe Probe, die für Widerstandsmessungen und die Fluktuationsspektroskopie verwendet wurde.

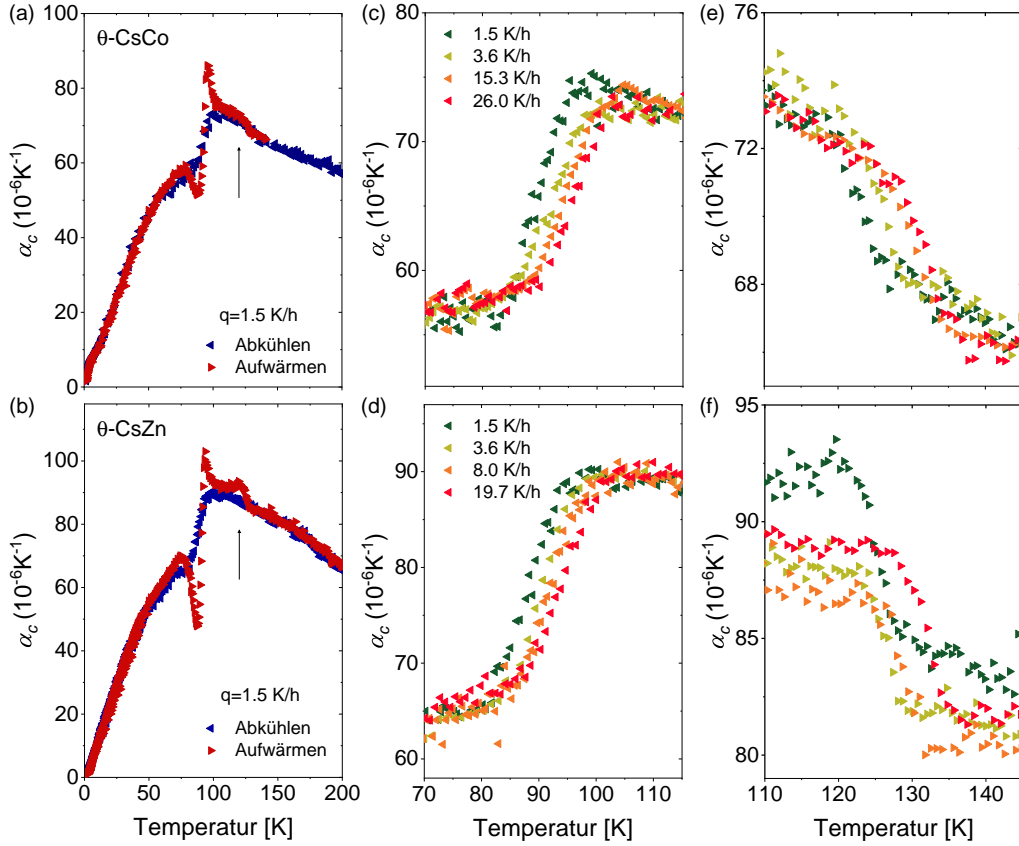


Abb. 6.4: (a),(b) Thermischer Ausdehnungskoeffizient von θ -CsCo (oben) und θ -CsZn (unten). (c),(d) Kühlratenabhängigkeit der Anomalie bei $T_g \sim 100$ K und der Anomalie bei $T_g^\dagger \sim 120$ K (e),(f).

Der thermische Ausdehnungskoeffizient zeigt für langsame Kühlraten ($|q| = 1.5$ K/h) für beide Systeme eine große stufenartige Anomalie bei $T_g \sim 90$ K (siehe Abbildung 6.4(a),(b)) mit einer ausgeprägten Hysterese zwischen der Abkühl- und Aufwärmkurve. Letztere (in rot) zeigt ein für Glasübergänge charakteristisches Unter- und Überschwingverhalten (vgl. Abschnitt 2.4). Zusätzlich ist ein zweites Merkmal bei $T_g^\dagger \sim 120$ K zu beobachten (durch einen Pfeil gekennzeichnet), das ebenfalls eine Hysterese aufweist. Untersuchungen der Kühlratenabhängigkeit mit $|q_{cd}| = |q_{wu}| = 1.5 - 26$ K/h zeigen für beide Anomalien mit zunehmender Rate eine Verschiebung zu höheren Temperaturen (siehe Abbildung 6.4(c)-(f)).

Die Anomalietemperatur T_g ist als Mittelpunkt der Stufe im Abkühlen definiert, während für die Bestimmung von T_g^\dagger die Aufwärmkurve ausgewertet wurde. Die Analyse der kühlratenabhängigen Glasübergangstemperatur $T_g \sim 90$ K ist in Abbildung 6.5 zusammen mit der Auswertung der Widerstandsanomalie (vgl. Abbildung 6.3) dargestellt. Die Kurven unterschiedlicher Systeme und verschiedener

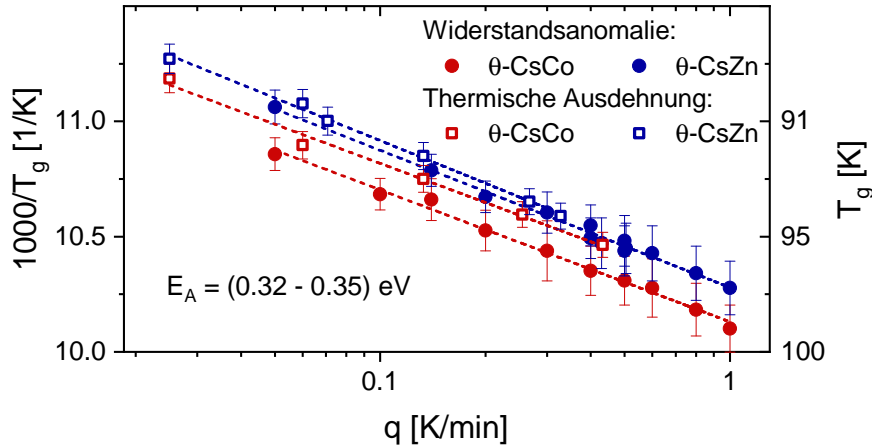


Abb. 6.5: Inverse Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der logarithmischen Kühlrate von θ -CsCo (rot) und θ -CsZn (blau), die aus der kühlratenabhängigen Anomalie des Widerstands (Kreise) und der thermischen Ausdehnung (Quadrate) bestimmt wird. Nach [181].

Messmethoden stimmen sehr gut überein und zeigen ein Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0.32 - 0.35$ eV. Daraus lässt sich schließen, dass die Widerstandsanomalie und die Anomalie in der thermischen Ausdehnung bei $T_g \sim 90 - 100$ K die gleiche Ursache besitzen. Das Verhalten der Anomalie in der thermischen Ausdehnung erinnert stark an den strukturellen Glasübergang in den Systemen κ -(ET) $_2$ X [67, 68], der durch das glasartige Einfrieren der Ethylenendgruppen hervorgerufen wird. Dies und der ähnliche Temperatur- und Energiebereich legen die Vermutung nahe, dass in θ -(ET) $_2$ CsM'(SCN) $_4$ mit $M' = \text{Co, Zn}$ die gleichen Orientierungsfreiheitsgrade für das Auftreten des strukturellen Glasübergangs verantwortlich sind. Die Energie der glasartigen Anomalie bei höheren Temperaturen ($T_g^\dagger \sim 120$ K) (vgl. Abbildung 6.4(e),(f)) beträgt $E_A \sim 0.42$ eV und wird weiter unten diskutiert.

6.1.3 Glasartige Dynamik am strukturellen Übergang

Zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in den stark frustrierten Systemen θ -(ET) $_2$ CsM'(SCN) $_4$ wurden Messungen der Widerstandsfluktuationen durch-

geführt. Analog zum Widerstand wurde das Widerstandsrauschen in θ -CsCo senkrecht zu den leitenden Schichten in einer Vierpunkt-DC-Konfiguration gemessen. Im gesamten Temperaturbereich werden reine $1/f$ -Spektren beobachtet, dessen temperaturabhängige Rauschamplitude S_R/R^2 bei $f = 1$ Hz in Abbildung 6.6 gezeigt ist. Bei $T \sim 130$ K tritt ein ausgeprägtes Maximum auf, das mit einer

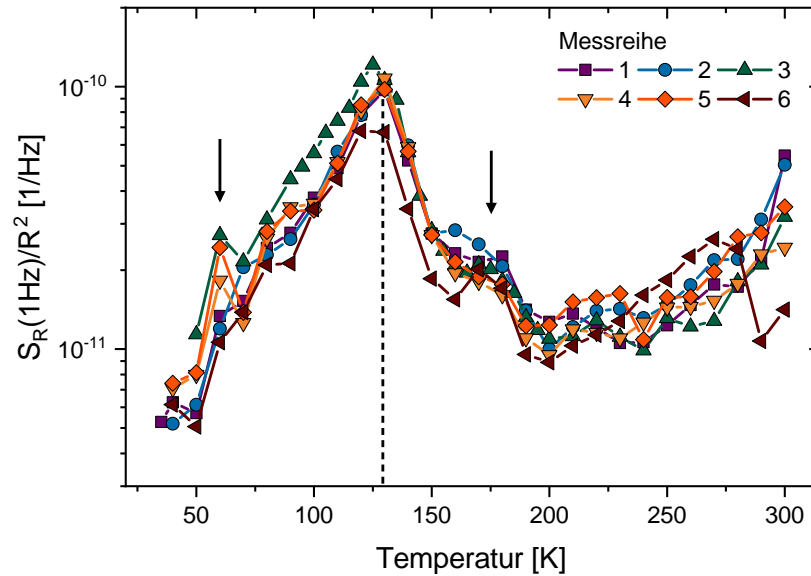


Abb. 6.6: Normierte spektrale Leistungsdichte der Widerstandsfluktuationen bei $f = 1$ Hz in Abhängigkeit der Temperatur von θ -CsCo für sechs verschiedene Messreihen.

Erhöhung der spektralen Leistungsdichte um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zu tiefen Temperaturen verbunden ist. Zusätzlich ist bei $T \sim 175$ K ein breites schulterähnliches Merkmal zu erkennen, während bei $T \sim 60$ K eine weitere Erhöhung auftritt. Alle sechs Messreihen, die durch unterschiedliche Farben/Symbole gekennzeichnet sind, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, was die exzellente Reproduzierbarkeit der Rauschmessungen hervorhebt. Unterschiede der Messreihen aufgrund verschiedener Messrichtungen (Aufwärmen/Abkühlen) und unterschiedlicher Kühlraten oder Wartezeiten sind nicht signifikant.

Der temperaturabhängige Frequenzexponent der $1/f$ -Spektren ist Abbildung 6.7 dargestellt und zeigt bei $T \sim 130$ K zu tiefen Temperaturen hin einen starken Anstieg. Die Zunahme von $\alpha \sim 0.8$ bis 1.2 , wobei das Durchkreuzen von $\alpha = 1$ mit dem Maximum der Rauschamplitude zusammenfällt, entspricht einer starken Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik. Zusätzlich ist auch die Schulter in der spektralen Leistungsdichte bei $T \sim 175$ K mit einer Verschiebung von spektralem Gewicht zu niedrigeren Frequenzen verbunden. Die berechneten Werte gemäß dem

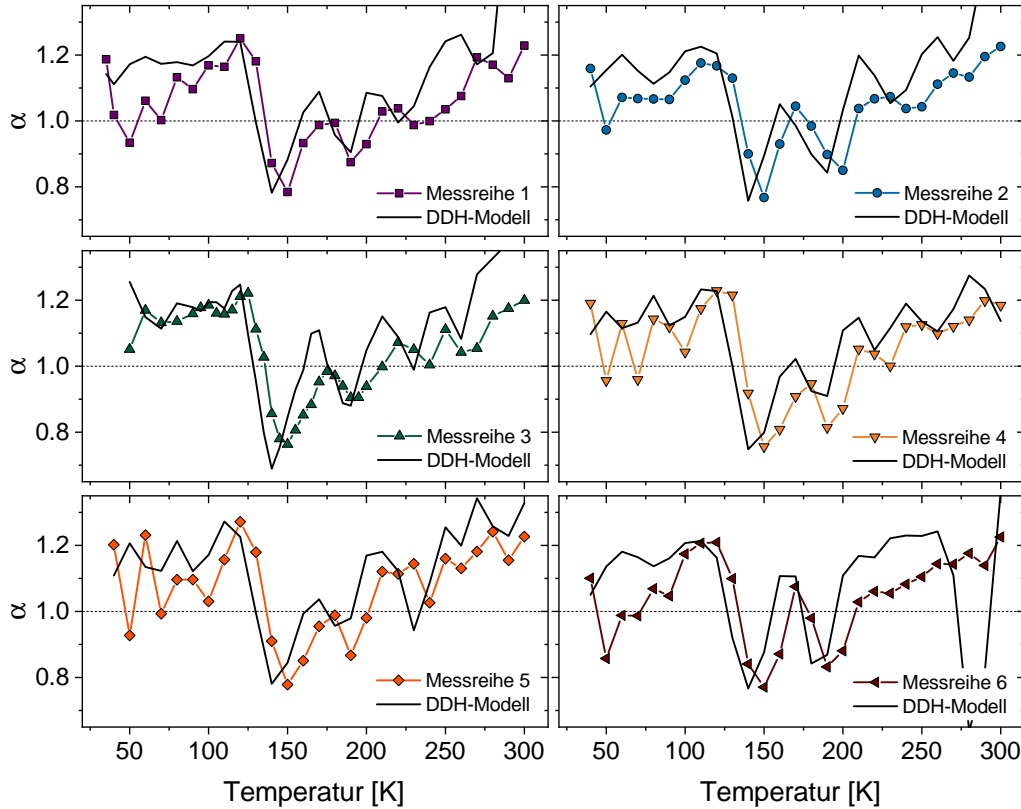


Abb. 6.7: Frequenzexponent in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Messreihen (farbige Symbole). Die nach dem DDH-Modell bestimmten Werte für α sind durch schwarze Linien gekennzeichnet. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 1 (links) aufgelistet.

DDH-Modell (siehe Abschnitt 2.1.3) sind durch schwarze Linien gekennzeichnet und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Die verwendeten Parameter des DDH-Modells für die verschiedenen Messreihen, die nur leicht variieren, sind in Tabelle 1 (links) zusammengefasst.

Die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Modell bedeutet, dass die Annahmen des DDH-Modells von überlagerten unabhängigen Fluktuatoren gerechtfertigt sind und erlaubt wiederum die Bestimmung der Energieverteilung $D(E)$ der fluktuierenden Prozesse (siehe Abbildung 6.8)(a). Die Verteilung zeigt ein lokales Maximum bei der Energie $E \sim 320$ meV, welches mit dem Rauschmaximum bei $T \sim 130$ K in Verbindung steht und in sehr guter Übereinstimmung mit den Energien ist, die aus der Widerstandsanomalie und der thermischen Ausdehnung gewonnen wurden. Der vertikale Versatz für die verschiedenen Messreihen wird durch die Verwendung unterschiedlicher $g(T)$ -Funktionen verursacht. Die Merkmale in der Rauschamplitude, die bei 65 K und 175 K zu

Messreihe	$g(T)$ -Exp.	τ_0 [s]	Frequenz [Hz]	$g(T)$ -Exp.	τ_0 [s]
1	-3.7	10^{-13}	0.1	-7	$10^{-22.5}$
2	-3.3	$10^{-13.5}$	0.3	-5.7	$10^{-18.5}$
3	-3.7	$10^{-13.5}$	3	-3.1	$10^{-12.5}$
4	-3.3	$10^{-13.5}$	10	-3.25	$10^{-12.5}$
5	-3.7	$10^{-13.25}$	30	-3.25	$10^{-15.5}$
6	-3.3	$10^{-13.25}$	100	-2.2	10^{-20}

Tab. 1: Verwendete Werte für die Anpassung des berechneten Frequenzexponenten nach dem DDH-Modell mit einer temperaturabhängigen Funktion $g(T)$ und einer charakteristischen Zeitkonstanten τ_0 für verschiedene Messreihen (links) sowie für unterschiedliche Frequenzen der Messreihe 3 (rechts) (vgl. Abbildung 6.9 mit dazugehöriger Diskussion).

sehen sind, gehen mit einer Erhöhung der Energieverteilung bei 150 meV und 420 meV einher (gekennzeichnet durch Pfeile). Letztere Energie entspricht der Aktivierungsenergie, die aus der kühlratenabhängigen Anomalie in der thermischen Ausdehnung bei $T_g^\dagger \sim 120$ K bestimmt wurde, weshalb die Schulter in der temperaturabhängigen Rauschamplitude mit einem weiteren Glasübergang in Verbindung gebracht werden kann.

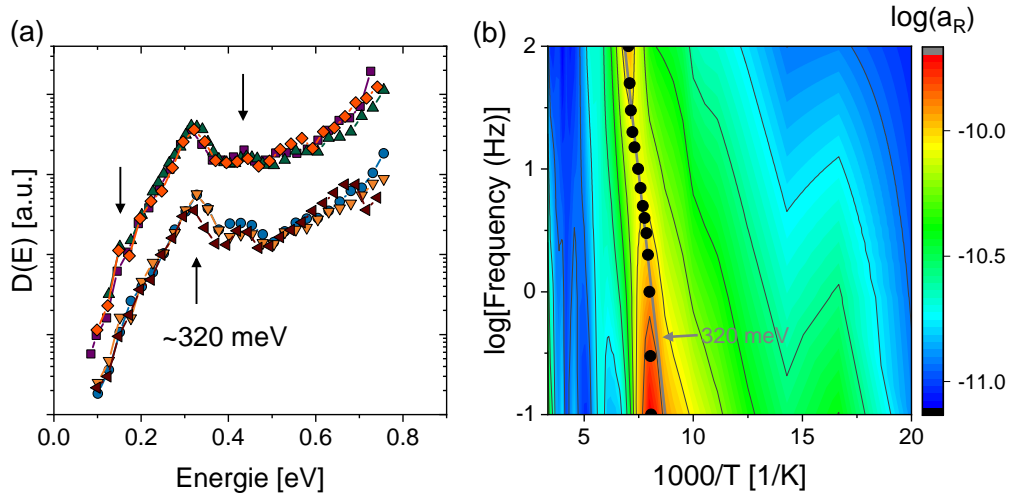


Abb. 6.8: (a) Verteilung der Aktivierungsenergien nach dem DDH-Modell für verschiedene Messreihen von θ -CsCo. (b) Konturplot der relativen Rauschamplitude in Abhängigkeit der logarithmischen Frequenz und der inversen Temperatur. Die Kreise entsprechen den temperaturabhängigen Rauschmaxima für verschiedene Frequenzen (siehe Abbildung 6.10).

Messungen der Widerstandsfluktuationen in θ -CsZn [131, 132] zeigten ebenfalls ein ausgeprägtes Maximum bei $T \sim 130$ K sowie dominierende Zwei-Niveau-Prozesse oberhalb dieser Temperatur. Der Vergleich der spektralen Leistungsdichten des $1/f$ -

Beitrags des hier untersuchten Systems θ -CsCo und θ -CsZn aus der Literatur [132], die parallel (θ -CsZn) bzw. senkrecht (θ -CsCo) zu den leitfähigen Ebenen gemessen wurden, liefert eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Dies impliziert, dass die Widerstandsfluktuationen im Gegensatz zum Widerstand selbst [174] keine ausgeprägte Anisotropie aufweisen. Die starken Fluktuationen bei $T \sim 130$ K wurden in [132] mit dem Übergang in den Ladungsglaszustand interpretiert, wobei die Änderungen der Ladungskonfiguration durch das Hüpfen der Elektronen auf einen benachbarten Platz mit der Aktivierungsenergie E_A verursacht werden. Dabei sind die Elektronen der Nächsten-Nachbar-Coulombabstoßung V ausgesetzt, welche in der Größenordnung von $E_A \sim 0.3$ eV liegt [132, 124]. Die gute Übereinstimmung der Energien, die aus der kühlratenabhängigen Widerstandsanomalie, der thermischen Ausdehnung und der Fluktuationsspektroskopie gewonnen werden, impliziert jedoch, dass der strukturelle Glasübergang der Ethylenendgruppen die beobachteten langsamen Fluktuationen verursacht und diese durch die Kopplung der strukturellen Freiheitsgrade an die Elektronen stark beeinflusst. Erhöhte Widerstandsfluktuationen aufgrund des strukturellen Glasübergangs wurden ebenfalls in den Systemen κ -(ET)₂X mit $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$, $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ beobachtet [1] und äußern sich in einem ausgeprägten Maximum bei $T \sim 100$ K, welches ähnlich zu den Ergebnissen in θ -CsCo mit einem Anstieg des Frequenzexponenten einhergeht. Die Relevanz der Ethylenendgruppen auf den Ladungsordnungsübergang in θ -(ET)₂X wurde durch theoretische Berechnungen der Bandstruktur hervorgehoben [133], wobei der Metall-Isolator-Übergang als struktureller Ordnungs-Unordnungs-Übergang der Ethylenendgruppen interpretiert wird, der mit einer Ladungslokalisierung auf nicht-äquivalenten ET-Molekülen einhergeht. In [133] wird das Ausbleiben eines Ladungsordnungsübergangs für die Systeme θ -CsM' dadurch erklärt, dass nicht beide Ethylenendgruppen des ET-Moleküls bei hohen Temperaturen ungeordnet sind. Die Möglichkeit, dass die Konfigurationen glasartig einfrieren, wird in [133] zwar erwähnt, jedoch nicht näher diskutiert.

Beim Vergleich des DDH-Modells mit den experimentell bestimmten Werten ist ein horizontaler Versatz entlang der Temperaturachse auffällig, was bereits in mehreren Systemen, unter anderem in κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃ (siehe Kapitel 5.1), beobachtet wurde. Daher wurde zusätzlich die Frequenzabhängigkeit von α_{DDH} untersucht, was in Abbildung 6.9 für Messreihe 3 dargestellt ist. Bei der Analyse für unterschiedliche Frequenzen wurden zunächst die selben Parameter ($\tau_0 = 10^{-13.5}$ s und $g(T) \sim T^{-3.7}$) wie für $f = 1$ Hz verwendet (siehe Abbildung 6.9(a)). Dabei ist zu erkennen, dass der horizontale Versatz entlang der T -Achse eindeutig mit der Frequenzabhängigkeit in Verbindung zu stehen scheint, wobei hö-

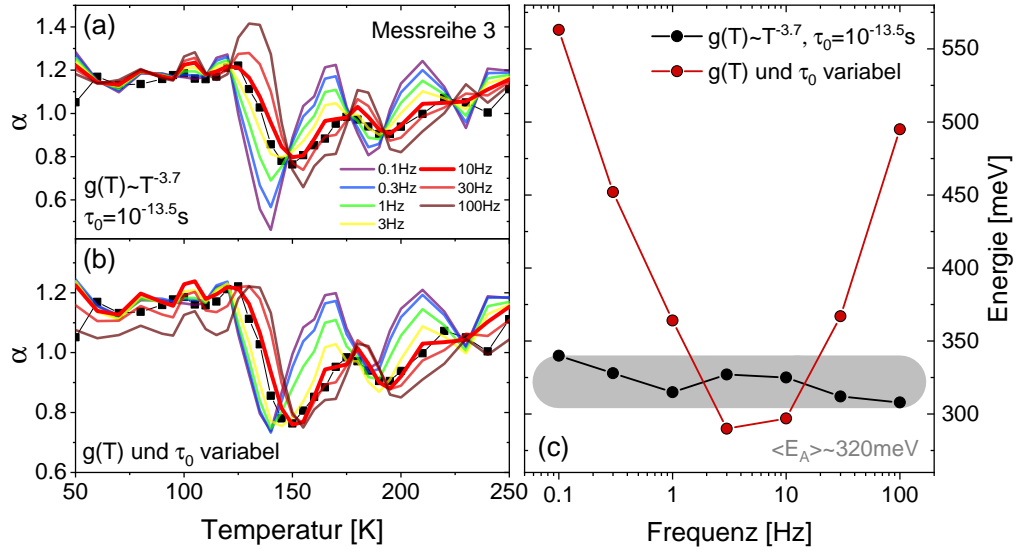


Abb. 6.9: Frequenzabhängigkeit von α_{DDH} mit (a) festen Parametern $g(T)$ und τ_0 sowie (b) variablen Parametern. (c) Maximum der Energieverteilung in Abhängigkeit der Frequenz für beide Auswertungen.

here Frequenzen eine Verschiebung von α_{DDH} zu höheren Temperaturen bewirken. Dies erklärt sich durch eine Frequenzabhängigkeit des Rauschmaximums, aus dem der Durchkreuzungspunkt des Frequenzexponenten bestimmt wird. Für thermisch aktivierte Prozesse verschiebt sich das Rauschmaximum für tiefere Frequenzen zu niedrigeren Temperaturen. Im Rahmen des DDH-Modells geht das Maximum in der Rauschamplitude mit einem Durchkreuzen des Frequenzexponenten von $\alpha = 1$ einher, wodurch die Ableitung der Energieverteilung ihr Vorzeichen ändert und somit das Maximum in $D(E)$ entsteht. Daher scheint die Frequenzabhängigkeit von α_{DDH} eine plausible Erklärung für die Verschiebung des Kurvenverlaufs entlang der Temperaturachse zu sein. Bei der Betrachtung des frequenzabhängigen Verlaufs von α_{DDH} in Abbildung 6.9(a) wird jedoch deutlich, dass für verschiedene Frequenzen nicht nur ein horizontaler Versatz entsteht, sondern auch die Absolutwerte, insbesondere der Anstieg bei $T \sim 130 \text{ K}$, für sehr hohe und sehr tiefe Frequenzen von den experimentell bestimmten Werten abweichen. Daher wurden die Parameter τ_0 und $g(T)$ für die verschiedenen Frequenzen so angepasst, dass die starke Zunahme von α bei $T \sim 130 \text{ K}$ bestmöglich reproduziert wird (siehe Abbildung 6.9(b)). Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 1 (rechts) aufgelistet. Diese Anpassung resultiert jedoch aufgrund des Zusammenhangs $E = -k_{\text{B}}T \ln(2\pi f\tau_0)$ (vgl. Abschnitt 2.1.3) in einer stark frequenzabhängigen Aktivierungsenergie, was in Abbildung 6.9(c) dargestellt ist. Während die Maxima der Energieverteilung des frequenzabhängigen DDH-Modells mit festen Parame-

tern (schwarze Punkte) nahezu konstant sind mit $\langle E_A \rangle \sim 320$ meV, zeigt die Kurve mit variablen Parametern $g(T)$ und τ_0 für unterschiedliche Frequenzen (rot) ein Minimum in diesem Energiebereich. Für tiefe und hohe Frequenzen ergeben sich stark erhöhte Energiewerte von $E_A \sim 550$ meV. Die sehr großen Werte von τ_0 , die zur Anpassung des DDH-Modells bei diesen Frequenzen verwendet werden, sollten jedoch kritisch betrachtet werden.

