

Quantenoszillationsexperimente
an quasi-zweidimensionalen
organischen Metallen :
 $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$
und
 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Martin Schiller
aus Göppingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. D. Schweitzer
Mitberichter:	Prof. Dr. M. Dressel
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. G. Mahler
Tag der mündlichen Prüfung:	15. November 2001

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2001

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden organische Metalle, konkret organische Radikalkationensalze auf der Basis des Donors Bis(ethyldithiolo)tetrathiofulvalen (BEDT-TTF), mit Hilfe von Quantenoszillationsexperimenten, de Haas-van Alphen- (dHvA) und Shubnikow-de Haas- (SdH) Messungen, untersucht. Die Vertreter dieser Substanzklasse besitzen häufig ein aufgrund ihres schichtartigen kristallinen Aufbaus niederdimensionales Elektronensystem, was bedeutet, daß die elektronischen Eigenschaften stark von der Kristallrichtung abhängen. Solch eine Anisotropie läßt sich gut in der Form der Fermifläche des Systems erkennen und da Quantenoszillationsexperimente gekoppelt mit der sogenannten Lifshitz-Kosevich-Theorie (LK-Theorie) eine gute Methode zur Untersuchung der Fermiflächen eines Festkörpers darstellen, liefern diese Experimente wichtige Informationen zur Charakterisierung dieser Materialien.

Mit (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂] wurde eine erstmals synthetisierte Substanz untersucht. Richtungsabhängige Messungen des spezifischen Widerstandes haben gezeigt, daß hier ein organisches Metall vorliegt, dessen Elektronentransport stark anisotrop ist. Quantenoszillationsmessungen bestätigen diese Aussage und ergeben einen leicht gewellten Zylinder als Fermifläche. Daraus kann man erkennen, daß diese Substanz ein quasi-zweidimensionales Elektronensystem besitzt. Außerdem stimmen die Ergebnisse der Messungen gut mit der berechneten Fermifläche überein. Ebenfalls sehr gut lassen sich die Quantenoszillationsexperimente mit Hilfe der LK-Theorie beschreiben, was gerade bei dieser Substanzklasse nicht selbstverständlich ist. BEDT-TTF-Salze mit stark zweidimensionalen Elektronensystemen weichen häufig deutlich von der LK-Theorie ab. Dies kommt einerseits daher, daß diese Theorie für dreidimensionale Systeme aufgestellt wurde, andererseits zeigen diese Salze verstärkt temperatur- und magnetfeldabhängige Phasenübergänge, die eine Beschreibung erschweren.

Eine Substanz, deren Ergebnisse aus SdH-Messungen unter gewissen Bedingungen drastisch von der LK-Theorie abweichen, ist der organische Supraleiter κ - (BEDT-TTF)₂I₃, der ein annähernd ideales zweidimensionales Elektronensystem besitzt. Bei einer Magnetfeldorientierung senkrecht zur hochleitfähigen Ebene des Kristalls ($\Theta = 0^\circ$) zeigen sich bei hohen Magnetfeldern und tiefen Temperaturen Dämpfungen der Oszillationsamplituden, wie sie nach der bestehenden Theorie nicht zu erwarten und zu verstehen sind. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß diese Dämpfungen nur in SdH- nicht aber in dHvA-Experimenten unter den gleichen Bedingungen auftreten. Dies wird zurückgeführt auf das mögliche Auftreten von Lokalisierungseffekten beim Elektronentransport. Außerdem wurde untersucht, ob das Anlegen eines Druckes die Dämpfungseffekte in den SdH-Messungen bei $\Theta = 0^\circ$ beseitigen kann. Begründet werden diese Messungen mit der Annahme, daß der äußere Druck die starke Zweidimensionalität des Systems

zerstören kann. Ist dies der Fall und werden keine Dämpfungen unter Druck beobachtet, so könnte damit die Annahme bestätigt werden, daß diese Dämpfungseffekte eine direkte Folge der hohen Zweidimensionalität sind. Die unter Druck an κ -(BEDT-TTF)₂I₃ erhaltenen Ergebnisse lassen jedoch solch eine eindeutige Aussage nicht zu, so daß weitere Untersuchungen dieser Substanz unter Druck notwendig sind.

Mit den beiden untersuchten Substanzen liegen, was die Form der Fermifläche betrifft, ähnliche Materialien vor, die sich aber bezüglich ihrer Beschreibbarkeit anhand der bestehenden LK-Theorie für den Fall, daß das Magnetfeld senkrecht zu den leitfähigen Ebenen steht, stark unterscheiden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Freie Elektronen im magnetischen Feld	9
2.2	Die Lifshitz-Kosevich-Theorie	11
2.2.1	Dämpfungsfaktoren	12
2.3	Modifikationen für 2D Elektronensysteme	16
2.4	Der Shubnikov-de Haas-Effekt (SdH-Effekt)	20
2.5	Der Magnetische Zusammenbruch (MB)	21
2.5.1	Die Wahrscheinlichkeit eines MB	21
2.5.2	Das Modell eines gekoppelten Netzwerks	22
2.5.3	Der Quanteninterferenzeffekt QI und die verbotenen Frequenzen	26
3	Experimentelle Grundlagen	29
3.1	^3He -Kryostat	29
3.2	$^3\text{He}/^4\text{He}$ -Entmischungskryostat	30
3.2.1	Grundlagen	30
3.2.2	Aufbau	30
3.3	Die Drehmomentmethode (Torque-Methode)	32
3.4	Die Messung des elektrischen Widerstandes	33
3.5	Die druckabhängigen Messungen	34
4	Das organische Metall (BEDT-TTF)$_4$[Ni(dto)$_2$]	35
4.1	Die Struktur von (BEDT-TTF) $_4$ [Ni(dto) $_2$]	35
4.2	Der spezifische Widerstand	39
4.3	Quantenoszillationsmessungen	41
4.3.1	Oszillationsfrequenz	46
4.3.2	Temperaturabhängigkeit der Quantenoszillationen	51
4.3.3	Feldabhängigkeit der Oszillationsamplituden	54
4.3.4	Winkelabhängigkeit der Oszillationsamplitude	62

4.3.5	Der Magnetowiderstand	67
4.3.6	Einschnürung des Fermizylinders: Warping	73
4.4	Zusammenfassung	81
5	Der organische Supraleiter κ-(BEDT-TTF)₂I₃	85
5.1	Struktur und elektronische Eigenschaften von κ -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ .	86
5.1.1	Struktur und spezifischer Widerstand von κ -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	86
5.1.2	Quantenoszillationsexperimente an κ -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	89
5.2	Quantenoszillationsexperimente bei $\Theta = 0.07^\circ$	96
5.3	SdH-Experimente bei $\Theta = 0^\circ$ unter hydrostatischem Druck	103
5.3.1	Feldabhängigkeit der SdH-Oszillationen	104
5.3.2	Temperaturabhängigkeit der SdH-Oszillationen bei verschie- denen Drücken	111
5.4	Diskussion	114
A	Abstract	117
A.1	(BEDT-TTF) ₄ [Ni(dto) ₂]	117
A.2	κ -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	124
A.2.1	Comparison between dHvA and SdH experiments on κ - (BEDT-TTF) ₂ I ₃	125
A.2.2	Pressure dependent SdH experiments	126

Häufig verwendete Symbole

$e = 1.602 * 10^{-19} C$	Elementarladung
$\hbar = h/2\pi = 1.055 * 10^{-34} J_s$	Plancksches Wirkungsquantum
$k_B = 1.381 * 10^{-23} J/K$	Boltzmann-Konstante
$m_e = 9.109 * 10^{-31} kg$	Masse freier Elektronen
m_{eff}	effektive Masse
$m^* = m_{eff}/m_e$	reduzierte Masse
g	Elektronen-g-Faktor
ω_c	Zyklotronfrequenz
\mathbf{k}	Wellenvektor
k_F	Fermi-Wellenvektor
p	Index für die p-te Harmonische
$\alpha = 2\pi^2 k_B m_e / e \hbar = 14.69 \quad T/K$	Konstante
μ	chemisches Potential
μ_B	Bohrsches Magneton
τ	mittlere Streuzzeit
A	Amplitude
B	magnetische Flußdichte
$B_{eff} = 2B_{max}B_{min}/(B_{max}+B_{min})$	effektives Magnetfeld
E_F	Fermieenergie
F	Oszillationsfrequenz
M	Magnetisierung
R	elektrischer Widerstand
S	Fläche
T	Temperatur
T_D	Dingle-Temperatur
σ	Leitfähigkeit
ρ	spezifischer Widerstand
Θ	Magnetfeldorientierung bezüglich des Kristalls

Einheiten

$\text{Å} = \text{Ångström}$	$1 \text{ Å} = 1 * 10^{-10} \text{ m}$
$T = \text{Tesla}$	$1 \text{ T} = 1 \text{ Vs/m}^2$
$K = \text{Kelvin}$	
$eV = \text{Elektronenvolt}$	$1 \text{ eV} = 1.602 * 10^{-19} \text{ J}$
$J = \text{Joule}$	$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$

Kapitel 1

Einleitung

Nicht erst seit der Entdeckung des Quanten-Hall-Effektes sowie des fraktionierten Quanten-Hall-Effektes und der damit verbundenen Nobelpreise stehen niederdimensionale Elektronensysteme im Mittelpunkt des Interesses. Immer wieder zeigen solche Systeme deutliche Abweichungen vom Verhalten, wie es in herkömmlichen dreidimensionalen (3D) Systemen beobachtet wird und liefern somit einen Zugang zu neuen physikalischen Phänomenen.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Radikalkationensalze auf der Basis des Donors Bis(ethyldithiolo)tetrathiofulvalen (abgekürzt BEDT-TTF) (Abb.1.1) bieten die Möglichkeit, in unterschiedlicher Weise niederdimensionale Elektronensysteme zu untersuchen. Diese Niederdimensionalität bzw. die starke Richtungsabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften wird begründet durch den schicht- und stapelartigen Aufbau dieser Radikalkationensalze. Innerhalb der im Kristall ausgebildeten Stapeln und Schichten der BEDT-TTF-Moleküle kann es zu Überlappungen von π -Orbitalen benachbarter Moleküle kommen. Da die BEDT-TTF-Moleküle bei der Kristallisation formal partiell Elektronen an die Anionen abgeben, können diese fehlenden Elektronen durch Elektronen der Nachbarmoleküle

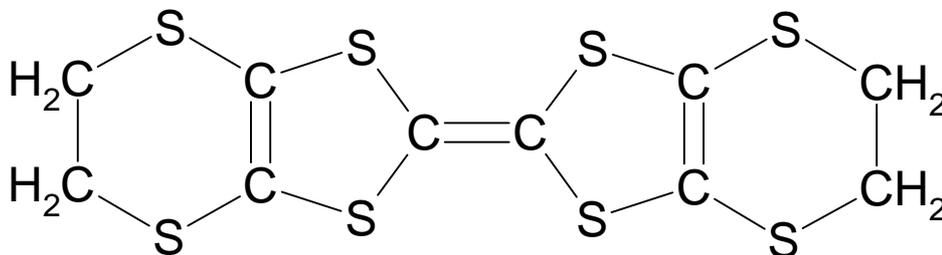


Abb. 1.1: Struktur von Bis(ethyldithiolo)tetrathiofulvalen (BEDT-TTF)

ersetzt werden. So entsteht ein Elektronen- bzw. Löchertransport und es bilden sich Leitungsbänder. Dieser Transportvorgang wird aber meist senkrecht zu den BEDT-TTF-Schichten durch die benachbarten Anionenschichten erschwert.

Die Suche nach organischen Supraleitern wurde durch eine Hypothese von W.A. Little begründet [1], nach der in organischen Polymeren mit polarisierbaren Seitenketten Supraleitung bis zu mehreren hundert Kelvin möglich sein sollte. Ein auf dieser Hypothese beruhender Supraleiter wurde bis heute nicht gefunden und dennoch wurde 1979 mit $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ erstmals ein organischer Supraleiter synthetisiert, der aber nur unter einem Druck von 12 kbar bei ca. 0.9 K in die supraleitende Phase übergeht [2]. Dieser Substanz folgten weitere Radikalkationensalze, die sogenannten Bechgaard-Salze, die auf dem Donor TMTSF basieren, aber bezüglich der eingebauten Anionen variieren. Doch erst durch die Verwendung des von Mizuno et al. erstmals synthetisierten Donors BEDT-TTF [3] gelang ein Fortschritt im Erreichen einer höheren Sprungtemperatur in die supraleitende Phase. So wird z.B. $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ unter einem Druck von 0.3 bar unterhalb 12.8 K supraleitend und besitzt somit das höchste T_c dieser Substanzklasse [4]. Sowohl durch die Variation des Donors als auch der eingebauten Anionen wurden in den letzten Jahren eine große Anzahl verschiedener Radikalkationensalze hergestellt, die zum Teil sehr unterschiedliche, von ihrer Struktur abhängige Eigenschaften aufweisen. Diese Materialien zeigen oftmals eine Vielzahl von Phasenübergängen zwischen magnetischen, metallischen, halbleitenden und supraleitenden Phasen, die sehr detailliert untersucht werden können. Das starke Interesse an dieser Substanzklasse förderte aber nicht nur die große Vielfalt verschiedener Salze, sondern es führte zusätzlich zu einer erhöhten Qualität der meist auf elektrochemischen Weg hergestellten Kristalle. Diese erzielte hohe Kristallqualität ermöglicht eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden und ist daher ein wesentlicher Grund für das gleichbleibend starke Interesse an diesen Materialien, obwohl kein weiterer Fortschritt in der Sprungtemperatur in den letzten Jahren mehr erzielt werden konnte.

Quantenoszillationsexperimente wie Shubnikov-de Haas- (SdH) und de Haas-van Alphen-(dHvA) Messungen liefern eine sehr gute Methode zur Untersuchung von Fermiflächen. Mit Hilfe der von Lifshitz und Kosevich entwickelten gleichnamigen Theorie (LK-Theorie) lassen sich Quantenoszillationsexperimente an konventionellen Metallen gut beschreiben.

Gerade die Fermifläche ist bestimmend für die elektronischen Eigenschaften einer Substanz. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit Quantenoszillationsmessungen an $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$ durchgeführt (Kapitel 4), um hier die Fermifläche bestimmen zu können. Diese Substanz ist ein neu synthetisiertes organisches Radikalkationensalz, das von Raumtemperatur bis zu Temperaturen von ca. 30 mK metallisches Verhalten zeigt. Dieses Material zeigt einen schicht-

artigen Aufbau, wobei sich Schichten der Donormoleküle und der Anionen abwechseln. Dieser Aufbau führt zu einer Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Donorschichten und senkrecht dazu. Auch die Quantenoszillationsmessungen bestätigen diese Anisotropie im Elektronentransport und als Fermifläche resultiert aus den Messungen ein leicht gewellter Zylinder (im Englischen als „warping“ bezeichnet). Somit liegt hier ein quasi-zweidimensionales elektronisches System vor. Dennoch wird sich zeigen, daß sowohl die Ergebnisse aus SdH- als auch dHvA-Messungen sich im allgemeinen gut mit der LK-Theorie beschreiben lassen.

Daß dies nicht immer der Fall ist, zeigt die zweite innerhalb dieser Arbeit untersuchte Substanz κ -(BEDT-TTF)₂I₃. Dieser organische Supraleiter wurde erstmals von Kajita et al. 1987 vorgestellt [5] und ist eine von mehreren auftretenden stabilen Phasen von (BEDT-TTF)₂I₃. Diese Substanz zeigt metallisches Verhalten und wird unterhalb 4.2 K supraleitend. Im Vergleich zu (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂] besitzt dieses Material einen fast idealen Zylinder als Fermifläche, so daß hier ein stark zweidimensionales Elektronensystem vorliegt. Wie schon von Balthes et al. gezeigt [6], bewirkt diese Zweidimensionalität bei SdH-Messungen unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen (hohe Felder, tiefe Temperaturen, Magnetfeld senkrecht zu den Donorschichten) einen mit bestehenden Theorien nicht beschreibbaren Dämpfungseffekt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun geklärt werden, ob analoge Dämpfungseffekte auch in dHvA-Experimenten unter den gleichen Bedingungen auftreten können. In Kap.5.2 werden feld- und temperaturabhängige SdH- und dHvA-Messungen am selben Kristall unter einem Magnetfeld nahezu senkrecht zu den hochleitfähigen Donorschichten gegenübergestellt. In Kap.5.3 werden SdH-Messungen an κ -(BEDT-TTF)₂I₃ unter Druck vorgestellt. Hier sollte untersucht werden, ob die Dämpfungseffekte unter Druck erhalten bleiben.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der später gezeigten Experimente kurz erläutert. Eine ausführliche Behandlung der Theorie von Quantenoszillationen findet sich im Buch von D. Shoenberg [7].

2.1 Freie Elektronen im magnetischen Feld

Eine Begründung dafür, daß es bei diversen elektronischen Eigenschaften von Kristallen durch Änderung der Magnetfeldstärke zu oszillierendem Verhalten kommt, geht von der quantenmechanischen Beschreibung freier Elektronen in einem homogenen Magnetfeld aus. Hierfür gilt die Schrödingergleichung [8][9]

$$\frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} A \right)^2 \Psi = E \Psi, \quad (2.1)$$

wobei A das frei eichbare Vektorpotential, Ψ die Elektronenwellenfunktion und m_e die Masse eines freien Elektrons darstellen. Betrachtet man ein angelegtes magnetisches Feld B in z -Richtung, so erhält man als Energieeigenwerte E_n dieser Schrödingergleichung

$$E_n = (n + \gamma) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2}{2m_e} k_z^2 \quad \text{mit} \quad \omega_c = \frac{eB}{m_{eff}} \quad . \quad (2.2)$$

Hierin ist γ ein systemspezifischer Faktor der Größenordnung $\frac{1}{2}$ und ω_c die Zyklotronfrequenz, die vom Magnetfeld B abhängt und die effektive Elektronenmasse m_{eff} beinhaltet. Diese Lösung kann man als Summe zweier Komponenten werten: zum einen die quantisierte Energie der Zyklotronbewegung in der Ebene senkrecht zum angelegten Feld und zum anderen die Energie der ungestörten

Translationsbewegung freier Elektronen in Feldrichtung (hier die z -Richtung). Dies bedeutet aber, daß die erlaubten Energiezustände der Elektronen (allg. Ladungsträger) nach dem Anlegen eines Magnetfeldes B auf konzentrischen Zylindern, den sogenannten Landauzylindern, liegen, deren energetischer Abstand $\Delta E = \hbar\omega_c$ beträgt. Für $T=0$ K sind nur Zustände innerhalb der Fermifläche von Elektronen besetzt. Für die meisten elektronischen Eigenschaften von Metallen werden gerade die Elektronen bestimmend, die sich auf den Schnittlinien der Zylinder mit der Fermifläche befinden. Als Querschnittsfläche S_n des n -ten Landauzylinders senkrecht zum angelegten Magnetfeld erhält man

$$S_n = (n + \gamma) \frac{2\pi e}{\hbar} B \quad . \quad (2.3)$$

Wie man an dieser Formel sehen kann, wächst die Querschnittsfläche mit zunehmenden Magnetfeld an. Tritt das n -te Landauniveau beim Feld B_n aus der Fermifläche heraus, so kommt es zu einer Umbesetzung der Elektronen auf freie Zustände niedrigerer Niveaus innerhalb der Fermifläche und damit verbunden zu einer Änderung der Anzahl N_e der Elektronen an der Fermikante. Zur nächsten Umbesetzung kommt es dann, wenn das $(n-1)$ -te Landauniveau bei B_{n-1} durch die Fermifläche tritt. Man kann nun erkennen, daß die Abstände solcher Ereignisse äquidistant in $\frac{1}{B}$ sind und es gilt

$$\Delta \left[\frac{1}{B} \right] = \frac{1}{B_n} - \frac{1}{B_{n-1}} = \frac{2\pi e}{\hbar S_F} \quad . \quad (2.4)$$

Durch Fouriertransformation erhält man dann einen Zusammenhang zwischen der Frequenz F der periodischen Änderung der Elektronenzahl an der Fermikante und der Querschnittsfläche S_F der Fermifläche senkrecht zum angelegten Magnetfeld [10]:

$$F = \frac{\hbar}{2\pi e} S_F \quad [Tesla] \quad . \quad (2.5)$$

Die sich daraus ergebende Frequenz F wird in der Fachliteratur in Tesla (T) angegeben, da man einen zur reziproken Magnetfeldstärke B periodischen Vorgang betrachtet. Außerdem entspricht dieser Wert dem Feld, bei dem nur noch ein Landauniveau innerhalb der Fermifläche liegt, also der sogenannte Quantenlimes erreicht ist.

Der Ausdruck (2.3) folgt auch direkt aus der Bethe-Sommerfeld-Quantisierung für Kristallelektronen im statischen Magnetfeld und ist daher allgemeiner als die Herleitung über freie Elektronen. Nur muß man jetzt beachten, daß die Querschnittsflächen der Landauniveaus und der Fermienergie kompliziertere Formen

annehmen können. Merkliche Änderungen der Elektronenzahl und damit verbunden auch der freien Energie gibt es sowohl beim Kreuzen eines Landauniveaus mit einer minimalen als auch maximalen Fermifläche. Jede dieser Extremalflächen liefert somit einen Beitrag zum oszillierenden Verhalten mit der durch Gl.2.5 gegebenen Frequenz.

Der quantenmechanische Charakter der Kristallelektronen, der zur Beobachtung von quantenoszillatorischen Phänomenen führt, ist gegeben, wenn die Bedingungen $\omega_c\tau \gg 1$ (τ bedeutet die mittlere Streuzzeit der Ladungsträger) und $\hbar\omega_c \gg k_B T$ erfüllt sind. Die erste Bedingung drückt aus, daß es den Ladungsträgern möglich sein muß, ihre Zyklotronbahnen im Mittel mindestens einmal ungestreut durchlaufen zu können. Die zweite Bedingung gibt an, daß die Abstände benachbarter Landauniveaus größer als die thermische Verschmierung der Fermikante sein müssen.

2.2 Die Lifshitz-Kosevich-Theorie

Alle Eigenschaften, die nun von der Anzahl der Elektronen auf den Landauniveaus nahe der Fermienergie abhängen, können in einem sich stetig ändernden Magnetfeld Oszillationen zeigen. Im Falle der Magnetisierung M wird dieser Effekt der Haas-van Alphen-Effekt (dHvA) genannt [11]. Um nun eine Formel für den oszillierenden Anteil der Magnetisierung zu bekommen, wurde von Lifshitz und Kosevich das thermodynamische Potential Ω betrachtet (s. z.B. [12])

$$\Omega = -k_B T \sum \ln(1 + \exp^{(\mu-E)/k_B T}) \quad . \quad (2.6)$$

In diesem Ausdruck enthalten ist das chemische Potential μ und die Summation erfolgt über alle möglichen Energiezustände E inklusive Entartung. Mit der Annahme einer konstanten Zahl von Elektronen, einem konstanten chemischen Potential μ und den Ergebnissen des letzten Abschnittes, also dem Fall freier Elektronen oder parabelförmiger Bänder, erhält man die Lifshitz-Kosevich-Formel (LK-Formel) für den oszillierenden Anteil des thermodynamischen Potentials

$$\tilde{\Omega} = \left(\frac{e}{2\pi c \hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2k_B T B^{\frac{3}{2}} V}{(\partial^2 S_F / \partial k^2)^{\frac{1}{2}}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_T(p) R_D(p) R_S(p)}{p^{\frac{3}{2}}} \cos \left[2\pi p \left(\frac{F}{B} - \gamma \right) \pm \frac{\pi}{4} \right] \quad . \quad (2.7)$$

In dieser Formel wird über alle harmonischen Anteile p der Oszillation summiert. Die voneinander unabhängigen Dämpfungsfaktoren $R_T(p)$, $R_D(p)$ und $R_S(p)$ beinhalten Korrekturen der Formel, die durch Berücksichtigung realer

Meßbedingungen notwendig werden. Da diese Faktoren bei der experimentellen Bestimmung verschiedener kristallspezifischer Größen eine wichtige Rolle spielen, werden sie in Kapitel 2.2.1 näher betrachtet. Durch partielle Ableitung

$$\tilde{M}_{\parallel} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B} \right)_{T, \mu} \quad \text{und} \quad \tilde{M}_{\perp} = - \frac{1}{B} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \Theta} \right)_{T, \mu, B} \quad (2.8)$$

erhält man schließlich den gewünschten Ausdruck für den oszillierenden Anteil der Magnetisierung \tilde{M}_{\parallel} parallel bzw. \tilde{M}_{\perp} senkrecht zum angelegten Feld. Am Beispiel von \tilde{M}_{\parallel} ergibt sich dann:

$$\tilde{M}_{\parallel} \propto \left(\frac{B}{(\partial^2 S_F / \partial k^2)} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_T(p) R_D(p) R_S(p)}{p^{\frac{3}{2}}} \sin \left[2\pi p \left(\frac{F}{B} - \gamma \right) \pm \frac{\pi}{4} \right] \quad . \quad (2.9)$$

Die beiden Vorzeichen vor dem Phasenfaktor im Sinusterm gelten für maximale (-) oder minimale (+) Extremalfächen.

2.2.1 Dämpfungsfaktoren

a) Bestimmung der effektiven Masse

Für endliche Temperaturen $T > 0$ K besitzt die bei der Herleitung der LK-Formel zugrundeliegende Fermiverteilungsfunktion keinen scharfen Übergang mehr. Damit wird aber auch die Grenze zwischen leeren und gefüllten Zuständen verschmiert. Diese Korrektur beschreibt der Faktor

$$R_T = \frac{\alpha p m^* T / B}{\sinh(\alpha p m^* T / B)} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{2\pi^2 k_B m_e}{e \hbar} = 14.69 \frac{\text{Tesla}}{\text{Kelvin}} \quad , \quad (2.10)$$

der die Oszillationsamplitude mit zunehmender Temperatur im Vergleich zum Idealfall bei $T = 0$ K dämpft. In dem Ausdruck enthalten ist die reduzierte Masse $m^* = \frac{m_{eff}}{m_e}$, die der effektiven Elektronenmasse in Einheiten der freien Elektronenmasse entspricht.

Betrachtet man nun die Temperaturabhängigkeit der Oszillationsamplitude A_p der p . Harmonischen bei konstantem Feld B

$$A_p(T) = A_0 \frac{T}{\sinh(\alpha p m^* T / B)} \quad , \quad (2.11)$$

so kann man hieraus die reduzierte Masse m^* bestimmen. Dieser Ausdruck läßt sich mit $\sinh x = \frac{1}{2} (\exp(x) - \exp(-x))$ umschreiben in eine Exponentialfunktion

und man erhält aus (2.11) durch Logarithmieren

$$\ln \left[\frac{A_p}{T} (1 - \exp(-2\alpha p m^* T/B)) \right] = -\frac{\alpha p m^*}{B} T \quad . \quad (2.12)$$

Trägt man die linke Seite von (2.12) über der Temperatur T auf, so ergibt sich eine Gerade, deren Steigung proportional zu m^* ist. Leider ist die zu bestimmende Größe auch im logarithmischen Ausdruck enthalten. Für $x \geq 2$ läßt sich $\sinh x$ annähern durch $\frac{1}{2}e^x$ (Fehler $< 2\%$). Daraus folgt für (2.11)

$$\ln \frac{A_p}{T} = -\frac{\alpha p m^*}{B} T \quad \text{für} \quad \frac{T}{B} \geq \frac{0.14}{m^*} \left[\frac{\text{Kelvin}}{\text{Tesla}} \right] \quad . \quad (2.13)$$

Hier steht die zu bestimmende reduzierte Masse nur noch rechts vom Gleichheitszeichen, doch ist dieser Ausdruck nur in begrenzten Magnetfeldbereichen (z.B. für $T = 0.4$ K und $m^* \approx 2 \Rightarrow B \leq 5.7$ T) anwendbar.

b) Bestimmung der Dingletemperatur

Die Leitungselektronen besitzen durch Streuung an Verunreinigungen oder Kristallfehlern eine endliche Relaxationszeit τ . Daraus resultiert eine Verbreiterung der Landauniveaus, was nach Dingle zu einer Dämpfung der Oszillationsamplitude führt [13]. Es zeigt sich, daß die Verbreiterung der Landauniveaus gleichbehandelt werden kann, wie eine Verschmierung der Fermikante, falls τ unabhängig von der Energie ist. Analog zum Fall endlicher Temperaturen ergibt sich für den resultierenden Faktor eine ähnliche Form:

$$R_D = \exp \left(-\frac{\alpha p m^* T_D}{B} \right) \quad . \quad (2.14)$$

Darin enthalten ist die sogenannte Dingletemperatur T_D , die über

$$T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B \tau} \quad [\text{Kelvin}] \quad (2.15)$$

mit der Relaxationszeit verknüpft ist und somit auch ein Maß für die Kristallqualität darstellt. Da T_D als Temperaturäquivalent definiert ist, bedeutet dies, daß die durch R_D gedämpfte Amplitude der Amplitude eines idealen Kristalls ($\tau = \infty \text{sec}$) bei $T = T_D$ entspricht.

Die Dingletemperatur läßt sich experimentell ermitteln, indem man die Feldabhängigkeit der Oszillationsamplitude bei konstanter Temperatur betrachtet

$$A_p(B) = A_0 T B^{-n} \frac{\exp(-\alpha p m^* T_D / B)}{\sinh(\alpha p m^* T / B)} \quad . \quad (2.16)$$

Hierbei ist n von der jeweiligen Meßmethode abhängig (Torque-Methode $n = -1/2$). Trägt man nun $\ln[A_p B^n \sinh(\alpha p m^* T / B)]$ über $1/B$ auf, so kann man aus der Steigung dieses sogenannten Dingle-Plots T_D berechnen.

Eine weitere Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Dingletemperatur erhält man, wenn man Gl.2.16 für verschiedene harmonische Anteile betrachtet (Wie die LK-Formel (2.9), so gilt auch diese Betrachtung strenggenommen nur für 3D Elektronensysteme). Für den Fall, daß sich \sinh wie in Gl.2.13 als $\frac{1}{2}e^x$ schreiben läßt, ergibt sich für das Verhältnis der Amplituden zweier verschiedener harmonischer Anteile p und $p + l$:

$$\ln \left[\frac{A_p}{A_{p+l}} \right] = \frac{l m^*}{B} (T + T_D) \quad . \quad (2.17)$$

Hieraus läßt sich T_D bestimmen, wobei man nicht vergessen sollte, daß diese Formel wieder nur eingeschränkt verwendet werden darf.

Eine grobe Abschätzung der Relaxationszeit τ (gleichbedeutend mit der mittleren stoßfreien Zeit) und der über Gl.2.15 verknüpften Dingletemperatur T_D ergibt sich auch aus der Bedingung $\omega_c \tau \gg 1$ für das Auftreten von Quantenoszillationen. Diese Voraussetzung bedeutet nichts anderes, als daß es den Elektronen möglich sein muß, die geschlossenen Bahnen mindestens einmal ungestreut zu durchlaufen, damit Quantenoszillationen beobachtet werden können. Mit Gl.2.2 wird eine Beziehung zwischen τ und B hergestellt, mit der man aus dem Feld, bei dem erstmals Oszillationen auftreten, auf eine untere Grenze der Streuzeit τ schließen kann.

Elektronenspin \Rightarrow g-Faktor

In einem Magnetfeld kommt es zu einer Aufspaltung der Landauniveaus für die beiden möglichen Elektronenspinrichtungen (Zeeman Spin-Aufspaltung) mit der Energiedifferenz

$$\Delta E = g \mu_B B \quad \text{mit} \quad \mu_B = \frac{e \hbar}{2 m_e} \quad . \quad (2.18)$$

Der Spin-g-Faktor beträgt für ein freies Elektron ca. 2.0023 und μ_B ist das Bohrsche Magneton. Diese Spinaufspaltung verursacht eine Phasendifferenz zwischen den oszillatorischen Anteilen beider Spinorientierungen. Die Überlagerung der

Amplitude beider Anteile ergibt sich aus der ursprünglichen Amplitude der p -ten Harmonischen multipliziert mit dem Faktor

$$R_S = \cos\left(\frac{1}{2}p\pi g m^*(\Theta)\right) \quad . \quad (2.19)$$

Für $p g m^* = 2n - 1$, d.h. das Argument des \cos ist ein ungeradzahliges Vielfaches von $\pi/2$, wird Gl.(2.19) und die Amplitude $A_p(\Theta)$ null. Nimmt man an, daß der g -Faktor nahezu winkelunabhängig ist, so kann man bei konstanter Temperatur und gleichbleibendem Feld durch eine winkelabhängige Betrachtung der Oszillationsamplitude bei bekanntem $m^*(\Theta)$ den g -Faktor bestimmen.

Betrachtet man z.B. das Verhältnis der Oszillationsamplituden der 1. und 2. Harmonischen, so läßt sich auch hieraus bei bekanntem m^* der g -Faktor bestimmen (für 3D Systeme). Aus Gl.2.9 folgt

$$\frac{A_1}{A_2} = 2^{\frac{3}{2}} \frac{\cosh(\alpha m^* T/B)}{\exp(-\alpha m^* T_D/B)} \left| \frac{\cos\left(\frac{1}{2}\pi m^* g\right)}{\cos(\pi m^* g)} \right| \quad . \quad (2.20)$$

Dabei ist hier zu bemerken, daß die Lösung dieser Gleichung bezüglich $m^* g$ nicht eindeutig ist.

Außer den oben beschriebenen Dämpfungsfaktoren kann die Oszillationsamplitude noch durch zwei weitere Effekte modifiziert werden. Bisher wurden Elektronen betrachtet, die eine bestimmte geschlossene Bahn durchlaufen, um einen Beitrag zu den Oszillationen zu liefern. Gelingt es aber diesen Elektronen, unter bestimmten Bedingungen eine Energielücke zwischen zwei verschiedenen Bahnen zu überwinden, so kann es zu neuen geschlossenen Bahnen mit anderen Querschnittsflächen und somit anderen Frequenzen kommen, die zur Dämpfung der ursprünglichen Oszillationen führen. Auf diesen sogenannten magnetischen Zusammenbruch (MB : magnetic breakdown) wird in Kap.2.5 näher eingegangen. Der zweite Effekt ist die sogenannte magnetische Wechselwirkung (MI : magnetic interaction) oder auch Shoenberg Effekt [14]. Er kommt dadurch zustande, daß es durch den oszillatorischen Anteil der Magnetisierung in der Probe zu einer merklichen Änderung des effektiven Magnetfeldes kommen kann. Anstelle $B = \mu_0 H$ muß korrekterweise $B = \mu_0(M + H)$ verwendet werden. Hieraus folgt eine Verschiebung der sinusförmigen Oszillationen hin zu einem Sägezahnverhalten, bei dem die Amplitude für starke MI gegenüber der ursprünglichen Amplitude gedämpft ist. Eine Abweichung vom idealen sinusförmigen Verhalten macht sich dann durch ein verstärktes Auftreten harmonischer Anteile bemerkbar.

2.3 Modifikationen für 2D Elektronensysteme

Bevor in diesem Kapitel auf die Unterschiede bei der Behandlung zweidimensionaler Elektronensysteme im Vergleich zu der bisher gezeigten Theorie dreidimensionaler Systeme eingegangen wird, sei hier ein Überblick über mögliche Fermiflächen für ein-, zwei- und dreidimensionale Fälle gezeigt. Auf der linken Seite der Abb.2.1 ist die Fermifläche eines idealen eindimensionalen (1D) Systems dargestellt, in dem ausschließlich elektronischer Transport in k_x -Richtung, also senkrecht zur eingefärbten Fermifläche möglich ist. Dagegen zeigt das rechte Teilbild eine gewölbte Fermifläche (Warping), bei der zusätzlich ein geringer Transport in k_z -Richtung möglich ist. Man spricht hier von einem quasi-1D System, wie es zum Beispiel bei den Bechgaard-Salzen auftritt.

Ähnliches gilt auch für zweidimensionale (2D) Systeme. Im ideal 2D Fall erhält man einen Zylinder als Fermifläche (Abb.2.2 links), wobei hier nur Transport in k_x - und k_y -Richtung möglich ist. Wird aber z.B. das Transferintegral entlang der k_z -Richtung nicht null, d.h. es existiert ein gewisser Transport in k_z -Richtung, so folgt auch hier ein „Warping“ des Fermizylinders, wie es in Abb.2.2 rechts gezeigt ist. Dieses „Warping“ führt aber dazu, daß nun zwei Extremalbahnen mit annähernd gleichen Durchmessern zu Quantenoszillationen nach (2.9) beitragen. Diese Oszillationen besitzen leicht unterschiedliche Frequenzen $F \pm \Delta F/2$, was bei der Überlagerung zu einer Einschnürung der Oszillation bei bestimmten Magnetfeldern B_{Knoten} führt. Aus dem Feld B_{Knoten} kann man nach

$$B_{Knoten} = \frac{4}{4n-1} \Delta F \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.21)$$

den Frequenzunterschied ΔF und damit das „Warping“ abschätzen. Solch ein quasi-2D Fall eines gewellten Zylinders wurde von K.Ymaji theoretisch betrachtet [15]. Für die Querschnittsfläche solch eines gewellten Fermizylinders setzt er in erster Näherung:

$$S_F \cos(\theta) = \pi k_F^2 + \frac{4\pi m_{eff} t_c}{\hbar^2} \cos(c^* k_z^{(0)}) J_0(c^* k_F \tan(\theta)) \quad . \quad (2.22)$$

Darin bedeutet J_0 die Bessel-Funktion nullter Ordnung, k_F ist der Fermiwellevektor, $k_z^{(0)}$ gibt den Punkt an, in dem die umlaufende Fläche die k_z -Achse schneidet, t_c stellt das Transferintegral in c-Richtung dar und c^* ist der Abstand der leitfähigen Ebenen im Ortsraum. Wie Abb.2.4 zeigt, wird dieser Ausdruck null, wenn für das Argument x der Bessel-Funktion gilt

$$x = c k_F \tan(\theta) = \pi \left(n - \frac{1}{4} \right) \quad . \quad (2.23)$$

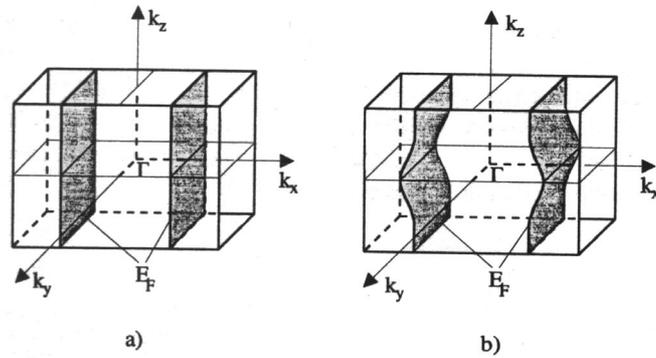


Abb. 2.1: a) ideal und b) quasi-eindimensionale Fermifläche

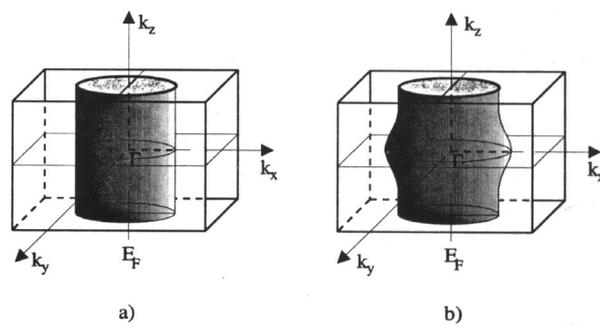


Abb. 2.2: a) ideal und b) quasi-zweidimensionale Fermifläche

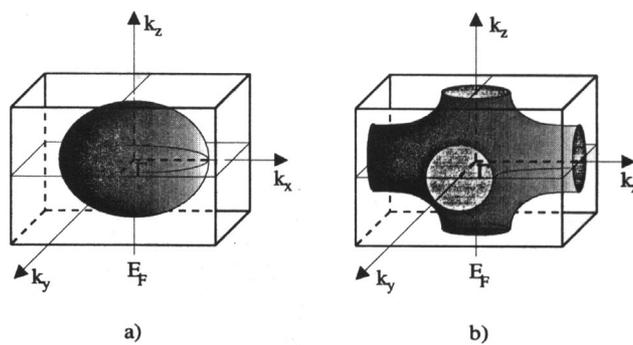


Abb. 2.3: mögliche dreidimensionale Fermiflächen

Daraus folgt, daß bei bestimmten Winkeln θ die Extremalflächen gleich werden und somit ΔF null wird. Die Winkelabhängigkeit des Frequenzunterschiedes ist dann gegeben durch

$$\Delta F(\theta) = \Delta F(0^\circ) J_0(ck_F \tan(\theta)) / \cos(\theta), \quad (2.24)$$

wobei dann

$$\Delta F(\theta = 0^\circ) = \frac{4m_{eff}t_c}{e\hbar} . \quad (2.25)$$

Mit dieser Gleichung läßt sich aus der Frequenzdifferenz das Transferintegral senkrecht zur leitfähigen Ebene bestimmen.

Der Vollständigkeit halber sind in Abb.2.3 noch mögliche dreidimensionale (3D) Fermiflächen gezeigt, wobei die Fermifläche im rechten Bild den Rand der 1.Brillouin-Zone (1.BZ) berührt .

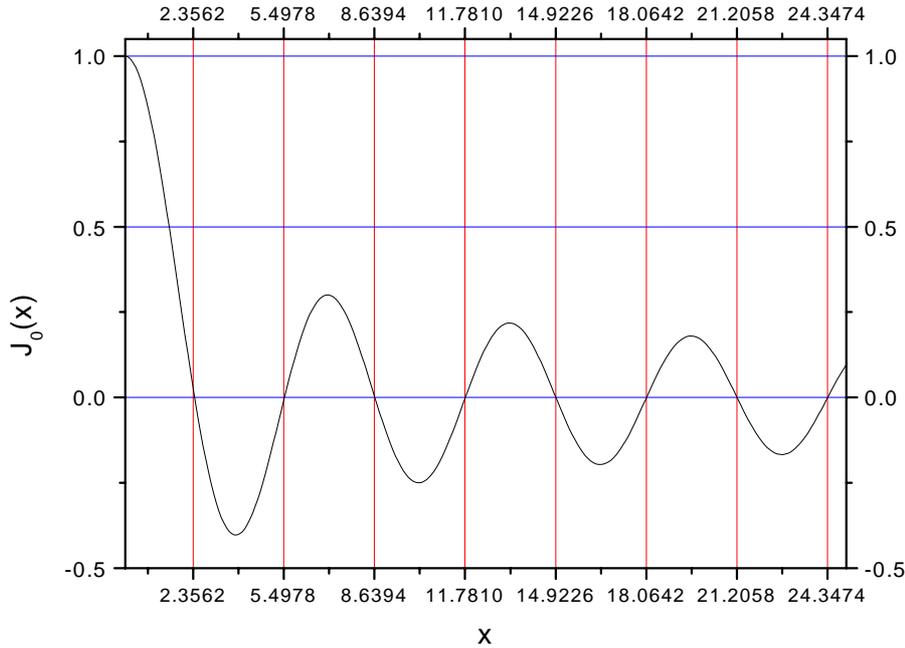


Abb. 2.4: Bessel-Funktion nullter Ordnung

Die Antwort darauf, warum ein 2D Elektronensystem Abweichungen zur Beschreibung 3D Systeme zeigt, steckt in der unterschiedlichen Form der Fermifläche. Im Bild freier Elektronen kondensieren diese in einem äußeren Magnetfeld auf die sogenannten Landauzyylinder. Eine 3D Fermifläche, wie sie zum

Beispiel in Abb.2.3 dargestellt ist, wird von vielen dieser Landauzyylinder geschnitten, so daß das chemische Potential μ als konstant und gleich der Fermienergie zu setzen ist. Geht man aber nun zu einem 2D System über, bei dem die Fermifläche auch ein Zylinder ist, so wird diese nicht mehr von den Landauzyindern geschnitten. Das chemische Potential μ ist bei konstanter Ladungsträgerzahl an den höchsten innerhalb der Fermifläche liegende Landauzyylinder gekoppelt, bis dieser bei Erhöhung des angelegten Magnetfeldes die Fermifläche kreuzt und entvölkert wird. Dabei springt μ auf den nächsten innenliegenden Landauzyylinder über. Die resultierende Oszillation von μ bei kontinuierlicher Änderung des Feldes führt dann zu einer Modifikation der Oszillationsform.

