

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaft

Fluktuationsspektroskopie an organischen Ladungstransfersalzen

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

von
Jens Brandenburg
geboren in Dresden

Frankfurt am Main, 2010
(D 30)

Inhaltsverzeichnis

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

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

Einleitung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammenfassung und Ausblick

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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