Eine Frequenzabhängigkeit des Rauschmaximums ist ebenfalls im Konturplot der relativen Rauschamplitude zu sehen, die in Abhängigkeit der logarithmischen Frequenz und der inversen Temperatur in Abbildung 6.8 (rechts) dargestellt ist. Das Rauschmaximum bei $T \sim 130$ K folgt in dieser Darstellung keinem einfachen Arrhenius-Gesetz mit einer Energie von 320 meV (graue Linie), sondern zeigt für hohe und niedrige Frequenzen Abweichungen. Daher wurde die temperaturabhängige Rauschamplitude für verschiedene Frequenzen mithilfe der spektralen Leistungsdichte bei $f = 1$ Hz und α gemäß $S_R(f)/R^2 = S_R(1 \text{ Hz})/R^2 \cdot 1/f^\alpha$ ausgewertet (siehe Abbildung 6.10(a)). Das temperaturabhängige Maximum (schwarze

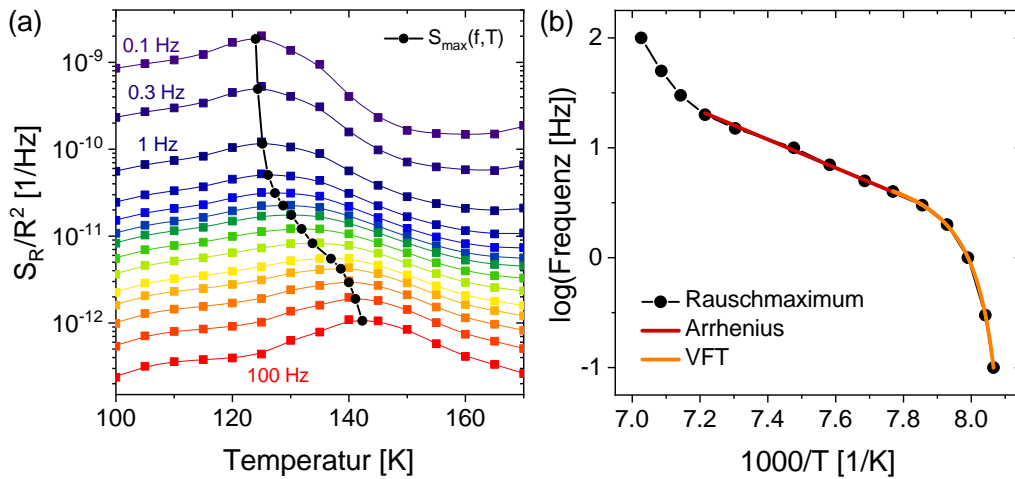


Abb. 6.10: (a) Temperaturabhängige Rauschamplitude für verschiedene Frequenzen ($f = 0.1 - 100$ Hz). Das Maximum der Kurven, deren Datenpunkte durch eine Spline-Kurve verbunden sind, ist durch schwarze Symbole gekennzeichnet. (b) Logarithmische Frequenz der Rauschmaxima in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Farbige Linien entsprechen Anpassungen mit einer Arrhenius- (rot) bzw. einer VFT-Gleichung (orange).

Symbole) verschiebt für größere Frequenzen zu höheren Temperaturen. Die logarithmische Frequenz in Abhängigkeit der inversen Temperatur (Abbildung 6.10(b)) zeigt ein lineares Verhalten im mittleren Frequenzbereich mit $E_A \sim 0.26$ eV, während für tiefe und hohe Frequenzen ein Abknicken erkennbar ist. Das Verhalten

bei tiefen Temperaturen erinnert an die Frequenzabhängigkeit von fragilen Glasbildnern, die mit einem VFT-Gesetz (Gleichung (2.36)) beschrieben werden kann. Die Anpassung (orange-farbene Linie) liefert für die verschiedenen Messreihen Fitparameter von $T_{VF} = 118 - 124$ K und $D = 0.03 - 0.2$, was jedoch einem äußerst kleinen Stärke-Parameter entspricht. Der Anstieg der Aktivierungsenergie bei tiefen Frequenzen wird für glasbildende Systeme häufig mit dem Einsetzen von kooperativen Effekten erklärt, wodurch die effektive Energiebarriere erhöht wird. Jedoch ist die Krümmung bei hohen Frequenzen sehr ungewöhnlich und nicht in anderen Systemen, die einen strukturellen Glasübergang aufweisen, zu beobachten. Die analoge Auswertung mit den Daten aus [132] für θ -CsZn lässt jedoch ähnliche Abweichungen von einem Arrhenius-Gesetz erkennen. Erhöhte Aktivierungsenergien für sowohl hohe als auch tiefe Frequenzen sind zusätzlich in der Auswertung des frequenzabhängigen Frequenzexponenten mittels DDH-Modell zu beobachten (vgl. Abbildung 6.9). Das ungewöhnliche Verhalten in θ -CsM' könnte daher durch die spezielle Kopplung der elektronischen und strukturellen Freiheitsgrade, die glasartig einfrieren, verursacht sein. Inwieweit der zweite Glasübergang bei höheren Temperaturen ($T_g^\dagger \sim 120$ K) damit zusammenhängt, bleibt zu klären.

Zur Bestätigung der experimentellen Ergebnisse sind theoretische Berechnungen der Ethylenendgruppen analog zu den κ -(ET)₂X-Systemen [1, 110] wünschenswert, und damit die Untersuchung des Einflusses der eingefrorenen Unordnung auf die Position im Phasendiagramm durch die Veränderung der Transferintegrale und der Coulomb-Abstoßung. Indizien für diese Beeinflussung gibt es aufgrund der Verringerung des Widerstands unterhalb T_g für größere Abkühlraten. Damit hätte Unordnung im Vergleich zu den κ -Phasen einen gegenteiligen Effekt, wobei schnelles Abkühlen zu einem metallischeren Verhalten führt, was jedoch in Übereinstimmung mit der Druckabhängigkeit der Systeme ist, bei der die Ladungsordnungstemperatur durch Druck erhöht wird [119]. Die Entdeckung des strukturellen Glasübergangs in den stark frustrierten Systemen θ -CsCo und θ -CsZn zeigt, dass die dynamischen Eigenschaften des Ladungsglaszustands nicht nur durch elektronische, sondern auch durch strukturelle Freiheitsgrade bestimmt werden, und wirft die Frage auf, ob dieser auch in weniger frustrierten Systemen auftritt und wie er die Ausbildung des Ladungsglases und des Ladungskristalls beeinflusst.

6.2 Ladungskristall vs. Ladungsglas in θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄

Das System θ -RbZn zeigt im thermodynamischen Gleichgewicht einen Metall-Isolator-Übergang bei $T_{CO} = 190$ K, der mit einer langreichweitigen Ladungsordnung einhergeht. Diese Ladungsordnung wird in NMR-Messungen durch das Aufspalten der Resonanzlinien unterhalb von T_{CO} sichtbar [122, 182, 123, 128] und entspricht der Ausbildung von ladungsreichen und ladungsarmen Molekülen. Die Ladungsdisproportionierung auf den nicht-äquivalenten ET-Molekülen kann unter anderem mithilfe der Raman-Spektroskopie bestimmt werden, bei der die ladungssensitive ν_2 -Schwingungsmode der C=C-Bindung betrachtet wird. Die Frequenz der Mode verschiebt linear mit der Ladung auf dem Molekül, wodurch das Verhältnis der Ladungsdisproportionierung unterhalb T_{CO} zu 0.85 : 0.15 bestimmt wurde [125], was mit NMR-Messungen [122] und der Bestimmung aus der Verteilung der intramolekularen Bindungslängen bei $T = 90$ K aus Röntgenbeugungsexperimenten [121] übereinstimmt. Die Ladungsordnung nimmt dabei ein räumliches Muster von abwechselnd ladungsreichen und ladungsarmen Molekülen entlang der c -Achse an [120, 121], was einem horizontalen Ladungsmuster entspricht. Die Ausbildung dieses Musters kann theoretisch durch die Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung verstanden werden [45], was impliziert, dass die Ordnung nicht rein elektronischer Natur ist. Der Phasenübergang erster Ordnung ist zusätzlich mit starken strukturellen Änderungen verbunden [119, 120, 121], bei denen durch das Rotieren/Verkippen der Moleküle eine Verdopplung der Einheitszelle entlang der c -Achse entsteht, was von einer starken Verschiebung der ET-Moleküle von ~ 0.2 Å begleitet ist [120, 121].

6.2.1 Kühlratenabhängige Transporteigenschaften

Der Widerstand für langsame Kühlraten ($q \sim 0.1$ K/min) von drei Proben des θ -RbZn-Systems ist in Abbildung 6.11 dargestellt, wobei der Widerstand, der entlang der leitfähigen Ebene (kristallographische c -Achse) gemessen wurde, auf den jeweiligen Wert bei Raumtemperatur ($R_{HS04}(300\text{ K}) = 1925\ \Omega$, $R_{HS05}(300\text{ K}) = 671\ \Omega$ und $R_{HS06}(300\text{ K}) = 15\ \Omega$) normiert ist. Die Proben wurden von Prof. Dr. H. M. Yamamoto (Institute for Molecular Science, Okazaki) und Prof. Dr. T. Sasaki (Tohoku University, Sendai) zur Verfügung gestellt.

Beim Abkühlen steigt der Widerstand im Temperaturbereich $T = 300 - 200$ K allmählich an und zeigt thermisch aktiviertes Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $E_A \sim 21$ meV (für Probe HS06), was in grober Übereinstimmung

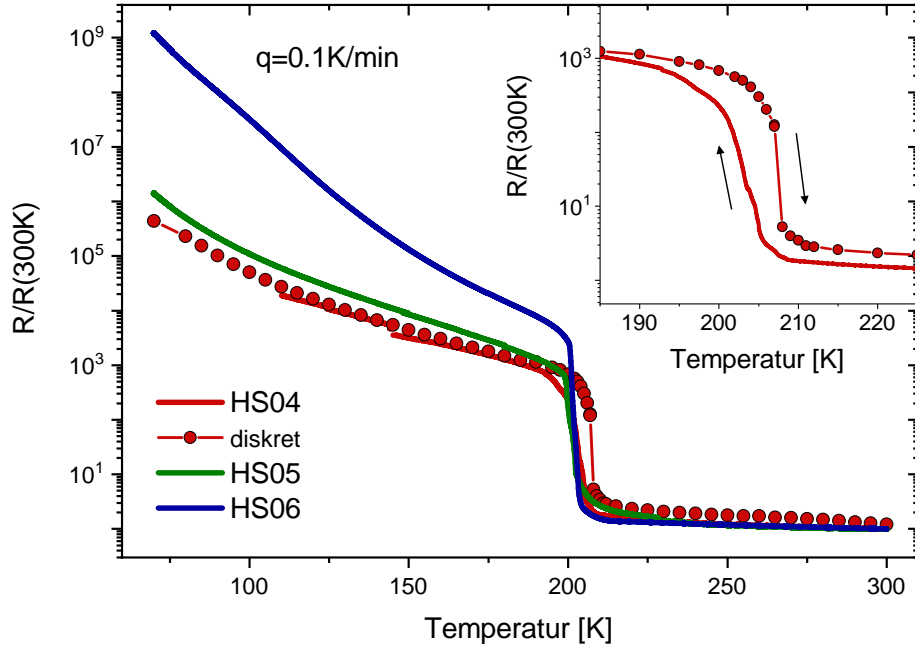


Abb. 6.11: Normierter Widerstand von drei Proben des Systems θ -RbZn entlang der leitfähigen Ebenen in Abhängigkeit der Temperatur für langsame Kühlraten. Durchgezogene Linien entsprechen den Abkühlkurven, während die Symbole diskrete Messungen im Aufwärmen darstellen. Der Inset zeigt die Hysterese am Metall-Isolator-Übergang für die Probe HS04.

mit [183] ist. Bei $T \sim 200$ K ist der Metall-Isolator-Übergang durch einen abrupten Widerstandsanstieg von 3-4 Größenordnungen zu erkennen. Dieser Phasenübergang von der ladungsflüssigen zur ladungskristallinen Phase zeigt eine ausgeprägte Hysterese (siehe Inset von Abbildung 6.11), bei der die diskreten Widerstandswerte im Aufwärmen (rote Symbole) eine Verschiebung von T_{CO} zu höheren Temperaturen zeigen, was typisch für einen Übergang erster Ordnung ist. Unterhalb des Übergangs steigt der Widerstand zu tiefen Temperaturen weiter an, wobei eine deutliche Probenabhängigkeit zu erkennen ist. Die Probe HS06 zeigt neben dem schärferen Metall-Isolator-Übergang auch einen insgesamt größeren Anstieg des Widerstands, und zwar um 9 Größenordnungen von Raumtemperatur bis $T \sim 75$ K. Dies könnte auf eine höhere Probenqualität zurückzuführen sein oder durch Effekte der Probengröße [184] hervorgerufen werden, da die Probe HS06 mit dem Volumen $V_3 \sim 3 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$ größer ist als Probe HS04 ($V_1 \sim 3 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$). In [184] wurde beobachtet, dass eine kleinere Probengröße der Systeme IrTe₂ und θ -RbZn zu einem höheren Grad an Unterkühlung führt. Dies würde implizieren, dass die Proben HS04 und HS05 für die verwendeten Kühlraten von $q \sim 0.1$ K/min

keine vollständige Ladungsordnung ausbilden.

Durch den mittleren Frustrationsgrad des Systems mit $V_2/V_1 = 0.87$ [126] kann der Ladungsordnungsübergang durch moderate Abkühlraten ($q \gtrsim 5$ K/min [2]) kinetisch vermieden werden, wodurch ein inhomogener Zustand mit konkurrierender Ladungsordnung eingenommen wird, ähnlich zu dem Tieftemperaturzustand von θ -CsM' (vgl. Abschnitt 6.1). Dies äußert sich in Röntgenbeugungsexperimenten durch die Existenz mehrerer Beugungsreflexe mit unterschiedlichen Wellenvektoren [120] sowie in NMR-Messungen durch ein breites Maximum im Spektrum [128]. Die starke Kühlratenabhängigkeit des Widerstands ist in Abbildung 6.12 anhand von Probe HS04 (a) und HS06 (b) dargestellt. Durch schnelles Abkühlen der

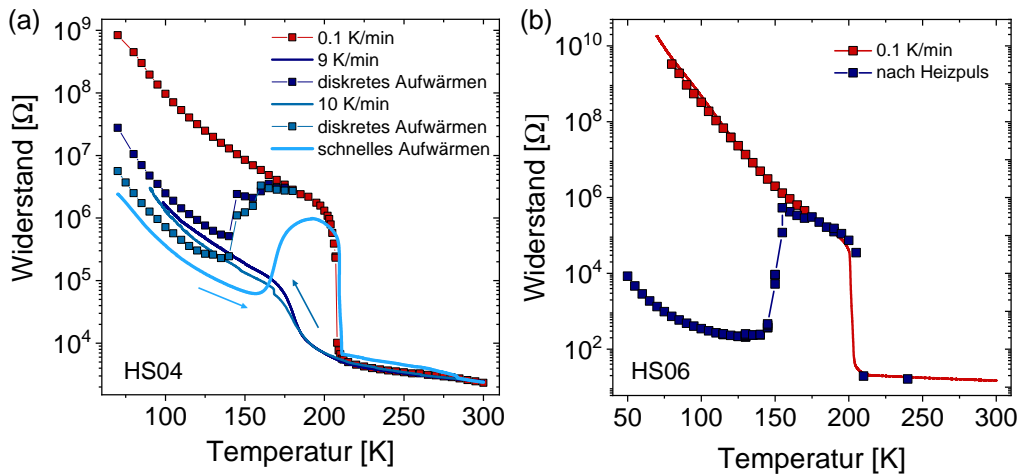


Abb. 6.12: Kühlratenabhängiger Widerstand der Probe HS04 (a) und HS06 (b). Symbole kennzeichnen diskrete Messwerte, während durchgezogene Linien quasikontinuierlichen Messungen entsprechen. Der unterkühlte Zustand in (b) wurde mithilfe der Heizpulsmethode erzeugt, was zu einer vollständigen Unterdrückung des Ladungsordnungsübergangs führt.

Probe HS04 mit $q \sim 9$ bzw. 10 K/min (dunkelblaue Kurven) wird der abrupte Anstieg des Widerstands bei $T \sim 200$ K unterdrückt, was in einer stetig steigenden Kurve resultiert, die einen um zwei Größenordnungen kleineren Widerstand aufweist. Auffällig sind jedoch verbreiterte stufenartige Anomalien unterhalb der Übergangstemperatur im Bereich $T \sim 180$ K, was darauf schließen lässt, dass die in der Literatur angegebene kritische Kühlrate von $q \gtrsim 5$ K/min [2] bei dieser Probe nicht ausreicht, um einen vollständig ausgebildeten Ladungsglaszustand zu erreichen. Diese Vermutung wird durch die Analyse des thermisch aktivierten Widerstandsverhaltens (siehe Abbildung 6.13) unterstützt, was weiter unten diskutiert wird. Eine mögliche Ursache für abweichende kritische Kühlraten könn-

ten in einer höheren Qualität der in dieser Arbeit verwendeten Proben liegen, die durch eine verbesserte Herstellungsmethode erreicht wird [185]. Geringere Probenqualitäten und dementsprechend mehr Unordnung würden demnach die Ladungsglasbildung begünstigen. Dieses Phänomen wird bei Proben beobachtet, in die mittels Röntgenstrahlung gezielt Unordnung eingebracht wird [186], wodurch sich die kritische Kühlrate von bestrahlten Proben stark reduziert. Eine andere Erklärung der höheren kritischen Kühlraten bei der hier verwendeten Probe ist der Einfluss der Probengröße auf die Ausbildung des Ladungsglaszustands [184], wie oben beschrieben.

Wird die Probe nach dem schnellen Abkühlen aufgewärmt, zeigt der Widerstand eine für glasartige Systeme typische Relaxation des metastabilen Zustands in die thermodynamisch stabile Phase. Ab $T \sim 140$ K nähert sich der Widerstand der langsam gekühlten Kurve und stimmt ab $T \gtrsim 180$ K mit dieser überein. Die Relaxation bzw. Kristallisation des Ladungsglaszustands kann mithilfe eines TTT-Diagramms (Time-Temperature-Transformation) untersucht werden [128, 3] (vgl. Abbildung 4.10) und zeigt große Übereinstimmungen mit Nukleations- und Wachstumsprozessen von herkömmlichen Gläsern. Aus dem Diagramm lässt sich die charakteristische Temperatur bestimmen, bei der die Kristallisationsrate maximal wird, welche als „nose temperature“ bezeichnet wird und für θ -RbZn bei $T_g \sim 170 - 180$ K liegt [128]. Der Beginn der zeitlichen Relaxation hängt demnach stark von der Aufwärmrate (und von der Wartezeit) ab, was anhand der kontinuierlichen schnellen Aufwärmessung (hellblaue Kurve in Abbildung 6.12(a)) zu sehen ist, bei der die Relaxation erst bei höheren Temperaturen eintritt. Da die Kühlraten durch den verwendeten VTI-Kryostaten limitiert sind, wird zur vollständigen Unterdrückung des Ladungsordnungsübergangs eine Heizpuls-methode (siehe Abschnitt 3.5) verwendet, mit welcher Kühlraten von $q > 700$ K/s erreicht werden können. Die diskreten Widerstandsmessungen im Aufwärmen der Probe HS06 nach der Anwendung des Heizpulses sind in Abbildung 6.12(b) (blaue Symbole) dargestellt. Der Unterschied der Widerstandskurven beträgt bei tiefen Temperaturen ($T \sim 75$ K) ca. 5 Größenordnungen und impliziert die vollständige Unterdrückung der Ladungsordnung.

Wie in Abbildung 6.13 zu sehen, folgen die Widerstandsverläufe von θ -RbZn bei tiefen Temperaturen einem thermisch aktivierten Verhalten gemäß $R(T) \sim \exp[E_A/(k_B T)]$. Die daraus bestimmten Aktivierungsenergien im ladungsgeordneten Zustand lauten 57 meV (HS04), 52 meV (HS05) und 65 meV (HS06), und liegen damit etwas über den Werten aus [175, 176]. Für die Probe HS06 wird für höhere Temperaturen ($T \sim 120 - 175$ K) eine Energie von 164 meV bestimmt (gestrichelte Linie in Abbildung 6.13(b)), was mit den Werten aus [183, 187, 177] übereinstimmt.

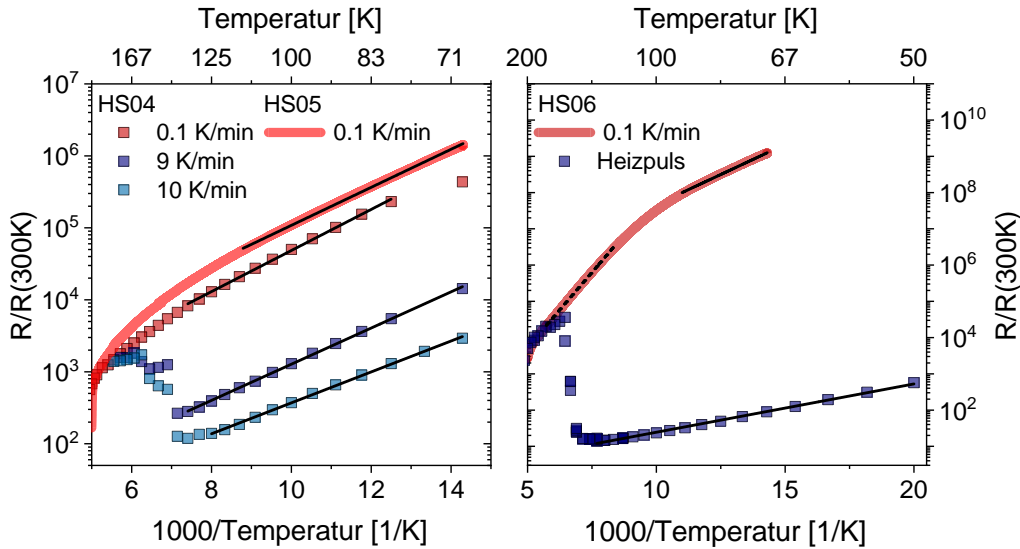


Abb. 6.13: Arrhenius-Darstellung des normierten Widerstands der drei θ -RbZn-Proben. Rote Symbole entsprechen Messungen mit langsamen Abkühlraten, blaue Symbole denen schneller Kühlraten.

Für schnelles Abkühlen mit 9 bzw. 10 K/min ergibt sich für Probe HS04 eine Energie von 50 meV bzw. 43 meV, was sehr nahe an der Energie des ladungsgeordneten Zustands liegt, obwohl in [175, 176] ein Verhältnis der Energien des langsam und schnell gekühlten Zustands von 2.46 berichtet wird. Die Probe HS06, die mittels Heizpulsmethode sehr schnell abgekühlt wurde, zeigt mit $E_A \sim 26$ meV, in guter Übereinstimmung mit [187], ein Verhältnis der Aktivierungsenergien von 2.47, was impliziert, dass der Ladungsordnungsübergang vollständig unterdrückt wurde und sich die Probe komplett im Ladungsglaszustand befindet. Zusätzlich liegt der Wert sehr nahe an der Aktivierungsenergie $E_A \sim 21$ meV des ladungsflüssigen Zustands im Bereich $T \sim 200 - 300$ K.

6.2.2 Widerstandsfluktuationen im ladungsgeordneten Zustand

Zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in allen drei Ladungszuständen wurden temperaturabhängige Messungen der Widerstandsfluktuationen für unterschiedliche Abkühlraten durchgeführt. Zunächst werden die Ergebnisse der Probe HS04 diskutiert, welche in Abbildung 6.14 dargestellt sind. Die Messungen der spektralen Leistungsdichte wurden dabei jeweils im Aufwärmen in diskreten Schritten vorgenommen, wobei bis T_{CO} eine Vierpunkt-DC-Methode (Quadrate) verwendet wurde, während unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs zur Zweipunkt-DC-Methode gewechselt wurde (Kreise). Der Überlapp der Kurven zeigt

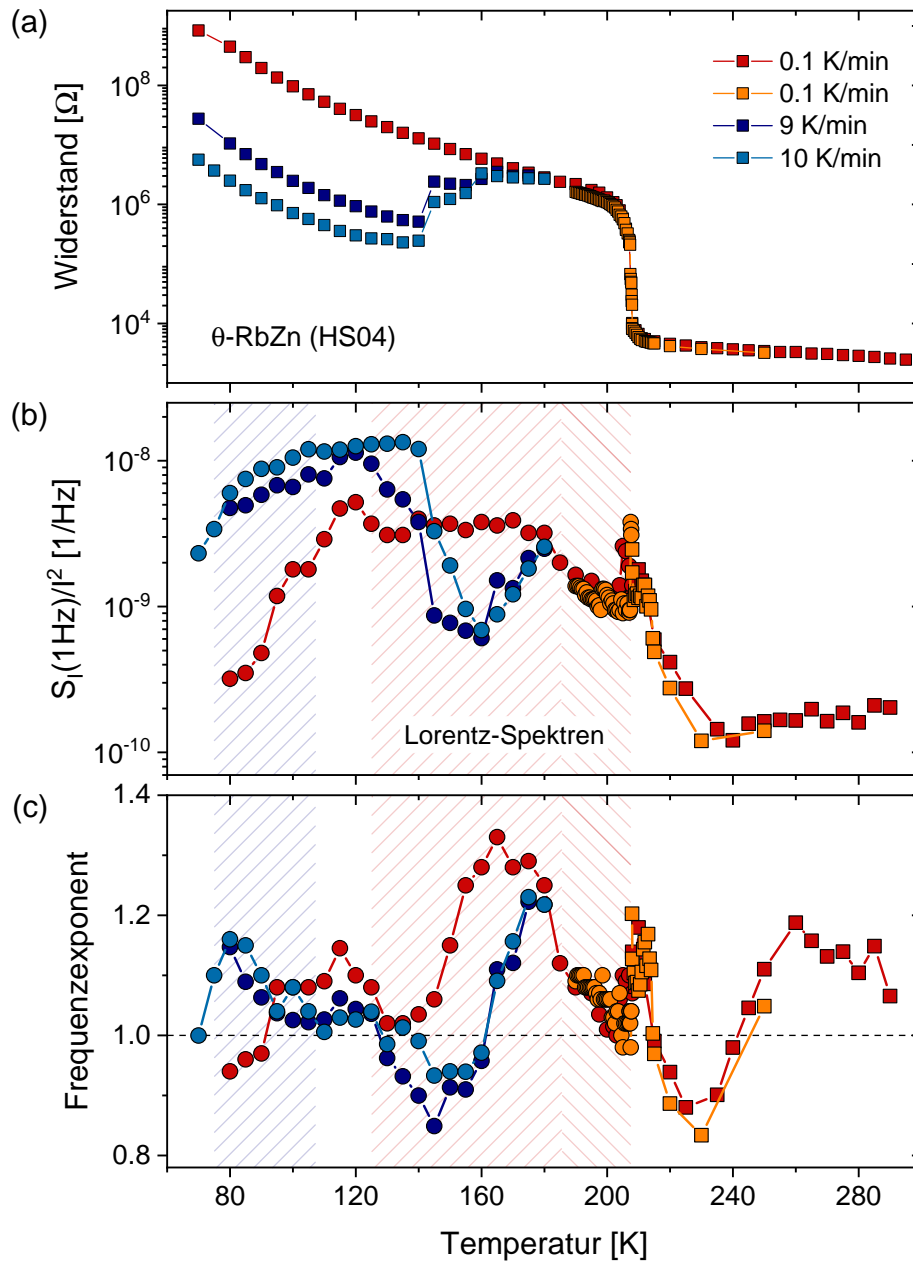


Abb. 6.14: Widerstand (a), normierte spektrale Leistungsdichte der Strom- bzw. Spannungsfluktuationen (b) und Frequenzexponent (c) in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Abkühlraten ($|q| = 0.1, 9, 10$ K/min) von θ -RbZn (Probe HS04). Alle Messpunkte wurden diskret im Aufwärmen in einer Vierpunkt-DC- (Quadrate) oder Zweipunkt-DC-Konfiguration (Kreise) durchgeführt. Die schattierten Flächen kennzeichnen die Temperaturbereiche, in denen überlagerte Lorentz-Spektren auftreten. Nach [188].

eine gute Übereinstimmung beider Methoden. Messungen, die nach langsamem Abkühlen im Ladungsordnungszustand aufgenommen wurden, entsprechen den roten/orange-farbenen Symbolen, während die blauen Symbole Messungen nach schnellem Abkühlen repräsentieren. Die normierte spektrale Leistungsdichte S_I/I^2 bei $f = 1$ Hz (Abbildung 6.14(b)) zeigt bei hohen Temperaturen einen nahezu konstanten Verlauf. Für den langsam gekühlten Zustand steigt die Rauschamplitude für tiefere Temperaturen ab $T \sim 230$ K, und dementsprechend bereits 25 – 30 K oberhalb von T_{MI} , stark an, bis sie bei $T \sim 160$ K zu sättigen beginnt und sich ein Plateau ausbildet. Zusätzlich zur Rauschamplitude steigt der Frequenzexponent (Abbildung 6.14(c)) im Bereich $T \sim 230 - 160$ K von $\alpha \sim 0.8$ bis 1.3 an, was einer Verschiebung von spektralem Gewicht zu niedrigen Frequenzen entspricht. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist die Verlangsamung der Ladungsclusterdynamik, die bereits oberhalb von T_{MI} stark reduziert ist. Mehrere Experimente haben gezeigt, dass im metallischen Bereich weit oberhalb der Ladungsordnungstemperatur Ladungsdisproportionierung stattfindet und mit kurzreichweitigen langsamen Ladungsfluktuationen verbunden ist. Dies ist sowohl in Röntgenbeugungsexperimenten durch diffuse Peaks ($q'_1 = (1/3, k, 1/4)$) bei $T = 225$ K beobachtet worden [120] als auch in NMR-Spektren unterhalb von $T \sim 264$ K [122], wobei die Fluktuationen typische Zeitskalen von \sim kHz aufweisen [189].