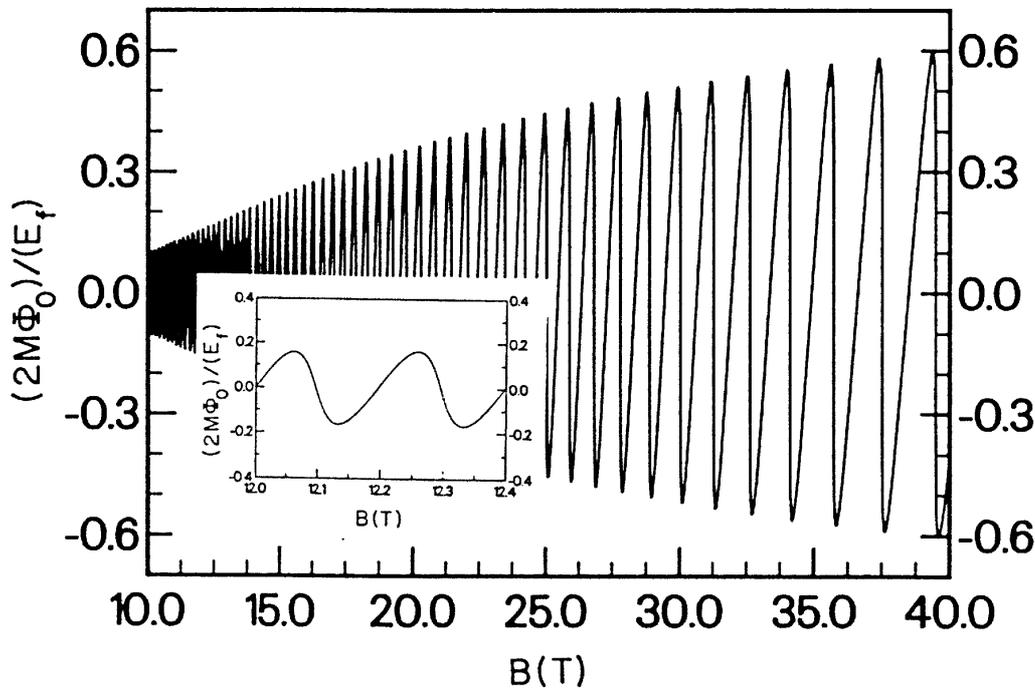


Abb. 2.5: Von Vagner et al. numerisch berechnete Magnetisierung für ein 2D Elektronensystem [16]

Beschreibungsansätze für Quantenoszillationen in 2D Systemen wurden vor allem durch Vagner et al. diskutiert [16]. Sie berücksichtigen, daß im Gegensatz zur Herleitung der LK-Formel im idealen 2D Elektronengas immer nur zwei Landau-niveaus um die Fermifläche sowie die Oszillation von μ betrachtet werden müssen. Daraus resultiert, zusätzlich zu der schon vorher erkannten Umwandlung von einer sinusförmigen Oszillation bei 3D Systemen zu einem sägezahnartigen Verlauf, für ein 2D Elektronengas mit scharfen Landau-niveaus bei endlicher Temperatur die in Abb.2.5 gezeigte Feldabhängigkeit der Magnetisierung. Eine Abweichung

zur LK-Formel wird aber abhängig von m^* und T im allgemeinen erst für hohe Felder ($B \geq 10T$) relevant.

Eine numerische Betrachtung für $T \neq 0$ K, die außer der Oszillation von μ noch die Verbreiterung der Landauniveaus und das zusätzliche Auftreten von 1D Fermiflächen als Ladungsträgerreservoir berücksichtigt, wurde von Harrison et al. durchgeführt [17]. In diesem Modell ist die Wellenform der Oszillationen stark von der 1D Fläche beeinflusst und es resultiert eine deutliche Abweichung der Temperaturabhängigkeit der Amplituden höher Harmonischer im Vergleich zu LK. Dies ist ein Effekt, der gerade bei BEDT-TTF-Radikalkationensalzen häufig beobachtet wird.

Grigoriev et al. betrachteten ein quasi-2D System, bei dem das „Warping“ der Fermifläche größer als die Verbreiterung der Landauniveaus aber kleiner als deren Abstände ist [18]. Daraus resultiert eine Einhüllende der Magnetisierung, die abhängig vom „Warping“ und logarithmisch abhängig von der Temperatur wird.

2.4 Der Shubnikov-de Haas-Effekt (SdH-Effekt)

Zeigen Messungen des elektrischen Widerstandes einer Substanz bei kontinuierlicher Änderung eines angelegten Magnetfeldes Oszillationen, so wird dieser Effekt Shubnikov-de Haas-Effekt genannt. Auch dieser ist wie der de Haas-van Alphen-Effekt auf Oszillationen der Zustandsdichte an der Fermigrenze zurückzuführen. Der SdH-Effekt wurde erstmals im Jahre 1930, vor dem dHvA-Effekt, von Shubnikov und de Haas beobachtet [19]. Eine Theorie dieses Effektes wird erschwert durch die Berücksichtigung verschiedener Streumechanismen der Elektronen. Erste theoretische Beschreibungen wurden von Lifshitz und Kosevich und von Argyres vorgeschlagen [20][21]. Aber erst der Ansatz von Adams und Holstein versucht konkret, die notwendigen Streumechanismen zu berücksichtigen [22]. Am Beispiel der Elektron-Phonon-Streuung wird folgender Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit hergeleitet:

$$\sigma = \sigma_0 \left\{ 1 + \frac{5}{2} \frac{\tilde{N}(E_F)}{N_0(E_F)} + \frac{E_F [\tilde{N}(E_F)]^2}{n N_0(E_F)} \right\} . \quad (2.26)$$

Darin stellt N_0 die Zustandsdichte ohne Magnetfeld und \tilde{N} den oszillierenden Anteil im Magnetfeld dar. In der Gl.2.26 wird der nichtoszillierende Anteil σ_0 durch zwei oszillierende Anteile erweitert, die aus Streuung der Elektronen aus dem höchsten gefüllten Landauniveau in andere Landauniveaus und der Streuung von Elektronen innerhalb des höchsten besetzten Niveaus resultieren. Der letzte Anteil wird dabei aber erst im sogenannten Quantenlimes (hier befinden sich nur noch wenige Landauniveaus innerhalb der Fermifläche) relevant.

Später wurde dann von Pippard vereinfachend gezeigt [23], daß die Streuwahrscheinlichkeit der Ladungsträger und damit verbunden auch die Leitfähigkeit proportional zur Anzahl der Zustände, in die die Ladungsträger gestreut werden können und damit zur Zustandsdichte N_e der Elektronen an der Fermifläche ist. Daraus folgt nun für den oszillierenden Anteil der Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}$

$$\frac{\tilde{\sigma}}{\sigma_0} \sim \frac{\tilde{N}}{N_0} \quad (2.27)$$

und da

$$\tilde{N} \sim \frac{d^2 \tilde{\sigma}}{dB^2} \sim \frac{d\tilde{M}}{dB} \quad (2.28)$$

erhält man für den oszillierenden Anteil der Leitfähigkeit den Ausdruck

$$\frac{\tilde{\sigma}}{\sigma_0} \propto \left(\frac{B}{(\partial^2 S_F / \partial k^2)} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_T(p) R_D(p) R_S(p)}{p^{\frac{3}{2}}} \sin \left[2\pi p \left(\frac{F}{B} - \gamma \right) \pm \frac{\pi}{4} \right] \quad (2.29)$$

und somit einen analogen Ausdruck zum dHvA-Effekt (2.9). Auch in dieser Formel sind die Größen m^* , T_D , τ und g enthalten, so daß sie auch aus SdH-Experimenten bestimmt werden können. Dazu sei abschließend noch erwähnt, daß in Kap.4.3.5 auf mögliche Fehler bei der Auswertung von SdH-Messungen hingewiesen wird, welche damit verknüpft sind, daß die gezeigte theoretische Beschreibung für $\tilde{\sigma}/\sigma_0$ gilt, aber der Widerstand und somit \tilde{R}/R_0 gemessen wird. Für den Fall, daß $\tilde{\sigma}/\sigma_0$ groß ist, treten in \tilde{R}/R_0 unerwartet große harmonische Anteile auf. Eine korrekte Umrechnung ist nur möglich, wenn auch der Hallwiderstand gemessen wird.

2.5 Der Magnetische Zusammenbruch (MB)

Die erste experimentelle Entdeckung des MB von Priestley [24] und die theoretische Erklärung von Cohen und Falicov [25] zeigen, daß Elektronen in einem genügend großen Magnetfeld von einer Bahn der Fermifläche zu einer durch eine kleine Energielücke E_g getrennten Bahn tunneln können. Daraus resultieren neue mögliche Elektronenbahnen (Orbits) im \mathbf{k} -Raum inklusive diverser Kombinationen verschiedener Orbits.

2.5.1 Die Wahrscheinlichkeit eines MB

Um eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von MB machen zu können, betrachteten Stark und Falicov die Bragg-Reflexion und die Transmissi-

onswahrscheinlichkeit von Elektronen mit dem Wellenvektor \vec{k}_F an einem schwachen Potential [26]. Erfahren Elektronen auf ihrer im Magnetfeld gekrümmten Bahn keine Reflexion am Potential, so führt dies zum MB. Als Wahrscheinlichkeit P für dieses Ereignis ergibt sich dann der Ausdruck

$$P = \exp\left(-\frac{B_0}{B}\right), \quad (2.30)$$

mit dem Schwellfeld B_0 , oberhalb dem MB auftritt. Für B_0 gilt dann

$$B_0 \approx \frac{m^* E_g^2}{e \hbar E_F} = \frac{B E_g^2}{\hbar \omega_c E_F}, \quad (2.31)$$

mit der Energielücke E_g zwischen den Bahnen, der Fermienergie E_F und der reduzierten Masse m^* . Aus (2.31) läßt sich bei bekannten B_0 und m^* die Energielücke bestimmen.

Diese Herleitung von Falicov und Stark setzt kleine Magnetfelder voraus, die als Störung betrachtet werden. Für den Grenzfall freier Elektronen im starken Magnetfeld kommt Pippard auf dasselbe Ergebnis [27]. Eine allgemeinere Betrachtung zwischen diesen beiden Grenzfällen führte Blount auf folgende Formel für das Schwellfeld [28]

$$B_0 = \frac{\pi m^* E_g^2}{4 \sin(2\theta) e \hbar E_F}, \quad (2.32)$$

mit dem Bragg-Reflexionswinkel θ .

Eine weitere Verallgemeinerung, die keine freien Elektronen voraussetzt, wurde von Chambers vorgeschlagen [29]. Seine Formel für B_0 beinhaltet die Radien $1/a$ und $1/b$ der Krümmungen beider Bahnen und ihren Abstand im \mathbf{k} -Raum k_g

$$B_0 = \frac{\pi \hbar}{e} \left(\frac{k_g^3}{a+b} \right)^{1/2}. \quad (2.33)$$

Für den Fall freier Elektronen, d.h. $a+b \sim \frac{1}{k_g}$ und $\frac{k_g}{k_F} \sim \frac{E_g}{E_F}$, läßt sich (2.33) im wesentlichen auf (2.31) zurückführen.

2.5.2 Das Modell eines gekoppelten Netzwerks

Um nun eine Aussage über die Bewegung von Elektronen im Falle eines MB und den Einfluß auf die Lifshitz-Kosevich-Formel zu bekommen, folgt hier eine kurze Betrachtung zu dem von Pippard zur Behandlung dieses Problems eingeführten

Modell des gekoppelten Netzwerks.

Dieses Modell geht davon aus, daß sich ein Elektron im Ortsraum auf einer Kreisbahn in der Ebene senkrecht zu einem angelegten Magnetfeld bewegt. Auf dieser Kreisbahn kann es an bestimmten Punkten zu Bragg-Reflexion an Gitterebenen des Kristalls kommen. An diesen Punkten wird das Elektron mit einer Wahrscheinlichkeit P seine ursprüngliche Bahn beibehalten oder mit der Wahrscheinlichkeit $Q=1-P$ in eine neue Bahn reflektiert [30]. Da sich das Ganze auch auf der neuen Bahn wiederholen kann, entsteht so ein Netzwerk sich überlappenden Orbits (Beispiel Abb.2.6), an deren Schnittstellen jeweils eine Aufspaltung

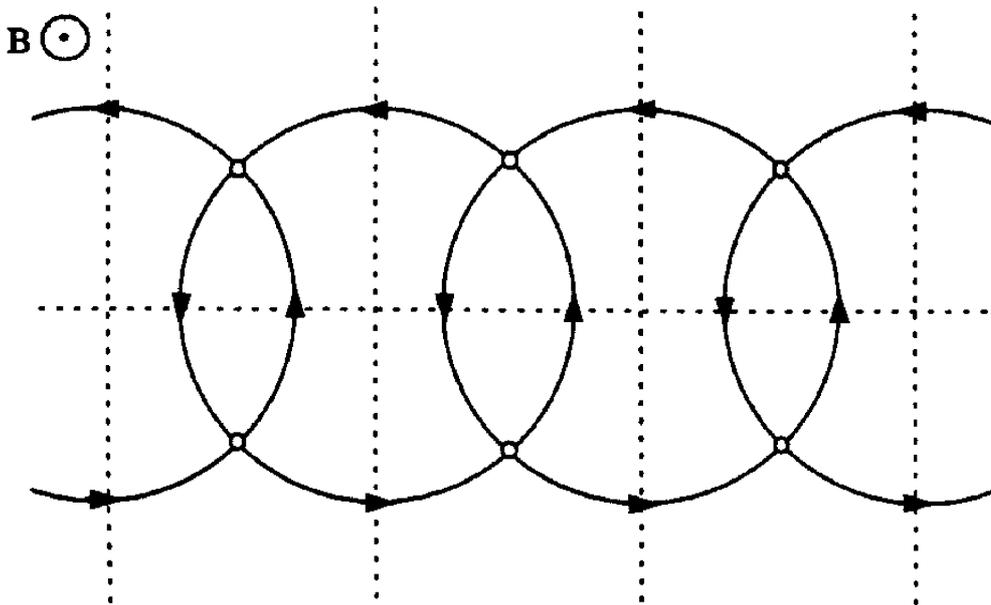


Abb. 2.6: Beispiel eines Netzwerks sich überlappenden Kreisbahnen

der Elektronenwellenfunktion in einen Anteil mit der Amplitude ip , der das Verbleiben auf der ursprünglichen Bahn beschreibt, und einem reflektierten Anteil mit der Amplitude q eintritt. Die Teilchenzahlerhaltung fordert dann

$$p^2 + q^2 = 1 \quad (2.34)$$

und für die Wahrscheinlichkeiten des Auftretens der jeweiligen Ereignisse gilt

$$P = p^2 \quad Q = q^2 \quad . \quad (2.35)$$

Damit ergibt sich nach Falicov und Stachowiak als Resultat dieses Modells, daß sich der oszillierende Anteil der Magnetisierung einer Substanz als eine Summe von Lifshitz-Kosevich Termen (s. Gl.2.9) für alle im Netzwerk möglichen geschlossenen Bahnen schreiben läßt, wobei jeder Term mit einem Dämpfungsfaktor R_b multipliziert werden muß [30]. Dieser Faktor hat die Form

$$R_b = C(ip)^{n_1} q^{n_2} \quad (2.36)$$

und enthält die Anzahl n_1 der Punkte auf dem betrachteten Orbit, an denen MB auftritt und die Anzahl n_2 , an denen Bragg-Reflexion stattfindet. C ist ein Gewichtungsfaktor der berücksichtigt, daß verschiedene Bahnen die gleiche Fläche umschließen können, damit aber auch zu Oszillationen der gleichen Frequenz beitragen (s. Gl.2.5).

Als Beispiel sind in Abb.2.7 einige möglichen Orbits für den einfachen Fall aus Abb.2.6 aufgeführt. Die beiden grundlegenden geschlossenen Bahnen werden als α - und β -Bahn bezeichnet. Wie man hier auch erkennen kann, gibt es z.B. für ein Orbit mit der eingeschlossenen Fläche $\beta + \alpha$ zwei Möglichkeiten der Realisierung. Für ein Orbit 2β gibt es außer der zweimaligen Umrundung der β -Bahn noch vier weitere Entstehungsmöglichkeiten (2.7 b,c)), wobei sich die beiden Bahnen in b) durch die Lage ihrer „durchgetunnelten“ Energielücke unterscheiden. Hier sei auch erwähnt, daß der Umlaufsinn der Elektronen beibehalten werden muß, so daß ein Orbit mit der Fläche $\beta - \alpha$ in diesem Modell nicht erlaubt ist.

In Tab.2.1 sind die Parameter des Dämpfungsfaktors R_b zu den jeweiligen Orbits aus Abb.2.7 aufgeführt. Zusätzlich sind noch die wichtigsten Dämpfungsfaktoren R_b berechnet. Diese Faktoren unterscheiden sich zum Teil sehr stark voneinander. Werden die Bahnen komplexer, so werden auch die Ausdrücke für die Dämpfungsfaktoren deutlich komplizierter. Der Phasenfaktor i kann zusätzlich bewirken, daß Beiträge bestimmter Bahnen abgezogen werden müssen und somit die Amplitude der Oszillation bei bestimmten Feldern null wird. Dies ist am Beispiel des Orbits 2β zu sehen (s. Abb.2.8), für das der Dämpfungsfaktor R_b proportional zu $p^4(p^2 - 2q^2)^2$ wird.

Bezieht man nun R_b in die LK-Formel (Gl.2.9) mit ein, so erhält man anstelle der Gl.2.16

$$A_p(B) = A_0 T B^{-n} R_b \frac{\exp(-\alpha p m^* T_D / B)}{\sinh(\alpha p m^* T / B)} \quad (2.37)$$

Um nun T_D zu bestimmen, muß man $\ln[(A_p/R_b)B^n \sinh(\alpha p m^* T / B)]$ über $1/B$ auftragen. Erst bei dieser Auftragung, also nach einer Korrektur der Amplitude mit R_b , sollte sich eine Gerade ergeben, deren Steigung proportional zu T_D ist. Die im letzten Abschnitt gemachten Aussagen über die Gleichheit der umschlos-

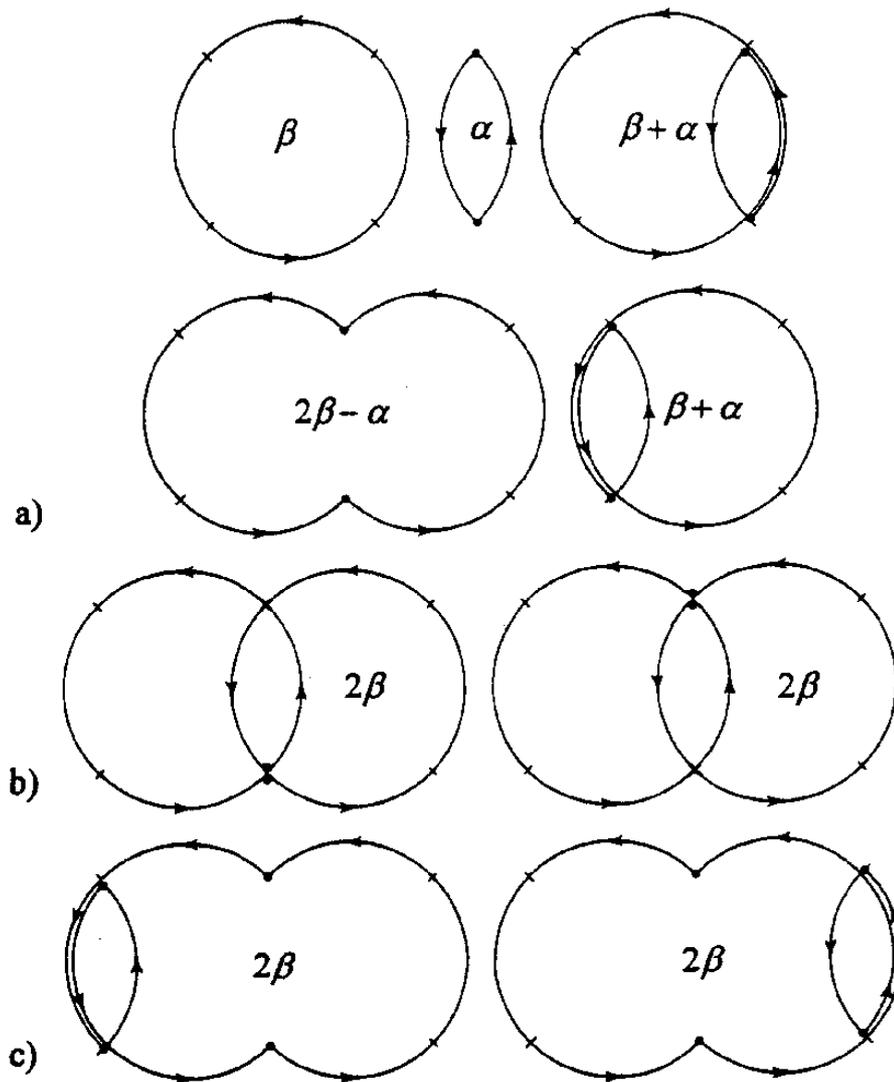


Abb. 2.7: Beispiele möglicher Orbits für ein einfaches Netzwerk (Abb.2.6)[7]; bei den Strichen findet Tunneln und bei den Punkten Bragg-Reflexion statt.

Fläche	C	n ₁	n ₂	R _b
α	1	0	2	$(1 - \exp(-\frac{B_0}{B}))$
β	1	4	0	$\exp(-\frac{2B_0}{B})$
$\beta + \alpha$	2	4	2	$2(\exp(-\frac{2B_0}{B}) - \exp(-\frac{3B_0}{B}))$
$2\beta - \alpha$	1	4	2	$\exp(-\frac{2B_0}{B}) - \exp(-\frac{3B_0}{B})$
2β				
a)	1	8	0	
b)	2	6	2	
c)	2	4	4	

Tab. 2.1: Parameter des MB-Dämpfungs-faktors für die Orbits in Abb.2.7

senen Flächen bei verschiedenen Bahnen ist nicht ganz richtig. Betrachtet man z.B. die Bahnen für 2β (Fälle a),b) und c) in Abb.2.7), so erhält man eigentlich aufgrund der Energielücke zwischen äußerer und innerer Bahn kleine Unterschiede in der umrundeten Fläche. Solche geringen Unterschiede liefern aber nach Gl.2.5 unterschiedliche Frequenzen, welche dann bei einer Überlagerung zu einer Schwebung und damit zu Einschnürungen der Oszillationsamplitude führen können.

2.5.3 Der Quanteninterferenzeffekt QI und die verbotenen Frequenzen

Ein eng mit dem gekoppelten Netzwerk und dem MB verknüpfter Effekt ist der von Stark und Friedberg entdeckte und auf Transporteigenschaften beschränkte Quanteninterferenzeffekt (Stark Quanteninterferometer) [31]. Das Prinzip dieses Effekts läßt sich an der schematischen Darstellung in Abb.2.9 erläutern. Betrachtet wird die Wahrscheinlichkeit W, daß ein Ladungsträger über die beiden MB-Kontakte J1 und J2 von A nach B gelangt, wobei hierzu zwei alternative Bahnen

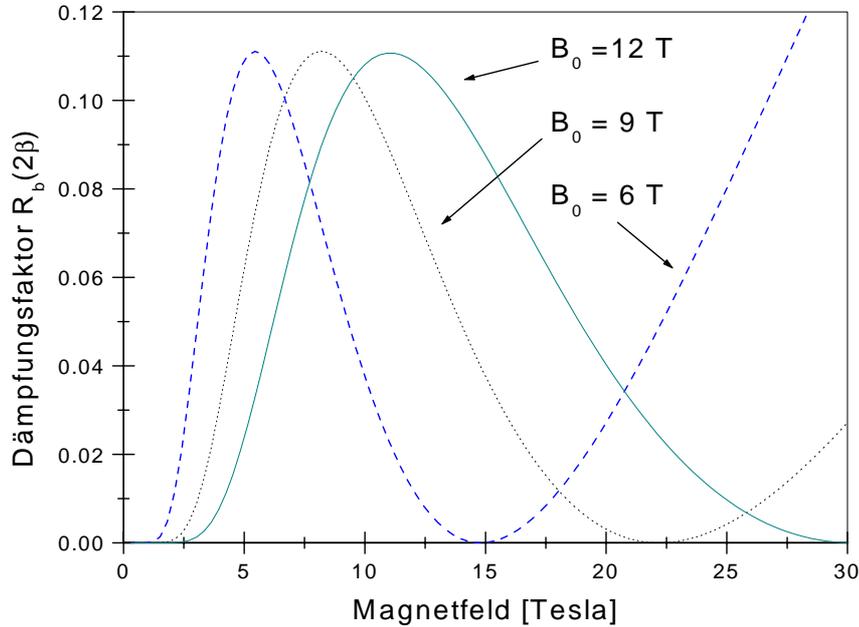


Abb. 2.8: Theoretische Feldabhängigkeit des Dämpfungsfaktors R_b des 2β -Orbits nach dem Modell der gekoppelten Netzwerke .

(über C und über D) zur Verfügung stehen. An den Kontakten J wird die ankommende Wellenfunktion der Ladungsträger jeweils aufgespalten in einen Anteil der reflektierten Welle mit der Amplitude q und der Phase ϕ_2 und einen tunnelnden Anteil mit der Amplitude ip und der Phase ϕ_1 . Zusätzlich erfahren die Teilwellen eine Phasenverschiebung, so daß sich schließlich folgender Ausdruck für W ergibt:

$$W = |q^2 e^{i\phi_2} - p^2 e^{i\phi_1}|^2 = P^2 + Q^2 - 2PQ \cos(\psi) \quad \text{mit} \quad \psi = \phi_2 - \phi_1 = \frac{\hbar}{eB} S \quad (2.38)$$

Der Interferenzterm, der die von den beiden Bahnen umschlossene Fläche S beinhaltet, oszilliert mit dem reziproken Magnetfeld.

Am Beispiel des in Abb.2.6 gezeigten Netzwerkes lassen sich mehrere solcher Quanteninterferenzmöglichkeiten finden, die zum Teil Flächen umschließen, die auch bei geschlossenen Bahnen im MB auftreten, zusätzlich aber auch Oszillationsfrequenzen ermöglichen, die im halbklassischen Modell des MB verboten waren (z.B. $F_\beta - F_\alpha$).

Treten die „verbotenen“ Frequenzen $F_{\beta-\alpha}$, $F_{\beta-2\alpha}$, ... nicht nur in SdH sondern

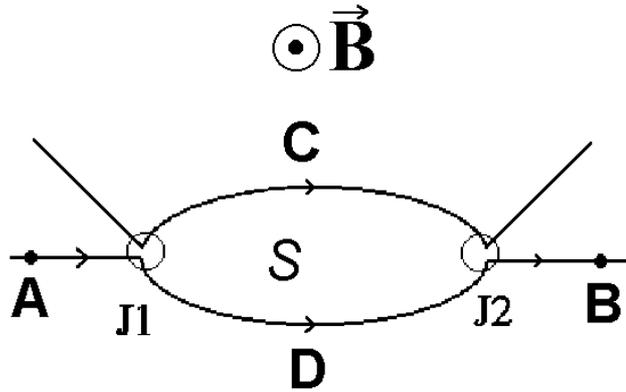


Abb. 2.9: Schematische Darstellung des QI-Effektes

auch in dHvA-Experimenten auf, so kann der QI-Effekt nicht zur Erklärung herangezogen werden. Fortin und Ziman nahmen daher zusätzlich zum bestehenden Modell des MB an, daß die vorhandenen Frequenzen durch den Zwang verknüpft sind, die Gesamtzahl der Ladungsträger in allen Bändern bei Magnetfeldänderungen zu erhalten [32]. Ihre numerischen Rechnungen ergeben, daß nun zusätzlich die vorher „verbotenen“ Frequenzen auftreten und daß deren Amplituden vom Verhältnis der umschlossenen Flächen der beteiligten Bahnen und der Tunnelwahrscheinlichkeit abhängen.

Auch Harrison et. al. haben durch numerische Simulationen gezeigt, daß unter der Annahme eines zweidimensionalen Systems mit oszillierendem chemischen Potential die Differenzfrequenzen $F_{\beta-\alpha}$ und $F_{\beta-2\alpha}$ in dHvA Experimenten auftreten können [33]. In analogen Rechnungen für den SdH Effekt wurde zusätzlich der QI-Effekt miteinbezogen, der zu einem überhöhten Auftreten dieser Differenzfrequenzen führt.

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen

Die Voraussetzungen für eine Untersuchung von Quantenoszillationen sind hohe Magnetfelder und tiefe Temperaturen. Damit ist gesichert, daß die Elektronen die zur Beobachtung von Quantenoszillationen notwendigen geschlossenen Bahnen ohne Streuung durchlaufen können. Die in dieser Arbeit vorgestellten magnetfeldabhängigen Messungen wurden am Hochfeldmagnetlabor des CNRS und des MPI in Grenoble durchgeführt. Hier standen Magnetfelder bis zu 28 Tesla zur Verfügung. Um möglichst tiefe Temperaturen zu erreichen, wurde zum einen ein ${}^3\text{He}$ -Kryostat verwendet, mit dem Temperaturen bis zu 0.38 K erreichbar waren, zum anderen stand ein ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Entmischungskryostat der Firma Oxford zur Verfügung. Hiermit konnten Messungen bis zu 20 mK durchgeführt werden. Der Aufbau und die Wirkungsweise dieser beiden Kryosysteme soll in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben werden.

3.1 ${}^3\text{He}$ -Kryostat

Der Vorteil des Einsatzes von ${}^3\text{He}$ gegenüber seines schwereren Isotops ${}^4\text{He}$ zum Erreichen tiefer Temperaturen liegt im deutlich höheren Dampfdruck bei Temperaturen unter 1 K [34][35]. Aus diesem Grund lassen sich mit einem ${}^3\text{He}$ -Kryostaten durch Abpumpen Temperaturen unter 1.3 K erreichen. Da das ${}^3\text{He}$ aber herstellungsbedingt teurer ist, ist ein geschlossenes System (Gas-Handling-System) notwendig, über welches das Einkondensieren von ${}^3\text{He}$ in den Kryostaten und das Abpumpen geregelt werden kann. Der ${}^3\text{He}$ -Kryostat befindet sich in Kontakt mit einem ${}^4\text{He}$ -Bad, das ständig gepumpt wird. Somit werden zum einen der Probenstab und die Zuleitungen vorgekühlt und zum anderen das ${}^3\text{He}$ so weit abgekühlt, daß es unter dem gegebenen Druck kondensiert.

3.2 $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Entmischungskryostat

Um zu Temperaturen unterhalb von 0.3 K zu gelangen, kann man eine besondere Eigenschaft der Mischung aus den beiden Heliumisotopen ^3He und ^4He ausnutzen [36]. Diese Vorgehensweise geht auf H. London zurück und wird im folgenden Teil kurz erläutert.

3.2.1 Grundlagen

Unterhalb $T = 2.18$ K wird ^4He suprafluid. Diese Übergangstemperatur läßt sich, wie man an Abb.3.1 sehen kann, weiter absenken, wenn man ^3He hinzumischt (x sei die ^3He -Konzentration). Für Konzentrationen größer als 67% tritt keine suprafluide Phase mehr auf. Unterhalb von 0.87 K existiert keine stabile Phase der Mischung, sie trennt sich auf in eine ^3He -reiche und ^4He -reiche Phase, wobei sich die dichtere ^4He -reiche Phase unten befindet. Die Konzentration des jeweils anderen Isotops in den beiden Phasen hängt stark von der Temperatur ab. Während sich für Temperaturen nahe 0 K eine reine ^3He -Phase ergibt, geht der Anteil des ^3He in der ^4He -reichen Phase nicht unter 6.5%. Entzieht man nun der ^4He -reichen Phase ^3He , so muß zur Erhaltung der Konzentration neues ^3He aus der ^3He -reichen Phase in die suprafluide ^4He -Phase „verdampfen“, dabei wird die latente Wärme dem Gemisch entzogen. Somit ist dieser Vorgang vergleichbar mit dem Kühlprozeß beim Abpumpen von flüssigem Helium. Die Kühlleistung ist aber weniger stark temperaturabhängig als beim Abpumpen, so daß tiefere Temperaturen erreicht werden können.

3.2.2 Aufbau

In Abb.3.2 ist der schematische Aufbau eines $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Entmischungskryostaten dargestellt. Im sogenannten Still wird durch Heizen vor allem ^3He aus dem Gemisch verdampft und abgepumpt. Damit wird das Gleichgewicht in der Mischung gestört. Um es wieder herzustellen, wird in der Mischkammer an der Trennfläche zwischen den beiden Phasen ^3He in die suprafluide ^4He -Phase „verdampft“. Da aber im Still und in der Mischkammer unterschiedliche Temperaturen herrschen müssen, sollten beide thermisch gut voneinander abgekoppelt sein. Dies geschieht durch den Wärmetauscher. Um nun eine lange Standzeit zu gewährleisten, wird das in der Still verdampfte ^3He auf der anderen Seite wieder in die Mischkammer einkondensiert, so daß ein Kreislauf entsteht.

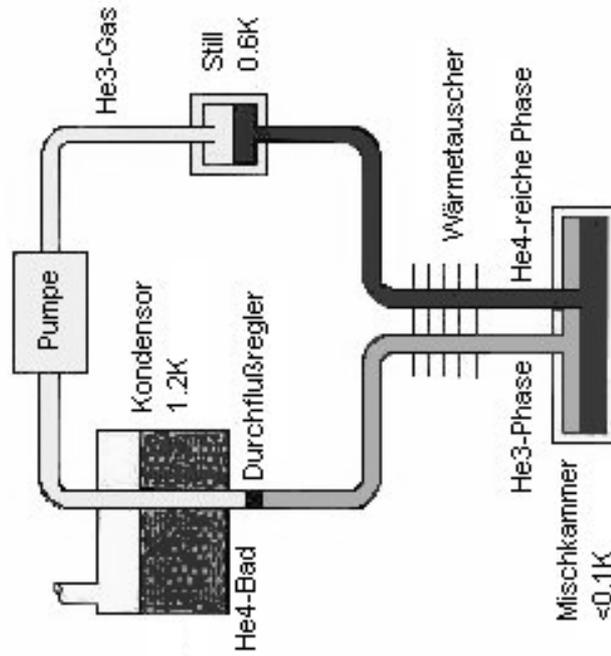


Abb. 3.2: Prinzip eines Entmischungskryostaten

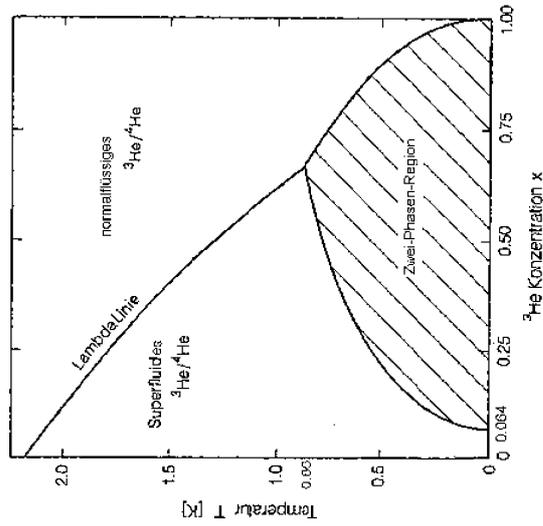


Abb. 3.1: Phasendiagramm eines $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemisches

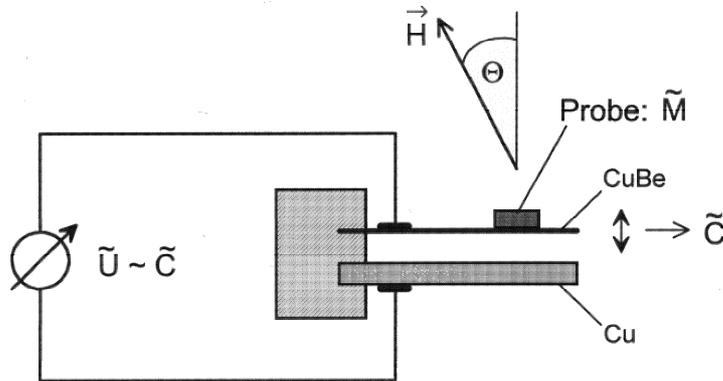


Abb. 3.3: Methode zur Messung der Magnetisierung

3.3 Die Drehmomentmethode (Torque-Methode)

Eine Möglichkeit, um für dHvA-Messungen die Magnetisierung eines Kristalls zu messen, liefert die sogenannte Torque-Methode [7]. Hierbei nutzt man aus, daß auf einem Kristall mit einer anisotropen Fermifläche, dessen Extremalfläche winkelabhängig ist, in einem äußeren Magnetfeld ein Drehmoment D wirkt

$$D = -\frac{1}{F} \frac{dF}{d\Theta} MBV \quad , \quad (3.1)$$

wobei V das Probenvolumen ist und M durch Gl.2.9 gegeben ist. Um nun dieses Drehmoment auf einen Kristall zu messen, wird die in Abb.3.3 gezeigte Anordnung verwendet. Die zu messende Probe wird mit Silikonfett auf eine sehr dünne Kupfer-Beryllium Platte geklebt ($25\text{-}100 \mu\text{m}$). Diese Platte bildet mit einer Kupferplatte einen Kondensator. Im äußeren Magnetfeld führt nun eine Änderung der Probenmagnetisierung zu einer Auslenkung der Kupfer-Beryllium Platte und damit zu einer Änderung des Plattenabstandes. Dies bewirkt eine Änderung der Kapazität, so daß letztlich mittels Lock-In-Technik ein Spannungssignal $U \sim C$ gemessen werden kann. Die Empfindlichkeit wird durch eine kapazitive Brücke erhöht.

An dieser Stelle sei auch eine Bemerkung über die Anordnung des Kristalls bezüglich des angelegten Feldes eingefügt. Um die Orientierung des Kristalls zu beschreiben, wird gemäß Abb.3.3 ein Winkel Θ eingeführt, der zwischen der

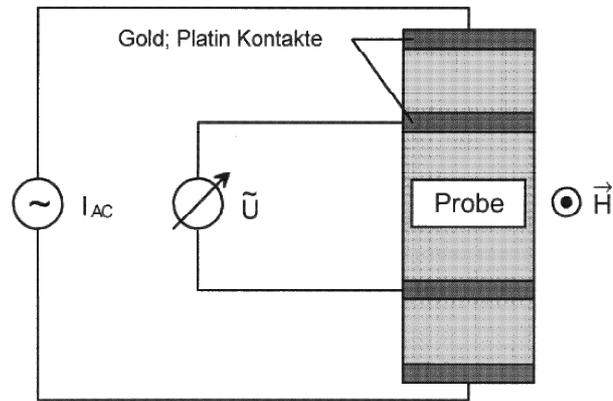


Abb. 3.4: Standard-Vier-Kontakt-Methode zur Messung des elektrischen Widerstandes

Senkrecht zur Kristallebene und der Feldrichtung liegt.

Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, gilt für die Winkelabhängigkeit der Frequenz F der hier untersuchten zweidimensionalen Systeme in guter Näherung $F \propto 1/\cos\Theta$. Daraus folgt, daß $dF/d\Theta$ für $\Theta = 0^\circ$ null wird und somit diese Meßmethode für diesen Winkel unempfindlich ist. Die Empfindlichkeit steigt dann aber mit zunehmendem Winkel Θ an ($D \propto \sin\Theta/\cos\Theta$).

3.4 Die Messung des elektrischen Widerstandes

Zur Messung des elektrischen Widerstandes und somit auch des SdH-Effekts wird auf die Standard-Vier-Kontakt-Methode nach Coleman et al. zurückgegriffen [37]. Nach dieser Methode werden vier Goldkontakte auf den Kristall aufgedampft. Daran werden dann mit gut leitfähigen Klebern ¹ vier Golddrähte ² befestigt. Diese dienen zum einen dem Anlegen eines Stromes (ca. $100\mu A$) an die Probe und zum anderen dem Messen der Spannung (s.Abb.3.4). Diese Kontaktanordnung ermöglicht es, die Kontaktwiderstände an der Probe, die meist größer sind als der Probenwiderstand zu eliminieren. Die Widerstandsmessung wird mittels Lock-

¹z.B. Leit-C, Leitplatin (Demetron)

² $\varnothing \approx 15 - 25\mu m$

In-Technik als AC-Messung durchgeführt. Bei den meisten Messungen wurde der Widerstand senkrecht zu der gut leitfähigen Ebene des Kristalls gemessen, da so das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wird.

3.5 Die druckabhängigen Messungen

Um den SdH-Effekt druckabhängig zu messen, wird der Kristall in einer Flüssigdruckzelle nach der Standard-Vier-Kontakt-Methode kontaktiert. Durch einen Druckübertragungstempel wird mittels einer Presse von außen ein definierter Druck (bis ca. 10 kbar³) an die Flüssigkeit in der Druckzelle angelegt, der dann auch auf den von der Flüssigkeit vollständig umgebenen Kristall wirkt. Durch Fixieren des Stempels bleibt der Druck auch nach dem Entfernen der Presse in der Druckzelle erhalten und man kann sie zu temperaturabhängigen Messungen in einen Kryostaten einbauen. Zur Temperatur und Druckmessung werden in der Druckzelle druck- und temperatursensitive Widerstände angebracht, deren bekannte Eichkurven eine Bestimmung der gewünschten Größen erlauben.

Beim Anlegen eines äußeren Druckes an einen Kristall wird dieser kontrahiert. Dabei erwartet man für die hier untersuchten Materialien, daß sich der Überlapp der π -Orbitale und damit die Transporteigenschaften der Ladungsträger ändern. Aus einer Kontraktion der Einheitszelle im Ortsraum folgt eine Expansion der 1.BZ und es kommt zu Änderungen der Bänder, die sich als Änderungen der Bandbreiten, Fermiflächen und Energielücken auswirken [38]. Diese können dann mittels Quantenoszillationsmessungen beobachtet werden. Aus Betrachtungen des Einflusses von hydrostatischem Druck auf das Modell freier Elektronen bzw. dem tight-binding Modell erwartet man, daß der Fermiwellenvektor k_F mit zunehmendem Druck anwächst und somit auch die Querschnittsflächen der Zyklotronbahnen zunehmen. Die Bandmasse m_b sollte nicht auf Druckänderungen reagieren.

