Elektronischer Transport im organischen Supraleiter β" - (ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃



Elektronischer Transport im organischen Supraleiter β "-(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃

Zur Erlangung des akademischen Grades eines DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Jochen Hagel

aus Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 8.2.2002

Referent: Prof. Dr. J. Wosnitza

Korreferent: Prof. Dr. E. Dormann

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Hagel, Jochen:

Elektronischer Transport im organischen Supraleiter β "- (ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ / von Jochen Hagel. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2002 Zugl.: Karlsruhe, Univ. (TH), Diss., 2002 ISBN 3-89873-532-X

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002 Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21 www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen. 1. Auflage, 2002 Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-532-X

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis									
1	Einleitung								
2	The 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5	oretisc Elektro Winke Magne Shubni Inkohä	he Grundlagen onischer Transport in quasizweidimensionalen Systemen labhängigkeit des Magnetowiderstandes	5 8 9 13 15					
3	Exp 3.1 3.2	erimer Die Kr Messur	ntelles yostaten	17 17 22					
4	Das	System	$\mathbf{m} \ \boldsymbol{\beta}^{\prime\prime} - (\mathbf{ET})_{2} \mathbf{SF}_{5} \mathbf{CH}_{2} \mathbf{CF}_{2} \mathbf{SO}_{3}$	27					
5	Erg 5.1 5.2	bnisse Magne 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 Transp 5.2.1 5.2.2	e und Diskussion tfeldinduzierter Metall-Isolator-Übergang	 35 35 40 46 53 60 62 70 					
6	Zusa	ammen	ıfassung	89					
Aı	Anhang								
Li	Literaturverzeichnis								

Abkürzungsverzeichnis

ET	Bis-(ethylen-dithiolo)-tetrathiafulvalen (BEDT-TTF)
TMTSF	Tetramethyl-tetraselenafulvalen
TMTTF	Tetramethyl-tetrathiafulvalen
3D	dreidimensional
2D	quasizweidimensional
1D	quasieindimensional
MQO	magnetische Quantenoszillationen
SdH	Shubnikov-de Haas
dHvA	de Haas-van Alphen
AMRO	Winkelabhängige Oszillationen im Magnetowiderstand
LK	Lifshitz-Kosevich
MI	Metall-Isolator
SI	Supraleiter-Isolator
FFT	schnelle Fourier-Transformation

1 Einleitung

Uber 20 Jahre nach der Entdeckung der ersten organischen Supraleiter werden diese Systeme noch immer intensiv untersucht. Inzwischen sind sowohl der kristallographische Aufbau der Substanzklasse als auch viele grundlegende physikalische Eigenschaften bekannt [1-3]. Dennoch besteht auf theoretischer wie experimenteller Seite weiterhin vielfältiges Interesse an diesen niederdimensionalen Metallen. So wird z.B. die Frage nach der Natur der Supraleitung immer noch kontrovers diskutiert (eine Ubersicht findet sich in [4, 5]). Bei den quasieindimensionalen (1D) Systemen gibt es inzwischen deutliche Hinweise auf einen unkonventionellen Mechanismus der Supraleitung mit Triplet-Paarung [6]. Auch in den quasizweidimensionalen (2D) organischen Supraleitern ergeben neuere Messungen der Wärmeleitfähigkeit und der magnetischen Eindringtiefe Hinweise auf linienförmige Nullstellen des Ordnungsparameters [7,8]. Im Gegensatz dazu zeigen hochpräzise Messungen der spezifischen Wärme die Existenz einer vollständigen Energielücke ohne Nullstellen [9]. Die Möglichkeit eines unkonventionellen, exzitonischen Kopplungsmechanismus war 1964 ein Anstoß zur Suche nach organischen Supraleitern. Nach einer Hypothese von Little [10] sollte es in Systemen mit leicht polarisierbaren Seitenketten mit einem solchen exzitonischen Kopplungsmechanismus möglich sein, Supraleitung bei Raumtemperatur zu finden. Tatsächlich hat man bisher eine Vielzahl von organischen Supraleitern gefunden, allerdings keinen mit dem von Little vorgeschlagenen Mechanismus.

Der erste organische Supraleiter war 1979 das 1D System $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, das bei einem Druck von etwa 12 kbar unterhalb von 0,9 K supraleitend wird [11]. Neben den auf TMTSF basierenden Bechgaardsalzen wurden zahlreiche andere organische Supraleiter mit ein- und zweidimensionalen elektronischen Eigenschaften synthetisiert. Die Mehrzahl der supraleitenden 2D Systeme basiert auf dem organischen Molekül Bis-(ethylen-dithiolo)-tetrathiafulvalen (BEDT-TTF oder kurz ET). In dieser Gruppe finden sich auch die organischen Systeme mit den bislang höchsten Übergangstemperaturen T_c : κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br mit $T_c \approx 11,5$ K bei Umgebungsdruck bzw. κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl mit $T_c \approx 12,8$ K bei 0,3 kbar [2]. Um leitfähige Systeme zu erhalten, ist in den ET-Verbindungen der Struktur (ET)_nX ein Ladungstransfer von den ET-Molekülen zu den ladungsneutralisierenden Anionen X nötig. In vielen dieser Materialien polymerisieren die Anionen bei der Herstellung. Dieser Vorgang ist von chemischer Seite schwer zu kontrollieren. Deshalb wurden verstärkt Systeme mit diskreten, nicht polymerisierenden Anionen gesucht [12]. Solche diskreten Anionen sind z. B. die nahezu kugelförmigen Moleküle $M(CF_3)_4^-$ (M = Cu, Ag, Au) [13] und das eher lineare Molekül SF₅CH₂CF₂SO₃. Mit diesem Anion erhält man den Supraleiter β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ mit einer resistiven Übergangstemperatur von etwa 5,2 K [14], der in dieser Arbeit untersucht wird. Dies ist der erste rein organische Supraleiter, der auch im Anion keine Metallatome beinhaltet.

Die 2D elektronische Struktur der ET-Verbindungen hat ihren Ursprung in der Anordnung der ET-Moleküle in leitfähigen Schichten, die durch Anionenschichten getrennt werden. Dieser geschichtete Aufbau führt zu einer ausgeprägten Anisotropie in den physikalischen Eigenschaften der Materialien. So ist die Leitfähigkeit zwischen den Schichten mehrere Größenordnungen kleiner als in den Schichten. Auch die charakteristischen Parameter der Supraleitung wie kritische Felder, Kohärenzlänge und Eindringtiefe sind stark anisotrop. Diese anisotrope 2D elektronische Struktur verbindet die organischen 2D Systeme mit den Kupratsupraleitern. Somit bestehen interessante Vergleichsmöglichkeiten zwischen den beiden Substanzklassen. Wie die Hochtemperatursupraleiter sind die organischen Verbindungen Supraleiter 2. Art mit sehr großen Ginzburg-Landau-Parametern $\kappa \gg 1$ und damit mit starken Unterschieden zwischen oberem kritischen Feld B_{c2} und unterem kritischen Feld B_{c1} . Aufgrund der kleinen Kohärenzlänge in diesen Systemen kommt supraleitenen Fluktuationen am Phasen-übergang eine besondere Bedeutung zu.

Während die organischen Systeme bei Raumtemperatur in der Regel metallische Leitfähigkeit aufweisen, findet man bei tiefen Temperaturen eine Vielzahl teilweise konkurrierender Grundzustände, die empfindlich von der Kristallstruktur, dem verwendeten Anion, dem angelegten Druck und dem Magnetfeld abhängen. Dabei findet man sowohl metallische und supraleitende Phasen als auch verschiedene magnetische und isolierende Phasen. Hierbei treten vor allem in 1D Systemen häufig Ladungs- und Spindichtewellen auf [1]. In 2D ET-Verbindungen, die sich nahe an einem isolierenden Grundzustand befinden, kann durch Unordnung in den Ethylenendgruppen der ET-Moleküle oder innerhalb der Anionenschicht ein Metall-Isolator (MI)-Übergang induziert werden [15,16], in anderen Systemen wird die Möglichkeit von Ladungsordnung in den ET-Schichten diskutiert [17]. In den organischen Materialien besteht die Möglichkeit, durch geringfügige Änderungen der oben genannten Parameter einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Grundzuständen zu induzieren. Dazu kann z. B. der Druck auf die Probe kontinuierlich geändert werden oder es werden Substanzklassen untersucht, die sich nur geringfügig durch leicht veränderte Anionen unterscheiden. Die so veränderte Kristallstruktur wird jeweils einem effektiven Druck zugeordnet und die einzelnen Systeme in prinzipielle Druck-Temperatur-Phasendiagramme eingeordnet. Analog existieren für einige Systeme auch Magnetfeld-Temperatur-Phasendiagramme [5, 18].

Für β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ist ein solches prinzipielles Druck-Temperatur-Phasendiagramm noch nicht bekannt. Es besteht allerdings die Möglichkeit, dass sich die Substanz nahe an einem isolierenden Grundzustand befindet. Es existieren zahlreiche strukturell ähnliche Materialien [16, 19], die alle einen isolierenden Grundzustand aufweisen. In Kapitel 5.2.1 wird gezeigt, dass auch in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ durch Anlegen eines hydrostatischen Drucks ein Phasenübergang in eine isolierende Phase auftritt. Mögliche Ursachen dieses isolierenden Verhaltens werden dabei im Vergleich zu isolierenden Phasen in strukturell ähnlichen Systemen diskutiert.

In organischen Supraleitern hängt die supraleitende Sprungtemperatur $T_{\rm c}$ sehr empfindlich vom angelegten Druck ab. Dies wurde bei Messungen in einer Gasdruckzelle bis zu einem Druck von etwa 2,5 kbar [20] und bei Messungen der uniaxialen Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur mittels thermischer Ausdehnung [21] auch für β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ bestätigt. Dabei ergab sich eine nahezu lineare Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur $\partial T_c/\partial p = -1.34 \,\mathrm{K/kbar}$ [20]. Diese Druckabhängigkeit wird in Kapitel 5.2.2 auch zu höheren Drücken und tieferen Temperaturen untersucht. Insbesondere ist interessant, ob eine systematische Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften von Veränderungen der Gitterparameter besteht, die die starke Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur erklären kann. Ein erweitertes Verständnis dieses Zusammenhangs ist wichtig bei der Synthetisierung neuer supraleitender Substanzen mit möglichst hohen Sprungtemperaturen. Die Verringerung der Zustandsdichte allein durch einen erhöhten Überlapp der Molekülorbitale bei steigendem Druck kann die starke Druckabhängigkeit von $T_{\rm c}$ in diesen Systemen nicht erklären [21, 22]. Es gibt Hinweise, dass der Kopplung zwischen den ET-Schichten eine entscheidende Bedeutung zukommt, da sich ein großer Abstand zwischen den supraleitenden Ebenen günstig auf die Supraleitung auswirkt [21,23]. Weiterhin sind Anderungen sowohl der Elektron-Elektron- als auch der Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit steigendem Druck bedeutsam [22]. In Kapitel 5.2.2 werden die Veränderungen in den elektronischen und in den supraleitenden Eigenschaften unter Druck bei β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ untersucht und mögliche Zusammenhänge zwischen den jeweiligen Anderungen diskutiert. Interessant ist auch der Druckbereich, in dem die Supraleitung nahezu unterdrückt ist, d.h. für $T_c \rightarrow 0$. In der Umgebung eines solchen quantenkritischen Punktes besteht die Möglichkeit, Abweichungen vom üblichen Fermiflüssigkeitsverhalten zu beobachten. Ein vergleichbares Szenario existiert z. B. bei Schwerfermion-Systemen [24]. Am Ende von Kapitel 5.2.2 wird gezeigt, dass nahe an der isolierenden Phase bei hohem Druck signifikante Änderungen in der elektronischen Struktur auftreten, die möglicherweise erste Anzeichen des druckinduzierten Phasenübergangs darstellen.

Ein weiterer Parameter, der die Transporteigenschaften in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ beeinflusst, ist das Magnetfeld¹. In Kapitel 5.1 wird der elektronische Transport in hohen Feldern diskutiert. In Kapitel 5.1.1 wird erläutert, dass die Temperatur- und Feldabhängigkeit des Widerstandes nicht mehr im Rahmen der Boltzmann-Transporttheorie erklärt werden kann. Während β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ in kleinen Magnetfeldern metallisches Verhalten zeigt, wird das System oberhalb etwa 3,5 T isolierend.

¹Hier und im Folgenden wird die magnetische Flussdichte $B = \mu_0 H$ Magnetfeld oder kurz Feld genannt.

Mögliche Ursachen für dieses Verhalten werden in Kapitel 5.1.2 und 5.1.3 diskutiert. In Kapitel 5.1.3 wird dazu insbesondere die Abhängigkeit des MI-Übergangs vom Winkel des angelegten Magnetfeldes beschrieben. Der Widerstandsverlauf kann in einem großen Winkelbereich wie bei anderen kontinuierlichen MI-Übergängen mit einem dynamischen Skalenverhalten beschrieben werden [25, 26]. Das ungewöhnliche Verhalten des elektronischen Transports zwischen den supraleitenden Ebenen ist ein Hinweis, dass in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ der Transport in diese Richtung im Rahmen eines komplexen inkohärenten Transportmechanismus beschrieben werden muss. Hinweise für einen solchen inkohärenten Transport finden sich auch in anderen 1D [27] und 2D [28] organischen Metallen und in Kupratsupraleitern [29]. Ein solches Szenario für 2D Systeme wird in Kapitel 2.5 beschrieben [30,31] und seine Anwendbarkeit auf β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ in Kapitel 5.1.4 überprüft.

Die Transporteigenschaften von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ werden in dieser Arbeit ausschließlich aus Messungen des elektrischen Widerstandes bestimmt. Für die Messungen unter Druck wurde dazu ein ³He-Kryostat mit einem supraleitenden Magneten für Felder bis 15 T aufgebaut. Die verwendeten Kupfer-Beryllium-Druckzellen wurden so optimiert, dass die Druckzellen *in situ* um zwei Achsen gedreht werden können. Mit diesen Druckzellen wurden Messungen bis zu einem Druck von etwa 14 kbar durchgeführt. Messungen bei Umgebungsdruck waren in einem resistiven Magnetsystem am Hochfeldlabor in Grenoble bis 28 T möglich. Der genaue Messaufbau ist in Kapitel 3 beschrieben.

Eine Standardmethode zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften in Metallen ist die Auswertung der auftretenden Oszillationen in der Feldabhängigkeit des Widerstandes. In β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ erreichen diese sogenannten Shubnikov-de Haas (SdH)-Oszillationen ungewöhnlich große Amplituden bis über 100%. Die Form der Oszillationen muss in hohen Feldern im Rahmen einer zweidimensionalen Theorie beschrieben werden [32]. Außerdem findet man in diesem System sowohl im Widerstand als auch in der Magnetisierung Oszillationen im supraleitenden Zustand [33]. Zu einer sinnvollen Auswertung der Daten bei SdH-Messungen ist insbesondere die korrekte Ermittlung des nichtoszillierenden Anteils des Widerstandes wichtig. Um die Bestimmung dieses Hintergrundwiderstandes weiter zu verbessern, wurde im Rahmen dieser Arbeit an einer Probe simultan Magnetisierung und Widerstand gemessen und die Resultate verglichen (Kapitel 5.1.1). Der so ermittelte Hintergrundwiderstand wird dann im Zusammenhang mit dem oben erwähnten feldinduzierten MI-Übergang betrachtet. Der oszillierende Anteil des Widerstandes wird im Rahmen der in Kapitel 2.3 und 2.4 beschriebenen Lifshitz-Kosevich (LK)-Theorie ausgewertet. Weitere Informationen über die elektronische Struktur wird aus Messungen der Winkelabhängigkeit des Widerstandes gewonnen. Bei diesen Messungen werden winkelabhängige Oszillationen im Magnetowiderstand (angular dependent magnetoresistance oscillations — AMRO) beobachtet, die in Kapitel 2.2 eingeführt werden.

2 Theoretische Grundlagen

Der elektronische Transport von organischen Metallen im normalleitenden Zustand kann zumeist erfolgreich im Rahmen der halbklassischen Boltzmann-Transporttheorie beschrieben werden. Andererseits wurden in einigen niederdimensionalen organischen Metallen [27, 28], ebenso wie in Kupratsupraleitern [29], Abweichungen von dieser Beschreibung gefunden. Im Folgenden sollen einige Grundlagen der semiklassischen Beschreibung zusammengefasst werden, insbesondere im Hinblick auf 2D elektronische Systeme. In Kapitel 2.5 wird ein weitergehendes Modell mit einem inkohärenten Transportmechanismus senkrecht zu den hochleitfähigen Ebenen in diesem System vorgestellt.

Eine Methode, die elektronischen Eigenschaften von 2D Materialien experimentell zu untersuchen, sind Messungen der Magnetfeld- und Winkelabhängigkeit des elektrischen Widerstandes. Zur Untersuchung der Topologie der Fermifläche, der effektiven Massen der Ladungsträger oder der Streuzeiten können Messungen des SdH-Effekts, d. h. Messungen von Oszillationen im Widerstand in Abhängigkeit vom Magnetfeld, durchgeführt werden. Bei Messungen der Winkelabhängigkeit des Widerstandes in hohen Magnetfeldern werden auch charakteristische Oszillationen im Widerstand (AMRO) beobachtet. Diese beiden Effekte werden in Kapitel 2.2 bzw. in Kapitel 2.3 besprochen, ausführliche Darstellungen finden sich in [34,35].

2.1 Elektronischer Transport in quasizweidimensionalen Systemen

Semiklassische Boltzmann-Transporttheorie

Ein Ausgangspunkt der semiklassischen Theorie ist die Beschreibung der Elektronenbewegung als kohärente Überlagerung von Elektronen in Blochzuständen. Kohärent bedeutet in diesem Sinne, dass die Wechselwirkung der Ladungsträger mit einem ideal periodischen Gitter nicht zu einem Streumechanismus führt, der die Phasenkohärenz der Ladungsträger zerstört. Während die Blochzustände als Auswirkungen des Gitterpotentials quantenmechanisch beschrieben werden, wird die Bewegung der Ladungsträger in einem äußeren Feld klassisch betrachtet. Dies führt zu den semiklassischen Bewegungsgleichungen [36]:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$$

$$\dot{\hbar \mathbf{k}} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}).$$
(2.1)

Die spezielle Bandstruktur des Metalls geht in Form der Dispersionsrelation $\epsilon(\mathbf{k})$ in die Beschreibung ein. Die Dynamik der Ladungsträger aufgrund der Dispersionsrelation kann in Form eines effektiven Massentensors formuliert werden:

$$\left[\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})\right]_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j},\tag{2.2}$$

d. h. die effektive Bandmasse hängt von der Bandkrümmung ab. In einem uniformen Magnetfeld bewegen sich die Ladungsträger auf geschlossenen Bahnen konstanter Energie senkrecht zum angelegten Magnetfeld, den Zyklotronbahnen. Die Umlauffrequenz $\nu_{\rm c}$ auf diesen Bahnen ist gegeben durch die Zyklotronfrequenz $\omega_{\rm c} = 2\pi\nu_{\rm c}$:

$$\omega_{\rm c} = \frac{eB}{m_{\rm c}}.\tag{2.3}$$

Dabei ist m_c die effektive Zyklotronmasse. Unter Vernachlässigung von Vielteilcheneffekten ist dies gerade die gemittelte effektive Bandmasse m_b nach Gleichung (2.2) entlang der Bahn mit der umschlossenen Fläche S:

$$m_{\rm b} = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \epsilon}.$$
 (2.4)

Vielteilchenwechselwirkungen können meist in Form von Korrekturen der effektiven Masse m_c berücksichtigt werden. Die so renormierten Ladungsträger werden als wechselwirkungsfreie Quasiteilchen in einer Fermiflüssigkeit beschrieben. Dieses von Landau ausgearbeitete Fermiflüssigkeitsmodell gilt für die meisten konventionellen Metalle.

Die Boltzmanngleichung (vgl. [36]) schließlich berücksichtigt, dass zu einer realistischen Beschreibung des elektronischen Transports Streuung einbezogen werden muss, da reale Metalle niemals eine ideal periodische Struktur haben. Die Temperaturabhängigkeit der Streuzeit τ ist verantwortlich für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^\star}.\tag{2.5}$$

Dies entspricht der bekannten Formel aus dem Drude-Modell, nur modifiziert durch die Annahme einer effektiven Masse m^* der Ladungsträger. Relevanter Streumechanismus ist neben Streuung an Verunreinigungen hauptsächlich Elektron-Phonon-Streuung. Bei tiefen Temperaturen führt dies zum Blochschen T^5 -Gesetz im Widerstand. Die Bedeutung der Elektron-Elektron-Streuung, die zu einer quadratischen Widerstandsabhängigkeit bei tiefen Temperaturen führt, wird in den meisten Metallen von der dominierenden Elektron-Phonon-Wechselwirkung überdeckt. Ein quadratischer Anstieg im Widerstand wird in der Regel nur in sehr reinen Proben bei tiefen Temperaturen oder in Systemen mit stark erhöhter effektiver Masse der Elektronen wie z.B. in Schwerfermionsystemen beobachtet. In vielen organischen Systemen wurde ebenfalls ein solcher quadratischer Widerstandsverlauf zu tiefen Temperaturen beobachtet (vgl. Kapitel 5.2.1).

Fermifläche in 2D Systemen

In vielen organischen Metallen können im Rahmen der oben beschriebenen semiklassischen Theorie erfolgreich Bandstrukuren und Fermiflächen berechnet und mit Quantenoszillationsmessungen bestätigt werden [3]. In idealen 2D Systemen ohne Anisotropie in den leitfähigen Ebenen ist die Fermifläche ein kreisförmiger Zylinder. Bei einer nicht perfekt isotropen Leitfähigkeit spiegelt die Zylindergrundfläche die Anisotropie wider. Die leitfähige Ebene sei die **ab**-Ebene, \mathbf{k}_c zeigt in Längsrichtung des Fermizylinders. Falls die Molekülorbitale der ET-Moleküle nicht nur innerhalb der Ebenen überlappen, sondern auch ein geringer Überlapp senkrecht zu den Ebenen über die Anionorbitale existiert, ergibt sich eine Kopplung zwischen den leitfähigen Schichten. Dies resultiert in einer endlichen Dispersion in \mathbf{k}_c -Richtung, die sich in 1. Näherung durch folgende Bandstruktur beschreiben lässt:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_{\parallel}(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b) - 2t_{\perp}\cos(\mathbf{h}\mathbf{k}).$$
(2.6)

 ϵ_{\parallel} ist die Dispersion innerhalb der $\mathbf{k}_{a}\mathbf{k}_{b}$ -Ebene, der Term $t_{\perp}\cos(\mathbf{hk})$ führt zu einer Modulation der Fermifläche in \mathbf{k}_{c} -Richtung. Dabei ist t_{\perp} das Transferintegral zwischen den Ebenen mit dem Richtungsvektor $\mathbf{h} = (u_{a}, u_{b}, c')$. Hier ist c' der Abstand zwischen den Ebenen. Die daraus resultierende gewellte 2D Fermifläche ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. Mit Messungen magnetischer Quantenoszillationen (vgl. Kapitel 2.3) kann die extremale Fermiquerschnittsfläche $S_{\rm F}$ senkrecht zum angelegten Feld experimentell bestimmt werden. Dabei ist $S_{\rm F}$ proportional zur Frequenz F der SdH-Oszillationen (vgl. Kapitel 2.3, Gleichung (2.12)). $S_{\rm F}$ und somit auch F hängt in 2D Systemen in charakteristischer Weise vom Winkel Θ (vgl. Abb. 2.1) ab:

$$F(\Theta) = F(0)/\cos(\Theta). \tag{2.7}$$

Für 2D Systeme mit gewellter Fermifläche erhält man zwei leicht unterschiedliche Oszillationsfrequenzen, die den beiden extremalen Fermiquerschnittsflächen mit maximaler (F_{max}) und minimaler (F_{min}) Fläche entsprechen. Formel (2.7) beschreibt in diesem Fall die Winkelabhängigkeit der mittleren Frequenz $\bar{F} = (F_{\text{min}} + F_{\text{max}})/2$. Bei genügend großer Modulation in \mathbf{k}_c -Richtung beobachtet man Knoten in den SdH-Oszillationen mit der Schwebungsfrequenz $\Delta F = (F_{\text{max}} - F_{\text{min}})/2$.



Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung einer gewellten 2D Fermioberfläche. Die helle Fläche markiert eine Elektronenbahn bei angelegtem Magnetfeld B. Die dunkleren Flächen markieren die extremalen Fermiquerschnittsflächen senkrecht zu \mathbf{k}_c .

(b) Winkelabhängigkeit der Oszillationsfrequenzen F_{\min} und F_{\max} in einer Auftragung über tan(Θ). Der Faktor cos(Θ) berücksichtigt die grundsätzliche Winkelabhängigkeit von F in 2D Systemen nach Gleichung (2.7).

2.2 Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes

Aufgrund der 2D Fermifläche erwartet man bei diesen Metallen zusätzlich zu SdH-Oszillationen auch AMRO, d. h. Oszillationen im Magnetowiderstand abhängig vom Winkel Θ . Dieser Effekt kann anhand der halbklassischen Bewegungsgleichungen (2.1) verstanden werden. Aufgrund der gewellten Fermifläche ändert sich die umschlossene Fermiquerschnittsfläche mit Änderung von \mathbf{k}_c . Dies entspricht im semiklassischen Bild einer endlichen Dispersion in diese Richtung und damit nach (2.2) und (2.5) einer endlichen Leitfähigkeit. Die Differenz zwischen maximaler und minimaler Fermiquerschnittsfläche und damit ΔF ändert sich winkelabhängig (siehe Abb. 2.1 b).

Berücksichtigt man das prinzipielle Anwachsen von F nach Gleichung (2.7) wird ΔF für $\Theta = 0$ maximal und durchläuft Nullstellen äquidistant in $\tan(\Theta)$ bei den Yamaji-Winkeln Θ_n . Bei diesen Winkeln verschwindet die Dispersion in \mathbf{k}_c -Richtung und der Widerstand divergiert. Bei realen Systemen mit endlichen Streuzeiten findet man Maxima im Magnetowiderstand bei den Yamaji-Winkeln [35]. Die genaue Lage der einzelnen Maxima hängt von der speziellen Topologie der Fermifläche innerhalb der $\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b$ -Ebene ab. Es gilt folgende Beziehung [37]:

$$\tan \Theta_{n}(\varphi) = \frac{\pi(n \mp \frac{1}{4}) + (\mathbf{k}_{\parallel}^{\max}(\varphi) \cdot \mathbf{u})}{k_{B}^{\max}(\varphi) \cdot c'}.$$
(2.8)

Die Vorzeichen – und + entsprechen positiven bzw. negativen Θ_n , **u** ist der Anteil des Richtungsvektors **h** des Transferintegrals t_{\perp} in der Ebene **u** = $(u_a, u_b, 0)$. k_B^{max} ergibt

sich aus der Breite der Projektion der Fermifläche auf die Feldrotationsebene $2k_B^{\max}(\varphi)$ (vgl. Abb. 2.2). $\mathbf{k}_{\parallel}^{\max}(\varphi)$ ist der k-Vektor, der dabei auf $2k_B^{\max}(\varphi)$ projiziert wird. So können durch AMRO-Messungen bei verschiedenen Winkeln φ Informationen über die Form der Fermifläche innerhalb der $\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b$ -Ebene gewonnen werden.



Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der extremalen Fermiquerschnittsfläche in einem 2D System in der $\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b$ -Ebene. Bei einer Messung wird stets nur die Projektion der Fermifläche auf die Feldrotationsebene bestimmt. Die Feldrotationsebene wird jeweils von einem Vektor innerhalb der $\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b$ -Ebene (langer Pfeil) und von einem Normalenvektor senkrecht zur Zeichenebene aufgespannt.

2.3 Magnetische Quantenoszillationen

Magnetische Quantenoszillationen (MQO) basieren auf Oszillationen der freien Energie $H_{\rm F}$ in Abhängigkeit eines von außen angelegten Magnetfeldes *B*. Damit oszillieren auch alle von der freien Energie abgeleiteten physikalischen Größen. Oszillationen in der Magnetisierung $M = -\partial H_{\rm F}/\partial B$ sind als de Haas-van Alphen (dHvA)-Effekt bekannt, Oszillationen im Magnetowiderstand als SdH-Effekt. E. M. Lifshitz und A. M. Kosevich entwickelten vor etwa 50 Jahren eine Theorie (LK-Theorie) zur quantitativen Beschreibung des dHvA-Effektes [38].

Semiklassische Beschreibung

Ausgangspunkt für die Beschreibung von MQO sind die semiklassischen Bewegungsgleichungen (2.1). In einem homogenen Magnetfeld bewegen sich die Ladungsträger auf den in Kapitel 2.1 beschriebenen Zyklotronbahnen. Auf diese Bahnen wird nun nachträglich die Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsbedingung

$$\oint \left(\mathbf{k} - \frac{e}{\hbar}\mathbf{A}\right) \,\mathrm{d}\mathbf{r} = 2\pi(n+\gamma) \tag{2.9}$$

angewandt. Dabei ist **A** das Vektorpotential mit **B** = rot **A**. Die Phase der Wellenfunktion für einen Umlauf um eine Zyklotronbahn muss ein ganzzahliges Vielfaches von 2π sein. Die Konstante γ , die den Absolutwert der Phase bestimmt, hängt von der expliziten Bandstruktur ab. Für ein parabolisches Band ist $\gamma = 1/2$. Deshalb sind die Bahnen der Ladungsträger im **k**-Raum quantisiert. Aus Gleichung (2.9) ergibt sich für die umschlossene Fläche S_n die Onsager Quantenbedingung:

$$S_{\rm n} = 2\pi \frac{eB}{\hbar} (n+\gamma). \tag{2.10}$$

Die Zustände im reziproken Raum liegen somit alle auf sogenannten Landauniveaus mit quantisierter Energie

$$\epsilon_{\rm n}(B,k_{\rm z}) = \hbar\omega_{\rm c}(n+\gamma) + \epsilon(k_{\rm z}). \tag{2.11}$$

 $\epsilon(k_z)$ ist der Beitrag zur Energie durch die Komponente k_z des Wellenvektors parallel zum angelegten Magnetfeld *B*. Diese Energieniveaus entsprechen für die Annahme parabolischer Bänder gerade den Energieniveaus eines quantenmechanischen harmonischen Oszillators. Mit ansteigendem Magnetfeld wächst auch die Querschnittsfläche der Landauzylinder, die dadurch sukzessive aus der Fermifläche heraustreten. Daraus resultieren Oszillationen der freien Energie H_F in Abhängigkeit des reziproken Magnetfeldes 1/B mit der Frequenz

$$F = \frac{\hbar}{2\pi e} S_{\rm F}.$$
 (2.12)

Zu den Oszillationen in $H_{\rm F}$ tragen nur extremale Fermiquerschnittsflächen $S_{\rm F}$ bei. Die Beiträge der übrigen Fermiquerschnittsflächen löschen sich gegenseitig aus [34].

Lifshitz-Kosevich-Theorie in 3D Systemen

Eine quantitative Theorie für dreidimensionale (3D) Systeme unter Einbeziehung der Auswirkung endlicher Temperaturen, von Streuung und Spin der Elektronen ist die LK-Theorie [38]. Sie ergibt für den oszillierenden Anteil M der Magnetisierung $M = -\partial H_{\rm F}/\partial B$ (hier für eine extremale Fermiquerschnittsfläche):

$$\widetilde{M} \propto B\sqrt{F} \left| \frac{\partial^2 S_{\rm F}}{\partial k_{\rm z}^2} \right|^{-1/2} \sum_{\rm r=1}^{\infty} r^{-3/2} R_{\rm T} R_{\rm D} R_{\rm S} \sin\left(2\pi r \left(\frac{F}{B} - \gamma\right) \pm \frac{\pi}{4}\right).$$
(2.13)

Der Faktor $\partial^2 S_{\rm F}/\partial k_z^2$ beschreibt die Krümmung der Fermifläche in k_z -Richtung. Für quasizweidimensionale Systeme ist dieser Faktor in der Regel kleiner als für dreidimensionale. Dies führt zu größeren Oszillationsamplituden in 2D als in 3D Systemen.

Deshalb sind 2D Systeme in der Regel gut für die Beobachtung von MQO geeignet. Die in 1/B periodischen Oszillationen mit der Frequenz F aus Gleichung (2.12) werden in einer Sinus-Reihenentwicklung dargestellt. Dabei fallen die Amplituden der höheren Harmonischen mit wachsendem r schnell gegen null ab. Das Vorzeichen des Phasenfaktors $\pm \pi/4$ ist positiv für minimale, negativ für maximale Fermiquerschnittsflächen.

Die Dämpfungsfaktoren $R_{\rm T}$, $R_{\rm D}$ und $R_{\rm S}$ sind Auswirkungen der endlichen Temperatur, Streuzeit und des Spins der Ladungsträger. Sie erlauben die Bestimmung der effektiven Zyklotronmasse $m_{\rm c} = \mu_{\rm c} m_{\rm e}$ in Einheiten der Elektronenmasse $m_{\rm e}$ und des Produktes $g\mu_{\rm c}$, wobei g der g-Faktor der Elektronen ist, sowie der Streuzeit τ .