Der erwähnte Anstieg der spektralen Leistungsdichte ist bei T_{CO} von einem Peak überlagert, der ebenfalls im Frequenzexponenten α sichtbar ist. Unterhalb von $T \sim 120$ K sinkt die spektrale Leistungsdichte, was von einem Frequenzexponenten $\alpha \sim 1$ begleitet wird. Ein ähnliches Verhalten der Widerstandsfluktuationen am Metall-Isolator-Übergang wurde auch in einer anderen Probe (HS05) des Systems θ -RbZn beobachtet. Die Ergebnisse der Fluktuationsspektroskopie im ladungsgeordneten Zustand, d. h. für langsames Abkühlen, sind in Abbildung 6.15 gezeigt. Dabei ist ebenfalls eine stark erhöhte Rauschamplitude am Ladungsordnungsübergang zu erkennen (siehe Abbildung 6.15 (oben)). Der zugehörige Widerstand der Probe ist in blau (rechte Achse) dargestellt. Im Gegensatz zu Probe HS04 fällt das Rauschniveau nach der Erhöhung am Übergang wieder auf ein Niveau, das mit dem metallischen Bereich ($T > T_{MI}$) vergleichbar ist. Das Rauschmaximum am Ladungsordnungsübergang geht jedoch ebenfalls mit einem Anstieg des Frequenzexponenten einher (siehe Abbildung 6.15 (unten)).

Simulationen von Rauschspektren der Magnetisierung und der Energie an Phasenübergängen [149] geben Hinweise darauf, dass Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung mit einem Maximum der Rauschamplitude verbunden sind. Mithilfe des zweidimensionalen Potts- und des Ising-Modells wurde dabei gezeigt, dass das

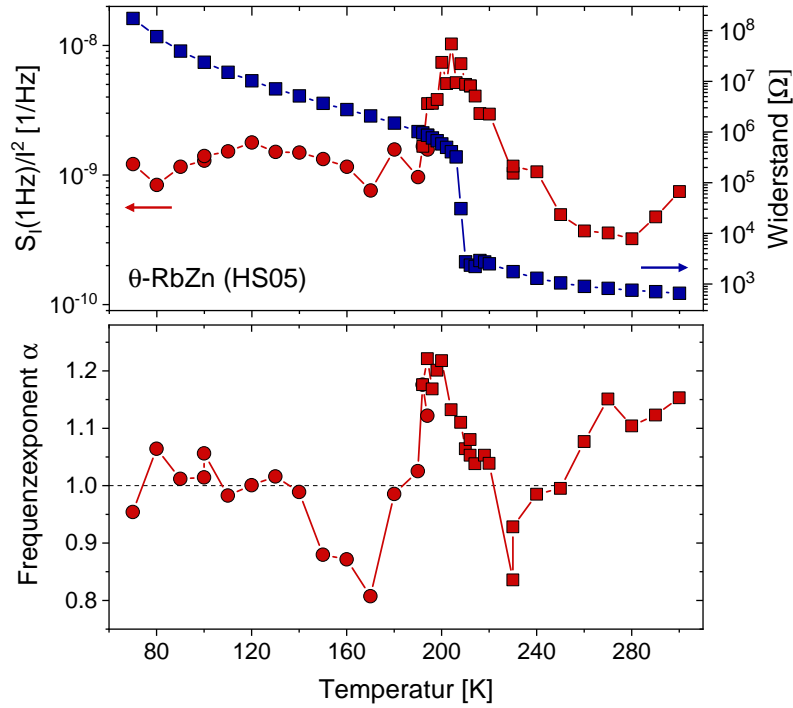


Abb. 6.15: Normierte spektrale Leistungsdichte der Strom- bzw. Spannungsfluktuationen (oben) und Frequenzexponent (unten) im langsam gekühlten Zustand von θ -RbZn (Probe HS05).

niederfrequente Rauschen beim Annähern an die Übergangstemperatur ansteigt. Inhomogene Phasenübergänge aufgrund des Einflusses von Unordnung zeigen dagegen möglicherweise kein klares Merkmal im Rauschen, da der Übergang in unterschiedlichen Teilen der Proben bei leicht verschiedenen Temperaturen stattfindet [149]. Die beobachteten starken Fluktuationen am Ladungsordnungsübergang in θ -RbZn könnten daher ein allgemeines Merkmal von Phasenübergängen sein. Zusätzlich wurde bereits in verschiedenen Systemen eine erhöhte spektrale Leistungsdichte am Metall-Isolator-Übergang beobachtet, wie in Manganoxid-Verbindungen [150, 151] sowie in Heterostrukturen von Nickelaten [152], und der elektronischen Phasenseparation bzw. der Koexistenz verschiedener Phasen zugeschrieben. Diese können Perkolations Effekte [190] beinhalten, wobei die Ausbildung von zusammenhängenden Gebieten von leitfähigen und isolierenden Bereichen zu starken Fluktuationen nahe der Perkolationschwelle führt, da nur wenige Bereiche den Gesamtwiderstand dominieren [150].

Bei Probe HS04 werden für die Temperaturen $125\text{ K} \lesssim T \lesssim 185\text{ K}$ und $185\text{ K} \lesssim T \lesssim T_{\text{CO}}$ (rot gemusterte Bereiche in Abbildung 6.14) im ladungsgeordneten

Zustand Lorentz-Spektren beobachtet, die einem $1/f$ -Hintergrund überlagert sind, was durch dominierende Zwei-Niveau-Prozesse hervorgerufen wird. Auffällig ist dabei, dass es sich bei den dominierenden Prozessen nicht um Lorentz-Beiträge mit einer einzelnen Frequenz (siehe Abbildung 6.16 (blaue Kurve)) handelt, sondern um verbreiterte Lorentz-Spektren (rote Kurve), die mehrere Grenzfrequenzen zwischen einer hohen (f_{c1}) und einer niedrigen Abschneidefrequenz (f_{c2}) beinhalten. Zur

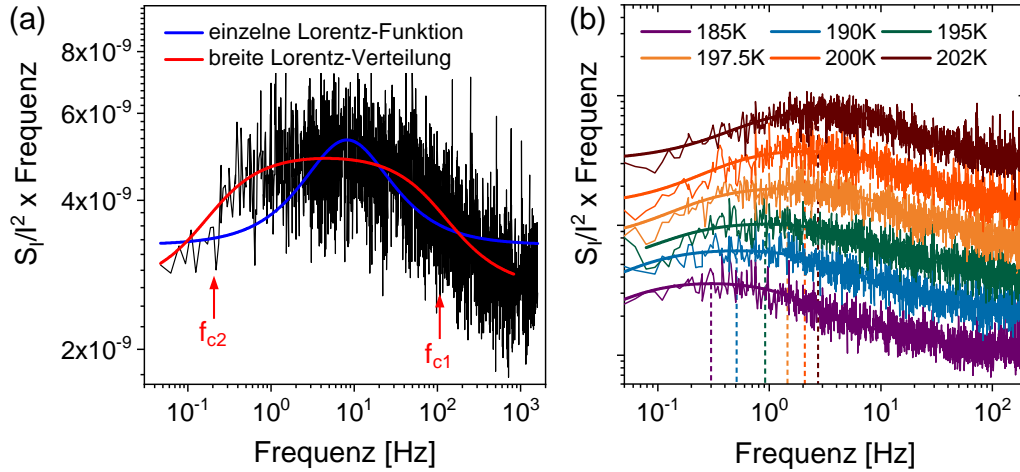


Abb. 6.16: (a) Vergleich eines einzelnen Lorentz-Spektrums (blau) und einer breiten Lorentz-Verteilung (rot) mit der oberen und unteren Grenzfrequenz f_{c1} bzw. f_{c2} . (b) Beispiele der überlagerten Lorentz-Spektren im Bereich $T = 185 - 208$ K, deren Mittenfrequenz (gestrichelte Linie) für höhere Temperaturen zu größeren Frequenzen verschiebt. Die Spektren sind zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

Auswertung der experimentellen Daten wird daher eine breite Lorentz-Verteilung, analog zu [2], verwendet:

$$S_I(f) = \frac{A'}{2\pi f} \left[\tan^{-1} \left(\frac{f}{f_{c2}} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{f}{f_{c1}} \right) \right], \quad (6.1)$$

wobei A' der Rauschamplitude des Lorentz-Beitrags entspricht. Die Mittenfrequenz $f_0 = \sqrt{f_{c1}f_{c2}}$ berechnet sich aus dem geometrischen Mittel der beiden Abschneidefrequenzen und wird zur Bestimmung der Aktivierungsenergie verwendet. Wie in Abbildung 6.16(b) dargestellt, verschiebt die Mittenfrequenz für höhere Temperaturen zu größeren Frequenzen und die Breite der Lorentz-Verteilung scheint zuzunehmen. Die Fitparameter, die sich aus der Anpassung der Spektren mit Gleichung (6.1) sowie einem $1/f$ -Beitrag ergeben, sind in Abbildung 6.17 dargestellt. Die Anpassung der Lorentz-Spektren wurde dabei mit unterschiedlicher Bedingungen für den Frequenzexponenten vorgenommen, wobei

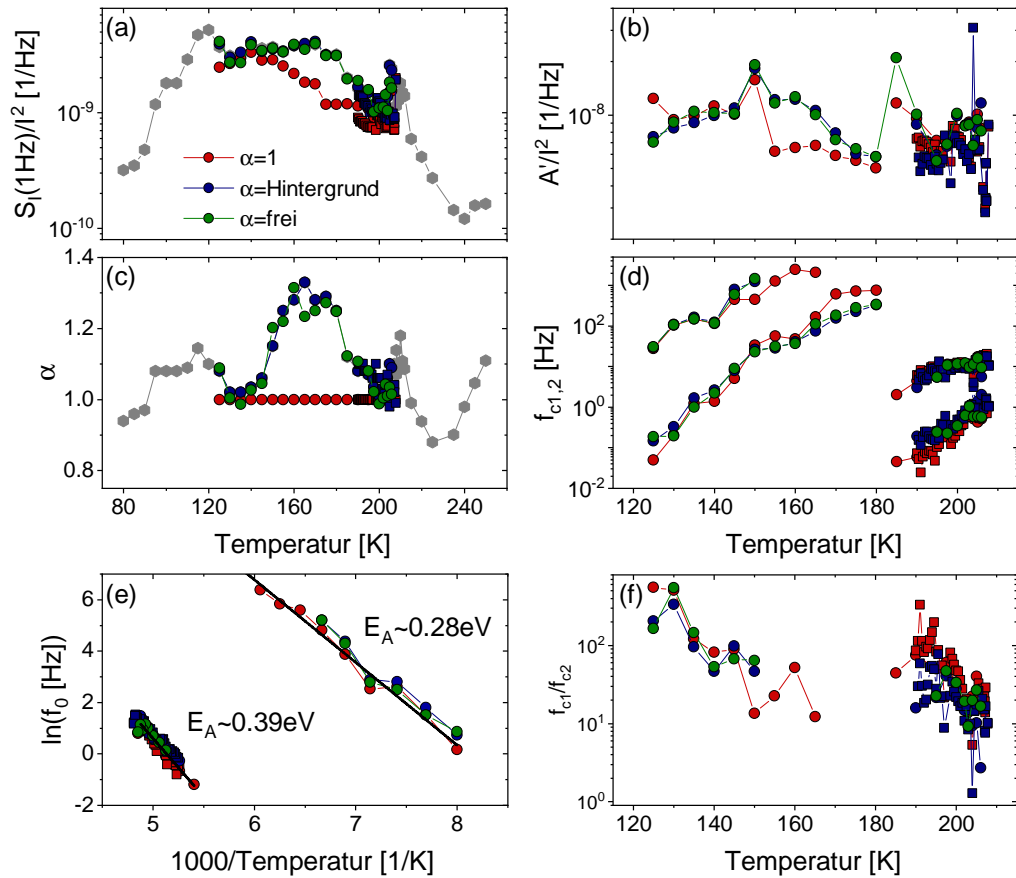


Abb. 6.17: Fitparameter der angepassten Lorentz-Spektren in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Bedingungen des Frequenzexponenten ($\alpha = 1$ (rot), $\alpha = 1/f$ -Hintergrund (blau) sowie α frei (grün)), siehe (c). (a) Rauschamplitude des $1/f$ -Hintergrunds sowie (b) des Lorentz-Beitrags. (d) Abschnidefrequenzen f_{c1} und f_{c2} sowie (f) deren Verhältnis, das die Linienbreite des Lorentz-Beitrags widerspiegelt. (e) Arrhenius-Darstellung der Mittenfrequenz f_0 , aus der sich die Aktivierungsenergien bestimmen lassen. Unterschiedliche Symbole kennzeichnen Messreihe 1 (Kreis) und 2 (Quadrate), graue Symbole zeigen die Werte aus Abbildung 6.14.

$\alpha = 1$ (rot), der Wert des $1/f^\alpha$ -Hintergrunds (vgl. Abbildung 6.14) (blau) und α als freier Parameter (grün) gewählt wurde. Generell stimmen die Parameter, die mittels verschiedener Auswertmethoden bestimmt wurden, gut überein. Die Rauschamplitude des $1/f$ -Beitrags (siehe Abbildung 6.17(a)) zeigt lediglich für $\alpha = 1$ geringe Abweichungen. Die Amplitude des Lorentz-Beitrags ist in Abbildung 6.17(b) dargestellt und lässt keine merkliche Temperaturabhängigkeit erkennen. Die Mittenfrequenz f_0 (Abbildung 6.17(e)) zeigt ein Arrhenius-Verhalten, woraus sich die Aktivierungsenergien von $E_A \sim 0.28$ eV für den Temperaturbereich

$T \sim 125 - 185$ K und $E_A \sim 0.39$ eV für $T \sim 185 - 208$ K bestimmen lassen. Aufgrund der Nähe zum Ladungsordnungsübergang können diese Energien mit der Energiebarriere zwischen metallischen und isolierenden Clustern oder von Clustern mit unterschiedlicher Ladungsordnung in Verbindung gebracht werden. Dieses Phänomen wurde an anderen Metall-Isolator-Übergängen [151, 152] als Ursache für das starke Telegraphenrauschen von dominierenden Zwei-Niveau-Prozessen nahe T_{MI} angenommen. Zusätzlich ist in Abbildung 6.17(f) zu erkennen, dass das Verhältnis der Grenzfrequenzen f_{c1}/f_{c2} , welches ein Maß für die Heterogenität ist, für beide Prozesse zu tiefen Temperaturen hin zunimmt. Die Existenz langsamer und heterogener Dynamik wurde bereits in θ -RbZn [2, 131] und θ -TlZn [3] beobachtet, allerdings im ladungsflüssigen Zustand, d. h. oberhalb T_{MI} , und mit dem Einfrieren von Ladungsclustern beim Annähern an die Ladungsglasübergangstemperatur erklärt. Das Fehlen von dominierenden Zwei-Niveau-Prozessen oberhalb T_{MI} bei dieser Probe kann auf die erhöhte Probenqualität zurückzuführen sein. Eine höhere Qualität reduziert womöglich die Glasübergangstemperatur T_g , sodass die charakteristischen Zeitkonstanten im metallischen Bereich zu klein sind, um sie mittels Fluktuationsspektroskopie im begrenzten Frequenzintervall messen zu können. Dass derselbe Effekt allerdings in der ladungsgeordneten Phase beobachtet wird, ist überraschend und weist erneut auf die Koexistenz metallischer und isolierender Phasen unterhalb von T_{CO} hin. Falls ein geringer Anteil der Probe nicht in der geordneten Phase ist, würde die langsame Dynamik der wenigen metallischen Cluster sichtbar werden, die wiederum glasartiges Verhalten zeigen. Der Grund für die Existenz eines ungeordneten Anteils sogar weit unterhalb von T_{CO} könnte in der geometrischen Frustration liegen, durch eine inhomogene Zugbelastung innerhalb des Kristalls oder durch das strominduzierte Schmelzen der Ladungscluster hervorgerufen werden, was im Folgenden diskutiert wird.

Unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs beginnen die Strom-Spannungs (IV)-Kennlinien im ladungsgeordneten Zustand von einer linearen Abhängigkeit abzuweichen und folgen einem Potenzgesetz $I(V) \sim V^b$ (siehe Inset in Abbildung 6.18(a)), sodass die Stärke der Nichtlinearität durch den Exponent $b = d \ln(I)/d \ln(V)$ ausgedrückt werden kann. Diese Größe wird aus der linearen Anpassung der doppel-logarithmischen Darstellung der normierten Größen I_{max} und V/V_{max} (siehe Abbildung 6.18(a)) extrahiert. Abbildung 6.18(b) zeigt die Temperaturabhängigkeit des Potenzexponenten, wobei für den langsam gekühlten Zustand (rot) unterhalb von $T \sim 200$ K ein allmählicher Anstieg von $b \sim 1$ bis 1.6 bei $T = 80$ K zu erkennen ist. Der Ladungsglaszustand (blau) zeigt kaum Abweichungen vom linearen Verhalten und der Exponent b steigt erst bei tieferen Temperaturen an, was in Übereinstimmung mit [175, 176] ist und mit der kleine-

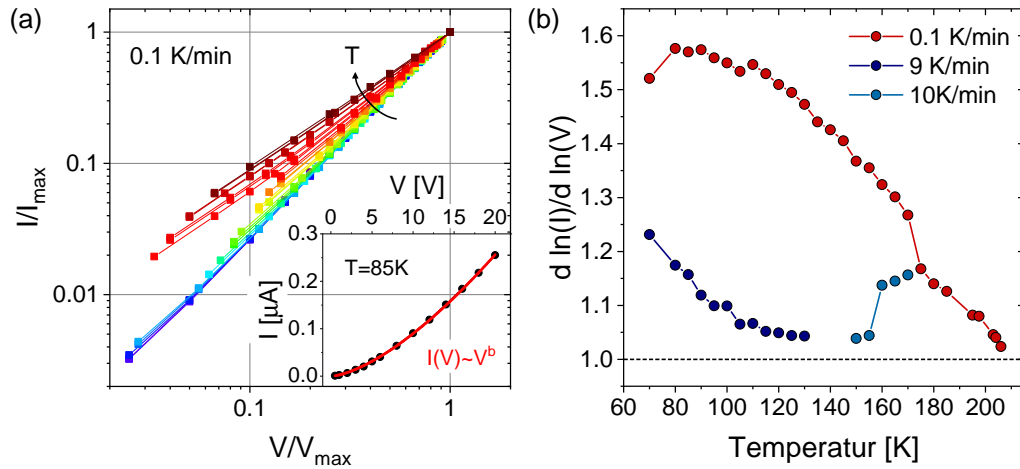


Abb. 6.18: (a) IV -Kennlinien im ladungsgeordneten Zustand für unterschiedliche Temperaturen in einer doppellogarithmischen Darstellung, wobei der Strom und die Spannung jeweils auf die maximalen Werte normiert sind. Der Inset zeigt die lineare Darstellung von I vs. V bei $T = 85$ K. (b) Exponent der Potenzfunktion, $b = d \ln(I)/d \ln(V)$, in Abhängigkeit der Temperatur für langsame (rot) und schnelle Kühlraten (blau).

ren Energielücke des thermisch aktivierten Widerstands im Ladungsglaszustand erklärt wurde. Da die IV -Kennlinien in diskreten Schritten im Aufwärmen aufgenommen wurde, nähern sich die Werte bei der Relaxation des Widerstands in den Ladungskristallzustand ($T > 150$ K) denen der langsam gekühlten Kurve an. Ein Modell zur Erklärung der nichtlinearen Strom-Spannungs-Charakteristik im ladungsgeordneten und Mott-isolierenden Zustand von Takahide et al. [175, 176] beruht auf dem Poole-Frenkel-Effekt in Halbleitern und geht von angeregten Elektron-Loch-Paaren aus. Die Anregung im ladungsgeordneten Zustand erfolgt durch das Versetzen eines Lochs auf einen Platz, der vorher nicht mit einem Loch besetzt war, während im Mott-isolierenden Zustand die Anregung aus einem unbesetzten (Holon) und einem doppelt-besetzten Platz (Doublon) besteht. Durch die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung, die sich aufgrund einer großen Anisotropie der dielektrischen Konstanten logarithmisch mit dem Abstand verhält, formt das Paar einen gebundenen Zustand und trägt damit nicht zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Zur Trennung dieses Pairs wird eine Aktivierungsenergie benötigt, welche durch das Anlegen eines elektrischen Feldes abgesenkt wird. Dadurch kann die Energiebarriere thermisch überwunden werden, wodurch freie Ladungsträger entstehen, deren Anzahl für höhere elektrische Felder zunimmt. Durch die exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom logarithmischen Potenzial ergibt sich für den Zusammenhang von der Stromdichte und dem elektrischen

Feld ein Potenzgesetz. Damit konnten sowohl die Strom-Spannungs-Kennlinien der Systeme θ -CsZn und θ -RbZn im langsam und schnell gekühlten Zustand als auch die des Mott-Isolators κ -Cl beschrieben werden [175, 176, 11].

Eine weitere mögliche Ursache für nichtlineare IV -Kennlinien sind Aufheizeffekte durch die Joulesche Wärme. Der maximale Messstrom für unterschiedliche Temperaturen wurde jedoch stets so angepasst, sodass die Leistung nahezu konstant bleibt. Untersuchungen des spannungsinduzierten Metall-Isolator-Übergangs in VO_2 [191] zeigten eine lineare Abhängigkeit der benötigten Heizleistung von der Starttemperatur der Probe, was in Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit verwendeten Heizpulsmodell (siehe Abschnitt 3.5) ist. Da bei höheren Temperaturen weniger Leistung benötigt wird, um Teile der Probe über die Ladungsordnungstemperatur aufzuwärmen [191], müssten demnach bei konstanter Heizleistung die nichtlinearen Effekte im hier untersuchten System bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägt sein, was nicht der Fall ist. Zusätzlich zeigt der schnell gekühlte Zustand schwächere Nichtlinearitäten des Widerstands, obwohl dieser als Mischzustand von ladungsgeordneten und ladungsglasartigen Clustern vorliegt und damit Aufheizeffekte in kleinen Bereichen der Probe vermehrt auftreten sollten.