³1kbar = 10⁸ Pa

Kapitel 4

Das organische Metall (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂]

4.1 Die Struktur von (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂]

Wie schon an mehreren Stellen erwähnt, sind die elektronischen Eigenschaften von Radikalkationensalzen sehr stark strukturabhängig. Daher wird in diesem Abschnitt zuerst kurz auf den kristallinen Aufbau dieses neuen organischen Metalls BEDT-TTF-Nickelbisdithiooxalat ((BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂]) eingegangen. In Abb.4.1 ist der Aufbau des verwendeten Anions gezeigt. Das um das Ni-Atom

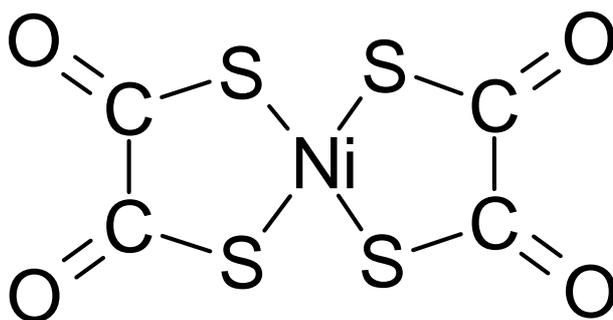


Abb. 4.1: Struktur des verwendeten Anions [Ni(dto)₂]²⁻.

symmetrisch aus zwei Fünfferringen aufgebaute Anion ist planar. Aus Röntgenstrukturanalysen ergab sich für die Struktur von (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂] ein triklinen Kristallgitter mit den folgenden Zelldaten bei Raumtemperatur (RT) [39]:

$$a = 8.918 \text{ \AA} \quad b = 11.443 \text{ \AA} \quad c = 16.430 \text{ \AA} \quad V = 1629.8 \text{ \AA}^3$$

$$\alpha = 95.68^\circ \quad \beta = 92.39^\circ \quad \gamma = 101.81^\circ$$

In Abb.4.2 und Abb.4.3 ist die Einheitszelle von [(BEDT-TTF)₄]²⁺[Ni(dto)₂]²⁻ sowohl als Projektion in die (a,c)-Ebene als auch in die (b,c)-Ebene dargestellt. Bei diesem 4:1-Salz, welches vier vollständig in der Einheitszelle liegende BEDT-TTF-Moleküle sowie ein Anion enthält, bilden sich BEDT-TTF-Stapel entlang der a-Achse. Mehrere solcher Stapel ordnen sich entlang der b-Achse an, wobei die Abstände der Schwefelatome von Donormolekülen benachbarter Stapel kleiner als der Van-der-Waals-Abstand von Schwefel von 3.6 Å werden können [40], so daß es hier zu einem Überlapp der Orbitale des Schwefels und dadurch zu einem Elektronentransport in der (a,b)-Ebene kommen kann. Dieser Transport wird in c-Richtung durch die [Ni(dto)₂]²⁻-Anionen behindert. Bei der Kristallisation nimmt ein Anion formal ¹ zwei Elektronen von den vier Donormolekülen der Einheitszelle auf, so daß jedes Donormolekül im Mittel die Ladung +1/2 trägt. Treten bei RT zum Teil noch ungeordnete Ethylen-Endgruppen innerhalb der BEDT-TTF-Moleküle auf (jedes BEDT-TTF besitzt nur eine statistisch ungeordnete Endgruppe) so sind diese unterhalb von 200K vollständig geordnet. Diese Ordnung wirkt sich in einer Verkleinerung der Einheitszelle vor allem entlang der a-Achse (Stapelachse) aus. Diese Reduzierung ist zu stark, so daß sie nicht allein aus der thermischen Kontraktion resultieren kann [42]:

$$a = 8.758 \text{ \AA} \quad b = 11.358 \text{ \AA} \quad c = 16.397 \text{ \AA} \quad V = 1585.2 \text{ \AA}^3$$

$$\alpha = 95.39^\circ \quad \beta = 91.71^\circ \quad \gamma = 102.19^\circ$$

Es ist nicht das erste Mal, daß ein Charge-Transfer-Komplex mit diesen beiden Komponenten hergestellt und untersucht wurde. Saito et al. stellten 1995 (BEDT-TTF)₂[Ni(dto)₂] vor [43], also eine 2:1 Struktur mit zwei Donormolekülen und einem Anion pro Einheitszelle, welche halbleitende Eigenschaften unterhalb RT aufwies. Von derselben Arbeitsgruppe wurde ebenfalls ein 4:1-Komplex hergestellt, der auf der zentralen Position des Anions Palladium anstelle des Nickels sitzen hat. Diese, bei tieferen Temperaturen ($T \leq 150K$) halbleitende Substanz ist aber nicht isostrukturell zu der hier vorgestellten Nickelvariante.

Anhand der in Abb.4.2 und Abb.4.3 vorgestellten Kristallstruktur bei 200 K, wurde von Koo und Whangbo die Bandstruktur für (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂]

¹formal deshalb, da hier in Wirklichkeit natürlich kein direkter Austausch der Ladungsträger stattfindet. Bei der Elektrokristallisation werden die Donormoleküle partiell oxidiert und bei der Kristallisation entsteht dann durch den Einbau der Anionen ein neutraler Kristall.

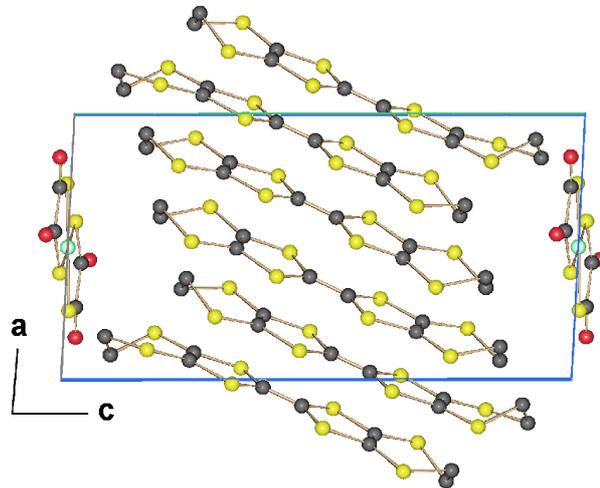


Abb. 4.2: Kristallstruktur von $(BEDT-TTF)_4[Ni(dto)_2]$ bei Blick auf die (a,c)-Ebene ($T = 200K$).

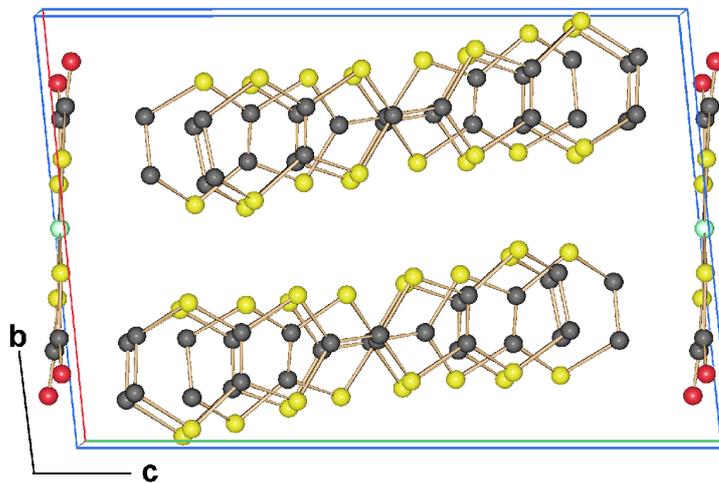


Abb. 4.3: Kristallstruktur von $(BEDT-TTF)_4[Ni(dto)_2]$ bei Blick auf die (b,c)-Ebene ($T = 200K$).

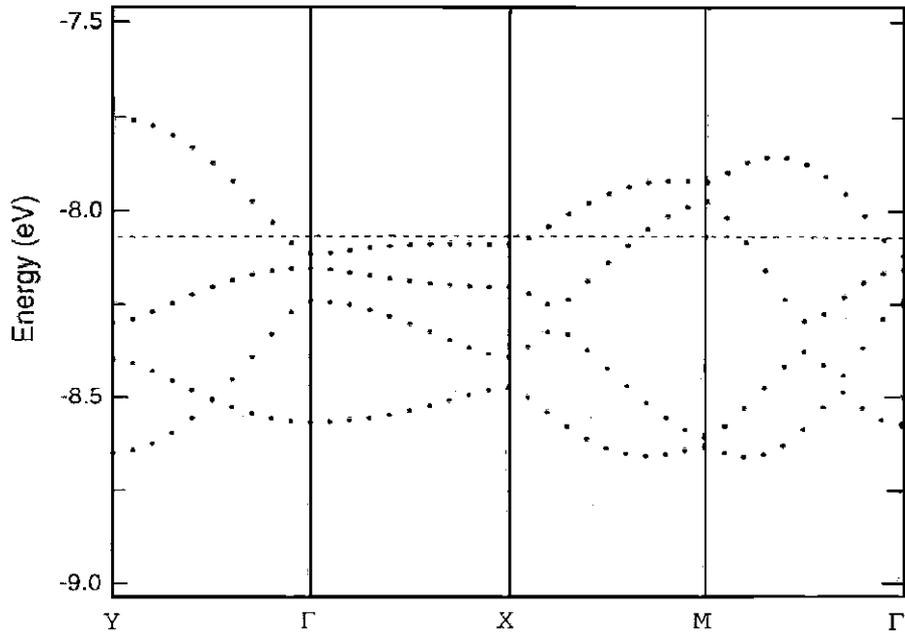


Abb. 4.4: Bandstruktur von $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$ nach [41] bei 200 K.

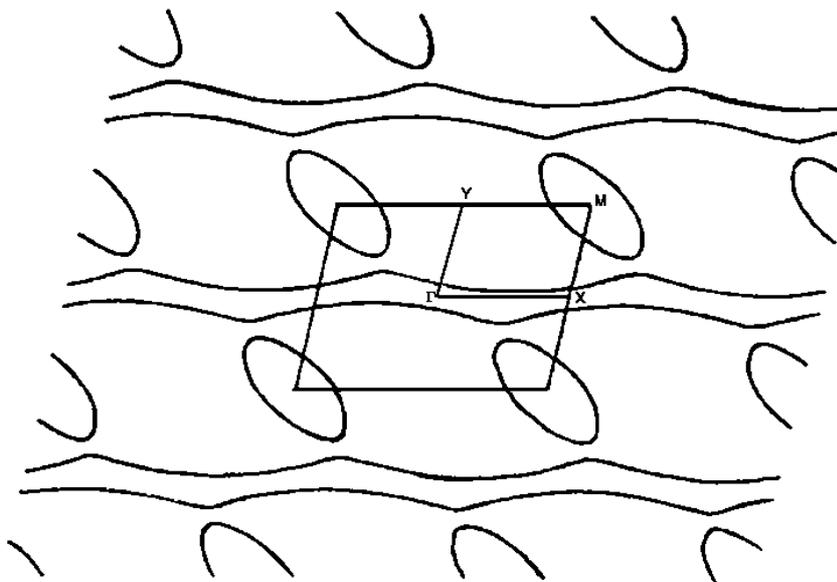


Abb. 4.5: Fermifläche von $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$, wie sie sich aus der Bandstruktur in Abb.4.4 ergibt.

berechnet. Die Berechnung basiert auf einer erweiterten Hückel-Methode [44], die das Ergebnis in Abb.4.4 liefert [41]. An den Ergebnissen, die sich für die beiden Temperaturen nur unwesentlich unterscheiden, kann man erkennen, daß man bei dieser Berechnung zwei Leitungsbänder bekommt. Bei einer Betrachtung der Schnitte der Bänder mit der Fermienergie folgt dann die in Abb.4.5 dargestellte Fermifläche. Die Fermifläche setzt sich zusammen aus eindimensionalen Anteilen entlang der $\Gamma \rightarrow X$ Richtung, da die Wechselwirkung zwischen den Donorstapeln stärker ist als innerhalb der Stapel, und zweidimensionalen linsenartigen Bahnen in den Ecken der 1.Brillouin-Zone (1.BZ). Die umschlossene Fläche der Linsenbahn (α -Bahn genannt) entspricht ca. 13% der 1.BZ. Zwischen den offenen und den geschlossenen Bahnen existiert eine kleine Energielücke E_g , die bei entsprechendem Schwellmagnetfeld von den Elektronen durch den MB (s. Abb.4.8) überwunden werden kann (s. Kap.2.5). Dadurch würde sich eine zweite geschlossene Bahn (die sogenannte β -Bahn) bilden, die genau wie die α -Bahn einen Beitrag zu Quantenoszillationen liefern kann. Aus der 200 K Struktur wurde für die von der α -Bahn umschlossene 2D-Fläche eine Bandmasse $m_b \approx 0.96m_e$ berechnet.

Aus den Daten der Einheitszelle lassen sich auch die Daten des reziproken Raumes ermitteln. Für die Fläche der in Abb.4.5 eingezeichneten 1.BZ erhält man eine Fläche $S_{1,BZ}$ von 40.8 1/nm^2 für 200 K. Diese Fläche müßte aber mit abnehmender Temperatur noch geringfügig größer werden, da sich der Kristall beim Abkühlen weiter kontrahiert.

4.2 Der spezifische Widerstand

Eine erste Charakterisierung dieser neu synthetisierten Substanz erfolgte durch die temperaturabhängige Messung des spezifischen Widerstandes ohne angelegtem B-Feld (s. auch [45]). Man erkennt am Beispiel des temperaturabhängigen Verlaufs des spezifischen Widerstandes entlang der kristallinen b-Achse (Abb. 4.6), daß sich diese Substanz über den gemessenen Temperaturbereich von 300 bis 1.6 K metallisch verhält. Die stärkere Abnahme des spezifischen Widerstandes mit sinkender Temperatur unterhalb von 200 K kann mit der Ordnung der Ethylen-Endgruppen bei dieser Temperatur in Zusammenhang gebracht werden. Das Ordnen der Ethylen-Endgruppen ermöglicht es, daß die Abstände der Donormoleküle verringert werden können, falls dies nicht durch die Anordnung der Anionen verhindert wird. Ein kürzerer Abstand zwischen den BEDT-TTF-Molekülen bedeutet aber einen größeren Überlapp der Schwefelorbitale, damit nimmt die Bandbreite und auch das Transferintegral zu, was zu einem Anstieg der Leitfähigkeit führt. Der spezifische Widerstand sinkt insgesamt von ca. $1 \text{ }\Omega\text{cm}$ bei Zimmertemperatur auf ca. $0.003 \text{ }\Omega\text{cm}$ bei 1.5 K. Bis zu dieser Tem-

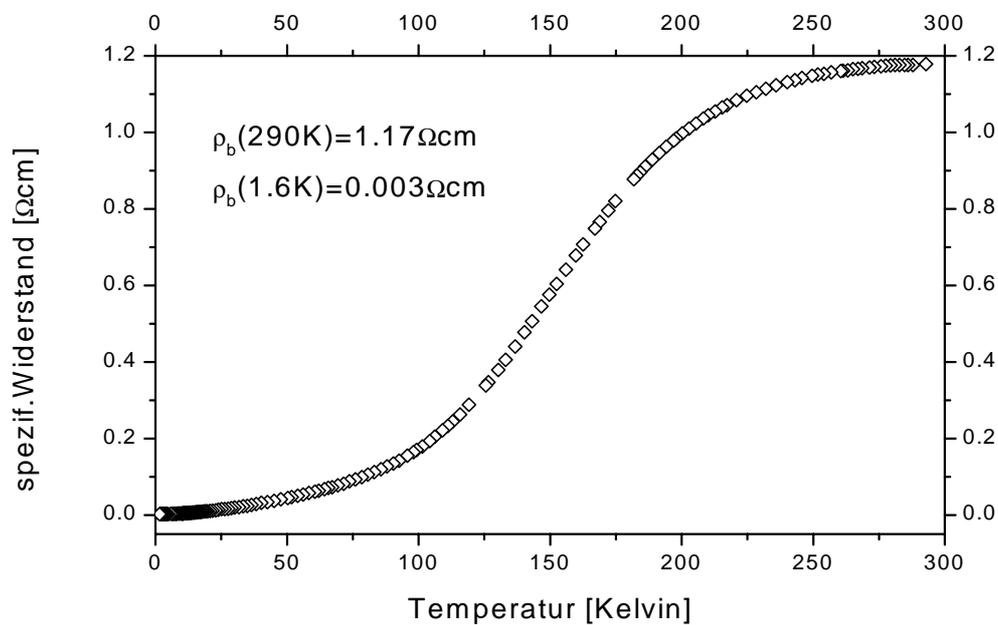


Abb. 4.6: Spezifischer Widerstand von $(BEDT-TTF)_4[Ni(dto)_2]$ entlang der b-Richtung.

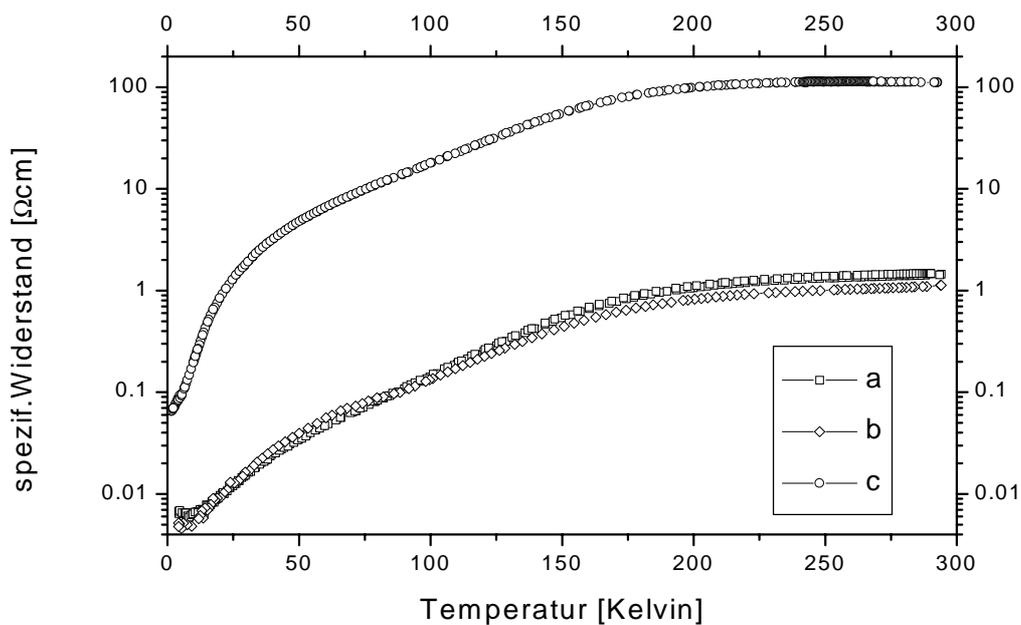


Abb. 4.7: Spezifischer Widerstand entlang allen drei Kristallrichtungen in halb-logarithmischer Darstellung.

peratur zeigt die Substanz keine Anzeichen einer supraleitenden Phase. Auch bei späteren Messungen bis zu 20 mK konnte bei $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$ kein supraleitender Übergang beobachtet werden. Ein möglicher Grund dafür zeigt sich in optischen Reflexionsmessungen [46]. Hier wurde eine Energielücke (wahrscheinlich verursacht durch einen Mott-Hubbard Übergang) beobachtet, welche die Supraleitung in dieser Substanz verhindern könnte.

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes entlang aller drei Kristallrichtungen ist in Abb. 4.7 gezeigt. Für die a- und b-Richtung ergibt sich ein nahezu analoger Kurvenverlauf, wie es die Kristallstruktur (Abb. 4.3) für diese Ebene aufgrund der kurzen Schwefel-Schwefel-Kontakte zwischen den Donormolekülen erwarten läßt. In c-Richtung, also der Richtung senkrecht zu den Anionenschichten, mißt man bei Raumtemperatur einen um den Faktor 100 größeren Widerstand ($\rho_a(RT) : \rho_b(RT) : \rho_c(RT) \approx 1.3 : 1 : 100$). Dies ist auch nicht verwunderlich, da die Anionenschichten den Elektronentransport in dieser Richtung erschweren. Daß dieser Faktor aber bis zu tiefsten Temperaturen auf den Faktor 14 abnimmt, ist eher ungewöhnlich. Unterhalb von 25 K nimmt der Widerstand in c-Richtung deutlich steiler ab als in den beiden anderen Richtungen. Dies läßt auf einen strukturellen Phasenübergang schließen, der aber bisher noch nicht anhand einer Kristallstruktur unterhalb dieser Temperatur bestätigt werden konnte.

4.3 Quantenoszillationsmessungen

Aufgrund der Bandstrukturrechnung (s. Abb.4.4) und der in Abb.4.5 bzw. Abb.4.8 resultierenden Fermifläche erwartet man, daß magnetfeldabhängige Messungen der Magnetisierung (dHvA-Messungen) oder des elektrischen Widerstandes (SdH-Messungen) von $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$ bei ausreichend reinen Kristallen Oszillationen mit mindestens zwei unterschiedlichen Frequenzen zeigen sollten. Da aber die im \mathbf{k} -Raum größere Umlaufbahn (β -Bahn) erst nach einem sogenannten Magnetischen Zusammenbruch (MB) möglich ist, bei dem die Ladungsträger die Energielücke E_g zwischen offener und geschlossener Trajektorie überwinden müssen, kann unterhalb eines von der Größe von E_g abhängigen Schwellfeldes B_0 nur die langsame α -Oszillation beobachtet werden. Betrachtet man nun Abb.4.9 und Abb.4.10, so bestätigen sich die Vorhersagen sowohl für die Feldabhängigkeit der Magnetisierung, als auch für den Widerstand.

In Abb.4.9 ist das Torque-Signal (vergl. Kap.3.3), das proportional zur Magnetisierung ist, aufgetragen über einen Magnetfeldbereich von 2.5 bis 28 T. Gemessen wurde diese Kurve bei einer Temperatur von 0.4 K und einem Winkel von 13.3° (zur Definition des Winkels Θ siehe Kap.3.3). Gut zu erkennen ist hier eine Oszillation mit einer kleinen Frequenz, die bei Feldern unter 12 T alleine auftritt und

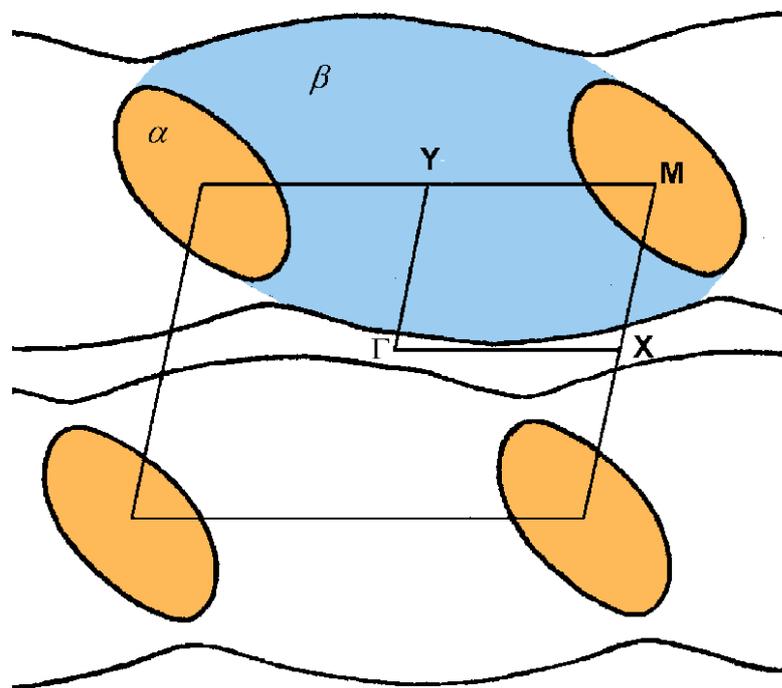


Abb. 4.8: Darstellung der Extremalflächen S_α (Linsenbahn) und S_β (MB-Bahn) im k -Raum.

bis ca. 20 T dominierend bleibt. Oberhalb von 12 T tritt zusätzlich eine Oszillation mit höherer Frequenz auf, deren Amplitude mit zunehmendem Magnetfeld stärker ansteigt als die der langsameren Oszillation.

Die Messung des Magnetowiderstandes derselben Probe im Magnetfeldbereich von 0-28 T bei 0.4 K und $\Theta = 0^\circ$ ist in Abb.4.10 gezeigt. Hier erkennt man einen mit dem Feld ansteigenden Untergrundwiderstand. Darauf addieren sich dann zwei oszillierende Anteile, wobei auch hier die langsame Oszillation schon bei niedrigeren Feldern zu beobachten ist und die schnelle Oszillation erst oberhalb etwa 13 T sichtbar einsetzt. Auch diese Messung zeigt eine stärkere Feldabhängigkeit der Amplitude der schnelleren Oszillation, was gemäß der LK-Theorie durch eine größere effektive Masse verursacht wird. Bei 28 T beträgt der Abstand zwischen Minima und Maxima der Oszillation 20% des Untergrunds. Im Insert dargestellt ist eine Fast-Fourier-Transformation (FFT) dieser Messkurve. Man kann hier die höchste Linie bei $F_\alpha=634$ T erkennen, die der langsamen Oszillation zugeordnet wird. Die Linie bei $F_\beta=4245$ T gehört zur schnellen Oszillation. Zusätzlich treten hier aber auch zwei weitere Linien auf, die sich als Kombination der beiden Hauptlinien $F_\beta - F_\alpha$ bzw. $F_\beta + F_\alpha$ deuten lassen.

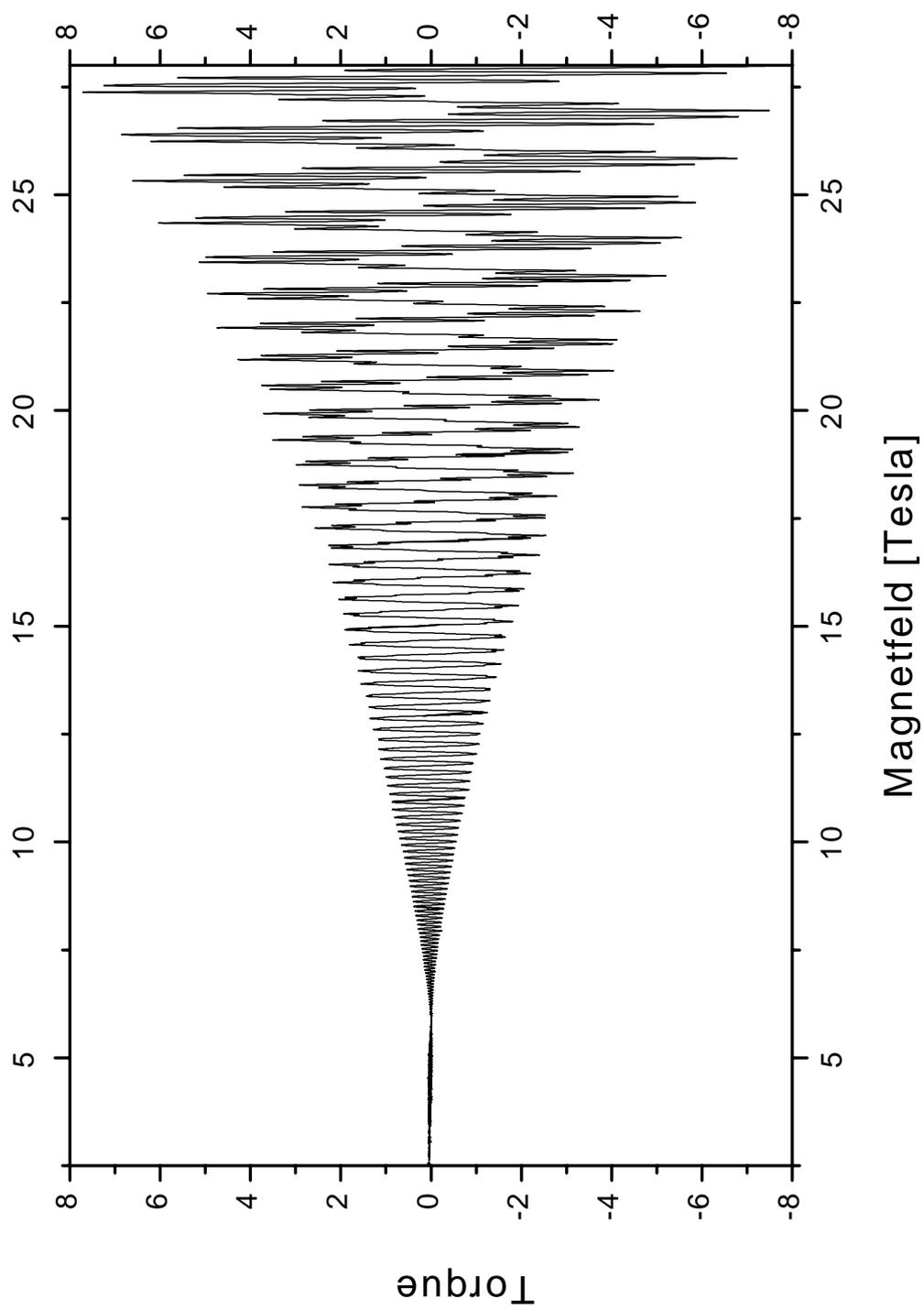


Abb. 4.9: dHvA-Messung an $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$ bei 0.4K und 13.3° .

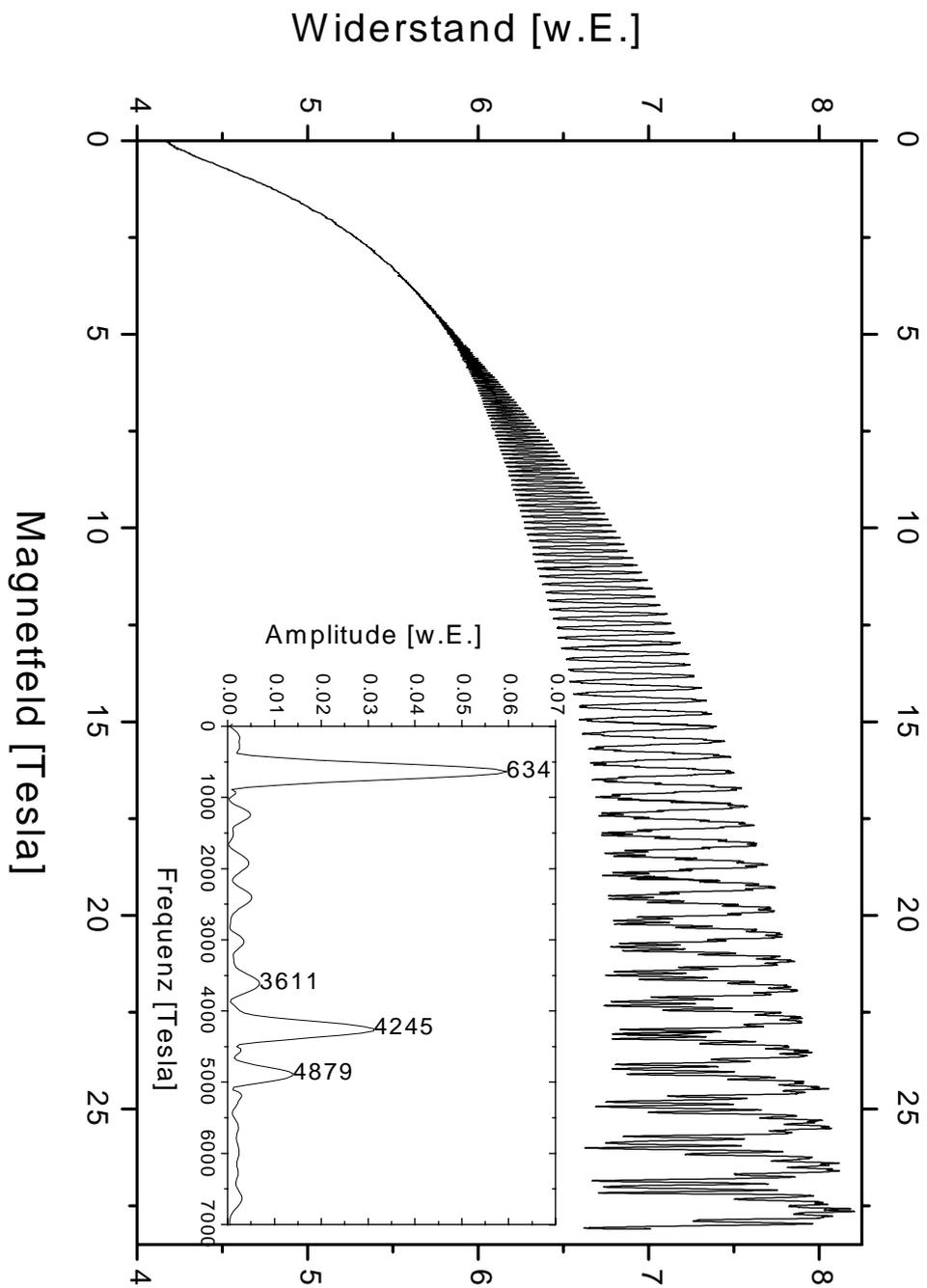


Abb. 4.10: SDH-Messung an $(BEDT-TTF)_4[Ni(dto)_2]$ bei 0.4K und 0° ; Inset: FFT dieser Messung.

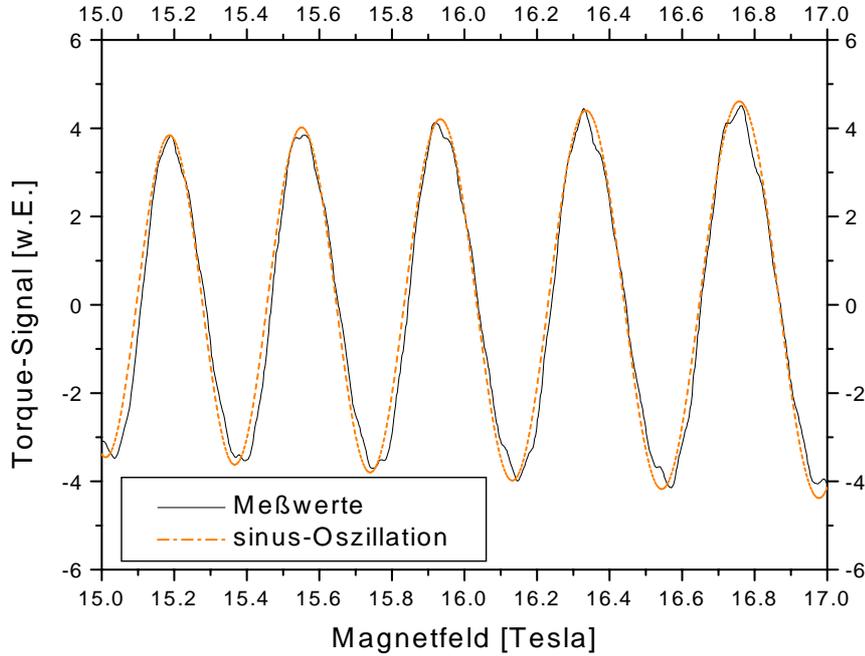


Abb. 4.11: Vergleich der Form der α -Oszillation aus der feldabhängigen Magnetisierung mit einer reinen Sinus-Oszillation.

Eine genauere Betrachtung einer feldabhängigen Messung der Magnetisierung (s. Abb.4.11) im Bereich zwischen 15 und 17 T zeigt, daß hier die α -Oszillation praktisch keine Abweichung von einem sinusförmigen Verhalten aufweist. Dies würde aber bedeuten, daß es sich hier trotz der schichtartigen Kristallstruktur um ein wenig ausgeprägtes zweidimensionales (2D) Elektronensystem handelt. Die Zweidimensionalität des Systems wird bestätigt durch das Auftreten der Differenzfrequenz $F_\beta - F_\alpha$ (s. Abb.4.10 Insert und 4.12), die, im Fall der dHvA-Messung ausschließlich, aus der Oszillation des chemischen Potentials in 2D Systemen resultiert [17]. Die aber nicht stark ausgeprägte Zweidimensionalität dieses Systems (Quasi-2D) hat zur Folge, daß im weiteren Verlauf der Arbeit die Quantenoszillationsexperimente mittels der Standard-LK-Theorie für 3D Systeme beschrieben und ausgewertet werden können. In der Theorie für 3D Systeme steckt im Gegensatz zum 2D Ansatz ein geringerer Beitrag der harmonischen Anteile, so daß die Abweichung von einer sinusförmigen Oszillation sehr klein ist [47].

4.3.1 Oszillationsfrequenz

Eine der wichtigsten Daten, die sich direkt aus den gemessenen Oszillationen ergibt, ist die Oszillationsfrequenz F . Aus ihr läßt sich dann gemäß Gl.2.5 die Querschnittsfläche S der zur Frequenz gehörenden Umlaufbahn (Orbit) im \mathbf{k} -Raum bestimmen.

Zur Bestimmung der Oszillationsfrequenzen werden die feldabhängigen Messungen zuerst in eine $1/B$ -Abhängigkeit überführt, da die Oszillationen äquidistant in $1/B$ sind. Danach wird über den Datensatz eine Filterfunktion gelegt, die die "Randeffekte" unterdrücken soll und schließlich wird eine FFT durchgeführt [48]. Das Ergebnis einer solchen FFT ist in Abb.4.12 gezeigt. Wie man erkennen kann, enthält das Diagramm deutlich mehr Linien als die beiden, die den sichtbaren Oszillationen zuzuordnen sind. Letztere sind hier verknüpft mit den Linien bei 649 T (α -Orbit) und 4375 T (β -Orbit). An dieser Stelle sei schon vorweggenommen, daß für 2D bzw. quasi-2D Elektronensysteme eine Winkelabhängigkeit der Frequenz gemäß

$$F(\Theta) = \frac{F(0^\circ)}{\cos\Theta} \quad (4.1)$$

gilt, so daß die hier erhaltenen Frequenzwerte bei $\Theta=8^\circ$ größer sind als die im Insert von Abb.4.10 gezeigten Werte bei $\Theta=0^\circ$. Gut in Abb.4.12 zu erkennen sind auch die höheren Harmonischen der α -Oszillation und Kombinationsfrequenzen von F_α und F_β , die durch den MB entstanden sind. Nicht durch das Modell der gekoppelten Netzwerke beschreibbar, da in dieser halbklassischen Betrachtung verboten, ist die Linie bei $F_{\beta-\alpha}=3726$ T. Diese Frequenz ist verboten, da keine geschlossene Bahn der entsprechenden Fläche ohne eine Änderung des Umlaufsinns möglich ist. Harrison et. al. haben durch numerische Rechnungen gezeigt [33], daß zum einen ein oszillierendes chemisches Potential, wie es häufig in 2D-Systemen berücksichtigt werden muß, zum anderen aber auch der sogenannte Stark-Quanteninterferenzeffekt zu einem verstärkten Auftreten dieser im Modell verbotenen Bahn führen. Da der Quanteninterferenzeffekt hier aber als Erklärung nicht in Frage kommt - er darf lediglich bei Transportmessungen (SdH) nicht aber bei dHvA-Experimenten auftreten - muß im vorliegenden Fall das chemische Potential oszillieren.

Eine weitere Möglichkeit, die Frequenz der sichtbaren Oszillationen zu bestimmen, ist in Abb.4.13 gezeigt. Hierzu werden die Magnetfelder bestimmt, bei denen die Landauniveaus aus der Fermifläche heraustreten. Aufgetragen wird dann die Nummer n des Landauniveaus über dem zugehörigen, reziproken Feld, wobei sich eine Gerade ergeben sollte, deren Steigung gleich der gesuchten Frequenz ist (s. Gl.2.4 und Gl.2.5). Durch diese Betrachtungsweise bekommt man dann auch eine Aussage darüber, wieviele Landauniveaus noch innerhalb der Fermifläche liegen. Auch läßt sich mit dieser Auftragung erkennen, ob ein magnetfeldabhängi-

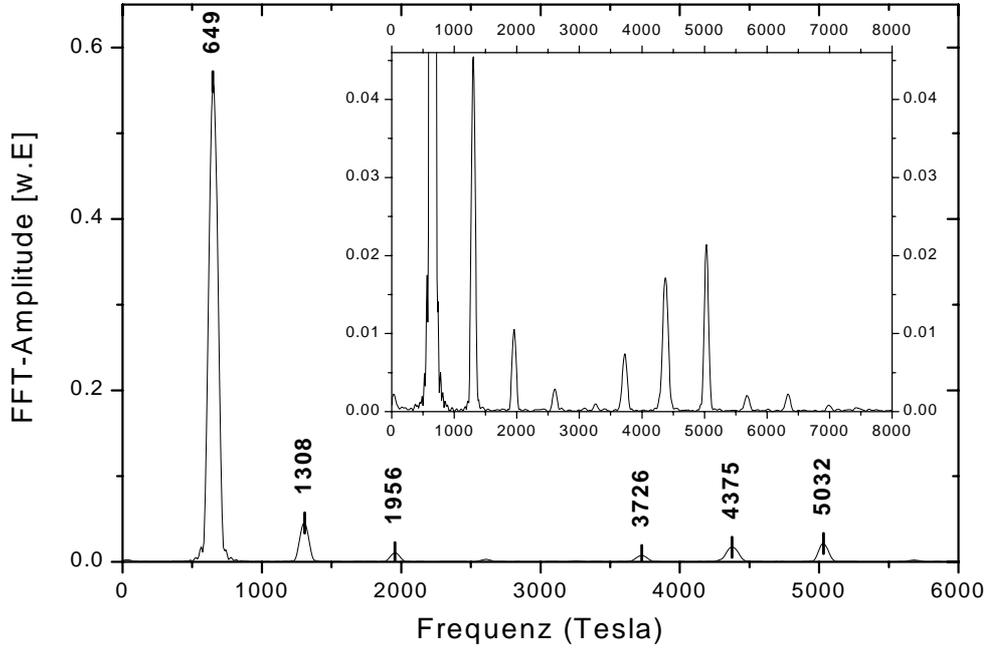


Abb. 4.12: FFT einer dHvA-Messung im Feldbereich von 14-22 Tesla bei $\Theta=8^\circ$ und $T=30\text{mK}$.

ger Phasenübergang stattfindet oder nicht. Das Beispiel der α -Oszillation zeigt, daß die aus der Steigung bestimmte Frequenz $F(\Theta=8^\circ)$ sehr gut mit dem Wert aus der FFT übereinstimmt. Es ist kein Phasenübergang zu erkennen und bei ca. 22 T befinden sich noch etwa 25 Landauniveaus innerhalb der Fermifläche. In Abb.4.13 zusätzlich einbezogen ist eine Auftragung des n-ten Landauniveaus über dem Kehrwert des magnetischen Feldes für die β -Oszillation, die in diesem Fall nur in einem vergleichsweise kleinen Feldbereich ausgewertet werden konnte. Trotzdem ist auch hier zu erkennen, daß sich in dieser Auftragung eine Gerade ergibt. Bei der β -Oszillation liegen bei 22 T noch ca. 200 Landauniveaus innerhalb der Fermifläche. Bei einem Feld, das dem Wert der Oszillationsfrequenz entspricht, liegt dann nur noch ein Landauniveau innerhalb der Fermifläche. Das System würde sich dann im sogenannten Quantenlimes befinden.