Thermischer Dämpfungsfaktor $R_{\rm T}$

Der Faktor $R_{\rm T}$ beschreibt die Verringerung der Oszillationsamplitude durch die thermische Verschmierung der Fermikante:

$$R_{\rm T} = r \frac{\alpha \mu_{\rm c} T/B}{\sinh(r \alpha \mu_{\rm c} T/B)}.$$
(2.14)

Dabei ist $\alpha = 2\pi^2 k_{\rm B} m_{\rm e}/e\hbar = 14,69 \,{\rm T/K}$. Dieser Dämpfungsterm beinhaltet die gesamte Temperaturabhängigkeit der Formel (2.13). Deshalb kann aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der dHvA-Amplitude die effektive Zyklotronmasse $m_{\rm c}$ bestimmt werden. Diese berücksichtigt im Gegensatz zur reinen Bandmasse $m_{\rm b}$, die aus der Bandstruktur folgt, sowohl die Auswirkungen von Elektron-Elektron- als auch von Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Dingle-Dämpfungsfaktor $R_{\rm D}$

Eine weitere Reduktion der Amplitude erfolgt durch die Verbreiterung der Landauniveaus durch Streuprozesse der Leitungselektronen. Der daraus resultierende Dämpfungsfaktor ist:

$$R_{\rm D} = \exp\left(-r\frac{\alpha\mu_{\rm c}T_{\rm D}}{B}\right). \tag{2.15}$$

Die Dingletemperatur $T_{\rm D} = \hbar/2\pi k_{\rm B}\tau$ ist proportional zur Streurate $1/\tau$ in der Probe. Die Streuvorgänge in der Probe haben eine vergleichbare Auswirkung auf die Oszillationsamplitude wie eine endliche Temperatur. In der Dingletemperatur werden sowohl Auswirkungen der Streuung an Störstellen im Kristall als auch der Einfluß von Probenund Feldinhomogenitäten zusammengefasst. Typische Dingletemperaturen bei organischen Metallen liegen im Bereich zwischen 0,2 und 3 K [3]. Die geringen Dingletemperaturen sind ein Zeichen für die hohen Kristallqualitäten in dieser Substanzklasse.

Das Produkt $R_{\rm T} \cdot R_{\rm D}$ beschreibt bei bekannter effektiver Masse die Feldabhängigkeit der Oszillationsamplitude.

Spin-Splitting-Dämpfungsfaktor $R_{\rm S}$

Im Magnetfeld ergibt sich aufgrund des Elektronenspins s eine Zeeman-Aufspaltung der Landauniveaus $\Delta \epsilon = \pm g/2 \,\mu_{\rm B} B$ für $s = \pm 1/2$. Destruktive Interferenz der beiden dabei entstandenen Sätze von Landauzylindern verringert ebenfalls die Amplitude der MQO. Es gilt:

$$R_{\rm S} = \cos\left(\frac{\pi}{2}rg\mu_{\rm c}\right). \tag{2.16}$$

Ist die Bedingung $rg\mu_c = 2n - 1$ erfüllt, sind die Energieniveaus der Ladungsträger beider Spinsorten gerade maximal unterschiedlich und es kommt zur völligen Auslöschung der *r*-ten Harmonischen. In 2D Systemen zeigt die Winkelabhängigkeit der effektiven Zyklotronmasse ein Verhalten entsprechend Gleichung (2.7) für die Oszillationsfrequenz $m_c(\Theta) = m_c(0)/\cos \Theta$. Für bestimmte Winkel Θ_n gilt dann $rg\mu_c/\cos \Theta_n = 2n - 1$ und der Spin-Splittung-Faktor R_S der r-ten Harmonischen verschwindet. Im Gegensatz zu μ_c im thermischen Dämpfungsfaktor R_T ist der Faktor $g\mu_c$ in diesem Dämpfungsterm nur durch Elektron-Elektron-, nicht aber durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung renormiert.

Zweidimensionale Systeme

Für zweidimensionale Systeme muss die LK-Theorie modifiziert werden. Bei 3D Systemen durchstoßen immer eine große Anzahl von Landauzylindern die Fermifläche. Dadurch ist gesichert, dass das chemische Potential μ bei Änderung des Magnetfeldes konstant bleibt. Bei ideal zweidimensionalen Systemen ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt. Hier entleert sich das oberste gefüllte Landauniveau schlagartig, wenn es durch die Fermifläche tritt und das chemische Potential μ springt zum nächsten Landauniveau. Dies gilt unter der Annahme konstanter Teilchenzahl. Prinzipiell ist auch der Fall konstanten chemischen Potentials denkbar, der einer Beschreibung des 2D Elektronengases als großkanonisches Ensemble entspricht. Das für diese Beschreibung nötige Teilchenreservoir könnte in realen Systemen mit zusätzlichen eindimensionalen Bändern bereitgestellt werden.

Shoenberg [34, 39] gibt für diese Grenzfälle konstanter Teilchenzahl und konstanten chemischen Potentials analytische Ausdrücke für T = 0 an. Für beide Fälle findet man eher sägezahnförmige Oszillationen, im Fall konstanter Teilchenzahl mit steil abfallenden Flanken bei wachsendem Feld. Für ein konstantes chemisches Potential μ zeigt sich das entgegengesetzte Verhalten. In diesem Fall kann auch die Auswirkung endlicher Temperaturen und verbreiterter Landauniveaus in einem analytischen Ausdruck beschrieben werden. Harrison *et al.* [40] haben numerische Rechnungen für Systeme mit ein- und zweidimensionalen Bändern durchgeführt. Als Parameter in diesen Rechnungen dient das Verhältnis der Zustandsdichte des 1D Bandes gegenüber der Zustandsdichte des 2D Bandes, gemittelt über die Oszillationen: D_{1D}/D_0 . Das Ergebnis bei verschwindender 1D Zustandsdichte entspricht einem Verhalten für konstante Teilchenzahl. Das Verhalten für große 1D Zustandsdichten nähert sich asymptotisch dem Fall konstanten chemischen Potentials in [34, 39]. Die für feste Teilchenzahl erwarteten sägezahnförmigen Oszillationen wurden in Halbleiterheterostrukturen beobachtetet [41]. β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ lässt sich hingegen in hohen Magnetfeldern als 2D Elektronengas im Grenzfall konstanten chemischen Potentials beschreiben [32]. Für diesen Fall ergibt sich nach [34] eine modifizierte Form der Formel (2.13):

$$\widetilde{M}_{2\mathrm{D}} \propto -F \sum_{\mathrm{r}=1}^{\infty} r^{-1} R_{\mathrm{T}} R_{\mathrm{D}} R_{\mathrm{S}} \sin\left(2\pi r \left(\frac{F}{B} - \gamma\right)\right).$$
(2.17)

Diese Gleichung unterscheidet sich von (2.13) hauptsächlich durch eine andere Gewichtung der höheren Harmonischen. Das führt zu der oben beschriebenen charakteristischen Sägezahnform der Oszillationen. Im Vorfaktor fehlt der Faktor $|\partial^2 S_{\rm F}/\partial k_z^2|^{-1/2}$, der die Modulation der Fermifläche in Magnetfeldrichtung beschreibt. Desweiteren fällt der zusätzliche Vorfaktor *B* weg. Das verursacht eine veränderte Feldabhängigkeit der Oszillationen. Die Dämpfungsfaktoren verändern sich in einem solchen 2D Szenario nicht.

2.4 Shubnikov-de Haas-Effekt

MQO werden auch in Transportgrößen wie Magnetowiderstand und Hallwiderstand beobachtet. Prinzipielle Ursache dieses Effekts ist die oszillierende Zustandsdichte \tilde{D} an der Fermikante. Dies beeinflusst die Streurate der Ladungsträger und damit auch die Leitfähigkeit σ . Die Oszillationen im Magnetowiderstand wurden erstmals 1930 von Shubnikov und de Haas beobachtet [42]. Diese sogenannten Shubnikov-de Haas-Oszillationen wurden analog zu den dHvA-Oszillationen von Lifshitz und Kosevich theoretisch beschrieben [43]. Der oben angeführte intuitive Zusammenhang zwischen Oszillationen in der Leitfähigkeit und in der Zustandsdichte ermöglicht eine Verknüpfung zwischen SdH- und dHvA-Oszillationen [34]:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \approx \frac{\widetilde{D}}{D_0} \text{ und } \widetilde{D} \propto B^2 \frac{\partial^2 H_{\rm F}}{\partial B^2} = -B^2 \frac{\partial M}{\partial B}.$$
(2.18)

Dabei ist σ_0 der nichtoszillierende Anteil der Leitfähigkeit. D_0 ist durch (2.18) definiert und wird meist mit der gesamten elektronischen Zustandsdichte des Systems identifiziert. Experimentell ist diese z.B. über Messungen der spezifischen Wärme zugänglich.

Eine detailliertere Theorie [44] unter Berücksichtigung von Elektron-Phonon-Streuung liefert einen quadratischen Zusatzbeitrag zur oszillierenden Leitfähigkeit $\Delta \sigma / \sigma \propto \tilde{D}/D_0 + 3/5(\tilde{D}/D_0)^2$. Während der erste Summand mit Streuung vom obersten besetzten Landauniveau in andere Niveaus identifiziert werden kann, resultiert der Zusatzterm aus Streuungen innerhalb des obersten besetzten Niveaus. In üblichen Metallen mit sehr kleinen Oszillationen in der Leitfähigkeit $|\Delta \sigma / \sigma_0| \ll 1$ spielt dieser Zusatzterm keine Rolle und es ergibt sich der einfache Zusammenhang aus (2.18). In 2D Systemen werden jedoch in hohen Magnetfeldern große Oszillationsamplituden beobachtet mit $\Delta\sigma/\sigma > 1$ [3]. Deshalb kann der einfache Zusammenhang (2.18) nicht mehr bedenkenlos verwendet werden. In hohen Magnetfeldern kann in 2D Systemen in der Regel die Annahme konstanten chemischen Potentials in der LK-Theorie nicht mehr aufrechterhalten werden [40] und das chemische Potential μ folgt der Energie des obersten gefüllten Landauniveaus (vgl. Kapitel 2.3). Da dieses Niveau nicht mehr vollständig gefüllt ist, bedeutet das im Bild der oben beschriebenen Theorie [44], dass Streuprozesse innerhalb des Niveaus verstärkt Bedeutung gewinnen und die Oszillationen im Magnetowiderstand signifikant von (2.18) abweichen. Wie in Kapitel 2.3 erläutert, muss β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ richtigerweise im anderen Extremfall konstanten chemischen Potentials und variabler Teilchenzahl beschrieben werden. In diesem Fall sind alle Landauniveaus stets vollständig besetzt und die Streuung innerhalb der Niveaus spielt keine wichtige Rolle mehr. Somit fällt der quadratische Zusatzterm zu (2.18) weg und der dort beschriebene Zusammenhang kann in diesem speziellen System vermutlich auch für große Oszillationsamplituden verwendet werden.

Bei Messungen des SdH-Effekts wird üblicherweise nicht die Leitfähigkeit σ , sondern der Widerstand R gemessen. Zur korrekten Bestimmung von σ ist eigentlich noch die Messung des Hallwiderstandes und dann die Inversion des Widerstandstensors nötig. Die Hallkomponente des Widerstandstensors kann in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ allerdings vernachlässigt werden, deshalb ergibt sich das SdH-Signal grundsätzlich aus $\Delta \sigma / \sigma = R_b / R - 1$. Hierbei ist nur der nichtoszillierende Anteil R_b des jeweiligen 2D Bandes relevant, Zusatzbeiträge durch eindimensionale Bänder sollten zur Auswertung der Messungen extrahiert und abgezogen werden.

Obwohl SdH-Oszillationen in der Regel in feldabhängigen Messungen beobachtet werden, findet man bei winkelabhängigen Messungen des Widerstandes bei konstantem Magnetfeld und tiefen Temperaturen neben AMRO auch SdH-Oszillationen. Bei konstantem Magnetfeld ist zwar die Lage der Landauniveaus ebenfalls konstant, aber die Größe der Fermiquerschnittsfläche senkrecht zum angelegten Feld wächst nach Formel (2.7) mit ansteigendem Winkel Θ . So treten auch bei dieser Messmethode nacheinander Landauzylinder durch die Fermifläche und die Leitfähigkeit oszilliert. Die Größe der SdH-Oszillationen in organischen 2D Metallen ist bei tiefen Temperaturen oft vergleichbar mit den AMRO. Die Größe der SdH-Oszillationen nimmt mit zunehmendem Winkel Θ ab, da der Verlauf der effektiven Masse der Ladungsträger analog zur Oszillationsfrequenz zunimmt. Prinzipiell kann man aus diesen Messungen auch den Winkel bestimmen, an dem gerade $R_{\rm S} = 0$ gilt und die fundamentale Oszillationsfrequenz verschwindet. Mit steigender Temperatur werden die SdH-Oszillationen aufgrund des temperaturabhängigen Dämpfungsfaktors $R_{\rm T}$ (2.14) in der Regel schnell unterdrückt. Dann werden nur noch AMRO beobachtet.

2.5 Inkohärenter Transport zwischen den Ebenen

Die in Kapitel 2.1 kurz zusammengefasste halbklassische Theorie kann eine Vielzahl der Eigenschaften in organischen Metallen richtig beschreiben. Weiterhin ist die semiklassische Theorie der Ausgangspunkt für die in Kapitel 2.3 eingeführte Theorie der magnetischen Quantenoszillationen und auch die winkelabhängigen Oszillationen im Magnetowiderstand werden konsistent beschrieben.

Sowohl in einigen 1D organischen Metallen [27, 45, 46] als auch in Kupratsupraleitern [29, 47, 48] wurden Abweichungen von der semiklassischen Beschreibung beobachtet, die möglicherweise auf inkohärente Bewegung der Ladungsträger in Richtung geringer Leitfähigkeit zurückzuführen sind. Die 2D organischen Metalle stellen ebenfalls mögliche Kandidaten für einen nichtkohärenten Transport senkrecht zu den ET-Ebenen dar. So beträgt der spezifische Widerstand senkrecht zu den hochleitfähigen Ebenen in diesen Systemen bei tiefen Temperaturen einige Ω cm. Nach dem einfachen Zusammenhang (2.5) aus der semiklassischen Theorie ergibt sich dadurch eine Streuzeit, die einer freien Weglänge kleiner als die Atomabstände entspricht. Weiterhin kann die Temperatur- und Feldabhängigkeit des Magnetowiderstandes im 2D System α -(ET)₂KHg(SCN)₄ nicht konsistent beschrieben werden [28].

In diesem Zusammenhang schlagen R. H. McKenzie und P. Moses für solche 2D Systeme einen komplexen Transportmechanismus mit inkohärentem Transport zwischen den leitfähigen Ebenen vor [30, 31]. Innerhalb der Ebenen bewegen sich die Ladungsträger hingegen entsprechend der semiklassischen Theorie. Inkohärenter Transport wird erwartet, wenn die Streurate $1/\tau$ viel größer ist als die Übergangsrate zwischen den Ebenen, die wiederum vom Überlappintegral t_{\perp} abhängt. Es gilt dann:

$$\hbar/\tau \gg t_{\perp}.\tag{2.19}$$

In diesem Fall ist die Leitfähigkeit zwischen den Schichten nur von der Tunnelrate zwischen benachbarten Schichten abhängig und die Fermifläche ist nur innerhalb der leitfähigen Schicht wohldefiniert. Dort erhält man eine 2D Fermifläche, die auch mit magnetischen Quantenoszillationen untersucht werden kann. Die Streuzeit innerhalb der Ebene ist also einerseits lang genug, dass kohärente Überlagerung der Ladungsträger auf den Zyklotronorbits möglich ist. Die Streuzeit τ ist andererseits viel kürzer als die Zeit \hbar/t_{\perp} , die ein Elektron zum Tunneln braucht bei einem Transferintegral t_{\perp} . Inkohärenter Transport liegt in dem Sinn vor, dass aufgrund der geringen Tunnelrate nach mehr als einem Tunnelvorgang keine Phasenkorrelation mehr zwischen den Ladungsträgern besteht. Damit sind sie nicht mehr als Blochwellen beschreibbar und es kann in \mathbf{k}_c -Richtung keine Bandstruktur wie im semiklassischen Bild angegeben werden. Falls beim Tunneln die Impulskomponente innerhalb der ET-Ebenen erhalten bleibt, verlieren die Ladungsträger bei einem einzelnen Tunnelereignis ihre Phaseninformation nicht. Dann bleiben die metallischen Eigenschaften des Systems zumindest teilweise bestehen. Während die semiklassische Beschreibung der MQO von diesem inkohärenten Transportmechanismus unberührt bleibt, ist die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes ohne eine echt dreidimensionale Fermifläche semiklassisch nicht mehr erklärbar. Moses und McKenzie konnten allerdings zeigen, dass die beobachteten AMRO auch unter der Annahme inkohärenten Transports erwartet werden. Die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes sowohl für kohärenten als auch für inkohärenten Transport kann in hohen Magnetfeldern und tiefen Temperaturen ($\omega_c \tau \gg 1$) konsistent mit folgender Formel beschrieben werden:

$$\sigma(\Theta) = \sigma(0) J_0 (k_{\rm F} c' \tan \Theta)^2.$$
(2.20)

 J_0 ist hier die Besselfunktion 0. Ordnung. Minimale Leitfähigkeit wird gerade für die Nullstellen der Besselfunktion erwartet. Hieraus ergibt sich dann die bekannte Bedingung für die Yamaji-Winkel (2.8).

Für das in [30, 31] vorgeschlagene Transportszenario existiert keine Möglichkeit eines direkten experimentellen Nachweises in 2D Systemen. Allerdings ist es in diesen Systemen eindeutig möglich, den Fall kohärenten Transports nachzuweisen:

- Im Fall einer in drei Dimensionen vollständig ausgebildeten 2D Fermifläche sollten Knoten in den Quantenoszillationen zu sehen sein. Diese entstehen durch eine Schwebung zwischen den Frequenzen, die minimaler bzw. maximaler Fermiquerschnittsfläche in der leicht gewellten 2D Fermifläche nach Abb. 2.1 entsprechen.
- Man erwartet ein scharfes Maximum im Magnetowiderstand für ein Magnetfeld, dass gerade in Richtung der hochleitfähigen Ebenen angelegt ist ($\Theta = 90^{\circ}$). Ursache dieses Maximums ist die Modulation der 2D Fermifläche. Nahe 90° treten sowohl sich kreuzende Bahnen der Ladungsträger [49] als auch kleine geschlossene Orbits auf [50], die effektiv zu einer Lokalisierung der Ladungsträger führen.
- Für ($\Theta = 90^{\circ}$) erwartet man zu hohen Feldern einen Übergang von einer linearen zu einer quadratischen Feldabhängigkeit im Magnetowiderstand zwischen den Ebenen [51].

Der Nachweis schon eines dieser drei Merkmale kann als sicherer Nachweis eines kohärenten Transportmechanismus gewertet werden. Wenn eine Schwebung in den SdH-Oszillationen beobachtet wird, kann zusätzlich noch die Größe des Transferintegrals t_{\perp} aus Gleichung (2.6) quantitativ bestimmt werden. Aus dem Nachweis der anderen Punkte kann zumindest die Größenordnung von t_{\perp} abgeschätzt werden. Das Transferintegral ist ein Maß der Modulation des Fermizylinders in \mathbf{k}_c -Richtung und somit der Zweidimensionalität des Systems.

3 Experimentelles

Das Hauptinteresse in dieser Arbeit gilt dem Mechanismus des elektronischen Transports von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ bei tiefen Temperaturen. Die Transporteigenschaften wurden sowohl in hohen Magnetfeldern bis 28 T als auch bei unterschiedlichem hydrostatischen Druck bis etwa 14 kbar untersucht. Die Messungen wurden an Apparaturen am Physikalischen Institut der Universität Karlsruhe und am Hochfeldlabor des Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)/Max-Planck-Institut (MPI) für Festkörperforschung in Grenoble durchgeführt. In diesem Kapitel sollen zuerst die beiden experimentellen Aufbauten kurz beschrieben werden. Zur Widerstandsmessung unter hydrostatischem Druck wird die Probe in eine CuBe-Druckzelle eingebaut, die *in situ* um zwei Achsen gedreht werden kann. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Messanordnung zur Messung bei hohem Druck vorgestellt.

3.1 Die Kryostaten

³He-Kryostat mit supraleitendem Magneten in Karlsruhe

Der Kryostat in Karlsruhe wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Messungen unter hydrostatischem Druck aufgebaut. Es handelt sich um einen "toploading"-³He-Kryostaten für Messungen im Temperaturbereich zwischen 0,4 K und 300 K. Ein supraleitender Magnet ermöglicht Magnetfelder bis 13 T bei 4,2 K. Bei Betrieb einer λ -Stufenkühlung sind Felder bis 15 T bei 2,2 K möglich. Eine Schemazeichnung eines vergleichbaren Kryostaten ist in [52] gezeigt. Die Bohrung des Magneten hat einen Durchmesser von 52 mm. Zusätzlich wurde noch eine Modulationsspule in den Magneten eingesetzt. Diese Spule aus 120 μ m dickem Kupferdraht hat etwa 28 500 Windungen und eine Induktivität von etwa 14 H. Bei einer maximal möglichen Wechselspannung von $U_{\text{eff}} \approx 100$ V kann so dem statischen Feld ein Wechselfeld bis etwa 20 mT überlagert werden. Durch den Platzbedarf der Modulationsspule steht eine kalte Bohrung des Magneten von 40 mm zur Verfügung. Der Innendurchmesser des Probenraums, der für Experimente genutzt werden kann, beträgt 30 mm.

Der Probenhalter ist so konzipiert, dass die Probe bei der Messung um zwei Achsen rotiert werden kann, ohne dass die Probe ausgebaut werden muss (vgl. Abb. 3.1).



Abbildung 3.1: (a) Foto der Drahtdurchführung der Druckzelle. Im oberen Bereich ist weiß die Teflon-Scheibe zur Stabilisierung der Probe zu sehen. (b) In Aufsicht erkennt man auf der Teflon-Scheibe die Probe mit je zwei Golddrähten an Ober- und Unterseite. Um die Probe herum verläuft der Zinnstreifen, der zur Druckbestimmung bei tiefen Temperaturen verwendet wird. (c) Unterer Teil des Probenstabes mit Rotationsmechanik. Das Zahnradgetriebe ermöglicht die Drehung um die erste Achse, im Zentrum des Probenstabs verläuft eine Art Schraubendreher zum Einstellen der zweiten Achse.

Dazu wird die Messanordnung in einen Ring mit einem Innendurchmesser von 12 mm eingebaut. Dieser Ring kann über Zahnräder gedreht werden, die durch ein dünnes

Rohr im Zentrum des Probenstabes mit einem Getriebe am Kopf des Kryostaten verbunden sind. Dabei wird das Rohr über eine Quetschdichtung nach außen geführt. Die Drehung erfolgt dort entweder über ein weiteres Getriebe und eine Handkurbel oder über einen Schrittmotor, der durch einen Computer angesteuert werden kann. Die Probe kann um diese Achse um $\pm 180^{\circ}$ gedreht werden. Die kleinste Schrittweite, die mit dem Schrittmotor möglich ist, beträgt etwa $0,1^{\circ}$. Mit der Handkurbel kann diese Schrittweite nochmals um mehr als einen Faktor zwei verringert werden. Die Winkelbestimmung kann direkt über die Drehung des Schrittmotors erfolgen. Zusätzlich sind an dem drehbaren Ring zwei Pickupspulen montiert, die senkrecht zueinander stehen und unabhängig voneinander zur Winkelbestimmung verwendet werden können. Mit jeder dieser Spulen wird ein Signal des aufmodulierten Wechselfeldes detektiert. Für die Amplitude A dieses Signals gilt: $A \propto \cos \phi$, wobei ϕ jeweils der Winkel zwischen angelegtem Magnetfeld und der Flächennormalen der Spule ist. Im Bereich von

schen angelegtem Magnetfeld und der Flächennormalen der Spule ist. Im Bereich von $\phi \approx 0^{\circ}$ ist die winkelabhängige Änderung in $\cos \phi$ gering und somit die Winkelauflösung schlechter als für größere Winkel. Dieses Problem wird durch die orthogonale Anordnung der Spulen umgangen. Der Absolutwert des Winkels kann bei B = 0 mit einer Genauigkeit besser als $0,1^{\circ}$ bestimmt werden, bei B = 13 T nimmt die Unsicherheit im Absolutwert des Winkels auf etwa $0,5^{\circ}$ zu. Grund hierfür ist, dass die oben beschriebene Winkelabhängigkeit des Spulensignals für 13 T nicht mehr gilt. Ursache dieses Effekts könnte der Magnetowiderstand des Kupferdrahtes der Detektionsspule sein. Deshalb wurde die Winkelabhängigkeit des Induktionssignals in hohen Feldern gegen die Werte für B = 0 kalibriert.

In den oben erwähnten Ring kann ein Probenträger eingesetzt werden, der sowohl Widerstandsmessungen als auch Magnetisierungsmessungen mit einem Drehmomentmagnetometer ermöglicht. Alternativ kann auch eine Beryllium-Kupfer-Druckzelle mit maximal 12 mm Außendurchmesser eingebaut werden. Um die Probe bei der Messung um beide Achsen drehen zu können, sollte der Probenträger nicht länger als 27 mm sein. Unter Verzicht auf diese Option sind deutlich größere Messaufbauten möglich. Die Zuleitungsdrähte von den Pickupspulen und von der Messanordnung können durch die Achse des Rings geführt werden.

Sowohl der Probenträger als auch die Druckzellen können für $\Theta = 0^{\circ}$ noch in einer weiteren Achse gedreht werden. Θ bezeichnet hier und im Folgenden immer den Winkel zwischen dem angelegten Magnetfeld und der Flächennormalen der Pickupspule, die entlang des Ringumfangs verläuft. Dazu kann eine Art Schraubendreher (vgl. Abb. 3.1), der im Zentrum des Probenstabes verläuft, an Druckzelle oder Probenhalter angreifen. So kann von außen mit einer Handkurbel über ein Getriebe auch der Azimutalwinkel φ eingestellt und sein Wert direkt an einer Skala abgelesen werden. Die Unsicherheit im Winkel ist hier größer, da keine direkte Winkelmessung am Probenhalter möglich ist. Der Fehler ist aber sicher kleiner als 5°.

Die Proben werden idealerweise so eingebaut, dass für $\Theta = 0^{\circ}$ das Magnetfeld senkrecht auf der Probe steht. Dann wird mit der 2. Achse des Rotators gerade der Winkel

der Rotationsachse in der $\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b$ -Ebene festgelegt. Der Winkel φ ist für alle Proben so festgelegt, dass für $\varphi = 0^\circ$ das Magnetfeld bei einer Drehung um die 1. Achse, d. h. bei einer Änderung von Θ , in der $\mathbf{k}_a \mathbf{k}_c$ -Ebene rotiert wird¹.

Bei Probe C2 (vgl. Tabelle 4.1) zeigte sich eine verhältnismäßig große Verkippung von etwa 16°. Dies führte dazu, dass nicht mehr der gesamte Raumwinkelbereich im Experiment zugänglich war. Während es für alle Azimutalwinkel möglich war, das Magnetfeld innerhalb der supraleitenden Ebenen anzulegen, konnte — abhängig vom gewählten Azimutalwinkel — die Bedingung senkrechten Magnetfeldes nicht immer realisiert werden. Die Daten wurden so reskaliert, dass grundsätzlich für $\Theta = 90^{\circ}$ das Magnetfeld innerhalb der supraleitenden Ebenen angelegt war. Für $\varphi = 40^{\circ}$ steht das Magnetfeld bei $\Theta = 0^{\circ}$ senkrecht auf den 2D Ebenen. Wenn nicht anders vermerkt, sind die Daten für diese Probe immer in diesem Azimutalwinkel aufgenommen. Die Verkippung der Probe kann auch eine gewisse Asymmetrie in den winkelabhängigen Messungen erklären.

Das oben genannte Drehmomentmagnetometer wurde so konzipiert, dass es sowohl in dem Kryostaten in Karlsruhe als auch in Grenoble eingebaut werden kann. Die Funktionsweise des Drehmomentmagnetometers wird im nächsten Abschnitt erläutert.

Die Modulationsspule ist so dimensioniert, dass mit einem geeigneten Pickup-Spulensystem im Probenstab ohne größeren Aufwand auch Messungen der AC-Suszeptibilität möglich sind. Ein möglicher Aufbau hierzu ist z. B. in [52] beschrieben.

³He-Kryostat mit resistivem Magneten in Grenoble

Am Hochfeldlabor in Grenoble wurde insbesondere das Verhalten des Magnetowiderstandes bei Umgebungsdruck in hohen Feldern bis 28 T untersucht. Dort steht als Magnetsystem ein resistiver Polyhelixmagnet mit einer Leistung von 20 MW zur Verfügung. Das auf 30 T ausgelegte System darf aus Sicherheitsgründen nur bis 28 T ausgenutzt werden. In die warme Bohrung des Magneten mit einem Durchmesser von 50 mm wurde ein ³He-Kryostat für Messungen zwischen 0,37 und 4,2 K eingebaut. Der Probenhalter kann um ±160° in einer Achse gedreht werden. Die Winkeleinstellung erfolgt hier ähnlich wie oben beschrieben, der jeweilige Wert des Winkels wird direkt am Drehknopf am Kopf des Kryostaten abgelesen. Die Winkelauflösung war vergleichbar zu der in Karlsruhe. In Grenoble wurden die Proben immer so eingebaut, dass für $\Theta = 0^{\circ}$ das Magnetfeld senkrecht auf der Probe steht. Die Unsicherheit in der Orientierung der Proben war dabei kleiner als 5°.

An einer Probe wurde simultan der elektrische Widerstand und die Magnetisierung gemessen. Dazu wurde die kontaktierte Probe auf der Feder eines Drehmomentmagnetometers befestigt. Das Magnetometer besteht aus einer CuBe-Blattfeder, die zusammen mit einer Grundplatte aus Kupfer einen Kondensator bildet. Wird ein Drehmoment auf die Feder ausgeübt, ändert sich der Abstand und somit die Kapazität. Für

¹Da die untersuchten Kristalle nicht mittels Röntgenbeugung orientiert wurden, wurde die Ausrichtung innerhalb der $\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b$ -Ebene aus einem Vergleich mit Daten aus [53] bestimmt. Die hierbei verwendeten AMRO-Messungen sind in Abb. 5.28 und im Anhang in Abb. 7.1 gezeigt.

kleine Auslenkungen ist die Kapazitätsänderung direkt proportional zum Drehmoment. Die Empfindlichkeit hängt von der gewählten Geometrie der Feder ab. In der Regel wurden Federn der Dicke $d = 50 \,\mu\text{m}$ benutzt. Das Drehmomentmagnetometer misst nur die Komponente der Magnetisierung M_{\perp} senkrecht zum angelegten Magnetfeld. Für Systeme mit anisotroper Fermifläche besteht ein Zusammenhang zwischen senkrechter und paralleler Komponente (vgl. [34], S. 56). Für $\partial S_{\rm F}/\partial\Theta \neq 0$ ergibt sich so bei angelegtem Magnetfeld B ein Drehmoment τ proportional zu \widetilde{M} :

$$\tau = -\frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial \Theta} \widetilde{M}B.$$
(3.1)

Die Winkelabhängigkeit der Frequenz F der Quantenoszillationen in 2D Systemen folgt Gleichung (2.7). Da sich aus der oben genannten Bedingung ergibt, dass für $\Theta = 0$ das Messsignal verschwindet, erfolgt die Messung immer mit leicht verkippter Probe. Zu hohen Winkeln wird das Signal ebenfalls wieder kleiner, da \widetilde{M} durch die Zunahme der effektiven Masse stark abnimmt.

Bei Messungen mit einem Drehmomentmagnetometer kann es zu Verzerrungen der Kurvenform aufgrund nichtlinearer Effekte des Magnetometers kommen. Nichtlineare Effekte entstehen schon dadurch, dass die Kapazität der Anordnung $C \propto 1/d$ nicht proportional zum Abstand d der Feder zur Grundplatte und damit zum Drehmoment τ ist. Weiterhin gibt es Signalverzerrungen durch die Nichtlinearität der Feder selbst und durch die Winkeländerung der Probe bei einer Änderung des Drehmoments, die sogenannte Drehmomentinstabilität. Diese Effekte können durch geeignete Wahl des Messwinkels und der Stärke der Blattfeder minimiert werden. Diese auf die Eigenschaften des Drehmomentmagnetometers zurückzuführenden nichtlinearen Effekte sind von dem prinzipiellen Effekt zu unterscheiden, der bei Messungen des dHvA-Effekts auftritt: die magnetische Wechselwirkung (Shoenberg-Effekt) [34]. Dabei wird durch die oszillierende Magnetisierung das effektiv auf die Probe wirkende Feld moduliert. Diese nichtlinearen Effekte werden ausführlicher in [53, 54] diskutiert.

Die Widerstandsmessungen in beiden Apparaturen wurden mit AC-Messbrücken des Typs LR 700 der Firma Linear Research Inc. (USA) durchgeführt. Bei einigen Messungen wurden auch Lock-In-Verstärker SR830 der Firma Stanford Research eingesetzt. Die Proben wurden grundsätzlich mit Golddrähten und Graphitleitkleber der Firma Gleam Corp. (Japan) kontaktiert. Die Dicke der Golddrähte betrug, wenn nicht anders beschrieben, $25 \,\mu$ m. Die Messungen wurden bis auf eine Ausnahme in Vierpunkt-Kontaktgeometrie durchgeführt (Abb. 3.1b). Die Messung von Probe C1 wurde in Zweipunkt-Geometrie mit 50 μ m dicken Golddrähten ausgeführt, um stabilere Kontakte zu ermöglichen. Der zusätzliche Kontaktwiderstand beträgt dabei etwa 100 Ω bei Raumtemperatur und zwischen 20 und 30 Ω bei 4,2K. Bei allen Messungen wurde der Widerstand senkrecht zu den hochleitfähigen Ebenen gemessen. Um die Eigenschaften der Blattfeder möglichst wenig zu beeinflussen, wurde die Probe bei der simultanen Messung von Widerstand und Magnetisierung mit nur 10 μ m dicken Golddrähten kontaktiert.