Zusätzlich zu den nichtlinearen Eigenschaften der gemittelten Transportgröße zeigt die spektrale Leistungsdichte der Strom- bzw. Spannungsfluktuationen Abweichungen von einer quadratischen Skalierung mit dem Strom bzw. der Spannung, die üblicherweise nach dem Hooge-Gesetz (Gleichung (2.18)) zu erwarten ist. Während für hohe Temperaturen ($T > T_{CO}$) $S_V \propto V^2$ gilt, wird unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs eine Skalierung der spektralen Leistungsdichte gemäß $S_I \sim I^c$ beobachtet mit $c = 0.7 - 1.6$. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 6.19(a) in einer doppellogarithmischen Darstellung der normierten Größe S_I in Abhängigkeit des Stroms, der ebenfalls auf den maximalen Wert normiert ist, dargestellt. Aus dem linearen Fit ergibt sich der Exponent $c = d \ln S_I / d \ln I$ des Potenzgesetzes. Wie in Abbildung 6.19(b) zu sehen, besitzt die Größe c am (und oberhalb vom) Ladungsordnungsübergang den nach dem Hooge-Gesetz erwarteten Wert von 2 (gestrichelte Linie). Mit sinkender Temperatur wird der Wert tendenziell kleiner, wobei im Bereich $T \sim 120 - 175$ K ein relativ konstanter Verlauf beobachtet wird. Dieser Trend ist in Übereinstimmung mit dem Anstieg der Nichtlinearität der IV -Kennlinien, weshalb ein Zusammenhang mit dem nichtquadratischen Rauschen zu vermuten ist. Das Freiwerden von zusätzlichen Ladungsträgern mit stärkeren elektrischen Feldern könnte somit auch die Rauschamplitude beeinflussen, da sich die Anzahl der Fluktuatoren ändert. Solch ein Verhalten wurde bereits in anderen Systemen beobachtet [9, 192, 193, 194] und mit der Veränderung der Ladungsträgerkonzentration bzw. der Transportkanäle erklärt. Röntgenbeugungs-

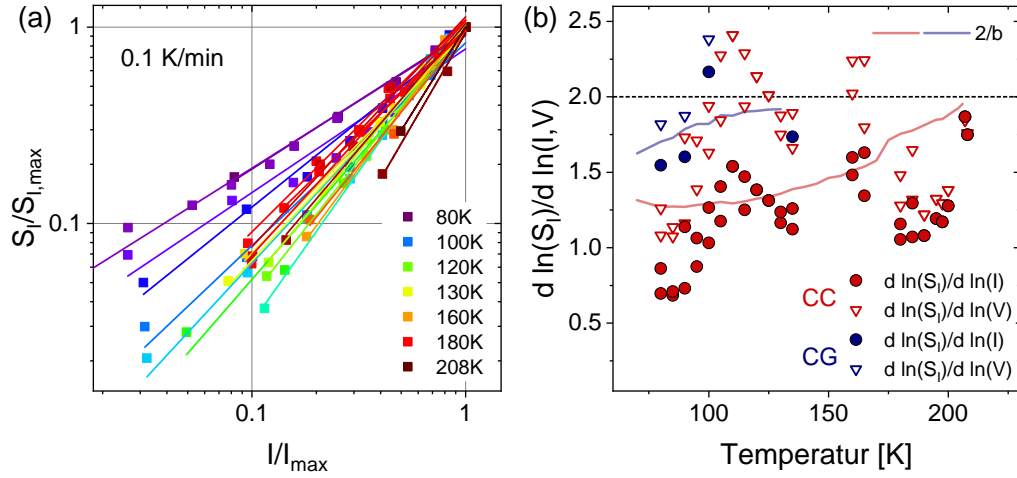


Abb. 6.19: (a) Doppellogarithmische Darstellung der spektralen Leistungsdichte in Abhängigkeit des Stroms, jeweils normiert auf die maximalen Werte, für verschiedene Temperaturen im Ladungsordnungszustand. (b) Logarithmische Ableitung der spektralen Leistungsdichte nach dem Strom (Kreise) bzw. Spannung (Dreiecke), $c = d \ln(S_I)/d \ln(I, V)$, vs. T für den langsam (rot) und schnell (blau) gekühlten Zustand. Durchgezogene Linien entsprechen dem Potenzexponenten $c = 2/b$, wobei b der Exponent der nichtlinearen IV -Kennlinien ist.

experimente in θ -RbZn unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes [130] zeigten eine Unterdrückung der $q_2 = (0, k, 1/2)$ -Ordnung für größere Ströme, dessen dreidimensionale Ordnung mit dem Metall-Isolator-Übergang einhergeht. Dies unterstützt die Vermutung, dass das nichtquadratische Rauschen mit dem Schmelzen von ladungsgeordneten Domänen in Verbindung steht, das durch die „lawinenartige Freisetzung“ von vielen Elektron-Loch-Paaren entstehen kann [130].

Unter der Annahme, dass die nichtlinearen IV -Kennlinien für die unübliche Skalierung der spektralen Leistungsdichte verantwortlich sind, kann die Hooge-Gleichung (siehe Gl. (2.18)) in einfacher Weise modifiziert werden. Dafür wird das Potenzgesetz $I(V) \propto V^b$ in die Hooge-Gleichung eingesetzt, woraus folgt:

$$S_I = \frac{\gamma_H I^2}{n_c \Omega f^\alpha} \propto \frac{\gamma_H V^{2b}}{n_c \Omega f^\alpha}. \quad (6.2)$$

Dies würde jedoch für den Potenzexponenten $b = 1.6$ bei $T = 80$ K (vgl. Abbildung 6.18) zu einem Wert von $c = 3.2$ führen, was nicht mit den experimentellen Ergebnissen von $c < 2$ übereinstimmt. Wird dagegen angenommen, dass die

Hooge-Gleichung für eine konstante angelegte Spannung gültig ist, ergibt sich mit $V \propto I^{1/b}$:

$$S_I = \frac{\gamma_H V^2}{n_c \Omega f^\alpha} \propto \frac{\gamma_H I^{2/b}}{n_c \Omega f^\alpha}. \quad (6.3)$$

Dieser Exponent $c = 2/b$, der sich aus dem temperaturabhängigen Exponenten b der nichtlinearen IV -Kennlinien ergibt, ist zusätzlich in Abbildung 6.19 durch die farbigen Linien gekennzeichnet. Obwohl diese Werte den groben Verlauf besser beschreiben, ist die angenommene Skalierung von $S_I \sim V^2$ nicht in allen Temperaturbereichen gültig, wobei $d \ln(S_I)/d \ln(V)$ (rote und blaue Dreiecke) für $165 \text{ K} \lesssim T \lesssim 200 \text{ K}$ sowie $T \lesssim 95 \text{ K}$ deutliche Abweichungen von $c \approx 2$ zeigt.

Die nichtquadratische Skalierung der spektralen Leistungsdichte führt dazu, dass der Temperaturverlauf der normierten Größe $S_I(1 \text{ Hz})/I^2$ (vgl. Abbildung 6.14(b)) stark vom Strom abhängt. Besonders für tiefe Temperaturen hat der kleine Wert des Exponenten c einen erheblichen Einfluss auf den temperaturabhängigen Verlauf, was in Abbildung 6.20 deutlich wird. Wie im Inset von Abbildung 6.20 beispiel-

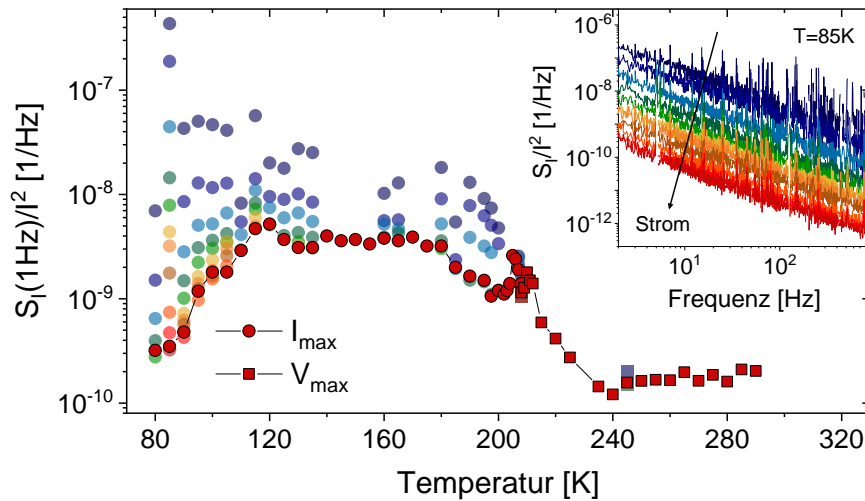


Abb. 6.20: Spektrale Leistungsdichte der Stromfluktuationen normiert auf das Stromquadrat bei $f = 1 \text{ Hz}$ für unterschiedliche Ströme. Rote Symbole entsprechen den Daten mit maximalen Strom-/Spannungswerten (vgl. Abbildung 6.14(b)). Der Inset zeigt die normierten Spektren bei $T = 85 \text{ K}$, wobei höhere Ströme zur Reduzierung von S_I/I^2 führen.

haft für $T = 85 \text{ K}$ zu sehen, variieren die Spektren für unterschiedliche Ströme über mehrere Größenordnungen, sodass $S_I(1 \text{ Hz})/I^2$ keine geeignete Größe zum Vergleich verschiedener Temperaturen ist. Prinzipiell ließe sich dieses Phänomen mit einem Messaufbau analog zu [151] untersuchen, bei dem die Rauschmessungen mit einer kleinen AC-Spannung durchgeführt werden und die Probe zusätzlich mit einem variablen DC-Strom überlagert wird. Dies setzt jedoch voraus, dass

die kleine Messspannung, welche die stromabhängigen Widerstandsfluktuationen nicht beeinflusst, ausreicht, um das Spektrum aus dem Rauschuntergrund hervorzubringen.

Für die niedrigsten Ströme (blaue Symbole in Abbildung 6.20) ist im Vergleich zum starken Abfall für den maximalen Strom (dunkelrote Symbole) sogar ein Anstieg der Rauschamplitude für tiefe Temperaturen zu erkennen. Demnach wird der starke Abfall der spektralen Leistungsdichte unterhalb von $T \lesssim 120$ K durch den kleinen Exponenten c bzw. durch starke Nichtlinearitäten verursacht. Verantwortlich dafür könnte das strom-induzierte Aufschmelzen von ladungsgeordneten Domänen sein, was die Anzahl leitfähiger Pfade bzw. das Rauschvolumen erhöht. Eine mathematische Beschreibung des Einflusses von nichtohmschem Verhalten auf das Widerstandsrauschen, die analog zu [194] erfolgt, ist im Anhang C zu finden. Eine weitere mögliche Ursache für Abweichungen einer quadratischen Skalierung ist eine mit Ladungsordnung verbundene polare Ordnung in θ -RbZn [92], wie es bereits in anderen ferroelektrischen Systemen [154, 153] beobachtet wurde. Messungen der dielektrischen Konstanten [183] zeigen einen nahezu divergierenden Anstieg nahe T_{CO} und einen sprunghaften Abfall unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs, was stark an das Verhalten langreichweitiger ferroelektrischer Ordnung erinnert. Schnelle Abkühlraten, mit denen der strukturelle Übergang unterdrückt wird, zeigen dagegen das Fehlen einer Anomalie in der dielektrischen Konstanten [187]. Die leichte Dimerisierung unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs in Kombination mit Ladungsordnung könnte demnach Ferroelektrizität in diesem System ermöglichen.

6.2.3 Widerstandsfluktuationen im metastabilen Zustand

Das Widerstandsrauschen des schnell gekühlten Zustands mit $q = 9$ bzw. 10 K/min ist in Abbildung 6.14 durch die blauen Symbole dargestellt. Während bei tiefen Temperaturen $T \sim 70 - 140$ K das Rauschniveau höher als das des langsam gekühlten Zustands ist, fällt das Niveau ab der Temperatur, bei der die Widerstandsrelaxation beginnt, stark ab und durchkreuzt die Messkurve des ladungsgeordneten Zustands. Im weiteren Aufwärmen steigt die spektrale Leistungsdichte stetig an und nähert sich der Kurve des langsam gekühlten Zustands, bis beide Rauschamplituden nach kompletter Kristallisation den gleichen Wert annehmen. Der Anstieg ist zusätzlich von einem wachsenden Frequenzexponenten (Abbildung 6.14(c)) begleitet, was einer verlangsamten Ladungsträgerdynamik entspricht. Im Bereich $T = 75 - 105$ K (blau gemusterter Bereich in Abbildung 6.14(b),(c)) wer-

den für die Messreihe mit $q = 10$ K/min überlagerte (einzelne) Lorentz-Spektren beobachtet (siehe Abbildung 6.21). Aus der temperaturabhängigen Verschiebung

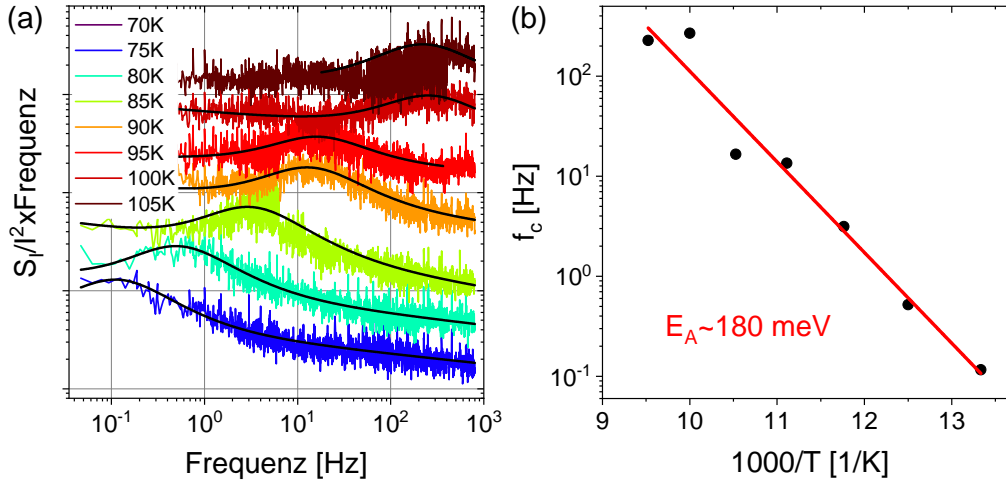


Abb. 6.21: Lorentz-Spektren im schnell gekühlten Zustand ($q = 10$ K/min) bei $T = 70 - 105$ K (a) mit dazugehöriger Arrhenius-Darstellung der Grenzfrequenz (b).

der Grenzfrequenz lässt sich eine Energie von $E_A \sim 180$ K bestimmen, die damit deutlich kleiner als die der dominierenden Zwei-Niveau-Prozesse im ladungsgeordneten Zustand ist.

Der Widerstand, der während der diskreten Rauschmessungen bei konstanter Temperatur aufgenommen wird, zeigt eine Relaxation hin zum Wert des ladungskristallinen Zustands, die in Abhängigkeit der Temperatur unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die zeitliche Änderung des Widerstands, normiert auf den Anfangswert $R(t = 0)$ beim Start der Rauschmessung, ist in Abbildung 6.22(a) dargestellt. Für tiefe Temperaturen ($T < 120$ K) findet selbst für sehr lange Wartezeiten von mehreren Stunden bzw. Tagen keine Widerstandsrelaxation statt. Die Steigung von $R/R(t = 0)(t)$ wird für höhere Temperaturen zunächst größer und fällt anschließend wieder ab, bis bei $T = 180$ K erneut fast keine zeitliche Änderung des Widerstands mehr zu beobachten ist. Die maximale Steigung tritt bei $T = 155$ K auf, was in der Nähe der aus dem TTT-Diagramm bestimmten „nose temperature“ aus [128] liegt. Zum Erstellen eines TTT-Diagramms wird die Probe zu unterschiedlichen Temperaturen schnell abgekühlt und der Widerstand bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen, woraus der Anteil der ladungsgeordneten Phase bestimmt werden kann [3, 128] (vgl. Abbildung 4.10). Bei den hier gezeigten zeitlichen Widerstandsmessungen, wurde die Temperatur jedoch nach den diskreten Rauschmessungen stets erhöht, sodass ein Teil der

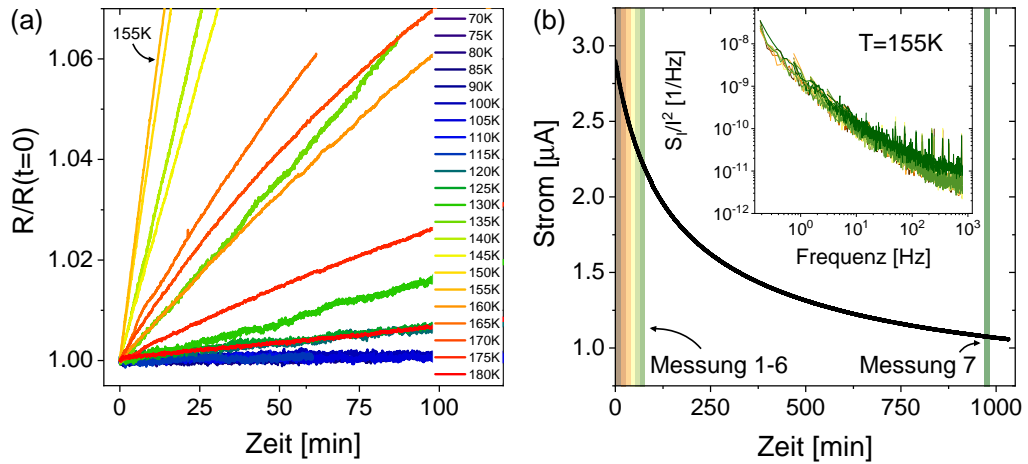


Abb. 6.22: (a) Widerstandsrelaxation in Abhängigkeit der Zeit nach schnellem Abkühlen (10 K/min) für verschiedene Temperaturen. (b) Zeitabhängiger Strom während der Rauschmessungen bei $T = 155\text{ K}$. Der Inset zeigt die Normierung der spektralen Leistungsdichte auf den jeweiligen Strom zu unterschiedlichen Zeitpunkten für Messung 1 – 7.

Relaxation bereits stattgefunden hat. Trotzdem lässt sich ein qualitativ ähnliches Verhalten beobachten, bei dem die Kristallisationsrate zunächst zunimmt und anschließend wieder abnimmt.

Der Messstrom, der während einer Rauschmessung für eine konstante Spannung durch den Widerstandsanstieg kleiner wird, ist in Abbildung 6.22(b) gezeigt. Interessanterweise fallen die Spektren, die für Messung 1-7 zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommen wurden, wenn sie auf den jeweiligen Strom normiert werden, zusammen. Dies ist im Inset von Abbildung 6.22(b) beispielhaft für die Temperatur $T = 155\text{ K}$ dargestellt, bei der die zeitliche Relaxation am größten ist. Dass die Spektren im Relaxationsbereich trotz der elektronischen Kristallisation übereinstimmen, ist möglicherweise auf unterschiedliche Nukleationsmechanismen zurückzuführen. In [128] wurde mithilfe von NMR-Messungen beobachtet, dass sich in einem gewissen Temperaturbereich der Widerstand bereits ändert, während der Anteil an ladungsgeordneter Phase noch konstant bleibt. Dieser Effekt wurde mit einem metastabilen Zwischenzustand der Domänen erklärt, der sich von der ladungskristallinen und der glasartigen Phase unterscheidet [128]. Röntgenbeugungsexperimente [120, 130] zeigten die Koexistenz von konkurrierenden kurzreichweitig geordneten Ladungsklustern, bei denen der Aufwärmprozess zum Anwachsen der stabileren q_2 -Ordnung führt. Der Anstieg der Rauschamplitude im Relaxationsbereich kann daher mit der Bildung und der Umstrukturierung von Ladungsklustern erklärt werden.

Zur Überprüfung unabhängiger Fluktuatoren in θ -RbZn wurden die Widerstandsfluktuationen mithilfe des DDH-Modells ausgewertet. Die Analyse der Rauschmessungen an Probe HS04 für den ladungsgeordneten und den glasartigen Zustand ist in Abbildung 6.23 dargestellt. Für langsames Abkühlen (rot) zeigt der Fre-

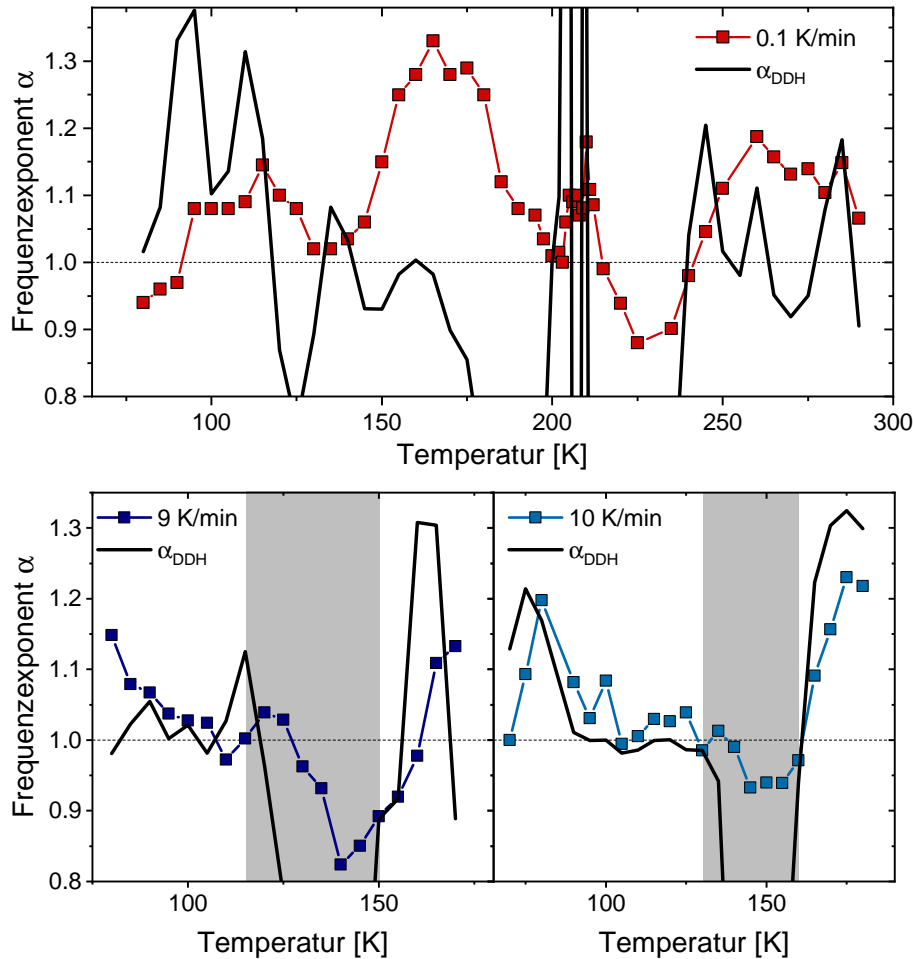


Abb. 6.23: Frequenzexponent mit den nach dem DDH-Modell bestimmten Werten (schwarze Linie) des langsam (rot) und schnell gekühlten Zustands (blau). Grau schattierte Bereiche markieren den Temperaturbereich, in dem das DDH-Modell für den Ladungsglaszustand starke Abweichungen zeigt.

quenzexponent, der mittels DDH-Modell bestimmt wurde, große Abweichungen zu den experimentell bestimmten Daten. Dies bedeutet, dass die Ladungsträgerdynamik des ladungsgeordneten Zustands im Gegensatz zum Ladungsglaszustand der Systeme θ -CsCo und θ -CsZn [132] nicht von unabhängigen Fluktuatoren, sondern eher von wechselwirkenden Clustern bestimmt wird. Der schnell gekühlte Zustand (blau) des Systems θ -RbZn zeigt dagegen eine teilweise Gültigkeit des

DDH-Modells. In dem Temperaturbereich, in dem das System in den kristallinen Zustand relaxiert, sind ebenfalls große Abweichungen zu sehen (grau schattierter Bereich), während der vorhergesagte Frequenzexponent α_{DDH} bei tiefen Temperaturen gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der vollständig ausgebildete Ladungsglaszustand prinzipiell wie im System θ -Cs(Co,Zn) durch das Modell nichtexponentieller Kinetik beschrieben werden kann, was jedoch aufgrund des metastabilen Charakters nicht für höhere Temperaturen beobachtet werden kann.

Da es sich bei der Probe HS04 für die Kühlraten $q = 9$ bzw. 10 K/min um einen Mischzustand handelt, wird die erhöhte Rauschamplitude bei tiefen Temperaturen (siehe Abbildung 6.14) vermutlich durch die Koexistenz von glasartigen und ladungsgeordneten Phasen verursacht, die eine Verringerung des Rauschvolumens bewirken. Daher wurden zusätzlich Messungen der Widerstandsfluktuationen im vollständig ausgebildeten Ladungsglaszustand der Probe HS06 durchgeführt, die mittels Heizpulsmethode abgekühlt wurde (vgl. Abbildung 6.12(b)). Die spektrale Leistungsdichte des langsam (rot) und schnell (blau) gekühlten Zustands sind in Abbildung 6.24 gezeigt. Aufgrund des geringen absoluten Widerstands der

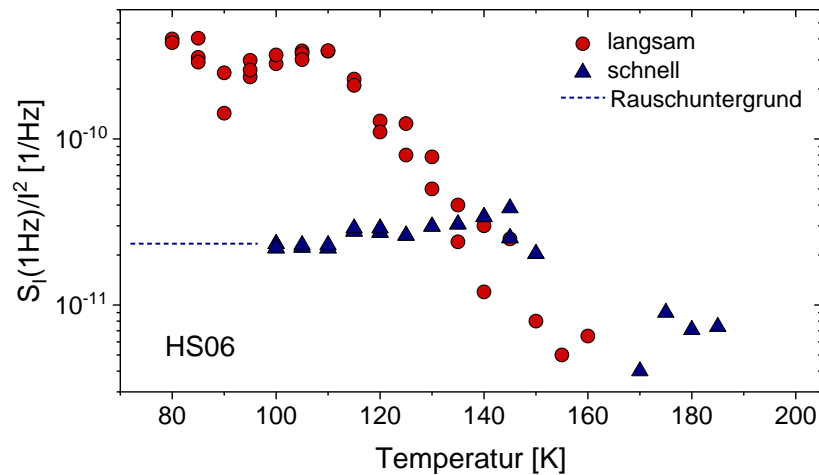


Abb. 6.24: Vergleich der Rauschamplitude des ladungsgeordneten Zustands (rot) und des vollständig ausgebildeten Ladungsglaszustands (blau) mittels Heizpulsmethode für Probe HS06.

Probe im metallischen Bereich waren Messungen der Fluktuationsspektroskopie lediglich im isolierenden Bereich, d. h. für $T < 200$ K möglich. Die normierte spektrale Leistungsdichte zeigt für langsame Kühlraten im ladungsgeordneten Zustand einen stetigen Anstieg und sättigt bei $T \sim 110$ K. Im Vergleich dazu ist die Rauschamplitude nach der Anwendung der Heizpulsmethode um ca. eine Größenordnung niedriger bei $T \sim 100$ K und zeigt im Gegensatz zur Probe HS04

kein Durchkreuzen beider Kurven. Unterhalb von $T \sim 100$ K waren die Messungen durch den Rauschuntergrund (gestrichelte Linie) begrenzt, sodass dieser eine obere Grenze für das temperaturabhängige Rauschverhalten angibt. Daher ist davon auszugehen, dass das Rauschniveau im Ladungsglaszustand wesentlich niedriger als im ladungsgeordneten Zustand ist. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Messungen an θ -TlZn, welche im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Darin werden zudem mögliche Ursachen für diesen Effekt genannt.

6.3 Ladungskristall vs. Ladungsglas in θ -(ET)₂TlZn(SCN)₄

Das System θ -TlZn besitzt eine monokline Kristallstruktur und weist eine starke Anisotropie von $V_2/V_1 = 0.8$ auf [3]. Bei $T_{CO} = 175$ K zeigt das System einen Metall-Isolator-Übergang, der mit einer langreichweitigen Ladungsordnung mit diagonalem Ladungsmuster einhergeht. Messungen der spezifischen Wärme [3] zeigten, dass die Entropieänderung am Ladungsordnungsübergang hauptsächlich durch die Ordnung der Elektronen verursacht wird. Im Vergleich zu θ -RbZn, das starke strukturelle Änderungen am Übergang aufweist, stellt es daher ein System dar, bei dem die Effekte nahezu rein elektronisch sind [3]. Dies ist in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen des Ladungsordnungsmusters [195, 196], wobei sich abhängig von der Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung verschiedene Muster realisieren lassen. Das monokline System lässt sich daher nicht in die von Sato et al. [126] gefundene Systematik der orthorhombischen Systeme einordnen, bei der die kritische Kühlrate und die Ladungsordnungstemperatur für einen stärkeren Frustrationsgrad reduziert wird. Trotzdem besitzt das System aufgrund der großen Anisotropie des Dreiecksgitters und der dementsprechend geringen Frustration die höchste kritische Kühlrate der in dieser Arbeit untersuchten Systeme. Um den Ladungsordnungsübergang zu unterdrücken, wird demnach eine Kühlrate von $q_c > 50$ K/min benötigt, weshalb erneut die Heizpulsmethode zum Einsatz kam.