Dividiert man die in Abb.4.13 gezeigten Diagramme $n(1/B)$ durch ihre jeweilige angepaßte Gerade, so erhält man die Darstellungen in Abb.4.14 und Abb.4.15. Diese zeigen, daß hier bei genauer Betrachtung doch kleine Abweichungen von einer idealisierten Geraden auftreten. In Abb.4.14 am Beispiel der α -Oszillation erkennt man eine Stufe bei ca. 5.65 T, die durch einen Knoten in der Oszillati-

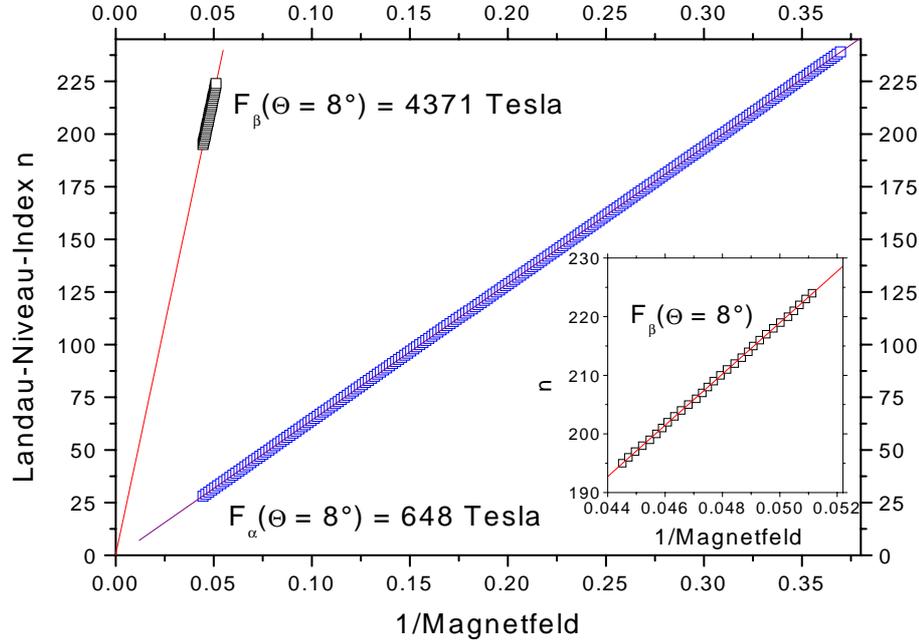


Abb. 4.13: Index n , des durch die Fermifläche tretenden Landauniveaus über dem reziproken Magnetfeld; Insert: $n_{F_{\beta}}(1/B)$ vergrößert.

onsamplitude A_{α} und einer damit verknüpften Phasenverschiebung² verursacht wird. Die Werte, die man aus der Division der Daten der β -Oszillation durch ihre angepaßte Gerade erhält, zeigen eine Oszillation mit der Frequenz F_{α} . Dies ist aber hauptsächlich ein Resultat der Bestimmung der Peakmaximas, deren Positionen durch den mit F_{α} oszillierenden Untergrund moduliert werden.³ Damit ist gezeigt, daß die Auswertung, die zu Abb.4.13 führt, eine starke Untergrundabhängigkeit besitzt.

Aus den bestimmten Oszillationsfrequenzen lassen sich unter der Verwendung von Gl.2.5 die von der zugehörigen Elektronenbahn umschlossene Fläche im \mathbf{k} -Raum berechnen. Für die beiden Grundfrequenzen $F_{\alpha}(\theta = 0^{\circ}) = 634 \pm 10 \text{ T}$ und $F_{\beta}(\theta = 0^{\circ}) = 4245 \pm 50 \text{ T}$, wobei die Abweichungen der Frequenzen verschiedener Kristalle auch noch größer werden können, ergeben sich dann die Flächen $S_{\alpha} = 6.0 \pm 0.1 \text{ nm}^{-2}$ und $S_{\beta} = 40.5 \pm 0.5 \text{ nm}^{-2}$. Verglichen mit der Fläche der 1.BZ umschließt die linsenförmige α -Bahn ca. 15% und die kreisförmige β -Bahn

²s. Kap.4.3.6

³Diese Auswertungenauigkei ist so groß, daß eine Oszillation aufgrund eines oszillierenden chemischen Potentials nicht beobachtet werden kann.

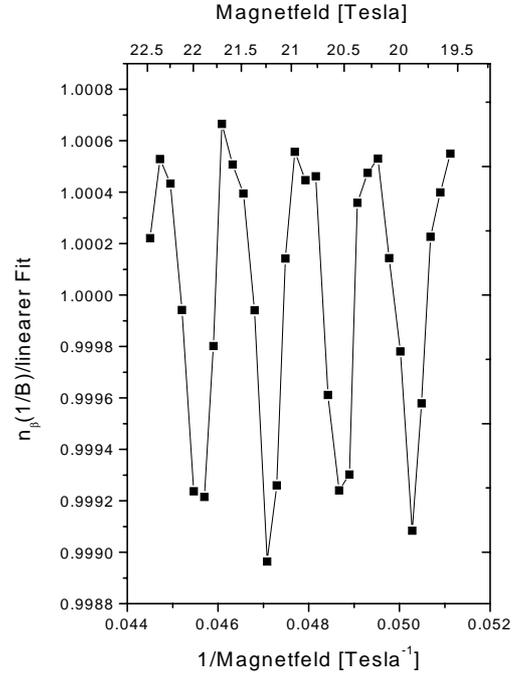
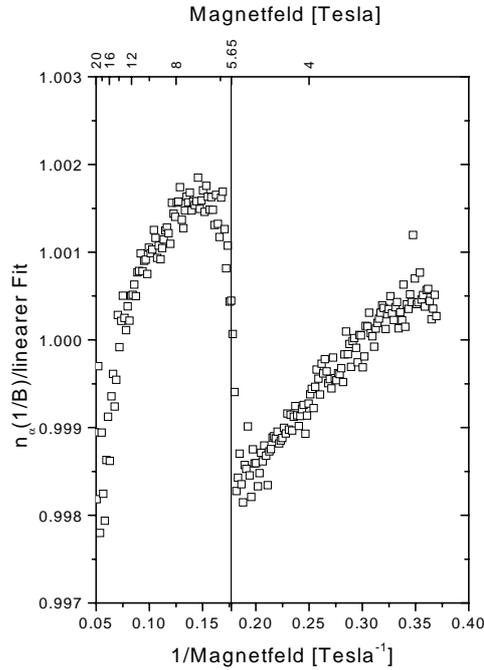


Abb. 4.14: Werte aus Abb.4.13 für F_α geteilt durch die lineare Anpassung.

Abb. 4.15: Werte aus Abb.4.13 für F_β geteilt durch die lineare Anpassung.

ca. 100% der 1.BZ. Eine Fehlerquelle dieser Angaben besteht darin, daß die Kristalldaten bei 200 K bestimmt, die Quantenoszillationsmessungen aber bei Temperaturen unter 4 K durchgeführt wurden. Man muß berücksichtigen, daß sich beim Abkühlen das Kristallgitter zusammenzieht, sich das Gitter im reziproken Raum aber dadurch ausdehnt. Damit ist die angegebene Fläche der 1.BZ sicherlich noch größer als die bei 200K und der Prozentanteil der umschlossenen Elektronenbahnen wird kleiner als oben angegeben. Somit stimmen auch die aus der Bandstrukturechnung erhaltenen 13% für die Linsenbahn gut mit dem aus der Oszillationsfrequenz ermittelten Wert überein.

Betrachtet man die β -Bahn als nahezu kreisförmig, so kann man aus ihrer Querschnittsfläche den Radius bzw. den Fermiwellenvektor $k_F \approx 3.59 \pm 0.04 \text{ nm}^{-1}$ abschätzen. Unter Anwendung der Energie-Impuls-Beziehung erhält man dann die Fermienergie $E_F \approx 0.1 \text{ eV}$. Diese Energie wird von der Bandkante aus gemessen.

Ein analoges Vorgehen für die α -Bahn ergibt einen Fermiwellenvektor $k_F \approx$

$1.39 \pm 0.02 nm^{-1}$ und damit folgenden Wert für die Fermienergie $E_F \approx 0.03 eV$.⁴ Bei diesen Abschätzungen der Fermi-Energien wurde vereinfachend angenommen, daß parabolische Bänder, ähnlich denen freier Elektronen modifiziert mit einer effektiven Masse m^* , vorliegen. Als effektive Masse wurde die im nächsten Kapitel bestimmte Zyklotronmasse eingesetzt.

Nun sollen diese Ergebnisse konkret mit der berechneten Bandstruktur und Fermifläche (s. Abb.4.4 und Abb.4.5) verglichen werden. Die beiden geschlossenen Orbits umrunden den Punkt M (α -Bahn) bzw. Y (β -Bahn). Bei der Abschätzung der Fermienergie aus den Quantenoszillationsmessungen wird unter das jeweilige Orbit ein Paraboloid gemäß der vereinfachten Dispersionbeziehung $E = \hbar^2(k_x^2 + k_y^2)/2m^*$ gelegt. Betrachtet man nun die Bandstruktur um die Punkte M und Y, so erkennt man hier tatsächlich einen parabelförmigen Verlauf, wobei aber hier die Parabeln nach unten geöffnet sind. Sieht man das Ganze vom Standpunkt der Löcher aus, so kann man das Bild in Gedanken an der Fermieenergie spiegeln und erhält dann die Parabeln ähnlich dem Bild freier Elektronen. Die bestimmte Fermienergie ergibt sich dann aus dem Abstand des Parabelscheitels zu dem eingezeichneten Fermienergielevel. Somit erhält man auch verschiedene Fermienergien für die beiden Orbits, da das Bezugsniveau unterschiedlich ist. Aus der Bandstruktur kann man abschätzen, daß der Abstand (die Fermienergie) für die α -Bahn ca. $1/3$ so groß ist als der Abstand der β -Bahn. Dieser Faktor resultiert auch aus den Quantenoszillationsmessungen (s. oben). Berechnet man die genauen Werte aus der Bandstruktur, so erhält man Fermienergien, die um einen Faktor 2 bis 3 größer sind als die aus den Quantenoszillationsmessungen. In der Bandstrukturechnung geht nur die reine Bandmasse ein, die keine Wechselwirkungen beinhaltet und, wie später gezeigt wird, ca. 2.3 mal kleiner ist als die effektive Masse aus den Quantenoszillationsexperimenten. Durch zusätzliche Wechselwirkungen werden aber die elektronischen Bänder schmaler. Die effektive Masse, die die Krümmung der Parabel und damit auch die Höhe bestimmt, wird größer und die Fermienergie sinkt.

Zusätzlich sei hier noch erwähnt, daß man genau genommen nur dann von zwei Bändern reden kann, wenn es an keiner Stelle zu einem Kreuzen der Bänder kommt. In diesem Fall würde dann nur ein Band vorliegen und die Angabe der Energiedifferenz zwischen Bandkante und Fermienergie für die α -Bahn wäre nicht mehr sinnvoll.

⁴Da hier aber eine elliptische Umlaufbahn mit einer Fläche S_α vorliegt, gibt k_F einen mittleren Radius an, der zwischen den beiden Halbachsen der Ellipse liegt.

4.3.2 Temperaturabhängigkeit der Quantenoszillationen

Dieses Kapitel betrachtet nun die temperaturabhängigen Veränderungen der Amplituden der verschiedenen beobachteten Oszillationen von (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂]. Diese werden durch den Dämpfungsfaktor R_T (s. Gl.A.1) in der LK-Formel, der aus der temperaturabhängigen Verschmierung der Fermiverteilungsfunktion resultiert, beschrieben. In Abb.4.16 dargestellt ist nun eine aus dHvA-Experimenten bei $\Theta=1^\circ$ gewonnene Temperaturabhängigkeit der Oszillationsamplitude A_α der α -Bahn von 0.4 bis 1.2 K. Bestimmt wurde die Höhe der Amplitude in einem festen Magnetfeldintervall um das Feld $B_{eff} = 20.6$ T, wobei das effektive Feld gegeben ist durch $B_{eff} = 2B_{max}B_{min}/(B_{max}+B_{min})$. In diesem Ausdruck wird berücksichtigt, daß die Oszillationen äquidistant in $1/B$ sind. Man erkennt am Beispiel der Abb.4.16 das Anwachsen der Amplitude mit abnehmender Temperatur, was bedeutet, daß der Dämpfungsfaktor R_T mit zunehmender Schärfe der Verteilungsfunktion seinen Einfluß verliert.

Eine andere Möglichkeit der Darstellung, die zusätzlich eine Möglichkeit zur Überprüfung der Gültigkeit der LK-Theorie bietet, ist in Abb.4.17 gezeigt. Gemäß Gl.2.12 ist der die Amplitude enthaltende logarithmische Term über der Temperatur aufgetragen, was zu einer linearen Abhängigkeit führen sollte. Das Diagramm zeigt auch, daß der geforderte lineare Verlauf sehr gut gegeben ist. Aus der Steigung der angepaßten Geraden läßt sich nun die effektive Zyklotronmasse m_{eff} berechnen. Für die gezeigte Messung bei $\Theta = 1^\circ$ (das Magnetfeld steht annähernd senkrecht zur leitfähigen Ebene) ergibt sich ⁵

$$m_{\alpha,eff}(\Theta = 0^\circ) \approx 2.15(\pm 0.2)m_e \quad .$$

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß bei dieser Darstellung die zu bestimmende effektive Masse schon in den logarithmischen Term mit eingeht. Diese Vorgehensweise beinhaltet damit eine Fehlerquelle, die nur eine Genauigkeit der Massenbestimmung von $\pm 0.2m_e$ zuläßt.

Eine weitere Möglichkeit, die effektive Masse zu ermitteln, liefert Gl.2.13. Um hier aber die Fehlergrenzen möglichst gering zu halten, müßte die temperaturabhängige Betrachtung der Oszillationsamplituden bei niedrigen Feldern (in diesem Fall ≤ 6 T) erfolgen. In diesem Bereich waren die Amplituden aber zu gering, um eine verlässliche Auswertung durchführen zu können.

Diskutiert man die Fehlergrenzen der Bestimmung der effektiven Masse, darf nicht vergessen werden, daß die erhaltenen Werte bei verschiedenen Proben leicht variieren können. Der hier angegebene Wert stellt somit einen Mittelwert dar, der bei unterschiedlichen Kristallen Abweichungen bis zu $0.2 m_e$ gezeigt hat.

Außerdem sei an dieser Stelle eingefügt, daß hier zwar häufig der verallgemeinerte Begriff effektive Masse verwendet wird, dieser aber vollständigshalber

⁵ $m_{\alpha,eff}(\Theta) = m_{\alpha,eff}(\Theta = 0^\circ)/\cos(\Theta)$ s. Kap.4.3.4

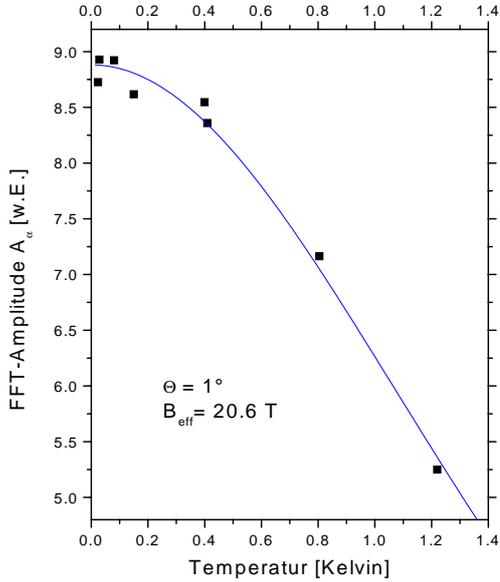


Abb. 4.16: Temperaturabhängigkeit der Oszillationsamplitude der α -Oszillation aus dHvA-Experimenten bei $\Theta=1^\circ$ und 20.6 T mit angepasster Kurve nach der LK-Theorie zur Bestimmung der effektiven Masse.

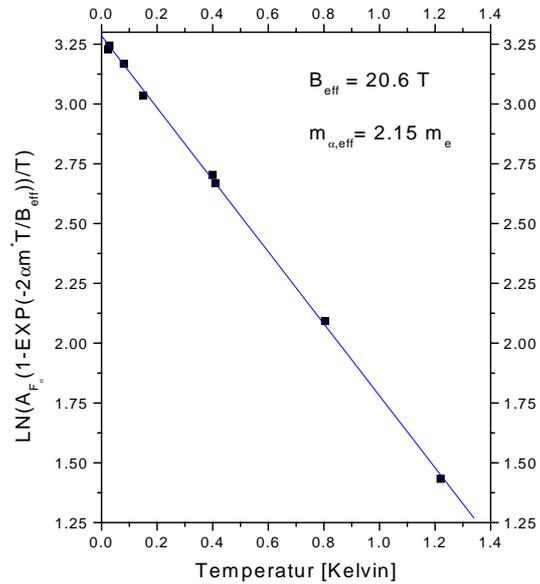


Abb. 4.17: Logarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Oszillationsamplitude zur Überprüfung der LK-Theorie und Bestätigung der in Abb.4.16 bestimmten effektiven Masse.

immer durch die effektive Zyklotronmasse ersetzen werden sollte, da diese Methode genau genommen die über die geschlossene Zyklotronbahn gemittelte effektive Masse bestimmt [49]. Diese kann aufgrund von Vielteilcheneffekten deutlich größer als die reine Bandmasse sein. Nur für den Fall einer parabelförmigen Dispersionsrelation $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m_e$ ergeben sich die gleichen Werte.

Mit derselben eben beschriebenen Vorgehensweise läßt sich natürlich auch die effektive Masse der Elektronen auf der β -Bahn bestimmen. Im selben Magnetfeldbereich, aber diesmal unter einem Winkel $\Theta=13.3^\circ$, erhält man für die Amplitude A_β das in Abb.4.18 gezeigte temperaturabhängige Verhalten. Auch hier nimmt erwartungsgemäß die Amplitude mit abnehmender Temperatur zu und die logarithmische Auftragung in Abb.4.19 bestätigt dann die gute Übereinstimmung mit der Theorie. Analog zur Auswertung von A_α ergibt sich auch für A_β

in dieser Darstellung eine Gerade, aus deren Steigung sich die effektive Masse

$$m_{\beta,eff}(\Theta = 0^\circ) \approx 4.8(\pm 0.3)m_e$$

bestimmen läßt ⁶. Für die Abschätzung der Fehler bei der Bestimmung der effektiven Masse gilt ebenfalls das bereits für das α -Orbit Gesagte. Da die Oszillationsamplituden aber in diesem Fall noch kleiner sind als die der α -Oszillation, werden die Fehler eher noch etwas größer.

Aus den hier bestimmten effektiven Massen der Grundfrequenzen erhält man das Verhältnis $m_{\beta,eff}/m_{\alpha,eff} \approx 2.2$.

Auch im Fall der β -Oszillation ist eine Bestimmung der effektiven Masse mit Hilfe der Näherungsformel 2.13 nicht sinnvoll, da zur Begrenzung der Fehler bei Magnetfeldern unter 14 T gemessen werden müßte. Dort sind aber die Oszillationsamplituden der β -Oszillation noch zu klein, um sie auch bei den benötigten Temperaturen bis 1.4 K gut beobachten zu können.

Wie man an den Darstellungen der FFTs in den letzten Kapiteln sehen konnte, tauchen hier außer den beiden Grundfrequenzen auch zusätzliche Linien auf, die höheren Harmonischen oder Kombinationsfrequenzen zuzuordnen sind. Auch diese können bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit untersucht werden, was im folgenden Abschnitt geschehen soll.

Zunächst soll die Temperaturabhängigkeit der Amplitude der 2. Harmonischen der α -Oszillation betrachtet werden. In Abb.4.20 (links) ist $A_{2\alpha}(T)$ aus dHvA-Experimenten bei ca. $\Theta = 30^\circ$ dargestellt. Analog zu den Grundoszillationen nimmt auch hier die Amplitude mit sinkender Temperatur zu und die experimentell erhaltenen Werte lassen sich gut durch die LK-Theorie beschreiben, so daß sich m^* bestimmen läßt. Eine zusätzliche Bestätigung der guten Übereinstimmung von Theorie und Experiment erhält man auch hier durch die logarithmische Auftragung im rechten Diagramm, die nach der LK-Theorie eine Gerade ergibt. Man kann nun aus beiden Darstellungen eine reduzierte Masse $m_{2\alpha}^*(\Theta = 30^\circ) \approx 2.65$ abschätzen. Mit der in Kap.4.3.4 näher beschriebenen $1/\cos\Theta$ Abhängigkeit ergibt sich dann ein Wert für die effektive Masse der 2. Harmonischen, der im Bereich der effektiven Masse der Grundfrequenz liegt. Die einzige Realisierung des Orbits 2α ist ein zweimaliges Durchlaufen der Linsenbahn. Da sich aber bei einem mehrmaligen Durchlaufen dieser Bahn ihre Krümmung nicht ändert, so ist auch dieselbe effektive Masse für alle Harmonischen der α -Frequenz zu erwarten (s. [7] Tab.7.1).

Unter dem Winkel $\Theta = 30^\circ$ wurde ebenfalls die Amplitude der Kombinationsfrequenz $F_{\alpha+\beta}$ in einem Magnetfeldintervall um 25.9 T näher betrachtet. Auch hier zeigt sich im rechten Teildiagramm der Abb.4.21, daß sich das Anwachsen der Amplitude mit abnehmender Temperatur gut durch den tempe-

⁶ $m_{\beta,eff}(\Theta) = m_{\beta,eff}(\Theta = 0^\circ)/\cos(\Theta)$ s. Kap.4.3.4

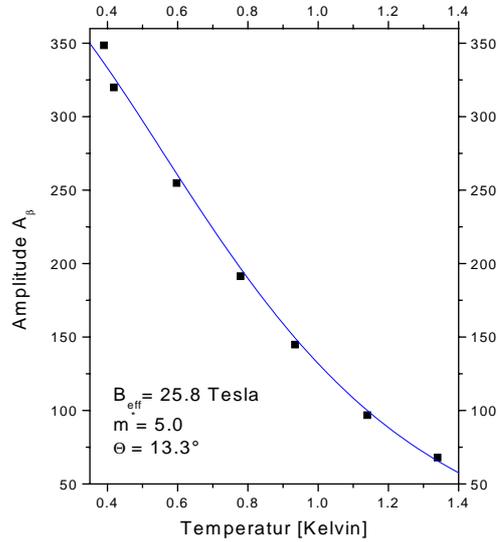


Abb. 4.18: Temperaturabhängigkeit der Oszillationsamplitude der β -Oszillation bei $\Theta=13.3^\circ$ und 25.8 T mit einer Anpassung nach der LK-Theorie zur Bestimmung der effektiven Masse (aus dHvA-Messung).

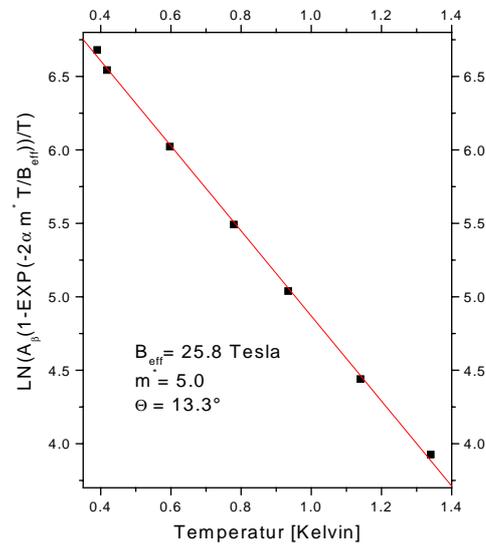


Abb. 4.19: Logarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Oszillationsamplitude der β -Oszillation zur Überprüfung der LK-Theorie und Bestätigung der in Abb.4.18 ermittelten effektiven Masse.

raturabhängigen Ausdruck der LK-Formel anpassen läßt. Aus dieser Anpassung erhält man eine reduzierte Masse $m_{\alpha+\beta}^*(\Theta = 30^\circ) \approx 8.1$. Das rechte Diagramm beweist, daß sich auch hier bei der Auftragung des logarithmischen Ausdrucks eine Gerade ergibt, wie es von der Theorie gefordert wird. Geht man auch hier von einer Winkelabhängigkeit der effektiven Masse gemäß Kap.4.3.4 aus, so resultiert hieraus $m_{\alpha+\beta}^*(\Theta = 0^\circ) \approx 7.0$. Das bedeutet aber auch, daß $m_{\alpha+\beta}^*(\Theta = 0^\circ) \approx m_\alpha^*(\Theta = 0^\circ) + m_\beta^*(\Theta = 0^\circ)$ gilt, sich in diesem Fall also die effektive Masse der Ladungsträger auf der Kombinationsbahn $\alpha + \beta$ erwartungsgemäß als Summe der effektiven Massen des α - und β -Orbits schreiben lassen.

4.3.3 Feldabhängigkeit der Oszillationsamplituden

In diesem Kapitel der feldabhängigen Betrachtung der dHvA- und SdH-Messungen sollen vor allem die feldabhängigen Untersuchungen der Oszillationsam-

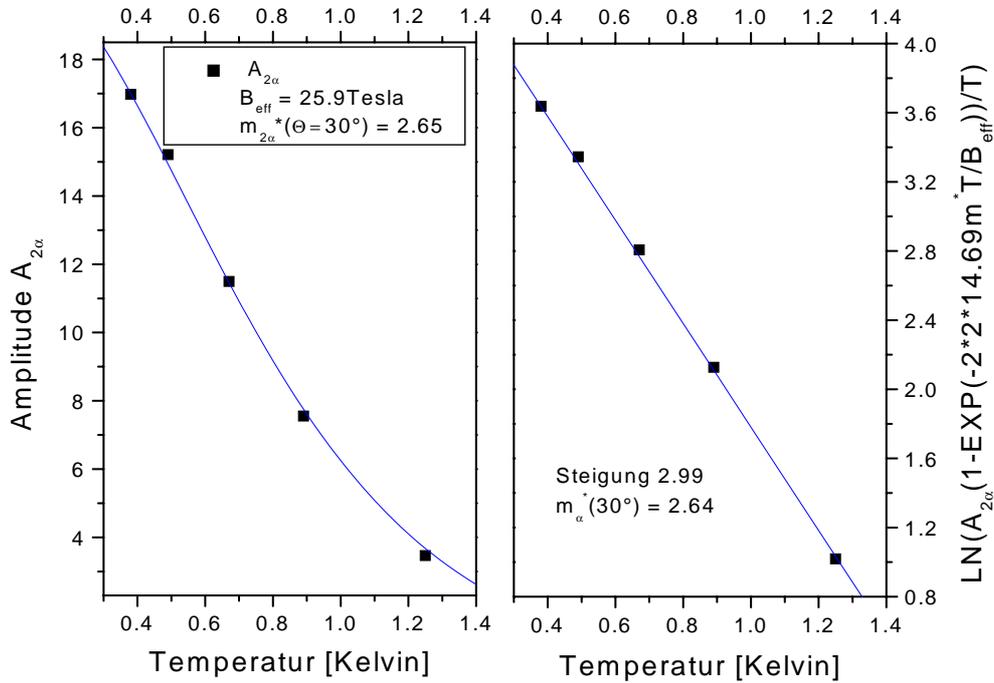


Abb. 4.20: Temperaturabhängigkeit der Amplitude $A_{2\alpha}$ bei $\Theta = 30^\circ$ inklusive theoretischer Anpassung nach LK.

plitude im Mittelpunkt stehen, die zur Bestimmung der Dingletemperatur T_D beitragen. Man wird erkennen, daß zur korrekten Beschreibung der Meßergebnisse auch der Effekt des Magnetischen Zusammenbruchs (MB) berücksichtigt werden muß, so daß auch dieser ein wichtiger Bestandteil dieses Kapitels werden wird.

Betrachtet man am Beispiel der Abb.4.22 eine feldabhängige Messung der Magnetisierung, so erkennt man deutlich eine langsame Oszillation F_α , die schon bei niedrigen Feldern auftritt und eine schnelle Oszillation F_β , die zusätzlich bei höheren Feldern (bei dieser Messung ab ca. 13 T) zu beobachten ist. Um nun die verschiedenen Grundoszillationen, harmonische Anteile und Kombinationsfrequenzen, die in dem gemessenen Signal beinhaltet sind, aufzutrennen, werden im folgenden Teil die Linienhöhen der entsprechenden Linien aus der FFT feldabhängig untersucht. Um jedoch eine FFT durchführen zu können, muß ein Feldintervall ausgewählt werden, in dem mehrere Oszillationen liegen, so daß eigentlich bei der Betrachtung der Feldabhängigkeit der Oszillationsamplitude immer auch benachbarte Amplituden einen Beitrag liefern. Die Beiträge benachbarter Amplituden werden aber durch eine Faltung des Signals mit einer Fens-

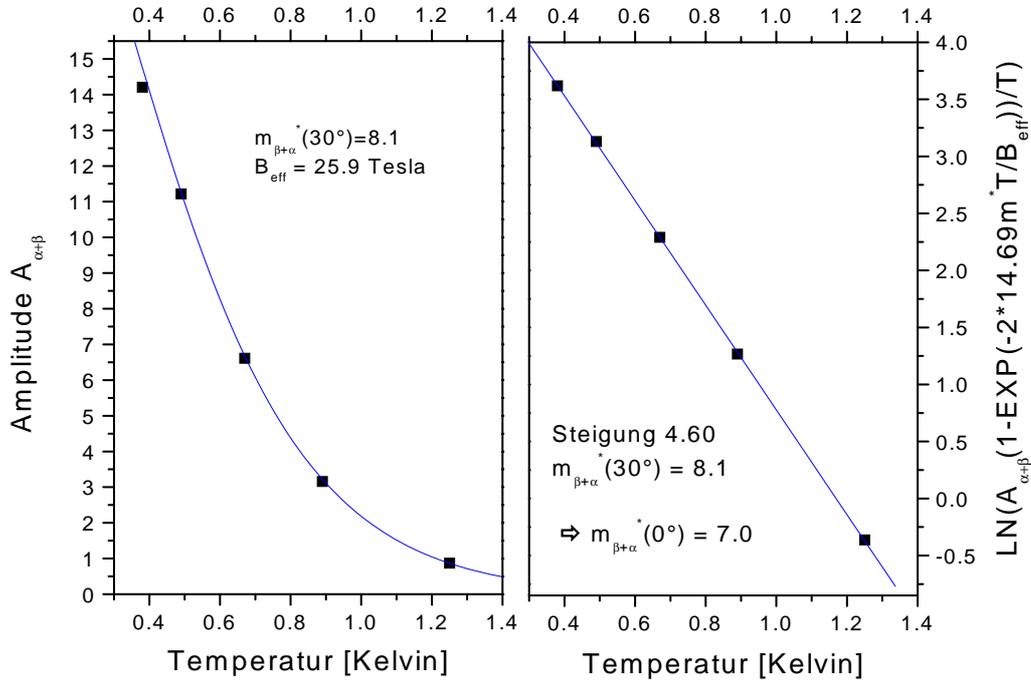


Abb. 4.21: Temperaturabhängigkeit der Amplitude $A_{\alpha+\beta}$ bei $\Theta = 30^\circ$ inklusive theoretischer Anpassung nach LK.

terfunktion weniger stark gewichtet.

In Abb.4.23 sind die Feldabhängigkeiten sowohl der α - als auch der β -Oszillation dargestellt. Diese Abhängigkeiten stammen aus einer dHvA-Messung bei $\Theta = 13.3^\circ$ und 0.4 K. Die Oszillationsamplitude der β -Oszillation steigt exponentiell mit zunehmenden Feld an. Dagegen wird kein exponentieller Anstieg der Amplitude, wie sie durch die LK-Theorie vorhergesagt wird, bei der α -Oszillation beobachtet. Abgesehen von einer Einschnürung bei 6 T⁷ wird A_α ab $B \geq 12 \text{ T}$ zusätzlich gedämpft. Diese Dämpfung resultiert aus einem MB, welcher durch einen zur LK-Formel ergänzenden Dämpfungsfaktor R_b berücksichtigt wird. R_b unterscheidet sich für verschiedene Bahnen (siehe Tab.2.1), so daß es auch zu unterschiedlichen Dämpfungen kommt. In der theoretischen Anpassung der Meßwerte in Abb.4.23 wurden zur LK-Formel noch die Faktoren R_b für die α - und β -Oszillation aus Tab.2.1 berücksichtigt, wobei sich $B_0 \approx 12 \text{ T}$ als bester Parameter für das MB-Feld erwies. Dieser Wert wird später durch alternative Abschätzungen (s. S.62) bestätigt.

Mit demselben Parameter konnte auch die Feldabhängigkeit der Amplitude $A_{2\alpha}$

⁷Die Ursachen dieser Einschnürung (Beating) werden in Kap.4.3.6 besprochen

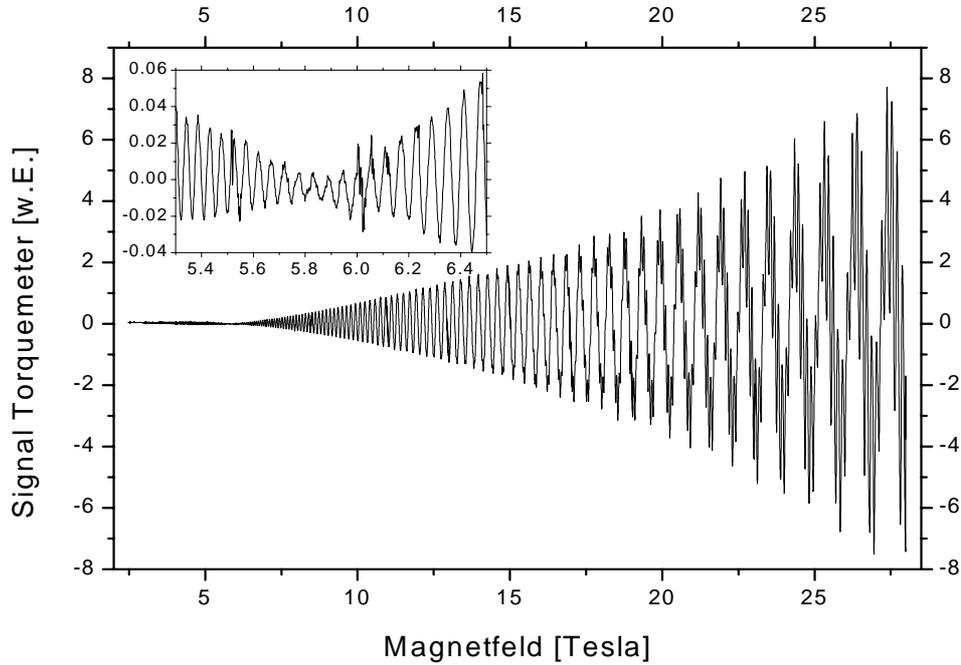


Abb. 4.22: dHvA-Messung an $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$ bis 28 Tesla bei $\Theta=13.3^\circ$ und 0.4 K.

gut theoretisch angepaßt werden (s. Abb.4.24).

An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Bestimmung von B_0 mit einer großen Ungenauigkeit behaftet ist. Für die Anpassung der Theorie an die feldabhängigen Amplituden in Abb.4.23 benötigt man die Dingletemperatur T_D , zu deren korrekten Bestimmung mittels Gl.2.37 aber der Dämpfungsfaktor R_b und damit B_0 eingesetzt werden muß. Damit ergibt sich bei der Anpassung ein gewisser Spielraum für diese beiden Parameter und als Abschätzung für die Fehlergrenzen des Schwellfeldes $B_0 = 12 \pm 3$ T.

Mit Hilfe der Gl.2.31 läßt sich mit $B_0 \approx 12$ T die Energielücke zwischen 1D und 2D Fermifläche abschätzen zu $E_g \approx 1.8 \pm 0.2$ meV.

Magnetischer Zusammenbruch (MB)

Wie erwähnt beeinflußt das Auftreten des MB das feldabhängige Verhalten der Oszillationsamplitude sehr stark. Der aus dem Modell der gekoppelten Netzwerke resultierende zusätzliche Dämpfungsfaktor R_b beschreibt, wie man in Abb.4.23 sehen kann, die Abweichung vom Verhalten nach LK sehr gut. Die Dämpfungsfaktoren selbst sind feldabhängig und beinhalten zusätzlich das Schwellfeld B_0 ,

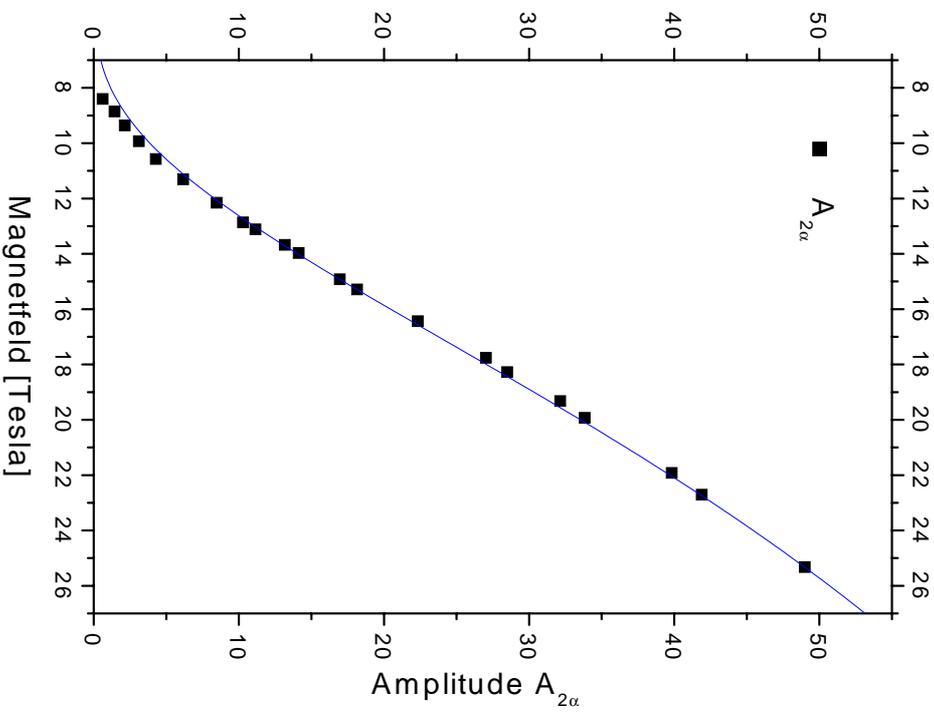
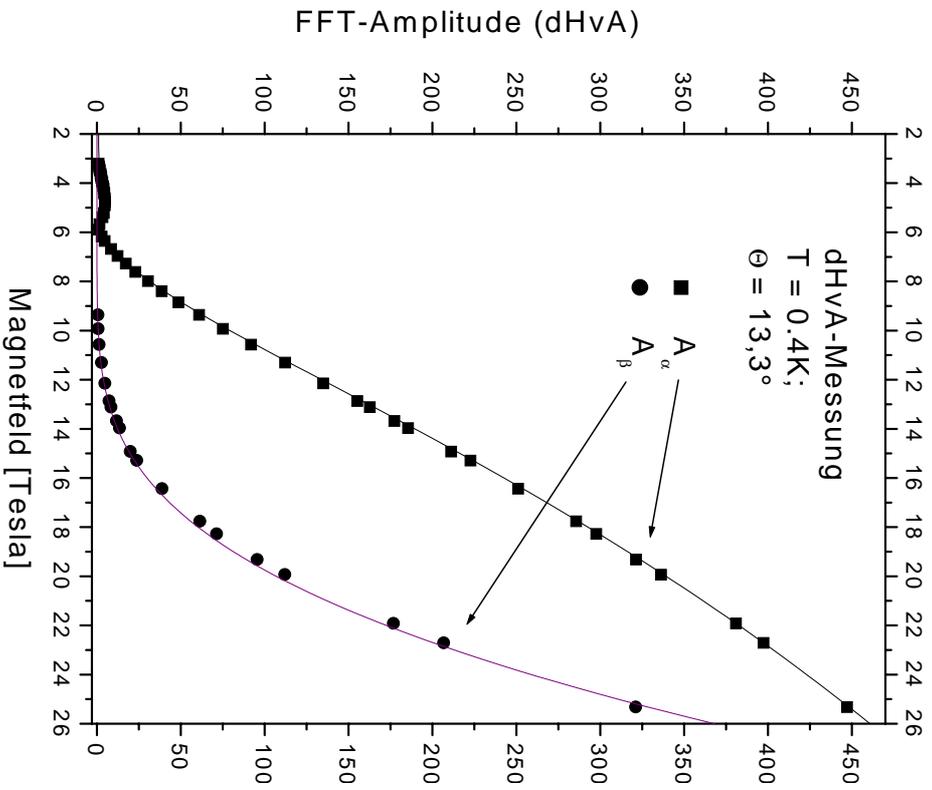


Abb. 4.23: Feldabhängigkeit der Oszillationsamplituden beider Grundoszillationen bei $\Theta=13.3^\circ$ und 0.4 K (aus dhvA-Messung) inklusive Fitkurven aus der LK-Theorie unter Berücksichtigung zusätzlicher Dämpfung durch MB.

Abb. 4.24: Feldabhängigkeit der Oszillationsamplituden beider Grundoszillationen bei $\Theta=13.3^\circ$ und 0.4 K (aus $A_{2\alpha}$ inklusive Fitkurve aus der LK-Theorie unter Berücksichtigung zusätzlicher Dämpfung durch MB.

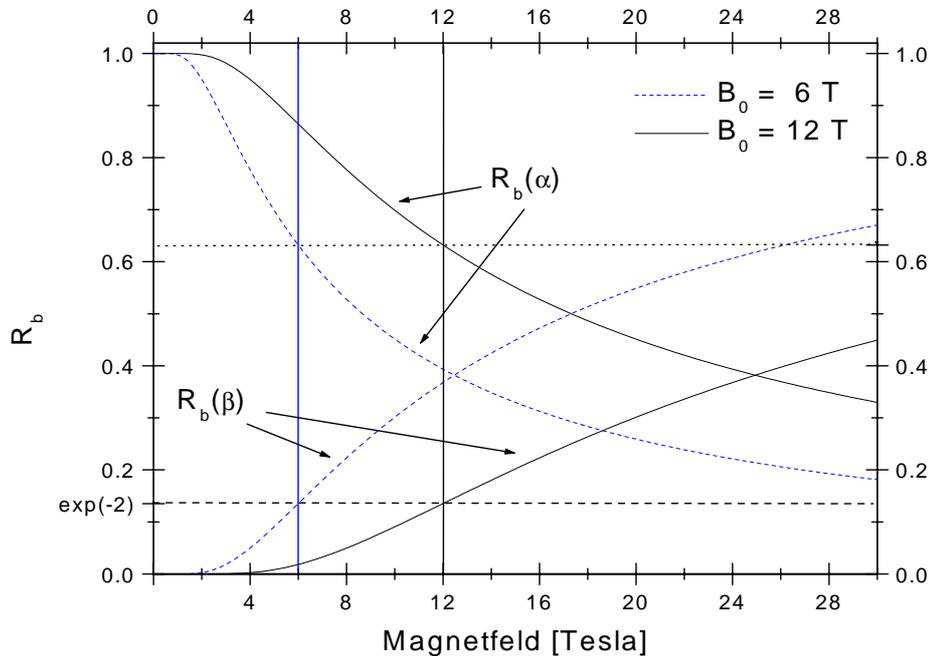


Abb. 4.25: Feldabhängigkeit der Dämpfungsfaktoren R_b des MB für die α - und β -Oszillation.

ab dem ein Tunneln der Elektronen (allg. Ladungsträger) durch die Energielücke E_g möglich wird. Das bedeutet aber nicht, daß F_β erst oberhalb B_0 beobachtet werden kann. Wie es auch die theoretische Beschreibung des MBs beinhaltet, können auch schon für $B < B_0$ Elektronen durch die Energiebarriere tunneln. In Abb.4.25 sind die Dämpfungsfaktoren R_b sowohl der α - als auch der β -Oszillation für zwei verschiedene Schwellfelder aufgetragen. Dabei zeigen die beiden senkrechten Linien bei $B = B_0$, wie stark die Dämpfung in der α -Oszillation bei diesem Magnetfeld ist.

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie stark dieser zusätzliche Dämpfungsfaktor des Magnetischen Zusammenbruchs die Magnetfeldabhängigkeit der Oszillationsamplituden beeinflusst, werden in Abb.4.26 und Abb.4.27 die experimentell ermittelten feldabhängigen Verläufe beider Grundoszillationen mit den durch die jeweiligen MB-Faktoren korrigierten Kurven⁸ verglichen. Diese korrigierten feldabhängigen Daten (offene Symbole) würden nun dem Fall entsprechen, daß in beiden Oszillationen kein Magnetischer Zusammenbruch stattfindet.

⁸Die ursprünglich gemessenen Kurven werden durch den feldabhängigen MB-Faktor geteilt, so daß die Dämpfung quasi rausgekürzt wird.