3.2 Messungen unter hydrostatischem Druck

In diesem Abschnitt soll die Funktionsweise der Druckzelle erläutert, die Widerstandsmessung in der Druckzelle beschrieben und die Druckbestimmung vorgestellt werden.

Die Druckzelle

Abbildung 3.2 zeigt maßstabsgetreu den schematischen Aufbau der verwendeten Druckzelle. Die Druckzelle besteht aus Kupfer-Beryllium, das durch Tempern (2 Stunden bei 325 °C) weiter gehärtet wurde. Eine Übersicht über die verwendeten experimentellen Methoden gibt [55, 56]. Um die Druckzelle im gesamten Raumwinkelbereich drehen zu können, mussten die Außenmaße der Geometrie des Probenraumes angepasst werden. Die Größe war somit auf eine Länge von 27 mm bei einem Durchmesser von 12 mm beschränkt. Dennoch wurde ein maximaler Druck von annähernd 14 kbar erreicht. Für die Messung von Probe C1 wurde eine etwas längere Druckzelle verwendet, die nur um etwa $\pm 30^\circ$ verkippt werden konnte. Die Probe befindet sich in einer Teflonkappe, die mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, die für eine annähernd isotrope Druckverteilung bei Raumtemperatur sorgt. Für Untersuchungen bei tiefen Temperaturen werden als Druckmedium oft Mischungen aus n-Pentan/Isopentan im Verhältnis 1:1 bzw. Methanol/Äthanol im Verhältnis 4:1 [55] benutzt. Die Druckverteilung in Methanol/Athanol-Mischungen bleibt bei Raumtemperatur bis 100 kbar hydrostatisch [57]. Beim Abkühlen werden die Druckmedien fest. Hierbei besteht die Gefahr, dass Druckgradienten und Scherkräfte im Medium auftreten. Deshalb wurde die Druckzelle stets langsam über mehrere Stunden abgekühlt, um ein gleichmäßiges Durchfrieren des ganzen Mediums sicherzustellen. Aus demselben Grund sind Mischungen als Druckmedium vorzuziehen, da sie beim Abkühlen durch unterschiedliche Gefrierpunkte der Komponenten mit geringeren Druckgradienten einfrieren. Geringe Druckgradienten bei tiefen Temperaturen können allerdings nicht völlig ausgeschlossen werden [58]. Im stark anisotropen System β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ kann prinzipiell auch bei isotroper Druckverteilung im Medium ein effektiv anisotroper Druck auf die Probe auftreten. Grund hierfür sind unterschiedliche Längenausdehnungskoeffizienten [21] in die verschiedenen Kristallrichtungen. Ähnliche Auswirkungen könnte auch eine eventuelle Magnetostriktion der Probe bei angelegtem Magnetfeld verursachen. In den hier beschriebenen Messungen wurden jedoch keine Anzeichen anisotroper Druckverteilung gefunden.

Da beide oben genannten Mischungen die Graphitpaste der Kontakte anlösen, wurde in dieser Arbeit eine Mineralölmischung (GKZh-94) verwendet, die schon bei anderen Messungen von organischen Metallen erfolgreich verwendet wurde [59]. Ölmischungen werden in Druckbereichen bis etwa 20 kbar ebenfalls oft verwendet, zu höherem Druck findet ein Glasübergang zu einem amorphen Festkörper statt und die Druckverteilung ist nicht mehr hydrostatisch [55]. Die Kontakte waren in diesem Druckmedium ausreichend stabil, trotzdem wurde nach Einbau der Probe in die Druckzelle sofort Druck angelegt und die Probe in den vorgekühlten Kryostaten eingebaut. So war die Probe



Abbildung 3.2: Schemazeichnung der verwendeten Kupfer-Beryllium-Stempeldruckzelle im Maßstab 1:0,2. Die Druckzelle ist 27 mm lang bei einem Außendurchmesser von 12 mm. Die Innenbohrung hat einen Durchmesser von 3 mm.

sowohl beim ersten Einbau als auch beim Ändern des Drucks nicht länger als 5 Stunden oberhalb von 77K. Bei diesen Temperaturen ist das Druckmedium fest und die Kontakte sind dauerhaft stabil. Sowohl bei 3 kbar als auch bei 12,8 kbar wurde die Probe mehrfach abgekühlt und wieder aufgewärmt. Der Widerstandsverlauf wurde jeweils genau reproduziert, d. h. die Probe verändert sich im Verlauf einer Messung nicht, wird also auch vom Druckmedium nicht angegriffen. Der Druck an der Probe wird eingestellt, indem bei Raumtemperatur eine hydraulische Presse einen CuBe-Stempel auf die mit dem Druckmedium gefüllte Teflonkappe drückt. Am gewünschten Enddruck wird der Stempel mit einer Fixierschraube festgehalten. Die Schraube hat im Zentrum eine Bohrung, durch die die Presse auf den Druckstempel drückt. Der Stempel ist zur Teflonkappe hin mit einer Schneidkante versehen, die die Dichtigkeit am Rand der Innenbohrung der Druckzelle sichert.

Die Teflonkappe wird am unteren Ende von der Drahtdurchführung aus CuBe abgeschlossen und mit einem Kupferring gedichtet. Die Drahtdurchführung hat im Zentrum eine Bohrung, in der 4-5 verdrillte Pärchen aus 80 μ m Kupferlackdraht mit Stycast 2850 FT Epoxidharzkleber der Firma Emerson & Cuming eingeklebt sind. Zur Erhöhung der Stabilität ist der Durchmesser des Kanals in der Mitte der Durchführung um einen Faktor 2 geringer. Ein Foto der Durchführung mit der montierten Probe ist in Abb. 3.1 zu sehen. Man erkennt eine zur Stabilisierung der Drähte dienende Teflonscheibe. Darüber ist die Probe mit den Golddrähten ebenfalls mit Graphitpaste an die Kupferdrähte der Durchführung angeklebt. In der gewählten Vierpunkt-Messgeometrie sind jeweils zwei Drähte an der Ober- und Unterseite der Probe angeklebt. Aufgrund der Anisotropie des Widerstands in der Probe wird so gerade die Komponente des Widerstands senkrecht zu den hochleitfähigen Schichten gemessen. Oberhalb der Probe ist ein Zinnstreifen ebenfalls in Vierpunkt-Geometrie angelötet. Dieser Zinnstreifen dient der Druckbestimmung bei tiefen Temperaturen. Diese soll im nächsten Abschnitt noch etwas ausführlicher erklärt werden.

Druckbestimmung

Zur Druckeinstellung wird eine mechanische Presse verwendet. Durch Berücksichtigung des Flächenverhältnisses zwischen Druckstempel und Presse kann der angelegte Druck abgeschätzt werden. Durch das Abkühlen der Anordnung und die Verfestigung des Druckmediums verändert sich allerdings der tatsächliche Druck bei tiefen Temperaturen. In Messungen an n-Pentan/Isopentan-Mischungen [60] und an Kerosin/Öl-Mischungen [61] wurde eine Abnahme des Drucks um typischerweise 2-3 kbar während des Abkühlvorgangs beobachtet. Deshalb ist die Druckbestimmung mit dieser Methode mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet und wurde hier nicht zur endgültigen Druckbestimmung verwendet.

Zur Druckbestimmung bei tiefen Temperaturen kann die Änderung der supraleitenden Übergangstemperatur T_c von Zinn oder Blei abhängig vom angelegten Druck verwendet werden [55, 62]. Dazu wurde ein Zinnstreifen in Vierpunkt-Geometrie kontaktiert und zusammen mit der Probe in die Druckzelle eingebaut. Die Druckabhängigkeit von T_c (Sn) kann bis etwa 30 kbar mit einem Polynom 2. Grades beschrieben werden [62]: ΔT_c [mK] = -46,3 p [kbar] + 0,0216 (p [kbar])². Die Übergangstemperatur von Zinn hängt darüberhinaus stark vom angelegten Magnetfeld ab. Da in supraleitenden Magneten bei tiefen Temperaturen nach einmaligem Anlegen eines Feldes auch nach Abschalten des Anregungsstromes ein Restfeld eingefroren bleibt, muss dies bei der



Abbildung 3.3: Druckabhängigkeit des supraleitenden Übergangs in Zinn für verschiedene Druckwerte. Vor jeder Druckbestimmung wurde der Magnet wie im Text beschrieben entmagnetisiert.

Druckbestimmung berücksichtigt werden. Die Änderung von T_c durch das Restfeld beträgt etwa 560 mK, dies entspricht einer Druckänderung von über 10 kbar. Deshalb ist es sehr wichtig, den Magneten vor jeder Druckbestimmung zu entmagnetisieren. Dazu wurden ausgehend von einem Startfeld von B = +1 T abwechselnd immer kleiner werdende negative und positive Felder angefahren bis zu einem Abbruchfeld von 0,1 mT. Die Verringerung des Zielfeldes erfolgte immer um einen Faktor 0,7. So konnte das Restfeld deutlich verringert werden. Die Differenz in T_c betrug jetzt nur noch 70 mK. Vor allem aber zeigte sich, dass der Magnet nach der Entmagnetisierungsprozedur eine reproduzierbare Restmagnetisierung aufwies. Somit ist zwar der Absolutwert des Drucks noch um etwa 1,5 kbar verschoben, aber die relativen Druckänderungen können mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 kbar bestimmt werden. Exemplarische Messungen des supraleitenden Übergangs des Zinnstreifens sind in Abb. 3.3 gezeigt. Der Absolutwert des Drucks wird schließlich aus der Verschiebung der Kurven gegen die Kurve bei Umgebungsdruck bestimmt.

Die Druckabhängigkeit von T_c bei Zinn ist mit etwa 45 mK/kbar bei p = 0 relativ gering. Damit kommt auch der exakten Temperaturbestimmung eine besonders wichtige Rolle zu. Auch hier wurden die Bedingungen bei der Messung (Heizrate, ³He-Dampfdruck) stets möglichst exakt reproduziert. Allerdings war gegen Ende der Messreihe der Probe C2 der Druck im Isolationsvakuum zwischen Probenraum und He-Bad nicht mehr gut genug, um Temperaturgradienten zwischen Probe und Thermometer völlig zu vermeiden. Deshalb sind die beiden letzten Punkte mit einer deutlich größeren Unsicherheit behaftet als die vorhergehenden. Durch die häufigen Abkühlvorgänge über einen Zeitraum von annähernd 10 Monaten kann auch eine geringe Vereichung des Thermometers nicht völlig ausgeschlossen werden. Eine Änderung der Eichung um 1% in diesem Zeitraum würde zu einer Druckänderung von annähernd 1 kbar führen. Abhilfe könnte bei zukünftigen Messungen ein zweiter Zinnstreifen außerhalb der Druckzelle schaffen, der parallel bei Umgebungsdruck den supraleitenden Übergang misst. Der aktuelle Druck kann dann aus der Differenz zwischen den beiden Übergangstemperaturen bestimmt werden. Da dieses Problem bei der ersten Messung an Probe C1 nicht auftrat, wurde auch die Messung an Probe C2 nur mit einem Zinnstreifen durchgeführt.

Um den Absolutwert des Druckes bei der Messung von Probe C2 verlässlich festzulegen, wurde zusätzlich noch die Verschiebung der supraleitenden Sprungtemperatur der Probe berücksichtigt. Im Bereich von p = 0-2.5 kbar wurde diese Abhängigkeit in einer Gasdruckzelle untersucht [20]. Dort kann der Druck bei tiefen Temperaturen exakt eingestellt werden. Es ergibt sich im gesamten untersuchten Druckbereich eine nahezu lineare Druckabhängigkeit von $\partial T/\partial p = -1.34 \,\mathrm{K/kbar}$. Dies ist im Rahmen der Fehler in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen an Probe C1 und mit den Ergebnissen an Probe C2, abgesehen von den oben erwähnten zwei Messungen bei geringen Drücken. Im Gegensatz zu Zinn ist hier die Druckabhängigkeit von $T_{\rm c}$ wesentlich größer und so die Unsicherheit durch die Temperaturbestimmung deutlich geringer. Deshalb wurden die beiden fraglichen Punkte im weiteren durch die Werte ersetzt, die aus der Messung der Übergangstemperatur der Probe gewonnen wurden. Da schließlich auch die Messung bei Umgebungsdruck dieselbe Temperaturunsicherheit aufweist, wurde der Wert von $T_{\rm c}(0)$ für den verwendeten Zinnstreifen ebenfalls aus einem Vergleich mit der supraleitenden Sprungtemperatur von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ festgelegt. Während diese Korrektur bei der ersten Messreihe unnötig war, wurde der Wert bei der zweiten Messreihe um 36 mK (= 0,8 kbar) korrigiert. Mit den so ermittelten Druckwerten ergibt sich für p < 2 kbar auch eine systematische Druckabhängigkeit der Oszillationsfrequenz F der SdH-Oszillationen, der effektiven Masse μ_c und des g-Faktors (vgl. Abschnitt 5.2.2). Ansonsten ergibt sich aus der notwendigen Korrektur der Druckwerte nur eine gewisse Unsicherheit von etwa 0,5 kbar beim Absolutwert des Druckes, während die relative Druckabhängigkeit der Messgrößen unverändert bleibt.

4 Das System β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃

Zentraler Baustein des organischen Supraleiters β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ist das in Abb. 4.1 dargestellte ET-Molekül mit der Summenformel C₁₀H₈S₈. Dieses nahezu planare Molekül lagert sich zu Stapeln aneinander, die wiederum Ebenen aus ET-Molekülen bilden. Innerhalb einer solchen Ebene gibt es für die ET-Moleküle mehrere Möglichkeiten sich anzuordnen. Die dadurch entstehenden unterschiedlichen morphologischen Phasen werden durch einen vorangestellten griechischen Buchstaben klassifiziert. Bei der hier vorliegenden β'' -Phase sind die Moleküle gegen die Stapelrichtung verkippt (vgl. Abb. 4.1). Innerhalb der Stapel gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche ET-Plätze. Deshalb sind die Abstände zwischen den jeweiligen Molekülen in den Stapeln leicht unterschiedlich, d. h. je zwei der Moleküle werden zu einem Dimer zusammengefasst. Diese Dimerisierung ist hier allerdings deutlich geringer als in der β' -Phase.



Abbildung 4.1: (a) Das ET-Molekül $C_{10}H_8S_8$ ist Grundbaustein einer Vielzahl von Supraleitern. (b) Kristallaufbau innerhalb der leitfähigen Ebenen in der β'' -Phase.



Abbildung 4.2: Gesamte Kristallstruktur von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃. Außer der zentralen ET-Schicht sind noch zwei Anionenschichten dargestellt. Die relevanten Bindungen innerhalb der Stapel bzw. zu den Anionen sind durch Linien angedeutet.

Entscheidend für die Anordnung der Moleküle in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ist die Bindung zwischen den Wasserstoffatomen der Äthylenendgruppen der ET-Moleküle und den Sauerstoff- bzw. Fluoratomen des Anions. In Abb. 4.2 ist die gesamte Kristallstruktur von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ dargestellt. Man erkennt die zentrale Schicht aus ET-Molekülen. Zusätzlich sind noch zwei der Anionenschichten gezeigt. Die H···O sowie die H···F-Bindungen zwischen ET-Ebene und Anionenschicht sind in Abb. 4.1 durch Linien angedeutet. Die genauen kristallographischen Parameter wurden in [14] bei 123 K bestimmt:

- a = 9,1536(6) Å; b = 11,4395(8) Å; c = 17,4905(12) Å
- $\alpha = 94,316(1)^{\circ}; \beta = 91,129(1)^{\circ}; \gamma = 102,764(1)^{\circ}$
- $V = 1779,9(2) \text{ Å}^3; Z^{\dagger} = 2$

 $^{\dagger}Z$ bezeichnet hier die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die metallische Leitfähigkeit in diesem System resultiert aus dem geringen Abstand zwischen den Schwefelatomen, der für einen ausreichenden Überlapp der Molekülorbitale sorgt. Die kürzesten S···S-Abstände sind in Abb. 4.2 ebenfalls durch Linien markiert. Jeweils zwei ET-Moleküle geben ein Elektron an ein SF₅CH₂CF₂SO₃-Molekül ab. Dadurch entstehen elektronische Bänder, die nur teilweise aufgefüllt sind und so wird metallische Leitfähigkeit innerhalb der ET-Ebenen gesichert. Der elektronische Transport zwischen den Ebenen wird durch die schlecht leitenden Anionenschichten begrenzt. Dies führt zu einer Anisotropie im Widerstand innerhalb und zwischen den Ebenen in der Größenordnung¹ von $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \approx 10^3$. Die Anordnung der Moleküle in der β'' -Phase (vgl. Abb. 4.2) führt zu einem vergleichsweise isotropen Transport innerhalb der hochleitfähigen **ab**-Ebene.

Die β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃-Einkristalle werden durch Elektrokristallisation hergestellt. Dies ist ein übliches Verfahren zur Herstellung von organischen Metallen, das in [2] detailliert beschrieben wird. Die schwarzen, metallisch glänzenden Kristalle haben typische Abmessungen von $5 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ und Massen bis zu einigen mg. Die **ab**-Ebene lässt sich als glatte, glänzende Fläche leicht identifizieren. Zusätzlich ist die Ausdehnung des Kristalls in *c*-Richtung üblicherweise am geringsten.

Die hier untersuchten Proben wurden von J. A. Schlueter, Argonne National Laboratory, hergestellt und mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt. In Tabelle 4.1 sind alle Proben und Messreihen dieser Arbeit aufgelistet.

Probe	Bezeichnung	Messreihe	Messgröße	Ort	Bemerkungen
А	JAS 6130/6	$\operatorname{SFG}0499$	R	Gr	Probe B in $[53]$
		+0401			
В	JAS 6152/4	${ m SFG}0200$	R/ au	Gr	simultane Messung
B1	JAS6152/4a	${ m SFG}0401$	R	Gr	Bruchstück aus B
C1	JAS 6152/2a	${ m SFD}0500$	R	Ka	in Druckzelle
C2	JAS 6152/2c	$SFD\ 1200$	R	Ka	in Druckzelle
D1	JAS7114/1b	DSF 1000	R	Gr	ET deuteriert
Ε	JAS 7113/3a	${ m SF}0901$	R	Ka	spez. Widerstand

Tabelle 4.1: Untersuchte Proben und Messreihen (Gr = Grenoble, Ka = Karlsruhe)

¹Die Anisotropie ist möglicherweise noch größer, da bei Messungen der Leitfähigkeit in den ET-Schichten nicht ausgeschlossen werden kann, dass aufgrund von Versetzungen in der Probe ein Teil des Strompfades senkrecht zu den Ebenen verläuft. Dies führt zu einer scheinbaren Erhöhung von ρ_{\parallel} .
Elektronische Eigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ unter Umgebungsdruck wurden schon in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben [52, 53, 63, 64]. Eine Übersicht über diese Ergebnisse findet man in [53]. Hier sollen nur kurz einige Resultate zusammengefasst werden.

Der Widerstand senkrecht zu den hochleitfähigen Ebenen (vgl. auch Abb. 5.18) fällt monoton von Raumtemperatur bis zum Einsetzen der Supraleitung bei etwa 5,2 K. Bei ersten Messungen an β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ [14], bei denen die Leitfähigkeit innerhalb der leitfähigen Ebenen gemessen wurde, wurde oberhalb von 100 K halbleitendes Verhalten beobachtet. Das Restwiderstandsverhältnis $R_{300 \text{ K}}/R_{6 \text{ K}}$ beträgt bei den meisten Proben etwa $10^2 - 10^3$. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur ist mit $\rho_{300 \text{ K}} \approx 4 \text{ k}\Omega$ cm etwa sechs Größenordnungen höher als bei gewöhnlichen Metallen. Dies hängt einerseits damit zusammen, dass die Ladungsträgerkonzentration mit $n = 1, 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als z. B. in Kupfer [36]. Weiterhin ist der Überlapp der Wellenfunktionen senkrecht zu den Ebenen so gering, dass die Leitfähigkeit entlang der am schlechtesten leitenden Richtung in diesem System auch nicht mehr im Bild einfacher Metalle verstanden werden kann (vgl. Kapitel 2.5).



Abbildung 4.3: Bandstrukturrechnungen zu β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ aus [63].

Die beschriebene Anordnung der ET-Moleküle führt zu einer nahezu ideal zweidimensionalen elektronischen Struktur. Diese extreme Zweidimensionalität wurde auch experimentell nachgewiesen durch Messungen von magnetischen Quantenoszillationen, die entsprechend Gleichung (2.17) mit der für 2D Systeme modifizierten LK-Theorie beschrieben werden können [32]. Bandstrukturrechnungen mit der "extended Hückel tight binding"-Methode ergeben innerhalb der 2D Ebene die in Abb. 4.3 dargestellte Fermifläche [63]. Zusätzlich zu einer lochartigen 2D Fermifläche ergibt die Rechnung noch zwei gewellte eindimensionale Bänder. Das 2D Orbit wurde sowohl mit magnetischen Quantenoszillationen als auch mit AMRO-Messungen untersucht [32, 63, 65, 66]. Die Messungen ergaben eine extremale Fermiquerschnittsfläche des Orbits von etwa 5% der 2D Brillouinzone. Dies ist nur etwa ein Drittel der Fläche des berechneten Orbits. Die Lage der berechneten Fermifläche im k-Raum wird durch die Messungen gut bestätigt, die Fermifläche ist jedoch deutlich elliptischer als vorhergesagt.

Die 2D elektronische Struktur zeigt sich in einer starken Anisotropie vieler physikalischer Größen. Außer der Anisotropie der Leitfähigkeit sind auch die kritischen Felder B_{c1} und B_{c2} , das Irreversibilitätsfeld B_{irr} , die Kohärenzlänge ξ und die magnetische Eindringtiefe λ stark richtungsabhängig. So ergibt sich z. B. bei T = 0.45 K ein Wert von $B_{irr}^{\parallel} = 9.5$ T für Magnetfelder innerhalb der ET-Ebenen und von $B_{irr}^{\perp} = 0.85$ T für Felder senkrecht zu den Ebenen [53].

Das *B*-*T*-Phasendiagramm (Abb. 4.4) des supraleitenden Zustandes bei Umgebungsdruck wird in [53] ausführlich beschrieben. Dabei wird mit verschiedenen Messmethoden die Temperaturabhängigkeit der kritischen Felder der Supraleitung ermittelt. Das untere kritische Feld ergibt sich aus Messungen der Magnetisierung mit einem



Abbildung 4.4: *B*-*T*-Phasendiagramm von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ aus [53]. Die gestrichelte Linie ist ein quadratischer Fit an die Werte für B_{c2} aus der spezifischen Wärme. Aus den anderen Messgrößen erhält man das Irreversibilitätsfeld B_{irr} .

SQUID-Magnetometer [67], das obere kritische Feld B_{c2} aus Messungen der spezifischen Wärme [64]. Zur genauen Ermittlung des oberen kritischen Feldes sind Widerstandsmessungen nur eingeschränkt geeignet. Grund hierfür ist, dass der supraleitende Übergang in 2D organischen Supraleitern aufgrund der geringen Kohärenzlängen durch supraleitende Fluktuationen stark verbreitert ist². Dies führt im normalleitenden Bereich zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit oberhalb $T_{\rm c}$ ([68], Seite 311f.). Diese fluktuationsbedingte zusätzliche Leitfähigkeit ist in gewöhnlichen Metallen vernachlässigbar, da dort erstens die Kohärenzlängen deutlich größer und zweitens die normalleitenden Widerstände mehrere Größenordnungen kleiner sind. Darüberhinaus verschwindet der Widerstand auch im supraleitenden Bereich nicht sofort, da in der Shubnikovphase die Flussschläuche zunächst sehr leicht beweglich bleiben und die dadurch auftretende Dissipation einen endlichen Widerstand erzeugt. Der Widerstand verschwindet somit direkt unterhalb B_{c2} nicht sofort. Während deshalb der Absolutwert von B_{c2} aus Widerstandsmessungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, kann die Temperaturoder Winkelabhängigkeit von B_{c2} bestimmt werden, indem ein charakteristischer Punkt der Messkurve (erstes Einsetzen der Supraleitung, 50% vom normalleitenden Wert, usw.) ausgewertet wird.

Man erhält für die nach T = 0 extrapolierten kritischen Felder für Magnetfelder senkrecht zu den hochleitfähigen Schichten stark unterschiedliche Werte: $B_{c2}^{\perp} = 3,5(5)$ T und $B_{c1}^{\perp} = 2,0(5)$ mT. Das untere kritische Feld B_{c1} ist dabei so klein, dass es in der Auftragung von Abb. 4.4 nicht aufgelöst werden kann. Aus den kritischen Feldern leitet sich über die Beziehung [68]

$$\frac{B_{\rm c1}}{B_{\rm c2}} = \frac{\ln \kappa}{2\kappa^2} \qquad (\kappa \gg 1) \tag{4.1}$$

ein Wert für den Ginzburg-Landau-Parameter $\kappa^{\perp} \approx 59$ für Felder senkrecht zu den supraleitenden Ebenen ab, d. h. β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ist ein ausgeprägter Supraleiter 2. Art. Daraus ergibt sich eine Kohärenzlänge innerhalb der leitfähigen Ebenen von $\xi^{\parallel} = \sqrt{\Phi_0/2\pi B_{c2}^{\perp}} \approx 10$ nm. Bei Magnetfeldern, die innerhalb der Ebenen angelegt werden, sind die Werte für die kritischen Felder experimentell nur schwer zugänglich, da sie aufgrund der Anisotropie der Probe nochmals deutlich unterschiedlicher sein sollten. B_{c1}^{\parallel} liegt nach SQUID-Messungen in der Größenordnung von 10 μ T [69]. Für das obere kritische Feld B_{c2}^{\parallel} liegen keine Ergebnisse aus Messungen der spezifischen Wärme oder aus Magnetisierungsmessungen, wie sie z. B. in [70] beschrieben sind, vor. Insbesondere Magnetisierungsmessungen sind in diesem Feldbereich nur schwer möglich. Simultane Messungen der spezifischen Wärme und des Widerstandes an κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br für Felder innerhalb der hochleitfähigen Ebenen zeigen eine gute Übereinstimmung von B_{c2}^{\parallel} aus Messungen der spezifischen Wärme und B_{c2}^{\parallel} aus dem Wendepunkt im Wider-

²Deshalb ist auch der Wert von T_c aus dem Einsetzen der Supraleitung im resistiven Übergang (5,2-5,5 K) deutlich höher als der Wert aus Messungen der spezifischen Wärme (4,4 K).

standsverlauf beim supraleitenden Übergang³ [72]. Mit diesem Kriterium ergibt sich ein oberes kritisches Feld bei 0,4 K (vgl. Abb. 5.15) von 13,1 T. Mit diesem Wert⁴ für B_{c2}^{\parallel} ergibt sich für die Kohärenzlänge senkrecht zu den Ebenen: $\xi^{\perp} = \Phi_0/2\pi B_{c2}^{\parallel}\xi^{\parallel} \approx 2,5$ nm. ξ^{\perp} ist also auch in diesem System im Bereich des Ebenenabstandes c' = 1,74 nm.

Aufgrund der oben erwähnten Flussbewegung in der Shubnikovphase erhält man aus Messungen der AC-Suszeptibilität auch nicht direkt das obere kritische Feld, sondern das Feld, bei dem das Flussschlauchgitter der außen angelegten Magnetisierungsänderung nicht mehr folgt. Da die Flussschläuche in dieser Substanzklasse nur vergleichsweise schwach verankert sind, ergibt sich ein großer Feldbereich, in dem das Flussschlauchgitter beweglich oder flüssig bleibt. Nur unterhalb einer charakteristischen Temperatur bzw. eines charakteristischen Feldes sind die Flussschläuche unbeweglich und folgen nicht mehr reversibel der angelegten Magnetisierungsänderung. Dieser Übergang wird als Irreversibilitätslinie oder Schmelzlinie des Flussgitters bezeichnet. Es handelt sich hier allerdings nicht um einen eindeutig definierten Phasenübergang; die Bestimmung des Wertes von $B_{\rm irr}$ hängt sowohl von der verwendeten Auswertemethode als auch vom Auswertekriterium ab. Im Widerstand markiert die Irreversibilitätslinie den Punkt, an dem der Widerstand verschwindet.

³Für diese Magnetfeldorientierung ist der zusätzliche Widerstand durch Flussschlauchbewegung unterhalb B_{c2} deutlich verringert, da die Flussschläuche aufgrund der Schichtstruktur zusätzlich festgehalten werden ("intrinsic pinning") [71]. Deshalb ist dieses Kriterium nur zur Bestimmung von B_{c2} bei $\Theta = 90^{\circ}$ geeignet.

⁴Der Wert für B_{c2}^{\parallel} bei T = 0 sollte maximal 5-10% größer sein.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Magnetfeldinduzierter Metall-Isolator-Übergang

In diesem Kapitel soll der Widerstand von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ senkrecht zu den hochleitfähigen Schichten in hohen Magnetfeldern untersucht werden. Während in Metallen der Widerstand normalerweise durch die kohärente Bewegung von Elektronen in Blochzuständen beschrieben werden kann, besteht in zweidimensionalen organischen Metallen die prinzipielle Möglichkeit eines inkohärenten Transportmechanismus [30, 31] (vgl. Kapitel 2.5). Im ersten Teil dieses Kapitels (5.1.1) wird gezeigt, dass die Temperatur- und Feldabhängigkeit des Widerstandes tatsächlich von einem einfachen Fermiflüssigkeitsverhalten abweicht. Für hohe Felder und tiefe Temperaturen nimmt der Widerstand zu tiefen Temperaturen zu, die Substanz wird isolierend. Da bei Messungen des Magnetowiderstandes von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ SdH-Oszillationen mit Oszillationsamplituden bis über 300 % auftreten, muss vor einer weitergehenden Analyse zuerst der nichtoszillierende Anteil des Widerstandes $R_{\rm b}$ aus den Messungen korrekt extrahiert werden. Der beobachtete feldinduzierte MI-Ubergang kann mit einem dynamischen Skalenverhalten beschrieben werden, wie es bei Quantenphasenübergängen erwartet wird (Kapitel 5.1.2). In Abschnitt 5.1.3 wird die Abhängigkeit dieses MI-Übergangs vom Winkel Θ sowohl bei Umgebungsdruck¹ als auch unter hydrostatischem Druck bis etwa 9 kbar untersucht. Abschließend wird in Kapitel 5.1.4 gezeigt, dass die Ergebnisse konsistent im Szenario inkohärenten Transports aus Kapitel 2.5 beschrieben werden können.

5.1.1 Magnetotransport zwischen den Ebenen

Bei Messungen des Magnetowiderstandes von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ werden SdH-Oszillationen mit ungewöhnlich großer Amplitude beobachtet. Abbildung 5.1 zeigt solche Messungen für Magnetfelder bis zu B = 28 T bei verschiedenen Temperaturen

¹Unter Umgebungsdruck bzw. p = 0 wird hier und im Folgenden stets der ³He-Dampfdruck der jeweiligen Temperatur im Probenraum verstanden.

zwischen 0,4 und 4,2 K. Messungen des dHvA-Effekts lassen sich im Rahmen der in Kapitel 2.3 beschriebenen modifizierten LK-Theorie für 2D Systeme quantitativ beschreiben [32]. Die Oszillationen im Magnetowiderstand sind ebenfalls stark anharmonisch. Im Inset von Abb. 5.1 ist $\Delta \sigma / \sigma$ für $T = 0.44 \,\mathrm{K}$ aufgetragen. Die Oszillationen zeigen ein scharfes Maximum und ein verrundetes Minimum. Dies entspricht nach Beziehung (2.18) gerade der steilen bzw. der flachen Flanke des umgekehrten Sägezahns im dHvA-Signal. Zur Verdeutlichung wurde das SdH-Signal nach Formel (2.18) in ein dHvA-Signal umgerechnet (gestrichelte Linie). Hier sieht man direkt das erwartete sägezahnförmige dHvA-Signal, das in Magnetisierungsmessungen beobachtet wird [32]. Die Verrundung des sägezahnförmigen Signals wird durch die endliche Temperatur und die endliche Streurate in der Probe hervorgerufen. Der nichtoszillierende Anteil zum Magnetowiderstand $R_{\rm b}$ in Abb. 5.1 wurde aus einem Polynomfit 3. Grades bei einer Auftragung 1/R über 1/B gewonnen. Ob auf diese Weise $R_{\rm b}$ bei dieser Probe sinnvoll bestimmt werden kann, wird im Folgenden untersucht. In den ersten SdH-Untersuchungen an β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ wurde der Hintergrundwiderstand ebenfalls aus einem Polynomfit an die Messdaten gewonnen. Dies führte in hohen Feldern ab 20 T zu einer scheinbaren Verringerung der SdH-Amplitude [65]. Auch eine alternative Bestimmung des Hintergrundwiderstandes aus dem Mittelwert zwischen Maxima und Minima der Oszillationen brachte keine Verbesserung der Ergebnisse in hohen Feldern [73].