Die Widerstände, die in einer Pseudo-Vierpunktconfiguration parallel zu den leitfähigen Ebenen gemessen wurden, sind in Abbildung 6.25 für den langsam gekühlten Zustand (in rot) und den Zustand nach der Anwendung der Heizpulsmethode (in blau) dargestellt. Die Herstellung der Probe erfolgte von Prof. Dr. T. Sasaki (Tohoku University, Sendai) und Prof. Dr. K. Hashimoto (Tohoku University, Sendai / University of Tokyo, Tokyo). Für langsame Kühlraten zeigt der Widerstand einen Ladungsordnungsübergang bei $T_{CO} \sim 175$ K. Die Aufwärm- und Abkühlkurven

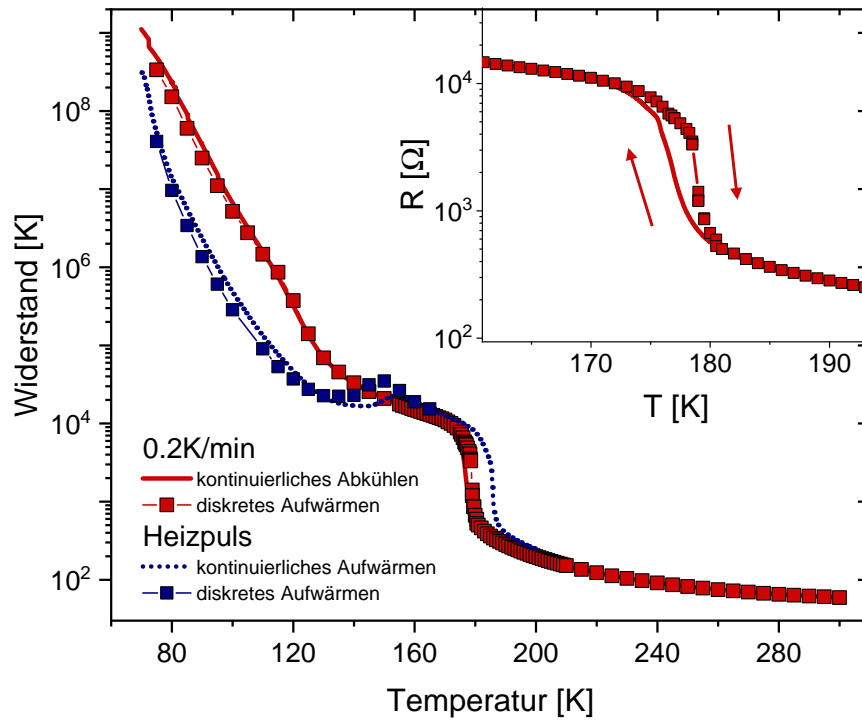


Abb. 6.25: Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur des Systems θ -TlZn für langsame Kühlraten (rot) und nach Anwendung der Heizpulsmethode (blau). Symbole kennzeichnen diskrete Messwerte, während durchgezogene Linien kontinuierliche Messungen darstellen. Der Inset zeigt die Hysterese am Ladungsordnungsübergang.

zeigen eine deutliche Hysterese (siehe Inset von Abbildung 6.25), welche charakteristisch für einen Phasenübergang erster Ordnung ist. Unterhalb des Übergangs ist bei $T \sim 130$ K eine Änderung der Steigung des Widerstandanstiegs zu erkennen, die ebenfalls in [3] zu sehen ist, dort jedoch nicht diskutiert wird. Dies deutet auf eine stärkere Lokalisierung der Ladungsträger bei tiefen Temperaturen hin.

Eine weitere Anomalie ist im Temperaturbereich $T \sim 115 - 120$ K zu erkennen. Diese wird in Abbildung 6.26 deutlich, bei der die Ableitung des Widerstands nach der Temperatur vs. T aufgetragen ist. Der Anomaliebereich ist vergrößert im Inset dieser Abbildung zu sehen. Die Anomalie ist von einer Hysterese zwischen der Abkühl- (graue Linie) und Aufwärmmessung (rote Symbole) begleitet und erinnert damit stark an die Widerstandsanomalie in θ -CsM' mit $M' = \text{Co, Zn}$ bei $T \sim 90 - 100$ K, die dem strukturellen Glasübergang der Ethylenendgruppen zugeordnet wird. Diese Ähnlichkeit ist ein Hinweis, dass das θ -TlZn-System ebenfalls einen strukturellen Glasübergang aufweisen könnte, der jedoch bei leicht höheren Temperaturen stattfindet. Ein Unterschied zwischen den Systemen ist jedoch, dass die Widerstandsanomalie im ladungsgeordneten Zustand und nicht wie bei

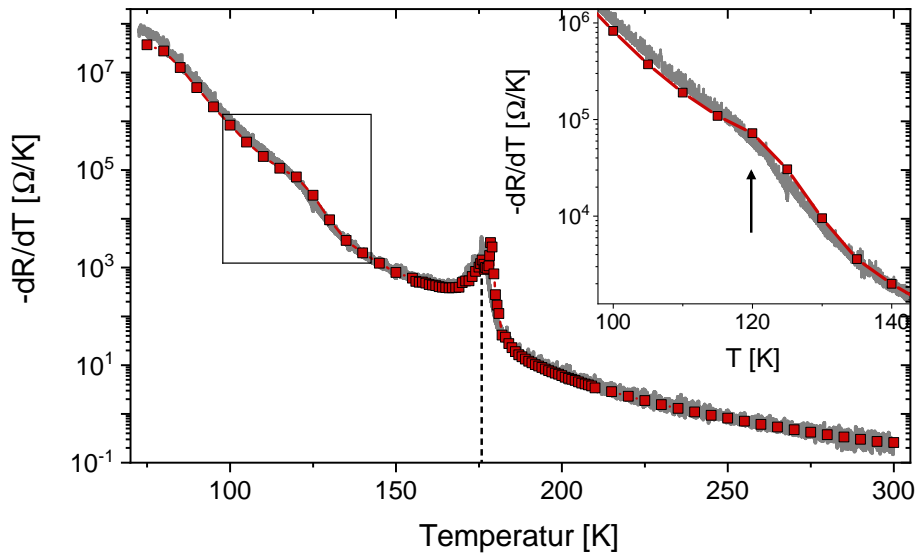


Abb. 6.26: Negative (erste) Ableitung des Widerstands nach der Temperatur des langsam gekühlten Zustands. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Ladungsordnungsübergang bei $T \sim 175$ K. Der Bereich der Widerstands-anomalie bei $T \sim 115$ K ist vergrößert im Inset gezeigt.

θ -Cs(Co,Zn) im Ladungsglaszustand erscheint. Zur Klärung dieser Fragestellung wären daher Messungen der thermischen Ausdehnung sowie des kühlratenabhängigen Widerstands in θ -TlZn wünschenswert.

Die Anwendung der Heizpulsmethode zum Erreichen von Kühlraten $q > q_c$ führt zu einer Änderung des Widerstands um ca. eine Größenordnung im Bereich von $T \sim 80 - 120$ K (siehe Abbildung 6.25), in Übereinstimmung mit der Literatur [3]. Obwohl sich die Widerstandskurven beider Zustände deutlich unterscheiden, ist die relative Änderung im Vergleich zum System θ -RbZn viel kleiner, was womöglich auf die Position im Phasendiagramm zurückzuführen ist, sodass die Probe bereits oberhalb von T_{CO} ein stärkeres isolierendes Verhalten zeigt. Im Aufwärmen relaxiert der Widerstands bei $T \sim 110$ K in den Ladungskristallzustand und überlappt mit dessen Kurve bei $T \sim 160$ K. Diese Temperatur liegt in der Nähe der „nose temperature“ von $T \sim 157$ K [3], welche sich aus dem TTT-Diagramm des zeitabhängigen Widerstands ergibt.

Zur Analyse eines thermisch aktivierten Verhaltens sind die Widerstände des ladungsgeordneten Zustands und des Ladungsglaszustands in Abbildung 6.27 in einer Arrhenius- sowie in einer VRH-Darstellung gezeigt. Die Anpassung erfolgte dabei mit der Skalierungsfunktion $R = R_0 \exp(T_0/T)^n$, wobei $n = 1$ dem Arrhenius-Gesetz entspricht und $n = 1/3$ bzw. $n = 1/4$ das VRH-Modell in zwei

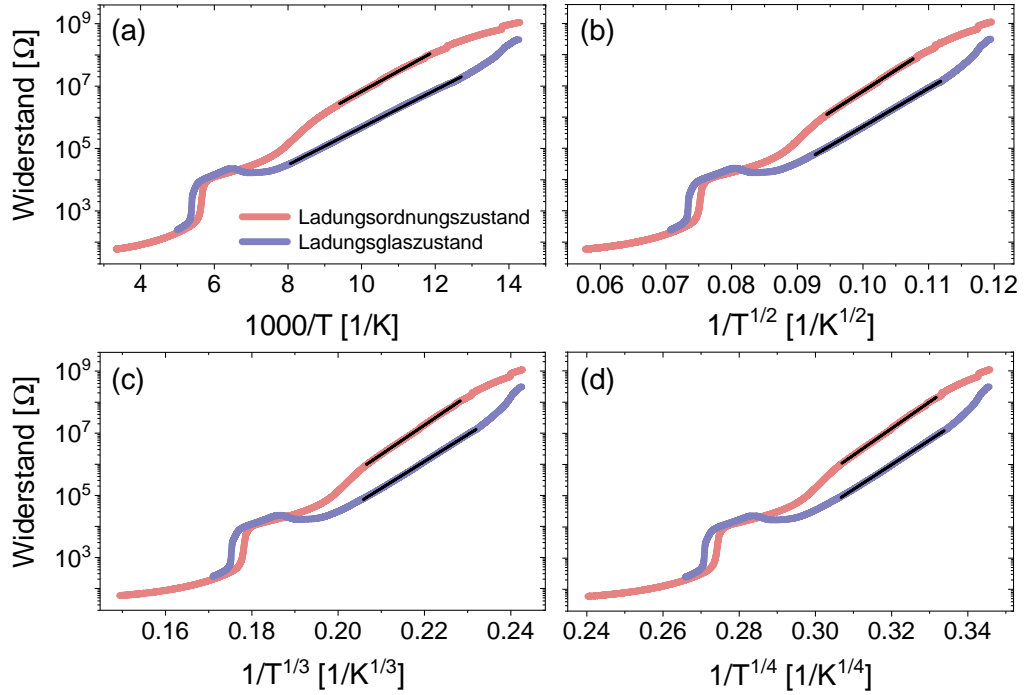


Abb. 6.27: Logarithmischer Widerstand für verschiedene Temperaturskalierungen des langsam (rot) und schnell gekühlten Zustands (blau): (a) Arrhenius-Darstellung. (b) VRH-Darstellung mit $n = 1/2$, (c) $n = 1/3$ und (d) $n = 1/4$. Schwarze Linien entsprechen linearen Fits in ausgewählten Temperaturbereichen.

bzw. drei Dimensionen darstellt [178]. Der Exponent mit $n = 1/2$ wird dagegen für ein System mit lokalisierten Zuständen unter dem Einfluss langreichweitiger Coulomb-Wechselwirkungen erwartet [197, 198]. Die extrahierten Energien T_0 , die jedoch stark vom gewählten Temperaturbereich der Anpassung abhängen, lauten 1500 K ($n = 1$), 310 K ($n = 1/2$), 220 K ($n = 1/3$) und 200 K ($n = 1/4$) für langsame Kühlraten. Für den Ladungsglaszustand ergeben sich Werte von 1380 K ($n = 1$), 280 K ($n = 1/2$), 200 K ($n = 1/3$) und 180 K ($n = 1/4$). In [177] wurde der geringe Unterschied der Energielücken des Ladungskristall- und Ladungsglaszustands in θ -TlZn auf einen unterschiedlichen Mechanismus der Ladungsglasbildung in dem monoklinen System verglichen zum orthorhombischen θ -RbZn zurückgeführt.

Zum Vergleich der Ladungsträgerdynamik in den unterschiedlichen Ladungszuständen von θ -TlZn wurden die Widerstandsfluktuationen in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Die Ergebnisse der Fluktuationsspektroskopie sind in Abbildung 6.28 dargestellt. Zum Messen der Widerstandsfluktuationen wurden drei unterschiedliche Methoden benutzt, wobei im Bereich des Ladungsordnungsüber-

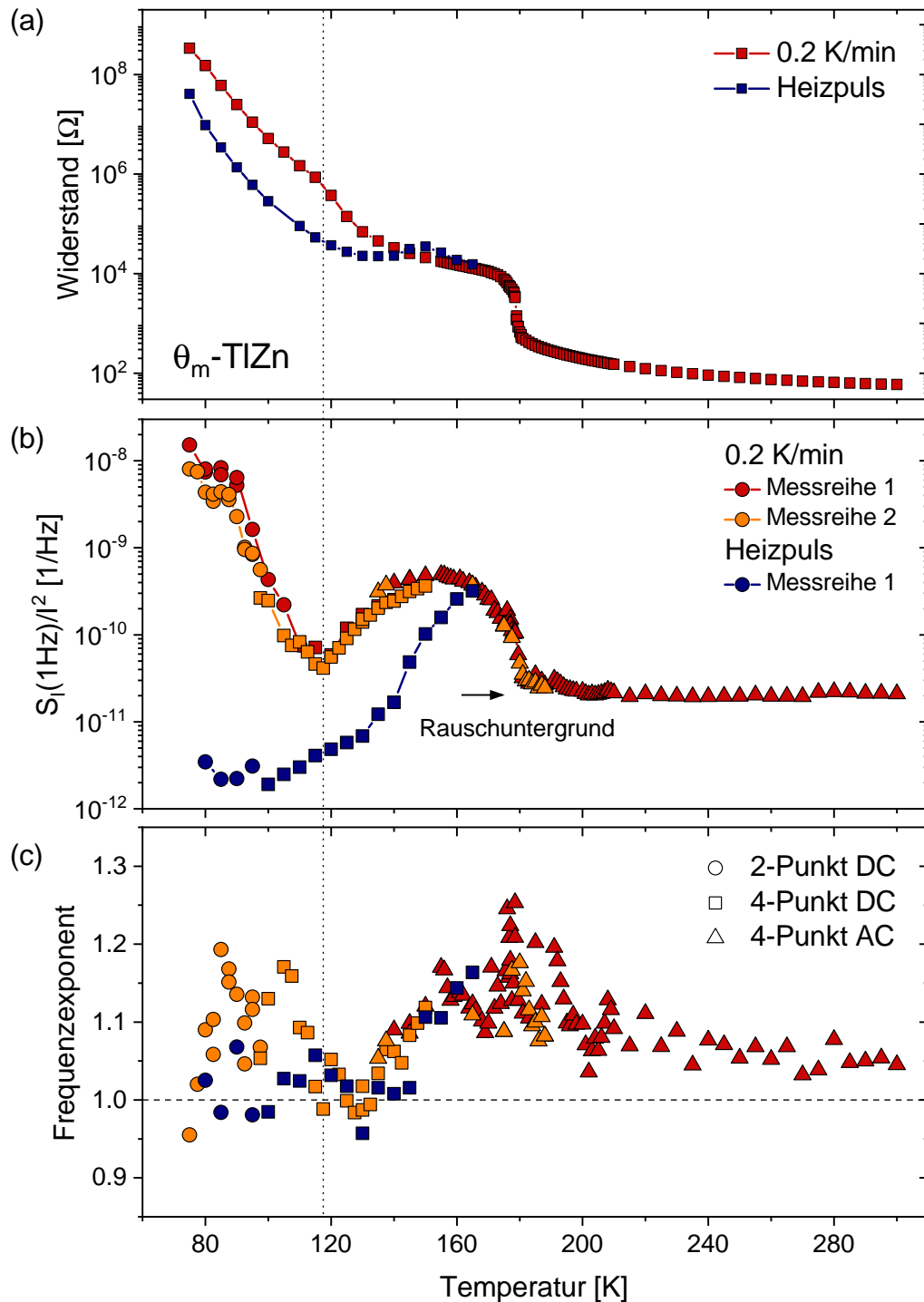


Abb. 6.28: Widerstand (a), normierte spektrale Leistungsdichte der Strom- bzw. Spannungsfluktuationen bei 1 Hz (b) und Frequenzexponent (c) des langsam und schnell gekühlten Zustands in θ -TlZn in Abhängigkeit der Temperatur. Die Farben entsprechen unterschiedlichen Messreihen, die Symbole kennzeichnen unterschiedliche Messmethoden. Nach [188].

gangs eine Vierpunkt-AC-Methode verwendet, während bei tieferen Temperaturen eine Vierpunkt-DC- sowie eine Zweipunkt-DC-Methode zur Messung der Stromfluktuationen zum Einsatz kamen. Die Messmethoden sind in den Daten durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet und liefern aufgrund des Überlapps der Kurven bei den Temperaturen, bei denen die Methode gewechselt wurde, dieselben Ergebnisse. Die Rauschmessungen wurden für beide Ladungszustände jeweils im Aufwärmen in diskreten Schritten gemessen und zeigten für den gesamten Temperaturbereich reine $1/f$ -Spektren. Die normierte spektrale Leistungsdichte der Widerstandsfluktuationen S_I/I^2 bzw. S_V/V^2 bei 1 Hz (Abbildung 6.28(b)) ist für den langsam gekühlten Zustand (rot bzw. orange) oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs nahezu konstant und zeigt bei $T \sim 175$ K einen starken Anstieg. Dieser Anstieg ist im Frequenzexponenten (Abbildung 6.28(c)) von starken Peaks begleitet, ähnlich zu dem Verhalten in θ -RbZn. Temperaturfluktuationen (siehe [11]) im Bereich des Ladungsordnungsübergangs erschweren jedoch die Analyse der Spektren. Im metallischen Bereich ist das minimale Rauschniveau der Vierpunkt-AC-Messung durch das Rauschen des Lock-In-Verstärkers begrenzt (angedeutet durch einen Pfeil). Unterhalb von T_{CO} ist im Bereich $T \sim 175 - 120$ K ein breites Maximum zu erkennen, das seinen maximalen Wert bei $T \sim 145$ K erreicht. Dieses Maximum fällt mit dem Plateau der Widerstandskurve zusammen, sodass eine nicht vollständig ausgebildete Ladungsordnung die starken Fluktuationen verursachen könnte. Alternativ könnten die starken Widerstandsfluktuationen auch mit der Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik oberhalb eines strukturellen Glasübergangs in Verbindung gebracht werden, der seinen statischen Übergang bei tieferen Temperaturen, bspw. bei der Anomalietemperatur $T \sim 115 - 120$ K, hat. Anschließend an ein Minimum der Rauschamplitude bei $T \sim 120$ K, welches mit der Widerstandsanomalie zusammenfällt, steigt die spektrale Leistungsdichte für niedrigere Temperaturen $T < 120$ K erneut um ca. 3 Größenordnungen an. Dieser starke Anstieg kann sowohl mit einem exponentiellen (bzw. polynomiellen) Verhalten beschrieben werden (siehe Abbildung 6.29(a)) als auch durch ein Perkolationsmodell (b). Unter der Annahme eines Perkolationsprozesses hängt die spektrale Leistungsdichte mit dem Widerstand über ein Potenzgesetz $S_R/R^2 \propto R^w$ zusammen. Die doppellogarithmische Auftragung beider Größen ist in Abbildung 6.29(b) gezeigt, woraus sich aus einem linearen Fit der Potenzexponent zu $w = 0.94$ bestimmen lässt.

Der Frequenzexponent (siehe Abbildung 6.28(c)) zeigt am Übergang in den Ladungsordnungszustand erhöhte Werte von $\alpha \sim 1.3$. Diese Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik könnte, wie im Abschnitt 6.2 beschrieben, durch Fluktuationen mikroskopischer Einheiten verursacht werden, welche eine besondere Rolle

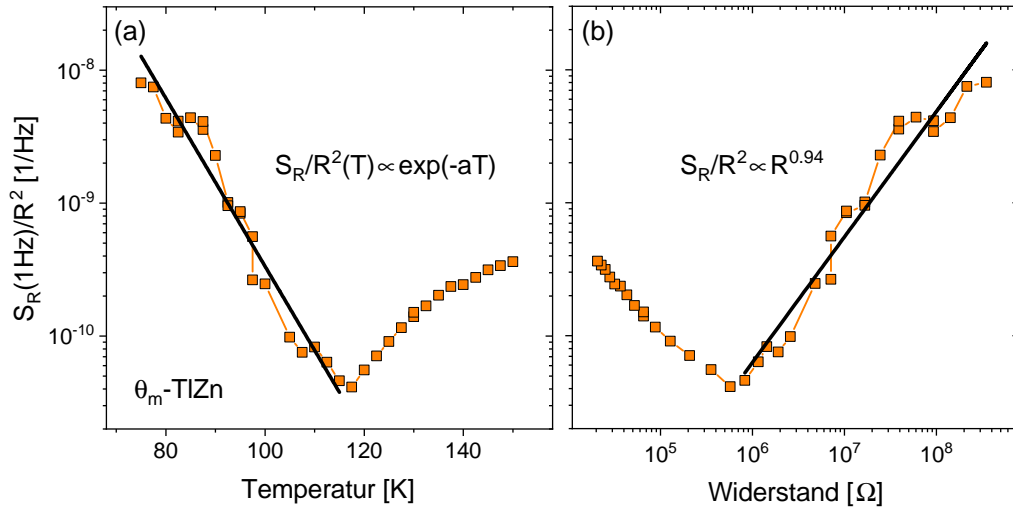


Abb. 6.29: (a) Anpassung des Rauschanstiegs unterhalb von $T \lesssim 120$ K mit einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit in einer halblogarithmischen Darstellung. (b) Rauschamplitude in Abhängigkeit des zugehörigen Widerstands in doppellogarithmischer Darstellung gemäß Perkolationsmodell.

an Phasenübergängen spielen [149]. Bis zum Rauschminimum bei $T \sim 120$ K fällt der Wert auf 1 ab und steigt anschließend erneut leicht an. Im Gegensatz zu θ -RbZn ist die Nichtlinearität der IV -Kennlinien im gemessenen Temperaturbereich kleiner und die spektrale Leistungsdichte zeigte stets eine quadratische Skalierung mit der Spannung bzw. dem Strom.

Die Ladungsträgerdynamik im abgeschreckten Zustand zeigt im Vergleich zum Ladungsordnungszustand drastische Unterschiede (blaue Symbole in Abbildung 6.28(b),(c)). Bei der tiefsten gemessenen Temperatur ($T = 75$ K) ist die spektrale Leistungsdichte um 4 Größenordnungen niedriger, obwohl sich der Widerstand für beide Zustände nur geringfügig unterscheidet. Für höhere Temperaturen steigt die Rauschamplitude allmählich an, bis sie dem Niveau des langsam gekühlten Zustands entspricht. Dieser Anstieg zeigt große Ähnlichkeiten zu der Rauschamplitude im Relaxationsbereich von θ -RbZn und kann mit der Ausbildung und dem Anwachsen von ladungskristallinen Clustern assoziiert werden. Im Bereich der Relaxation zeigt der Frequenzexponent erhöhte Werte bis $\alpha \sim 1.2$, was einer verlangsamten Ladungsträgerdynamik entspricht. Die geringere Rauschamplitude im Ladungsglaszustand verglichen mit dem geordneten Zustand ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an θ -RbZn. Mögliche Erklärungen für diesen Effekt sind zum einen stark inhomogene Strompfade in dem ladungskristallinen Zustand, was das Rauschvolumen reduziert und damit die Rauschamplitude erhöht. Im Ver-

gleich dazu könnte der homogenere Stromfluss im Ladungsglaszustand durch eine kleinere Domänengröße entstehen. Röntgenbeugungsexperimente in θ -RbZn [2] zeigten, dass schnelles Abkühlen zu dem Einfrieren von Ladungsdomänen mit einer Größe von ~ 150 Å unterhalb von $T \sim 160$ K führt. Zusätzlich führen kleinere Energieskalen der dominierenden Fluktuatoren dazu, dass langsamen Fluktuationen im beobachteten Frequenzbereich erst bei tieferen Temperaturen in Erscheinung treten. Analog zum geringeren Widerstand im Ladungsglaszustand könnten demnach auch die Aktivierungsenergien der überlagerten Zwei-Niveau-Prozesse gegenüber dem des geordneten Zustands erniedrigt sein, was das Rauschniveau im selben Temperaturbereich reduziert. Damit zeigen die Systeme θ -RbZn und θ -TlZn viele Gemeinsamkeiten hinsichtlich ihrer Ladungsträgerdynamik, jedoch auch einige Unterschiede, welche im nächsten Abschnitt zusammengefasst sind.