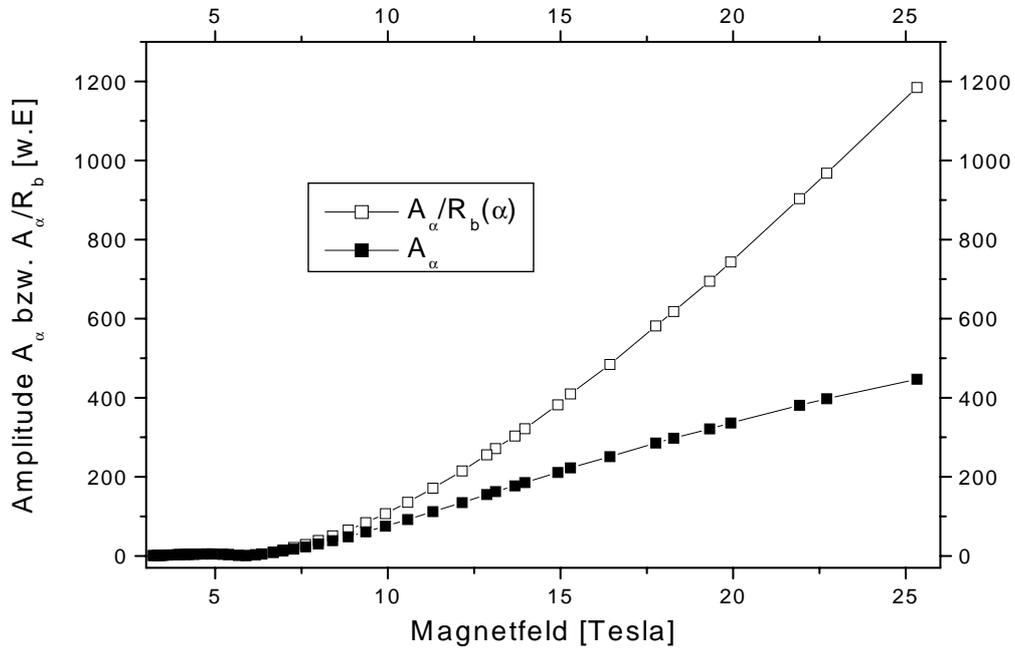


Abb. 4.26: Feldabhängigkeit der dHvA-Amplitude bei $\Theta=13.3^\circ$ und 0.4 K für das α -Orbit (inklusive Korrektur mit Dämpfungsfaktor $R_b(\alpha)$ aus MB).

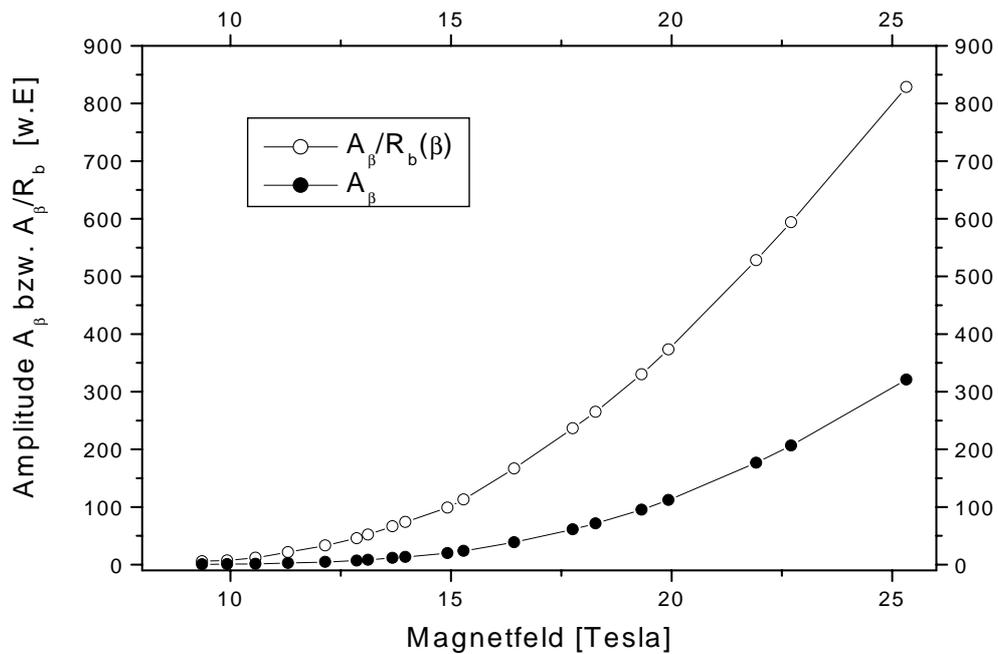


Abb. 4.27: Feldabhängigkeit der dHvA-Amplitude bei $\Theta=13.3^\circ$ und 0.4 K für das β -Orbit (inklusive Korrektur mit Dämpfungsfaktor $R_b(\beta)$ aus MB).

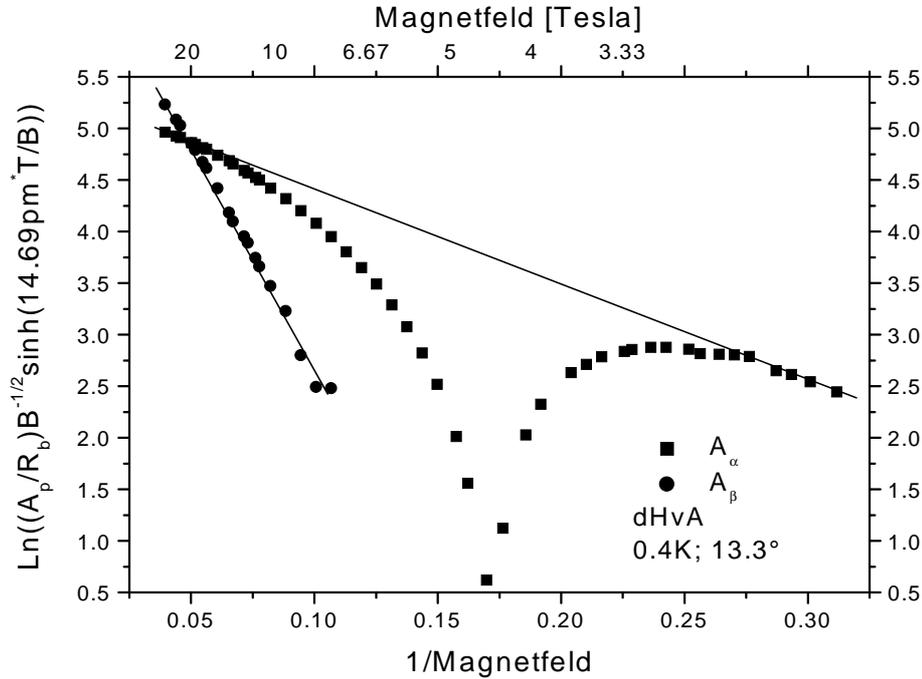


Abb. 4.28: Dingle-Plot beider Oszillationen mit korrigierten Amplituden ($A_{\alpha,\beta} \rightarrow A_{\alpha,\beta}/R_b$).

Wie man erkennen kann, erhält man für beide Oszillationen dann einen exponentiellen Anstieg, wie er in der LK-Theorie enthalten ist. Das bedeutet nun, daß ein Magnetischer Zusammenbruch bei einer α -Bahn eine deutliche Abweichung vom exponentiellen Verhalten verursacht, bei einer β -Bahn aber der exponentielle Verlauf erhalten bleibt und nur die Steigung reduziert wird.

Um schließlich die Dingletemperatur zu bestimmen, werden nun die mit dem Dämpfungsfaktor $R_{b,\beta}$ korrigierten Daten als Dingle-Plot aufgetragen und aus deren Steigungen T_D berechnet. Für die korrigierte Feldabhängigkeit der Amplitude A_β erhält man eine Gerade, aus deren Steigung $T_{D,\beta} \approx 0.5$ K folgt. Dieser niedrige Wert entspricht einer mittleren Stoßzeit $\tau_\beta \approx 4$ ps und zeugt von einer sehr hohen Kristallqualität. Betrachtet man den feldabhängigen Verlauf der Amplitude A_α , so wird dieser im untersuchten Feldbereich stark von den Knoten beeinflusst. Paßt man trotzdem an die Kurve eine Gerade an (s. Abb.4.28), so ergibt deren Steigung eine Dingletemperatur $T_{D,\alpha} \approx 0.3$ K. Wie erwähnt sollte man hier nicht vergessen, daß das Ergebnis durch die Knoten verfälscht werden kann.

Wie im Theorieteil angedeutet, läßt sich die Dingletemperatur auch aus dem

Verhältnis der Amplituden verschiedener harmonischer Anteile bestimmen. Im Fall der hier untersuchten Substanz läßt sich aber die vereinfachte und genaugenommen nur für 3D elektronische Systeme gültige Formel 2.17 nicht anwenden, da sie nur für kleine Felder anwendbar ist, dort aber der Einfluß der Knoten auf die Amplituden das Ergebnis verfälscht. Eine Berechnung von T_D aus den Amplitudenverhältnissen mit Hilfe der gesamten LK-Formel wird sehr aufwendig, da auch hier Werte weit entfernt von den Knoten gewählt werden müssen und zusätzlich der MB miteinbezogen werden muß.

Ein anderes Amplitudenverhältnis, nämlich das der beiden Grundoszillationen A_α/A_β läßt sich heranziehen, um die Wahl des Schwellfeldes $B_0 \approx 12$ T zu bestätigen. Es gilt nach der LK-Theorie:

$$\frac{A_\alpha}{A_\beta} = A_0 \frac{\sinh(X_\beta T) \exp(-X_\alpha T_{D,\alpha})}{\sinh(X_\alpha T) \exp(-X_\beta T_{D,\beta})} \frac{\exp(-\frac{2B_0}{B})}{(1 - \exp(-\frac{B_0}{B}))} \quad \text{mit} \quad X_i = \alpha m_i^*/B \quad . \quad (4.2)$$

Mit Werten aus dHvA-Messungen im Feldbereich von 18-25 T, also einem Bereich, in dem der Knoten in A_α keine Rolle mehr spielen sollte, erhält man $B_0 \approx 12 \pm 2$ T. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit dem auf S.56 abgeschätzten Wert.

Einen zusätzlichen Nachweis dafür, daß das Schwellfeld $B_0 \approx 12$ T beträgt, liefert die feldabhängige Betrachtung der Amplitude $A_{2\beta}$, also der 2-ten Harmonischen der β -Oszillation. Hierfür wurde in Kap.2.5.2 gezeigt, daß aufgrund der Form des MB-Vorfaktors die Amplitude bei einem von B_0 abhängigen Feld B verschwindet (s. Abb.2.8), wobei $B=B_0/\ln(3/2)$ gilt. In Abb.4.29 ist nun eine Feldabhängigkeit der Amplitude $A_{2\beta}$ aus einem dHvA-Experiment und eine Anpassung nach LK inklusive des MB-Faktors dargestellt. Für die Anpassung wurde $B_0 \approx 11.6$ T eingesetzt, was eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment liefert und auch im Bereich der vorher abgeschätzten Größenordnung liegt.

Mit $\omega_c \tau \gg 1$ ist eine Bedingung für die Beobachtbarkeit von Quantenoszillationen gegeben, die mit der vorhin ermittelten Stoßzeit τ verknüpft ist. Mit den bestimmten Werten erhält man die Abschätzung, daß F_β ab ca. 6.8 T beobachtbar sein sollte, ein späteres Auftreten also durch den MB verursacht wird.

Die α -Oszillation sollte nach der obigen Bedingung und bei der durch $T_{D,\alpha}$ beschriebenen Kristallqualität ab ca. 1.9 T beobachtbar sein, was sich auch im Experiment bestätigt.

4.3.4 Winkelabhängigkeit der Oszillationsamplitude

Dieser Abschnitt befaßt sich mit winkelabhängigen Messungen der Magnetisierung (dHvA) und des Magnetowiderstandes (SdH), um zu untersuchen, ob es sich bei der hier untersuchten Substanz um ein quasi-2D elektronisches System

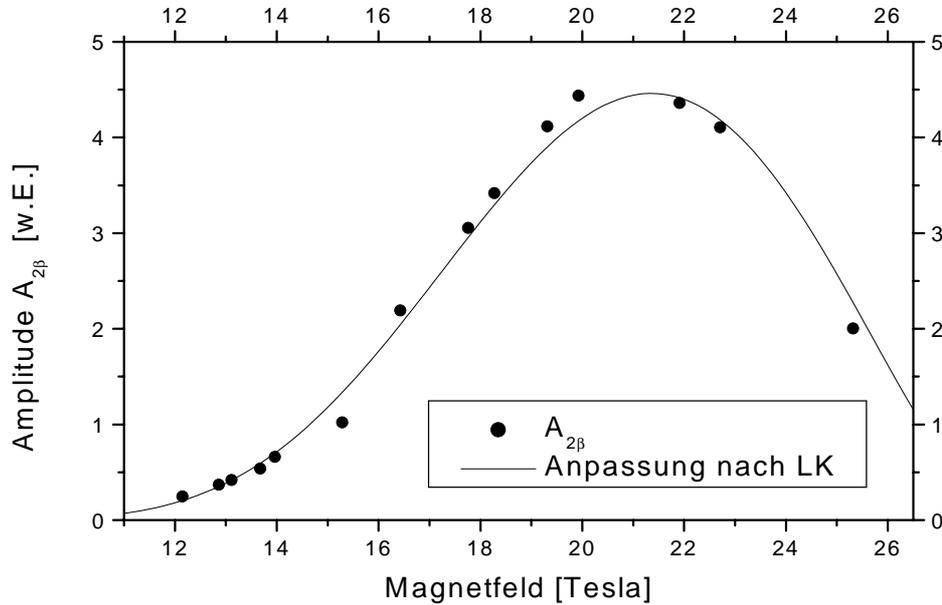


Abb. 4.29: Feldabhängigkeit der Amplitude $A_{2\beta}$ der 2-ten Harmonischen der β -Oszillation mit einer theoretischen Anpassung nach der LK-Theorie und unter Berücksichtigung des MB.

handelt.

Betrachtet man im einfachsten Fall einen Zylinder als Fermifläche, so ergeben sich mögliche Bahnen der Ladungsträger auf der Fermifläche in einem äußeren Magnetfeld aus dem Schnitt der Ebene senkrecht zum Magnetfeld mit dem Zylinder. Steht das Feld in Richtung der Zylinderachse, so erhält man gerade eine Bahn, deren Inhalt der Querschnittsfläche des Zylinders entspricht. Dreht man nun das Magnetfeld um den Winkel Θ , so sehen die Elektronen einen anderen Querschnitt der Fermifläche, der um den Faktor $1/\cos(\Theta)$ größer ist (siehe Insert Abb.4.31). Dieser Faktor gilt nicht nur für einen idealen, sondern auch für einen leicht gewellten Zylinder. Mit einer größeren Querschnittsfläche verbunden ist dann nach Gl.2.5. eine höhere Oszillationsfrequenz.

Betrachtet man nun die Winkelabhängigkeit der Oszillationsfrequenzen F_α und F_β in Abb.4.30 und Abb.4.31, so sind dort die Meßpunkte durch ein $1/\cos(\Theta)$ -Gesetz angepaßt. Diese Anpassungen, in die für die Oszillationsfrequenzen bei $\Theta = 0^\circ$ die Werte $F_\alpha(\Theta = 0^\circ) = 634$ T und $F_\beta(\Theta = 0^\circ) = 4245$ T eingesetzt wurden (s. Kap.4.3.1), stimmen gut mit den Meßwerten überein und zeigen so-

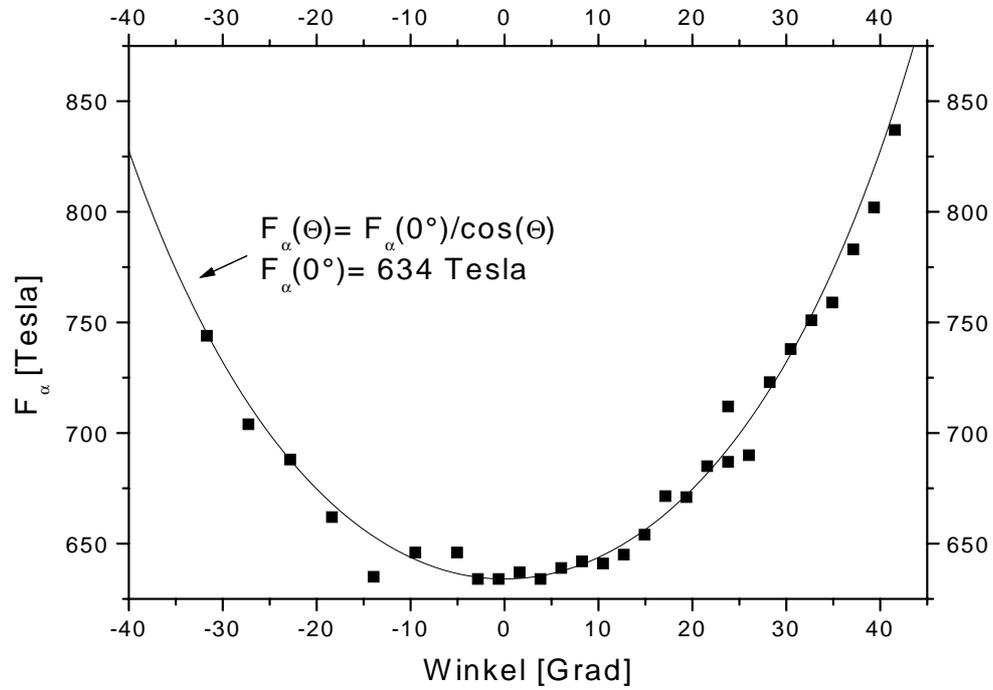


Abb. 4.30: Winkelabhängigkeit der Frequenz für die α -Bahn.

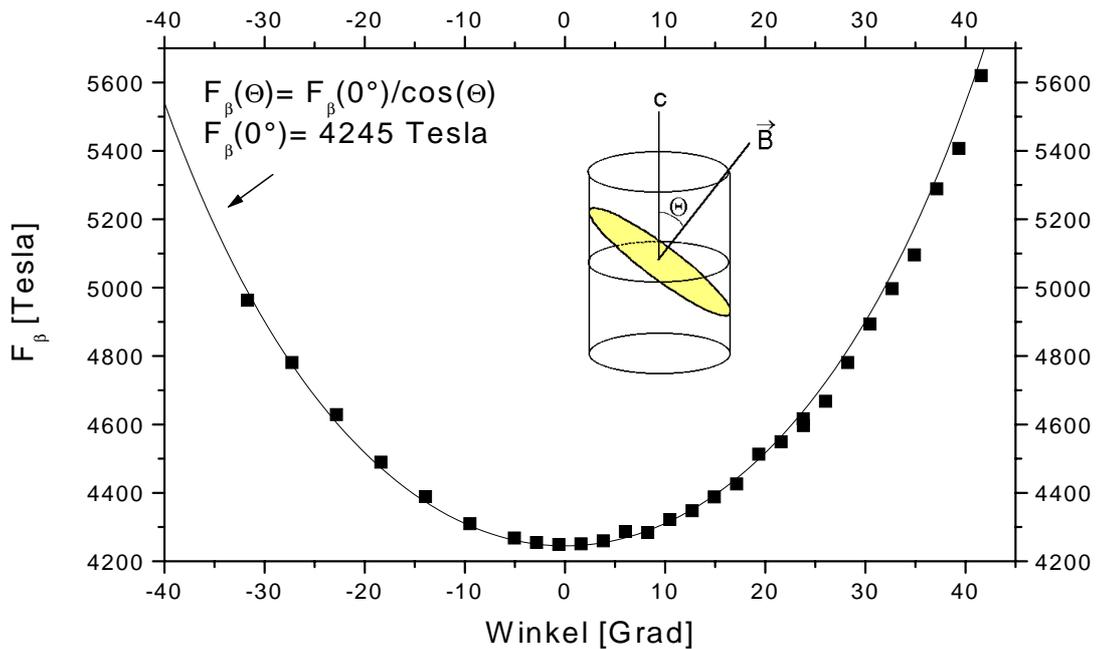
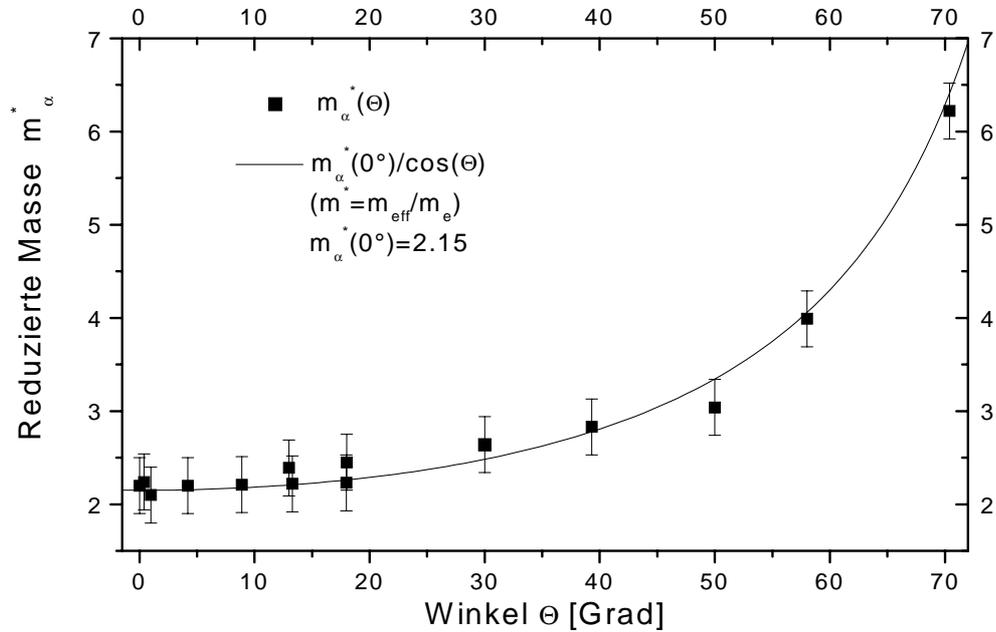
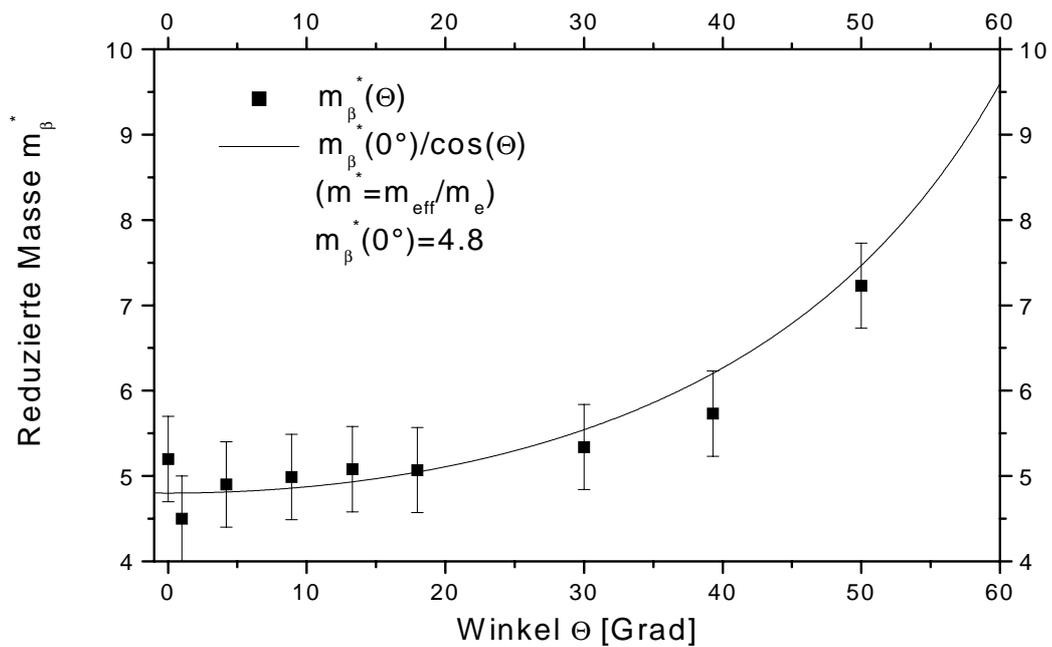


Abb. 4.31: Winkelabhängigkeit der Frequenz für die β -Bahn.

Abb. 4.32: Winkelabhängigkeit der Masse m_α .Abb. 4.33: Winkelabhängigkeit der Masse m_β .

mit, daß das untersuchte Material einen höchstens leicht gewellten Zylinder als Fermifläche und damit quasi-2D Eigenschaften besitzt.

Da die effektive Zyklotronmasse proportional zur Ableitung der umrundeten Fläche nach der Energie ist, sollte man dieselbe $1/\cos(\Theta)$ -Abhängigkeit wie bei den Oszillationsfrequenzen auch für die effektiven Massen erwarten. Ein Blick auf Abb.4.32 und Abb.4.33 bestätigt, daß sich auch die Winkelabhängigkeiten der effektiven Massen innerhalb der Fehlergrenzen durch dieses Gesetz beschreiben lassen. Für die Massen bei $\Theta=0^\circ$ wurden die Werte aus Kap.4.3.2 $m_{\alpha,eff}(\Theta = 0^\circ) \approx 2.15m_e$ und $m_{\beta,eff}(\Theta = 0^\circ) \approx 4.8m_e$ angenommen.

Im Hinblick auf Kap.4.3.6 sei erwähnt, daß die beiden Grund-Oszillationen F_α und F_β genaugenommen jeweils aus zwei sich nur um einen kleinen Betrag ΔF unterscheidenden Frequenzen $F_{\alpha,+} = F_\alpha + \Delta_\alpha F/2$ und $F_{\alpha,-} = F_\alpha - \Delta_\alpha F/2$ bzw. $F_{\beta,+} = F_\beta + \Delta_\beta F/2$ und $F_{\beta,-} = F_\beta - \Delta_\beta F/2$ bestehen, die, verknüpft mit den verschiedenen Durchmessern der Umlaufbahnen, leicht unterschiedliche effektive Massen besitzen. Die Messungen in diesem Kapitel geben daher die Winkelabhängigkeiten der mittleren Frequenzen $(F_+ + F_-)/2$ und effektiven Massen wieder.

Neben den bisher gezeigten winkelabhängigen Messungen wurden innerhalb dieser Arbeit auch winkelabhängige Betrachtungen der Oszillationsamplitude begonnen, die nach Gl.2.19 eine Bestimmung von gm^* ermöglichen. Aufgrund begrenzter Meßzeit in Grenoble konnten jedoch nur Messungen in einem eingeschränkten Umfang durchgeführt werden, das heißt, daß für große Winkel keine ausreichende Meßpunktdichte mehr erzielt wurde. Eine Anpassung der Meßwerte bzw. der Amplitudenminima gemäß der LK-Theorie für Winkel $\Theta \leq 60^\circ$ lassen aber eine Abschätzung zu, nach der $gm_\alpha^*(\Theta = 0^\circ) = 4.4 \pm 0.1$ und $gm_\beta^*(\Theta = 0^\circ) = 9.4 \pm 0.2$ resultiert. Mit den Werten für die reduzierten Massen beider Orbits aus den vorangegangenen Kapiteln $m_\alpha^*(\Theta = 0^\circ) = 2.15 \pm 0.2$ und $m_\beta^*(\Theta = 0^\circ) = 4.8 \pm 0.3$ erhält man für den g-Faktor $g = 2.0 \pm 0.2$, der innerhalb der großen Fehlergrenzen mit dem g-Faktor freier Elektronen ($g = 2.0023$) übereinstimmt.

Aus Bandstrukturrechnungen erhält man für das α -Orbit eine Bandmasse $m_b \approx 0.96m_e$, die deutlich kleiner ist, als die in Kap.4.3.2 bestimmte Zyklotronmasse $m_{eff} \approx 2.2m_e$. Diese Diskrepanz kann damit erklärt werden, daß die Zyklotronmasse gegenüber der reinen Bandmasse durch Einfluß von Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung erhöht wurde [7, 50], so daß

$$m_{eff} = m^* m_e = (1 + \lambda_{ee})(1 + \lambda_{ep})m_b. \quad (4.3)$$

Darin enthalten sind die Elektron-Elektron-Kopplungskonstante (λ_{ee}) und die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante (λ_{ep}). Geht man von der Annahme nach [7] aus, daß meist $\lambda_{ee} < 0.1$ gegeben ist, so erhält man als Abschätzung $\lambda_{ep} = 1.2 \pm 0.1$.

Zum Vergleich der oben erhaltenen Werte für den g -Faktor wurden auch Amplitudenverhältnisse der 1. und 2. Harmonischen der α -Oszillation bei verschiedenen Magnetfeldern ausgewertet, obwohl diese Auswertung für quasi-2D elektronische Systeme kritisch zu betrachten ist. Bei dieser Auswertung wurde zusätzlich zur Gl.2.20 noch berücksichtigt, daß im MB Gebiet beide Anteile einen unterschiedlichen MB-Faktor besitzen. Als gemittelten Wert für den Quotienten der beiden \cos -Terme ergab sich 0.9, so daß man u.a. (wie schon früher erwähnt, ist die Lösung von Gl.2.20 nicht eindeutig) $gm^* \approx 4.6$ erhält. Ein Ergebnis, das gut mit den Werten aus der winkelabhängigen Betrachtung der Oszillationsamplituden übereinstimmt. Aufgrund der experimentell zu ermittelnden Größen T_D und B_0 , welche in die Auswertung mit eingehen, ist diese Methode zur Bestimmung von g fehlerbehaftet und die geringe Abweichung zu dem oben ermittelten Wert nicht überraschend.

In [46] wurde der Elektronen- g -Faktor mit Hilfe der ESR bestimmt. Auch hier wurde ein Wert $g_s \approx 2$ bestimmt, wobei nach [7] folgende Beziehung zwischen den g -Faktoren aus den unterschiedlichen Meßmethoden gilt:

$$g = \frac{g_s}{(1 + \lambda'_{ee})(1 + \lambda_{ep})}. \quad (4.4)$$

Im Gegensatz zu g , enthält g_s keine Mehrteilcheneffekte und im allgemeinen ist die Elektron-Elektron-Kopplungskonstante $\lambda'_{ee} \neq \lambda_{ee}$ aus Gl.4.3. Trotz der großen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der g -Faktoren läßt sich hieraus bemerken, daß sich die einzelnen Terme der diversen Kopplungskonstanten gegenseitig kompensieren, so daß $(1 + \lambda'_{ee})(1 + \lambda_{ep}) \approx 1$ gilt. Greift man auf die bei der effektiven Masse getroffenen Abschätzung $\lambda_{ep} = 1.2 \pm 0.1$ zurück, so erhält man $\lambda'_{ee} \approx -0.55 \pm 0.03$.

4.3.5 Der Magnetowiderstand

Im Gegensatz zu dHvA-Experimenten sind Ergebnisse aus SdH-Messungen nicht so einfach nach der LK-Theorie auszuwerten, was damit zusammenhängt, daß der Widerstand R gemessen wird, die LK-Theorie aber die relative Leitfähigkeit σ/σ_0 beschreibt [50]. Die Translation zwischen beiden Größen ist schwierig und mit Fehlern behaftet. Um nun eine Vorstellung von den Unterschieden beider Größen zu erhalten, werden in diesem Kapitel Widerstandsmessungen und in Leitfähigkeit umgewandelte Messungen gegenübergestellt. Anschließend werden diese noch mit dHvA-Messungen verglichen.

Bevor auf Unterschiede in den Ergebnissen der Auswertung eingegangen wird, ist in Abb.4.34 der feldabhängige Verlauf der ursprünglichen Widerstandsmessung zum einen dem bezüglich dem Untergrundwiderstand R_0 normierten Widerstand $R/R_0 - 1$ und zum anderen dem oszillierenden Anteil der Leitfähigkeit

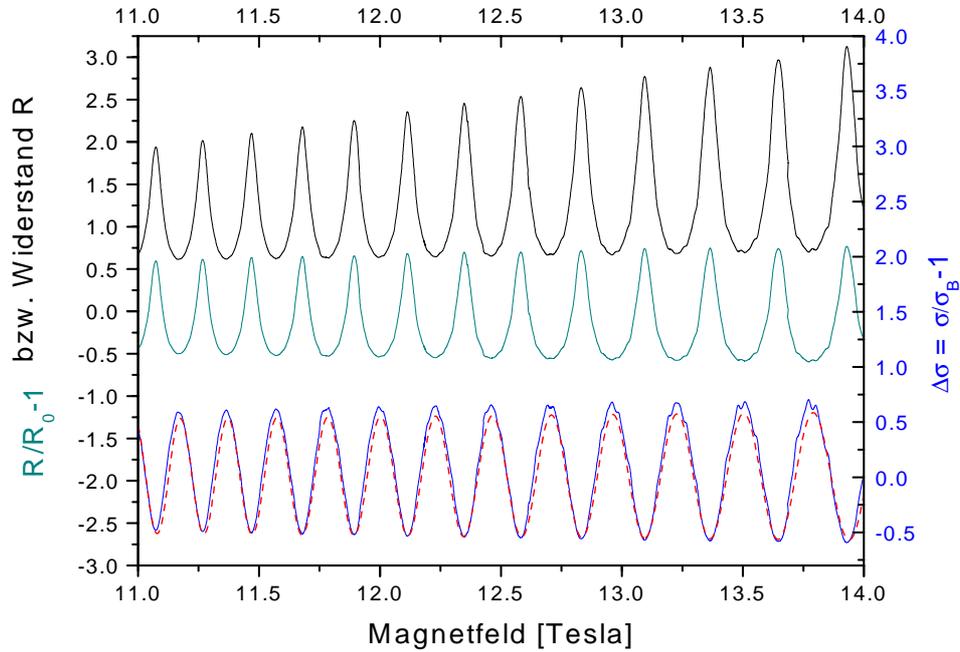


Abb. 4.34: Vergleich der Oszillationsform des gemessenen Widerstandssignals (schwarz) und der daraus berechneten Größen R/R_0-1 (grün) und $\Delta\sigma$ (blau); rot dargestellt ist eine reine Sinus-Funktion.

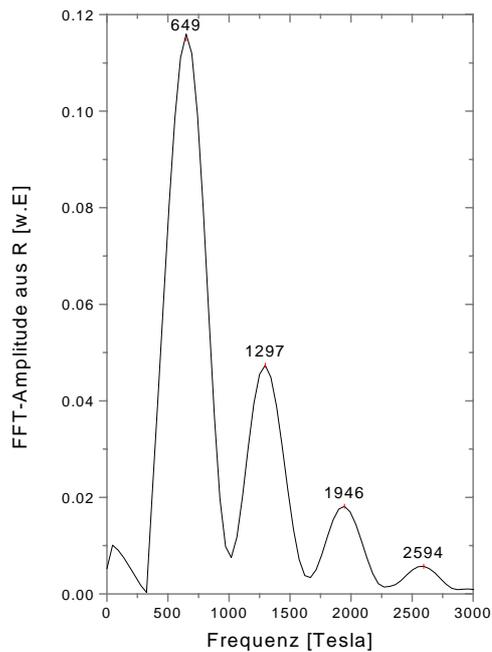


Abb. 4.35: FFT aus dem Widerstandssignal in Abb.4.34.

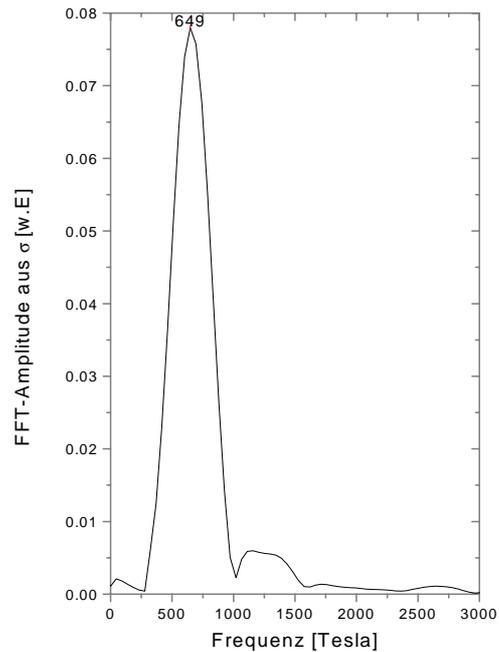


Abb. 4.36: FFT aus der feldabhängigen Leitfähigkeit in Abb.4.34.

$\Delta\sigma = (\tilde{\sigma}/\sigma_0) - 1$ im Feldbereich von 11-14 T gegenübergestellt, in dem die α -Oszillation überwiegt. Sowohl die Oszillationen im Widerstand R als auch die bei R/R_0-1 zeigen in der oberen Halbwelle schärfere Spitzen als in der unteren. Der Verlauf gleicht keiner Sinus-Welle, so daß man bei einer FFT ein erhöhtes Auftreten harmonischer Anteile erwartet. Dies wird auch in Abb.4.35 bestätigt, in der die FFT der Widerstandsmessung für den in Abb.4.34 dargestellten Feldbereich gezeigt ist. Das gewandelte Signal $\Delta\sigma$ in Abb.4.34 zeigt hingegen einen reinen Sinusverlauf (bekräftigt durch die zusätzlich rot eingezeichnete Sinus-Funktion), zusätzlich bestätigt durch die zugehörige FFT in Abb.4.36, in der nur die Grundfrequenz F_α deutlich sichtbar wird. Diese Änderung der Kurvenform wird verursacht durch die Inversion des Signals.

Um nun die Auswirkungen der beschriebenen Signaländerung auf die Feldabhängigkeit der Oszillationsamplitude zu sehen, werden in Abb.4.37 und Abb.4.38 die Feldabhängigkeit der Oszillationen und die daraus resultierenden Dingle-Plots sowohl direkt aus der Widerstandsmessung (Untergrundwiderstand wurde abgezogen) als auch aus dem Leitfähigkeitssignal (oszillierender Anteil relativ zur nichtoszillierenden Leitfähigkeit) aufgetragen. Man kann in Abb.4.37 erkennen, daß die Amplitude der Leitfähigkeit bei niedrigen Feldern steiler ansteigt. Ab ca. 12 T wird der Anstieg aber deutlich flacher im Vergleich zum Widerstandsdiagramm. Dieser Unterschied wird durch die Division mit der Untergrundleitfähigkeit verursacht. Auf den ersten Blick scheint das daraus resultierende Amplitudenverhalten ungewöhnlich. Betrachtet man aber die verschiedenen Dingle-Plots für die Amplitude A_α , so erkennt man, daß dieser flache Anstieg ein Zeichen für eine geringe Einschnürung ist, die im Diagramm des Widerstandes nicht ohne weiteres erkennbar ist. Die Steigung des Dingle-Plots aus der Leitfähigkeit stimmt dann, abgesehen von den Knoten, sehr gut mit der des Dingle-Plots aus dHvA-Experimenten an derselben Probe überein, sogar besser als mit den Ergebnissen der direkten Auswertung der Widerstandsmessung.

Als nächstes folgt eine Betrachtung der temperaturabhängigen Oszillationsamplituden des direkt gemessenen Widerstandes R und der daraus gewonnenen Leitfähigkeit σ bzw. der relativen Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ sowohl der α - (s. Abb.4.39) als auch der β -Oszillation (Abb.4.41). Die Amplituden wurden auf den Wert bei 1.25 K normiert. Anschließend wurden die Amplituden A_α und A_β aus der R -Messung und aus $\Delta\sigma$ nach der Theorie von LK angepaßt. Man erkennt jeweils eine sehr gute Übereinstimmung der Meßwerte mit der Theorie. Dabei steigen aber bei beiden Oszillationen die Amplituden aus R mit abnehmender Temperatur stärker an, so daß hieraus die größeren reduzierten Massen ($m_\alpha^* \approx 2.8 \pm 0.1$; $m_\beta^* \approx 5.5 \pm 0.2$) resultieren. Die temperaturabhängigen Amplituden aus $\Delta\sigma$ ergeben $m_\alpha^* \approx 2.2 \pm 0.1$ und $m_\beta^* \approx 5.2 \pm 0.2$. Diese Werte werden bestätigt durch das Auftragen des logarithmischen Ausdrucks aus Gl.2.16. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den reduzierten Massen aus dHvA-

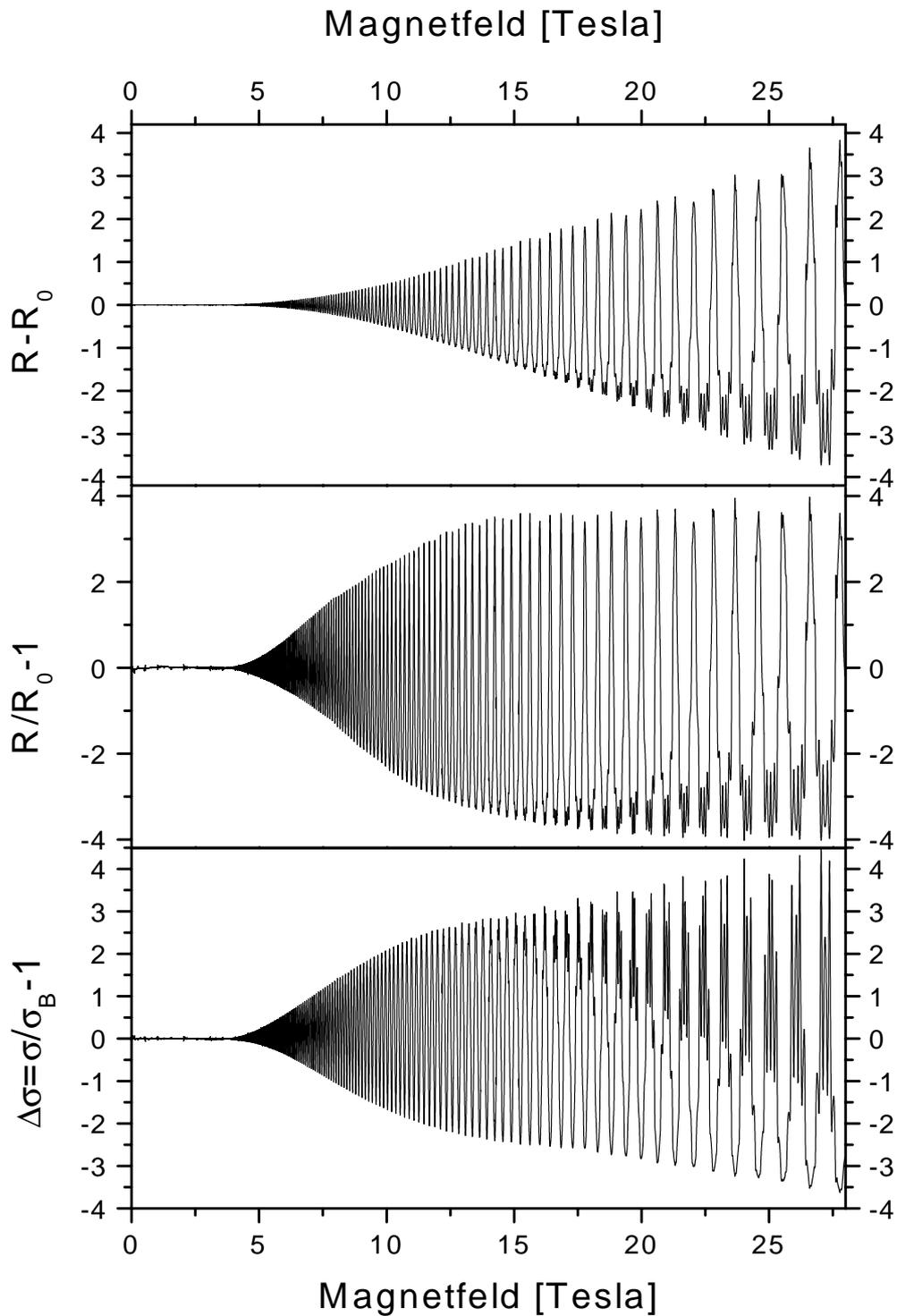


Abb. 4.37: Vergleich der Feldabhängigkeit der Oszillationsamplituden des gemessenen Widerstandes mit dem Feldverlauf der umgerechneten relativen Oszillation der Leitfähigkeit.