Verbesserte Ermittlung des Hintergrundwiderstandes

Um die Feld- und Temperaturabhängigkeit der SdH-Oszillationen richtig beschreiben zu können, kommt also bei der Auswertung der Messungen der Bestimmung des Hintergrundwiderstandes R_b eine besondere Bedeutung zu. Nur wenn der genaue Verlauf des nichtoszillierenden Anteils zum Magnetowiderstand bekannt ist, kann das SdH-Signal $\Delta\sigma/\sigma_0$ richtig ermittelt werden. Bei richtiger Wahl von R_b kann eine direkte Proportionalität zwischen $\Delta\sigma/\sigma_0$ und $B^2 \partial M/\partial B$ erreicht werden, wie das Beziehung (2.18) erwarten lässt. Das ermöglicht dann umgekehrt auch eine Bestimmung des Hintergrundwiderstandes aus einem Vergleich der Widerstands- und der Magnetisierungsmessung an einer Probe, wenn man die Gültigkeit von (2.18) auch für große Oszillationsamplituden in $\Delta\sigma/\sigma_0$ annimmt.

Um die beiden Messgrößen an einer Probe unter identischen Bedingungen direkt vergleichen zu können, wurde in einer Messung simultan Widerstand und Magnetisierung gemessen. Bei getrennten Messungen ist nicht völlig auszuschließen, dass sich bei den jeweiligen Abkühlvorgängen die Kristallqualität und damit die Dingletemperatur geringfügig ändert. Die genaue Messanordnung ist in Kapitel 3.1 beschrieben. Abbildung 5.2 zeigt die Resultate dieser Messung bei abnehmendem Feld. Für die Untersuchung der Magnetisierung mit dem Drehmomentmagnetometer darf das *B*-Feld nicht direkt in Richtung einer Symmetrieachse der Fermifläche zeigen. In dieser Richtung ist $\partial F/\partial \Theta = 0$ und damit verschwindet nach Gleichung (3.1) das resultierende Drehmoment. Andererseits sollte die Richtung des Magnetfeldes von dieser Symmetrieachse



Abbildung 5.1: Magnetowiderstand von Probe A bis 28 T. Die dünne Linie ist der Hintergrundwiderstand $R_{\rm b}$ für 0,44 K, ermittelt aus einem Polynom 3. Grades. Im Inset ist das resultierende SdH-Signal $\Delta\sigma/\sigma$ für 0,44 K eingezeichnet. Die Daten wurden zusätzlich nach Formel (2.18) umgerechnet. Die gestrichelte Linie im Inset sollte proportional zum entsprechenden dHvA-Signal in dieser Probe sein.

auch nicht zu stark abweichen, um die Amplitude der dHvA-Oszillationen nicht zu groß werden zu lassen. Das soll den Einfluss nichtlinearer Effekte bei der Messung mit dem Drehmomentmagnetometer minimieren und eine daraus resultierende Verzerrung der Kurvenform vermeiden. Der für diese Messung eingestellte Winkel $\Theta = 0,4^{\circ}$ erfüllt diese Bedingungen, die maximale Drehmomentsänderung während einer Oszillation war kleiner 0,4 %. Dies ist weniger als der typische Linearitätsbereich solcher Federn, der nach [54] etwa 1% beträgt. Schließlich ist die Winkeländerung während einer Oszillation so gering, dass die Drehmomentinstabilität ebenfalls keine Rolle spielen sollte. Die Struktur in der Magnetisierungskurve bei kleinen Feldern ($\tau < 0$) kommt vom supraleitenden Übergang und ermöglicht eine Festlegung des Vorzeichens von \widetilde{M} . In Übereinstimmung mit [32] ergibt sich für \widetilde{M} eine Kurvenform, die einem umgekehrten Sägezahn entspricht.

Im Inset von Abb. 5.2 ist die Ableitung des dHvA-Signals multipliziert mit B^2 mit dem SdH-Signal direkt verglichen. Wie in (2.18) vorausgesagt, liegen die Kurven exakt aufeinander, wenn man den in Abb. 5.2 eingezeichneten Hintergrundwiderstand annimmt. In diesem 2D System mit konstantem chemischen Potential scheint also, wie



Abbildung 5.2: Simultane Messung von Magnetisierung und Widerstand von Probe B bei T = 0,40 K bis 28 T. Die gestrichelte Linie ist der geeignete Hintergrundwiderstand $R_{\rm b}$, um beide Messungen konsistent zu beschreiben. Inset: SdH-Signal $\Delta\sigma/\sigma_0$ und zum Vergleich $B^2 dM/dB$. Entsprechend (2.18) sind die Kurven bis auf einen Skalierungsfaktor identisch.

bereits in Kapitel 2.4 vermutet, die Beziehung (2.18) auch für große Oszillationsamplituden gültig zu bleiben. Ein einfacher Polynomfit hätte kleinere Werte für $R_{\rm b}$ ergeben und somit zu einer zu geringen SdH-Amplitude in hohen Magnetfeldern geführt. Für eine andere Probe mit geringerer Oszillationsamplitude sind ebenfalls Magnetisierungsund Widerstandsmessungen durgeführt worden, allerdings nicht simultan [74]. Hier musste $R_{\rm b}$ in der Größenordnung der Widerstandsmaxima angenommen werden, um die Oszillationen in $\Delta \sigma / \sigma_0$ mit der Feldabhängigkeit von $B^2 dM/dB$ in Übereinstimmung bringen zu können. Dies ist nur deshalb möglich, da in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ein 1D und ein 2D Band koexistieren (vgl. Kapitel 4). Während zum Gesamtwiderstand beide Bänder beitragen, ist zur Auswertung der SdH-Oszillationen nur der Hintergrundwiderstand R_b relevant, der auf die 2D Bänder zurückzuführen ist. Bei Proben hoher Qualität, die eine geringe Streuzeit und somit große SdH-Oszillationen zeigen, ist auch der Beitrag zur Leitfähigkeit aus dem 2D Band groß. In diesem Fall sollte ein Polynomfit eine gute Näherung an den wirklichen Wert darstellen. Nimmt die Leitfähigkeit im 2D Band ab, kann der Beitrag des 1D Bandes den gesamten Hintergrundwiderstand entscheidend beeinflussen. Dies erklärt zumindest qualitativ, dass $R_{\rm b}$ bei Proben mit großen Oszillationsamplituden in der Regel annähernd richtig aus einem Polynomfit gewonnen werden kann. Darüberhinaus liefert die Bestimmung von $R_{\rm b}$ so einen indirekten experimentellen Nachweis des 1D Bandes.

Die Probe A, deren Messung in Abb. 5.1 dargestellt ist, zeigt sehr große Oszillationen im Magnetowiderstand. Deshalb kann der Hintergrundwiderstand wie oben beschrieben als Polynomfit an die Messdaten ermittelt werden. Wie für eine Probe hoher Qualität erwartet, folgt die Feldabhängigkeit der SdH-Oszillationen gut dem nach Formel (2.17) vorhergesagten Verlauf. Zu hohen Feldern verbleibt allerdings auch bei den Messungen mit sehr großen Oszillationsamplituden eine gewisse Unsicherheit im ermittelten Wert von R_b . Eine vergleichende dHvA-Messung, um diese Unsicherheit auszuschließen, wurde bei dieser Probe nicht durchgeführt. Die so für die unterschiedlichen Temperaturen ermittelten Hintergrundwiderstände sind in Abb. 5.3 gezeigt. Während für kleine Felder der Widerstand mit abnehmender Temperatur abnimmt, erkennt man in hohen Feldern und tiefen Temperaturen einen Anstieg des Widerstands zu tiefen Temperaturen. Für tiefe Temperaturen ist der Widerstandsanstieg im Magnetfeld nahezu exponentiell.

Abweichung von der semiklassischen Beschreibung

Nun wird untersucht, ob der Hintergrundwiderstand im Rahmen der semiklassischen Beschreibung verstanden werden kann. Zunächst erwartet man in diesem Modell für einen Strom parallel zum angelegten Magnetfeld — wie hier vorliegend — überhaupt



Abbildung 5.3: Hintergrundwiderstand von Probe A in logarithmischer Auftragung. $R_{\rm b}$ steigt für die Messungen bei tiefen Temperaturen nahezu exponentiell zu hohen Feldern an. Inset: Auftragung der Daten normiert mit dem auf B = 0 extrapolierten Wert des Hintergrundwiderstandes nach Gleichung (5.1). Die Daten bei hohen Feldern und tiefen Temperaturen weichen von dem vorhergesagten universellen Verhalten ab.

keinen Magnetowiderstand. Abhängig von der genauen Topologie der Fermifläche kann das Auftreten eines Magnetowiderstandes aber auch klassisch begründet werden [75]. Die Temperatur- und Feldabhängigkeit des Magnetowiderstandes unter der Annahme einer feldunabhängigen Streuzeit wird dann durch das Kohlersche Gesetz [76, 77] beschrieben:

$$\frac{R(B,T)}{R(0,T)} = f\left(\frac{B}{R(0,T)}\right).$$
(5.1)

Trägt man nun $R_b/R(0)$ über B/R(0) für die gemessenen Temperaturen auf, sollten die Messkurven mit einer universellen Funktion f beschreibbar sein. Dies wird in vielen Metallen auch beobachtet, allerdings sind Verletzungen des Kohlerschen Gesetzes sowohl in gewöhnlichen Metallen wie Aluminium oder Indium [78] als auch in Hochtemperatursupraleitern [47] und organischen Metallen [28] bekannt. Zur Überprüfung dieser Regel in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ wurde R_b auf B = 0 extrapoliert, der tatsächliche Widerstand der Probe verschwindet bei B = 0 aufgrund der Supraleitung in der Probe. Im Inset von Abb. 5.3 sind die Daten skaliert aufgetragen. Nur die Kurven bei den drei höchsten Temperaturen können annähernd durch eine gemeinsame Funktion f beschrieben werden, die Kurven bei tiefen Temperaturen steigen zu hohen Feldern deutlich stärker an als nach Kohlers Gesetz vorhergesagt. Es liegt in dieser Substanz also in der Tat ein feldinduzierter MI-Übergang vor, der im Rahmen der Fermiflüssigkeitstheorie nicht erklärt werden kann. Mögliche Ursachen dieses Nichtfermiflüssigkeitsverhaltens sollen in den nächsten Abschnitten diskutiert werden.

5.1.2 Dynamisches Skalenverhalten

Eine Erhöhung des Gesamtwiderstandes ist möglich, wenn die Fermifläche aufgrund einer Spin- oder Ladungsdichtewelle im 1D Band rekonstruiert und nicht mehr zur Leitfähigkeit beiträgt. Gegen einen solchen Mechanismus spricht, dass in den MQO keine Änderungen beobachtet werden, die mit einer rekonstruierten Fermifläche verbunden sein sollten. Eine Dichtewelle muss allerdings nicht notwendigerweise zu einer Veränderung in der Frequenz der MQO führen. Ein Beispiel hierfür ist das organische Metall α -(ET)₂KHg(SCN)₄, bei dem in tiefen Temperaturen ein Zusatzbeitrag zum Widerstand aufgrund einer Dichtewelle beobachtet wird [79,80]. In dieser Substanz koexistieren wie in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ein- und zweidimensionale Bänder, von denen die 1D Fermifläche aufgrund einer Ladungsdichtewelle bei etwa 10 K rekonstruiert [5,81]. Die Rekonstruktion verändert dabei die Fermifläche gerade so, dass die Fläche des 2D Orbits und somit die Frequenz der MQO unverändert bleibt. Die 2D Bänder sorgen in dieser Substanz auch für eine metallische Leitfähigkeit zu tiefen Temperaturen. Im Gegensatz dazu ist das isolierende Verhalten in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ aber nicht allein auf das 1D Band beschränkt. Der Vergleich der Magnetisierungs- und der Widerstandsmessung an einer Probe zeigt klar, dass auch der nichtoszillierende Anteil des Magnetowiderstandes des 2D Bandes isolierend wird. Das Auftreten einer feldinduzierten Dichtewelle scheint damit zur Erklärung des Verhaltens in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ nicht geeignet zu sein.

Ein weiterer Erklärungsansatz beruht auf der Existenz eines periodischen Potentials innerhalb der einzelnen Ebenen [82]. Ein senkrecht zu den Ebenen angelegtes Magnetfeld könnte dann ausgehend von dem Potential innerhalb der Schichten zu einem periodischen Potential in Richtung des Magnetfeldes führen. Dadurch käme es zu einer Lokalisierung der Elektronen unter der Voraussetzung, dass das entstandene Potential stärker als das Überlappintegral² t_c zwischen den Ebenen und die Periode des Potentials inkommensurabel mit dem Ebenenabstand ist. Das Verhältnis zwischen Wellenvektor des periodischen Potentials und dem Ebenenabstand hängt vom Winkel Θ des angelegten Magnetfeldes ab. Für bestimmte Winkel sollte das Verhältnis kommensurabel und die Lokalisierung der Ladungsträger aufgehoben sein. Dies wird im nächsten Abschnitt untersucht. Ursache für dieses periodische Potential könnte z. B. wiederum eine Dichtewelle sein, für die es aber keinerlei Hinweise aus den vorliegenden Messungen gibt. Ob ein anderer Mechanismus in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ zu einem solchen Szenario führen könnte, ist unklar, allerdings zeigen die Messungen keine Anzeichen eines solchen periodischen Potentials.

In [83] wird das isolierende Verhalten von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ in hohen Feldern als Folge der Energielücke $\hbar\omega_c = \hbar e B/m_c$ zwischen den Landauzylindern im Magnetfeld erklärt. Während in 3D Systemen immer mehrere Landauzylinder die Fermifläche schneiden, ist das Verhalten in 2D Systemen für hohe Magnetfelder nur von dem Landauniveau mit $\epsilon \approx \epsilon_F$ bestimmt [40]. In extrem zweidimensionalen Systemen wäre das System nur metallisch, wenn sich ein Landauniveau gerade an der Fermikante befindet. Diese Bedingung ist am Minimum des Magnetowiderstandes bei den SdH-Oszillationen erfüllt. Wenn das chemische Potential konstant ist und gerade zwischen zwei Landauniveaus liegt, ist nur thermisch aktivierte Leitfähigkeit möglich mit einer Energielücke in der Größenordnung des Landauniveauabstandes $\hbar\omega_c$. Dieses Szenario ist vergleichbar mit dem Verhalten intrinsischer Halbleiter, in denen die Leitfähigkeit von der Zahl der thermisch angeregten Ladungsträger n abhängt:

$$\sigma \propto n \propto e^{-E_{\rm g}/2k_{\rm B}T}.$$
(5.2)

Somit sollte der Widerstand an den Maxima der Quantenoszillationen isolierend sein, an den Minima sollte sich das System wie ein gewöhnliches 2D Metall verhalten. Die Energielücke $\hbar\omega_c$ wird effektiv durch die Breite des Landauniveaus \hbar/τ verringert. Die Werte für die resultierende Energielücke E_g aus [83] sind in Abb. 5.4 aufgetragen. Die gestrichelte Gerade entspricht dem Landauniveauabstand $\hbar\omega_c$ (durchgezogene Gerade), vermindert um einen konstanten Wert $\Delta E \approx 3\hbar/\tau$. Insgesamt erwartet man somit

²Bei β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ist t_c das Überlappintegral t_{\perp} zwischen den Ebenen. Diese Notation wird im Folgenden beibehalten.



Abbildung 5.4: Feldabhängigkeit der Energielücke $E_{\rm g}$ eines aktivierten Verhaltens nach Beziehung (5.2) am jeweiligen Maximum der Oszillationen im Widerstand. Eingezeichnet sind die Daten aus Ref. [83] und Daten für Probe B1 bei verschiedenen Winkeln Θ . Die durchgezogene Gerade entspricht einer Energielücke in der Größe des Abstandes der Landauniveaus $\hbar\omega_{\rm c}$. Die gestrichelte Linie ist um einen konstanten Offset $\Delta E \approx 3\hbar/\tau$ verschoben. Im Inset ist für drei Oszillationsmaxima der Widerstand halblogarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Die Geraden sind nach (5.2) an die Daten angepasst.

abhängig vom genauen Wert der Streuzeit τ isolierendes Verhalten oberhalb 15–20 T. In allen untersuchten Proben konnte allerdings schon für Felder oberhalb etwa 4 T ein Anstieg im Widerstand zu tiefen Temperaturen beobachtet werden. Dies ist in Abb. 5.4 am Beispiel von Probe B1 gezeigt. Im Inset von Abb. 5.4 ist der Widerstand für verschiedene Oszillationsmaxima halblogarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Daraus ergeben sich nach Gleichung (5.2) Werte für die effektive Energielücke E_g^3 . Die Feldabhängigkeit von E_g weicht signifikant vom vorhergesagten Verhalten ab. Für Proben mit geringerer Qualität, d. h. kleinerer Streuzeit τ , sollte E_g verringert sein und das isolierende Verhalten sollte erst in höheren Feldern auftreten. Bei einer Probe geringerer Qualität [74] und somit auch geringerer Oszillationsamplitude findet man allerdings ein isolierendes Verhalten im gleichen Feldbereich wie bei Probe A (Inset von

³Bei tiefsten Temperaturen und hohen Feldern wird grundsätzlich eine Sättigung des Widerstandes beobachtet, wie später noch gezeigt wird.

Abb. 5.5). Außerdem zeigt sich hier auch ein ausgeprägtes isolierendes Verhalten in den Minima der Quantenoszillationen. Dies deutet darauf hin, dass eher der nichtoszillierende Anteil des Widerstandes R_b als ein "Landaugap" für das isolierende Verhalten verantwortlich ist. Weiterhin sollte die Größe der Energielücke in diesem Ansatz analog zur effektiven Masse winkelabhängig sein, d. h. das isolierende Verhalten müsste für $\Theta \geq 45^{\circ}$ verschwinden. Analog zum Verhalten in Feldern kleiner 20 T ist dies jedoch nicht der Fall, wie in Kapitel 5.1.3 gezeigt wird. Eine weitere Komplikation bei dieser vorgeschlagenen Erklärung ist, dass die Leitfähigkeit des 1D Bandes verschwinden muss, um isolierendes Verhalten zu erhalten. In [83] wird deshalb das Auftreten einer Spindichtewelle vorgeschlagen, die mit einem Maximum im Widerstand bei etwa 50 K begründet wird. Dieses Maximum tritt allerdings normalerweise bei Proben guter Qualität nicht auf und wurde insbesondere bei *allen* hier gezeigten Proben nicht beobachtet.

MI-Ubergänge werden auch im Zusammenhang mit Quantenphasenübergängen intensiv untersucht. Der MI-Ubergang kann dann als kontinuierlicher Phasenübergang bei T = 0 in Abhängigkeit eines Kontrollparameters beschrieben werden. In vielen Systemen kann der Ubergang von metallischem oder supraleitendem Verhalten mit endlicher Leitfähigkeit bei T = 0 zu isolierendem Verhalten mit verschwindender Leitfähigkeit an einem solchen Parameter festgemacht werden [25, 84, 85]. Bei den jeweiligen Systemen wurde als Kontrollparameter entweder die Ladungsträgerkonzentration. Druck oder die Unordnung im System angenommen. Ein Beispiel für einen solchen MI-Ubergang ist der Mott-Hubbard-Übergang in mit Phosphor dotiertem Silizium. Dort wurde abhängig von der Phosphor- und damit der Ladungsträgerkonzentration metallisches Verhalten oder ein Mott-Isolator gefunden [25]. Ublicherweise kann in solchen Systemen der Widerstand auf eine universelle Funktion des Kontrollparameters und der Temperatur skaliert werden, und zwar sowohl auf der metallischen als auch auf der isolierenden Seite des Ubergangs [26]. Ein solches Skalenverhalten mit dem Magnetfeld Bals Kontrollparameter wurde auch für den magnetfeldabhängigen Supraleiter-Isolator (SI)-Übergang in stark ungeordneten 2D Filmen gefunden [84, 86, 87]. In diesen Systemen kann der Widerstand mit einer universellen Funktion f auf der supraleitenden und der isolierenden Seite des Ubergangs beschrieben werden:

$$R = R_{\rm c} f((B - B_{\rm c})/T^{\kappa}). \tag{5.3}$$

 $B_{\rm c}$ ist hier das kritische Feld des Quantenphasenübergangs bei T = 0. Der Widerstand am kritischen Feld $R_{\rm c}$ sollte eigentlich temperaturunabhängig sein. Meist ist der kritische Widerstand aber eine Funktion der Temperatur $R_{\rm c} = R_{\rm c} (T)$ [87]. Der kritische Exponent des Übergangs $\kappa = 1/z\nu$ setzt sich zusammen aus dem kritischen Exponenten ν , der die Divergenz der Kohärenzlänge am Übergang bei T = 0 beschreibt, und dem dynamischen kritischen Exponenten z, der die Auswirkung endlicher Temperaturen berücksichtigt. In 2D Filmen wurden Werte von z = 1 und $\nu \geq 1$ vorhergesagt und auch beobachtet ($\nu \approx 1,3$) [84,86]. Bei neueren Messungen an dünnen Wismutschich-



Abbildung 5.5: Skalierte Auftragung der Daten für $R_{\rm b}$ aus Abb. 5.3. Der Widerstand wurde dazu auf den jeweiligen Widerstandswert $R_{\rm c}(T)$ am kritischen Magnetfeld normiert. Die Daten skalieren mit $B_{\rm c} = 3,5$ T und $\kappa = 0,65$ auf eine universelle Kurve. Inset: Magnetowiderstand für eine Probe mit geringerer Oszillationsamplitude bei verschiedenen Temperaturen bis 33 T (aus [65]).

ten ergaben sich Abweichungen von diesen Werten, die eine komplexere Beschreibung nötig machen [87].

Ein solches dynamisches Skalenverhalten mit dem Magnetfeld als Kontrollparameter kann auch das Verhalten des Magnetowiderstandes in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ beschreiben. Die Daten wurden dazu auf die jeweiligen Widerstandswerte R_c für $B = B_c$ normiert. Abbildung 5.5 zeigt die skalierten Daten mit einem kritischen Exponenten $\kappa = 0.65$ und einem kritischen Magnetfeld $B_c = 3.5 \text{ T}^4$. Die skalierte Auftragung der Daten erstreckt sich über einen Bereich von annähernd 2 Größenordnungen im Hintergrundwiderstand und von etwa einer Größenordnung im Magnetfeld und in der Temperatur. Abweichungen vom universellen Verhalten bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern können mit der Unsicherheit bei der Bestimmung des Hintergrundwiderstandes R_b (B) zusammenhängen. Die endliche Leitfähigkeit der Probe sollte in diesem Szenario nur von thermisch aktivierten Hüpfprozessen herrühren, d. h. für $T \to 0$ sollte der Widerstand in hohen Feldern divergieren. Dies wird bei β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ allerdings nicht beobachtet, dort scheint der Widerstand zu tiefen Temperaturen zu sättigen (vgl. auch [53]) und die skalierte Auftragung bei hohen Feldern und tiefen

⁴Die Daten lassen sich auch mit etwas höheren Werten von $B_c = 4 \text{ T}$ und $\kappa = 0.7 \text{ sinnvoll skalieren}$.



Abbildung 5.6: Skalierte Auftragung des Hintergrundwiderstandes $R_{\rm b}$ der deuterierten Probe D1 für Magnetfelder bis 28 T und tiefste Temperaturen bis 40 mK. Die Daten bis einschließlich 0,5 K können mit $B_{\rm c} = 4$ T und $\kappa = 0,65$ auf eine universelle Kurve skaliert werden. Bei tieferen Temperaturen steigt der Widerstand deutlich schwächer an als nach der universellen Kurve erwartet.

Temperaturen ist nicht mehr möglich. Abbildung 5.6 zeigt eine skalierte Auftragung des Hintergrundwiderstandes der Probe D1 mit deuterierten ET-Molekülen. Hier wurden Messungen zwischen 40 mK und 1,3 K durchgeführt. Die Daten oberhalb etwa 0,4 K lassen sich mit nahezu identischen Parametern ($B_c = 4 \text{ T}, \kappa = 0,65$) skalieren. Die Daten bei tieferen Temperaturen weichen jedoch deutlich von diesem universellen Verhalten ab, der Widerstand steigt schwächer als erwartet. Ein vergleichbares Verhalten wurde auch bei 2D supraleitenden Filmen beobachtet [86] und mit der Ankopplung des Systems an ein dissipatives Bad erklärt. Möglicherweise wird die Leitfähigkeit zu tiefen Temperaturen durch einen zweiten Transportmechanismus bestimmt, der in höheren Temperaturen nur einen verschwindend geringen Beitrag zu σ liefert. Dabei könnte bei β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ den 1D Bändern eine entscheidende Bedeutung zukommen.

Der Wert von $\kappa \approx 0.65$ ist vergleichbar mit Resultaten beim SI-Übergang in 2D ungeordneten Filmen mit $\kappa \approx 0.77$. Ein direkter Vergleich zwischen ungeordneten 2D Schichten und organischen Metallen ist jedoch nicht möglich. In den organischen Systemen handelt es sich im Gegensatz zu den 2D ungeordneten Schichten um sehr reine Einkristalle, während der Unordnung beim SI-Übergang in 2D Filmen eine entscheidende Bedeutung zukommt. Darüberhinaus handelt es sich dort um einen SI-Übergang bei Transport innerhalb der Schichten und der Übergang findet innerhalb der supraleitenden Phase statt, d. h. die gepaarten Elektronen werden lokalisiert [84]. Dieses Modell sollte deshalb oberhalb von B_{c2} nicht mehr anwendbar sein. In [88] wird allerdings ein weiterer Übergang bei höheren Feldern beobachtet, der möglicherweise mit dem Aufbrechen der Cooperpaare verbunden ist und zu einem isolierenden Zustand mit lokalisierten ungepaarten Ladungsträgern führt. In β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ist das kritische Feld des MI-Übergangs⁵ mit $B_c^{\text{MI}} \approx 3,5-4$ T höher als das obere kritische Feld B_{c2} der Supraleitung. Es handelt sich somit vermutlich um einen MI- nicht um einen SI-Übergang, obwohl supraleitende Fluktuationen auch für Felder oberhalb 4 T beobachtet werden können. Der MI-Übergang muss vermutlich auch in einer anderen Universalitätsklasse und mit anderen kritischen Exponenten beschrieben werden als in 2D Filmen. Im Feldbereich unterhalb B_c^{MI} ist der Widerstand zumindest teilweise durch Flussschlauchdynamik im supraleitenden Bereich des Supraleiters bestimmt. Somit ist eine Skalierung der Daten für $B < B_c^{\text{MI}}$ nicht mehr sinnvoll.

5.1.3 Winkelabhängigkeit des Metall-Isolator-Übergangs

Um weitere Einsicht in die Ursache des isolierenden Verhaltens in hohen Magnetfeldern zu erhalten, wurde die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes in hohen Feldern sowohl bei Umgebungsdruck als auch unter hydrostatischem Druck bis etwa 10 kbar untersucht.

Winkelabhängigkeit des MI-Übergangs

Abbildung 5.7 zeigt die Winkelabhängigkeit des Widerstandes bei B = 23 T für verschiedene Temperaturen. Man erkennt neben den AMRO-Maxima bei hohen Feldern SdH-Oszillationen, die den AMRO-Strukturen überlagert sind. Während die Daten für T = 4,2 K weitgehend oberhalb der Daten für 1,3 K liegen und die Probe somit metallisch ist, steigt der Widerstand zu der tiefsten gemessenen Temperatur (T = 0,4 K) wieder an. Eine Ausnahme bilden hier die Winkel Θ_n , an denen für den Spin-Splitting Dämpfungsterm gerade $R_S = 0$ gilt⁶ (vgl. Kapitel 2.3). Dort ist die Aufspaltung der beiden Sätze von Landauniveaus für die unterschiedlichen Spinsorten gerade maximal und die 1. Harmonische in der LK-Formel (2.13) verschwindet. An diesen Winkeln ist das isolierende Verhalten nahezu unterdrückt. Am 1. AMRO-Maximum bei $\Theta \approx 70^{\circ}$ ist die Probe für alle gemessenen Temperaturen isolierend. Dies ist allerdings keine Auswirkung des MI-Übergangs, sondern spiegelt nur die Tatsache wider, dass die AMRO-Maxima für steigende Felder und abnehmende Temperaturen ausgeprägter werden [31].

⁵Um Verwechslungen mit dem kritischen Feld der Supraleitung zu vermeiden wird das kritische Feld des feldinduzierten MI-Übergangs auch $B_{\rm c}^{\rm MI}$ geschrieben.

 $^{^6\}text{Bei}$ Umgebungsdruck mit $g\mu_{\rm c}=3,95$ (vgl. Kapitel 5.2) gilt $n\geq 3.$



Abbildung 5.7: Winkelabhängigkeit des Widerstandes von Probe B1 für B = 23 Tund verschiedene Temperaturen. Bei etwa 70° ist das 1. AMRO-Maximum zu sehen, für kleinere Winkel ausschließlich SdH-Oszillationen. Der Bereich zwischen -75° und -30° ist vergrößert dargestellt. Die Pfeile markieren die Winkel Θ_n , an denen die fundamentale Oszillationsfrequenz verschwindet.

Die Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes wurde für die Probe B1 sowohl an einem dieser Winkel Θ_n als auch zwischen diesen Winkeln untersucht. Für $\Theta = 0^{\circ}$ ergibt sich das erwartete isolierende Verhalten in hohen Magnetfeldern. Die Daten lassen sich — wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben — mit identischen Parametern wie für Probe A skalieren (Anhang: Abb. 7.3). Auch bei dieser Probe ergeben sich Abweichungen vom universellen Verhalten bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern. Ein Polynomfit an die Daten ergab für die Probe B1 eine leicht abnehmende SdH-Amplitude in höchsten Feldern > 20 T. Ein Vergleich mit Magnetisierungsdaten an derselben Probe ergab, dass der Hintergrundwiderstand in hohen Feldern vermutlich größer ist als durch den Polynomfit ermittelt. Dies erklärt die im Vergleich zu Probe A etwas stärkeren Abweichungen von einer universellen Kurve. Die Ermittlung des Hintergrundwiderstandes aus einem Polynomfit sollte für höhere Winkel bessere Resultate liefern, da dann die Oszillationsamplituden kleiner sind.

Abbildung 5.8 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes für $\Theta = -57,9^{\circ}$, Abbildung 5.9 für $\Theta = 38,9^{\circ}$. Im Inset ist der zugehörige Hintergrundwiderstand jeweils mit den für $\Theta = 0^{\circ}$ ermittelten Parametern skaliert. Die Messung für $\Theta = -57,9^{\circ}$



Abbildung 5.8: Feldabhängigkeit des Widerstandes von Probe B1 für $\Theta = -57,9^{\circ}$ oberhalb der 2. Spinsplitting-Nullstelle. Die Struktur direkt oberhalb des supraleitenden Übergangs wird im Text erläutert. Die Daten skalieren mit $B_c = 4 \text{ T}$ und $\kappa = 0,65$ auf eine universelle Kurve (Inset).

zeigt — wie erwartet durch die erhöhte effektive Masse — eine deutlich verringerte Oszillationsamplitude. Der ermittelte Hintergrundwiderstand lässt sich dennoch mit denselben Parametern wie bei $\Theta = 0^{\circ}$ skalieren. Der Mechanismus des MI-Übergangs scheint für diesen Winkel also unverändert zu sein.

Das Maximum im Magnetowiderstand⁷ direkt oberhalb des supraleitenden Übergangs wird in organischen Metallen bei Orientierung des Feldes senkrecht zu den ET-Schichten häufig beobachtet [89–91]. Dieses Verhalten ist in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ besonders ausgeprägt [53] und tritt auch für Winkel $\Theta \neq 0$ auf [69]. Ursache dieses Maximums sind wahrscheinlich zusätzliche Fluktuationsbeiträge nahe am supraleitenden Übergang [92].

Die Messung für $\Theta = 38.9^{\circ} \approx \Theta_3$ zeigt metallisches Verhalten bis etwa 15 T im gemessenen Temperaturbereich. Erst in höchsten Feldern steigt der Widerstand zu tiefen Temperaturen signifikant an, wobei er bei $\Theta = 38.9^{\circ}$ weitaus schwächer ansteigt als bei $\Theta = 0^{\circ}$. Eine Skalierung der Daten im Rahmen der oben beschriebenen Theorie ist nur sehr unvollkommen möglich. Im Inset zu Abb. 5.9 sind die Daten mit den Parametern aus den Messungen bei $\Theta = 0^{\circ}$ und $\Theta = -57.9^{\circ}$ skaliert. Die Daten fallen in

⁷Dieses Maximum ist auch in Abb. 5.1 und in Abb. 7.3 bei Feldern B < 2 T zu sehen.



Abbildung 5.9: Magnetowiderstand von Probe B1 für $\Theta = 38.9^{\circ}$ sehr nahe an der 1. Spinsplitting-Nullstelle Θ_3 . Der Anteil der Frequenz $F = 2F_0$ ist deutlich erhöht. Das kritische Feld des MI-Übergangs ist eindeutig zu höheren Feldern verschoben. Die analog Abb. 5.8 skalierten Daten im Inset fallen in keinem Feld- und Temperaturbereich auf eine universelle Kurve.

keinem Temperatur- und Feldbereich auf eine gemeinsame Kurve. Die beste Skalierung erfolgt mit einem kritischen Feld von $B_c = 10$ T und $\kappa = 0.2$ (Anhang: Inset von Abb. 7.4), allerdings wird auch mit diesen Parametern keine sinnvolle Übereinstimmung der Daten erreicht. Dies lässt es fraglich erscheinen, ob die obige Beschreibung des MI-Übergangs hier noch angewandt werden kann. Deshalb wurde für diesen Winkel auch eine skalierte Auftragung gemäß des Kohlerschen Gesetzes (5.1) vorgenommen (Anhang: Abb. 7.4). Die Übereinstimmung der skalierten Kurven ist hier wesentlich besser als bei $\Theta = 0^{\circ}$ in Abb. 5.3. Nur bei tiefsten Temperaturen steigt der normierte Widerstand in hohen Feldern geringfügig stärker als vorhergesagt. Das verbliebene schwache isolierende Verhalten könnte daraus resultieren, dass der hier eingestellte Winkel nicht exakt der Winkel einer Spinsplitting-Nullstelle ist.

