

Jochen Hagel

**Elektronischer Transport im
organischen Supraleiter
 β “ - $(\text{ET})_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$**



Cuvillier Verlag Göttingen

**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'' - $(\text{ET})_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$
/ 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	iii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Elektronischer Transport in quasizweidimensionalen Systemen	5
2.2 Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes	8
2.3 Magnetische Quantenoszillationen	9
2.4 Shubnikov-de Haas-Effekt	13
2.5 Inkohärenter Transport zwischen den Ebenen	15
3 Experimentelles	17
3.1 Die Kryostaten	17
3.2 Messungen unter hydrostatischem Druck	22
4 Das System β''-(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃	27
5 Ergebnisse und Diskussion	35
5.1 Magnetfeldinduzierter Metall-Isolator-Übergang	35
5.1.1 Magnetotransport zwischen den Ebenen	35
5.1.2 Dynamisches Skalenverhalten	40
5.1.3 Winkelabhängigkeit des Metall-Isolator-Übergangs	46
5.1.4 Inkohärenter Transport	53
5.2 Transporteigenschaften unter hydrostatischem Druck	60
5.2.1 Druckinduzierter Metall-Isolator-Übergang	62
5.2.2 Änderung der elektronischen Eigenschaften	70
6 Zusammenfassung	89
Anhang	93
Literaturverzeichnis	97

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

Über 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 Übersicht findet sich in [4, 5]). Bei den quasiaendimensionalen (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 : $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ mit $T_c \approx 11,5\text{ K}$ bei Umgebungsdruck bzw. $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ mit $T_c \approx 12,8\text{ K}$ bei 0,3 kbar [2]. Um leitfähige Systeme zu erhalten, ist in den ET-Verbindungen der Struktur $(\text{ET})_nX$ 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 $M(\text{CF}_3)_4^-$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) [13] und das eher lineare Molekül $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$. Mit diesem Anion erhält man den Supraleiter β'' - $(\text{ET})_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ 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 kritischem Feld B_{c2} und unterem kritischem Feld B_{c1} . Aufgrund der kleinen Kohärenzlänge in diesen Systemen kommt supraleitenden Fluktuationen am Phasenübergang 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'' - $(\text{ET})_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ 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_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 $\partial T_c / \partial p = -1,34 \text{ K/kbar}$ [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_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 Änderungen 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 Änderungen 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