6.4 Vergleich der Ladungsträgerdynamik in θ -(ET)₂MM'(SCN)₄

Für den Vergleich der Widerstandsfluktuationen in den verschiedenen Ladungszuständen der Systeme θ -CsCo, θ -RbZn und θ -TlZn sind in Abbildung 6.30 die spektralen Leistungsdichten normiert auf den Wert bei $T = 290$ K dargestellt. Bei den Systemen, die für langsame Abkühlraten einen Metall-Isolator-Übergang zeigen, wurde die Temperaturachse auf die jeweilige Ladungsordnungsübergangstemperatur normiert (Abbildung 6.30 (oben)), die im Aufwärmen bei $T_{CO} = 207$ K (θ -RbZn) bzw. $T_{CO} = 179$ K (θ -TlZn) liegt. Oberhalb des Übergangs ist das Rauschniveau flach und niedrig, wobei das minimale Niveau in θ -TlZn (orange-farbene Symbole) vom Lock-In-Verstärker-Rauschen begrenzt ist (siehe Abschnitt 6.3). Bei T_{CO} ist für beide Systeme ein starker Anstieg der spektralen Leistungsdichte von 1-2 Größenordnungen zu erkennen, welcher für θ -RbZn (rote Symbole) bereits bei höheren Temperaturen ($T/T_{CO} \sim 1.2$) einsetzt und mit langsamen Fluktuationen von ladungsgeordneten Clustern in Verbindung gebracht werden kann. Die starken Fluktuationen direkt am Ladungsordnungsübergang, die sich in überlagerten Peaks sowohl in der Rauschamplitude als auch im Frequenzexponenten äußern, scheinen dabei ein allgemeines Phänomen von Phasenübergängen zu sein (siehe [149]). Während sich für θ -RbZn unterhalb des Übergangs ein Plateau ausbildet, zeigt das System θ -TlZn ein breites Maximum. Hierbei ist zu beachten, dass der weitere Verlauf der Rauschamplitude von θ -RbZn jedoch stark stromabhängig ist, was durch die transparenten roten Symbole gekennzeichnet ist und den direkten Vergleich erschwert. So ist es durchaus möglich, dass beide Systeme

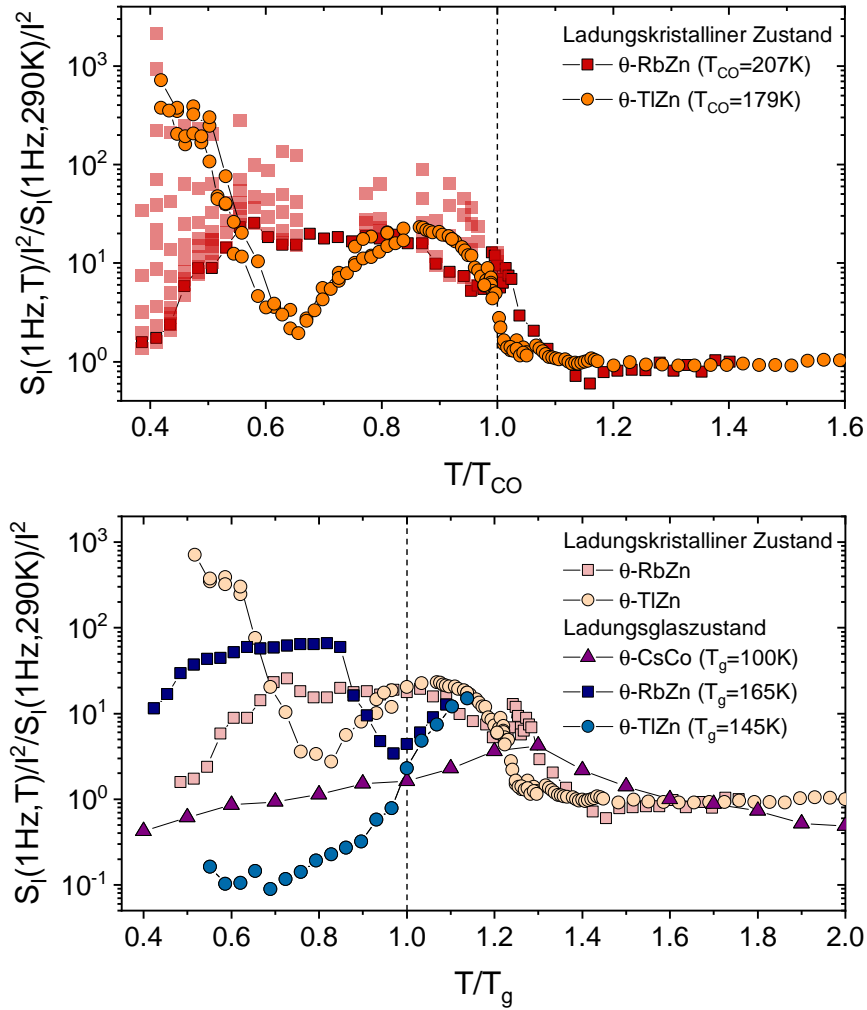


Abb. 6.30: Vergleich der temperaturabhängigen Rauschamplitude $S_I(1\text{ Hz})/I^2$ normiert auf den Wert bei $T = 290\text{ K}$ für die drei untersuchten Systeme θ -CsCo, θ -RbZn und θ -TlZn. Ladungskristalline Zustände (oben), bei der die Temperaturachse auf T_{CO} normiert ist, sowie zusätzlich die Ladungsglaszustände (unten) in Abhängigkeit von T/T_g .

einen erneuten Anstieg des Rauschniveaus bei tiefen Temperaturen zeigen. Diese Stromabhängigkeiten, die Abweichungen von einer quadratischen Skalierung der spektralen Leistungsdichte vom Strom bzw. der Spannung kennzeichnen, treten nicht für das θ -TlZn-System auf und scheinen ein Charakteristikum von θ -RbZn zu sein. Nichtlineare IV -Kennlinien wurden in der Literatur ebenfalls für das stark frustrierte θ -CsZn-System beobachtet und mit der feldinduzierten Trennung von Elektron-Loch-Paaren erklärt [175, 176] (vgl. Abschnitt 6.2). Bei dem hier untersuchten System θ -CsCo wurden diese Effekte im gemessenen Temperaturbereich jedoch nicht beobachtet.

Der Vergleich der Ladungsglaszustände von θ -CsCo (lila-farbene Symbole) sowie von θ -RbZn durch schnelles Abkühlen mit 9 – 10 K/min (dunkelblaue Symbole) und θ -TlZn mittels Heizpulsmethode (hellblaue Symbole) ist in Abbildung 6.30 (unten) gezeigt. Hierfür wurde die Temperaturachse auf die jeweilige Ladungsglasübergangstemperatur normiert, die in der Nähe von $T_g \sim 100$ K (θ -CsCo) [131], $T_g \sim 160 - 170$ K (θ -RbZn) [2, 128] und $T_g \sim 145$ K (θ -TlZn) [3] liegt. Das Rauschniveau von θ -TlZn ist im Ladungsglaszustand um mehrere Größenordnungen niedriger als in der geordneten Phase. Für θ -RbZn ist das Niveau bei tiefen Temperaturen zunächst höher, durchkreuzt jedoch im Aufwärmen die Kurve des ladungskristallinen Zustands. Durch die teilweise Unterdrückung des Ladungsordnungsübergangs aufgrund zu geringer Abkühlraten ist das höhere Rauschniveau jedoch auf den inhomogenen Mischzustand von ladungsgeordneten und ladungsglasartigen Clustern zurückzuführen. Diese Hypothese wird durch die vollständige Unterdrückung mittels Heizpulsmethode an einer zweiten θ -RbZn-Probe unterstützt, bei der die ladungsglasartige Phase ein geringeres Rauschniveau aufweist. Im Bereich der Relaxation zur ladungskristallinen Phase nehmen die Fluktuationen für höhere Temperaturen zu und sind von einer Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik begleitet, was mit der Ausbildung und dem Anwachsen von ladungsgeordneten Domänen in Verbindung gebracht werden kann. Die Normierung auf die Glasübergangstemperatur zeigt, dass ab T_g das Rauschverhalten der beiden Systeme sehr ähnlich ist und das komplexe Verhalten unterhalb T_g in θ -RbZn daher mit inhomogenen Effekten zu erklären ist.

Für das stark-frustrierte System θ -CsCo ist dagegen ein qualitativ anderes Verhalten zu beobachten. Im Gegensatz zu den abgeschreckten Zuständen von θ -RbZn und θ -TlZn weisen θ -CsCo und θ -CsZn [132] ein breites Maximum bei $T/T_g \sim 1.3$ auf, welches dem glasartigen Einfrieren der strukturellen Freiheitsgrade der Ethylenendgruppen zugeordnet wird. Neuste Messungen der thermischen Ausdehnung [199] zeigen jedoch auch für θ -RbZn die Existenz eines strukturellen Glasübergangs. Dies bedeutet, dass in den weniger frustrierten Systemen das Rauschen möglicherweise von anderen Prozessen überlagert bzw. dominiert wird, wodurch das breite Maximum aufgrund des Glasübergangs nicht sichtbar ist.

Eine Gemeinsamkeit des ladungsgeordneten Zustands ist, dass sich die Widerstandsfluktuationen nicht mit dem DDH-Modell beschreiben lassen, welches von unabhängigen Fluktuatoren und keiner expliziten Temperaturabhängigkeit der Energieverteilung ausgeht. Diese Tatsache wurde sowohl in θ -RbZn als auch in θ -TlZn für die ladungskristalline Phase beobachtet und kann entweder auf die Existenz eines Metall-Isolator-Übergangs oder auf wechselwirkende Domänen zurückgeführt werden. Der Ladungsglaszustand lässt sich dagegen in θ -CsCo bzw.

θ -CsZn gut mit dem Modell nichtexponentieller Kinetik beschreiben, während der unterkühlte Zustand in θ -RbZn aufgrund der Widerstandsrelaxation nur eine teilweise Gültigkeit des Modells zeigt. Messungen des Zweiten Spektrums in θ -TlZn im Ladungskristallzustand zeigten im Temperaturbereich von $T = 140 - 250$ K keine Frequenzabhängigkeit der spektralen Leistungsdichte, welche auf räumlich korrelierte Fluktuatoren hinweisen würde. Der hohe Rauschuntergrund im metallischen Bereich sowie Temperaturfluktuationen am Metall-Isolator-Übergang mindern jedoch die Aussagekraft dieser Messungen. Daher wären weitere vergleichende Untersuchungen mittels des Zweiten Spektrums im Ladungsglas- sowie im Ladungskristallzustand zur Klärung der Abweichungen vom DDH-Modell wünschenswert.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Transporteigenschaften inklusive Ladungsträgerdynamik von quasi-zweidimensionalen organischen Ladungstransfersalzen untersucht. Die verwendeten Systeme, die zur Materialklasse der molekularen Metalle gehören, basieren auf dem Donormolekül BEDT-TTF (kurz: ET) bzw. der Selen-Variante BEDT-TSF (kurz: BETS) und besitzen eine Schichtstruktur aus leitfähigen und isolierenden Ebenen. Wegen der geringen Bandbreite W und der kleinen Ladungsträgerkonzentration weisen die Systeme starke elektronische Korrelationseffekte auf, was in Metall-Isolator-Übergängen resultiert. Aufgrund des modularen Aufbaus der Systeme, deren Bestandteile chemisch gezielt verändert werden können, und der leichten Beeinflussung durch äußere Parameter wie Temperatur und Druck, sind die organischen Ladungstransfersalze hervorragend geeignete Systeme zur Untersuchung von Phänomenen, die durch starke elektronische Korrelationen verursacht werden, wie dem Mott- und Ladungsordnungsübergang. Die Metall-Isolator-Übergänge in den hier untersuchten Systemen κ -(ET)₂X und θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ sind von der Stärke der Dimerisierung der Donormoleküle abhängig und können durch die Kühlrate, äußeren Druck, eine Zugbelastung sowie durch die Ausnutzung des Feldeffekts beeinflusst werden. Dies ermöglicht den Vergleich elektronischer Eigenschaften für verschiedene Korrelationsstärken oder von metastabilen Zuständen. Damit verbundene Änderungen in der Ladungsträgerdynamik können mithilfe der Fluktuationsspektroskopie untersucht werden, welche sich mit der Analyse der zeitabhängigen Widerstandsfluktuationen befasst und Informationen über die Dynamik und Energien der zugrundeliegenden Prozesse liefert. Da sich der Widerstand am Metall-Isolator-Übergang um mehrere Größenordnungen ändert, ist bei der Untersuchung auf die geeignete Wahl der Messmethode zu achten. Hierbei konnte mehrfach bestätigt werden, dass sich die verschiedenen Methoden der Fluktuationsspektroskopie hervorragend eignen, um in derselben Probe Impedanzbereiche von wenigen Ω bis $G\Omega$ abzudecken.

Entscheidend für den beobachteten Grundzustand ist unter anderem die Anordnung der Donormoleküle innerhalb der leitfähigen Schicht. Die Dimerisierung der ET-Moleküle im Fall der κ -Phase resultiert häufig in einer effektiv halben Bandfüllung, was in Kombination mit starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zu einem Mott-Metall-Isolator-Übergang bzw. einem Mott-isolierenden Grundzustand führt. Das kürzlich synthetisierte System κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃ mit dem Donormolekül BETS zeigt einen Metall-Isolator-Übergang bei $T \sim 25$ K, der entgegen anfänglichen Vermutungen nicht auf den Einfluss der magnetischen

Ionen in der Anion-Schicht zurückzuführen ist, sondern wahrscheinlich durch starke Coulomb-Wechselwirkungen verursacht wird. Neuste Ergebnisse zeigen eine schwache Kopplung der leitfähigen Elektronen in der BETS-Schicht und der d -Spins in der Anionen-Schicht, weshalb der Mott-Übergang auch in diesem System die wahrscheinlichste Ursache ist. Untersuchungen der Ladungsträgerdynamik in κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃ ergaben Hinweise auf einen strukturellen Glasübergang in der Nähe von $T \sim 100$ K, der mit einer starken Verlangsamung der Widerstandsfluktuationen einhergeht. Die Frequenzabhängigkeit des temperaturabhängigen Rauschmaximums konnte dabei mit einem für Glasbildner typischem Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten beschrieben werden, wobei eine starke Probenabhängigkeit zu erkennen ist. Die in der Literatur erwähnte inkommensurable Überstruktur steht demnach womöglich mit dem glasartigen Übergang der Ethylenendgruppen in Verbindung, ähnlich zu den Systemen κ -(ET)₂X. Zusätzlich wurden mehrere Indizien für die Ausbildung einer ferroelektrischen Ordnung gefunden, wie sie auch in anderen Dimer-Mott-Isolatoren auftritt. Dabei weist die Analyse von stromabhängigen Zwei-Niveau-Prozessen auf das Anwachsen von polaren Nanoregionen zu tieferen Temperaturen hin. Zur Untersuchung räumlich korrelierter Fluktuationen wurden Messungen des Zweiten Spektrums über einen weiten Temperaturbereich durchgeführt, sodass die Änderung der Frequenzabhängigkeit über den Metall-Isolator-Übergang beobachtet werden kann. Unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs, der mit einem enormen Anstieg der Rauschamplitude über mehrere Größenordnungen verbunden ist, zeigt der Frequenzexponent des Zweiten Spektrums stark erhöhte Werte. Weiterhin wurde komplementär zur Fluktuationsspektroskopie erstmalig der neue Messaufbau der dielektrischen Spektroskopie genutzt, um die Hinweise auf eine ferroelektrische Ordnung zu prüfen. In der Tat zeigt die dielektrische Konstante im Temperaturbereich $T \sim 12$ K ein frequenzabhängiges Maximum, das auf Relaxor-artige Ferroelektrizität hindeutet. In Kollaboration mit der Gruppe von Dr. P. Lunkenheimer (Universität Augsburg) wurden die Ergebnisse bestätigt und diese intrinsischen Effekte bei tiefen Temperaturen von extrinsischen Effekten oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs getrennt.

Zur Erklärung der Entstehung eines isolierenden Zustands in den 1/4-gefüllten Systemen, wie er in θ -(ET)₂X auftritt, wird zusätzlich zur lokalen Wechselwirkung U die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung V berücksichtigt, wodurch ein ladungsgeordneter Zustand mit einer periodischen Anordnung der lokalisierten Ladungsträger entsteht. Dieser Ladungsordnungsübergang bei T_{CO} kann in θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ mit $M=(\text{Rb},\text{Tl})$ und $M'=(\text{Co},\text{Zn})$ durch schnelles Abkühlen vermieden werden, wodurch ein neuartiger Ladungsglaszustand auftritt, der ver-

änderte physikalische Eigenschaften zeigt. Mithilfe der Fluktuationsspektroskopie wurde die Ladungsträgerdynamik in drei verschiedenen Zuständen, der sogenannten Ladungsflüssigkeit oberhalb T_{CO} , dem ladungsgeordneten Ladungskristall und im metastabilen Ladungsglaszustand, verglichen und für Systeme mit unterschiedlichem Frustrationsgrad des imaginären Dreiecksgitters, auf dem die Donormoleküle angeordnet sind, untersucht. Dafür wurde eine Heizpulsmethode angewendet und weiterentwickelt, die in früheren Arbeiten an den κ -(ET) $_2$ X-Systemen in der Nähe des strukturellen Glasübergangs zum Einsatz kam. Damit konnten Kühlraten erreicht werden, welche eine kritische Kühlrate von $q \sim 150$ K/min zur Unterdrückung des Phasenübergangs erster Ordnung weit übersteigen. Die Reproduzierbarkeit der Daten zeigt, dass diese Methode die reversible Änderung der elektronischen Eigenschaften ermöglicht. Die Systeme mit der stärksten Frustration ($MM' = \text{CsCo}$, CsZn) zeigen auf experimentellen Zeitskalen immer einen Ladungsglaszustand ohne Ladungsordnungsübergang, weshalb die Widerstandsanomalie bei $T_g \sim 100$ K und die damit einhergehende starke Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik bisher mit dem Ladungsglasübergang assoziiert wurde. Kombinierte Messungen der thermischen Ausdehnung und der Fluktuationsspektroskopie sowie kühlratenabhängige Widerstandsmessungen zeigten jedoch die Existenz eines strukturellen glasartigen Übergangs bei $T_g \sim 100$ K, der eine Aktivierungsenergie von $E_A \sim 0.32$ eV aufweist und sehr wahrscheinlich analog zu den κ -(ET) $_2$ X-Systemen durch die Ethylenendgruppen in den ET-Molekülen verursacht wird. Diese Ergebnisse werfen ein neues Licht auf die rein elektronische Interpretation des Ladungsglaszustands in den Systemen mit $MM' = \text{CsCo}$, CsZn , bei dessen Ausbildung offensichtlich die Gitterfreiheitsgrade beteiligt oder sogar ursächlich sind.

Zusätzlich konnten die Messungen der Fluktuationsspektroskopie, die bisher auf den Temperaturbereich oberhalb des Ladungsordnungsübergang begrenzt waren, durch die Anwendung der Heizpulsmethode auf die Zustände bei tiefen Temperaturen ausgeweitet werden. Der Vergleich der Widerstandsfluktuationen im Ladungsglas und ladungsgeordneten Zustand in den weniger frustrierten Systemen mit $MM' = \text{RbZn}$, TlZn ergibt in beiden Fällen eine geringere Rauschamplitude im abgeschreckten Zustand. Diese Beobachtung kann auf stark inhomogene Strompfade im ladungskristallinen Zustand zurückgeführt werden, wodurch das Rauschvolumen reduziert wird. Alternativ können kleinere Energieskalen der fluktuierenden Prozesse im Ladungsglaszustand zu Widerstandsfluktuationen führen, die erst bei tieferen Temperaturen in den gemessenen Frequenzbereich fallen. Beim Annähern an den Ladungsordnungsübergang zeigt die spektrale Leistungsdichte sowohl in θ -(ET) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ mit $T_{CO} \sim 200$ K als auch in θ -(ET) $_2$ TlZn(SCN) $_4$

mit $T_{\text{CO}} \sim 175$ K von hohen Temperaturen kommend einen starken Anstieg, was mit der verlangsamten Dynamik von ladungsgeordneten Clustern verbunden werden kann. Neben nichtlinearen Strom-Spannungs-Charakteristiken, die in diesen Materialien mit einem Modell zur feldinduzierten Freisetzung von Elektron-Loch-Paaren erklärt wird, treten in $\theta\text{-(ET)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ auch Abweichungen der quadratischen Skalierung der spektralen Leistungsdichte mit der Spannung bzw. dem Strom auf. Dieses nichtquadratische Rauschen, dessen Ursache wahrscheinlich in veränderten Strompfaden bzw. aufgeschmolzenen Ladungsclustern liegt, wurde bereits in anderen Systemen beobachtet und häufig auf Unordnung zurückgeführt. Dieses Phänomen hebt hervor, dass das Rauschen sehr sensitiv auf nichtlinearen Transport ist, der sich im gemittelten Widerstand gar nicht oder erst bei tieferen Temperaturen bemerkbar macht.

Entgegen der oben genannten Klassifizierung in Abhängigkeit des Packungsmotivs bzw. der Bandfüllung zeigt das System $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Hg(SCN)}_2\text{Cl}$ einen Metall-Isolator-Übergang bei $T_{\text{MI}} \sim 30$ K, der mit einer Ladungsordnung innerhalb der Dimere verbunden ist, wodurch sich eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung ausbildet. Dieser Effekt wurde auf eine geringere Dimerisierung in dem System zurückgeführt, was die Relevanz der intradimeren Freiheitsgrade hervorhebt. Ebenso wird eine Ladungsordnung auch in dem stark dimerisierten System $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ als Ursache für die beobachteten ferroelektrischen Eigenschaften diskutiert, wobei ein experimenteller Nachweis der Ladungsdisproportionierung bislang fehlt. Vergleichend dazu sind in dieser Arbeit Untersuchungen der Ladungsträgerdynamik in $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Hg(SCN)}_2\text{Cl}$ durchgeführt worden. Ähnlich zu $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{Mn[N(CN)}_2\text{]}_3$ sind starke Signaturen am Phasenübergang sowie ungewöhnliche Strom- und Zeitabhängigkeiten der spektralen Leistungsdichte zu beobachten, die auf den metastabilen elektronischen Charakter hinweisen, bei dem sich polare Domänen durch das elektrische Feld beeinflussen lassen. Die Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit am strukturellen Glasübergang bei $T_g \sim 63$ K sowie am Metall-Isolator-Übergang zeigte keine Änderung des Widerstands nach der Anwendung eines Heizstroms bzw. einer Heizspannung. Dies bedeutet, dass die kritische Kühlrate zur Vermeidung des Phasenübergangs erster Ordnung nicht im experimentell realisierbaren Bereich liegt, was im starken Unterschied zu den Systemen $\theta\text{-(ET)}_2\text{MM' (SCN)}_4$ steht und womöglich auf die Dimerisierung zurückzuführen ist.

Neben den bereits genannten Methoden zur Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften kann das System $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$, das auf der metallischen Seite des Phasendiagramms liegt, durch die Laminierung eines dünnen Kristalls auf ein Substrat beim Abkühlen in einen isolierenden Zustand überführt werden. Dieser Effekt resultiert aus einer negativen Zugbelastung, welche durch die

unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Kristalls und des Substrats verursacht wird. In analoger Weise kann der Mott-Isolator κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl durch das Anlegen eines hydrostatischen Drucks von lediglich $p \sim 300$ bar in einen supraleitenden Zustand gebracht werden. Die Systeme κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl und κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br liegen im Phasendiagramm auf entgegengesetzten Seiten des Mott-Übergangs, sodass das Anlegen eines Drucks oder eine Zugbelastung in beiden Systemen das Verhältnis von W/U und damit die Korrelationsstärke beeinflusst. Neben diesem Bandbreiten-induzierten Übergang kann mithilfe einer Feldeffekttransistorstruktur, die in der Gruppe von Prof. Dr. H. M. Yamamoto (Institute for Molecular Science, Okazaki) angefertigt werden, der Bandfüllungsgetriebene Mott-Übergang untersucht werden. Dafür wurden erstmals Messungen der Widerstandsfluktuationen an diesen Strukturen durchgeführt, wobei die spektrale Leistungsdichte große Ähnlichkeiten zu den üblichen Volumenproben zeigt. Die Untersuchung des Widerstands in Abhängigkeit der Gatespannung zeigt ein p-Typ-Verhalten, wobei eine negative Gatespannung zu einer starken Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Aufbauend auf diesen Vorarbeiten soll in Zukunft die Änderung der Ladungsträgerdynamik unter Anwendung des Feldeffekts und damit der Einfluss der Bandfüllung untersucht werden.

Eine Gemeinsamkeit der untersuchten Systeme scheint die starke Erhöhung der Rauschamplitude am Metall-Isolator-Übergang sowie die Verlangsamung der Ladungsträgerdynamik zu sein, welche womöglich durch elektronische Phasenseparation bzw. stark inhomogene Strompfade hervorgerufen wird. Dieses Phänomen wird aktuell in Zusammenarbeit mit einer theoretischen Gruppe von Prof. Dr. J. Schmalian (Karlsruher Institut für Technologie) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs TRR288 untersucht. Zusätzlich zeigen die dimerisierten Systeme κ -(ET)₂Hg(SCN)₂Cl und κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃ ein komplexes Verhalten der Rauschspektren in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes sowie räumlich korrelierte Fluktuationen, die in einer Frequenzabhängigkeit des Zweiten Spektrums sichtbar werden. Aufschlussreich wären demnach vergleichende Messungen unter Druck, bei dem der Metall-Isolator-Übergang verschoben bzw. unterdrückt wird. Ähnliche Druckexperimente wären auch bei den θ -(ET)₂X-Systemen interessant, da das Anlegen eines positiven Drucks den Ladungsordnungsübergang zu höheren Temperaturen verschiebt, was mit einer geringeren Frustrationsstärke vergleichbar ist. Neben der Frustration spielt Unordnung eine große Rolle bei der Ausbildung des Ladungsglaszustands, welche durch Röntgenbestrahlung der Proben eingebracht werden kann und die kritische Kühlrate stark reduziert. Untersuchungen der Ladungsträgerdynamik an solchen Proben wurden bereits begonnen und können in Kombination mit Messungen der thermischen Ausdehnung weitere

Aufschlüsse über den Zusammenhang des neuartigen Ladungsglaszustands mit strukturellen Freiheitsgraden geben.

A Frequenzabhängigkeit des DDH-Modells

In diesem Abschnitt wird die Frequenzabhängigkeit des DDH-Modells für die Messergebnisse von κ -BETS-Mn analog zum System θ -CsCo diskutiert. Der Frequenzexponent des DDH-Modells, der üblicherweise aus der Rauschamplitude bei $f = 1$ Hz bestimmt wird, ist in Abbildung A.1 für Probe 1 durch die dunkelgrüne Kurve dargestellt (vgl. Abschnitt 5.1).

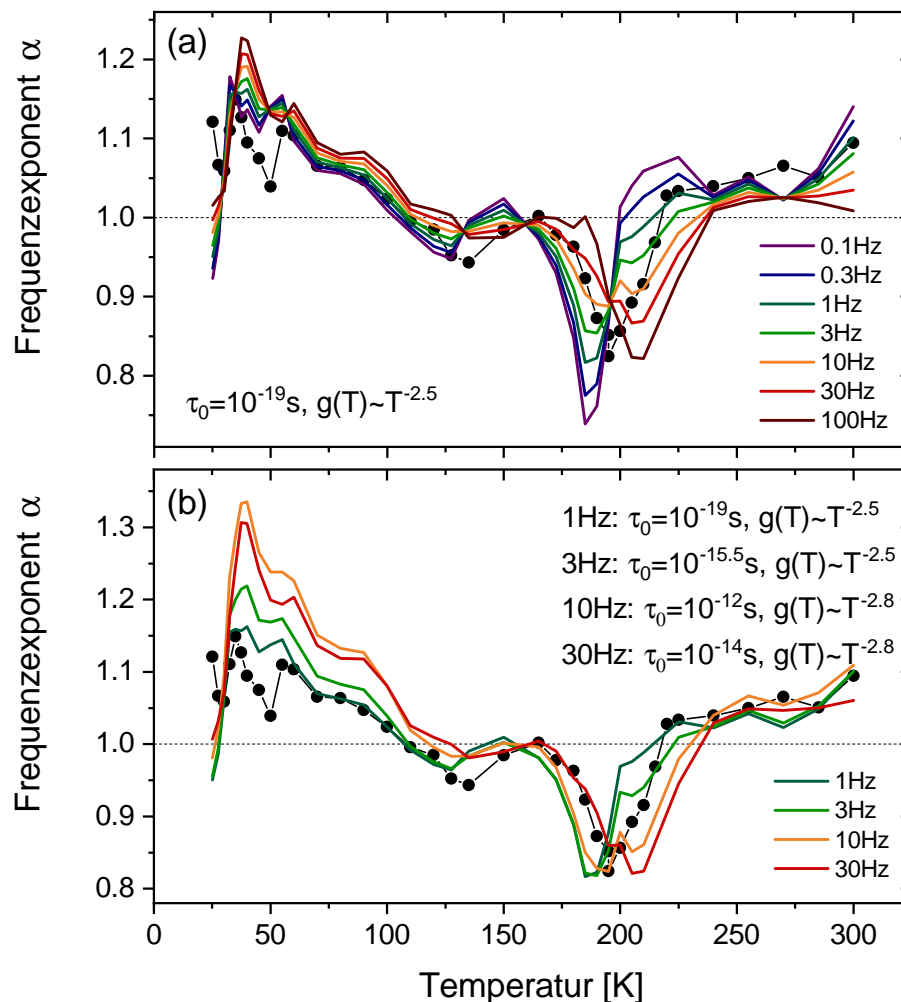


Abb. A.1: Mittels DDH-Modell bestimmter Frequenzexponent von Probe 1 für verschiedene Frequenzen. Analyse mit (a) konstanten Parametern τ_0 und $g(T)$ sowie (b) variablen Parametern für verschiedene Frequenzen.