Verhalten unter hydrostatischem Druck

Winkelabhängige Messungen des Widerstandes von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ für B = 13 T wurden auch unter hydrostatischem Druck durchgeführt. Eine Messung bei $p \approx 4$ kbar bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 5.10) zeigt ein qualitativ gleiches Bild wie die Messung bei Umgebungsdruck (Abb. 5.7), nämlich metallisches Verhalten



Abbildung 5.10: Magnetowiderstand von Probe C2 in Abhängigkeit vom Winkel Θ bei einem Druck von 4 kbar. Die Pfeile markieren die Spinsplitting-Nullstellen für diesen Druck, die gestrichelten Pfeile markieren diese Winkel für p = 0.

zwischen 4,3 K und 1,4 K und isolierendes Verhalten zu tieferen Temperaturen. Ausnahmen stellen hier wiederum die Winkel Θ_n dar. Da der Faktor $g\mu_c$ mit steigendem Druck abnimmt (vgl. Kapitel 5.2), hängt auch die Position der Spinsplitting-Nullstellen vom angelegten Druck ab. In Abb. 5.10 sind sowohl die Werte der Winkel Θ_3 und Θ_4 für 4 kbar (durchgezogene Pfeile) als auch für p = 0 (gestrichelte Pfeile) eingezeichnet. Abbildung 5.11 zeigt die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes bei B = 13 T und T = 0,45 K bei drei unterschiedlichen Werten des Druckes. Die Pfeile markieren die Position der Winkel Θ_n für den jeweiligen Druck. Man erkennt, dass zwischen diesen Winkeln der Widerstand bei tiefen Temperaturen (T = 0,45 K) deutlich erhöht ist. Die Probe ist also auch unter Druck zwischen den Spinsplitting-Nullstellen in hohen Feldern isolierend.

Für $p \approx 8.6$ kbar ist der Faktor $g\mu_c$ gerade so groß, dass $\Theta_2 \approx 0^\circ$ ist. Deshalb ist das isolierende Verhalten in dieser Magnetfeldrichtung verschwunden. Dies spiegelt aber nur die Tatsache wider, dass sich die Substanz an den Zustand mit maximal getrennten Landauzylindersätzen annähert.

Der Zustand des Systems bei einem Winkel Θ_n zeichnet sich dadurch aus, dass an der Fermikante immer nur Ladungsträger einer Spinsorte vorliegen. Streumechanismen, die eine Änderung des Elektronenspins erfordern, sind hier unterdrückt. Falls ein



Abbildung 5.11: Winkelabhängigkeit des Widerstandes für Probe C2 für unterschiedliche Druckwerte. Die Pfeile zeigen die jeweiligen Werte der Winkel Θ_n , die sich aufgrund der Druckabhängigkeit des Faktors $g\mu_c$ verändern. Für p = 8,6 kbar ist $g\mu_c \approx 3$ und somit $\Theta = 0^\circ$ nahe an der Spinsplitting-Nullstelle Θ_2 .

solcher Mechanismus für den MI-Übergang verantwortlich wäre, könnte das beobachtete Verhalten erklärt werden. Ob hier ein Zusammenhang mit dem in dieser Substanz beobachteten statischen magnetischen Moment [64] besteht, ist unklar.

Das Resultat der winkelabhängigen Untersuchungen soll nun im Rahmen der Theorien des vorigen Kapitels noch kurz diskutiert werden. Nach dem Modell von Yoshioka [82], das von dem Vorliegen eines periodischen Potentials in der Ebene ausgeht, sollte das isolierende Verhalten bei bestimmten Winkeln verschwinden. Tatsächlich wird auch eine Winkelabhängigkeit des isolierenden Verhaltens beobachtet, aber für alle Druckwerte ist die Probe gerade an den Winkeln der jeweiligen Spinsplitting-Nullstellen nicht isolierend. Eine zufällige Übereinstimmung dieser Winkel mit den Winkeln, die sich aus einem möglichen periodischen Potential ergeben, ist extrem unwahrscheinlich. Deshalb kann diese Erklärung des isolierenden Verhaltens für β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ sicher ausgeschlossen werden.

Der Vorschlag eines "Landaugaps" [83] sollte ebenfalls zu einer eindeutigen Winkelabhängigkeit des Verhaltens führen: $E_{\rm g}(\Theta) = \hbar e B/m_{\rm c} \cos \Theta - \Delta E$. Der Wert von $E_{\rm g}$ wurde für $\Theta = 38.9^{\circ}$ und $\Theta = -57.9^{\circ}$ aus der Temperaturabhängigkeit des Maximums der SdH-Oszillationen bei etwa 25 T nach Formel (5.2) bestimmt. Für $\Theta = -57.9^{\circ}$ erwartet man effektiv ein Verschwinden der Energielücke bei diesem Feld. Tatsächlich sinkt $E_{\rm g}$ zwar auf etwa 20% ab, das isolierende Verhalten bleibt aber deutlich erhalten. Der Landauniveauabstand entspricht hier gerade dem Wert von $\hbar\omega_c$ für $\Theta = 0^\circ$ und 12,2 T. Deshalb ist der Wert für $E_{\rm g}$ in Abb. 5.4 auch an diesem Feld eingetragen (geschlossenes Dreieck). An der Spinsplitting-Nullstelle sollte in diesem Szenario weiterhin ein isolierendes Verhalten an den Maxima der Oszillationen der jeweiligen Spinsorte auftreten. Somit erhält man effektiv eine Verdoppelung der Frequenz, aber keine signifikante Änderung der Energielücke der jeweiligen Landauniveaus für die beiden Spinsorten. Im Gegensatz zu SdH-Oszillationen erwartet man auch keine Auslöschung der Oszillationsamplitude, da nur die Maxima der Oszillationen stark erhöht sind, während die Minima praktisch unverändert bleiben. Bei $\Theta = 38.9^{\circ}$ sollte das isolierende Verhalten nahezu verschwunden sein. Aus den gemessenen Widerstandskurven ergibt sich eine Energielücke von nur etwa 5% des Wertes bei $\Theta = 0^{\circ}$ (offenes Quadrat bei 20 T). Mit zunehmendem Druck stimmt der Winkel $\Theta = 0^{\circ}$ immer besser mit der Spinsplitting-Nullstelle Θ_2 überein (vgl. Abb. 5.11). Nun sollte an der Spinsplitting-Nullstelle isolierendes Verhalten beobachtet werden. Die Probe bleibt jedoch für $\Theta = \Theta_n$ stets metallisch. Im Rahmen der Theorie aus [83] könnte das Verhalten an den Spinsplitting-Nullstellen nur erklärt werden, falls eine thermische Anregung der Ladungsträger auf ein Landauniveau mit entgegengesetzter Spinorientierung möglich wäre. Dadurch würde der Landauniveauabstand für $\Theta = \Theta_n$ gerade halbiert. Der Wert von $E_{\rm g}$ für 38,9° bei 25 T entspräche so einem Feld von etwa 10 T anstelle von etwa 20 T bei 0°. Dieser Wert ist ebenfalls in Abb. 5.4 eingezeichnet (geschlossenes Quadrat). Interessanterweise liegt sowohl dieser Punkt wie auch der Punkt bei $-57,9^{\circ}$ genau auf der Kurve, die die Feldabhängigkeit von $E_{\rm g}$ bei 0° beschreibt. Möglicherweise besteht tatsächlich ein Zusammenhang zwischen dem Abstand der Landauniveaus und dem isolierenden Verhalten, allerdings kann dies nicht mit dem einfachen Zusammenhang $E_{\rm g} = \hbar \omega_{\rm c} - \Delta E$ aus [83] erklärt werden. Auch das isolierende Verhalten für $\Theta = 90^{\circ}$ (vgl. Abb. 5.7) kann sicher nicht mehr durch ein "Landaugap" erklärt werden. Insbesondere das isolierende Verhalten in den Oszillationsminima bei Proben geringerer Oszillationsamplitude (vgl. Kapitel 5.1.2) lässt es eher unwahrscheinlich erscheinen, dass das isolierende Verhalten allein mit der Energielücke zwischen Landauzylindern verstanden werden kann.

Die genaue Ursache des MI-Übergangs in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ist insgesamt noch unklar. Möglicherweise ist das isolierende Verhalten eine direkte Auswirkung eines inkohärenten Transportmechanismus zwischen den ET-Ebenen. Dabei müsste sich im Feld die Kopplung zwischen den Schichten ändern. Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang mit dem beobachteten statischen magnetischen Moment [64].

5.1.4 Inkohärenter Transport

Das in den vorhergehenden Kapiteln beschriebene ausgeprägte Nichtfermiflüssigkeitsverhalten im Zwischenschichtwiderstand lässt erwarten, dass der Transport zwischen den Ebenen in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ wahrscheinlich im Rahmen einer inkohärenten Theorie beschrieben werden muss. In diesem Abschnitt soll bestätigt werden, dass dieses System keines der in Kapitel 2.5 angeführten Kriterien für kohärenten Transport erfüllt. Eine Erklärung des MI-Übergangs in hohen Magnetfeldern im Rahmen einer kohärenten Theorie erscheint kaum möglich.

In mehreren 2D organischen Metallen wurden Signaturen eines kohärenten Transportmechanismus wie Knoten in den MQO gefunden [50, 93–97]. In anderen Systemen, wie z. B. κ -(ET)₂I₃ zeigten sich im zugänglichen Feldbereich keine Knoten in den Quantenoszillationen [33, 98]. Daraus kann eine Obergrenze für t_c und somit für die Wellung des Fermizylinders abgeschätzt werden. Eine genaue Untersuchung des Magnetowiderstandes um $\Theta = 90^{\circ}$ in κ -(ET)₂I₃ zeigt allerdings ein scharfes, etwa 0,4° breites Maximum im Magnetowiderstand exakt bei $\Theta = 90^{\circ}$ [99]. Dieses Maximum wurde für mehrere Azimutalwinkel bestätigt [100]. Es zeigt eindeutig die Existenz einer vollständig ausgebildeten 3D Fermiffäche. Prinzipiell sollten bei sehr kleinen Magnetfeldern ($B \leq 2$ T) Knoten in den MQO auftreten. Die experimentelle Auflösung reicht bislang nicht aus, um Oszillationen in so kleinen Feldern messen zu können.

In β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ wurden sowohl in den dHvA- als auch in den SdH-Untersuchungen bei Messungen ab einem kleinsten Feld von etwa 1,3 T bis zu höchsten Feldern keine Knoten in den MQO gefunden [33, 101, 102]. Auch bei den hier gezeigten Messungen unter hydrostatischem Druck wurden im zugänglichen Feldbereich zwischen etwa 3 T und 15 T keine Knoten gefunden. Für kleinere Felder konnten bei den Messungen unter Druck keine Quantenoszillationen aufgelöst werden, was mit der etwas höheren Dingletemperatur bei diesen Messungen erklärt werden kann. Man kann aus diesen Resultaten mit der LK-Formel (2.13) abschätzen, dass die maximale Differenz zwischen maximaler und minimaler Oszillationsamplitude etwa $\Delta F = (3/4)B_{\min} \approx 1 \text{ T}$ ist. Aus dem Zusammenhang $\Delta F/F = 4t_{\rm c}/\epsilon_{\rm F}$ resultiert somit für das Transferintegral ein maximaler Wert von $t_{\rm c} \approx 15 \,\mu {\rm eV}$. Dabei kann die Fermienergie als $\epsilon_{\rm F} = \hbar^2 k_{\rm F}^2 / 2m_{\rm c}$ angenähert werden mit dem Fermiwellenvektor $k_{\rm F}$ und der über das Zyklotronorbit gemittelten effektiven Masse m_c . Im System β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ist die Fermiquerschnittsfläche des 2D Orbits eine stark elongierte Ellipse mit einem Verhältnis der Halbachsen von etwa 1:9 [65]. Der Fermiwellenvektor $k_{\rm F}$ variiert somit zwischen $k_{\rm F}^{\rm min} = 0.26 \cdot 10^9 \,\mathrm{m}^{-1}$ und $k_{\rm F}^{\rm max} = 2.4 \cdot 10^9 \,\mathrm{m}^{-1}$. Zur Abschätzung von $t_{\rm c}$ wurde aus der Oszillationsfrequenz von F = 199(1) T ein mittlerer Wert für $k_{\rm F}$ zu $\bar{k_{\rm F}} = (2eF/\hbar)^{1/2} =$ $0.78~\cdot 10^9\,{\rm m}^{-1}$ berechnet. Die effektive Masse $m_{\rm c}$ wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Quantenoszillationsamplitude zu $m_{\rm c} = 2,0(1) m_{\rm e}$ ermittelt. Der so erhaltene Wert von $t_{\rm c}$ kann nun mit der Streurate $1/\tau$ in der Probe verglichen werden. Die Streurate kann aus der gemessenen Dingletemperatur $T_{\rm D} = \hbar/2\pi k_{\rm B}\tau$ in der Probe berechnet werden. Mit einer typischen Dingletemperatur in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ von 0,5 K ergibt sich eine Streuzeit $\tau = 2,4 \cdot 10^{-12}$ s. Nach Formel (2.19) ist $\hbar/\tau \approx 280 \,\mu\text{eV}$ viel größer als $t_c = 15 \,\mu\text{eV}$ und somit ist diese Bedingung für kohärenten Transport sicher nicht erfüllt.

Nachdem dieses Resultat die Möglichkeit unterstreicht, dass sich der Transport in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ in das Szenario von Moses und McKenzie einfügt, wurden nun auch die anderen beiden Punkte untersucht. Bei früheren winkelabhängigen Messungen [53, 63, 65] konnte der Magnetowiderstand im Winkelbereich um $\Theta = 90^{\circ}$ nicht untersucht werden, da β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ in Feldern unterhalb etwa 15 T für $\Theta = 90^{\circ}$ supraleitend wird. Zur Untersuchung des 2. und 3. Kriteriums muss aber der normalleitende Widerstand bei 90° untersucht werden. Deshalb wurden Messungen der Winkelabhängkeit des Magnetowiderstandes in Feldern oberhalb des oberen kritischen Feldes B_{c2}^{\parallel} für Magnetfelder parallel zu den hochleitfähigen Schichten durchgeführt. Unter Umgebungsdruck ist $B_{c2}^{\parallel} \approx 13$ T. Aus diesem Grund erfolgten die Messungen im Hochfeldlabor in Grenoble bei Magnetfeldern bis 28 T. Da das kritische Feld B_{c2} von organischen Supraleitern extrem empfindlich auf den hydrostatischen Druck (vgl. Kapitel 5.2.2) ist, kann die Supraleitung bei $\Theta = 90^{\circ}$ durch Anlegen eines Druckes von etwa 4 kbar so stark unterdrückt werden, dass die Probe bereits in einem Magnetfeld von 13 T vollständig im normalleitenden Bereich ist. Abbildung 5.12 zeigt Messungen unter Umgebungsdruck bei B = 23 T und für p = 8.6 kbar bei B = 13 T im Winkelbereich $85^{\circ} < \Theta < 105^{\circ}$. Es wurden jeweils Messungen bei verschiedenen Azimutalwinkeln φ durchgeführt, da die Modulation der Fermifläche und damit das Auftreten eines Maximums bei $\Theta = 90^{\circ}$ durchaus von φ abhängen kann. Eine solche φ -Abhängigkeit wurde z.B. in Sr₂RuO₄ beobachtet [104]. Bei keiner der Messungen wurde ein Maximum im Magnetowiderstand bei 90° gefunden. Dabei wurde der Widerstand der Proben während der Drehung kontinuierlich verfolgt und etwa alle 0,1°-0,4° Messpunkte abgespeichert. So konnte effektiv eine relative Winkelauflösung im Bereich von $\Delta \Theta \approx 0.01^{\circ}$ erreicht werden.

Abbildung 5.13 zeigt für einen Azimutalwinkel Daten für verschiedene Magnetfelder. In kleinen Feldern wird die Probe für $\Theta = 90^{\circ}$ supraleitend. Dies ermöglicht eine zuverlässige Überprüfung des Absolutwinkels. In hohen Feldern zwischen 15 T und 28 T ist die Probe normalleitend, zeigt aber auch in 28 T kein Maximum. Bei Messungen bei 33 T und T = 0.5 K wurde ebenfalls kein Maximum gefunden [99]. Abbildung 5.14 zeigt Messungen bei unterschiedlichem hydrostatischen Druck und $\varphi = 40^{\circ}$. Für hohen hydrostatischen Druck wird der Abstand zwischen den Ebenen verkleinert. Dies könnte zu einer Vergrößerung des Transferintegrals t_c zwischen den ET-Schichten führen und damit zu einem Übergang von inkohärentem zu kohärentem Transport in hohem Druck. Das Fehlen eines Maximums für alle Druckwerte zeigt, dass sich der Transportmechanismus zwischen den Ebenen auch unter hohem Druck nicht grundlegend ändert. Für diese Druckwerte wurde das Resultat ebenfalls an mehreren Azimutalwinkeln überprüft. Für zwei Druckwerte sind Daten für $\varphi = 130^{\circ}$ im Anhang gezeigt (Abb. 7.2).



Abbildung 5.12: Winkelabhängigkeit des Widerstandes von Probe A bei Umgebungsdruck und 23 T (oben) und von Probe C2 bei 8,6 kbar und 13 T. Für keinen der Azimutalwinkel φ kann ein Maximum bei 90° beobachtet werden. Die Kurven sind zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben.



Abbildung 5.13: Widerstand für Θ nahe 90° von Probe B1 für verschiedene Magnetfelder. Bis zu höchsten Feldern von 28 T ist kein Maximum im Widerstand zu erkennen. Für B = 10 T ist die Probe bei $\Theta = 90^{\circ}$ supraleitend. Dies kann zur genauen Festlegung der Winkelskala ausgenutzt werden. Bei B = 13 T sind noch Anzeichen von Supraleitung vorhanden.

Auch aus diesen Messungen kann eine Obergrenze für das Transferintegral t_c angegeben werden. Unter der Annahme einer zylindrischen Fermifläche konnten Hanasaki *et* al. [50] einen Zusammenhang zwischen t_c und der halben Breite des Maximums $\Theta_{\text{peak/2}}$ angeben: $\Theta_{\text{peak/2}} = t_c c' k_F / \epsilon_F$. c' ist hier der Abstand zwischen den ET-Ebenen. Mit den oben berechneten Werten für k_F und ϵ_F und einem Ebenenabstand c' = 1,743 nm kann man abschätzen: $t_c \leq 1 \,\mu\text{eV}$. Dies ist nochmals deutlich kleiner als der Wert, der aus dem Fehlen von Knoten in den MQO als Obergrenze für t_c gefunden wurde.

Als abschließender Test auf kohärenten Transport wurde die Feldabhängigkeit des Zwischenschichtwiderstandes für Felder in den supraleitenden Schichten untersucht. Wiederum wurden Messungen in Feldern bis 28 T bei Umgebungsdruck und bis 13 T in hohem Druck bei 4,0 kbar und 5,4 kbar durchgeführt. Abbildung 5.15 zeigt die Resultate bei p = 0. Die genaue Ausrichtung der Probe auf $\Theta = 90^{\circ}$ war dadurch leicht möglich, dass das obere kritische Feld für 90° gerade maximal wird. Wählt man ein Feld im Bereich des resistiven supraleitenden Übergangs, wird der Widerstand für $\Theta = 90^{\circ}$ minimal. In Abb. 5.15 sind Messungen bei 1,3 K für $\Theta = 88^{\circ}$, 89° und 90° gezeigt. Man erkennt das Ansteigen des kritischen Feldes für $\Theta \rightarrow 90^{\circ}$. Die Daten zeigen deutlich ein Anwachsen des Magnetowiderstandes schwächer als linear bis zu höchsten Feldern.



Abbildung 5.14: Widerstand von Probe C2 nahe 90° für verschiedene Druckwerte. In keiner der Messkurven kann bei $\Theta = 90^{\circ}$ ein Maximum aufgelöst werden. Die Kurven sind zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben.

Für $T = 4,2 \,\mathrm{K}$ ist B_{c2}^{\parallel} deutlich reduziert. Auch bei dieser Temperatur ist das Anwachsen des Magnetowiderstandes oberhalb B_{c2}^{\parallel} vergleichbar mit den Daten bei 1,3 K. Zu kleinen Feldern sieht man noch einen stärkeren Abfall des Widerstandes, der mit dem Einsetzen von Supraleitung erklärt werden kann. Für $T = 0,4 \,\mathrm{K}$ ist das obere kritische Feld nochmals deutlich erhöht⁸. Im Inset zu Abb. 5.15 sind die Daten in einer doppellogarithmischen Skala aufgetragen. Für hohe Felder ergibt sich näherungsweise $R \propto B^{0,9}$. Die Ergebnisse einer vergleichbaren Messung für zwei verschiedene Druckwerte sind im Inset von Abb. 5.16 dargestellt. Auch hier ist der Widerstandsverlauf im gesamten Feldbereich nicht quadratisch. In [31] wird abgeschätzt, ab welchem Feld bei kohärentem Transport Abweichungen vom linearen Verhalten im Magnetowiderstand zu erwarten sind. Die Bedingung hierfür ist:

$$\omega_{\rm c}\tau > \frac{1}{k_{\rm F}c'} \left(\frac{\epsilon_{\rm F}}{t_c}\right). \tag{5.4}$$

Damit diese Bedingung bis 28 T nicht erfüllt ist, muss mit den oben ermittelten Parametern das Transferintegral $t_c \leq 180 \,\mu\text{eV}$ sein. Dieser Grenzwert von t_c liegt oberhalb der beiden anderen ermittelten Werte, d.h. ein Abweichen vom linearen Verhalten in

⁸Aus dieser Messung wurde der Wert für $B_{c2}^{\parallel} = 13,1$ T in Kapitel 4 ermittelt.



Abbildung 5.15: Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes von Probe B1 für Winkel nahe 90°. Das Irreversibilitätsfeld hängt in diesem Winkelbereich sehr empfindlich vom Winkel ab (vgl. (5.6)). Für T = 0.4 K ergibt sich ein oberes kritisches Feld von etwa 13 T am Wendepunkt des resistiven supraleitenden Übergangs. Inset: Doppellogarithmische Auftragung der Daten. Der Widerstand steigt etwas schwächer als linear an.

diesem Feldbereich war nicht zu erwarten. Um die Grenze für t_c in den oben erreichten Bereich von 1 µeV zu verschieben, wären Messungen bis etwa 400 T erforderlich. Bei inkohärentem Transport wird ein Übergang zu einem quadratischen Widerstandsverlauf sogar erst oberhalb etwa 2000 T erwartet [31]. Im Bereich linearen Magnetowiderstandes bei $\Theta = 90^{\circ}$ sollte nach [31] der Widerstand in hohen Feldern und genügend tiefen Temperaturen nicht mehr von der Streuzeit τ und somit auch nicht mehr von der Temperatur abhängen. Dies wurde z. B. in (TMTSF)₂ClO₄ für Temperaturen unterhalb 8 K beobachtet [31]. Abbildung 5.16 zeigt dieses Verhalten für p = 5,4 kbar. Während der Widerstand für B = 0 deutlich zu tiefen Temperaturen abnimmt, bleibt der Widerstand bei B = 13 T unterhalb von 10 K nahezu konstant. Der leichte Anstieg unterhalb 1K ist möglicherweise eine Auswirkung des feldinduzierten MI-Übergangs bei tiefen Temperaturen.

Alle Untersuchungen ergaben übereinstimmend keinerlei Hinweise auf einen kohärenten Transportmechanismus zwischen den ET-Ebenen im untersuchten Feld und Druckbereich. Dies deutet für β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ auf die Existenz von nur schwach gekoppelten 2D Schichten mit einem Nichtfermiflüssigkeitsverhalten im Transport zwischen diesen Schichten hin. Dies wäre in Übereinstimmung mit dem in den vorhergehen-



Abbildung 5.16: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Probe C2 bei $\Theta = 90^{\circ}$ und p = 5,4 kbar für B = 0 und B = 13 T. Für hohe Felder ist der Widerstand unterhalb von 10 K nahezu konstant. Unterhalb von etwa 1 K zeigt sich das isolierende Verhalten des Widerstandes in hohen Feldern. Inset: Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes bei $\Theta = 90^{\circ}$ für verschiedene Druckwerte. Auch unter hydrostatischem Druck steigt der Magnetowiderstand im gesamten Feldbereich schwächer als linear.

den Kapiteln beschriebenen isolierenden Verhalten in hohen Magnetfeldern, das ebenfalls im Rahmen der konventionellen halbklassischen Boltzmann-Transporttheorie nicht erklärbar ist. Weiteren Aufschluss über die Ursache des beschriebenen isolierenden Verhaltens könnte die Untersuchung des Magnetowiderstandes innerhalb der hochleitfähigen Ebenen in hohen Magnetfeldern geben. Falls dieser feldabhängige MI-Übergang in Zusammenhang mit dem inkohärenten Transportmechanismus zwischen den Schichten steht, sollte das isolierende Verhalten bei Transport innerhalb der Ebenen nicht auftreten⁹. Frühere Messungen von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ in dieser Kontaktgeometrie bis 9 T [53] ergaben ein isolierendes Verhalten auch in dieser Kontaktgeometrie. Allerdings sollten diese Resultate vorsichtig interpretiert werden, da kaum ausgeschlossen werden kann, dass ein Teil des Strompfades in der Probe, z. B. aufgrund von Versetzungen, senkrecht zu den ET-Schichten verläuft. Durch die stark anisotrope Leitfähigkeit in der Probe (vgl. Kapitel 4) können diese kleinen Bereiche des Strompfades insgesamt das Verhalten des Gesamtwiderstandes dominieren.

⁹Im Gegensatz dazu sollte z. B. im Szenario eines "Landaugaps" [83] das isolierende Verhalten nicht von der Stromrichtung abhängen.

5.2 Transporteigenschaften unter hydrostatischem Druck

Der größte Teil der niederdimensionalen organischen Systeme reagiert extrem empfindlich auf geringe strukturelle Änderungen. So erhält man eine Vielzahl von verschiedenen Grundzuständen, abhängig von Kontrollparametern wie Magnetfeld oder Druck [5,18]. Der Druck kann dabei entweder extern angelegt oder intern durch Veränderung der Kristallstruktur hervorgerufen werden, indem z.B. die Größe der ladungsneutralisierenden Anionen variiert wird. So erhält man systematische Phasendiagramme für die einzelnen Substanzklassen, die üblicherweise in Abhängigkeit vom Druck p aufgetragen werden. Die einzelnen Substanzen werden innerhalb des Phasendiagramms einem bestimmten Druckwert zugeordnet. Ein solches generisches Druck-Temperatur-Phasendiagramm existiert z. B. für das 1D System $(TM)_2 X$ [105]. Hier steht TM für die Moleküle TMTSF oder TMTTF. Eindimensionale Systeme sind bei tiefen Temperaturen prinzipiell instabil gegen die Ausbildung einer Gitterstörung mit dem doppelten Fermiwellenvektor $2k_{\rm F}$ [1]. Dieser sogenannte Peierlsübergang resultiert in einem isolierenden Grundzustand in Form einer Ladungs- oder Spindichtewelle. Ein entsprechendes Verhalten ist grundsätzlich auch für das 1D Band in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ möglich (vgl. Kapitel 5.1.2). Daneben werden auch magnetische Phasen oder andere isolierende Phasen beobachtet. In Abb. 5.17 ist das Phasendiagramm für die 2D Systeme κ -(ET)₂X gezeigt. Abhängig vom Anion X ändert sich der "chemische" Druck und man erhält bei Umgebungsdruck den antiferromagnetischen Isolator κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl [106] und einige Supraleiter mit Übergangstemperaturen bis $T_c = 11.5 \,\mathrm{K}$ bei κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br [2]. Die Substanzen κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl und κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br befinden sich in unmittelbarer Nachbarschaft eines druckinduzierten SI-Übergangs. So wird einerseits der antiferromagnetische Isolator κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl durch Anlegen eines geringen Druckes von 0,3 kbar supraleitend mit einer Sprungtemperatur von $T_{\rm c} = 12,8$ K. κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br hingegen zeigt kein vollständig diamagnetisches Verhalten mehr, wenn die Wasserstoffatome im ET-Molekül durch Deuterium ersetzt werden. An der Grenze zwischen isolierender und supraleitender Phase scheint der jeweils verwirklichte Grundzustand empfindlich von der Unordnung in der Probe abzuhängen. Deshalb variiert der supraleitende Volumenanteil der deuterierten Probe mit der gewählten Abkühlgeschwindigkeit der Probe [107]. Sowohl in 1D als auch in 2D Systemen wird die Supraleitung durch angelegten Druck rasch unterdrückt. Die Änderung der Sprungtemperatur mit angelegtem Druck erreicht Werte bis zu $\partial T_{\rm c}/\partial p \approx -3 \,{\rm K/kbar}$ in κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ [103] und in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl [69]. Dies ist zwei Größenordnungen mehr als in gewöhnlichen Supraleitern wie z.B. Blei mit $\partial T_{\rm c}/\partial p \approx -36 \,{\rm mK/kbar}$ [108].

 β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ kann bislang keinem prinzipiellen Phasendiagramm zugeordnet werden. Es wurden eine Vielzahl ähnlicher Substanzen synthetisiert (vgl. Tabelle 5.1), von denen allerdings entgegen erster Erwartungen [12] keine supraleitend



Abbildung 5.17: Prinzipielles Druck-Temperatur-Phasendiagramm für κ -(ET)₂X. Hier steht X für das ladungsneutralisierende Anion. Für drei dieser Systeme ist die Lage im Phasendiagramm bei Umgebungsdruck durch Pfeile markiert.

wird. Durch Anlegen eines hydrostatischen Drucks kann das bislang bekannte Druck-Temperatur-Phasendiagramm bis etwa 2,5 kbar von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ [20] zu höherem Druck erweitert werden. Einerseits besteht in dieser Substanz analog zu den oben beschriebenen Systemen die Möglichkeit, dass die supraleitende Sprungtemperatur bei steigendem Druck weiter linear abnimmt und durch Anlegen eines mäßigen Drucks $p \approx 4$ kbar vollständig auf $T_c = 0$ unterdrückt wird. In der Umgebung eines solchen quantenkritischen Punkts können eventuell Abweichungen vom Fermiflüssigkeitsverhalten beobachtet werden. Für Schwerfermion-Systeme existieren ähnliche Szenarien mit einem quantenkritischen Punkt, an dem Nichtfermiflüssigkeitsverhalten beobachtet wird [24]. Andererseits kann durch eine druckinduzierte Änderung in der Kristallstruktur auch ein Übergang in eine isolierende Phase hervorgerufen werden.

In den folgenden Abschnitten werden Messungen des Zwischenschichtwiderstandes von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ bei hydrostatischem Druck bis etwa 14kbar gezeigt. Dabei wird zuerst das Verhalten in hohem Druck oberhalb etwa 9kbar diskutiert, bei dem die Probe einen MI-Übergang bei etwa 150K zeigt. Dieser Übergang von einer supraleitenden Phase bei geringem Druck zu einer isolierenden Phase oberhalb 9kbar zeigt deutliche Signaturen eines Phasenübergangs 1.Ordnung. Es sollen im nächsten Abschnitt sowohl mögliche Ursachen dieses Phasenübergangs diskutiert als auch die Leitfähigkeit in der isolierenden Phase untersucht werden. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels liegt der Schwerpunkt der Diskussion auf den Veränderungen der elektronischen Eigenschaften bei geringem Druck. Insbesondere soll der Bereich untersucht werden, in dem die Supraleitung nahezu unterdrückt ist.

5.2.1 Druckinduzierter Metall-Isolator-Übergang

Temperaturabhängigkeit des Widerstands bei verschiedenen Drücken

Abbildung 5.18 zeigt Messungen des spezifischen Widerstandes von Raumtemperatur bis zu etwa 0,4 K¹⁰. Der Absolutbetrag des spezifischen Widerstandes hat eine Unsicherheit von etwa 30 %, da der Geometriefaktor für die Proben durch die unregelmäßige Form der Kristalle nicht genauer bestimmt werden kann. Der Wert des spezifischen Widerstandes bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck von ρ (300 K) \approx 4 k Ω cm liegt 1-2 Größenordnungen oberhalb der Werte, die für andere 2D organische Metalle in Richtung senkrecht zu den ET-Schichten ermittelt wurden [1]. Anlegen eines hydrostatischen Drucks verbessert die Leitfähigkeit der Kristalle. Im einfachsten Bild wird durch Anlegen von Druck der Abstand zwischen den Molekülen geringer und der Überlapp der Molekülwellenfunktionen wird größer. Damit werden die Bänder breiter, die effektive Bandmasse sinkt und somit nimmt nach Formel (2.5) der Widerstand ab. Erstaunlich ist die starke Verringerung des Widerstandes bei Anlegen eines geringen Drucks $p \approx 0,5$ kbar, die bei beiden untersuchten Proben beobachtet wurde (vgl. Anhang Abb. 7.5).