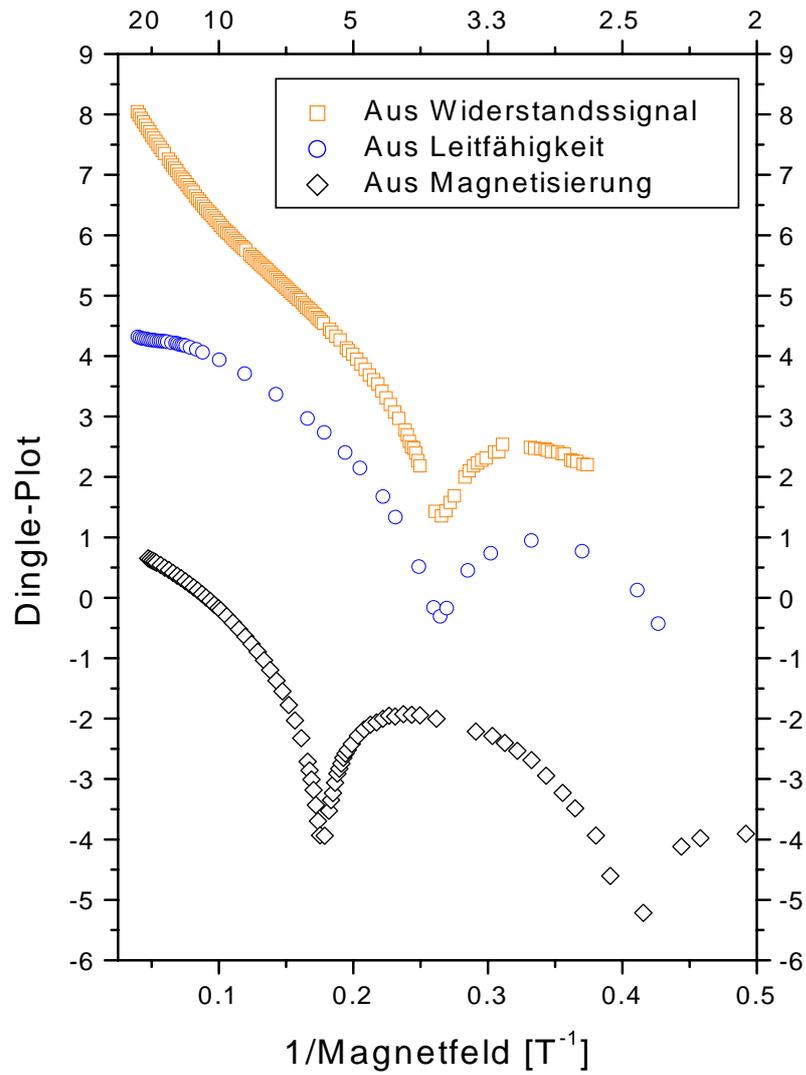


Abb. 4.38: Dingle-Plots für A_α aus dem Widerstandssignal und der relativen Änderung der Leitfähigkeit verglichen mit Dingle-Plot aus der dHvA-Messung am selben Kristall.

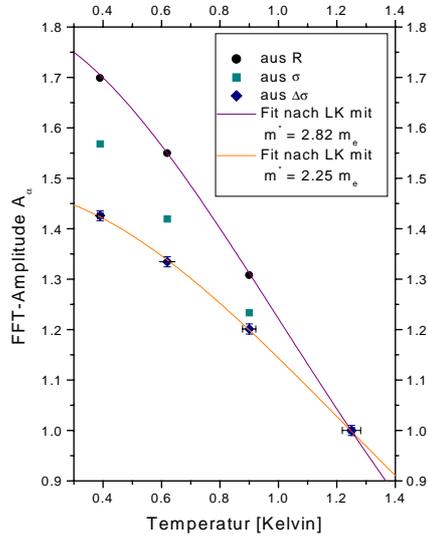


Abb. 4.39: Temperaturabhängigkeit der Amplitude A_α , ausgewertet nach den im Text angesprochenen verschiedenen Vorgehensweisen.

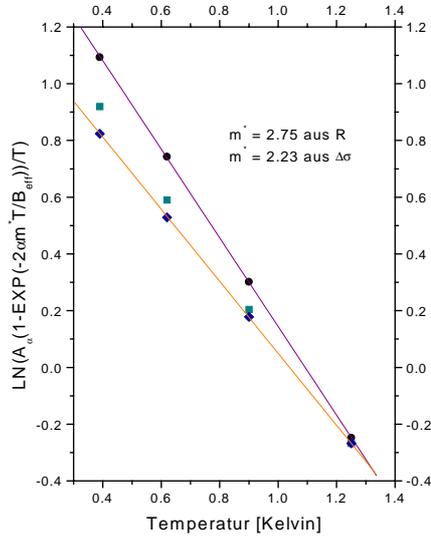


Abb. 4.40: Temperaturabhängigkeit der Amplitude A_α in logarithmischer Auftragung.

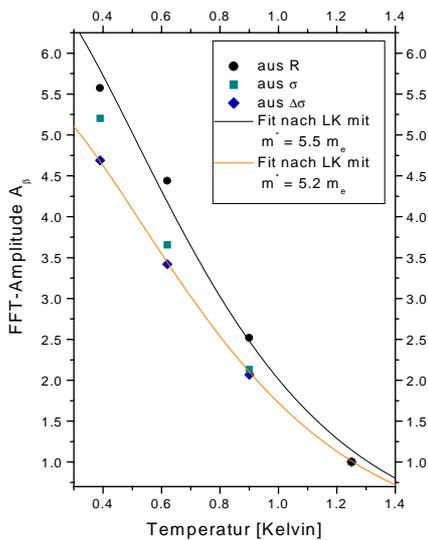


Abb. 4.41: Temperaturabhängigkeit der Amplitude A_β .

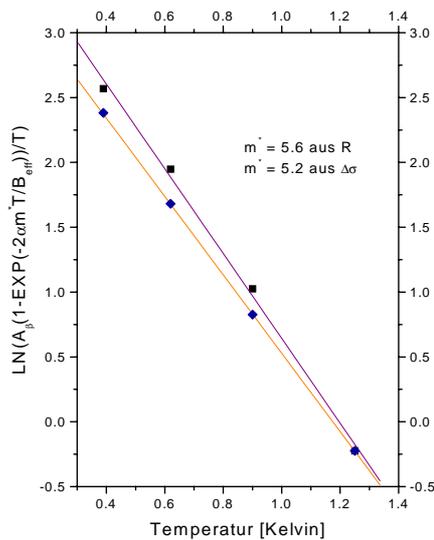


Abb. 4.42: Temperaturabhängigkeit A_β in logarithmischer Auftragung.

Experimenten, so erkennt man eine im Rahmen ihrer Fehler gute Übereinstimmung der Werte aus dHvA und $\Delta\sigma$, aber eine zu große Abweichung bei den Massen aus der Auswertung der Widerstandsmessung.

Folgendes Fazit läßt sich nun aus den Betrachtungen dieses Kapitels bezüglich der Auswertung von SdH-Experimenten im Vergleich zu dHvA-Messungen ziehen. Der oszillierende Anteil des direkt gemessenen feldabhängigen Widerstandes zeigt scharfe Spitzen in der oberen und eine deutliche Verbreiterung in der unteren Halbwelle. Daraus resultiert eine große Anzahl höherharmonischer Anteile, wie sie durch die FFT bestätigt wird. Die Invertierung des Signals liefert dann eine sinusförmige Oszillation, wie sie auch bei Messungen der Magnetisierung am selben Kristall im selben Feldbereich beobachtet werden kann. Diese Änderung der Oszillationsform wirkt sich sowohl im feldabhängigen Anstieg der Oszillationsamplitude, als auch im temperaturabhängigen Verhalten aus. Hier stimmen die Ergebnisse von der relativen Änderung der Leitfähigkeit besser mit denen aus dHvA-Experimenten überein, als die Werte aus dem Widerstandssignal. Trotzdem bleiben diverse Probleme bei dieser Auswertung bestehen. Zum einen sollte im Experiment eine simultane Bestimmung des transversalen und des longitudinalen Widerstandes erfolgen, um später eine korrekte Tensorinversion durchführen zu können. Zum anderen muß eine korrekte Bestimmung des Untergrundes vorausgesetzt werden, da dieser bei $\Delta\sigma/\sigma_0$ mitbestimmend wird. So sind Ergebnisse aus SdH-Messungen mit größeren Fehlergrenzen zu belegen, als die Werte, die aus dHvA-Experimenten resultieren.

4.3.6 Einschnürung des Fermizylinders: Warping

Wie schon an früheren Stellen erwähnt, beobachtet man bei feldabhängigen Messungen des Widerstandes oder der Magnetisierung Einschnürungen in der Oszillationsamplitude. Dies ist eine typische Erscheinung bei quasi-2D elektronischen Systemen. Im ideal-2D Fall sind die leitfähigen Ebenen vollständig voneinander entkoppelt und die zugehörige Fermifläche ist ein idealer (gerader) Zylinder. In der hier vorliegenden Substanz ist aber der Elektronentransfer in c-Richtung nicht vernachlässigbar, so daß hieraus ein gewellter Zylinder als Fermifläche resultiert. Solch ein gewellter Zylinder besitzt zwei extremale Querschnittsflächen, die nun beide mit leicht unterschiedlichen Frequenzen $F \pm \Delta F/2$ zu Quantenoszillationen beitragen und ΔF den Grad der Wellung darstellt. Vergleichbar wie in der Akustik oder Optik führt auch hier eine Überlagerung zweier Schwingungen mit ähnlichen Frequenzen zu einer Schwebung, also einer wechselweisen Verstärkung oder Auslöschung der Oszillationen. Aber wie schon die Oszillationen selbst, werden auch die Knoten der einhüllenden Schwebungsfigur äquidistant in $1/B$ sein. Abb.4.43 zeigt eine Messung der Magnetisierung bis ca. 6.5 T bei 8° . Deutlich zu erkennen sind hier Einschnürungen der Amplitude der α -Oszillation bei ca.

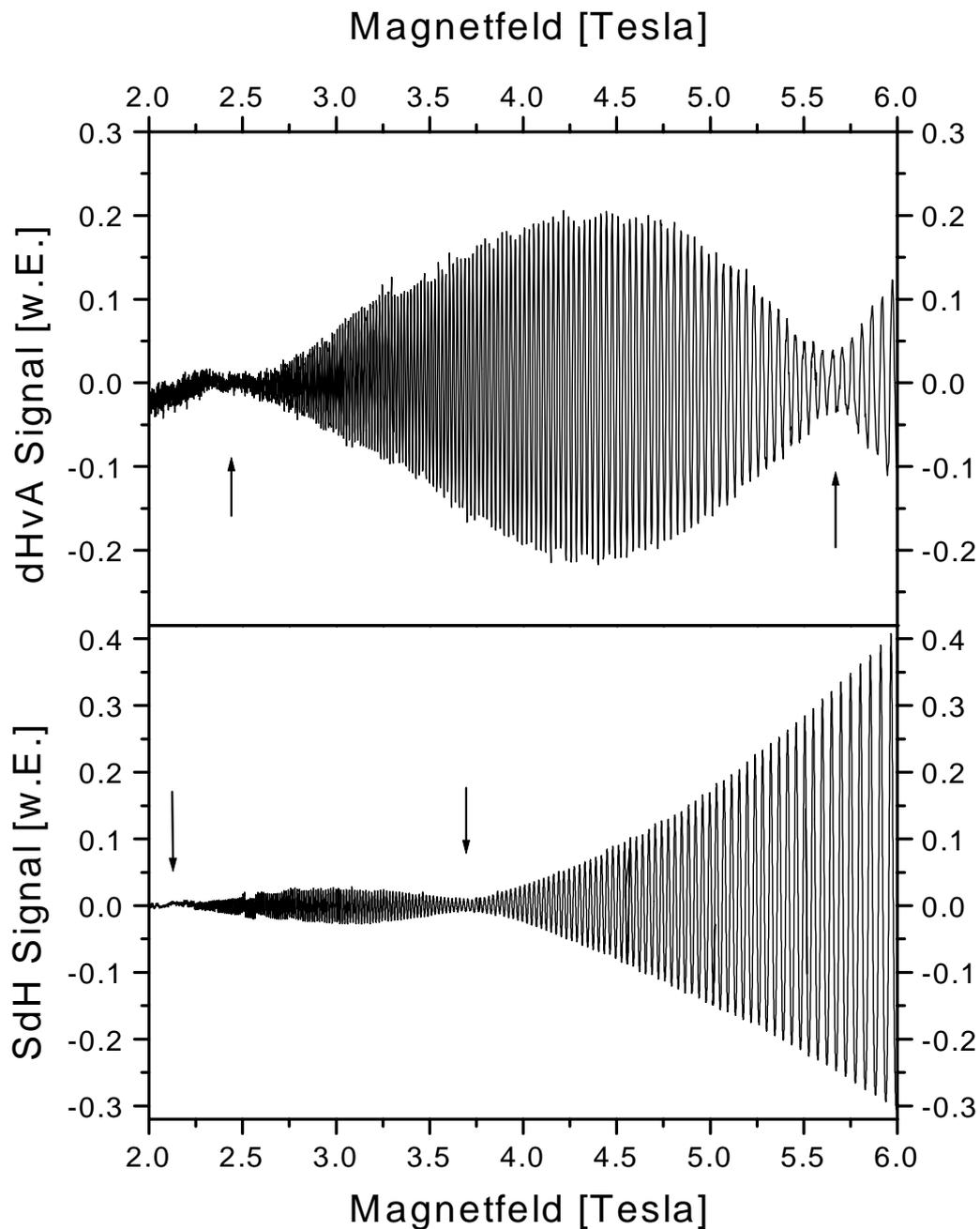


Abb. 4.43: oben: Feldabhängige Magnetisierung bis 6.5 T bei $\Theta=8^\circ$ mit sichtbaren Einschnürungen der Amplitude A_α (Knoten) bei ca. 2.5 und 5.6 T; unten: feldabhängiger Widerstand im selben Magnetfeldbereich bei $\Theta=0^\circ$ mit Knoten bei 3.7 und 2.1 T.

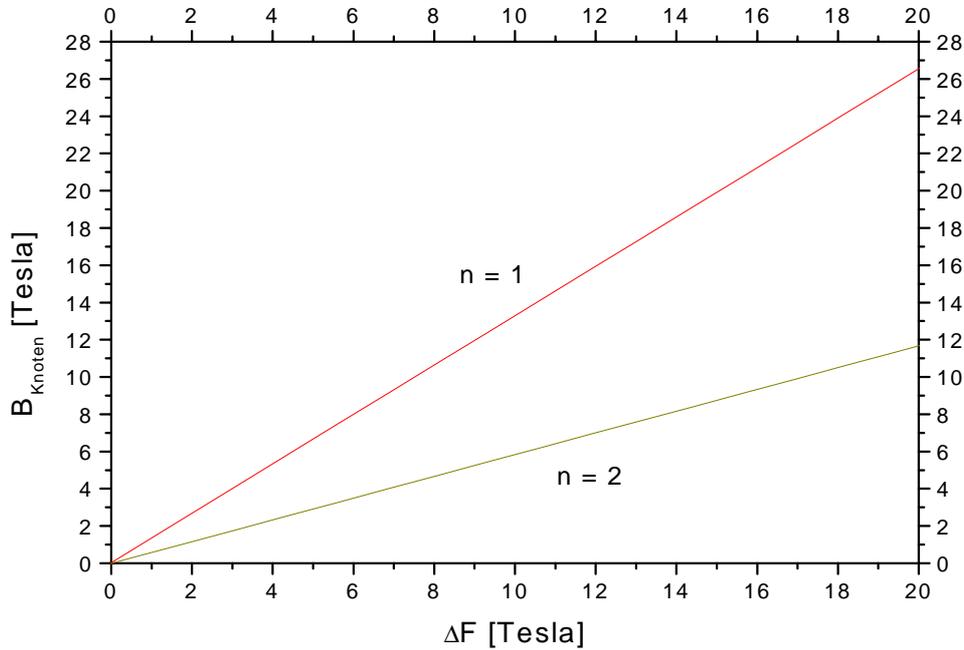


Abb. 4.44: Theoretische Abhängigkeit der Position der Knoten B_{Knoten} von der Frequenzdifferenz ΔF für die letzten beiden sichtbaren Knoten (α -Oszillation).

2.5 T und bei 5.6 T. Aus dem Abstand der beobachtbaren Knoten kann man die Frequenzdifferenz ΔF der beiden zugrunde liegenden Oszillationen bestimmen. Für die dHvA-Messung der α -Oszillation bei 8° erhält man aus dem Knotenabstand eine Frequenzdifferenz von $\Delta F_\alpha(\Theta = 8^\circ) = 4.3$ T. Gleichzeitig läßt sich aus den reziproken Knotenabständen erkennen, daß der Knoten bei 5.6 T der letzte beobachtbare Knoten ist. Zu niedrigen Feldern hin werden die Knoten immer dichter, aber das Rauschen bzw. die Bedingung der Beobachtbarkeit der Quantenoszillationen verhindert hier, daß weitere Knoten gemessen werden können. So kommt es oftmals vor, daß überhaupt nur ein Knoten beobachtet werden kann. Um trotzdem auf die Frequenzdifferenz schließen zu können, muß man auf die lineare Beziehung (2.21) zurückgreifen, die auch in Abb.4.44 für die beiden letzten Einschnürungen ($n=1$ bzw. 2) graphisch dargestellt ist. Setzt man die beiden in Abb.4.43 auftretenden Knoten ein, so erhält man für beide eine Frequenzdifferenz von 4.3 T, dasselbe Ergebnis, wie es auch schon aus den Abständen der Knoten berechnet wurde. Das Warming und somit auch die Frequenzdifferenz können für verschiedene Proben leicht variieren (± 0.5 T).

Bei einer Überlagerung zweier Wellen mit ähnlichen Frequenzen kommt es beim

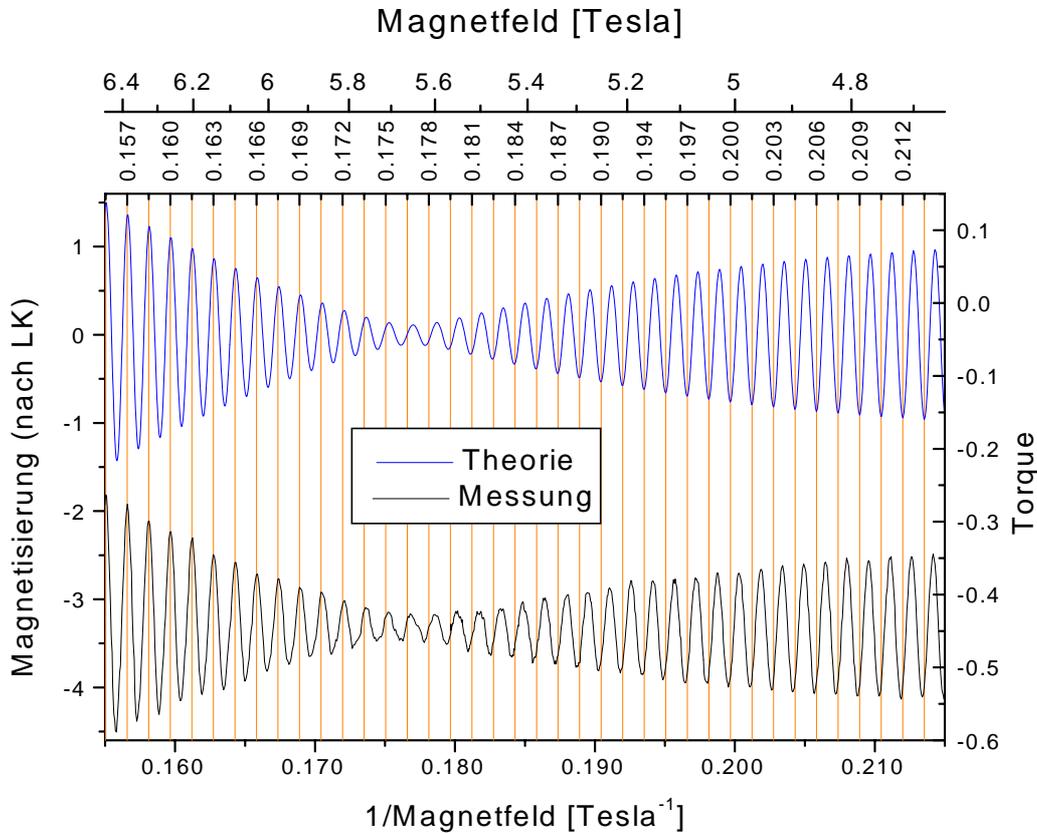


Abb. 4.45: Phasenverschiebung der dHvA-Oszillation F_α beim Durchgang durch einen Knoten.

Durchgang durch einen Schwebungsknoten zu einer Phasenverschiebung um π . Dies ist auch in dem Fall der Quantenoszillationen bei quasi-2D Systemen gegeben, was in Abb.4.45 dargestellt ist. Am Beispiel einer dHvA-Messung (untere Kurve) erkennt man die erwartete Phasenverschiebung, welche mit der darüber gezeichneten Simulation nach der LK-Theorie übereinstimmt. Die Phasenverschiebung um π wird deutlich gemacht durch die zusätzlich eingezeichneten Linien, deren Abstände der Oszillationsfrequenz F_α entsprechen und deren Positionen so gewählt wurden, daß sie für Felder oberhalb $B_{Knoten} \approx 5.6$ T mit den Oszillationsmaxima zusammenfallen.

DHvA-Messungen bei verschiedenen Winkeln resultieren in einer Winkelabhängigkeit von ΔF_α gemäß Abb.4.46, die gut durch Gl.2.24 angepaßt werden kann. Mit Hilfe der Gl.2.21 erhält man die in Abb.4.47 dargestellte Winkelabhängigkeit von B_{Knoten} . Man erkennt, daß die Meßpunkte gut mit der theoretischen Anpassung nach Gleichung 2.24 übereinstimmen. Aus dieser Anpassung resultiert dann

$ck_F \approx 4.0 \pm 0.2$, was mit $k_F \approx 1.39 \text{nm}^{-1}$ (s. Kap.4.3.1) einen Wert $c \approx 28 \pm 2 \text{\AA}$ und damit einen Abstand im Ortsraum ergibt, der fast doppelt so lang ist wie die c -Achsen der Einheitszelle und somit auch des Abstands der leitfähigen Ebenen, die in dieser Formel eingehen sollte. Setzt man andererseits $c \approx 16.3 \text{\AA}$, so ergibt sich mit $k_F \approx 2.45 \pm 0.15 \text{nm}^{-1}$ ein viel zu großer Wert für den Fermiwellenvektor der α -Bahn, der sich nicht mit den Ergebnissen aus Kap.4.3.1 vereinbaren läßt. Diese auftretende Diskrepanz läßt vermuten, daß die Wellung der Fermifläche der Linsenbahn im k -Raum eine kleinere Periode (π/c) besitzt als es die Einheitszellendaten bei RT schließen lassen. Doch ohne eine Strukturuntersuchung bei tiefsten Temperaturen läßt sich nicht klären, ob es hier zu einer Änderung im Kristallgitter entlang der c -Richtung gekommen ist. Zusätzliche detaillierte winkelabhängige Messungen der Frequenzdifferenz und winkelabhängige Messungen des Magnetowiderstandes (AMRO: angular dependent magnetoresistance oscillations) könnten darüber hinaus weitere wichtige Informationen liefern. Mit Hilfe der theoretischen Anpassung an die Werte in Abb.4.47 läßt sich dann auch die Position des Knotens ($n=1$) bei $\Theta=0^\circ$ bestimmen, bei dem keine dHvA-Messungen mittels der Torque-Methode möglich sind, und man erhält

$$B_{Knoten}(\Theta = 0^\circ) \approx 6.05 \text{ T}$$

und eine damit verknüpfte Frequenzdifferenz $\Delta F_\alpha(\Theta = 0^\circ) \approx 4.5 \text{ T}$.

Aus dieser maximalen Frequenzdifferenz $\Delta F(\Theta = 0^\circ) \approx 4.5 \text{ T}$ läßt sich mit

$$\Delta F(0^\circ) = 4F_0 \frac{t_c}{E_F} \quad (4.5)$$

(aus Gl.(2.25)), wobei hier $F_0 = F_\alpha$ gesetzt wird, das Verhältnis $t_c/E_F \approx 1/560$ ermitteln.

Vergleicht man die oben gezeigte Messung der Magnetisierung mit Messungen des feldabhängigen Widerstandes an derselben Probe bei $\Theta=0^\circ$, so erhält man überraschenderweise keinen Knoten im Bereich von 6 T, sondern einen bei ca. 3.7 T (s. Abb.4.43). Weitere Messungen zeigen den nächsten Knoten bei ca. 2.1 T, so daß man zwar aus den SdH-Messungen ebenfalls $\Delta F_\alpha \approx 4.5 \text{ T}$ erhält, ein Zusammenhang zwischen B_{Knoten} und ΔF aber im Unterschied zu dHvA-Messungen (vergl. Gl.2.21) nun gegeben ist durch:

$$B_{Knoten} = \frac{4}{4n+1} \Delta F \quad , \quad n = 0, 1, 2, 3... \quad (4.6)$$

Gl.2.21 resultiert aus einer Superposition zweier sinusförmigen Oszillationen

$$A_\pm \sim A_\pm^0 \sin \left(2\pi r \left(\frac{F \pm \frac{\Delta F}{2}}{B} - 0.5 \right) \mp \frac{\pi}{4} \right) \quad , \quad (4.7)$$

die mit

$$\begin{aligned} & \sin(F_1 + \phi_1) + \sin(F_2 + \phi_2) = \\ & 2\sin\left(\frac{F_1+F_2+\phi_1+\phi_2}{2}\right) \cos\left(\frac{F_1-F_2+\phi_1-\phi_2}{2}\right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

einen Ausdruck ergibt, dessen erster Term eine Oszillation mit einer mittleren Frequenz und der zweite die Einhüllende mit den Positionen der Knoten beschreibt. Die Nullstellen des zweiten Terms führen dann auf Gl.2.21. Wie man erkennt, hängt der cos-Term von der Phasendifferenz der Einzelwellen ab, so daß man aufgrund der Unterschiede der Knotenpositionen zwischen Gl.2.21 und Gl.A.6 auf eine Phasenverschiebung der zugrundeliegenden Oszillationen schließen kann, wie sie nicht durch die LK-Theorie beschrieben werden kann. Es ist zu berücksichtigen, daß die LK-Formel eigentlich für die Magnetisierung hergeleitet wurde. Beschreibungsansätze des SdH-Effektes haben aber im Gegensatz dazu immer mit Einflüssen zusätzlicher Streumechanismen zu tun. Adams und Holstein haben gezeigt [22], daß es bei der Behandlung unterschiedlicher Streumechanismen zu einer Verschiebung der Phase kommen kann. Versucht man aber, die von ihnen angeführten Prozesse auf die hier gezeigten Messungen anzuwenden, so resultiert aus der Theorie keine Phasenverschiebung in der gemessenen Größenordnung.

Bei $B_{Knoten} \approx 3.7$ T und $\Delta F \approx 4.5$ T müßte in SdH-Experimenten eine weitere Einschnürung der Amplitude A_α im Bereich um 20 T zu beobachten sein. Tatsächlich lassen die feldabhängige Auftragung der relativen Leitfähigkeit in Abb.4.37 und der zugehörige Dingle-Plot in Abb.4.38 eine sehr schwache Einschnürung erkennen. Eine vollständige Einschnürung war aber auch schon bei $B_{Knoten} \approx 3.7$ T und den Knoten in dHvA-Experimenten nicht vorhanden. Grund dafür ist ein geringer Unterschied in den effektiven Massen $m_{\alpha,\pm}^*$, die eine unterschiedliche Amplitude der überlagernden Wellen aus den beiden Extremalflächen bewirken und somit auch eine vollständige Auslöschung durch destruktive Überlagerung verhindern. Doch trotz dieses Effekts müßte die Einschnürung bei ca. 20 T stärker sein. Um den Dingle-Plot beschreiben zu können, benötigt man eine feldabhängige Differenz der Oszillationsamplituden beider sich überlagernden Wellen. Wenn man annimmt, daß aufgrund der Wellung des α -Zylinders die maximale Querschnittsfläche einen anderen Abstand und somit eine andere Energielücke E_g zur 1D Fläche besitzt als die minimale, so ergeben sich für den Faktor R_{MB} unterschiedliche Schwellfelder und damit die benötigten unterschiedlichen feldabhängigen Vorfaktoren beider Amplituden.

Die Beobachtung von Einschnürungen in der α -Oszillation läßt erwarten, daß auch im feldabhängigen Verlauf der Amplitude A_β Knoten auftreten. Tatsächlich deuten sich solche in verschiedenen Dingle-Plots sowohl aus dHvA- als auch SdH-

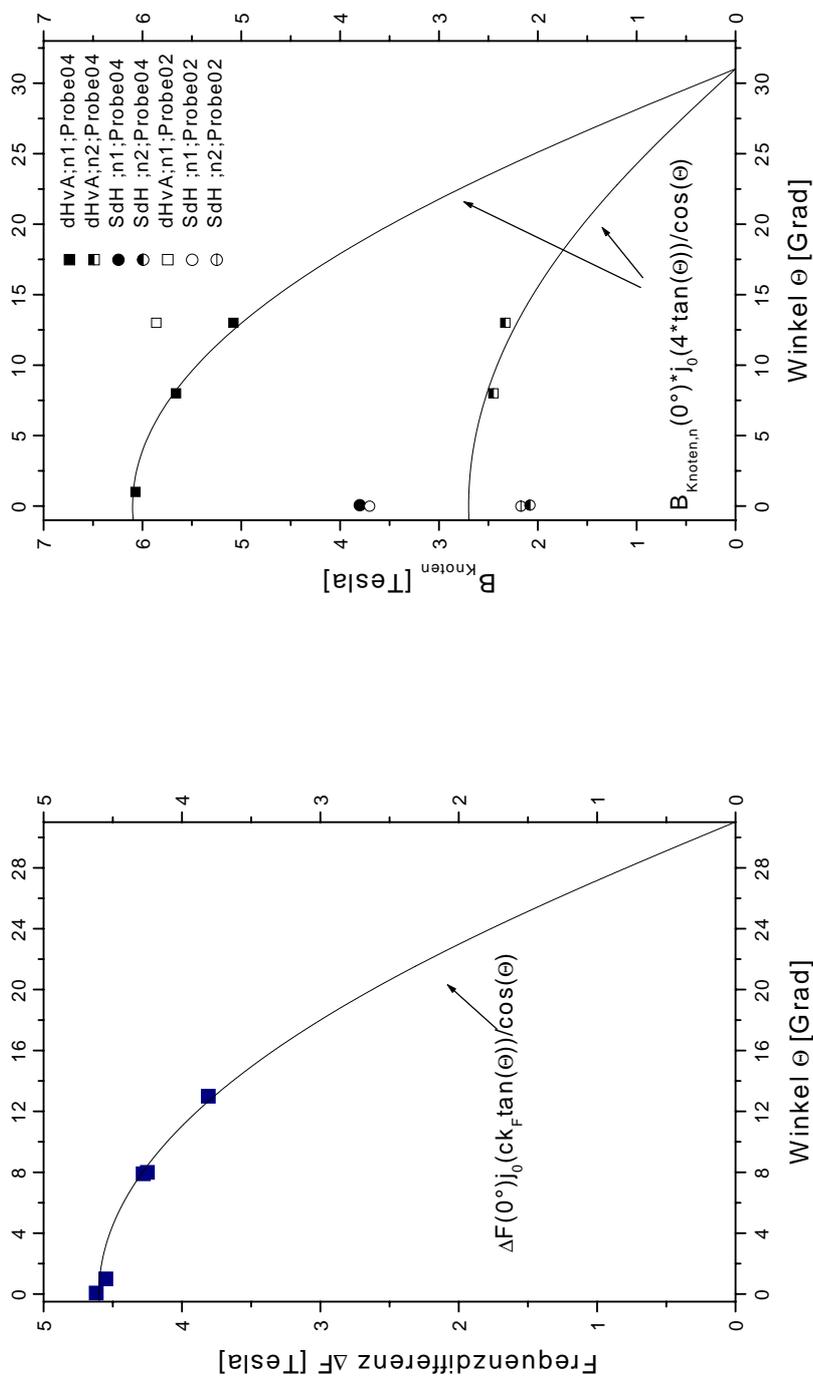


Abb. 4.46: Winkelabhängigkeit der Frequenzdifferenz ΔF_α .
 Abb. 4.47: Winkelabhängigkeit der Knoten-Positionen für dHvA- und SdH-Messungen.

Experimenten an. Da aber die Amplituden A_β in dem Feldbereich bis 28 T noch sehr klein sind, ist eine konkrete Aussage bisher nicht möglich. Aus den Messungen läßt sich aber $\Delta F(\Theta = 0^\circ) \approx 31$ T vermuten, was einem $\Delta F/F_\beta \approx 0.7\%$ entspricht. Mit diesem Wert läßt sich ein Verhältnis $t_c/E_F \approx 1/550$ abschätzen, ein sehr ähnlicher Wert, wie er aus der Frequenzdifferenz der α -Oszillation folgt. Desweiteren deutet sich an, daß es wieder zu einer Verschiebung der Knotenpositionen bei den beiden unterschiedlichen Meßmethoden (dHvA/SdH) kommt. Ein Auftreten von feldabhängigen Knoten in der Oszillationsamplitude ließ sich auch durch einen verzwilligten Kristall erklären. Solch ein Kristall besteht aus zwei zusammengewachsenen Einkristallen, die um einen festen Winkel gegeneinander verkippt sind. Damit tragen beide Kristalle mit unterschiedlichen Frequenzen F_1 und F_2 zu den Quantenoszillationen bei. Um diesen Effekt von einem Waring unterscheiden zu können, betrachten wir auch hier die Winkelabhängigkeit der Frequenzdifferenz ΔF beider zum Zwilling gehörender Anteile. Jeder Teilkristall zeigt dabei ein typisches $F_0/\cos(\Theta)$ Verhalten, so daß sich für $\Delta F = F_1 - F_2$ ergibt:

$$\Delta F(\Theta) = \left| F_0 \left(\frac{1}{\cos(\Theta - \Delta\theta/2)} - \frac{1}{\cos(\Theta + \Delta\theta/2)} \right) \right| = \left| F_0 \frac{-4 \sin(\Theta) \sin(\Delta\theta/2)}{\cos(2\Theta) + \cos(\Delta\theta)} \right|. \quad (4.9)$$

Der Winkel Θ ist hier der gemittelte Wert aus den jeweiligen Orientierungen beider Teilkristalle gegenüber dem angelegten Magnetfeld. $\Delta\theta$ bezeichnet den auf die Drehebene projizierten Winkel zwischen beiden Teilkristallen. Abb.4.48 zeigt nun ein Diagramm der aus Gl.4.9 resultierenden Winkelabhängigkeit und man erkennt, daß ΔF , im Gegensatz zu einem Waring, mit zunehmendem Winkel ansteigt. Damit läßt sich aus der winkelabhängigen Betrachtung der Knoten erkennen, ob ein verzwilligter Kristall vorliegt oder nicht. Nicht eindeutig erkennen läßt sich der Unterschied zwischen einem Zwilling und einem Einkristall mit gewarpter Fermifläche aus dem Vergleich der Frequenzdifferenzen ΔF_α und ΔF_β der beiden Orbits. Bei einem Zwilling gilt hier

$$\frac{\Delta F_\alpha}{F_\alpha(0^\circ)} = \frac{\Delta F_\beta}{F_\beta(0^\circ)}, \quad (4.10)$$

was dann auch bei Einkristallen auftreten würde, deren relative Wellungen der Fermiflächen gleich groß sind. Die in dieser Arbeit gemessenen Kristalle deuten zwar an, daß beide Fermiflächen ca. 0.7 % gewarpt sind, aber gemäß der Winkelabhängigkeit von ΔF_α (vergl. Abb.4.48 mit Abb.4.46) liegen hier keine verzwilligten Kristalle vor.

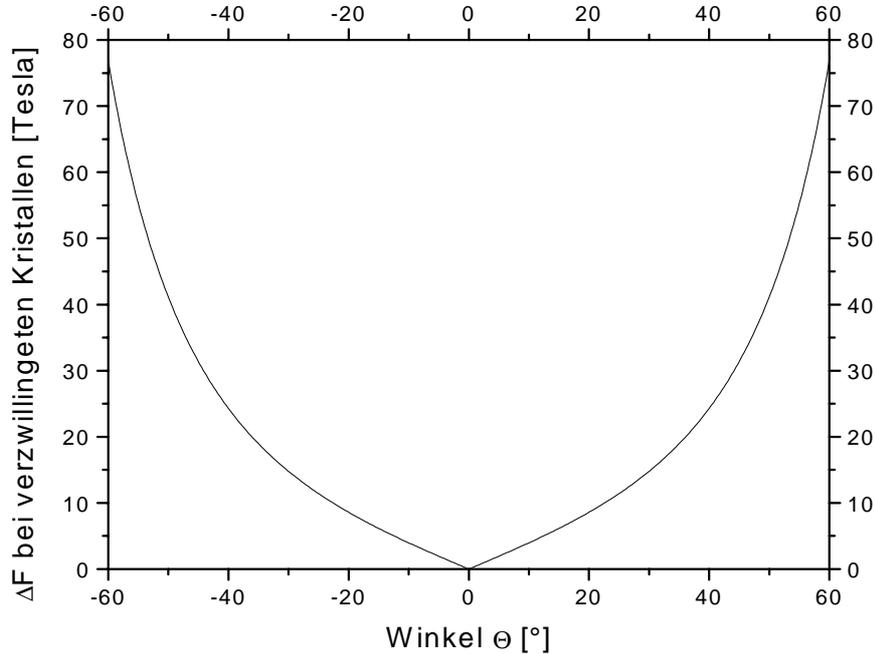


Abb. 4.48: Theoretische Winkelabhängigkeit der Frequenzdifferenz ΔF bei verzwillingeten Kristallen.

4.4 Zusammenfassung

Die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, daß sich vor allem dHvA-Experimente an dem neuen organischen Metall $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$ gut mit den bisher bekannten Theorien, der LK-Theorie und dem Modell der gekoppelten Netzwerke, beschreiben lassen. Die Anpassung dieser Theorien an die Messungen liefern eine Reihe von charakterisierenden Größen, welche zum Teil in Tab.4.1 aufgelistet sind. Beim Anpassen der feldabhängigen Messungen sollte man beachten, daß mit dem Warping der Fermifläche nicht nur eine Frequenzdifferenz verbunden ist. Zusätzlich können Unterschiede der effektiven Massen beider Extremalbahnen berücksichtigt werden. Außerdem scheinen beide Extremalbahnen unterschiedliche Energielücken zur benachbarten eindimensionalen Fermifläche zu besitzen, so daß noch verschiedene Schwellfelder in die Anpassung eingehen. Damit wird aber die Anzahl der Parameter zu groß, um hier weitere detaillierte Aussagen treffen zu können.

Abweichungen zur klassischen Theorie der gekoppelten Netzwerke treten in den FFTs der feldabhängigen SdH- und dHvA-Messungen auf, in denen Linien für die

Orbit	F [Tesla]	m^*	T_D [Kelvin]	τ [ps]	E_F [eV]	ΔF [Tesla]
α	634 ± 10	2.2 ± 0.2	0.3 ± 0.2	6.7	0.033 (0.096 \star)	4.5 (0.7%)
β	4245 ± 50	4.8 ± 0.3	0.5 ± 0.2	4	0.1 (0.36 \star)	31 (0.7%)

Tab. 4.1: Ergebnisübersicht der aus Quantenoszillationsmessungen an (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂] erhaltenen Größen für die beiden fundamentalen Bahnen (die mit \star gekennzeichneten Werte berechnen sich aus der reinen Bandmasse (s. Kap.4.3.1)).

verbotene Frequenz $F_{\beta-\alpha}$ zu beobachten sind. Das Auftreten dieser Frequenz in den dHvA-Experimenten zeigt, daß der QI-Effekt nicht allein als Erklärung dafür herangezogen werden kann. Numerische Rechnungen von Fortin und Ziman bzw. Harrison, die die Oszillation des chemischen Potentials berücksichtigen, zeigen aber, daß diese klassisch verbotene Frequenz unter bestimmten Voraussetzungen durchaus in beiden Meßmethoden auftreten kann.

Ein Effekt, der aber nicht mit den bestehenden Theorien vereinbart werden kann, ist das Auftreten der Schwebungsknoten in dHvA- und SdH-Experimenten bei verschiedenen Magnetfeldern [51]. Stimmt hier die Beschreibung der feldabhängigen Magnetisierung noch recht gut mit der LK-Theorie überein, so müßte im SdH-Signal eine Phasenverschiebung der Oszillation von $+\pi/2$ ($-\pi/2$) für den Anteil der maximalen (minimalen) Querschnittsfläche auftreten, um Gl.A.6 zu erhalten. Bemerkenswert hierbei ist die Tatsache, daß die Phasenverschiebung für ein Maximum ein anderes Vorzeichen besitzen muß als die für ein Minimum, da sonst die relative Phasenlage und damit auch B_{Knoten} unverändert bleiben würde.

Ein Grund, der für die Abweichung des SdH-Signals von der LK-Theorie angeführt werden kann, ist die ungenügende Berücksichtigung von Streumechanismen, die aber bei Transportphänomenen nicht vernachlässigt werden dürfen. In der Theorie von Adams und Holstein wird am Beispiel von Inter- und Intra-Landauniveau-Streuung gezeigt, daß es zu einer Phasenverschiebung von $\pi/4$ zwischen den beiden verschiedenen Streumechanismen kommen kann [22]. Um nun zu einer Verschiebung der Knoten zu kommen, muß im Maximum der Querschnittsfläche ein anderer Streumechanismus vorherrschen als im Minimum. Soll-

te dies der Fall sein, reicht aber die resultierende Phasenverschiebung noch nicht aus, um die beobachteten Differenzen zu erklären. Eventuell müssen an dieser Stelle noch weitere Streumechanismen berücksichtigt werden.

Die Vorzeichen des Phasenfaktors im Sinus-Term der LK-Formel resultiert aus einer Taylor-Reihenentwicklung der Fermifläche mit einer Berücksichtigung der Terme bis zur zweiten Ordnung [52]. Wenn sich also die Vorzeichen des Phasenfaktors ändern, so müßte sich geometrisch gesehen im Maximum bzw. Minimum der Fermifläche auch das Vorzeichen der Krümmung umdrehen. So eine Änderung der Krümmung kann man sich aber nur beim Übergang von Elektronen zu Löcherbahnen vorstellen, was aber gleichzeitig bedeuten müßte, daß, im Gegensatz zu dHvA-Experimenten, SdH-Messungen zwischen Löcher und Elektronentransport unterscheiden können.

Desweiteren ergeben sich aus der Anpassung an die Winkelabhängigkeit der Frequenzdifferenz ΔF_α der Linsenbahn in Abb.4.46 nach Gl.2.24 Werte für ck_F , die nicht mit den Kristalldaten übereinstimmen.

Detaillierte winkelabhängige Messungen der Knoten in SdH- und dHvA-Experimenten an $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$ und anderen Radikalkationensalzen müssen in Zukunft weitere Informationen liefern, um eine Aussage über die Herkunft der beobachteten Diskrepanzen machen zu können. Da winkelabhängige Messungen des Magnetowiderstandes Oszillationen zeigen (AMRO), denen dasselbe theoretische Modell zugrunde gelegt wird wie der Winkelabhängigkeit der Frequenzdifferenz ΔF aus dem Warming, können auch Messungen der AMROs weitere Aufschlüsse bezüglich der Anwendbarkeit der Theorie geben.