Im Vergleich zu den experimentellen Daten (schwarze Symbole) ist dabei am Minimum ein horizontaler Versatz zu tieferen Temperaturen festzustellen, was bereits mehrfach in anderen Systemen beobachtet wurde. Zusätzlich ist in Abbildung A.1 α_{DDH} für verschiedene Frequenzen ($f = 0.1 - 100$ Hz) gezeigt, dessen Minimum bei $T \sim 195$ K frequenzabhängig verschiebt. Daraus lässt sich schließen, dass der horizontale Versatz auf die Frequenzabhängigkeit der Rauschamplitude zurückzuführen ist. Wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, verschiebt das Maximum in der spektralen Leistungsdichte für thermisch-aktivierte Prozesse für tiefere Frequenzen zu niedrigeren Temperaturen. Da das Maximum mit einem Anstieg bzw. dem Durchkreuzen des Frequenzexponenten von $\alpha = 1$ einhergeht, verschiebt der mittels DDH-Modell bestimmte Kurvenverlauf ebenfalls frequenzabhängig. Die Analyse wurde dabei mit den gleichen Parametern $\tau_0 = 10^{-19}$ s und $g(T) \sim T^{-2.5}$ für alle Frequenzen durchgeführt (Abbildung A.1(a)). Dies führt jedoch zu abweichenden Amplituden der nach dem DDH-Modell bestimmten Werten und der experimentellen Daten. Dies lässt sich durch die Verwendung verschiedener Zeitkonstanten τ_0 und temperaturabhängigen Funktionen $g(T)$ für verschiedene Frequenzen lösen (siehe Abbildung A.1(b)). Hierbei ist deutlich der horizontale Versatz des Anstiegs unterhalb von $T \sim 195$ K zu erkennen, was in Übereinstimmung mit der Analyse der Daten von θ -CsCo ist.

B Bestimmung der kühlratenabhängigen Glasübergangstemperatur

Bei der Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit physikalischer Größen ist die maximale Aufwärmrate aufgrund der limitierten Leistung des Heizers in der Regel auf ca. $q \lesssim 2 \text{ K/min}$ begrenzt. Für die Analyse in einem größeren Kühlratenbereich wird die Probe daher häufig mit unterschiedlichen Raten abgekühlt und mit einer konstanten niedrigen Rate q_{wu} aufgewärmt (Messmethode 2) [179, 180]. Die Ergebnisse dieser Methode bei der Untersuchung der kühlratenabhängigen Widerstandsanomalie in $\theta\text{-CsCo}$ und $\theta\text{-CsZn}$ sind in Abbildung B.1 (leere Kreise) dargestellt. Hierbei wurde eine konstante Aufwärmrate von $q_{\text{wu}} = 0.5 \text{ K/min}$ verwendet. Im Vergleich dazu sind die Messergebnisse der Methode mit jeweils gleicher Rate $q_{\text{cd}} = q_{\text{wu}}$ (Messmethode 1) durch gefüllte Kreise dargestellt (vgl. Abschnitt 6.1), die große Abweichungen zeigen.

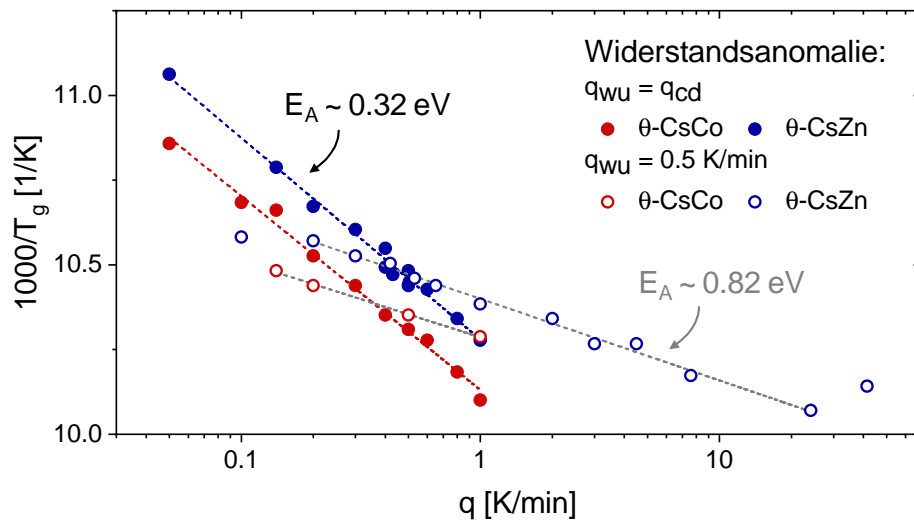


Abb. B.1: Inverse Glasübergangstemperatur der Widerstandsanomalie in Abhängigkeit der logarithmischen Kühlrate für $\theta\text{-CsCo}$ und $\theta\text{-CsZn}$ (Probe #4) für unterschiedliche Messmethoden. Messmethode 1, bei der $|q_{\text{cd}}| = |q_{\text{wu}}|$ gilt, ist durch gefüllte Symbole dargestellt, während Messmethode 2 mit fester Aufwärmrate q_{wu} durch leere Symbole gekennzeichnet ist.

Die Kurven der verschiedenen Messmethoden kreuzen sich bei dem Wert der konstanten Aufwärmrate ($q_{\text{wu}} = 0.5 \text{ K/min}$), wobei sich für die alternative Messmethode 2 eine deutlich größere Aktivierungsenergie von $E_A \sim 0.82 \text{ eV}$ ergibt.

Verstehen lässt sich die Diskrepanz der Methoden durch das charakteristische Verhalten der Zeitkonstanten an Glasübergängen. Da unterhalb von T_g die Zeitkonstante sehr groß ist, führt ein schnelles bzw. langsames Aufwärmen relativ zur Abkühlrate zu einer Über- bzw. Unterschätzung der Glasübergangstemperatur. Dies wird durch Simulationen der kühlratenabhängigen Anomalie für beide Methoden bestätigt, welche von T. Thyzel aus der Gruppe von Prof. Dr. Jens Müller durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung B.2 dargestellt.

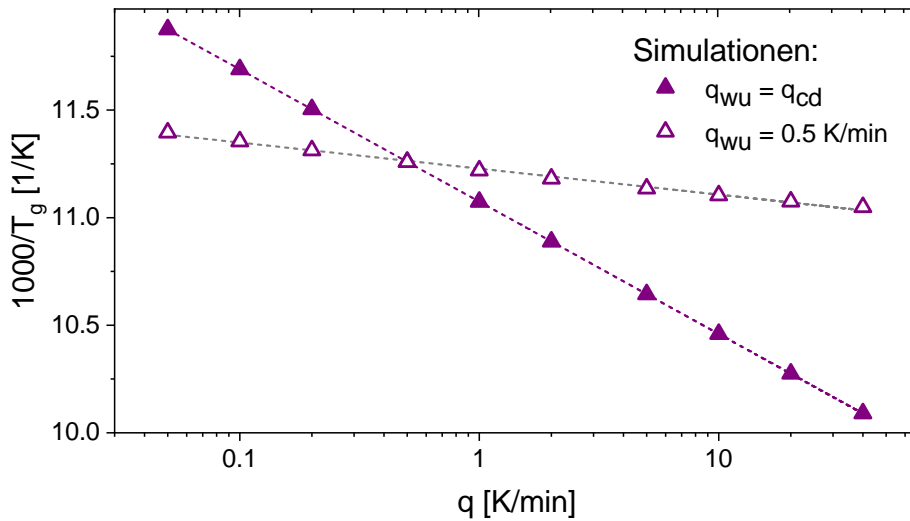


Abb. B.2: Inverse Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der logarithmischen Kühlrate für beide Methoden bestimmt aus Simulationen der Besetzungswahrscheinlichkeit in einem Zwei-Mulden-Potenzial im Aufwärmen und Abkühlen.

Hierbei wurde die Besetzungswahrscheinlichkeit p zweier Zustände mit einem Energieunterschied ΔE in einem Zweimuldenpotential betrachtet, welche durch eine Energiebarriere E_A getrennt sind. Für den Energieunterschied, die Aktivierungsenergie und die charakteristische Anregungsfrequenz wurden Werte von $\Delta E = 200$ K, $E_A = 0.32$ eV und $\nu_0 = 10^{15}$ Hz verwendet. Die Glasübergangstemperatur wurde aus dem Maximum der Differenz der Aufwärm- und Abkühlkurven der Besetzungswahrscheinlichkeit $p_{1,wu} - p_{1,cd}$ bestimmt, die für Kühlraten von $|q_{cd}| = 0.5 - 40$ K/min analysiert wurde. Obwohl quantitative Unterschiede bei der Aktivierungsenergie für Messmethode 2 bestehen, zeigt das qualitative Verhalten eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Ergebnissen und hebt die Bedeutung der Wahl der Messmethode bei der Bestimmung der Glasübergangstemperatur hervor.

C Nichtquadratisches Rauschen

Eine mathematische Beschreibung des Einflusses von nichtohmschem Verhalten auf die Skalierung des Widerstandsrauschens erfolgt analog zu [194]. Darin wird der stromabhängige Widerstand durch eine Funktion f beschrieben:

$$R(I) = R_0 \cdot f(I, c_1, c_2),$$

wobei R_0 der Widerstand ohne das Anlegen eines externen Stroms ist und die Funktion die Bedingung $f(0, c_1, c_2) = 1$ erfüllt. Die Widerstandsfluktuationen $\langle (dR)^2 \rangle / R^2$ können dann wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} (dR)^2 &= [(dR_0)f + R_0df]^2 = (dR_0)^2 f^2 + R_0^2 (df)^2 + 2(dR_0)f R_0 df \\ \frac{(dR)^2}{R^2} &= \frac{(dR_0)^2}{R_0^2} + \frac{(df)^2}{f^2} + 2 \frac{df}{f} \frac{dR_0}{R_0} \\ df &= \frac{\partial f}{\partial I} dI + \frac{\partial f}{\partial c_1} dc_1 + \frac{\partial f}{\partial c_2} dc_2 \\ (df)^2 &= \left(\frac{\partial f}{\partial I} \right)^2 (dI)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c_1} \right)^2 (dc_1)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c_2} \right)^2 (dc_2)^2 \\ &\quad + 2 \left[\frac{\partial f}{\partial I} dI \frac{\partial f}{\partial c_1} dc_1 + \frac{\partial f}{\partial I} dI \frac{\partial f}{\partial c_2} dc_2 + \frac{\partial f}{\partial c_1} dc_1 \frac{\partial f}{\partial c_2} dc_2 \right] \\ \frac{(dR)^2}{R^2} &= \frac{(dR_0)^2}{R_0^2} + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial I} \right)^2 (dI)^2 + \sum_i \left(\frac{\partial \ln f}{\partial c_i} \right)^2 (dc_i)^2 + 2 \sum_i \frac{\partial \ln f}{\partial I} \frac{\partial \ln f}{\partial c_i} dI dc_i \\ &\quad + \sum_{i \neq j} \frac{\partial \ln f}{\partial c_i} \frac{\partial \ln f}{\partial c_j} dc_i dc_j + 2 \frac{dR_0}{R_0} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial I} dI + \sum_i \frac{\partial \ln f}{\partial c_i} dc_i \right) \end{aligned}$$

Aus der Mittelwertbildung und der Annahme einer idealen Stromquelle, d. h. $\langle (dI)^2 \rangle = 0$, $\langle dI dc_i \rangle = 0$ and $\langle dR_0 dI \rangle = 0$, folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\langle (dR)^2 \rangle}{R^2} &= \frac{\langle (dR_0)^2 \rangle}{R_0^2} + \sum_i \left(\frac{\partial \ln f}{\partial c_i} \right)^2 \langle (dc_i)^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \frac{\partial \ln f}{\partial c_i} \frac{\partial \ln f}{\partial c_j} \langle dc_i dc_j \rangle \\ &\quad + \frac{2}{R_0} \sum_i \frac{\partial \ln f}{\partial c_i} \langle dR_0 dc_i \rangle \end{aligned}$$

Für eine bestimmte Funktion $f(I, K, b) = (1 + K \cdot I^b)$, welche zur Anpassung der nichtlinearen IV -Kennlinien verwendet wird, ergibt sich:

$$\frac{\langle (dR)^2 \rangle}{R^2} = \frac{\langle (dR_0)^2 \rangle}{R_0^2} + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial K} \right)^2 \langle (dK)^2 \rangle + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial b} \right)^2 \langle (db)^2 \rangle + 2 \frac{\partial \ln f}{\partial K} \frac{\partial \ln f}{\partial b} \langle dK db \rangle$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2}{R_0} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial K} \langle dR_0 dK \rangle + \frac{\partial \ln f}{\partial b} \langle dR_0 db \rangle \right) \\
\frac{\langle (dR)^2 \rangle}{R^2} & = \frac{\langle (dR_0)^2 \rangle}{R_0^2} + \frac{I^{2b}}{(KI^b + 1)^2} \langle (dK)^2 \rangle + \frac{K^2 I^{2b} (\ln(I))^2}{(KI^b + 1)^2} \langle (db)^2 \rangle \\
& + 2 \frac{KI^{2b} \ln(I)}{(KI^b + 1)^2} \langle dK db \rangle + \frac{2}{R_0} \left(\frac{I^b}{KI^b + 1} \langle dR_0 dK \rangle + \frac{KI^b \ln(I)}{KI^b + 1} \langle dR_0 db \rangle \right) \\
\frac{\langle (dR)^2 \rangle}{R^2} & = \frac{\langle (dR_0)^2 \rangle}{R_0^2} + \frac{1}{(K + I^{-b})^2} \left[\langle (dK)^2 \rangle + K^2 (\ln(I))^2 \langle (db)^2 \rangle + 2K \ln(I) \langle dK db \rangle \right] \\
& + \frac{2}{R_0 (K + I^{-b})} [\langle dR_0 dK \rangle + K \ln(I) \langle dR_0 db \rangle]
\end{aligned}$$

Daraus wird ersichtlich, dass die spektrale Leistungsdichte des ohmschen Zustands $\langle (dR_0)^2 \rangle / R_0^2$ durch die negativen Mischterme in den Klammern reduziert werden kann und damit eine Korrelationen zwischen den Parametern dK und db und/oder zwischen dR_0 und dK bzw. db besteht.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Müller, B. Hartmann, R. Rommel, J. Brandenburg, S. M. Winter, and J. A. Schlueter. Origin of the glass-like dynamics in molecular metals κ -(BEDT-TTF)₂X: implications from fluctuation spectroscopy and *ab initio* calculations. *New J. Phys.*, 17(8):083057, 2015. 5, 29, 54, 71, 86, 92, 104, 116, 119
- [2] F. Kagawa, T. Sato, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Tokura, K. Kobayashi, R. Kumai, and Y. Murakami. Charge-cluster glass in an organic conductor. *Nature Physics*, 9(7):419, 2013. 5, 57, 61, 91, 105, 122, 128, 130, 147, 149
- [3] S. Sasaki, K. Hashimoto, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, Y. Nishio, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, N. Yoneyama, M. Watanabe, A. Ueda, H. Mori, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, J. Müller, and T. Sasaki. Crystallization and vitrification of electrons in a glass-forming charge liquid. *Science*, 357(6358):1381, 2017. 5, 57, 59, 60, 61, 91, 105, 106, 123, 130, 136, 140, 141, 142, 149
- [4] B. Hartmann, D. Zielke, J. Polzin, T. Sasaki, and J. Müller. Critical slowing down of the charge carrier dynamics at the Mott metal-insulator transition. *Physical Review Letters*, 114(21):216403, 2015. 5, 52
- [5] 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)₂Cu[N(CN)₂]Cl. *Physical Review Letters*, 102(4):047004, 2009. 5
- [6] J. Müller. Fluctuation Spectroscopy: A New Approach for Studying Low-Dimensional Molecular Metals. *ChemPhysChem*, 12(7):1222, 2011. 5, 6, 10, 46, 53
- [7] J. Müller and T. Thomas. Low-Frequency Dynamics of Strongly Correlated Electrons in (BEDT-TTF)₂X Studied by Fluctuation Spectroscopy. *Crystals*, 8(4):166, 2018. 5, 47, 51
- [8] R. Müller. Rauschen. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990. 5, 7, 9
- [9] Sh. Kogan. Electronic Noise and Fluctuations in Solids. Cambridge University Press, 1996. 5, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 15, 132

-
- [10] T. Thomas. Ladungsträgerdynamik am Mott-Übergang in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. Masterarbeit, 2017. 5, 33
- [11] B. Hartmann. Ladungsträgerdynamik am Mott-Übergang. Dissertation, 2017. 5, 6, 32, 39, 75, 76, 82, 89, 91, 92, 101, 132, 145
- [12] J. Brandenburg. Fluktuationsspektroskopie an organischen Ladungstransfersalzen. Dissertation, 2010. 5
- [13] B. Raquet. Spin Electronics, Chapter 11: Electronic Noise in Magnetic Materials and Devices, page 232. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. 8, 12, 18
- [14] J. B. Johnson. Thermal Agitation of Electricity in Conductors. *Nature*, 119(2984):50, 1927. 10
- [15] H. Nyquist. Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors. *Phys. Rev.*, 32:110, 1928. 10, 11
- [16] W. Schottky. Über spontane Stromschwankungen in verschiedenen Elektrizitätsleitern. *Annalen der Physik*, 57:541, 1918. 11
- [17] B. Hartmann, J. Müller, and T. Sasaki. Mott metal-insulator transition induced by utilizing a glasslike structural ordering in low-dimensional molecular conductors. *Phys. Rev. B*, 90:195150, 2014. 12, 42, 43, 44, 54, 71, 91, 92
- [18] S. Machlup. Earthquakes, thunderstorms, and other 1/f noises. In *Proc. 6th Int. Conf. on Noise in Physical Systems, Volume 6*, Gaithersburg, MD, USA, 1981. 13
- [19] C.-K. Peng, J. Mietus, J. M. Hausdorff, S. Havlin, H. E. Stanley, and A. L. Goldberger. Long-range anticorrelations and non-gaussian behavior of the heartbeat. *Phys. Rev. Lett.*, 70:1343, 1993. 13
- [20] R. F. Voss and J. Clarke. 1/f-noise in music and speech. *Nature*, 258(5533):317, 1975. 13
- [21] M. A. Caloyannides. Microcycle spectral estimates of 1/f noise in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 45:307, 1974. 13
- [22] R. F. Voss and J. Clarke. Flicker (1/f) noise: Equilibrium temperature and resistance fluctuations. *Phys. Rev. B*, 13(2):556–573, 1976. 14

-
- [23] J. L. Williams and I. L. Stone. Current noise in thin discontinuous films. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(16):2105–2116, 1972. 14
- [24] J.V. Mantese, W.I. Goldberg, D.H. Darling, H.G. Craighead, U.J. Gibson, R.A. Buhrman, and W.W. Webb. Excess low frequency conduction noise in a granular composite. *Solid State Communications*, 37(4):353–357, 1981. 14
- [25] F. N. Hooge. $1/f$ noise is no surface effect. *Physics Letters A*, 29(3):139, 1969. 14, 88, 100
- [26] F. K. Du Pré. A Suggestion Regarding the Spectral Density of Flicker Noise. *Physical Review*, 78(5):615, 1950. 15
- [27] A. Van der Ziel. On the noise spectra of semi-conductor noise and of flicker effect. *Physica*, 16(4):359–372, 1950. 15
- [28] A. L. McWhorter. *Semiconductor Surface Physics, Chapter $1/f$ Noise and Germanium Surface Properties*, page 207. Pennsylvania Univ. Press, Philadelphia, PA, 1957. 16
- [29] P. Dutta, P. Dimon, and P. M. Horn. Energy Scales for Noise Processes in Metals. *Physical Review Letters*, 43(9):646, 1979. 16
- [30] 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 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 59(19):12435, 1999. 17
- [31] C. C. Yu. Why study $1/f$ noise in Coulomb glasses. *Physica Status Solidi C Current Topics*, 1:25–28, 2004. 18
- [32] C. C. Yu. Why Study Noise Due to Two Level Systems: A Suggestion for Experimentalists. *Journal of Low Temperature Physics*, 137:251–265, 2004. 18, 19
- [33] M. B. Weissman, N. E. Israeloff, and G. B. Alers. Spin-glass fluctuation statistics: mesoscopic experiments in Mn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 114(1-2):87, 1992. 18
- [34] M. B. Weissman. What is a spin glass? A glimpse via mesoscopic noise. *Reviews of Modern Physics*, 65(3):829, 1993. 18

- [35] I. Raičević, Dragana Popović, C. Panagopoulos, and T. Sasagawa. Non-Gaussian noise in the in-plane transport of lightly doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: Evidence for a collective state of charge clusters. *Phys. Rev. B*, 83(19):195133, 2011. 18
- [36] S. Bogdanovich and D. Popović. Onset of Glassy Dynamics in a Two-Dimensional Electron System in Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 88(23):236401, 2002. 18
- [37] J. Jaroszyński, Dragana Popović, and T. M. Klapwijk. Universal behavior of the resistance noise across the metal-insulator transition in silicon inversion layers. *Phys. Rev. Lett.*, 89:276401, 2002. 18
- [38] S. Kar, A. K. Raychaudhuri, A. Ghosh, H. v. Löhneysen, and G. Weiss. Observation of Non-Gaussian Conductance Fluctuations at Low Temperatures in Si:P(B) at the Metal-Insulator Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 91:216603, 2003. 18
- [39] H. Seo, C. Hotta, and H. Fukuyama. Toward Systematic Understanding of Diversity of Electronic Properties in Low-Dimensional Molecular Solids. *Chemical Reviews*, 104(11):5005–5036, 2004. 19, 20, 23, 49, 50, 52, 56, 63, 64
- [40] N. F. Mott and R. Peierls. Discussion of the paper by de Boer and Verwey. *Proc. Phys. Soc.*, 49(4S):72–73, 1937. 20
- [41] 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):416–422, 1949. 20
- [42] J. H. de Boer and E. J. W. Verwey. Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands. *Proc. Phys. Soc.*, 49(4S):59–71, 1937. 20
- [43] 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. 20
- [44] H. Seo. Charge Ordering in Organic ET Compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69(3):805–820, 2000. 23, 56
- [45] K. Kuroki. Theoretical aspects of charge correlations in θ -(BEDT-TTF) $_2$ X. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10(2):024312, 2009. 23, 56, 57, 120

- [46] Hitoshi Seo, Jaime Merino, Hideo Yoshioka, and Masao Ogata. Theoretical aspects of charge ordering in molecular conductors. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(5):051009, 2006. 23
- [47] P. Lunkenheimer and A. Loidl. Dielectric spectroscopy on organic charge-transfer salts. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(37):373001, 2015. 24, 25, 26, 27, 29, 80, 82
- [48] C. J. Johnson. Some dielectric and electro-optic properties of BaTiO₃ single crystals. *Applied Physics Letters*, 7(8):221–223, 1965. 24
- [49] K. Kopitzki and P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Springer Spektrum, 2017. 24
- [50] Y. Yamada, Y. Fujii, and I. Hatta. Dielectric Relaxation Mechanism in NaNO₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 24(5):1053–1058, 1968. 24
- [51] K. Gesi. Dielectric Relaxation in Ferroelectric AgNa(NO₂)₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 28(5):1365, 1970. 24
- [52] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, and C. Hotta. Anomalous dielectric response in the dimer Mott insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃. *Phys. Rev. B*, 82(12):125119, 2010. 25, 81
- [53] S. Iguchi, S. Sasaki, N. Yoneyama, H. Taniguchi, T. Nishizaki, and T. Sasaki. Relaxor ferroelectricity induced by electron correlations in a molecular dimer Mott insulator. *Phys. Rev. B*, 87(7):075107, 2013. 25
- [54] P. Lunkenheimer, B. Hartmann, M. Lang, J. Müller, D. Schweitzer, S. Krohns, and A. Loidl. Ferroelectric properties of charge-ordered α -(BEDT-TTF)₂I₃. *Phys. Rev. B*, 91:245132, 2015. 25
- [55] J. van den Brink and D. I. Khomskii. Multiferroicity due to charge ordering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43):434217, 2008. 25
- [56] F. Nad and P. Monceau. Dielectric Response of the Charge Ordered State in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75(5):051005, 2006. 25
- [57] P. Monceau, F. Nad, and S. Brazovskii. Ferroelectric Mott-Hubbard Phase of Organic (TMTTF)₂X Conductors. *Physical Review Letters*, 86(18):4080–4083, 2001. 25

- [58] P. Lunkenheimer, J. Müller, S. Krohns, F. Schrettle, A. Loidl, B. Hartmann, R. Rommel, M. de Souza, C. Hotta, J. A. Schlueter, and M. Lang. Multiferroicity in an organic charge-transfer salt that is suggestive of electric-dipole-driven magnetism. *Nature Materials*, 11(9):755, 2012. 25, 52
- [59] P. Debye. *Polare Molekeln*. Hirzel: Leipzig, 1929. 27
- [60] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 14(1):99–117, 2007. 27
- [61] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, and A. Loidl. Glassy dynamics. *Contemporary Physics*, 41(1):15, 2000. 27
- [62] J. Zarzycki. *Glasses and Amorphous Materials*, Volume 9 of *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*. VCH, Weinheim, 1991. 27, 28
- [63] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, and A. Loidl. Festkörperphysik: Relaxationsdynamik in Gläsern: Der Übergang von der niederviskosen Flüssigkeit zum starren Glas ist eines der großen ungelösten Probleme der Physik. *Physikalische Blätter*, 56(6):35–41, 2000. 28
- [64] W. Kauzmann. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chemical Reviews*, 43(2):219–256, 1948. 28
- [65] 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, 1999. 29
- [66] 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. *Phys. Rev. B*, 61(6):4346, 2000. 29, 55
- [67] 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. *Phys. Rev. B*, 65(14):144521, 2002. 29, 54, 55, 97, 112

- [68] 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, 2004. 29, 54, 112
- [69] A. R. Cooper and P. Gupta. *Physics and Chemistry of Glasses*, 23:44, 1982. 29
- [70] G. Adam and J. H. Gibbs. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 43(1):139, 1965. 29
- [71] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410(6825):259–267, 2001. 29
- [72] G. A. Samara. The relaxational properties of compositionally disordered ABO₃ perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(9):R367–R411, 2003. 29
- [73] A. A. Bokov and Z.-G. Ye. Dielectric Relaxation in Relaxor Ferroelectrics. *Journal of Advanced Dielectrics*, 02(02):1241010, 2012. 29
- [74] D. H. Vogel. Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Physikalische Zeitschrift*, 22:645, 1921. 29
- [75] G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6):339–355, 1925. 29
- [76] G. Tammann and W. Hesse. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156(1):245–257, 1926. 29
- [77] C. A. Angell. *Relaxation in Complex Systems*, Chapter Strong and Fragile Liquids, pages 3–11. 1985. 29
- [78] G. Cantarella. Aufbau und Inbetriebnahme einer Messapparatur zur Untersuchung der dielektrischen Funktion an organischen Ladungstransfersalzen. Masterarbeit, 2020. 32
- [79] Model SR830 DSP Lock-In Amplifier. Version Revision 2.5 (10/2011). Stanford Research Systems. 35
- [80] Programmable Current Amplifier CA5350 Instruction Manual. NF Corporation. 35