Die untersuchten Kristalle waren auch unter Druck von Raumtemperatur bis zu tiefen Temperaturen durchgehend metallisch, es wurde kein Maximum im Widerstand wie in [83, 109] beobachtet. Dies und die geringen Dingletemperaturen $T_{\rm D} \approx 1 \,\mathrm{K}$ (vgl. Kapitel 5.2.2) sind ein Hinweis auf die hohe Qualität der untersuchten Proben. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ist unterhalb 20 K näherungsweise quadratisch (vgl. Anhang Abb. 7.7). Diese Temperaturabhängigkeit wird für Elektron-Elektron-Streuung als relevanter Streumechanismus erwartet. Da der Einfluss von Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei Temperaturen von $T = 20 \,\mathrm{K}$ normalerweise gering sein sollte, kann dieses Verhalten als Hinweis auf die Bedeutung der Korrelationen zwischen den Elektronen in dieser Substanz angesehen werden. Dieselbe quadratische Temperaturabhängigkeit wurde auch bei zweidimensionalen Elektronensystemen in organischen Feldeffekttransistoren beobachtet [110]. Dieses Verhalten wird in diesen Systemen erklärt aus Streuprozessen zwischen den Ladungsträgern in einem 2D elektronischen System und den 3D Phononen des ausgedehnten Kristalls. Möglicherweise führt in den 2D organischen Metallen ein entspechender Mechanismus zu der R^2 -Abhängigkeit bis zu Temperaturen von etwa 20 K.

 $^{^{10} {\}rm Alle}$ Messkurven, die in diesem Kapitel gezeigt werden, sind an Probe C2 aufgenommen. Vergleichbare Daten für Probe C1 sind teilweise im Anhang gezeigt.



Abbildung 5.18: Spezifischer Widerstand der Probe C2 von 250 K bis 5 K. Da die Proben stets in einen kalten Kryostaten eingebaut wurden, konnten erst unterhalb von 240 K sinnvolle Messwerte aufgenommen werden.

In Abb. 5.19 sind zusätzlich noch einige Messungen bei hohem Druck $p \ge 9$ kbar eingezeichnet. Die Substanz ist bei hohem Druck nur noch bei hohen Temperaturen oberhalb etwa 150 K metallisch, während der Widerstand zu tiefen Temperaturen stark ansteigt. Die Probe ist somit druckinduziert von einer supraleitenden Phase in eine isolierende Phase übergegangen. Dieser MI-Übergang wurde in beiden untersuchten Proben im gleichen Druckbereich beobachtet. Der Übergang war dabei reversibel und konnte sowohl bei ansteigendem als auch bei abfallendem Druck beobachtet werden. Der kritische Druck p_c des Übergangs hängt jedoch von der Richtung ab, in der der Phasenübergang durchlaufen wird.

In Abb. 5.20 ist der Widerstand bei 77K über dem zugehörigen Druck aufgetragen. In dieser Auftragung ist der metallische klar von dem isolierenden Druckbereich zu trennen. Bei Raumtemperatur deutet sich der isolierende Grundzustand nur durch einen geringfügig höheren Widerstand an (vgl. Abb. 5.19). Im Bereich zwischen 9 und 12 kbar ist sowohl metallisches als auch isolierendes Verhalten möglich. Die Messpunkte sind entsprechend der zeitlichen Abfolge der Messungen durchnummeriert. Daran wird deutlich, dass der beobachtete MI-Übergang eine Hysterese im angelegten Druck aufweist, d. h. der kritische Druck ist deutlich höher bei ansteigendem Druck als bei fal-



Abbildung 5.19: Hier sind zusätzlich zu den Daten von Abb. 5.18 Messungen bei hohem Druck in einer logarithmischen Widerstandsskala gezeigt. Im Bereich zwischen 9 und 12 kbar ist sowohl isolierendes als auch metallisches Verhalten möglich. Die Messung bei 11,7 kbar mit metallischem Widerstandsverlauf wurde nach einer Druckerhöhung durchgeführt. Die Zahlen in den Klammern entsprechen der zeitlichen Abfolge der einzelnen Messungen und ermöglichen eine Zuordnung der Kurven zu den Messpunkten in Abb. 5.20.

lendem. Allerdings ist das systematische Erhöhen des Druckes experimentell schwierig. Um die Fixierschraube (vgl. Kapitel 3.2, Abb. 3.2) drehen zu können, ist es unvermeidlich, dass der mit der hydraulischen Presse angelegte Druck etwas höher ist als der schließlich resultierende Druck nach dem Ausbau aus der Presse. Dies ist vermutlich die Ursache, warum sich die Probe bei der Messung 19 schon in der isolierenden Phase befindet. Der Druck wurde vor der nächsten Messung nochmals verringert, um sicher wieder im metallischen Bereich zu sein und erst dann vorsichtig auf 10 kbar erhöht. Bei dieser Messung (20) war die Probe metallisch bis zu tiefsten Temperaturen.

Dieses hysteretische Verhalten ist typisch für einen Phasenübergang 1. Ordnung, der möglicherweise durch eine strukturelle Änderung in der Probe verursacht wird. Es sind mehrere Substanzen bekannt, die strukturell von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ nur geringfügig abweichen [19, 111], die jedoch alle bei p = 0 einen halbleitenden bzw. isolierenden Grundzustand haben. Im Vergleich mit diesen sollen nun mögliche Ursachen für den Phasenübergang für β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ diskutiert werden.



Abbildung 5.20: Druckabhängigkeit des Widerstandes bei 77K und 295K. Die Zahlen an den Messpunkten bezeichnen die Abfolge der Einzelmessungen. Im Bereich zwischen 9 und 12kbar ist die Probe metallisch bei steigendem Druck und isolierend bei fallendem. Die eingezeichneten Linien dienen der optischen Führung.

Ursache des Phasenübergangs bei hohem Druck

Die ET-Systeme der β'' -Phase sind in der Regel 2D Metalle. Als Anionen kennt man neben AuBr⁻₂, IAuBr⁻ [112] mehrere komplexere größere Anionen [14, 113] wie auch SF₅CH₂CF₂SO₃⁻ [14]. Einige dieser Metalle werden supraleitend. Abgesehen von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ gibt es z. B. das System β'' -(ET)₄(H₃O) $M(C_2O_4)_3 \cdot C_6H_5CN$ (M = Fe, Cr) mit $T_c = 7 K$ (M = Fe) bzw. 6 K (M = Cr) [113]. Im Gegensatz dazu haben die β' -Salze eine 1D elektronische Struktur. Sie sind oft magnetische Halbleiter mit einem antiferromagnetischen Grundzustand unterhalb etwa 20-30 K [114]. Dies hat seine Ursache in der Packungsstruktur dieser Phase mit der stärkeren Dimerisierung innerhalb der Stapel der ET-Moleküle.

Innerhalb der β -ET-Systeme soll β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ mit den Materialien verglichen werden, die sich chemisch am wenigsten unterscheiden. Dazu kann beim Anion SF₅CH₂CF₂SO₃ (vgl. Abb. 5.21) der zentrale Bereich modifiziert werden. Einerseits kann eine der inneren Kohlenstoffgruppen wegfallen, andererseits können die daran gebundenen F- und H-Atome verschieden permutiert werden. Die Bindung zwischen ET-Molekülen und Anionen in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ erfolgt über Wasserstoffbrücken


Abbildung 5.21: Das zentrale Anion $SF_5CH_2CF_2SO_3$ und die Äthylenendgruppen der benachbarten ET-Moleküle. Die Linien deuten die relevanten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Anion und ET-Schicht an.

zwischen den Äthylenendgruppen der ET-Moleküle und den äußeren Sauerstoff- und Fluoratomen der Anionen. Dagegen existiert kein molekularer Kontakt zwischen den zentralen F-Atomen des Anions und der ET-Schicht. Aus diesem Grund sollten die oben genannten Änderungen nur geringe Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften haben. Tatsächlich ergeben sich aber eine Vielzahl von unterschiedlichen Grundzuständen, obwohl sich Kristallstruktur und Bandstrukturrechnungen in den meisten Substanzen kaum unterscheiden [19]. In Tabelle 5.1 sind einige dieser Systeme vom Typ β -(ET)₂SF₅RSO₃ aufgeführt, die sich nur in der Struktur des zentralen Teils Rdes Anions unterscheiden. Diese geringen Modifikationen haben entscheidende Auswirkungen auf die Bindung der Anionen an die ET-Schichten und führen schließlich zu physikalisch völlig verschiedenen Grundzuständen.

	v		- 0	0
R	krist. Phase	Grundzustand	$T_{\rm c}({\rm K})$	Ref.
$\mathrm{CH}_{2}\mathrm{CF}_{2}$	β''	$\operatorname{supraleitend}$	5	[14]
CHFCF_2	β''	isolierend	175	[16]
CHF	β''	$\mathrm{metallisch}^\dagger$	-	[19]
CH_2	β''	halbleitend	-	[19]
CF_2	β'	Spin-Peierls [‡]	45	[19]

Tabelle 5.1: Systeme der Art β -(ET)₂SF₅RSO₃

 † unterhalb von 6 K wird die Substanz halbleitend

[‡]bisher liegen nur Indizien für einen Spin-Peierls-Zustand aus optischen Messungen vor [115]

Wenn eines der zentralen H-Atome des Anions durch F ersetzt wird, ergibt sich ein MI-Übergang bei etwa 175 K [16, 116]. Dieses Verhalten stimmt mit dem oben be-

schriebenen Verhalten in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ unter Druck nahezu überein. Dort beobachtet man eine etwas niedrigere Übergangstemperatur von 150 K. Die Ursache des MI-Übergangs in der chemisch modifizierten Substanz ist vermutlich eine zusätzliche Unordnung in der Anionenschicht, während in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ die Anionenschicht wohlgeordnet ist. Ursache dieser Unordnung ist das chirale Kohlenstoffatom im Anion, das durch das Ersetzen eines Wasserstoffatoms mit Fluor entstanden ist. Dadurch gibt es zwei unterschiedliche Anordnungen für das Anion. In diesem modifizierten Anion können darüberhinaus auch die zentralen F-Atome eine Bindung mit den ET-Molekülen in vergleichbarer Stärke eingehen. Diese beiden Veränderungen führen zu einer Unordnung in der Anionenschicht, die beim Abkühlen eingefroren wird. Die Bandstrukturrechnungen [116] ergeben bei Raumtemperatur kaum Unterschiede zwischen β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ und β'' -(ET)₂SF₅CHFCF₂SO₃. Betrachtet man jedoch die Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten ET-Molekülen [117], die bei Raumtemperatur für beide Systeme vergleichbar ist, ergibt sich für 123 K ein signifikanter Unterschied. Im isolierenden System ist die Wechselwirkungsenergie zwischen Dimeren innerhalb der Stapel nahezu verschwunden, während sie zwischen den Stapeln noch vergleichbar zu β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ist. Es handelt sich somit eher um ein 1D System und um einen MI-Übergang in einem 1D System. Dies ist konsistent mit Ergebnissen aus einer Messung der optischen Leitfähigkeit und der Infrarotreflektivität [116]. Weiterhin wurde in dieser Untersuchung eine nahezu identische effektive Bandmasse wie im Supraleiter gefunden. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass dieser isolierende Grundzustand tatsächlich eine Auswirkung der zusätzlichen Unordnung im System ist und nicht mit Korrelationen im Elektronensystem zusammenhängt. Durch das Anlegen von Druck könnten auch in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ die Abstände von ET-Molekül und Anionen so verändert werden, dass die Bindung zwischen zentralen Fluoratomen und Athylenendgruppen eine stärkere Rolle spielen. Ob dadurch ebenfalls eine zusätzliche Unordnung im System entstehen kann, ist allerdings fraglich, da in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ kein chirales Kohlenstoffatom vorhanden ist, das beim Abkühlen in unterschiedlichen Positionen lokalisiert werden kann.

Die Substanz β'' -(ET)₂SF₅CHFSO₃ hat ebenfalls ein chirales Kohlenstoffatom und Wasserstoffbrücken zwischen Äthylenendgruppen und zentralem Fluor, zeigt aber bei tiefen Temperaturen keine Unordnung in den Anionenschichten. Da die Bandstruktur außerdem nahezu identisch mit der des Supraleiters ist, sind die physikalischen Eigenschaften bei dieser Verbindung näher an denen des Supraleiters als bei allen anderen Substanzen aus Tabelle 5.1 [19, 116]. Dies zeigt sich auch bei Messungen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes. Die Substanz zeigt bei Messungen der Leitfähigkeit innerhalb der Ebene bei etwa 100 K ein Maximum im Widerstand [19], das bei entsprechenden Messungen in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ebenfalls beobachtet wurde¹¹ [14]. Die Substanz bleibt metallisch bis etwa 6 K und zeigt dann halbleitendes Verhalten.

¹¹In einigen Messungen wurde ein solches Maximum auch bei Transport senkrecht zu den Ebenen gefunden [83, 109]. Bei allen hier untersuchten Proben wurde metallisches Verhalten im gesamten Temperaturbereich beobachtet.

Im Inset von Abb. 5.22 ist der Widerstand senkrecht zu den ET-Ebenen dieser Substanz zusammen mit Daten einer supraleitenden Probe (Probe E) gezeigt. Hier wird in β'' -(ET)₂SF₅CHFSO₃ ebenso wie in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ kein Maximum im Widerstand beobachtet. Der qualitative Kurvenverlauf unterscheidet sich nur unterhalb etwa 8 K. Dort wird die eine Probe supraleitend, während die andere in ein halbleitendes Verhalten übergeht. Die Ursache für diesen Übergang ist nicht geklärt. Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen eine nahezu konstante magnetische Suszeptibilität zwischen 100 K und 20 K, wie das für metallische Systeme erwartet wird [19]. Unterhalb von 12K steigt die Suszeptibilität wieder leicht an. Dies ist ein Anzeichen einer Lokalisierung der Ladungsträger, die zu einem paramagnetischen Grundzustand führt. Ursache dieser Lokalisierung könnte eine verstärkte Dimerisierung in den ET-Stapeln durch die Verringerung des Einheitszellenvolumens sein [19]. Eine Verringerung des Einheitszellenvolumens verbunden mit einer verstärkten Dimerisierung der ET-Moleküle ist auch durch Erhöhung des hydrostatischen Drucks möglich. Weitere Einsicht in den Mechanismus beim druckinduzierten MI-Ubergang in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ könnten in diesem Zusammenhang Messungen der Suszeptibilität unter Druck liefern.

In Abb. 5.22 sind Widerstandsdaten aus Messungen im isolierenden Bereich aus Abb. 5.19 in einer Arrhenius-Auftragung gezeigt. Man erkennt zwei charakteristische Bereiche. Bei tiefen Temperaturen unterhalb 30 K kann das Verhalten mit einer halbleitenden Energielücke von etwa 17 meV beschrieben werden. Bei höheren Temperaturen zwischen 70 und 120 K kann der Widerstandsverlauf wiederum mit einem aktivierten Verhalten mit einer größeren Energielücke $E_a \approx 47 \text{ meV}$ beschrieben werden. Alternativ kann das Verhalten in diesem Bereich auch mit einem Zusatzbeitrag zum Widerstand erklärt werden, möglicherweise durch eine Dichtewelle im 1D Band. Interessanterweise kann das halbleitende Verhalten unterhalb 8K in β'' -(ET)₂SF₅CHFSO₃ mit einer vergleichbaren Energielücke $E_a \approx 16 \text{ meV}$ beschrieben werden, wie sie für β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ bei tiefen Temperaturen gefunden wird.

Die beiden Systeme β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ und β' -(ET)₂SF₅CF₂SO₃ sind im gesamten untersuchten Temperaturbereich halbleitend mit Energielücken von 56 meV bzw. 110 meV [19]. In der zweiten Substanz führt vermutlich das Fehlen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen zur Ausbildung einer anderen kristallographischen Phase. Diese β' -Phase zeigt, wie oben schon angedeutet, oft halbleitendes Verhalten und eine eher 1D elektronische Struktur. Messungen der magnetischen Suszeptibilität [19] sowie von optischen Eigenschaften und der Infrarotreflektivität [115] liefern Hinweise auf einen Spin-Peierls-Übergang bei etwa 45 K. In β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ kann wie in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ Unordnung als Ursache des halbleitenden Verhaltens ausgeschlossen werden. Hier wird allerdings eine deutlich unterschiedliche Ladungsverteilung auf die beiden ET-Moleküle A und B eines Dimers beobachtet¹². Deshalb unterscheiden sich die Energien des obersten besetzten Molekülorbitals (HOMO) für

 $^{^{12}}$ Aus Kristallstrukturbestimmungen und Ramanspektroskopie-Messungen ergibt sich übereinstimmend eine Ladungsverteilung zwischen den ET-Molekülen von +0,4 zu +0,6 [19].



Abbildung 5.22: Messungen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes im isolierenden Druckbereich aus Abb. 5.19 in einer Auftragung $\ln(R)$ über 1/T. Während die Probe oberhalb 150 K metallisch ist, finden sich unterhalb dieser Temperatur zwei halbleitende Bereiche mit unterschiedlicher Steigung in dieser Auftragung. Inset: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ (Probe E) und β'' -(ET)₂SF₅CHFSO₃ [119].

die unterschiedlichen Molekülpositionen beträchtlich und innerhalb eines ET-Stapels wird die Wechselwirkung zwischen den Dimeren deutlich verringert [19]. Die dadurch entstehende Ladungsträgerlokalisierung könnte das halbleitende Verhalten erklären. Allerdings liegt in β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ die Ladungstrennung schon bei Raumtemperatur vor und tritt nicht erst beim Abkühlen unter eine charakteristische Temperatur auf.

Die Möglichkeit von Ladungsordnung in ET-Systemen der α - und θ -Phase wird in [17] theoretisch untersucht. Dort wird in Abhängigkeit der Dimerisierung der ET-Moleküle und der Wechselwirkung zwischen den Molekülen eine paramagnetische metallische Phase, ein antiferromagnetischer Isolator oder eine Phase mit Ladungsordnung vorhergesagt. Es ergibt sich konsistent mit dem hier beschriebenen β'' -System β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ bei abnehmender Wechselwirkung zwischen den Dimeren eine ladungsgeordnete isolierende Phase. In den Systemen der θ -Phase nimmt mit steigendem Druck das Überlappintegral zwischen den Stapeln ab, da sich die Orientierung der Moleküle zueinander verändert. Somit wird mit steigendem Druck ein MI-Übergang induziert [118]. Ein vergleichbarer Mechanismus könnte nach [17] auch für β'' -(ET)₂X-Systeme relevant sein. Zur Aufklärung, welcher Mechanismus in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ in hohem Druck tatsächlich zur Ausbildung eines isolierenden Grundzustandes beiträgt, sind Neutronenstreumessungen unter Druck geplant. Dort soll geklärt werden, ob die Kristallstruktur unter Druck verändert wird und sich eine Unordnung in den Anionenschichten oder eine Änderung der Dimerisierung der ET-Moleküle ergibt. Eine Schwierigkeit bei Neutronenstreuung in dieser Substanz ist der große inkohärente Streuquerschnitt von Wasserstoff. Idealerweise sollten deshalb in den untersuchten Proben sowohl bei den ET-Molekülen als auch bei den Anionen die Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt sein. Bei den bislang untersuchten deuterierten Proben (vgl. Kapitel 4) war jeweils nur das ET-Molekül deuteriert.

5.2.2 Änderung der elektronischen Eigenschaften

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwiefern sich die in Kapitel 4 beschriebenen elektronischen Eigenschaften nach Anlegen eines hydrostatischen Drucks ändern. Aus Widerstandsmessungen kann hierbei die kritische Temperatur T_c abgeschätzt und das Irreversibilitätsfeld bestimmt werden. Weiterhin wird die Frage untersucht, ob in der metallischen Phase schon Anzeichen des MI-Übergangs unter Druck zu erkennen sind und ob sich Korrelationen zwischen dem feldinduzierten und dem druckinduzierten MI-Übergang zeigen.

Änderung der supraleitenden Parameter

Die Sprungtemperatur von organischen Supraleitern hängt empfindlich vom angelegten Druck ab. Für β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ wurde in einer Gasdruckzelle im Temperaturbereich oberhalb 1,8 K und bei Drücken bis 2,5 kbar eine lineare Abnahme des kritischen Feldes mit dem Druck mit einer Steigung $\Delta T_{\rm c}/\Delta p = -1.34 \,{\rm K/kbar}$ beobachtet [20]. Abbildung 5.23 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes für B=0unterhalb 10 K für einige Druckwerte. Wie erwartet nimmt die Ubergangstemperatur mit steigendem Druck ab. In Abb. 5.24 ist $T_{\rm c}$ in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Als Kriterium für $T_{\rm c}$ wurde hier das Absinken des Widerstandes auf 50% vom jeweiligen normalleitenden Restwiderstand angenommen, da dieses Kriterium für alle Druckwerte vergleichbar angewandt werden konnte. Für Druckwerte bis 2,5 kbar nimmt die Ubergangstemperatur wie in [20] beschrieben ab. Aus Messungen der thermischen Ausdehnung wurde die uniaxiale Druckabhängigkeit von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ bestimmt [21]. Dabei zeigt sich wie schon in κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ eine starke Änderung von $T_{\rm c}$ bei Druck senkrecht zu den Ebenen (-5,9 K/kbar). Der aus den uniaxialen Druckkoeffizienten berechnete Volumenwert $-1.61 \,\mathrm{K/kbar}$ ist etwas höher als der in [20] gemessene Wert. In einer einfachen qualitativen Betrachtung erwartet man mit steigendem Druck eine Erhöhung des Überlapps der Molekülorbitale. Damit verbunden ist eine Vergrößerung der Bandbreite und eine Verringerung der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_{\rm F})$. Dies führt nach der bekannten BCS-Beziehung $T_{\rm c} \propto e^{-1/V_0 N(E_{\rm F})}$



Abbildung 5.23: Widerstand von Probe C2 im Temperaturbereich zwischen 0,4 und 10 K. Der supraleitende Übergang bei etwa 5K bei Umgebungsdruck wird mit steigendem Druck schnell zu tiefen Temperaturen verschoben. Inset: Magnetowiderstand bei T = 0.44 K für dieselben Druckwerte. Für p = 0 wurde eine Messung an Probe B1 eingezeichnet (graue Linie).

zu einer Abnahme der Sprungtemperatur. Allein dadurch kann allerdings die starke Druckabhängigkeit von T_c nicht erklärt werden [21,22]. Dies wird im Abschnitt "Effektive Massen und g-Faktor" ausführlicher diskutiert.

Für höheren Druck ist die Abnahme von T_c mit steigendem Druck geringer. So findet sich bis zu einem Druck von 11,5 kbar zu tiefen Temperaturen ein Abfall im Widerstand, der mit einsetzender Supraleitung oder zumindest mit supraleitenden Fluktuationen verbunden ist. Die Substanz zeigt somit bis zu dem in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Phasenübergang in eine isolierende Phase durchgängig Anzeichen von Supraleitung. Damit stellt sich die Frage, ob mit Verschwinden der Supraleitung auch die metallische Leitfähigkeit der Probe verschwindet, ob also ein direkter Supraleiter-Isolator-Übergang vorliegt.

Abbildung 5.23 zeigt zusätzlich noch den Magnetowiderstand bis 2 T für verschiedene Druckwerte bei T = 0,44 K. Mit steigendem Druck p werden das obere kritische Feld und das Irreversibilitätsfeld schnell kleiner. Eine quantitative Auswertung des oberen kritischen Feldes aus Widerstandsdaten ist schwierig (vgl. Kapitel 4). Um eine qualitative Aussage über die Veränderung von B_{c2} unter Druck machen zu können, wurde das erste Einsetzen der Supraleitung in Abb. 5.23 abgelesen. Das Irreversibilitätsfeld B_{irr}



Abbildung 5.24: Druckabhängigkeit der supraleitenden Ubergangstemperatur T_c für Probe C1 (offene Symbole) und C2 (geschlossene Symbole). Die Kreise entsprechen jeweils der Temperatur, bei der der Widerstand auf die Hälfte des normalleitenden Werts abgesunken ist. Die Dreiecke sollen andeuten, dass bis zum Phasenübergang in die isolierende Phase Anzeichen von Supraleitung vorhanden sind. Inset: Kritische Felder für Probe C2 bei T = 0.44 K. Das obere kritische Feld (geschlossene Symbole) und das Irreversibilitätsfeld (offene Symbole) wurden dabei wie im Text erläutert ermittelt.

kann aus dem Verschwinden des Widerstandes abgeschätzt werden (vgl. Kapitel 4). Die resultierenden Werte sind im Inset von Abb. 5.24 eingetragen. Das Irreversibilitätsfeld bei T = 0.44 K wird mit steigendem Druck deutlich stärker unterdrückt als die Sprungtemperatur T_c . Die kritischen Felder und die Übergangstemperaturen für die verschiedenen Drücke können also nicht einfach mit einem konstanten Faktor skaliert werden. Die Druckabhängigkeiten der kritischen Felder lassen sich eher mit einer Verschiebung der Temperaturachse unter Druck beschreiben (vgl. Abb. 4.4). Der Übergang zwischen reversibler und irreversibler Phase hängt anscheinend nur vom Abstand zur Sprungtemperatur ab. Die starke Druckabhängigkeit von B_{irr} ist überraschend, da somit auch die Energie, mit der die Flussschläuche verankert sind, empfindlich vom Druck beeinflusst wird. Die genauen Mechanismen der Flussschlauchverankerung in organischen Supraleitern sind noch nicht geklärt, es existieren verschiedene Modelle zur Beschreibung der Irreversibilitätslinie in diesen Materialien¹³. Die Flussschlauch-

 $^{^{13}}$ In [67] wird anhand mehrerer Modelle die Temperaturabhängigkeit des Irreversibilitätsfeldes für β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ diskutiert.

bewegung kann dabei ebenso wie in Kupratsupraleitern oft mit einer thermischen Aktivierung von Flussschläuchen über eine Energiebarriere U_0 beschrieben werden [120]. Die Anregungsenergie U_0 ist in diesem Modell proportional zur Kondensationsenergie eines für das jeweilige System charakteristischen Volumens. Die Wirksamkeit der Haftzentren hängt also mit der Energiedifferenz $F_n - F_s$ zwischen normalleitender und supraleitender Phase zusammen. Die Kondensationsenergie bei B = 0 wiederum definiert das thermodynamische kritische Feld B_{cth} [68]:

$$(F_{\rm n} - F_{\rm s})|_{H=0} = H_{\rm cth}^2 / 8\pi.$$
(5.5)

Durch diese Beziehung ist die Wirksamkeit der Haftzentren und somit das Irreversibilitätsfeld mit dem kritischen Feld $B_{\rm cth}$ verbunden. Dieser Zusammenhang erklärt zumindest teilweise die Druckabhängigkeit von $B_{\rm irr}$.

Auch bei den Messungen unter hydrostatischem Druck zeigt sich eine starke Anisotropie der kritischen Felder. Bei Umgebungsdruck konnte die Winkelabhängigkeit des Irreversibilitätsfeldes gemäß einer Relation von Tinkham für das kritische Feld $B_{\rm c}(\Theta)$ von 2D dünnen Filmen beschrieben werden [53,68]:

$$1 = \left| \frac{B_{\rm c}(\Theta) \cos \Theta}{B_{\rm c}^{\perp}} \right| + \left(\frac{B_{\rm c}(\Theta) \sin \Theta}{B_{\rm c}^{\parallel}} \right)^2.$$
(5.6)

Im Inset von Abb. 5.25 ist der Magnetowiderstand bei $T = 0.45 \,\mathrm{K}$ und $p = 4 \,\mathrm{kbar}$ für verschiedene Winkel aufgetragen. Das kritische Feld nahe 90° ist deutlich erhöht. Eine Auswertung der Winkelabhängigkeit des Irreversibilitätsfeldes ist für p = 4 kbar nicht möglich, da der Widerstand bei diesem Druck nicht mehr vollständig verschwindet. Deshalb wurde die Winkelabhängigkeit des oberen kritischen Feldes untersucht. Das erste Einsetzen der Supraleitung konnte für größere Winkel Θ nicht vergleichbar bestimmt werden. Deshalb wurde ein anderer charakteristischer Punkt des Übergangs ausgewählt, der für alle Winkel vergleichbar gewonnen werden konnte. Als geeignet erwies sich hier der Schnittpunkt zwischen einer linearen Extrapolation des Widerstandes im Übergangsbereich und des Hintergrundwiderstandes oberhalb des Übergangs. Diese beiden Geraden sind in Abb. 5.25 für $\Theta = 93.6^{\circ}$ eingezeichnet. Die so gewonnenen Werte sind in Abb. 5.25 aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist ein Fit nach Gleichung (5.6) an die Daten. Es ergibt sich eine Anisotropie $B_{c2}^{\parallel}/B_{c2}^{\perp} \approx 40$. Dieser Wert kann mit dem Wert bei Umgebungsdruck verglichen werden. Dort ergibt sich bei identischer Auswertung: $B_{c2}^{\parallel}/B_{c2}^{\perp} \approx 12$. Obwohl die Absolutwerte bei dieser Auswertung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, kann die Winkelabhängigkeit der kritischen Felder unter Druck immer noch im Modell von Tinkham für 2D Filme beschrieben werden. Dabei hat die Anisotropie des Systems unter Druck deutlich zugenommen.

Topologie der Fermifläche

Die Topologie der Fermifläche bei Umgebungsdruck, wie sie in Kapitel 4 beschrieben wurde, wurde aus Quantenoszillations- und AMRO-Messungen ermittelt [53,65].



Abbildung 5.25: Winkelabhängigkeit des oberen kritischen Feldes B_{c2} für p = 4 kbar. Die Werte wurden, wie im Inset gezeigt, aus dem Schnittpunkt der linearen Extrapolation des Widerstandes beim supraleitenden Übergang und dem normalleitenden Bereich des Magnetowiderstandes ermittelt. Die jeweiligen Geraden sind für die Daten bei $\Theta = 93.6^{\circ}$ dünn eingezeichnet.

Im Weiteren soll mit diesen Methoden untersucht werden, ob sich die elektronische Struktur unter Druck ändert.

Abbildung 5.26 zeigt Magnetowiderstandsmessungen bei p = 8.6 kbar für verschiedene Winkel Θ . Die Frequenz der Oszillationen wurde über dem Winkel Θ aufgetragen. Für 2D Systeme erwartet man für die Winkelabhängigkeit der Frequenz $F(\Theta) =$ $F_0/\cos(\Theta)$. Die Daten in Abb. 5.26 werden durch diese Abhängigkeit hervorragend beschrieben. Es ergibt sich eine fundamentale Oszillationsfrequenz $F_0(p = 8.6 \text{ kbar}) =$ 232(1) T im Vergleich zu $F_0 = 199(1)$ T bei Umgebungsdruck. Die Winkelabhängigkeit der Oszillationsfrequenz wurde für alle eingestellten Druckwerte überprüft und ergab keinerlei Abweichungen vom oben gezeigten $1/\cos(\Theta)$ -Verhalten im gesamten Druckbereich, in dem metallische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen beobachtet wurde. In Abb. 5.27 ist die Abhängigkeit von $1/F_0$ vom angelegten Druck dargestellt. Der Wert $1/F_0$ beschreibt im realen Raum die Fläche, die der extremalen Fermiquerschnittsfläche entspricht. Die beobachtete Erhöhung der Frequenz und damit der Fermiquerschnittsfläche stimmt qualitativ mit einer druckinduzierten Verkleinerung der Elementarzelle im realen Raum überein. Wenn man einen für organische Supraleiter typischen Wert der Kompressibilität von $\kappa_T = (122 \,\mathrm{kbar})^{-1}$ (für κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ [121]) annimmt, ergibt sich dadurch direkt die relative Änderung des Elementarzellenvolumens im rezipro-



Abbildung 5.26: Winkelabhängigkeit der Oszillationsfrequenz F. Die durchgezogene Linie entspricht einer Abhängigkeit $\propto 1/\cos(\Theta)$. Inset: Magnetowiderstand von Probe C2 für verschiedene Winkel Θ .

ken Raum. Unter der Annahme isotroper und druckunabhängiger Kompressibilitäten in der Probe erhält man für die relative Flächenänderung der Querschnittsfläche der Brillouinzone S_{BZ} bezogen auf den Wert S_{BZ}^0 bei p = 0:

$$S_{\rm BZ} = S_{\rm BZ}^0 e^{\frac{2}{3}\kappa p}.$$
 (5.7)

Die daraus resultierende Erhöhung der Frequenz ist in Abb. 5.27 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Man erkennt, dass die Kompression der Einheitszelle bei weitem nicht ausreicht, um die Frequenzzunahme quantitativ zu erklären. Nun ist die Annahme isotroper Kompressibilität für ein derart anisotropes System sicher eine zu starke Vereinfachung. Messungen der Gitterkonstanten in β -(ET)₂I₃ unter Druck ergeben bis zu einem Faktor zwei unterschiedliche Kompressibilitäten [122] entlang verschiedener Kristallachsen. Die Richtung senkrecht zu den Ebenen ist dabei die Richtung der geringsten Kompressibilität, die Volumenkompressibilität für β -(ET)₂I₃ ergibt sich zu $\kappa_T = (98 \text{ kbar})^{-1}$. Eine solche Anisotropie führt zu einer stärkeren Zunahme der Frequenz mit steigendem Druck, im Idealfall um 50%. Dies reicht immer noch nicht aus, die Diskrepanz zu den gemessenen Werten zu erklären. Um die beobachtete Frequenzzunahme von 15% in 6 kbar erklären zu können, müssten unphysikalisch hohe Anisotropien angenommen werden oder eine nochmals deutlich höhere Kompressibilität κ_T .



Abbildung 5.27: Druckabhängigkeit der inversen Oszillationsfrequenz 1/F und der supraleitenden Sprungtemperatur T_c . Offene Symbole sind aus Messungen an Probe C1, geschlossene Symbole von Probe C2. Die durchgezogene Linie beschreibt die Änderung der Brillouinzone unter der Annahme isotroper Kompressibilität in der Probe.