Kapitel 5

Der organische Supraleiter

κ -(BEDT-TTF)₂I₃

Dieses Kapitel gliedert sich in drei Teile. Der erste Teil diskutiert bekannte Eigenschaften des organischen Supraleiters κ -(BEDT-TTF)₂I₃. Dabei wird zuerst der strukturelle Aufbau dieses Materials und die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes gezeigt. Danach werden Ergebnisse aus SdH-Messungen vorgestellt (zum Teil aus [53]), die bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern drastische Abweichungen von der LK-Theorie für Magnetfelder senkrecht zur hochleitfähigen Ebene des Materials ($\Theta = 0^\circ$) zeigen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun geklärt werden, ob analoge Abweichungen auch in dHvA-Messungen unter denselben Bedingungen auftreten. Aus diesem Grund folgt im zweiten Teil dieses Kapitels ein direkter Vergleich von dHvA- und SdH-Experimenten am selben Kristall unter der gleichen Orientierung der hochleitfähigen Ebene des Kristalls zum angelegten Magnetfeld. Das Auftreten dieser Abweichungen wurde in [53] mit einer stark ausgeprägten Zweidimensionalität des Elektronensystems in Zusammenhang gebracht. Im dritten Teil wird deshalb untersucht, inwieweit durch das Anlegen eines äußeren Druckes die Zweidimensionalität und damit auch die Abweichungen zur LK-Theorie erhalten bleiben.

5.1 Struktur und elektronische Eigenschaften von κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

5.1.1 Struktur und spezifischer Widerstand von κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

Strukturuntersuchungen an κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ bei RT ergeben ein monoklines Kristallgitter (Raumgruppe $P2_1/c$) mit folgenden Gitterdaten [54]:

$$a = 16.429 \text{ \AA} \quad b = 8.504 \text{ \AA} \quad c = 12.876 \text{ \AA} \quad V = 1706.0 \text{ \AA}^3$$

$$\alpha = 90.0^\circ \quad \beta = 108.5^\circ \quad \gamma = 90.0^\circ$$

In Abb.5.1 ist die Einheitszelle dargestellt. Auch hier bilden sich Schichten von BEDT-TTF-Molekülen (in der ab-Ebene), die entlang der a-Achse durch Anionenschichten getrennt werden. Abb.5.2 macht aber deutlich, daß die BEDT-TTF-Moleküle nicht in Stapeln angeordnet sind, sondern die für κ -Strukturen typische Anordnung von gegeneinander um ca. 90° verdrehten Dimeren zeigt. Zusätzlich gestrichelt eingezeichnet sind S-S-Kontakte, die kleiner als der Van-der Waals-Abstand von ca. 3.6 \AA sind, so daß es hier zu einem Überlapp der π -Orbitale kommen kann. Dieses Netzwerk von kurzen Kontakten deutet an, daß es zu einem Ladungstransport innerhalb der (b,c)-Ebene kommen kann.

Bestätigt wird diese Annahme durch Messungen des elektrischen Widerstandes, der in Abb.5.3 in logarithmischer Auftragung gezeigt ist. Man erkennt in diesem Diagramm ein Abnehmen des Widerstandes mit sinkender Temperatur. Dabei mißt man einen geringeren elektrischen Widerstand in der (b,c)-Ebene, wobei es sich gezeigt hat, daß innerhalb dieser Ebene der Widerstand nahezu isotrop ist. Senkrecht zur (b,c)-Ebene erhält man einen um den Faktor 1000 höheren Widerstand. In dieser Richtung (entlang der a-Achse) wird der Ladungstransport deutlich durch die Anionenschichten gestört. Demzufolge zeigt sich im elektrischen Widerstand, daß hier ein bezüglich seines Elektronentransports stark zweidimensionales System vorliegt.

Im Insert der Abb.5.3 ist der supraleitende Übergang gezeigt, der unabhängig von der gemessenen Richtung bei ca. 4 K einsetzt. Alle im weiteren Verlauf gezeigten Messungen sind aber in der metallischen Phase durchgeführt worden, da das kritische Magnetfeld, bei dem der Übergang von der supraleitenden in die normale leitende Phase stattfindet, bei B senkrecht zur (b,c)-Ebene für diese Substanz mit $B_{c2} \approx 0.2 \text{ T}$ bei 0.4 K sehr gering ist.

Aus der Struktur und den Bandstrukturrechnungen ergibt sich für dieses Material eine Darstellung der Fermifläche, wie sie in Abb.5.4 gezeigt ist [5, 55]. Analog zum (BEDT-TTF) $_4$ [Ni(dto) $_2$] treten hier linsenförmige geschlossene und gewellte offene Bahnen auf, die durch eine Energielücke voneinander getrennt sind.

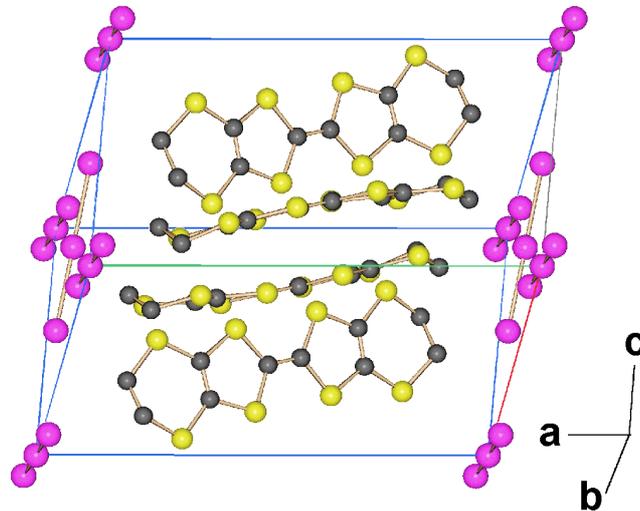


Abb. 5.1: Darstellung der Einheitszelle von κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$.

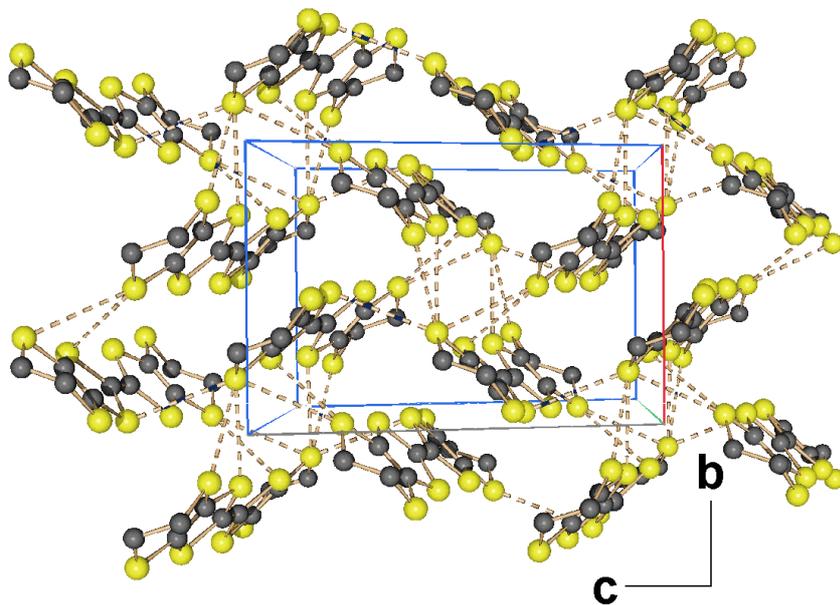


Abb. 5.2: Darstellung der Struktur ohne Anionenschichten; gestrichelt eingezeichnet sind S-S-Kontakte $\leq 3.6 \text{ \AA}$.

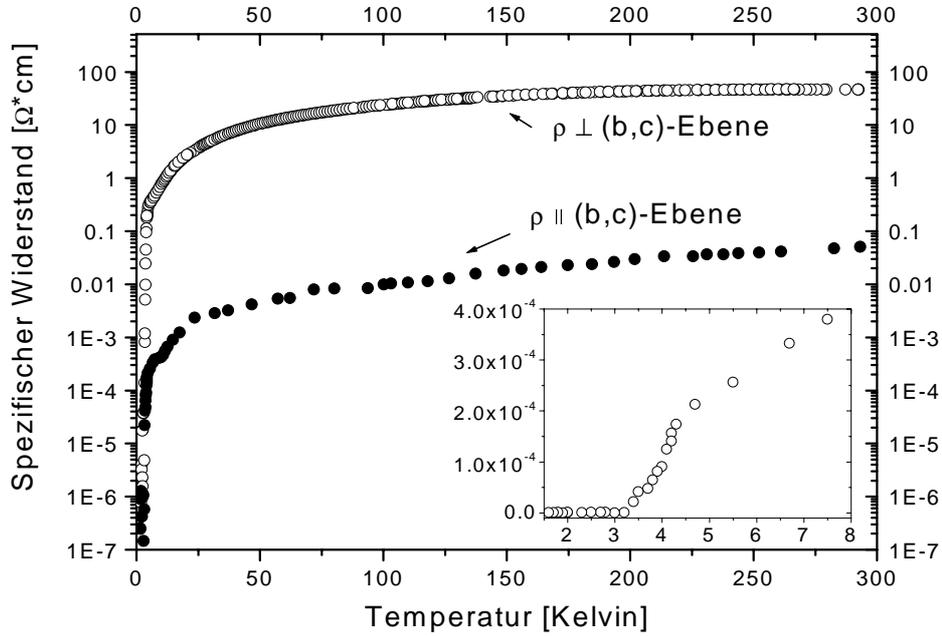


Abb. 5.3: Spezifischer Widerstand von κ -(BEDT-TTF)₂I₃ in und senkrecht zur hochleitfähigen (b,c)-Ebene; Insert: supraleitender Übergang.

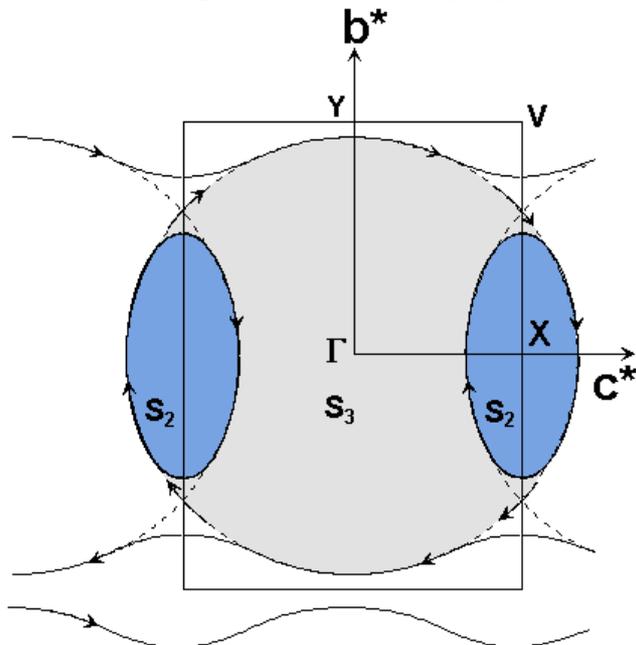


Abb. 5.4: Darstellung der 1.BZ bei 10 K im k -Raum mit den extremalen Querschnittsflächen S_2 und S_3 [5, 55].

Als mögliche MB-Bahn aus den offenen und geschlossenen Anteilen ergibt sich hier aber eine Kreisbahn anstatt einer Ellipse. Die zu den geschlossenen Bahnen korrespondierenden Flächen betragen 14% bzw. 100% der 1.BZ.

5.1.2 Quantenoszillationsexperimente an κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

In diesem Kapitel werden vor allem Ergebnisse aus SdH und dHvA-Experimenten an κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ diskutiert, die im Rahmen einer früheren Doktorarbeit entstanden sind [53]. Die darin gezeigten Ergebnisse und aufkommenden Fragen lieferten die Motivation zu weiteren Messungen, die innerhalb der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden.

Betrachtet man den magnetfeldabhängigen Widerstand in Abb.5.5 von 4 bis 26 T bei 0.4 K und $\Theta = 0.07^\circ$, so erkennt man eine vorherrschende schnelle Oszillation F_3 , deren Amplitude zu höheren Feldern hin zunimmt. Eine zweite, langsame Oszillation F_2 läßt sich indirekt als Amplituden-Modulation der schnellen Oszillation oder im Niedrigfeldbereich direkt (siehe Insert von Abb.5.5) ausmachen. Als Resultat der FFT erhält man für diese beiden Grundfrequenzen $F_2 \approx 570 \pm 10$ T und $F_3 = 3860 \pm 30$ T¹. Die angegebenen Fehlerwerte beinhalten die Abweichungen, wie sie bei den verschiedenen Proben, die gemessen wurden, aufgetreten sind. Aus dem Vergleich dieser Frequenzen bzw. den damit über Gl.2.5 verknüpften Querschnittsflächen im \mathbf{k} -Raum $S_2 = 5.4 \pm 0.1 \text{ nm}^{-2}$ und $S_3 = 37.0 \pm 0.3 \text{ nm}^{-2}$ (s. Abb.5.4) ergibt sich dann, daß F_2 der Linsenbahn und F_3 der kreisförmigen MB-Bahn zuzuordnen sind. Die experimentell ermittelten und berechneten Werte für die Querschnittsflächen stimmen gut überein.

Wie in [53] bereits gezeigt wurde, lassen sich feld- und temperaturabhängige Änderungen der Oszillationsamplituden bei $\Theta > 5^\circ$ gut mit der LK-Formel beschreiben. Eine Ausnahme bildet die Situation, bei der das angelegte Magnetfeld genau senkrecht zu der hochleitfähigen (b,c)-Ebene des Kristalls orientiert ist ($\Theta = 0^\circ$). In diesem Fall treten für $T < 1$ K und $B > 12$ T in SdH-Messungen Dämpfungseffekte der Oszillationsamplitude auf, die nicht mit der LK-Theorie und dem Modell der gekoppelten Netzwerke vereinbar sind. Ein Beispiel dieses Dämpfungseffektes ist in Abb.5.6 dargestellt, wo die Abnahme der Amplitude sowohl für F_3 (links) als auch für F_2 (rechts) bei abnehmender Temperatur zu beobachten ist. In Abb.5.7 sind für einen anderen Kristall die Amplituden A_{F_3} von F_3 logarithmisch über der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern dargestellt. In dieser Darstellung sollte sich bei Gültigkeit der LK-Theorie eine Ge-

¹Hier wird zwecks der besseren Vergleichbarkeit die in [56] eingeführte und in [53] weitergeführte Notation übernommen, bei der die beiden Grundfrequenzen mit F_2 bzw. F_3 anstelle der sonst üblichen F_α und F_β bezeichnet werden.

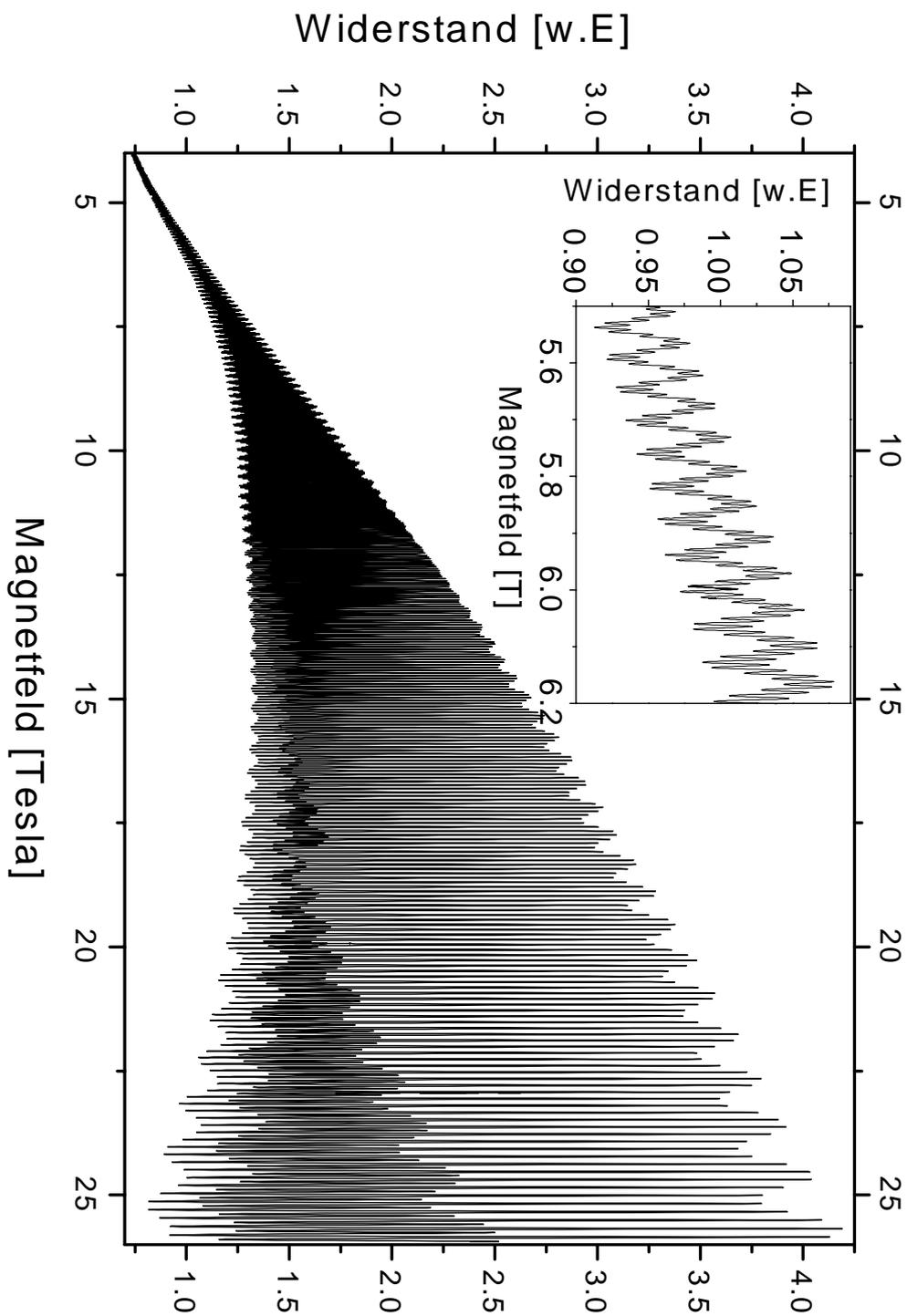


Abb. 5.5: SdH-Messung an κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ bei 0.4K und $\Theta = 0.07^\circ$.

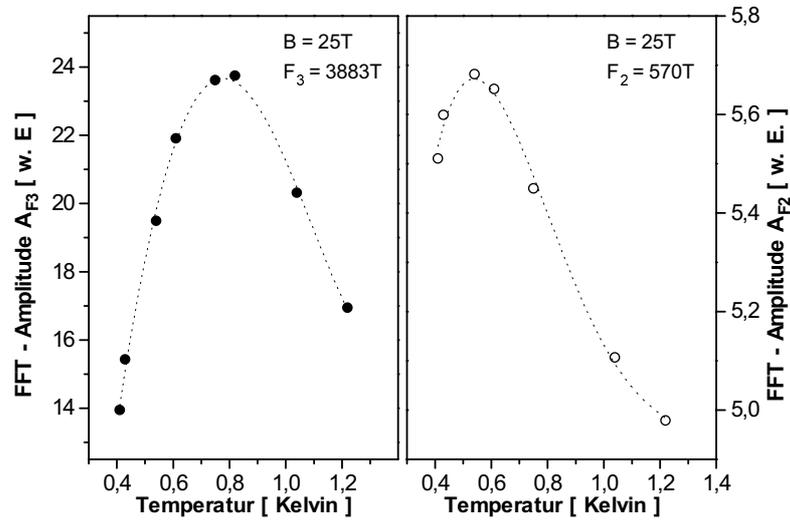


Abb. 5.6: Temperaturabhängigkeit der SdH-Oszillationsamplituden von κ -(BEDT-TTF)₂I₃ bei $\Theta = 0^\circ$ [53].

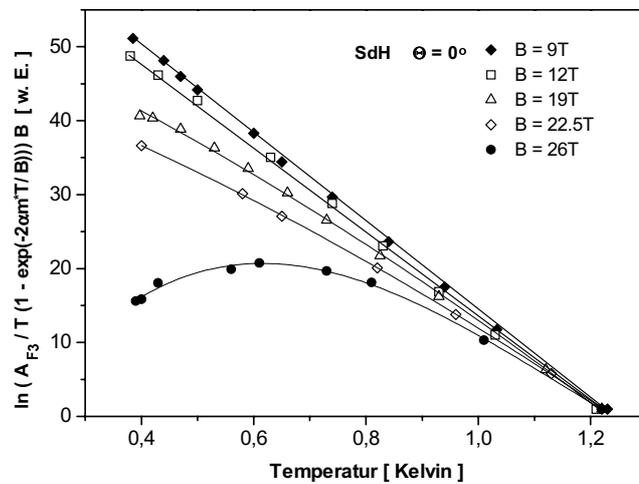


Abb. 5.7: Temperaturabhängigkeit der SdH-Oszillationsamplituden von κ -(BEDT-TTF)₂I₃ bei $\Theta = 0^\circ$ und verschiedenen Magnetfelder [53].

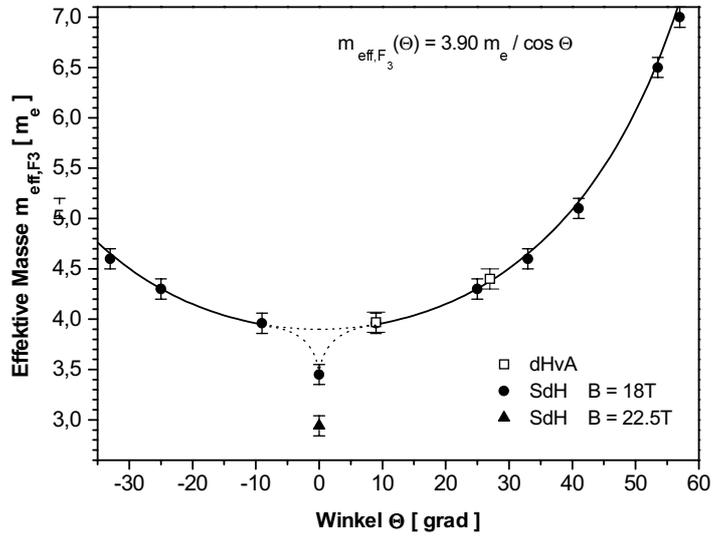


Abb. 5.8: Winkelabhängigkeit der effektiven Masse m_{eff,F_3} [53].

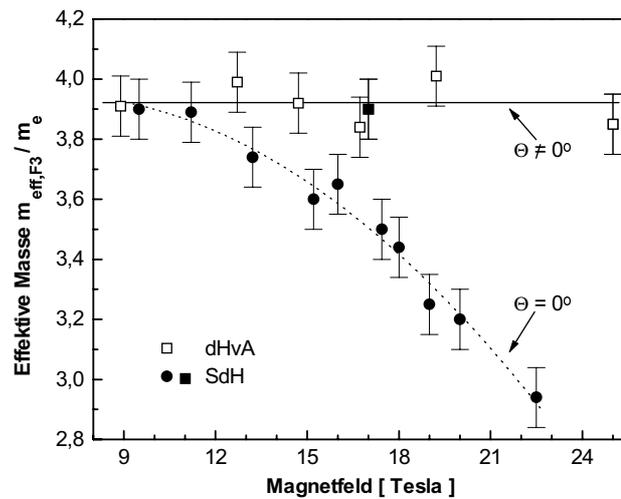


Abb. 5.9: Feldabhängigkeit der effektive Masse m_{eff,F_3} für $\Theta = 0^\circ$ bzw. $\Theta \neq 0^\circ$ [53].

rade ergeben. Die Abweichung der Meßwerte von einer Geraden für Felder größer 12 T zeigt, daß hier die LK-Theorie nicht mehr gültig ist und daß die Dämpfungen mit höheren Feldern stärker werden. Versucht man trotz der Dämpfungen eine effektive Masse zu bestimmen, so erweckt das Resultat den Anschein, daß m^* bei $\Theta \approx 0^\circ$ mit steigender Magnetfeldstärke abnimmt (s. Abb.5.9). Daß m^* aber in Wirklichkeit konstant bleibt, ist aus anderen Messungen bekannt [53]. Abb.5.8 verdeutlicht zusätzlich, daß dieser Effekt wirklich nur auf einen engen Winkelbereich um $\Theta \approx 0^\circ$ beschränkt ist. Bei größeren Winkeln kann dann wieder die LK-Formel zur Beschreibung der Meßergebnisse herangezogen werden. Um auszuschließen, daß die gezeigten Dämpfungseffekte durch Einflüsse von höher Harmonischen der Grundfrequenzen verursacht werden, sind in Abb.5.10 und Abb.5.11 jeweils eine Integration über die gesamte FFT gezeigt. Während Abb.5.10 selbst eine feldabhängige Dämpfung bei der Integration über das gesamte FFT-Spektrum zeigt, bestätigt Abb.5.11 nochmals, daß dieser Effekt nur auf einen engen Winkelbereich um $\Theta = 0^\circ$ beschränkt ist. Es stellte sich heraus, daß die beobachteten, starken Dämpfungseffekte und deren Beschränkung auf die Feldorientierung $\Theta = 0^\circ$ nicht durch konventionelle Dämpfungseffekte wie MB, MI, Spinaufspaltung oder die Oszillation des chemischen Potentials μ erklärt werden können. Aus diesem Grund wurde vorgeschlagen, die speziell bei $\Theta = 0^\circ$ zum Tragen kommende starke Zweidimensionalität des Elektronensystems als mögliche Ursache für die Dämpfungen in Betracht zu ziehen. In einem solchen zweidimensionalen System kann es zu Lokalisierungseffekten der Ladungsträger kommen, wie sie auch beim fraktionierten Quanten-Hall-Effekt diskutiert werden [57]. Im Gegensatz zu den dort untersuchten echten 2D Systemen haben die Ladungsträger in den hier betrachteten Materialien die Möglichkeit, bei einer Magnetfeldorientierung $\Theta \neq 0^\circ$ auf ihrer Zyklotronbahn aufgrund des endlichen Transferintegrals in a-Richtung mehrere leitfähige Ebenen zu kreuzen und damit die zweidimensionale Ebene zu verlassen. In einem engen Winkelbereich um $\Theta = 0^\circ$ liegen sie aber ausschließlich in der zweidimensionalen Ebene. Dadurch unterstützt diese Feldorientierung bei dieser Substanz die Zweidimensionalität und ihre Folgen.

Eine weitere Besonderheit, die bei Untersuchungen von κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ aufgetreten ist, stellt die erstmals an einer κ -Phase beobachtete sehr kleine Oszillationsfrequenz $F_0 = 13.2$ T dar [58]. Die in SdH-Messungen direkt beobachtete Oszillation ist in Abb.5.12 als durchgezogene Linie dargestellt, wobei hier zusätzlich noch das Spin-Splitting durch die Zeeman-Aufspaltung zu erkennen ist ². Besonders interessant an dieser Frequenz ist nun die Tatsache, daß hier in einem experimentell gut erreichbaren Magnetfeldbereich nur noch wenige Landauniveaus

²Es existiert auch eine Frequenz $F_1 \approx 100$ T, die als Quanteninterferenz interpretiert wird [59], auf die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird.

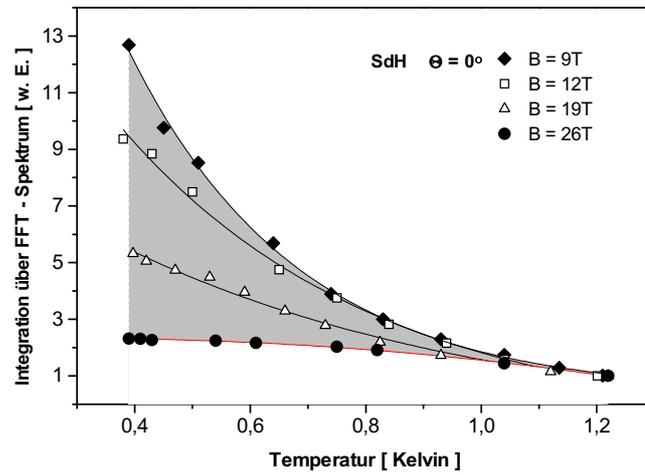


Abb. 5.10: Temperaturabhängigkeit der Fläche unter der FFT bei $\Theta = 0^\circ$ und verschiedenen Magnetfeldern [53].

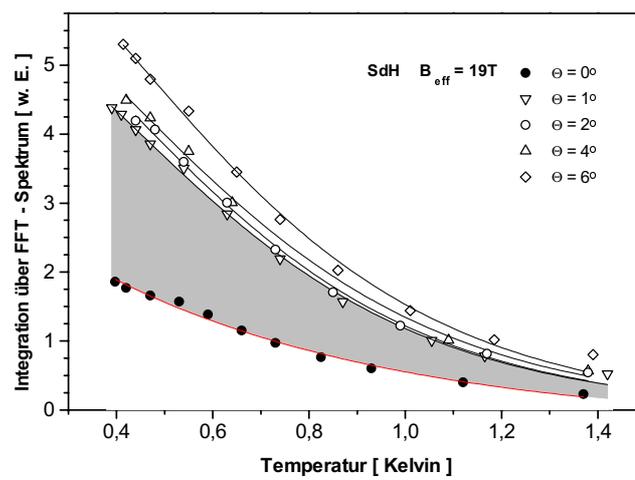


Abb. 5.11: Temperaturabhängigkeit der Fläche unter der FFT bei 19 T und verschiedenen Magnetfeldorientierungen Θ [53].

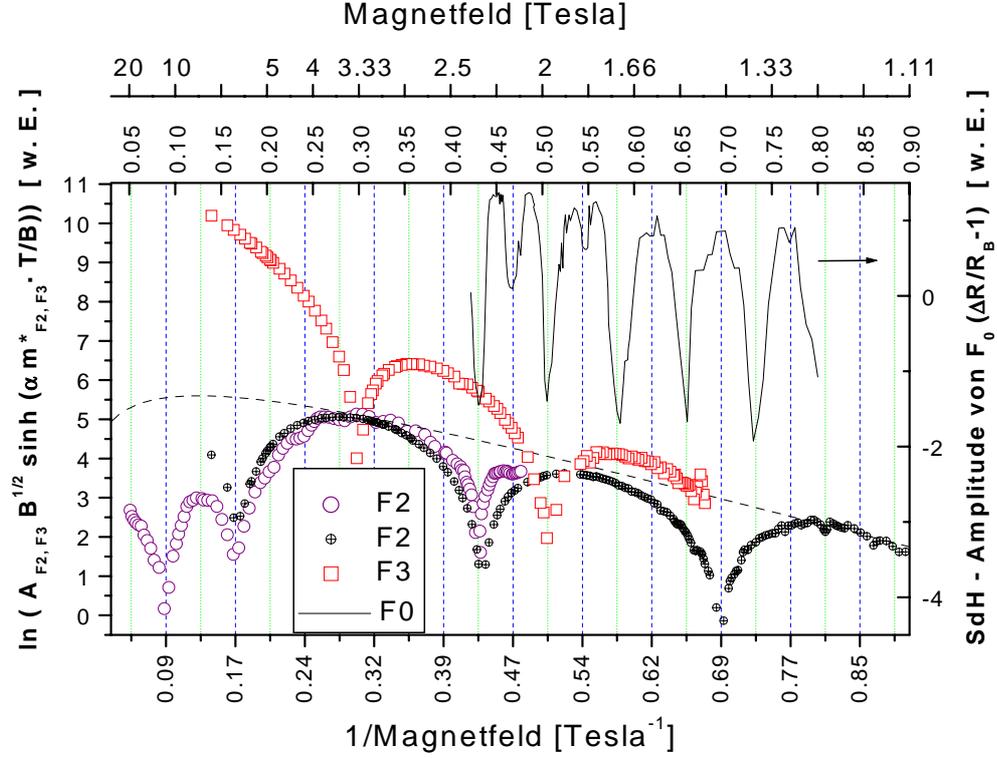


Abb. 5.12: links: Dingle-Plot der Amplituden A_{F_2} und A_{F_3} aus SdH-Messungen an κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ bei $\Theta = 0^\circ$ und $T = 0.4$ K; rechts: Beobachtung einer sehr kleinen Frequenz $F_0 \approx 13.2$ T.

innerhalb der Fermifläche liegen und sich somit das Elektronen-System im sogenannten Quantenlimes befindet. Außerdem konnte gezeigt werden, daß diese neue Frequenz starke Einflüsse auf die beiden Amplituden der Grundfrequenzen A_{F_2} und A_{F_3} ausübt. Bei den Feldern, bei denen ein Minimum von F_0 auftritt, kann man z.B. kleine Minima im Dingleplot von F_2 (s. Abb.5.12 lila Kreise) beobachten. Zusätzlich treten noch starke Dämpfungen der Amplitude bei ca. 0.09 T $^{-1}$, 0.17 T $^{-1}$ und 0.43 T $^{-1}$ auf. Dieser Dingleplot aus [58] wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu niedrigen Feldern hin erweitert (schwarze Punkte). Auch in diesem ergänzenden Dingleplot treten starken Dämpfungen der Amplitude bei ca. 0.17 T $^{-1}$ und 0.43 T $^{-1}$ und zusätzlich noch bei 0.69 T $^{-1}$ auf (dies entspricht den Magnetfeldern 6.0 T und 2.3 T bzw. 1.4 T), wobei diese 3 Amplitudenminimas äquidistant in $1/B$ sind ($\Delta 1/B \approx 0.265$ T $^{-1} \Rightarrow (\Delta 1/B)^{-1} \approx 3.78$ T). Dies würde auf den ersten Blick bedeuten, daß nach unserem heutigen Verständnis eigentlich noch ein weiteres Orbit mit der Frequenz von 3.78 T (bzw. 1.89 T, wenn man Spin-Splitting berücksichtigt) existieren müßte, welches aber bisher in

Quantenoszillationsexperimenten noch nicht direkt beobachtet wurde. Allerdings sieht man auch, daß die ebenfalls beobachteten Minima im Dingleplot für A_{F_3} nicht denselben Abstand besitzen wie bei A_{F_2} und außerdem bei anderen Magnetfeldern auftreten. Dies und die Tatsache, daß der Dingleplot für A_{F_3} in [58] keine so deutlichen Minima aufweist, zeigt, daß die vorliegende Situation noch viel komplizierter ist. Zur vollständigen Klärung sind hierzu offensichtlich noch weitere Untersuchungen nötig. Die ergänzenden Messungen zur Amplitude von F_2 zeigen zu niedrigen Feldern hin, daß außerhalb der Minima der feldabhängige Verlauf der Amplitude gut durch LK inklusive der MB-Theorie (in Abb.5.12 gestrichelt eingezeichnet) wiedergegeben ist, bei höheren Feldern aber eine große Abweichung von der Theorie auftritt.

5.2 Quantenoszillationsexperimente bei $\Theta = 0.07^\circ$

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, daß bei SdH-Experimenten an κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ bei einem angelegten Magnetfeld senkrecht zur hochleitfähigen Ebene ($\Theta = 0^\circ$) Dämpfungen auftreten, die nicht durch LK beschrieben werden können. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl SdH- als auch dHvA-Messungen bei 0.07° durchgeführt, welche die Frage klären sollten, ob die Dämpfungen bei beiden Meßmethoden auftreten oder nur auf SdH-Experimente (Transport) beschränkt sind. Der Winkel $\Theta = 0.07^\circ$ wurde deshalb gewählt, da dort die Dämpfungen in SdH-Messungen noch auftreten sollten und die Empfindlichkeit der Torque-Methode zur Beobachtung des dHvA-Effektes schon ausreichend groß ist.

In Abb.5.13 sind nun die feldabhängigen Messungen des Widerstandes (oben) und der Magnetisierung (unten) von 10 bis 26 T gegenübergestellt. Für Magnetfelder kleiner als 10 T sind aufgrund der geringen Empfindlichkeit der Torque-Methode bei $\Theta \approx 0^\circ$ keine Oszillationen zu beobachten, während die SdH-Messung an dieser Probe Oszillationen ab 4 T zeigt. Auf den ersten Blick läßt sich im dargestellten Feldbereich feststellen, daß im SdH-Signal die Frequenz F_2 als Amplitudenmodulation der schnellen Frequenz F_3 auftritt (bei 22 T beträgt die Amplitudenmodulation durch F_2 ca. 10 % der Amplitude A_{F_3}), im dHvA-Signal aber kein Hinweis auf die langsame Frequenz zu erkennen ist. Außerdem ist im oberen Diagramm deutlich eine Zeeman Spin-Aufspaltung zu sehen, die im dHvA-Signal nur sehr schwach bei hohen Feldern angedeutet ist. Im Insert von Abb.5.13 ist zu erkennen, daß sowohl die SdH- als auch die dHvA-Oszillationen deutlich von einer Sinusform abweichen und eher sägezahnartig erscheinen. Eine sägezahnartige Oszillation ist typisch für ein zweidimensionales Elektronensystem. Ebenso typisch für ein zweidimensionales System ist das winkelunabhängige Auftreten zusätzlicher Amplituden genau in der Mitte zweier ursprünglicher Oszillationsmaxima,

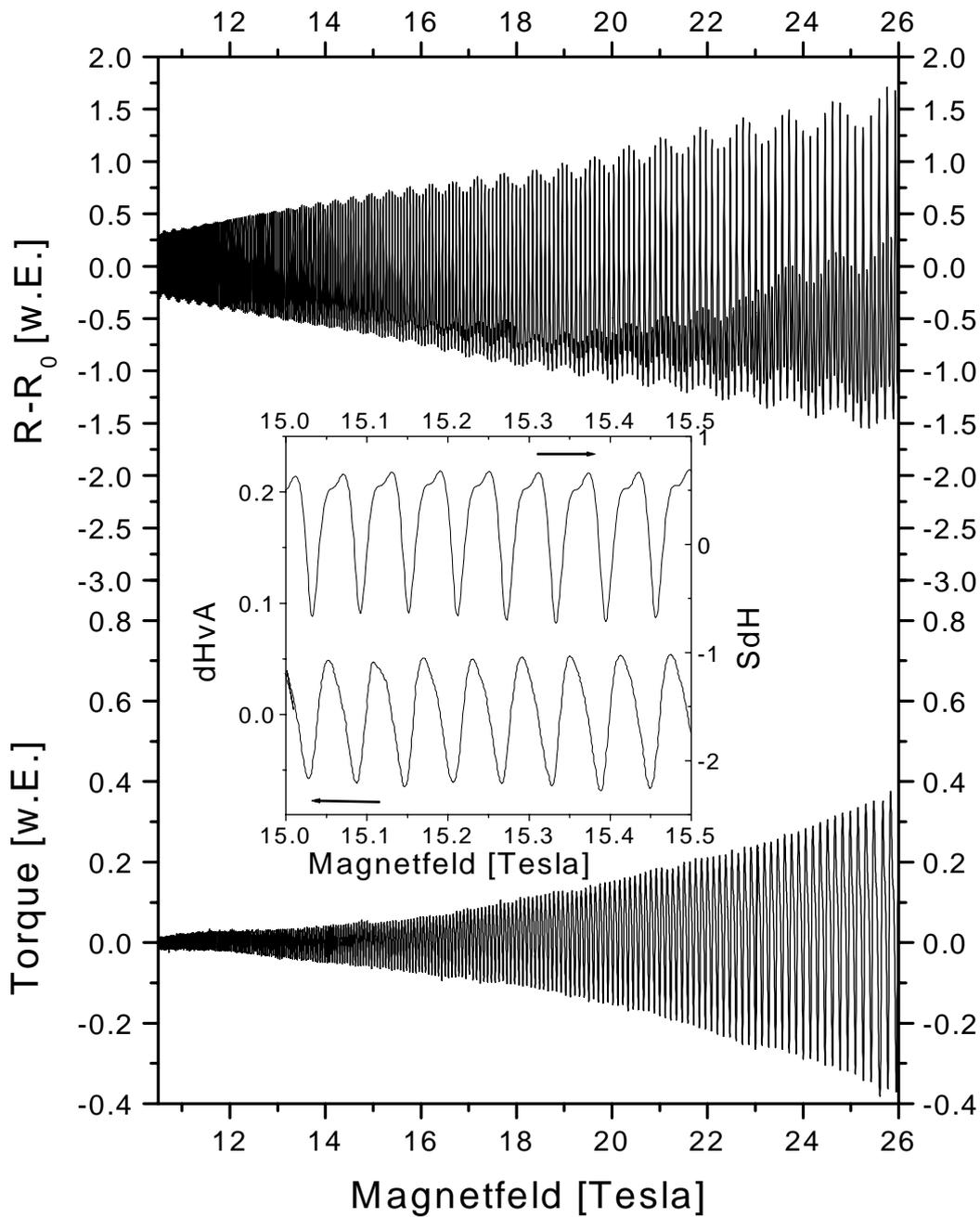


Abb. 5.13: Vergleich einer SdH- und dHvA-Messung an derselben Probe bei $\Theta = 0.07^\circ$ und $T = 0.4$ K.

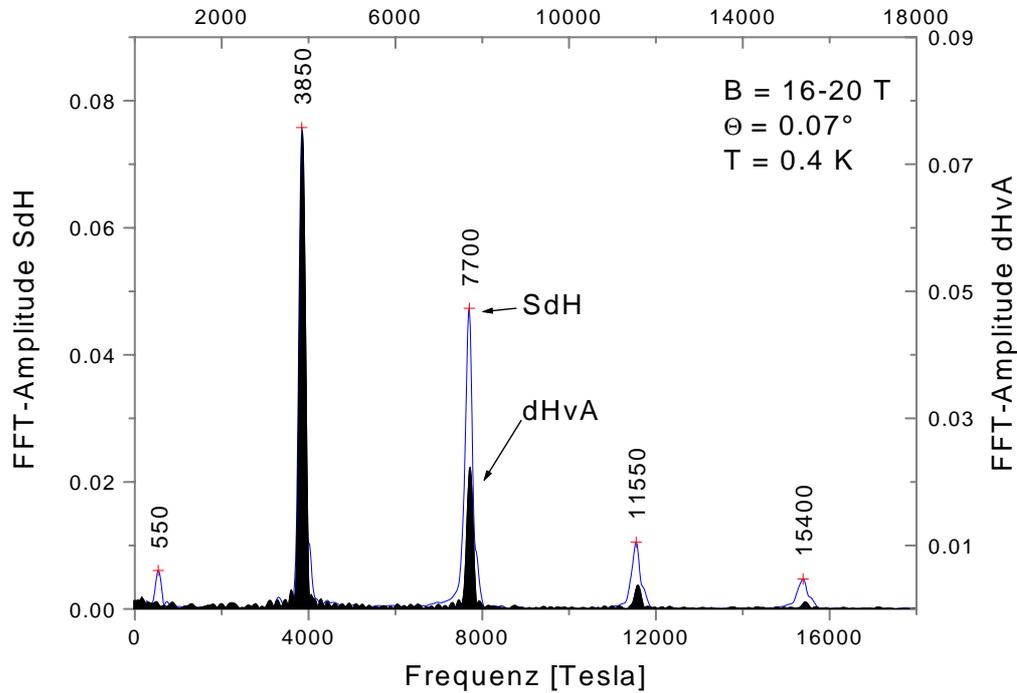


Abb. 5.14: Vergleich der FFTs der SdH- (blau) und dHvA-Messung (schwarz gefüllte Linien) aus Abb.5.13 im Feldbereich von 16-20 T ($\Theta = 0.07^\circ$).

die von der Zeeman Spin-Aufspaltung und einem oszillierenden chemischen Potential herrühren [60].