- [81] Model 428 Current Amplifier Instruction Manual. Keithley. 35
- [82] Model SR560 Low-Noise Preamplifier. Stanford Research Systems. 36
- [83] Model SR554 Transformer Preamplifier. Stanford Research Systems. 36
- [84] J. H. Scofield. AC method for measuring low-frequency resistance fluctuation spectra. *Review of Scientific Instruments*, 58(6):985, 1987. 36, 38
- [85] S. Ottersbach. Fluktuationsspektroskopie mittels schneller Datenerfassung und softwaregestützter Datenanalyse - Anwendung auf den Ladungsordnungsübergang in Nickelaten. Masterarbeit, 2013. 39
- [86] A. Amyan. Elektronische und magnetische Phasenseparation in EuB_6 . Dissertation, 2013. 39
- [87] T. Thyzel. Fluktuationsspektroskopie der ladungsgeordneten und glasartigen Phasen von θ -(BEDT-TTF) $_2$ TIZn(SCN) $_4$. Masterarbeit, 2020. 39, 43
- [88] J. Wosnitza. Festkörperphysik: Organische Supraleiter: Auf der Suche nach der Natur des supraleitenden Zustands. *Physikalische Blätter*, 56:41, 2000. 45
- [89] N. Toyota, M. Lang, and J. Müller. Low-Dimensional Molecular Metals. *Solid State Science*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 46, 48, 49, 50
- [90] 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. 46
- [91] 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. 46
- [92] S. Tomić and M. Dressel. Ferroelectricity in molecular solids: a review of electrodynamic properties. *Rep. Prog. Phys.*, 78(9):096501, 2015. 46, 135
- [93] 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. 48
- [94] J. Wosnitza. *Fermi Surfaces of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors*. Springer Berlin/Heidelberg, 1996. 48

- [95] H. Elsinger, J. Wosnitzer, S. Wanka, J. Hagel, D. Schweitzer, and W. Strunz. κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br: A Fully Gapped Strong-Coupling Superconductor. *Physical Review Letters*, 84(26):6098, 2000. 48
- [96] J. Müller, M. Lang, R. Helfrich, F. Steglich, and T. Sasaki. High-resolution ac-calorimetry studies of the quasi-two-dimensional organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. *Phys. Rev. B*, 65(14):140509, 2002. 48
- [97] L. Pintschovius, H. Rietschel, T. Sasaki, H. Mori, S. Tanaka, N. Toyota, M. Lang, and F. Steglich. Observation of superconductivity-induced phonon frequency changes in the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. *Europhysics Letters (EPL)*, 37(9):627–632, 1997. 48
- [98] M. Dressel and N. Drichko. Optical Properties of Two-Dimensional Organic Conductors: Signatures of Charge Ordering and Correlation Effects. *Chemical Reviews*, 104(11):5689, 2004. 48
- [99] 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, 2009. 49
- [100] A. Nakamura, Y. Yoshimoto, T. Kosugi, R. Arita, and M. Imada. *Ab initio* Derivation of Low-Energy Model for κ -ET Type Organic Conductors. *J. Phys. Soc. Japan*, 78:083710, 2009. 49
- [101] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, and D. L. Stupka. A new ambient-pressure organic superconductor, κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, with the highest transition temperature yet observed (inductive onset $T_c = 11.6$ K, resistive onset = 12.5 K). *Inorg. Chem.*, 29(14):2555–2557, 1990. 49
- [102] R. H. McKenzie. Condensed Matter Physics: Similarities Between Organic and Cuprate Superconductors. *Science*, 278(5339):820–821, 1997. 50
- [103] H. Kino and H. Fukuyama. Electronic States of Conducting Organic κ -(BEDT-TTF)₂X. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64(8):2726–2729, 1995. 50, 83
- [104] K. Kanoda. Electron correlation, metal-insulator transition and superconductivity in quasi-2D organic systems, (ET)₂X. *Physica C: Superconductivity*, 282-287:299–302, 1997. 50
- [105] K. Kanoda. Recent progress in NMR studies on organic conductors. *Hyperfine Interactions*, 104(1-4):235–249, 1997. 50

- [106] 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. 50
- [107] 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. Kommers. 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. 51
- [108] E. Gati, M. Garst, R. S. Manna, U. Tutsch, B. Wolf, L. Bartosch, H. Schubert, T. Sasaki, J. A. Schlueter, and M. Lang. Breakdown of Hooke’s law of elasticity at the Mott critical endpoint in an organic conductor. *Science Advances*, 2(12):e1601646, 2016. 52
- [109] N. Yoneyama, T. Sasaki, and N. Kobayashi. Substitution Effect by Deuterated Donors on Superconductivity in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73(6):1434–1437, 2004. 52
- [110] D. Guterding, R. Valentí, and H. O. Jeschke. Influence of molecular conformations on the electronic structure of organic charge transfer salts. *Phys. Rev. B*, 92:081109, 2015. 52, 54, 92, 119
- [111] J. Müller, B. Hartmann, and T. Sasaki. Fine-tuning the mott metal–insulator transition and critical charge carrier dynamics in molecular conductors. *Philosophical Magazine*, 97(36):3477, 2017. 52
- [112] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito. Spin Liquid State in an Organic Mott Insulator with a Triangular Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 91:107001, 2003. 52
- [113] E. Gati, J. K. H. Fischer, P. Lunkenheimer, D. Zielke, S. Köhler, F. Kolb, H.-A. Krug von Nidda, S. M. Winter, H. Schubert, J. A. Schlueter, H. O. Jeschke, R. Valentí, and M. Lang. Evidence for Electronically Driven Ferroelectricity in a Strongly Correlated Dimerized BEDT-TTF Molecular Conductor. *Phys. Rev. Lett.*, 120:247601, 2018. 52, 83, 84, 85
- [114] N. Drichko, R. Beyer, E. Rose, M. Dressel, J. A. Schlueter, S. A. Turunova, E. I. Zhilyaeva, and R. N. Lyubovskaya. Metallic state and charge-order metal-insulator transition in the quasi-two-dimensional conductor κ -(BEDT-TTF)₂Hg(SCN)₂Cl. *Phys. Rev. B*, 89:075133, 2014. 52, 82, 83

- [115] E. Gati, S. M. Winter, J. A. Schlueter, H. Schubert, J. Müller, and M. Lang. Insights from experiment and *ab initio* calculations into the glasslike transition in the molecular conductor κ -(BEDT-TTF)₂Hg(SCN)₂Cl. *Physical Review B*, 97(7):075115, 2018. 53, 54, 83, 86
- [116] A. Sato, H. Akutsu, K. Saito, and M. Soraj. Glass transition in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X = Br and Cl). *Synthetic Metals*, 120(1-3):1035, 2001. 54
- [117] Jens Brandenburg, Jens Müller, and John A Schlueter. Sudden slowing down of charge carrier dynamics at the Mott metal-insulator transition in κ -(D₈-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. *New Journal of Physics*, 14(2):023033, 2012. 54
- [118] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, and K. Kanoda. Antiferromagnetic Ordering and Spin Structure in the Organic Conductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. *Physical Review Letters*, 75(6):1174, 1995. 55
- [119] H. Mori, S. Tanaka, and T. Mori. Systematic study of the electronic state in θ -type BEDT-TTF organic conductors by changing the electronic correlation. *Phys. Rev. B*, 57(19):12023–12029, 1998. 56, 57, 105, 106, 119, 120
- [120] M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami, and H. Mori. Investigation of X-ray diffuse scattering in θ -(BEDT-TTF)₂RbM'(SCN)₄. *Synthetic Metals*, 135-136:665–666, 2003. 56, 120, 122, 126, 137
- [121] M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami, and H. Mori. Transfer Integrals and the Spatial Pattern of Charge Ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ at 90 K. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73(1):116–122, 2004. 56, 105, 120
- [122] K. Miyagawa, A. Kawamoto, and K. Kanoda. Charge ordering in a quasi-two-dimensional organic conductor. *Phys. Rev. B*, 62(12):R7679–R7682, 2000. 56, 120, 126
- [123] R. Chiba, H. Yamamoto, K. Hiraki, T. Takahashi, and T. Nakamura. Charge disproportionation in (BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(1):389–391, 2001. 56, 120
- [124] H. Tajima, S. Kyoden, H. Mori, and S. Tanaka. Estimation of charge-ordering patterns in θ -ET₂MM'(SCN)₄ (MM'=RbCo,RbZn,CsZn) by reflection spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 62:9378–9385, 2000. 56, 116

- [125] K. Yamamoto, K. Yakushi, K. Miyagawa, K. Kanoda, and A. Kawamoto. Charge ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ studied by vibrational spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 65(8):085110, 2002. 56, 120
- [126] T. Sato, F. Kagawa, K. Kobayashi, A. Ueda, H. Mori, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura. Systematic Variations in the Charge-Glass-Forming Ability of Geometrically Frustrated θ -(BEDT-TTF)₂X Organic Conductors. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 83(8):083602, 2014. 57, 60, 105, 106, 122, 140
- [127] F. Kagawa and H. Oike. Quenching of Charge and Spin Degrees of Freedom in Condensed Matter. *Advanced Materials*, 29(25):1601979, 2017. 57, 58, 59, 91, 105
- [128] T. Sato, K. Miyagawa, and K. Kanoda. Electronic crystal growth. *Science*, 357(6358):1378, 2017. 59, 105, 120, 122, 123, 136, 137, 149
- [129] H. Oike, F. Kagawa, N. Ogawa, A. Ueda, H. Mori, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Phase-change memory function of correlated electrons in organic conductors. *Phys. Rev. B*, 91(4):041101, 2015. 60, 61
- [130] Y. Nogami, N. Hanasaki, M. Watanabe, K. Yamamoto, T. Ito, N. Ikeda, H. Ohsumi, H. Toyokawa, Y. Noda, I. Terasaki, H. Mori, and T. Mori. Charge Order Competition Leading to Nonlinearity in Organic Thyristor Family. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(4):044606, 2010. 60, 133, 137
- [131] T. Sato, F. Kagawa, K. Kobayashi, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura. Emergence of nonequilibrium charge dynamics in a charge-cluster glass. *Phys. Rev. B*, 89:121102, 2014. 61, 105, 110, 115, 130, 149
- [132] T. Sato, K. Miyagawa, and K. Kanoda. Fluctuation Spectroscopy Analysis Based on the Dutta-Dimon-Horn Model for the Charge-Glass System θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄. *Journal of the Physical Society of Japan*, 85(12):123702, 2016. 61, 105, 115, 116, 119, 138, 149
- [133] P. Alemany, J.-P. Pouget, and E. Canadell. Structural and electronic control of the metal to insulator transition and local orderings in the θ -(BEDT-TTF)₂X organic conductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(46):465702, 2015. 61, 116

- [134] S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka, and H. Kobayashi. Magnetic-field-induced superconductivity in a two-dimensional organic conductor. *Nature*, 410(6831):908–910, 2001. 63
- [135] H. Fujiwara, H. Kobayashi, E. Fujiwara, and A. Kobayashi. An Indication of Magnetic-Field-Induced Superconductivity in a Bifunctional Layered Organic Conductor, κ -(BETS)₂FeBr₄. *Journal of the American Chemical Society*, 124(24):6816–6817, 2002. 63
- [136] C. Hotta and H. Fukuyama. Effects of localized spins in quasi-two dimensional organic conductors. *Journal of the Physical Society of Japan*, 69(8):2577–2596, 2000. 63
- [137] L. Brossard, R. Clerac, C. Coulon, M. Tokumoto, T. Ziman, D.K. Petrov, V.N. Laukhin, M.J. Naughton, A. Audouard, F. Goze, A. Kobayashi, H. Kobayashi, and P. Cassoux. Interplay between chains of $S = 5/2$ localised spins and two-dimensional sheets of organic donors in the synthetically built magnetic multilayer λ -(BETS)₂FeCl₄. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 1(4):439–452, 1998. 63
- [138] H. Akiba, S. Nakano, Y. Nishio, K. Kajita, B. Zhou, A. Kobayashi, and H. Kobayashi. Mysterious Paramagnetic States of Fe 3d Spin in Antiferromagnetic Insulator of λ -BETS₂FeCl₄ System. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(3):033601, 2009. 63
- [139] J. C. Waerenborgh, S. Rabaça, M. Almeida, E. B. Lopes, A. Kobayashi, B. Zhou, and J. S. Brooks. Mössbauer spectroscopy and magnetic transition of λ -(BETS)₂FeCl₄. *Phys. Rev. B*, 81:060413, 2010. 63
- [140] O. M. Vyaselev, M. V. Kartsovnik, W. Biberacher, L. V. Zorina, N. D. Kushch, and E. B. Yagubskii. Magnetic transformations in the organic conductor κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃ at the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 83:094425, 2011. 64
- [141] V. N. Zverev, M. V. Kartsovnik, W. Biberacher, S. S. Khasanov, R. P. Shibaeva, L. Ouahab, L. Toupet, N. D. Kushch, E. B. Yagubskii, and E. Canadell. Temperature-pressure phase diagram and electronic properties of the organic metal κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃. *Phys. Rev. B*, 82:155123, 2010. 64, 65, 66, 71

- [142] M. V. Kartsovnik, V. N. Zverev, W. Biberacher, S. V. Simonov, I. Sheikin, N. D. Kushch, and E. B. Yagubskii. Shubnikov-de Haas oscillations and electronic correlations in the layered organic metal κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃. *Low Temperature Physics*, 43(2):239–243, 2017. 64
- [143] N. D. Kushch, E. B. Yagubskii, M. V. Kartsovnik, L. I. Buravov, A. D. Dubrovskii, A. N. Chekhlov, and W. Biberacher. π -Donor BETS Based Bifunctional Superconductor with Polymeric Dicyanamidomanganate(II) Anion Layer: κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃. *Journal of the American Chemical Society*, 130(23):7238–7240, 2008. 64, 65, 66, 71, 76
- [144] O. M. Vyaselev, R. Kato, H. M. Yamamoto, M. Kobayashi, L. V. Zorina, S. V. Simonov, N. D. Kushch, and E. B. Yagubskii. Properties of Mn²⁺ and π -Electron Spin Systems Probed by ¹H and ¹³C NMR in the Organic Conductor κ -(BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃. *Crystals*, 2(2):224–235, 2012. 64
- [145] K. Riedl, E. Gati, D. Zielke, S. Hartmann, O. M. Vyaselev, N. D. Kushch, H. O. Jeschke, M. Lang, R. Valentí, M. V. Kartsovnik, and S. M. Winter. Spin Vortex Crystal Order in Organic Triangular Lattice Compound. *Phys. Rev. Lett.*, 127:147204, 2021. 65
- [146] M. V. Kartsovnik. private Mitteilungen. 2019. 65
- [147] Y. Machida, X. Lin, W. Kang, K. Izawa, and K. Behnia. Colossal Seebeck Coefficient of Hopping Electrons in (TMTSF)₂PF₆. *Phys. Rev. Lett.*, 116:087003, 2016. 65
- [148] S. Hartmann. private Mitteilungen. 2019. 72
- [149] Z. Chen and C. Yu. Measurement-Noise Maximum as a Signature of a Phase Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 98:057204, 2007. 72, 87, 126, 127, 146, 147
- [150] B. Raquet, A. Anane, S. Wirth, P. Xiong, and S. von Molnár. Noise Probe of the Dynamic Phase Separation in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃. *Physical Review Letters*, 84(19):4485–4488, 2000. 73, 127
- [151] A. Bid, A. Guha, and A. K. Raychaudhuri. Low-frequency random telegraphic noise and $1/f$ noise in the rare-earth manganite Pr_{0.63}Ca_{0.37}MnO₃ near the charge-ordering transition. *Phys. Rev. B*, 67:174415, 2003. 73, 127, 130, 134

- [152] G. N. Daptary, S. Kumar, M. Kareev, J. Chakhalian, A. Bid, and S. Middey. Conductivity noise across temperature-driven transitions of rare-earth nickelate heterostructures. *Phys. Rev. B*, 100:125105, 2019. 73, 79, 127, 130
- [153] T. Thomas, B. Hartmann, P. Lunkenheimer, H. Schubert, J. A. Schlueter, and J. Müller. Low-Frequency Charge Carrier Dynamics in Ferroelectric κ -(BEDT-TTF)₂X – A Comparative Study of X=Cu[N(CN)₂]Cl and X=Hg(SCN)₂Cl. *physica status solidi (b)*, 256(9):1800746, 2019. 75, 89, 91, 135
- [154] J. Müller, S. Iguchi, H. Taniguchi, and T. Sasaki. Formation of nanoscale polarized clusters as precursors of electronic ferroelectricity probed by conductance noise spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 102:100103, 2020. 75, 82, 89, 91, 135
- [155] E. V. Russell and N. E. Israeloff. Direct observation of molecular cooperativity near the glass transition. *Nature*, 408:695–698, 2000. 79
- [156] P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S. G. Ebbinghaus, A. Reller, and A. Loidl. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides. *The European Physical Journal Special Topics*, 180(1):61–89, 2009. 80
- [157] M. Lang, P. Lunkenheimer, J. Müller, A. Loidl, B. Hartmann, N. H. Hoang, E. Gati, H. Schubert, and J. A. Schlueter. Multiferroicity in the Mott Insulating Charge-Transfer Salt κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50(6):1–7, 2014. 81, 83
- [158] S. Yasin, E. Rose, M. Dumm, N. Drichko, M. Dressel, J. A. Schlueter, E. I. Zhilyaeva, S. Torunova, and R. N. Lyubovskaya. Electronic and magnetic studies of κ -(BEDT-TTF)₂Hg(SCN)₂Cl. *Physica B: Condensed Matter*, 407:1689, 2012. 82, 84, 85
- [159] M. Dressel and S. Tomić. Molecular quantum materials: electronic phases and charge dynamics in two-dimensional organic solids. *Advances in Physics*, 69(1):1–120, 2020. 83
- [160] R. Rommel. Transport- und Ordnungsphänomene niedrigdimensionaler organischer Ladungstransfersalze. Dissertation, 2013. 88
- [161] L. Hechler. Fluktuationsspektroskopie am Metall-Isolator-Übergang von α -(BEDT-TTF)₂I₃. Bachelorarbeit, 2021. 94

- [162] H. M. Yamamoto, M. Nakano, M. Suda, Y. Iwasa, M. Kawasaki, and R. Kato. A strained organic field-effect transistor with a gate-tunable superconducting channel. *Nature Communications*, 4(1):2379, 2013. 95
- [163] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2):189–193, 1986. 96
- [164] Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato. Electric-field-induced Mott transition in an organic molecular crystal. *Phys. Rev. B*, 84:125129, 2011. 96, 98
- [165] Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, M. Hosoda, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato. Strain-induced superconductor/insulator transition and field effect in a thin single crystal of molecular conductor. *Applied Physics Letters*, 92(24):243508, 2008. 96, 97, 98
- [166] Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato. Field-Induced Carrier Delocalization in the Strain-Induced Mott Insulating State of an Organic Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 103:116801, 2009. 97, 98
- [167] H. M. Yamamoto. private Mitteilungen. 2020. 98, 100
- [168] J. Brandenburg, J. Müller, St. Wirth, J. A. Schlueter, and D. Schweitzer. Strongly enhanced $1/f$ -noise level in κ -(BEDT-TTF) $_2$ X salts. *Physica B*, 405:S141, 2010. 101, 102
- [169] R. Chiba, K. Hiraki, T. Takahashi, H. M. Yamamoto, and T. Nakamura. Charge disproportionation and dynamics in θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$. *Phys. Rev. B*, 77:115113, 2008. 105, 106
- [170] Y. Nogami, J.-P. Pouget, M. Watanabe, K. Oshima, H. Mori, S. Tanaka, and T. Mori. Structural modulation in θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsM'(SCN) $_4$ [M'=Co, Zn]. *Synthetic Metals*, 103(1):1911, 1999. 105, 106
- [171] M. Watanabe, Y. Nogami, K. Oshima, H. Mori, and S. Tanaka. Novel Pressure-Induced $2k_F$ CDW State in Organic Low-Dimensional Compound θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 68(8):2654–2663, 1999. 105, 106

- [172] K. Hashimoto, S. C. Zhan, R. Kobayashi, S. Iguchi, N. Yoneyama, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, and T. Sasaki. Collective excitation of a short-range charge ordering in θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄. *Phys. Rev. B*, 89(8):085107, 2014. 105
- [173] J.-P. Pouget. Interplay between electronic and structural degrees of freedom in quarter-filled low dimensional conductors. *Physica B: Condensed Matter*, 460:45–52, 2015. 105, 106
- [174] T. Sato, K. Miyagawa, M. Tamura, and K. Kanoda. Anomalous 2D-Confined Electronic Transport in Layered Organic Charge-Glass Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 125:146601, 2020. 107, 108, 116
- [175] Y. Takahide, T. Konoike, K. Enomoto, M. Nishimura, T. Terashima, S. Uji, and H. M. Yamamoto. Current-Voltage Characteristics of Charge-Ordered Organic Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 96(13):136602, 2006. 108, 123, 124, 130, 131, 132, 148
- [176] Y. Takahide, M. Kimata, K. Hazama, T. Terashima, S. Uji, T. Konoike, and H. M. Yamamoto. Charge transport in charge-ordered layered crystals θ -(BEDT-TTF)₂MZn(SCN)₄ (M =Cs, Rb): Effects of long-range Coulomb interaction and the Pauli exclusion principle. *Phys. Rev. B*, 81(23):235110, 2010. 108, 123, 124, 130, 131, 132, 148
- [177] K. Hashimoto, R. Kobayashi, S. Ohkura, S. Sasaki, N. Yoneyama, M. Suda, H. M. Yamamoto, and T. Sasaki. Optical Conductivity Spectra of Charge-Crystal and Charge-Glass States in a Series θ -Type BEDT-TTF Compounds. *Crystals*, 12(6):831, 2022. 108, 123, 143
- [178] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer. Hopping Conductivity in Disordered Systems. *Phys. Rev. B*, 4(8):2612–2620, 1971. 108, 143
- [179] L.-M. Wang, V. Velikov, and C. A. Angell. Direct determination of kinetic fragility indices of glassforming liquids by differential scanning calorimetry: Kinetic versus thermodynamic fragilities. *The Journal of Chemical Physics*, 117(22):10184–10192, 2002. 110, 159
- [180] J. K. H. Fischer, P. Lunkenheimer, C. Leva, S. M. Winter, M. Lang, C. Mézière, P. Batail, A. Loidl, and R. S. Manna. Relaxation dynamics in the one-dimensional organic charge-transfer salt δ -(EDT-TTF-CONMe₂)₂Br. *Phys. Rev. B*, 97:235156, 2018. 110, 159

- [181] T. Thomas, Y. Saito, Y. Agarmani, T. Thyzel, M. Lonsky, K. Hashimoto, T. Sasaki, M. Lang, and J. Müller. Involvement of structural dynamics in charge-glass formation in strongly frustrated molecular metals. *Phys. Rev. B*, 105:L041114, 2022. 112
- [182] R. Chiba, H. M. Yamamoto, K. Hiraki, T. Nakamura, and T. Takahashi. Charge ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄. *Synthetic Metals*, 120(1):919–920, 2001. 120
- [183] F. Nad, P. Monceau, and H. M. Yamamoto. Dielectric response in the charge-ordered θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ organic compound. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(41):L509–L514, 2006. 121, 123, 135
- [184] H. Oike, M. Suda, M. Kamitani, A. Ueda, H. Mori, Y. Tokura, H. M. Yamamoto, and F. Kagawa. Size effects on supercooling phenomena in strongly correlated electron systems: IrTe₂ and θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄. *Phys. Rev. B*, 97:085102, 2018. 121, 123
- [185] H. M. Yamamoto. private Mitteilungen. 2019. 123
- [186] K. Hashimoto. private Mitteilungen. 2019. 123
- [187] F. Nad, P. Monceau, and H. M. Yamamoto. Effect of cooling rate on charge ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄. *Phys. Rev. B*, 76(20):205101, 2007. 123, 124, 135
- [188] T. Thomas, T. Thyzel, H. Sun, J. Müller, K. Hashimoto, T. Sasaki, and H. M. Yamamoto. Comparison of the charge-crystal and charge-glass state in geometrically frustrated organic conductors studied by fluctuation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 105:205111, 2022. 125, 144
- [189] R. Chiba, K. Hiraki, T. Takahashi, H. M. Yamamoto, and T. Nakamura. Extremely Slow Charge Fluctuations in the Metallic State of the Two-Dimensional Molecular Conductor θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄. *Phys. Rev. Lett.*, 93:216405, 2004. 126
- [190] R. Rammal, C. Tannous, P. Breton, and A.-M. S. Tremblay. Flicker ($\frac{1}{f}$) noise in percolation networks: A new hierarchy of exponents. *Phys. Rev. Lett.*, 54:1718, 1985. 127
- [191] D. Li, A. A. Sharma, D. K. Gala, N. Shukla, H. Paik, S. Datta, D. G. Schlom, J. A. Bain, and M. Skowronski. Joule Heating-Induced Metal-Insulator

- Transition in Epitaxial VO₂/TiO₂ Devices. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(20):12908–12914, 2016. 132
- [192] C. Parman and J. Kakalios. Nonlinear 1/f noise in amorphous silicon. Phys. Rev. Lett., 67:2529–2532, 1991. 132
- [193] A. Carbone, P. Mazzetti, and F. Rossi. Low-frequency photocurrent noise in semiconductors: Effect of nonlinear current-voltage characteristics. Applied Physics Letters, 78(17):2518–2520, 2001. 132
- [194] K. K. Bardhan, C. D. Mukherjee, and U. N. Nandi. Noise in nonohmic regimes of disordered systems. AIP Conference Proceedings, 800(1):109–117, 2005. 132, 135, 161
- [195] M. Udagawa and Y. Motome. Charge Ordering and Coexistence of Charge Fluctuations in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors θ -(BEDT-TTF)₂X. Phys. Rev. Lett., 98:206405, 2007. 140
- [196] S. Miyashita and K. Yonemitsu. Charge ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄: Cooperative effects of electron correlations and lattice distortions. Phys. Rev. B, 75:245112, 2007. 140
- [197] K. Sano, T. Sasaki, N. Yoneyama, and N. Kobayashi. Electron Localization near the Mott Transition in the Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. Physical Review Letters, 104(21):217003, 2010. 143
- [198] A. L. Efros and B. I. Shklovskii. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems. Journal of Physics C: Solid State Physics, 8(4):L49–L51, 1975. 143
- [199] Y. Saito. private Mitteilungen. 2022. 149