Eine vergleichbar hohe Frequenzänderung wurde auch in κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ für den α -Orbit gefunden, der einer Fläche von etwa 15% der Brillouinzone entspricht [22]. In κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ wird im Gegensatz zu β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ in hohen Feldern aufgrund von magnetischem Durchbruch noch eine zweite Frequenz beobachtet, deren Fläche aufgrund der Bandfüllung genau der Fläche der Brillouinzone entspricht. Die Frequenzänderung dieses Orbits mit ansteigendem Druck ist deutlich geringer und spiegelt gerade die Kompressibilität der Substanz wider, ohne eine extreme Anisotropie in der Probe voraussetzen zu müssen [22]. Dieses Resultat lässt vermuten, dass die starke Frequenzänderung in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ nicht allein mit der Kompressibilität des Systems erklärt werden kann, sondern die Bandstruktur scheint sich zusätzlich zu verändern.

Auffallend in Abb. 5.27 ist, dass die Frequenz oberhalb von etwa 5kbar nahezu druckunabhängig wird und zu hohen Drücken sogar wieder abnimmt. Dies ist möglicherweise ein Anzeichen dafür, dass die Kompressibilität der Probe in diesem Druckbereich stark abnimmt. Genau in diesem Druckbereich ändert sich auch die Druckabhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur signifikant. Die Daten aus Abb. 5.24 sind in Abb. 5.27 zum Vergleich nochmals eingetragen. Falls die Abnahme von T_c mit einer Änderung der Gitterparameter verbunden ist, wäre die Änderung in $\partial T_c/\partial p$ konsistent mit der Änderung in der Kompressibilität. Die Abnahme der



Abbildung 5.28: Winkelabhängigkeit des Widerstands von Probe C2 für 8,6 kbar bei verschiedenen Azimutalwinkeln φ . Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben. SdH-Oszillationen sind nur für 40° und 66° im Bereich um $\Theta = 40^{\circ}$ zu erkennen.

Frequenz oberhalb 8 kbar weist aber auf eine signifikante Änderung der elektronischen Struktur in diesem Druckbereich hin. Dies wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels ausführlicher diskutiert.

Im gesamten Druckbereich bis 11,5 kbar werden keine Knoten in den SdH-Oszillationen beobachtet. Wie schon in Kapitel 5.1.4 beschrieben, kann bei Messungen der Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes um $\Theta = 90^{\circ}$ bei B = 13 T kein Maximum beobachtet werden. Die Substanz ist auch unter Druck extrem zweidimensional mit möglicherweise inkohärentem Transport zwischen den Ebenen. Die stärkere Anisotropie in B_{c2} für p = 4 kbar weist eher auf eine verstärkte Zweidimensionalität hin.

Die Anisotropie der Fermifläche innerhalb der $\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b$ -Ebene scheint sich unter Druck prinzipiell nicht zu ändern. Abbildung 5.28 zeigt AMRO-Messungen für verschiedene Azimutalwinkel φ bei 8,6 kbar. Die stark unterschiedlichen Positionen der AMRO-Maxima spiegeln die starke Anisotropie der Probe in der $\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b$ -Ebene wieder [65]. Die resultierenden Werte für k_B^{max} bei p = 8,6 kbar unterschieden sich nur geringfügig von den Werten bei p = 0. Die Druckunabhängigkeit der Form der Fermifläche zeigt auch ein Vergleich der AMRO-Messungen eines Azimutalwinkels φ bei verschiedenem Druck (vgl. Abb. 5.11). Die Position der AMRO-Maxima und damit der maximale Fermiwellenvektor k_B^{max} ändern sich mit steigendem Druck kaum. Dieses Verhalten wurde auch noch für andere Azimutalwinkel überprüft (Abb. 7.2). Für alle Messungen ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Umgebungsdruck aus [53,65].

Effektive Massen und g-Faktor

Aus der Temperaturabhängigkeit der SdH-Amplitude kann die effektive Zyklotronmasse m_c gemittelt über ein Zyklotronorbit bestimmt werden. Diese Masse ist gegenüber der Bandmasse m_b aus Bandstrukturrechnungen erhöht. Bei Umgebungsdruck ergibt sich für die berechnete Bandmasse $\mu_b = m_b/m_e = 1,07$, für die effektive Zyklotronmasse $\mu_c = 2,0(1)$ [63]. Die effektive Zyklotronmasse ist im Gegensatz zur Bandmasse durch Elektron-Phonon- und möglicherweise zusätzlich auch durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung renormiert. Nach [34] gilt

$$\mu_{\rm c} = \mu_{\rm b} (1 + \lambda_{\rm ep}) (1 + \lambda_{\rm ee}) \tag{5.8}$$

mit den jeweiligen Kopplungskonstanten λ . Als weitere Information erhält man aus der Winkelabhängigkeit der SdH-Oszillationen den Faktor $g\mu_c$. Aus Messungen dieses Faktors an Probe B1 ergibt sich ein Wert von $g\mu_c = 3,95(2)$ bei Umgebungsdruck¹⁴. Daraus kann ein *g*-Faktor von g = 1,98 berechnet werden. Dieser Wert entspricht etwa dem Wert des nicht renormierten *g*-Faktors, der aus ESR-Messungen zu $g_{\rm ESR} = 2,01$ ermittelt wird [14]. Für die Renormierung des *g*-Faktors gilt:

$$g = \frac{g_{\rm ESR}}{(1+\lambda_{\rm ep})(1+\lambda_{\rm ee}')}.$$
(5.9)

Die hier relevante Elektron-Elektron-Kopplungskonstante λ'_{ee} ist nicht gleich der Kopplungskonstante zur Renormierung der effektiven Zyklotronmasse. Die Kopplungskonstante der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist für beide Fälle identisch. Damit sollte der Faktor $g\mu_c$ nur durch den Einfluss der Elektron-Elektron-Wechselwirkung renormiert werden:

$$g\mu_{\rm c} = g_{\rm ESR}\mu_{\rm b}\frac{1+\lambda_{\rm ee}}{1+\lambda_{\rm ee}'}.$$
(5.10)

Wenn nur die Elektron-Phonon-Wechselwirkung relevant wäre, sollte sich der Wert von $g\mu_c$ nicht vom unrenormierten Wert $g_{\text{ESR}}\mu_b$ unterscheiden. Eine genaue Auswertung der quantitativen Verteilung der Kopplungsstärken ist mit dem obigen Formelsatz nicht möglich, hierfür müsste mindestens einer der Parameter durch eine unabhängige Messung ermittelt werden. Aus Messungen der spezifischen Wärme [64] erhält man einen Kopplungsparameter $\lambda \approx 1,1$ nach einem Modell für Supraleiter mit starker Kopplung. Aus Gleichung (5.8) wird ein Wert von $(1 + \lambda_{ep})(1 + \lambda_{ee}) \approx 1,8$ ermittelt. Der Wert aus der spezifischen Wärme beschreibt die zur Supraleitung relevante Wechselwirkung.

¹⁴Frühere Messungen mit etwas geringerer Winkelauflösung ergaben einen Wert von $g\mu_c = 3,90(5)$ [63, 66].



Abbildung 5.29: Temperaturabhängigkeit der Oszillationsamplitude bei einem mittleren Feld von 11,1 T, normiert auf den Wert bei T = 0. Für p = 10 kbar ergibt ein Fit an die Daten im gesamten Temperaturbereich eine unbefriedigende Beschreibung der Daten. Die gestrichelte Linie wurde mit einem Wert von $\mu_c = 1,23$ an die Daten angepasst. Dieser Wert ergibt sich für ein kleineres mittleres Feld $\bar{B} = 7,84$ T (Inset).

Da der genaue Mechanismus der Supraleitung in organischen Supraleitern und der Ursprung der attraktiven Wechselwirkung nicht klar sind [5], liefert λ keinen Hinweis zur quantitativen Bestimmung der Kopplungsstärken λ_{ep} und λ_{ee} . Außerdem wird bei der Bestimmung von λ aus Messungen der spezifischen Wärme über alle Bänder gemittelt, während aus SdH-Messungen nur die gemittelte effektive Masse des 2D Orbits bestimmt wird.

Durch Anlegen von Druck verändern sich die Werte von effektiver Masse und g-Faktor. Abbildung 5.29 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Amplitude der SdH-Oszillationen bei verschiedenen Druckwerten¹⁵. Die daraus resultierenden Werte für μ_c sind in Abb. 5.30 gezeigt. Die effektive Masse wurde jeweils bei verschiedenen Winkeln Θ bestimmt. Die Winkelabhängigkeit folgt wie erwartet derselben Relation wie die Frequenz der Quantenoszillationen: $m_c(\Theta) = m_c(0)/\cos(\Theta)$. Die Bestimmung des Faktors $g\mu_c$ ist aus Abb. 5.31 ersichtlich. Hier ist die Winkelabhängigkeit der Oszillationsamplitude für p = 3 kbar und p = 6.5 kbar gezeigt. Zunächst wird aus den Nullstellen der

 $^{^{15}\}mathrm{Die}$ Abnahme der Oszillationsamplitude mit steigender Temperatur ist auch in Abb. 7.8 zu sehen.



Abbildung 5.30: Druckabhängigkeit der effektiven Masse (offene Symbole) und von $g\mu_c$ (geschlossene Symbole) für die Probe D1 (Diamant) und D2 (Kreis). Inset: Druckabhängigkeit des g-Faktors von Probe C2. Für alle Daten sind typische Fehlerbalken eingezeichnet. Die Fehlerbalken für $g\mu_c$ liegen — abgesehen von den Punkten bei höchsten Drücken — innerhalb der Ausdehnung der Punkte.

Amplitude der fundamentalen Frequenz der genaue Wert von $g\mu_{\rm c}$ ermittelt. Mit diesem Wert wird dann die durchgezogene Linie nach Formel (2.13) an die Daten angepasst. Die so ermittelte Dingletemperatur ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Feldabhängigkeit der FFT-Amplitude (Abb. 5.32). Die Nullstellen der Amplitude entsprechen gerade dem Fall destruktiver Interferenz der Oszillationen der Ladungsträger unterschiedlicher Spinorientierung. Die nach Gleichung (2.16) ermittelten Werte für $g\mu_c$ sind ebenfalls in Abb. 5.30 eingezeichnet. Im Inset sind zusätzlich die daraus resultierenden Werte des g-Faktors eingezeichnet. Die effektive Masse nimmt im Rahmen der Fehlerbalken linear mit steigendem Druck ab. Bei 10 kbar ergibt sich ein Wert von $\mu_{\rm c} = 1,23$, der nur noch geringfügig oberhalb des Wertes der berechneten Bandmasse $\mu_{\rm b} = 1,07$ bei Umgebungsdruck liegt. Berechnungen der Bandmasse unter Druck liegen bislang nicht vor. Durch den stärkeren Überlapp der Wellenfunktionen erwartet man eine Verbreiterung der elektronischen Bänder und damit eine Verringerung der Bandmasse. Die Anderung der Bandstruktur und damit der Bandmasse unter Druck ist allerdings vermutlich nicht groß, da sich die extremale Fermiquerschnittsfläche auch nur um maximal 15% ändert. In Messungen der spezifischen Wärme für verschiedene organische Supraleiter [9,64,123–125] findet man einen näherungsweise linearen Zusammenhang zwischen λ und $T_{\rm c}$ mit einer Steigung $\Delta T_{\rm c}/\Delta\lambda \approx 5\,{\rm K}$. Weiterhin kann



Abbildung 5.31: Winkelabhängigkeit der Oszillationsamplitude bei p = 3 kbar und bei p = 6,5 kbar. Die Daten bei 6,5 kbar sind um 2,5 nach oben verschoben. Aus den Nullstellen der Amplitude ergibt sich nach (2.16) der Faktor $g\mu_c$. Die Linien sind entsprechend (2.13) an die Daten angepasst.

aus den Daten eine zur Supraleitung minimal notwendige Kopplungskonstante von etwa $\lambda = 0,2$ abgeschätzt werden. In hohem Druck erhält man unter der vereinfachenden Annahme einer druckunabhängigen Bandmasse einen Wert für $(1+\lambda_{ep})(1+\lambda_{ee}) \approx 1,15$. Diese deutlich verringerte Kopplung erreicht unter Umständen den zur Supraleitung notwendigen minimalen Wert nicht mehr. Eine quantitative Auswertung mit der für stark koppelnde Systeme modifizierten McMillan-Formel [126]

$$T_{\rm c} = 1,13\Theta_{\rm D} \exp\left(-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)}\right)$$
(5.11)

ist schwierig, da die genaue Bestimmung der Kopplungskonstante λ aus der effektiven Zyklotronmasse nicht möglich ist¹⁶. Dazu müsste die Veränderung der Bandmasse mit steigendem Druck und der genaue Anteil der einzelnen Kopplungskonstanten in (5.8) an der Kopplungskonstante der Supraleitung λ bekannt sein. Mit der stark vereinfachenden Annahme vernachlässigbarer Elektron-Elektron-Wechselwirkung und konstanter Bandmasse kann der gemessene Zusammenhang zwischen m_c und T_c mit (5.11) nicht beschrieben werden. In [22] wird ein vergleichbares Verhalten für κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ beschrieben. Der Zusammenhang zwischen T_c und der effektiven Masse wird dort in der

¹⁶Für die effektive Coulomb-Abstoßung μ^* wird üblicherweise ein Wert von $\mu^* \approx 0.1$ angenommen.



Abbildung 5.32: SdH-Oszillationen in Probe C2 für $\Theta \approx 0^{\circ}$ bei 0,44 K. Mit steigendem Druck nimmt die Amplitude der SdH-Oszillationen ab. Die Probe für p = 8,6 kbar ist für 0° schon nahe an einer Spinsplitting-Nullstelle. Im Inset ist die feldabhängige Änderung der Oszillationsamplitude in einer Dingleauftragung dargestellt. Die Dingletemperatur ergibt sich direkt aus der Steigung der Kurven.

einfacheren Formel für schwache Kopplung richtig beschrieben, während die Beschreibung mit Gleichung (5.11) ebenfalls nicht möglich ist. Die Anwendbarkeit der Formel für schwache Kopplung erscheint fraglich, da Messungen der spezifischen Wärme auch für κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ nur unter der Annahme starker Kopplung richtig beschrieben werden [18]. Die Abweichungen von der Theorie für stark koppelnde Systeme dürften auch bei κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ eher mit der oben beschriebenen Unsicherheit in der Bestimmung von λ aus der effektiven Zyklotronmasse zusammenhängen.

Die Amplitude der SdH-Oszillationen nimmt mit wachsendem Druck ab (Abb. 5.32). Diese Abnahme ist jedoch nicht mit einer Erhöhung der Dingletemperatur in der Probe verbunden, d. h. die Streuzeit in der Probe bleibt weitgehend unverändert. Die Abnahme der Amplitude für $\Theta = 0^{\circ}$ resultiert vor allem aus der Veränderung des Spinsplitting-Dämpfungsfaktors $R_{\rm S}$ zu höherem Druck. Im Inset von Abb. 5.32 ist die Amplitude der fundamentalen Fourierkomponente von $\Delta \sigma / \sigma$ gemittelt über jeweils drei Oszillationen aufgetragen. $A_{\rm FFT}$ ist so normiert, dass die Steigung der Geraden der Dingletemperatur entspricht. Die Steigung und damit die Dingletemperatur ändern sich unter Druck nur wenig. Die Dingletemperaturen variieren zwischen 0,9(1) K und 1,3(1) K. Dies zeigt, dass die Probe keine starken inneren Spannungen durch Druckinhomogenitäten aufweist. Solche räumlich langsam variierenden Probeninhomogenitäten sollten die Zyklotronorbits an verschiedenen Stellen der Probe relativ zueinander außer Phase laufen lassen und so die Oszillationsamplitude reduzieren. Die Normierung der Daten erfolgte hier anhand der dreidimensionalen Beschreibung nach Formel (2.13). Eine Auftragung nach der 2D Theorie entsprechend Gleichung (2.17) brachte im betrachteten Feldbereich keine bessere Beschreibung der Daten. Die Dingletemperaturen aus der 2D Beschreibung liegen grundsätzlich etwa 0,2K höher als bei der konventionellen 3D LK-Theorie.

Zweidimensionale Quantenoszillationen

Eine direkte Beschreibung von $\Delta \sigma / \sigma$ mit der 2D LK-Formel (2.17) ist deutlich schwieriger als bei Magnetisierungsmessungen [32], da bei Widerstandsmessungen die korrekte Bestimmung des Hintergrundwiderstandes unbedingte Vorraussetzung ist (vgl. Kapitel 5.1.1). Eine exakte Bestimmung des Hintergrundwiderstandes erfordert eine simultane Messung von Widerstand und Magnetisierung. Dies war bei den Messungen unter Druck nicht möglich. Ein Hinweis auf einen Übergang zwischen 3D Verhalten in kleinen Feldern zu einem 2D Verhalten in hohen Feldern und tiefen Temperaturen zeigt sich bei der Temperaturabhängigkeit der SdH-Amplitude. Bei Umgebungsdruck beobachtet man eine scheinbare Verringerung der effektiven Masse zu hohen Feldern [32]. Insbesondere die FFT-Amplituden bei tiefsten Temperaturen folgen nicht mehr der vorhergesagten Temperaturabhängigkeit. In [32] wird dies als Anzeichen eines Übergangs von einer dreidimensionalen zu einer zweidimensionalen Beschreibung des Systems gewertet. Hinweise für einen solchen Übergang finden sich bei Umgebungsdruck erst in hohen Feldern ab etwa 20 T. Bei den Messungen unter Druck können die effektiven Massen der geringen Drücke im gesamten Feldbereich bis 13 T konsistent beschrieben werden. Bei hohem Druck (p = 10 kbar) erkennt man zu tiefen Temperaturen Abweichungen von der Fitkurve. Im Inset zu Abb. 5.29 wird die effektive Masse für diesen Druck bei kleineren Feldern ermittelt. Hier ergibt sich ein etwas höherer Wert der effektiven Masse und die Oszillationsamplituden werden im ganzen Temperaturbereich gut von der Fitkurve beschrieben. Die Daten in hohen Feldern werden mit diesem Wert der effektiven Masse ebenfalls gut beschrieben, wenn man die FFT-Amplituden unterhalb von 1 K nicht berücksichtigt (gestrichelte Linie in Abb. 5.29). Somit scheint mit steigendem Druck der Übergang von einer dreidimensionalen zu einer zweidimensionalen Beschreibung der MQO zu kleineren Feldern verschoben zu sein. Dies ist neben der stärkeren Anisotropie des kritischen Feldes ein weiterer Hinweis auf ein Ansteigen der Zweidimensionalität unter Druck.

Verhalten nahe am Metall-Isolator-Übergang

Obwohl der druckinduzierte Metall-Isolator-Übergang mit hoher Wahrscheinlichkeit durch eine strukturelle Umordnung verursacht ist, bleibt offen, inwieweit diese Umordnung durch Veränderungen der elektronischen Struktur begünstigt oder sogar induziert



Abbildung 5.33: Temperaturabhängigkeit der FFT-Amplitude der 2. Harmonischen bei 10 kbar. Die Daten können mit der effektiven Masse $\mu_c = 1,23$ nur unterhalb von 1 K richtig beschrieben werden (gestrichelte Kurve). Zu hohen Temperaturen lassen sich die Daten unter der Annahme zusätzlicher Ladungsträger mit einer geringen Masse $\mu_c \approx 0,15$ erklären (durchgezogene Linie). Im Inset ist die Winkelabhängigkeit der Oszillationsamplitude bei 4,2K gezeigt. Die eingezeichneten Linien werden im Text erläutert.

ist. Deshalb ist die Frage von Interesse, ob sich der Phasenübergang auf der metallischen Seite schon abzeichnet.

In diesem Zusammenhang sind zwei Effekte interessant. Erstens ändert sich die Frequenz der SdH-Oszillationen nahe am MI-Übergang nicht mehr signifikant, bzw. nimmt sogar wieder ab (vgl. Abb. 5.27). Das Kristallgitter kann möglicherweise bei diesem Druck in der vorliegenden kristallographischen Phase nicht mehr stärker komprimiert werden und wechselt in eine andere Kristallstruktur. Diese Erklärung weist eher auf einen rein strukturellen Übergang hin. Allerdings ist die Abnahme der Frequenz nahe am druckinduzierten MI-Übergang nicht mit strukturellen Änderungen zu verstehen.

Nahe am MI-Übergang zeigt sich noch ein weiteres Anzeichen einer deutlich veränderten elektronische Struktur. In der Temperaturabhängigkeit der SdH-Amplitude (vgl. Abb. 5.33) zeigen sich in der 2. Harmonischen, die der doppelten Frequenz der Fundamentalen entspricht, auch zu höheren Temperaturen Abweichungen zum vorhergesagten Verhalten. Die Oszillationsamplitude verschwindet zu hohen Temperaturen viel



Abbildung 5.34: Fourierspektrum des Magnetowiderstandes von Probe C2 bei 10 kbar und 9 K. Man erkennt ein scharfes Maximum bei 460 T = $2F_0$. Inset: Magnetowiderstand bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0,5 K und 9 K. Die Kurven sind zur Erhöhung der Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben.

langsamer, als es bei der entsprechenden effektiven Zyklotronmasse erwartet wird. Abbildung 5.33 zeigt die Amplitude der Fourierkomponente der Frequenz $F_2 = 2F_0$. Gestrichelt eingezeichnet ist die vorhergesagte Temperaturabhängigkeit entsprechend der effektiven Masse $\mu_{\rm c} = 1.23$ der fundamentalen Frequenz. Die Amplitude oberhalb von etwa 2K ist deutlich erhöht. Im Inset von Abb. 5.34 sind Messungen des Magnetowiderstandes für Temperaturen zwischen 0,5 und 9K eingezeichnet. Für diesen Druck befindet sich eine Spinsplitting-Nullstelle nahe bei $\Theta = 0^{\circ}$. Man erkennt mit ansteigender Temperatur deutlich das Verschwinden der 1. Harmonischen, die bei diesem Winkel nur einen geringen Anteil am Gesamtsignal aufweist. Die 2. Harmonische nimmt bei tiefen Temperaturen zunächst stark ab, bleibt dann aber zu höheren Temperaturen erhalten und ist erst oberhalb 9 K nicht mehr auflösbar. Die Temperaturabhängigkeit der FFT-Amplitude kann gut (durchgezogene Linie in Abb. 5.33) durch die Annahme von zwei Oszillationen gleicher Frequenz, aber unterschiedlicher effektiver Masse beschrieben werden. Dabei stimmt die höhere effektive Masse $\mu_{\rm c} = 1,17$ gut mit dem erwarteten Wert überein. Zusätzlich ergibt sich eine sehr kleine Masse von $\mu'_{\rm c} \approx 0,15$. Es stellt sich die Frage, ob es sich hier um ein neues Orbit mit zufällig der zweifachen Frequenz handelt oder ob die Oszillationen der 2. Harmonischen aus einem anderen Grund nicht verschwinden. Einerseits wäre es sehr erstaunlich, sollte durch eine Rekonstruktion der Fermifläche das vorhandene Orbit ungeändert bleiben und ein neues Orbit mit exakt der doppelten Fläche entstehen. Andererseits ist unverständlich, warum sich eine Änderung der Temperaturabhängigkeit der SdH-Amplitude innerhalb eines Orbits nicht auch bei der fundamentalen Frequenz zeigt.

Um diese Frage zu klären, wurde die Winkelabhängigkeit der Oszillationen bei 4,2 K untersucht. Sind für die Oszillationen bei hohen Temperaturen ebenfalls die Ladungsträger des bekannten 2D Orbits verantwortlich, sollten die Oszillationen auch bei hohen Temperaturen bei den Winkeln verschwinden, die für die 2. Harmonische nach (2.16) erwartet werden. Im Inset von Abb. 5.33 ist die FFT-Amplitude für $F = 2F_0$ bei T = 4,2 K winkelabhängig aufgetragen. Die gestrichelte Linie ergibt sich mit dem für die 1. Harmonische ermittelten Parameter $g\mu_c = 3,01$. Diese Kurve weicht von den gemessenen Amplituden bei hohen Temperaturen signifikant ab. Nimmt man nun alternativ ein Orbit mit leichten Ladungsträgern und der Fläche $A = 2A_0$ an, ergibt sich unter Annahme eines Wertes von $g\mu_c \approx 2\mu'_c$ die durchgezogene Linie in Abb. 5.33. Da die gemessenen Amplituden mit dieser Abhängigkeit gut beschrieben werden, besteht in der Tat die Möglichkeit einer rekonstruierten Fermifläche, bei der die ursprünglichen Quantenoszillationen nahezu unberührt bleiben.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch in α -(ET)₂MHg(SCN)₄ (M = K, Rb, Tl) beobachtet [5] und dort mit einer Rekonstruktion der 1D Fermifläche erklärt (vgl. Kapitel 5.1.2). Dies sollte allerdings mit einer Erhöhung des Magnetowiderstandes verbunden sein, was in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ nahe am MI-Übergang nicht beobachtet wird. Dennoch besteht die Möglichkeit einer Ladungs- oder Spindichtewelle im 1D Orbit von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ nahe am MI-Übergang. Das dadurch entstandene periodische Potential im System könnte wiederum einen möglichen strukturell induzierten MI-Übergang treiben. Auch in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br gibt es Anzeichen einer Rekonstruktion der Fermifläche unter hydrostatischem Druck [59]. Dabei findet man zusätzlich Oszillationen mit einer Frequenz, die etwa einem Viertel der berechneten Fermiquerschnittsfläche entsprechen. Die effektiven Massen der neuen Orbits ändern sich jedoch nicht so dramatisch wie in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃. Weiterhin erwartet man für größere Orbits eher eine vergrößerte effektive Masse, wogegen die Masse des zusätzlichen Orbits nur 10% des Wertes des bislang bekannten Orbits erreicht. Dies spricht gegen eine Rekonstruktion der Fermifläche durch eine vergleichbare Überstruktur.

In κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ wurden bei einem Druck von 8,5 kbar [127] ganz ähnliche Oszillationen mit geringer effektiver Masse $\mu_c \approx 0.3$ gefunden, die nicht der fundamentalen Frequenz entsprechen. In κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ wird dies als Quanteninterferenz zwischen dem α -Orbit und dem β -Orbit, das aufgrund magnetischen Durchbruchs entsteht, erklärt. Deshalb können Oszillationen der klassisch verbotenen Frequenz $F_{\beta} - 2F_{\alpha}$ beobachtet werden. In β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ wurde bislang bis zu höchsten Feldern von 60 T [102] kein magnetischer Durchbruch beobachtet, der ein vergleichbares Quanteninterferenzphänomen ermöglichen könnte. Ein ähnliches Verhalten ist jedoch auch zwischen benachbarten 1D Bändern möglich. Im 1D-System (TMTSF)₂ClO₄ wird ein solcher Stark-(Quanteninterferenz)-Effekt im metallischen Bereich für Felder unterhalb des Ubergangs in eine Phase mit einer feldinduzierten Spindichtewelle gefunden. An den Punkten auf der 1D Fermifläche, an denen der Abstand zum benachbarten 1D Orbit am geringsten ist, besteht eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit der Ladungsträger zwischen den Bändern. Somit gibt es zwischen zwei solchen Punkten zwei alternative Bahnen für die Ladungsträger. Die Phasendifferenz zwischen den unterschiedlichen Wegen im reziproken Raum hängt im Magnetfeld mit der umschlossenen Fläche Szusammen und ergibt mit steigendem Feld ebenfalls Oszillationen, die äquidistant im Feld sind und eine Frequenz S aufweisen. Die Winkelabhängigkeit der Oszillationsfrequenz unterscheidet sich bei diesem Effekt nicht von der Frequenzabhängigkeit (2.7) der MQO. Möglicherweise wird mit steigendem Druck der energetische Abstand zwischen den 1D Bändern in β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ (vgl. Abb. 4.3) verringert und die beobachteten Oszillationen resultieren aus dem Beitrag der 1D Bänder zur Gesamtleitfähigkeit. Bei einem solchen Mechanismus kann die Temperaturabhängigkeit der Amplitude nicht mehr durch den Faktor $R_{\rm T}$ aus der LK-Theorie beschrieben werden. Weiterhin sollten diese Oszillationen nur im Widerstand zu beobachten sein. Deshalb ist es wichtig, in Zukunft auch dHvA-Messungen in hohem Druck durchführen zu können.

Schließlich bleibt noch die Frage offen, ob der feldinduzierte MI-Übergang auch Auswirkungen auf die jeweils günstigste Kristallstruktur unter Druck hat und ob andererseits der isolierende Zustand in hohen Feldern durch die Veränderungen der elektronischen Eigenschaften unter Druck beeinflusst wird. Hier sind weitergehende Untersuchungen des Magnetowiderstandes unter Druck in einem größeren Feldbereich nötig. Insbesondere ist interessant, wie sich das kritische Feld des feldinduzierten Übergangs unter Druck verändert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit steigendem Druck die supraleitende Sprungtemperatur unterdrückt wird. Dies ist qualitativ in Übereinstimmung mit einer abnehmenden Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_{\rm F})$ im Zusammenhang mit einer Abnahme der Kopplungsstärke λ , die sich in der starken Abnahme der effektiven Masse zeigt. Hierzu ist der Einfluss von sowohl Elektron-Elektron- als auch von Elektron-Phonon-Wechselwirkung bedeutsam, die starke Druckabhängigkeit von $T_{\rm c}$ kann sicher nicht allein durch die Änderung der Bandstruktur unter Druck verstanden werden. Eine quantitative Auswertung ist sowohl mit der Annahme schwacher Kopplung als auch mit der McMillan-Formel (5.11) für stark koppelnde Systeme nicht möglich. Grund hierfür ist, dass die zur Beschreibung notwendigen Kopplungskonstanten λ_{ep} und λ_{ee} durch die Werte von effektiver Masse und g-Faktor nicht ausreichend bestimmt sind. Nahe am druckinduzierten MI-Übergang werden zusätzliche Oszillationen beobachtet, die entweder mit einer Rekonstruktion der Fermifläche und einem neuen Orbit mit sehr kleiner effektiver Masse erklärt werden können oder möglicherweise durch einen Quanteninterferenzeffekt der eindimensionalen Bänder im reziproken Raum verursacht werden.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die elektrische Leitfähigkeit in hohen Magnetfeldern und unter hydrostatischem Druck untersucht. Es ergab sich das in Abb. 6.1 gezeigte Temperatur-Druck- und Temperatur-Magnetfeld-Phasendiagramm. In Abb. 6.1 sind die wichtigsten Resultate zusammengefasst. Der supraleitende Grundzustand grenzt für steigenden Druck und für steigendes Feld jeweils direkt an eine isolierende Phase, d. h. wenn sich die Probe nicht in einem isolierenden Bereich des Phasendiagramms befindet, ist sie stets supraleitend oder es sind zumindest Anzeichen von supraleitenden Fluktuationen vorhanden. Die Nähe zu einem isolierenden Grundzustand bei β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ zeigt sich auch darin, dass bislang keine weiteren Supraleiter mit vergleichbarer Struktur und ähnlichen Anionen gefunden wurden.

Betrachtet man das Temperatur-Druck-Phasendiagramm bei B = 0 in Abb. 6.1, findet man Supraleitung mit einer resistiven Sprungtemperatur $T_{\rm c} = 5.2 \,\mathrm{K}$ bei p = 0. Mit steigendem Druck nimmt $T_{\rm c}$ zunächst nahezu linear mit $\partial T_{\rm c}/\partial p \approx -1.3$ K/kbar ab (offene Kreise in Abb. 6.1). Für $p \geq 3$ kbar wird die Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur geringer. Auch die effektive Masse der Ladungsträger, die durch Vielteilchenwechselwirkung renormiert wird, nimmt mit steigendem Druck ab. Die experimentell nachgewiesene Verringerung der Kopplungsstärke ist vermutlich für die Abnahme der Sprungtemperatur verantwortlich. Die Frequenz der SdH-Oszillationen F nimmt mit steigendem Druck zu, allerdings kann die Zunahme nicht allein mit der Kompression des Gitters erklärt werden. Zu hohem Druck $(p \ge 9 \text{ kbar})$ fällt F wieder ab. Dies weist auf eine komplexe Änderung der elektronischen Struktur hin. Außerdem treten in diesem Druckbereich zusätzliche Oszillationen der Frequenz $2F_0$ mit ungewöhnlich kleiner effektiver Masse $m_{\rm c} \approx 0.15 \, m_{\rm e}$ auf. Möglicherweise handelt es sich hierbei nicht um SdH-Oszillationen, sondern um einen Quanteninterferenzeffekt, der nur in der elektrischen Leitfähigkeit auftritt. Weiteren Aufschluss können hier Magnetisierungsmessungen unter Druck liefern.

Für hohen Druck $p \ge 12$ kbar findet ein Phasenübergang zu einer Phase mit isolierendem Grundzustand statt. Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um einen Phasenübergang 1. Ordnung. In einem Bereich zwischen 9 und 12 kbar (in Abb. 6.1 schraffiert) findet man sowohl metallisches Verhalten, wenn der Druck erhöht wird, als auch isolierendes Verhalten bei abnehmendem Druck. Im Bereich des isolierenden



Abbildung 6.1: Phasendiagramm von β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ abhängig von Magnetfeld und hydrostatischem Druck. Der supraleitende Zustand (S) wird vom oberen kritischen Feld der Supraleitung B_{c2} und von der supraleitenden Sprungtemperatur T_c begrenzt (offene Symbole). In ausreichend hohen Temperaturen zeigt das System stets metallische Leitfähigkeit (M). In Magnetfeldern oberhalb $B_c^{\text{MI}} \approx 3,5$ T steigt der Widerstand unterhalb einer bestimmten Temperatur (geschlossene Quadrate) zu tiefen Temperaturen an. In hohem Druck oberhalb 9 kbar findet man isolierendes Verhalten unterhalb 150 K (geschlossene Kreise). Der schraffierte Bereich markiert den Hysteresebereich dieses Übergangs. Die Fragezeichen an der gestrichelten Linie deuten an, dass der genaue Verlauf des feldinduzierten MI-Übergangs unter Druck noch unklar ist.

Grundzustandes in hohem Druck ist das System oberhalb von 150K weiterhin metallisch (geschlossene Kreise in Abb. 6.1). Ursache des Phasenübergangs könnte eine strukturelle Änderung im System sein. Der isolierende Grundzustand kann möglicherweise mit einer verstärkten Dimerisierung der ET-Moleküle und einer damit verbundenen Ladungsträgerlokalisierung oder mit einer Ladungsordnung innerhalb der Stapel der ET-Moleküle zusammenhängen. Um weitere Einsicht in die genauen Ursachen des isolierenden Verhaltens zu gewinnen, sind Magnetisierungs- und Neutronenstreumessungen unter Druck geplant. In Abb. 6.1 findet man im Temperatur-Feld-Phasendiagramm bei p = 0 zusätzlich zu den Daten aus dem Phasendiagramm in Kapitel 4 (Abb. 4.4) bei ausreichend tiefen Temperaturen isolierendes Verhalten (I) für höhere Felder als $B_c^{\rm MI} \approx 3.5 \,\mathrm{T}$ (geschlossene Quadrate in Abb. 6.1). Dieser MI-Übergang kann wie andere kontinuierliche Quantenphasenübergänge mit einem dynamischen Skalenverhalten beschrieben werden. Als geeignete Parameter der Skalierung ergeben sich ein kritisches Feld $B_c^{\rm MI} \approx 3.5 \,\mathrm{T}$ und ein kritischer Exponent $\kappa \approx 0.65$. Die Ursache des isolierenden Verhaltens ist noch nicht geklärt. Auffällig ist dabei, dass es an den Spinsplitting-Nullstellen verschwindet. Der elektronische Transport senkrecht zu den leitfähigen Schichten bei tiefen Temperaturen muss vermutlich mit einem inkohärenten Transportmechanismus beschrieben werden, wie er von R.H. McKenzie und P. Moses für 2D organische Supraleiter vorgeschlagen wird [30]. Aus den Messungen kann als Obergrenze für das Transferintegral senkrecht zu den ET-Schichten $t_{\perp} \leq 1 \,\mu \mathrm{eV}$ abgeschätzt werden.

Der feldinduzierte MI-Übergang wird auch unter hydrostatischem Druck beobachtet. Der untersuchte Feldbereich reicht allerdings für eine quantitative Auswertung des kritischen Feldes B_c^{MI} des MI-Übergangs nicht aus. Hierzu sind weitere Messungen unter Druck zu hohen Magnetfeldern notwendig. Insbesondere ist interessant, ob und wie sich B_c^{MI} mit steigendem Druck verändert. Dabei könnte der isolierende Grundzustand weiterhin direkt benachbart zum supraleitenden Grundzustand sein, dann müsste B_c^{MI} wie das obere kritische Feld der Supraleitung B_{c2} (offene Dreiecke) mit steigendem Druck abnehmen. Falls B_c^{MI} hingegen konstant bleibt oder ansteigt und somit eine rein metallische Phase zwischen supraleitendem und isolierendem Grundzustand existiert, sollte der Widerstand auch in der metallischen Region auf eine universelle Kurve skalierbar sein. Weiterhin ist interessant, wie sich der feldinduzierte MI-Übergang zu hohen Drücken $p \geq 9$ kbar nahe am druckinduzierten MI-Übergang entwickelt.

Besonders reizvoll am System β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ ist das reiche Phasendiagramm, in dem verschiedene Phasen durch geringe Veränderungen in Druck, Magnetfeldstärke und -richtung untersucht werden können. Dies bietet, auch wenn bislang bei weitem noch nicht alle Mechanismen verstanden sind, eine große Chance, mehr über die grundlegenden Transportmechanismen in organischen Supraleitern zu lernen und systematische Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur, elektronischen Eigenschaften und Natur der Supraleitung in diesen Systemen zu finden.



Abbildung 7.1: Winkelabhängigkeit des Widerstandes von Probe A bei B = 23 T für verschiedene Azimutalwinkel φ . Die Daten sind zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben. Die ersten AMRO-Maxima sind etwa bei $\Theta = 30^{\circ}$, 40° und 70° für $\varphi = 160^{\circ}$, 100° und 40° .



Abbildung 7.2: Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes von Probe C2 bei 13 T für $\varphi = 130^{\circ}$ bei p = 4,0 kbar und p = 6,5 kbar. Die Lage der AMRO-Maxima ändert sich durch die Änderung des Druckes auch für diesen Azimutalwinkel nur geringfügig. Die geringen Unterschiede in den resultierenden Werten für k_B^{max} bei diesen Messungen sind möglicherweise auf die Ungenauigkeit bei der Einstellung des Azimutalwinkels zurückzuführen.



Abbildung 7.3: Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes von Probe B1 bei $\Theta = 0,4^{\circ}$ für verschiedene Temperaturen. Im Inset ist der Hintergrundwiderstand skaliert mit einem kritischen Feld $B_{\rm c}^{\rm MI} = 3,5$ T und einem kritischen Exponenten $\kappa = 0,65$ aufgetragen. Die Abweichung von einer universellen Funktion bei hohen Feldern und tiefsten Temperaturen ist etwas größer als bei Probe A. Ursache ist wahrscheinlich, dass die Bestimmung von $R_{\rm b}$ durch einen Polynomfit bei Probe A bessere Resultate liefert.



Abbildung 7.4: Normierte Auftragung von $R_{\rm b}$ bei $\Theta = 38,9^{\circ}$ nach dem Kohlerschen Gesetz. Die Daten werden viel besser als bei $\Theta = 0^{\circ}$ (Abb. 5.3) durch eine gemeinsame Funktion beschrieben. Inset: Skalierte Auftragung derselben Daten mit $B_{\rm c}^{\rm MI} = 10 \text{ T}$ und $\kappa = 0,2$. Auch für diese Parameter ist keine sinnvolle Skalierung möglich.



Abbildung 7.5: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Probe C1 für einige Druckwerte. Im Inset ist der Temperaturbereich zwischen 0 und 7K gezeigt. Die supraleitende Sprungtemperatur nimmt mit steigendem Druck schnell ab. Da diese Probe in einer Zweipunktanordnung gemessen wurde, verschwindet der Widerstand nicht vollständig. Das halbleitende Verhalten zu tiefsten Temperaturen wird durch den Graphitleitkleber der Kontakte hervorgerufen.



Abbildung 7.6: Halblogarithmische Auftragung der Daten aus Abb. 7.5. Zusätzlich sind zwei Kurven mit isolierendem Widerstandsverlauf bei hohem Druck eingezeichnet. Die Probe C1 bleibt bei dieser Messreihe mit abnehmendem Druck sogar bis 7,4 kbar isolierend.



Abbildung 7.7: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Probe C2 über dem Quadrat der Temperatur aufgetragen für verschiedene Druckwerte. Bis etwa 20 K gilt annähernd $R \propto T^2$ (dünne Linien).



Abbildung 7.8: Feldabhängigkeit des Widerstandes von Probe C1 zwischen 8 und 15 T für verschiedene Temperaturen. Auch hier ist, abgesehen von den SdH-Oszillationen deutlich das isolierende Verhalten sowohl in den Maxima als auch in den Minima der Oszillationen zu erkennen. Im Inset sind die resultierenden Werte für $\Delta\sigma/\sigma$ zwischen 11 und 15 T aufgetragen. Mit steigender Temperatur nimmt die Oszillationsamplitude entsprechend dem temperaturabhängigen Dämpfungsfaktor $R_{\rm T}$ ab.

Literaturverzeichnis

- T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, Organic Superconductors 2. Auflage (Springer, Berlin, 1998)
- [2] J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini und M.-H. Whangbo, Organic Superconductors: Synthesis, Structure, Properties, and Theory (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992)
- [3] J. Wosnitza, Fermi Surfaces of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors (Springer, Berlin, 1996)
- [4] J. Wosnitza, J. Low Temp. Phys. **117**, 1701 (1999)
- [5] J. Wosnitza, Current Opinion in Solid State and Materials Science 5, 131 (2001)
- [6] I. J. Lee, M. J. Naughton, G. M. Danner und P. M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 78, 3555 (1997); I. J. Lee, D. S. Chow, W. G. Clark, J. Strouse, M. J. Naughton, P. M. Chaikin und S. E. Brown, cond-mat/0001332
- [7] S. Belin, K. Behnia, M. Ribault, A. Deluzet, P. Batail, Synth. Met. 103, 2046 (1999)
- [8] M. Pinteric, S. Tomic, M. Prester, D. Drobac, O. Milat, K. Maki, D. Schweitzer, I. Heinen, W. Strunz, Phys. Rev. B 61, 7033 (2000); A. Carrington, I. J. Bonalde, R. Prozorov, R. W. Giannetta, A. M. Kini, J. A. Schlueter, H. H. Wang, U. Geiser, J. M. Williams, Phys. Rev. Lett. 83, 4172 (1999)
- [9] H. Elsinger, J. Wosnitza, S. Wanka, J. Hagel, D. Schweizer und W. Strunz, Phys. Rev. Lett. 84, 6098 (2000)
- [10] W. A. Little, Phys. Rev. **134**, A1416 (1969)
- [11] D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault und K. Bechgaard, J. Phys. Lett. 41, L95 (1980)

- [12] J. A. Schlueter, U. Geiser, J. M. Williams, J. D. Dudeck, M. E. Kelly, J. P. Flynn, R. R. Wilson, H. I. Zakowicz, P. P. Sche, D. Naumann, T. Roy, P. G. Nixon, R. W. Winter und G. L. Gard, Synth. Metals 85, 1453 (1997)
- [13] J. A. Schlueter, J. M. Williams, U. Geiser, J. D. Dudek, S. A. Sirchio, M. E. Kelly, J. S. Gregar, W. H. Kwok, J. A. Fendrich, J. E. Schirber, W. R. Bayless, D. Naumann und T. Roy, J. Chem. Soc., Chem Commun., 1311 (1995); J. A. Schlueter, J. M. Williams, U. Geiser, J. D. Dudek, M. E. Kelly, S. A. Sirchio, K. D. Carlson, D. Naumann, T. Roy, C. F. Campana, Adv. Mater. 7, 634 (1995)
- [14] U. Geiser, J. A. Schlueter, H. H. Wang, A. M. Kini, J. M. Williams, P. P. Sche, H. I. Zakowicz, M. L. VanZile und J. D. Dudek, J. Am. Chem. Soc. 118, 9996 (1996)
- [15] M. A. Tanatar, T. Ishiguro, T. Kondo und G. Saito, Phys. Rev. B 59, 3841 (1999); M. A. Tanatar, T. Ishiguro, T. Kondo und G. Saito, Phys. Rev. B 61, 3278 (2000)
- [16] I. Olejniczak, B. R. Jones, Z. Zhu, J. Dong, J. L. Musfeldt, J. A. Schlueter, E. Morales, U. Geiser, P. G. Nixon, R. W. Winter und G. L. Gard, Chem. Mater. 11, 3160 (1999)
- [17] H. Seo, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 805 (2000)
- [18] J. Wosnitza, Physikalische Blätter 56, 41 (2000)
- [19] B. H. Ward, J. A. Schlueter, U. Geiser, H. H. Wang, E. Morales, J. P. Parakka, S. Y. Thomas, J. M. Williams, P. G. Nixon, R. W. Winter, G. L. Gard, H.-J. Koo und M.-H. Whangbo, Chem. Mater. **12**, 343 (2000)
- [20] S. Sadewasser, C. Looney, J. S. Schilling, J. A. Schlueter, J. M. Williams, P. G. Nixon, R. W. Winter und G. L. Gard, Solid State Commun. 104, 571 (1997)
- [21] J. Müller, M. Lang, F. Steglich, J. A. Schlueter, A. M. Kini, U. Geiser, J. Mohtasham, R. W. Winter, G. L. Gard, T. Sasaki und N. Toyota, Phys. Rev. B 61, 11739 (2000)
- [22] J. Caulfield, W. Lubczynski, F. L. Pratt, J. Singleton, D. Y. K. Ko, W. Hayes, M. Kurmoo und P. Day, J. Phys.: Condens. Matter 6, 2911 (1994)
- [23] J. M. Williams, H. H. Wang, T. J. Emge, U. Geiser, M. A. Beno, P. C. W. Leung, K. D. Carlson, R. J. Thorn, A. J. Schultz und M.-H. Whangbo, Prog. Inorg. Chem. 35, 51 (1987)

- [24] Eine Ubersicht gibt: H. v. Löhneysen, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 200, 532 (1999)
- [25] S. Waffenschmidt, C. Pfleiderer, H. v. Löhneysen, Phys. Rev. Lett. 83, 3005 (1999)
- [26] D. Belitz und T. R. Kirkpatrick, Rev. of Mod. Phys. 66, 261 (1994)
- [27] S. P. Strong, D. G. Clarke und P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 73, 1007 (1994);
 D. G. Clarke, S. P. Strong, P. M. Chaikin und E. I. Chashechkina, Science 279, 2071 (1998)
- [28] R. H. McKenzie, J. S. Qualls, S. Y. Han und J. S. Brooks, Phys. Rev. B 57, 11854 (1998)
- [29] P. W. Anderson, The Theorie of Superconductivity in the High-T_c Cuprates (Princeton University Press, Princeton, 1997)
- [30] R. H. McKenzie und P. Moses, Phys. Rev. Lett. **81**, 4492 (1998)
- [31] P. Moses und R. H. McKenzie, Phys. Rev. B 60, 7998 (1999)
- [32] J. Wosnitza, S. Wanka, J. Hagel, E. Balthes, N. Harrison, J. A. Schlueter, A. M. Kini, U. Geiser, J. Mohtasham, R. W. Winter und G. L. Gard, Phys. Rev. B 61, 7383 (2000)
- [33] J. Wosnitza, S. Wanka, J. Hagel, R. Häussler, H. v. Löhneysen, J. A. Schlueter, U. Geiser, P. G. Nixon, R. W. Winter und G. L. Gard, Phys. Rev. B 62, R11973 (2000)
- [34] D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1984)
- [35] K. Yamaji, J. Phys. Soc. Jpn. 58, 1520 (1989)
- [36] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia, 1976)
- [37] M. V. Kartsovnik, V. N. Laukhin, S. I. Pesotskii, I. F. Schegolev und V. M. Yakovenko, J. Phys. I France 2, 89 (1992)
- [38] I. M. Lifshitz und A. M. Kosevich, Sov. Phys. JETP 2, 636 (1956)
- [39] D. Shoenberg, J. Low Temp. Phys. 56, 417 (1984)
- [40] N. Harrison, R. Bogaerts, P. H. P. Reinders, J. Singleton, S. J. Blundell und F. Herlach, Phys. Rev. B 54, 9977 (1996)

- [41] S. A. J. Wiegers, M. Specht, L. P. Lévy, M. Y. Simmons, D. A. Richie, A. Cavanna, B. Etienne, G. Martinez und P. Wyder, Phys. Rev. Lett. **79**, 3238 (1997);
 A. Potts, R. Shepherd, W. G. Herrenden-Harker, M. Elliot, C. L. Jones, A. Usher, G. A. C. Jones, D. A. Richie, E. H. Linfield und M. Grimshaw, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 5189 (1996)
- [42] L. W. Schubnikov und W. J. de Haas, Proc. Netherlands Roy. Acad. Sci. 33, 130 & 163 (1930)
- [43] E. M. Lifshits und A. M. Kosevich, J. Phys. Chem. Sol. 4, 1 (1958)
- [44] E. N. Adams und T. D. Holstein, J. Phys. Chem. Sol. 10, 254 (1959)
- [45] G. M. Danner und P. M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 75, 4690 (1995)
- [46] L. Balicas, Phys. Rev. B **59**, 12830 (1999)
- [47] P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 67, 2092 (1991)
- [48] P. W. Anderson, Science **256**, 1526 (1992)
- [49] V. G. Peschansky und M. V. Kartsovnik, Phys. Rev. B 60, 11207 (1999)
- [50] N. Hanasaki, S. Kagoshima, T. Hasegawa, T. Osada und N. Miura, Phys. Rev. B 57, 1336 (1998)
- [51] A. J. Schofield und J. R. Cooper, Phys. Rev. B **62**, 10779 (2000)
- [52] D. Beckmann, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1997)
- [53] S. Wanka, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2000)
- [54] P. Christ, Dissertation, Universität München (TH) (1997)
- [55] M. I. Eremets, High Pressure Experimental Methods (Oxford University Press, Oxford, 1996)
- [56] W. F. Sherman und A. A. Stadtmuller, Experimental Techniques in high Pressure Research (Wiley, Chichester, 1987)
- [57] G. J. Piermarini, S. Block und J. D. Barnett, J. Appl. Phys. 44, 5377 (1973)
- [58] J. Thomasson, C. Ayache, I. L. Spain und M. Villedieu, J. Appl. Phys. 68, 5933 (1990)
- [59] H. Weiss, M. V. Kartsovnik, W. Biberacher, E. Steep, E. Balthes, A. G. M. Jansen, K. Andres und N. D. Kushch, Phys. Rev. B 59, 12370 (1999)

- [60] J. D. Thompson, Rev. Sci. Instrum. 55, 231 (1984)
- [61] N. B. Brandt, S. V. Kuvshinnikov, N. Ya. Minina und E. P. Skipetrov, Instruments and Experimental Techniques 6, 160 (1973)
- [62] T. F. Smith, C. W. Chu und M. B. Maple, Cryogenics 9, 53 (1969)
- [63] D. Beckmann, S. Wanka, J. Wosnitza, J. A. Schlueter, P. G. Nixon, R. W. Winter, G. L. Gard, J. Ren und M.-H. Whangbo, Eur. Phys. J. B 1, 295 (1998)
- [64] S. Wanka, J. Hagel, D. Beckmann, J. Wosnitza, J. A. Schlueter, J. M. Williams, P. G. Nixon, R. W. Winter und G. L. Gard, Phys. Rev. B 57, 3084 (1998)
- [65] J. Wosnitza, S. Wanka, J. S. Qualls, J. S. Brooks, C. H. Mielke, N. Harrison, J. A. Schlueter, J. M. Williams, P. G. Nixon, R. W. Winter, G. L. Gard, Synth. Metals **103**, 2000 (1999)
- [66] J. Wosnitza, G. Goll, D. Beckmann, S. Wanka, J. A. Schlueter, J. M. Williams, P. G. Nixon, R. W. Winter und G. L. Gard, Physica B 246-247, 104 (1998)
- [67] J. Hagel, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) (1997)
- [68] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity 2. Auflage, (McGraw-Hill, New York, 1996)
- [69] J. Hagel, unveröffentlichte Ergebnisse
- [70] M. Lang, F. Steglich, N. Toyota und T. Sasaki, Phys. Rev. B 53, 2590 (1996)
- [71] P. A. Mansky, P. M. Chaikin und R. C. Haddon, Phys. Rev. Lett. 70, 1323 (1993), Phys. Rev. B 50, 15929 (1994)
- [72] A. E. Kovalev, T. Ishiguro, T. Kondo und G. Saito, Phys. Rev. Lett. 62, 103 (2000)
- [73] F. Zuo, X. Su, P. Zhang, J. S. Brooks, J. Wosnitza, J. A. Schlueter, J. M. Williams, P. G. Nixon, R. W. Winter und G. L. Gard, Phys. Rev. B 60, 6296 (1999)
- [74] J. Wosnitza, S. Wanka, J. Hagel, H. v. Löhneysen, J. S. Qualls, J. S. Brooks, E. Balthes, J. A. Schlueter, U. Geiser, J. Mohtasham, R. W. Winter und G. L. Gard, Phys. Rev. Lett. 86, 508 (2001)
- [75] S. J. Blundell und J. Singleton, Phys. Rev. B 53, 5609 (1996)
- [76] M. Kohler, Ann. Phys. (Leipzig) 5, 99 (1949)
- [77] A. B. Pippard, Magnetoresistance in Metals (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1989)
- [78] J. E. Huffman, M. L. Snodgrass und F. J. Blatt, Phys. Rev. B 23, 483 (1981)
- [79] T. Osada, R. Yagi, A. Kawasumi, S. Kagoshima, N. Miura, M. Oshima und G. Saito, Phys. Rev. B 41, 5428 (1990)
- [80] T. Sasaki, N. Toyota, M. Tokumoto, N. Kinoshita und H. Anzai, Solid State Commun. 75, 93 (1990)
- [81] J. Singleton, Rep. Prog. Phys. **63**, 1111 (2000)
- [82] D. Yoshioka, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 3168 (1995)
- [83] M.-S. Nam, A. Ardavan, J. A. Symington, J. Singleton, N. Harrison, C. H. Mielke, J. A. Schlueter, R. W. Winter und G. L. Gard, Phys. Rev. Lett. 87, 117001 (2001)
- [84] M. P. A. Fisher, Phys. Rev. Lett. 65, 923 (1990); A. D. Hebard und M. A. Paalanen, Phys. Rev. Lett. 65, 927 (1990)
- [85] S. Sachdev und O. A. Starykh, Nature (London) 405, 322 (2000)
- [86] N. Mason und A. Kapitulnik, Phys. Rev. Lett. 82, 5341 (1999)
- [87] N. Marković, C. Christiansen, A. M. Mack, W. H. Huber und A. M. Goldman, Phys. Rev. B 60, 4320 (1999)
- [88] M. A. Paalanen, A. F. Hebard und R. R. Ruel, Phys. Rev. Lett. 69, 1604 (1992)
- [89] F. L. Pratt, J. Caulfield, L. Cowey, J. Singleton, M. Doporto, W. Hayes, J. A. A. J. Perenboom, M. Kurmoo und P. Day, Synth. Metals 55-57, 2289 (1993)
- [90] F. Zuo, X. Su, P. Zhang, J. A. Schlueter, M. E. Kelly und J. M. Williams, Phys. Rev. B 57, R5610 (1998)
- [91] F. Zuo, J. A. Schlueter und J. M. Williams, Phys. Rev. B 60, 574 (1999)
- [92] V. V. Dorin, R. A. Klemm, A. A. Varlamov, A. I. Buzdin und D. V. Livanov, Phys. Rev. B 48, 12951 (1993)
- [93] J. Wosnitza, G. Goll, D. Beckmann, S. Wanka, D. Schweitzer und W. Strunz, J. Phys. I France 6, 1597 (1996)
- [94] W. Kang, G. Montambaux, J. R. Cooper, D. Jérome, P. Batail und C. Lenoir, Phys. Rev. Lett. 62, 2559 (1989)
- [95] D. Beckmann, S. Wanka, J. Wosnitza, D. Schweitzer und W. Strunz, Z. Phys. B 104, 207 (1997)

- [96] M. V. Kartsovnik, P. A. Kononovich, V. N. Laukhin, S. I. Pesotskii und I. F. Shchegolev, Sov. Phys. JETP 70, 735 (1990)
- [97] H. Tajima, S. Ikeda, A. Kobayashi, H. Kuroda, R. Kato, H. Kobayashi, Solid State Commun. 82, 157 (1992); K. Kajita, Y. Nishio, T. Takahashi, W. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi und Y. Iye, Solid State Commun. 70, 1189 (1989)
- [98] E. Balthes, D. Schweitzer, I. Heinen, H. J. Keller, W. Strunz, W. Biberacher, A. G. M. Jansen und E. Steep, Z. Phys. B 99, 163 (1996); E. Balthes, M. Schiller, D. Schweitzer, I. Heinen, W. Strunz, E. Steep, A. G. M. Jansen und P. Wyder, Europhys. Lett. 47, 70 (1999)
- [99] J. Wosnitza, J. Hagel, J. S. Qualls, J. S. Brooks, D. Schweitzer, J. A. Schlueter, U. Geiser, J. Mohtasham, R. W. Winter und G. L. Gard, zur Veröffentlichung eingereicht
- [100] N. Tiedau, Wissenschaftliche Arbeit, Universität Karlsruhe (TH) (2001)
- [101] J. Wosnitza, unveröffentlichte Resultate
- [102] J. Wosnitza, S. Wanka, J. Hagel, J. S. Qualls, J. S. Brooks, N. Harrison, E. Balthes, D. Schweitzer, J. A. Schlueter, U. Geiser, J. Mohtasham, R. W. Winter und G. L. Gard, Physica B 294-295, 442 (2001)
- [103] J. E. Schirber, E. L. Venturini, A. M. Kini, H. H. Wang, J. R. Witworth und J. M. Williams, Physica C 152, 157 (1988)
- [104] E. Ohmichi, H. Adachi, Y. Mori, Y. Maeno, T. Ishiguro und T. Oguchi, Phys. Rev. B 59, 7263 (1999); E. Ohmichi, Y. Maeno, S. Nagai, Z. Q. Mao, M. A. Tanatar und T. Ishiguro, Phys. Rev. B 61, 7101 (2000); C. Bergemann, S. R. Julian, A. P. Mackenzie, S. NishiZaki und Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. 84, 2662 (2000)
- [105] D. Jérome, Science **252**, 1509 (1991)
- [106] J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pryka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. Strieby Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung und M.-H. Whangbo, Inorg. Chem. 29, 3272 (1990)
- [107] K. Kanoda, Hyperfine Interact. **104**, 235 (1997)
- [108] B. Bireckoven und J. Wittig, J. Phys. E: Sci. Instrum. 21, 841 (1988)
- [109] X. Su, F. Zuo, J. A. Schlueter, M. E. Kelly und J. M. Williams, Phys. Rev. B 57, R14056 (1998)

- [110] J. H. Schön, Ch. Kloc und B. Batlogg, Nature 408, 549 (2000)
- [111] N. N. Hamel, P. G. Nixon, G. L. Gard, R. L. Nafshun und M. M. Lerner, J. Fluorine Chem. 79, 81 (1996)
- [112] A. Ugawa, K. Yakushi, H. Kuroda, A. Kawamoto und J. Tanaka, Chem. Lett., 1875 (1986); T. Mori, F. Sakai, G. Saito und H. Inokuchi, Chem. Lett., 1037 (1986)
- [113] L. Martin, S. S. Turner, P. Day, K. M. A. Malik, S. J. Coles und M. B. Hursthouse, Chem. Commun., 513 (1999); M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. L. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse und P. Guionneau, J. Am. Chem. Soc. 117, 12209 (1995)
- [114] T. J. Emge, H. H. Wang, P. C. W. Leung, P. R. Rust, J. D. Cook, P. L. Jackson, K. D. Carlson, J. M. Williams, M.-H. Whangbo, E. L. Venturini, J. E. Schirber, L. J. Azevedo und J. R. Ferraro, J. Am. Chem. Soc. 108, 695 (1986); T. J. Emge, H. H. Wang, M. K. Bowman, C. M. Pipan, K. D. Carlson, M. A. Beno, L. N. Hall, B. A. Anderson, J. M. Williams und M.-H. Whangbo, J. Am. Chem. Soc. 109, 2016 (1987); C. Coulon, R. Laversanne, J. Amiell und P. Delhaes, J. Phys C: Solid State Phys. 19, L753 (1986)
- [115] J. M. Pigos, B. R. Jones, Z.-T. Zhu, J. L. Musfeldt, C. C. Homes, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, J. A. Schlueter, B. H. Ward, H. H. Wang, U. Geiser, J. Mohtasham, R. W. Winter und G. L. Gard, Chem. Mater. 13, 1326 (2001)
- [116] B. R. Jones, I. Olejniczak, J. Dong, J. M. Pigos, Z. T. Zhu, A. D. Garlach, J. L. Musfeldt, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, J. A. Schlueter, B. H. Ward, E. Morales, A. M. Kini, R. W. Winter, J. Mohtasham und G. L. Gard, Chem. Mater. 12, 2490 (2000)
- [117] J. A. Schlueter, B. H. Ward, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, J. Parakka, E. Morales, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, R. W. Winter, J. Mohtasham und G. L. Gard, J. Mater. Chem. 11, 2008 (2001)
- [118] H. Mori, S. Tanaka und T. Mori, Phys. Rev. B 57, 12023 (1998)
- [119] S. Wanka, unveröffentlichte Ergebnisse
- [120] Y. Yeshurun und A. P. Malozemoff, Phys. Rev. Lett. **60**, 2202 (1988); A. P. Malozemoff, T. K. Worthington, Y. Yeshurun, F. Holtzberg und P. H. Kes, Phys. Rev. B **38**, 7203 (1988)
- [121] D. Chasseau, J. Gaultier, M. Rahal, L. Ducasse, M. Kurmoo und P. Day, Synth. Met. 41-43, 2039 (1991)

- [122] H. Tanino, K. Kato, M. Tokumoto, H. Anzai und G. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 54, 2390 (1985)
- [123] Y. Nakazawa, A. Kawamoto und K. Kanoda, Phys. Rev. B 52, 12890 (1995)
- [124] J. Wosnitza, X. Liu, D. Schweitzer und H. J. Keller, Phys. Rev. B 50, 12747 (1994)
- [125] B. Andraka, J. S. Kim, G. R. Stewart, K. D. Carlson, H. H. Wang und J. M. Williams, Phys. Rev. B 40, 11345 (1989); J. E. Graebner, R. C. Haddon, S. V. Chichester und S. H. Glarum, *ibid* 41, 4808 (1990)
- [126] P. B. Allen und R. C. Dynes, Phys. Rev. B 12, 905 (1975)
- [127] M. V. Kartsovnik, G. Yu. Logvenov, T. Ishiguro, W. Biberacher, H. Anzai und N. D. Kushch, Phys. Rev. Lett. 77, 2530 (1996)

Danksagung

Nun bleibt mir noch "Dankeschön" zu sagen — Gründe dafür gibt es wahrlich genug:

Ich danke Herrn Prof. J. Wosnitza, dass er mich in die spannende Welt der organischen Supraleiter mitgenommen hat, ohne mich dort je allein gelassen zu haben. Seine vielfältige Unterstützung sowohl inhaltlich wie auch experimentell ist nicht in wenige Worte zu fassen. Ich bin insbesondere für die angenehme und gleichzeitig konstruktive Atmosphäre bei der gemeinsamen Arbeit sehr dankbar. Herrn Prof. E. Dormann danke ich für die Übernahme des Korreferats und auch dafür, dass er beim Schlussspurt ein wachsames Auge auf mich hatte. Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. H. v. Löhneysen, der mir die Möglichkeit gab, einen Blick in verschiedene andere interessante Gebiete der Physik zu werfen und dort mitzuarbeiten. In seiner Arbeitsgruppe eingebunden zu sein, war sehr hilfreich.

Sven Wanka gebührt besonderer Dank für die gute gemeinsame Zeit in der "Organikgruppe", für viele hilfreiche Diskussionen und schöne Messaufenthalte in Grenoble. Detlef Beckmann bleibt (nicht nur) wegen zweier "kleiner" Programme in guter Erinnerung. Danke auch den drei anderen "Organikern" Heiko Elsinger, Mark Reibelt und Nathalie Tiedau. Die Zeit mit ihnen — in und um die Physik — war sehr schön.

Christian Pfleiderer hatte entscheidenden Anteil am Erfolg der Messungen unter Druck. Er hatte stets ein offenes Ohr für meine Probleme und dann auch guten Rat und eine helfende Hand. Gernot Goll war ein sehr angenehmer Begleiter in Grenoble. Von ihm durfte ich sowohl etwas über die Physik in hohen Magnetfeldern als auch viel über die Schönheit der Landschaft um Grenoble lernen. Deshalb vielen Dank diesen Beiden. Ein "merci" auch an Ede Balthes, ohne ihn wären die ersten Schritte in Grenoble viel steiniger gewesen. Zu Andreas Faißt durfte ich immer wieder kommen, wenn der Computer nicht so wollte wie ich. Geduldig löste er Probleme, verbesserte Programme und war auch außerhalb der "Computerei" ein guter Gesprächspartner. Auch ihm herzlichen Dank!

Bei technischen Problemen aller Art war es schön, dass ich mich bei den Werkstätten immer gut aufgehoben wusste. Stellvertretend für alle geht ein besonderer Dank an Herrn Dehm, bei ihm konnte man auf sehr angenehme Art Probleme gegen Lösungen tauschen. Sehr beruhigend war es, sich nie um die Heliumversorgung der Experimente Sorgen machen zu müssen. Deshalb ein Dankeschön an Elmar Bieringer.

Besonders dankbar bin ich für die, mit denen ich so lange — und auch so gut — am Physikalischen Institut zusammenarbeiten durfte. Dank gilt hier zuallererst der Kaffeerunde im 4. Stock. So manche schöne "Kaffeepause" bleibt in Erinnerung. Und der 1. Stock war auch gar nicht so weit weg. Dort gab es Kekse und nette Leute. Ich habe die Atmosphäre in der gesamten Arbeitsgruppe immer besonders angenehm empfunden. Dafür: Danke!

Ich danke meinen Eltern, die mir den Weg in die Physik ermöglicht und mich stets interessiert und helfend begleitet haben. Und ich danke meiner Frau, die mich begleitet und sich mit mir gefreut hat, wenn alles glatt lief, die aber auch in anstrengenden Zeiten mit ihrer Geduld und Unterstützung eine große Hilfe war.