Eine detailliertere Aussage über die harmonischen Anteile der Oszillation und damit auch der Kurvenform kann man treffen, wenn man die Feldabhängigkeit der FFT-Amplituden miteinander vergleicht. Zuerst aber ist in Abb.5.14 das Ergebnis einer FFT im Magnetfeldbereich von 16 - 20 T sowohl aus dem dHvA als auch dem SdH-Signal bei jeweils 0.4 K dargestellt. Dabei wurde die Skalierung so gewählt, daß der Peak für F_3 für beide Messungen die selbe Höhe besitzt. Wegen der übersichtlicheren Darstellung wurde die Fläche unter dem dHvA-Diagramm schwarz eingefärbt. Betrachtet man nun die Abb.5.14, so erkennt man, daß die Linie der Frequenz F_2 im Spektrum der dHvA-Messung fehlt, was nach der Betrachtung von Abb.5.13 auch zu erwarten war. Außerdem sind die harmonischen Anteile im dHvA-Signal deutlich kleiner als die im SdH-Signal. Das Auftreten der harmonischen Anteile ist durch die Abweichung der Oszillationsform von einer reinen Sinusform begründet. Eine sägezahnartige Oszillation kann mittels einer Überlagerung der Grundoszillation mit mehreren höherharmonischen Anteilen beschrieben werden. Daß aber im SdH-Spektrum besonders die geradzahlig

höherharmonischen Anteile verstärkt vorhanden sind, wird durch das zusätzliche Auftreten der Spinaufspaltung verursacht [60]. Bei keinem der beiden Meßverfahren treten unter diesen Bedingungen Kombinationsfrequenzen von F_2 und F_3 auf.

Betrachtet man nun die feldabhängigen Änderungen der Amplituden in Abb.5.15, die aus der SdH-Messung resultieren, so erkennt man dort, daß die Amplitude der Oszillation F_3 oberhalb etwa 16 T annähernd konstant bleibt, eher sogar leicht abnimmt, was aber bei dieser Frequenz nicht von einem Einfluß des MB herrühren kann. Wie im Kap.2.5.2 erwähnt, bewirkt der MB-Faktor bei dieser Frequenz keine Änderung des exponentiellen Verhaltens, sondern beeinflusst lediglich den Grad des Anstiegs. Oberhalb von 21 T dominiert dann die Amplitude der zweiten Harmonischen. Zusätzlich gezeigt ist die Summe der harmonischen Anteile der schnellen Oszillation F_3 , die im gesamten Feldbereich stetig, für $B \geq 14$ T jedoch deutlich schwächer ansteigt. Bei der Amplitude A_{F_2} im Insert der Abb.5.15 fällt auf, daß hier ein Minimum bei ca. 12.5 T auftritt, ein weiteres Minimum wie z.B. in Abb.5.12 bei ca. 6 T aber fehlt. Abb.5.16 zeigt dann einen Vergleich zwischen den Ergebnissen aus den SdH- und dHvA-Messungen bei 0.07° . Die Feldabhängigkeit der Amplitude A_{F_3} aus dHvA-Messungen verhält sich dabei gemäß der LK-Beschreibung und steigt somit innerhalb des betrachteten Feldbereiches exponentiell an. Im Vergleich dazu weicht A_{F_3} aus den SdH-Experimenten für Magnetfelder oberhalb von 11 T stark ab. Selbst die Summe aller harmonischen Anteile der schnellen Oszillation steigt weniger steil an, als es die Amplitude A_{F_3} aus dHvA zeigt.

Übereinstimmungen und Abweichungen zur Theorie werden dann besonders deutlich, wenn man sich den Dingle-Plot (s. Abb.5.17) anschaut. Hier erkennt man, daß der Dingle-Plot von der schnellen Oszillation F_3 aus SdH-Messungen zwar unterhalb von 10 T ($1/B \geq 0.1 \text{ T}^{-1}$) der theoretisch erwarteten Geraden folgt, dann aber deutlich abweicht. Oberhalb dieser Magnetfeldstärke konnte die Amplitude der dHvA-Messung ausgewertet werden, die annähernd der theoretischen Geraden folgt und somit den Niederfeldbereich der SdH-Messung ergänzt. Aus der Steigung der angepaßten Geraden läßt sich nun $T_D \approx 0.4$ K bestimmen. Keine Gerade läßt sich aber am Dingle-Plot der Amplitude A_{F_2} anpassen, obwohl hier eine Korrektur mittels MB-Faktor erfolgte. Hier dominiert das Amplitudenminimum, welches schon im Insert der Abb.5.15 bei 12.5 T zu erkennen war. Vergleicht man dieses Diagramm mit dem Dingle-Plot einer anderen Probe bei $\Theta = 0^\circ$ (SdH) in Abb.5.12, so erkennt man einerseits, daß dort die Abweichung der Amplitude A_{F_3} von der LK-Theorie schon bei niedrigeren Feldern (ca. 5 T) einsetzt. Andererseits wird dort für F_2 noch ein Amplitudenminimum bei ca. 6 T beobachtet. Dieses Minimum erscheint im hier gezeigten Diagramm aber nicht. Abweichungen zwischen den Ergebnissen der SdH- und dHvA-Messungen treten aber auch in temperaturabhängigen Betrachtungen auf. Dies wird in Abb.5.18

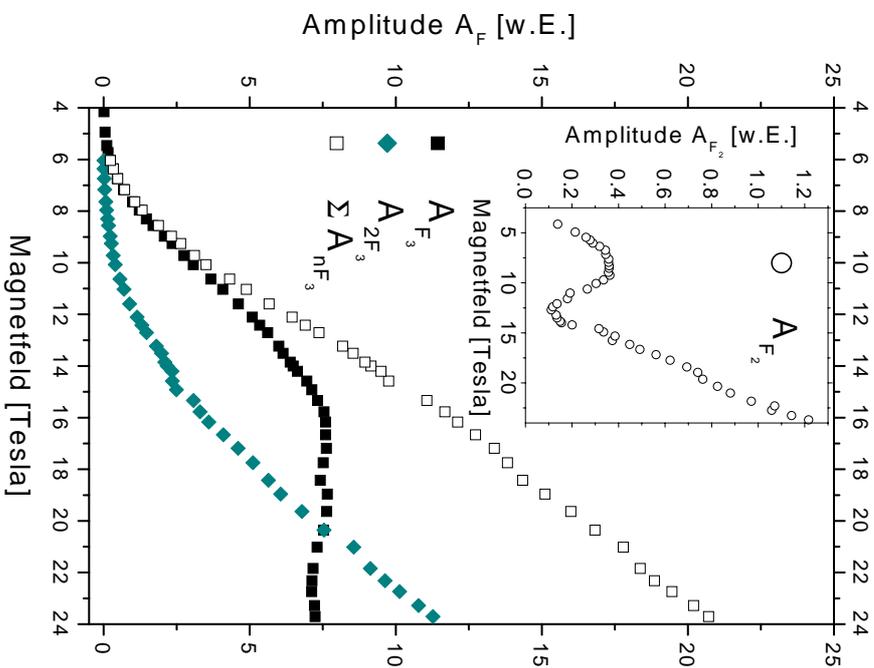


Abb. 5.15: Feldabhängigkeit der Amplituden verschiedener Frequenzen aus SdH-Messung bei $\Theta = 0.07^\circ$.

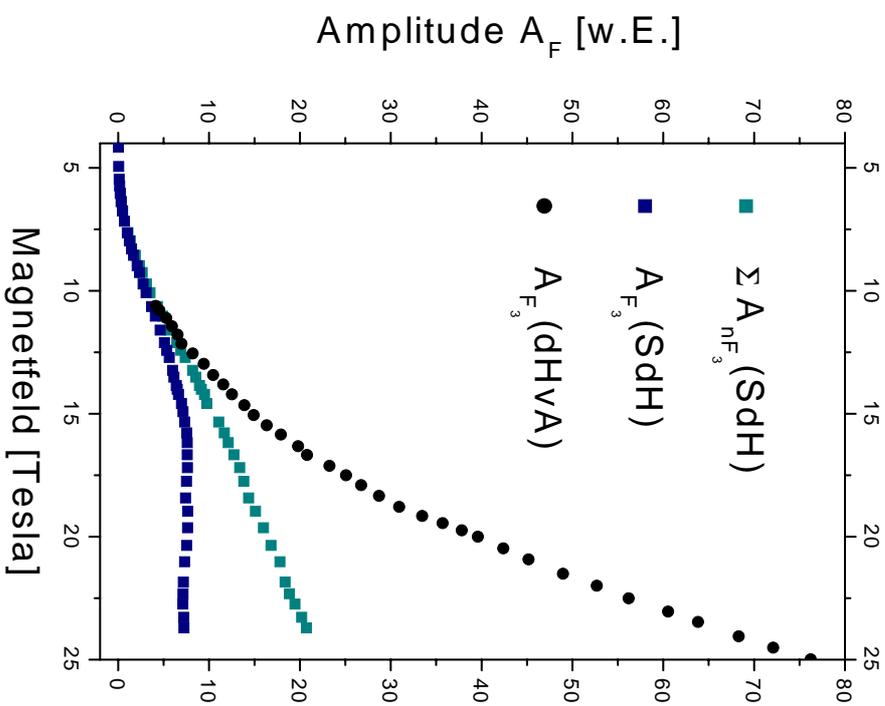


Abb. 5.16: Vergleich der Feldabhängigkeit der Amplituden aus SdH- mit denen aus dHvA-Messungen.

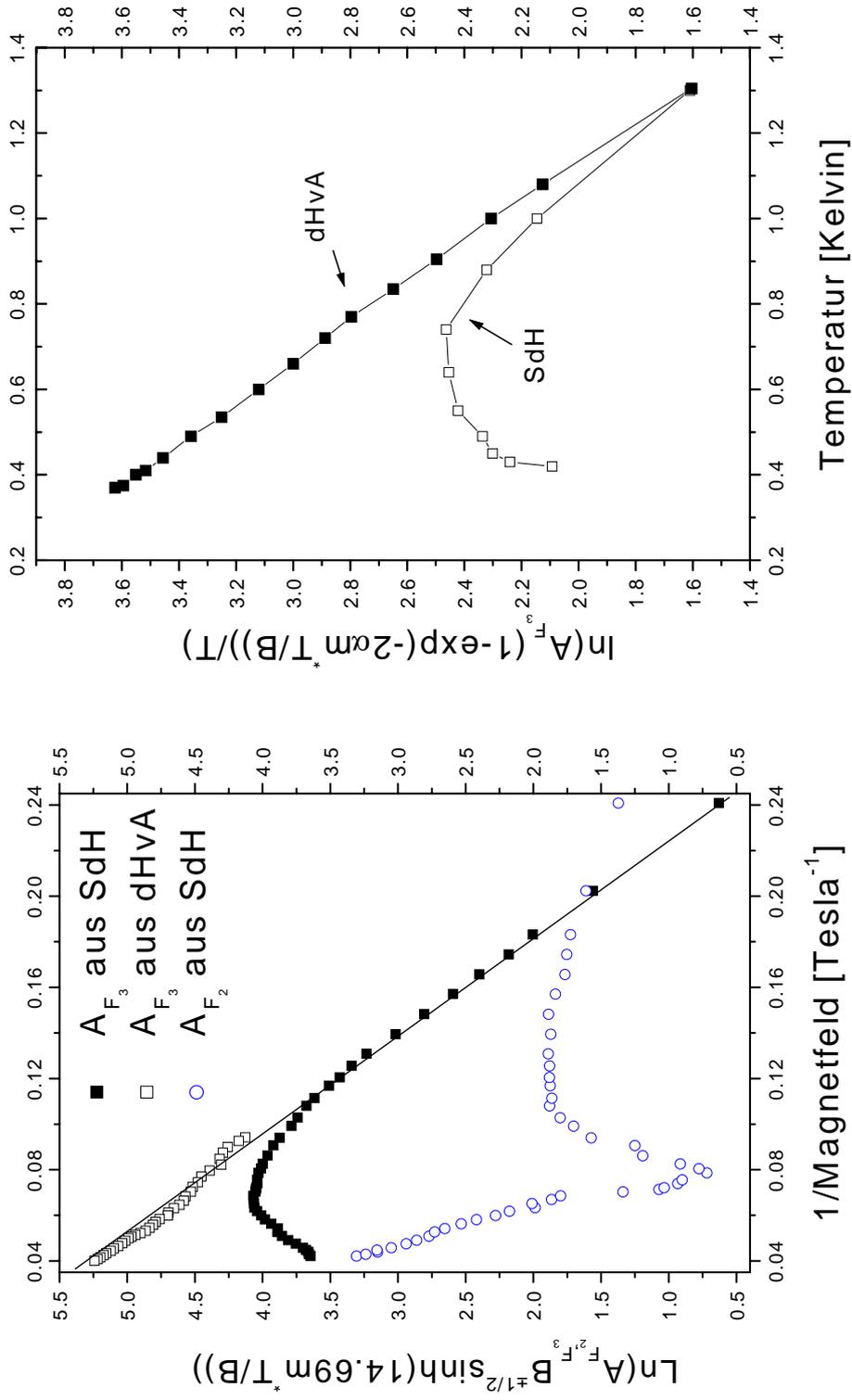


Abb. 5.17: Darstellung der Dingle-Plots aus SdH und dHvA Messungen bei $\Theta = 0.07^\circ$.
 Abb. 5.18: Temperaturabhängigkeit der Amplitude A_{F_3} aus SdH und dHvA Messungen.

deutlich, in der die Amplitude A_{F_3} aus beiden Meßmethoden temperaturabhängig (logarithmischer Ausdruck nach Gl.2.12) aufgetragen ist. Hier erfüllen nur die Werte der dHvA-Messung die theoretische Vorhersage nach LK und man kann hieraus eine effektive Masse $m_{eff}(F_3) \approx 3.7m_e$ ermitteln. Dieser Wert stimmt gut mit den effektiven Massen aus [56], [53] und [61] überein. Die SdH-Messung weicht aber gänzlich von der LK-Theorie ab, so daß hier kein vergleichbarer Wert für m_{eff} bestimmt werden kann. Diese ungewöhnliche Abnahme der Amplitude mit abnehmender Temperatur zeigt sich selbst wenn man die Summe der Amplituden aller harmonischen Anteile über der Temperatur aufträgt, was qualitativ zeigt, daß dieser beobachtete Amplitudenverlust von A_{F_3} nicht zugunsten einer Umverteilung auf höhere Harmonische geschieht. Auf der anderen Seite sollte man festhalten, daß sich die geradzahigen Harmonischen sowohl in den feld- als auch den temperaturabhängigen Betrachtungen eher gemäß der LK-Beschreibung verhalten. Somit scheint dieser Dämpfungseffekt vor allem in der Grundfrequenz und deren ungeraden Vielfachen aufzutreten. Dabei darf aber nicht außer acht gelassen werden, daß die Überhöhung der geradzahigen harmonischen Anteile aufgrund der Oszillation des chemischen Potentials mögliche Dämpfungseffekte dieser Anteile gerade kompensiert.

Als kurzes Fazit dieses Kapitels läßt sich festhalten, daß die gezeigten Dämpfungseffekte ausschließlich auf SdH-Experimente und damit den Elektronentransport beschränkt sind. Die Ergebnisse aus dHvA-Experimenten lassen sich hingegen selbst bei sehr kleinen Winkeln gut durch die LK-Theorie beschreiben.

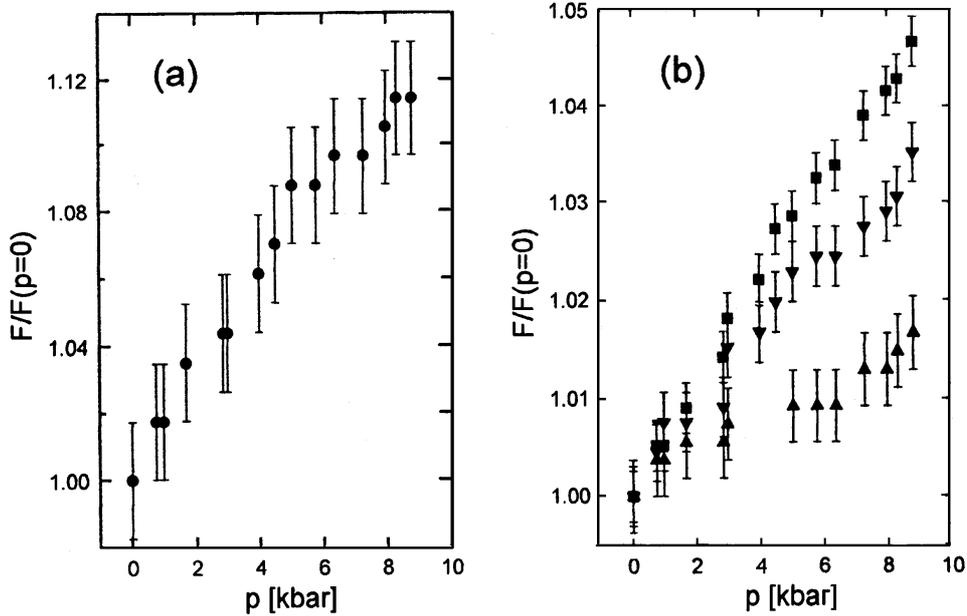


Abb. 5.19: Druckabhängige Änderungen der Oszillationsfrequenzen F_2 (a), F_3 (■), $(F_3 - F_2)$ (▼) und $(F_3 - 2F_2)$ (▲) (b) von κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ aus [61].

5.3 SdH-Experimente bei $\Theta = 0^\circ$ unter hydrostatischem Druck

Das folgende Kapitel beinhaltet magnetfeld- und temperaturabhängige Messungen des SdH-Effektes an κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ bei verschiedenen angelegten hydrostatischen Drücken. Ausführliche druckabhängige Untersuchungen von SdH-Oszillationen an dieser Substanz bei 1.5 K bis zu einem maximalen Magnetfeld von ca. 12 T wurden von P. Helm [61][62] durchgeführt. Da in der vorliegenden Arbeit aber untersucht werden sollte, inwiefern sich Druck auf die in Kap.5.1.2 gezeigten Dämpfungseffekte in SdH-Experimenten bei $\Theta = 0^\circ$ auswirkt, stehen hier besonders Messungen oberhalb von 12 T und Temperaturen kleiner als 1 K im Mittelpunkt. Vorab sollen aber die schon bekannten Ergebnisse aus [61] zusammengefaßt werden.

Ein von außen angelegter Druck wird die Einheitszelle des Kristalls komprimieren. Damit kommt es gleichzeitig zu einer Aufweitung des reziproken Gitters und als Folge davon vergrößert sich die 1.BZ. Da F_3 mit einer umschlossenen Fläche S_3 verknüpft ist, die 100% der 1.BZ entspricht, gibt eine druckabhängige Ände-

zung der Frequenz F_3 für den Fall, daß der Kristall keiner druckinduzierten Phasenumwandlung unterliegt, die Kompressibilität der hochleitfähigen Ebene von κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ wieder. Die Druckabhängigkeit von F_3 ist im rechten Teildia-gramm der Abb.5.19 dargestellt. Man erkennt ein annähernd lineares Anwachsen der Frequenz mit steigendem Druck, wobei die Steigung $dF/dp \approx 20T/kbar$ beträgt. Auch die Frequenz F_2 steigt mit zunehmendem Druck linear an (s. Abb.5.19 (a)). Doch hier ändert sich die Frequenz relativ zum Betrag bei Normaldruck mit $dF/dp \approx 8T/kbar$ stärker als bei F_3 ³. Damit wächst die zugehörige Fläche S_2 im k -Raum mit steigendem Druck schneller, als die Fläche S_3 und die damit verbundene (b^*c^*)-Ebene der 1.BZ.

5.3.1 Feldabhängigkeit der SdH-Oszillationen

In Abb.5.20 ist für zwei verschiedene Drücke, $p = 2$ kbar und $p = 9$ kbar, die Feldabhängigkeit der SdH-Oszillation dargestellt. Beide Diagramme zeigen mehrere Oszillationen mit verschiedenen Frequenzen. Im oberen Teilbild ($p = 2$ kbar) treten eine langsame (F_2) und eine schnelle Oszillation (F_3) auf, deren Amplituden mit steigendem Magnetfeld größer werden. Im unteren Teilbild kann man im Niederfeldbereich ($B \leq 14$ T) ebenfalls Oszillationen mit einer langsamen und einer schnellen Frequenz erkennen, wobei auch hier die Amplitude von F_3 , wie auch schon bei $p = 2$ kbar, mit F_2 moduliert wird. Oberhalb von 14 T verschwindet aber die obere Halbwelle von F_2 nahezu, bis sich ab ca. 17 T Schwebungsknoten und -bäuche ausbilden. Die Frequenz der Schwebung ist genauso groß wie die langsame Frequenz F_2 . Dies läßt schon darauf schließen, daß die Schwebung durch eine Überlagerung der Frequenz F_3 mit den Kombinationsfrequenzen $F_{3\pm 2}$ zustande kommt.

Abb.5.21 zeigt einen Vergleich der Feldabhängigkeit des SdH-Signals in einem Magnetfeldbereich von 20 bis 23 T bei unterschiedlichen Drücken. Auch hier wird deutlich, daß ein angelegter Druck einen großen Einfluß auf das Auftreten der verschiedenen Frequenzen besitzt. In beiden Messungen unter Atmosphärendruck (vor und nach den Druckexperimenten) erkennt man deutlich die schnelle Oszillation F_3 und eine Amplituden-Modulation durch F_2 . Die beiden Signale vor und nach den Druckexperimenten sind nahezu identisch, so daß man davon ausgehen kann, daß durch das Anlegen von Druck keine irreversiblen Phasenübergänge induziert wurden. Desweiteren ist in beiden Signalen ein Spin-Splitting zu beobachten, wobei die zusätzlichen Maxima genau in der Mitte zwischen den ursprünglichen Maxima liegen. Diese wird in [60] durch die Oszillation des chemischen Potentials in zweidimensionalen Systemen erklärt. Bei $p = 9$ kbar sieht

³ F_2 wächst bis 10 kbar um ca. 15 % an, während F_3 im selben Druckbereich nur um ca. 5% größer wird.

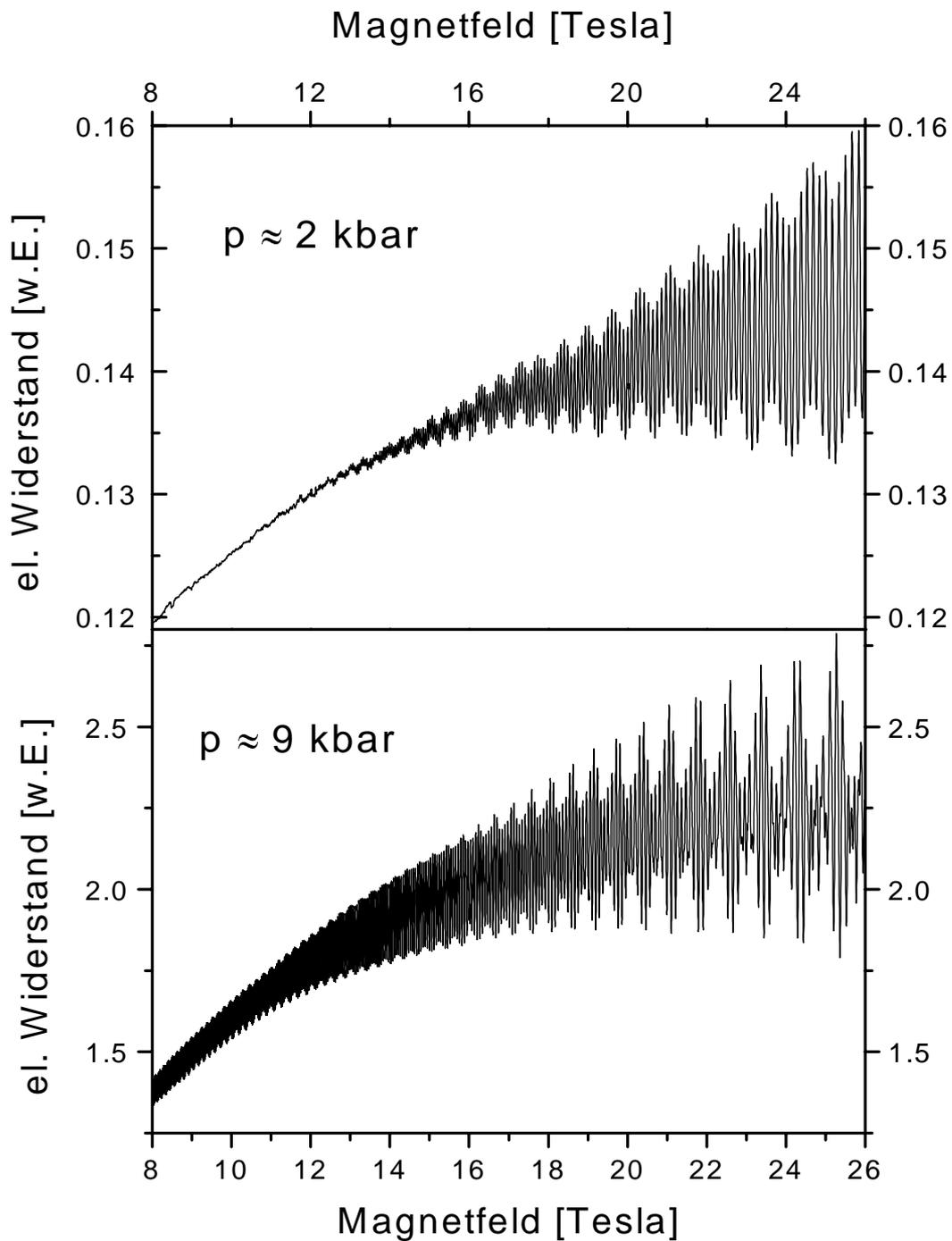


Abb. 5.20: Feldabhängige Messungen der SdH-Oszillationen an κ -(BEDT-TTF)₂I₃ bei verschiedenen Drücken ($\Theta = 0^\circ, T = 0.4\text{ K}$).

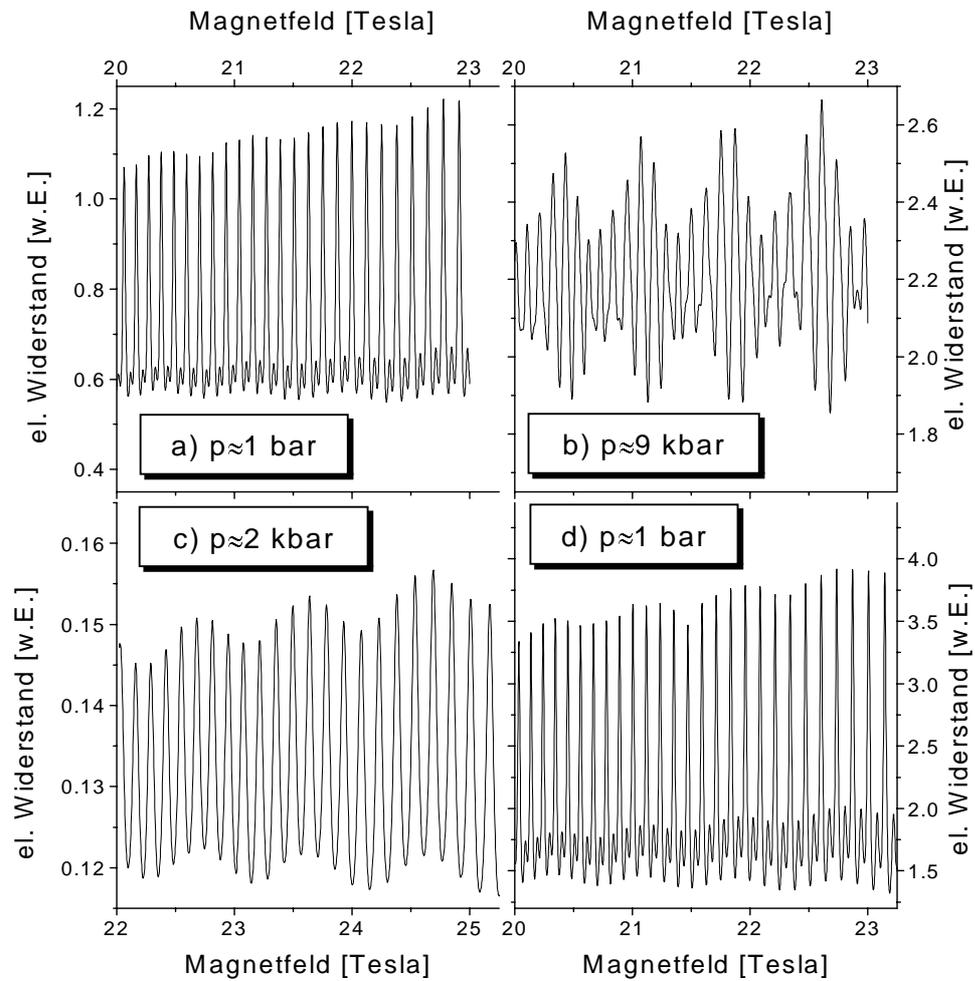


Abb. 5.21: Feldabhängigkeit der SdH-Oszillationen bei hohen Magnetfeldern für verschiedene angelegte Drücke (a) Experiment bei Normaldruck vor Anlegen eines Druckes an die Probe; d) Experiment bei Normaldruck nach Anlegen der verschiedenen Drücke an die Probe).

man in diesem Feldbereich die schnelle Oszillation, die nun Knoten mit einem Abstand $1/F_2$ zeigt. Die Kurve bei $p = 2$ kbar zeigt wie schon die Messungen unter Atmosphärendruck das Auftreten der Frequenz F_3 , deren Amplitude mit der Frequenz F_2 moduliert wird. Hier ist aber kein Spin-Splitting zu beobachten, was nach [60] bedeuten könnte, daß bei diesem Druck das chemische Potential μ nicht mehr oszilliert und somit auch kein stark zweidimensionales Elektronensystem mehr vorliegt.

Detailliertere Aussagen über die Zusammensetzung der einzelnen SdH-Signale in Abb.5.21 kann man treffen, wenn man die Resultate der FFTs in Abb.5.22 betrachtet. Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit zu bieten, wurden die einzelnen Peaks bei jedem Druck auf die Höhe des Peaks bei F_3 normiert. Für die Messungen unter Atmosphärendruck erkennt man die Linien beider Grundfrequenzen, wobei F_2 nur noch schwach auftritt (Amplitudenverhältnis $A_{F_2}/A_{F_3} \approx 0.08$). Deutlich stärker erscheinen die Linien der harmonischen Anteile in diesem Magnetfeldbereich, wobei die Linie von $2F_3$ besonders hoch ist. Die harmonischen Anteile resultieren aus der Abweichung des SdH-Signals von einer reinen Sinusform, wobei die zusätzliche Überhöhung von $2F_3$ durch das zusätzliche Auftreten des Spin-Splittings verursacht wird.

Die FFT für $p \approx 2$ kbar zeigt ein etwas größeres Verhältnis $A_{F_2}/A_{F_3} \approx 0.16$. Die harmonischen Anteile des Signals sind hier aber deutlich kleiner. Grund dafür ist ein deutlich sinusförmigeres Signal, was sich auch im Vergleich mit Abb.5.21c) bestätigt. Hier ist kein Hinweis auf ein Spin-Splitting zu erkennen.

Für $p \approx 9$ kbar erhält man mit $A_{F_2}/A_{F_3} \approx 0.25$ das größte Verhältnis aus den Amplituden der beiden Grundfrequenzen. Zusätzlich tauchen bei diesem Druck in der FFT noch begleitende Linien zu den Frequenzen F_{n3} auf, die einen Abstand $\pm F_2$ haben. Diese Kombinationsfrequenzen $F_{3\pm 2}$ verursachen mit F_3 die in Abb.5.21b) gezeigte Schwebungsfigur. Die Linien der Kombinationsfrequenzen sind deutlich höher als F_2 , was dazu führt, daß die Schwebungsfigur unverzerrt erscheint.

Als nächstes werden in Abb.5.23 die Feldabhängigkeiten der Amplituden verschiedener Frequenzen bei $p \approx 2$ kbar für einen Feldbereich von ca. 11 bis 24 T betrachtet. Die Amplituden A_{F_2} und A_{F_3} steigen mit zunehmendem Feld an, während A_{2F_3} ein Minimum bei ca. 15 T aufweist. Im unten dargestellten Dingle-Plot (Abb.5.24) erkennt man dann, daß sich für beide Grundfrequenzen annähernd Geraden ergeben, woraus sich ableiten läßt, daß unter diesem Druck und in diesem magnetischen Feldbereich die experimentellen Ergebnisse gut mit der Standard-LK-Theorie beschrieben werden können.

Diese Aussage stimmt dann nicht mehr, wenn man den Druck auf ca. 9 kbar erhöht. Für diesen Druck sind in Abb.5.25 wieder die Amplituden A_{F_2} , A_{F_3} , A_{2F_3} inklusive den Amplituden der Kombinationsfrequenzen $A_{F_3+F_2}$ und $A_{F_3-F_2}$ feldabhängig aufgetragen. Im linken Teilbild kann man erkennen, daß die Ampli-

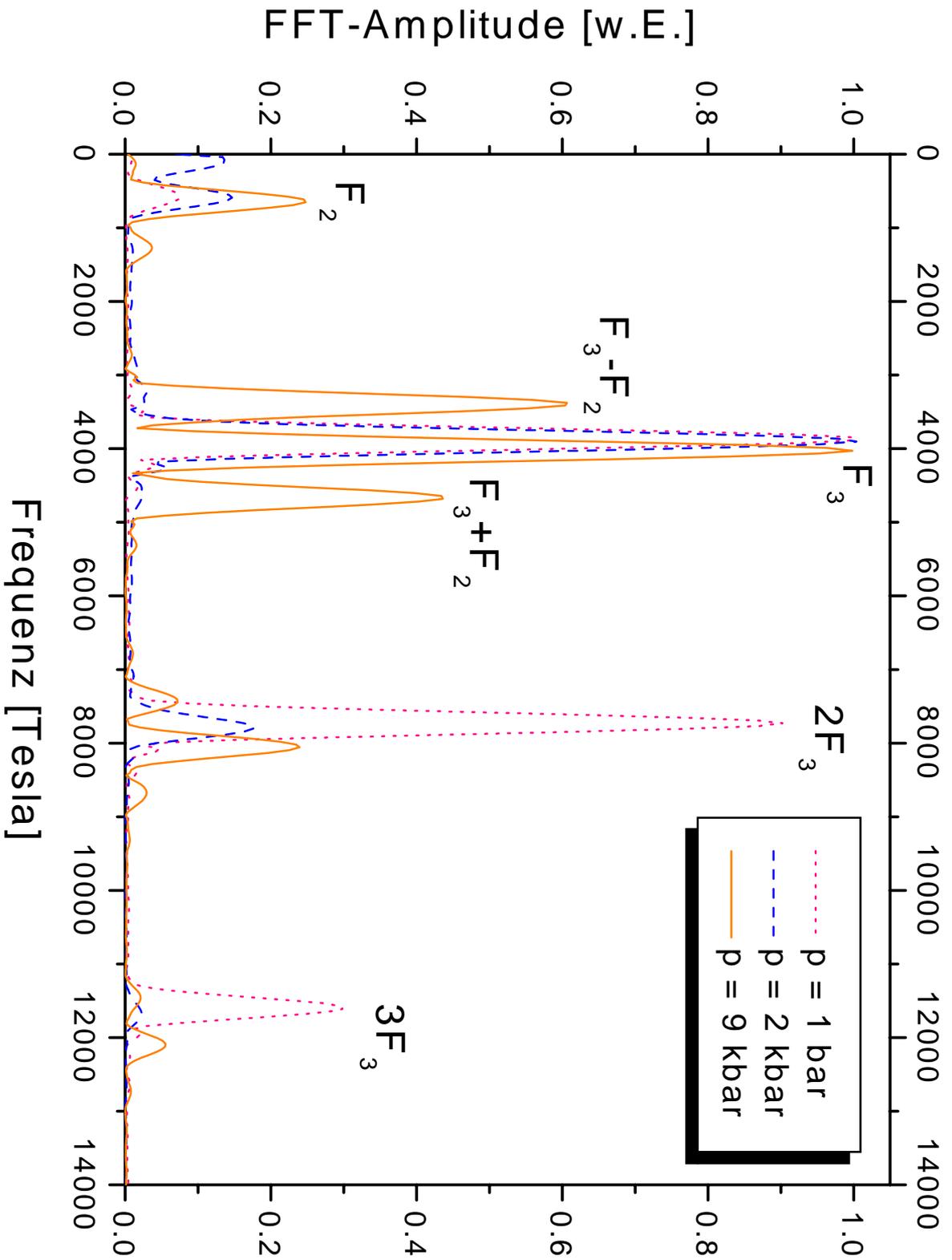


Abb. 5.22: FFTs der Signale aus Abb.5.21.

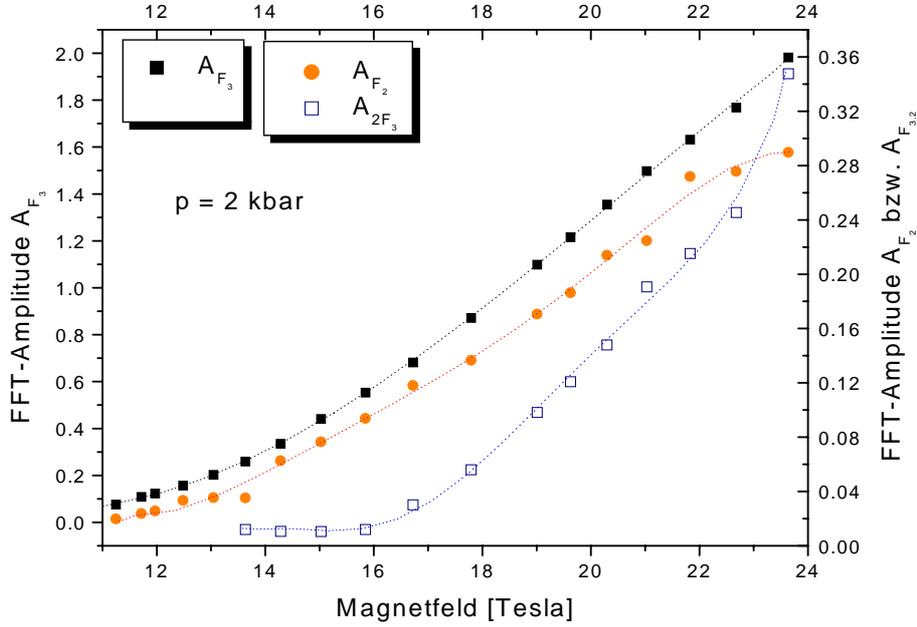


Abb. 5.23: Feldabhängigkeit der Amplituden A_{F_2} , A_{F_3} und A_{2F_3} (2. Harm. von F_3) bei ca. 2 kbar ($T = 0.4$ K; $\Theta = 0^\circ$) für den Feldbereich von 14-24 T.

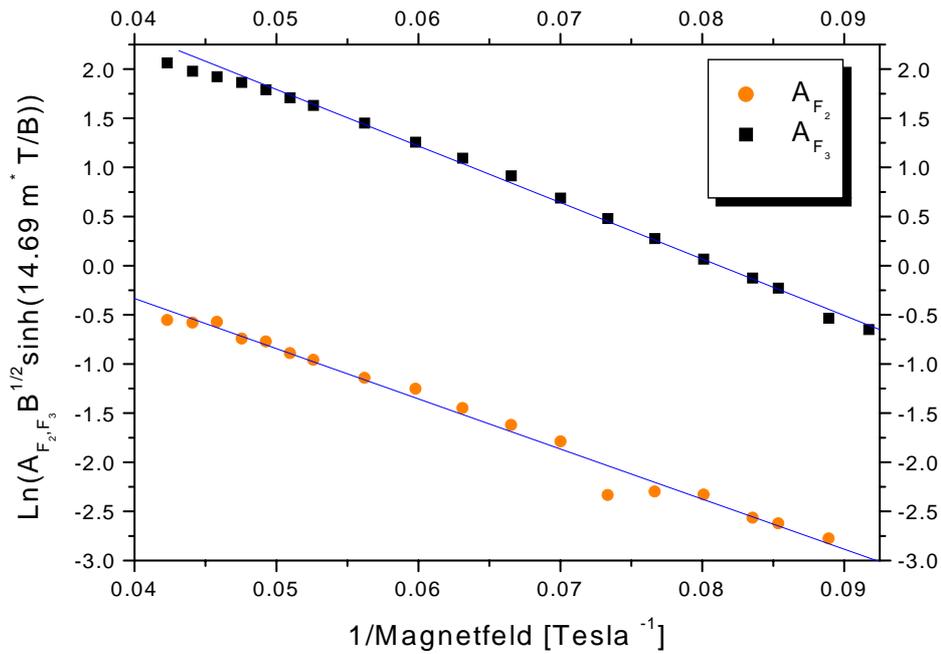


Abb. 5.24: Dingleplot für A_{F_2} und A_{F_3} bei 2 kbar ($T = 0.4$ K; $\Theta = 0^\circ$) für die Messung aus Abb.5.23.

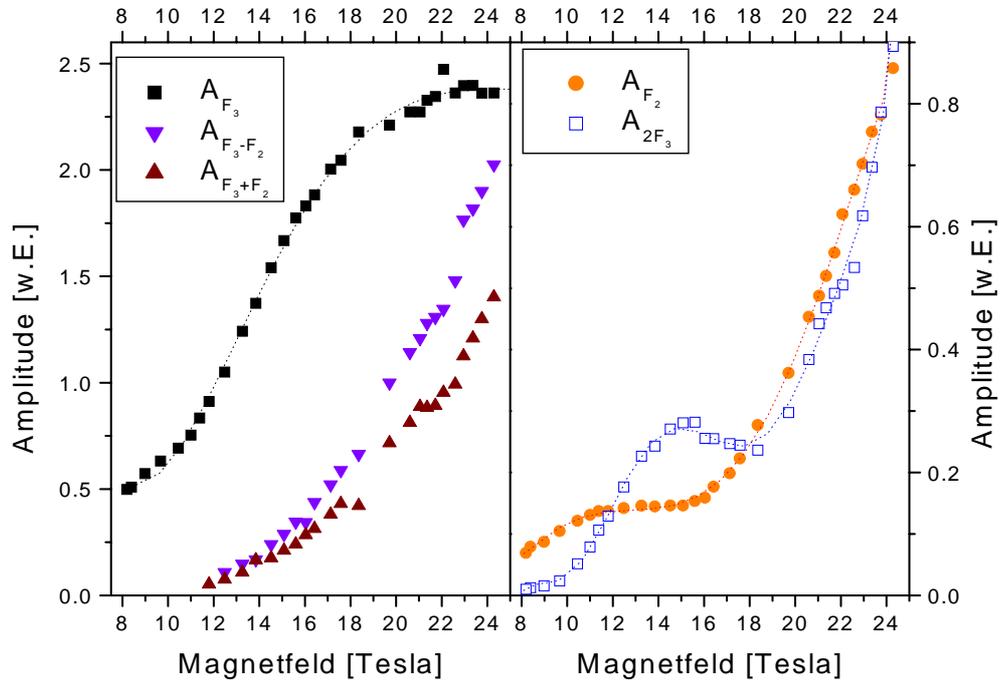


Abb. 5.25: Feldabhängigkeit der Amplituden $A_{F_3-F_2}$, $A_{F_3+F_2}$ und A_{F_3} (links) bzw. A_{F_2} und A_{2F_3} (rechts) bei ca. 9 kbar ($T = 0.4$ K; $\Theta = 0^\circ$).

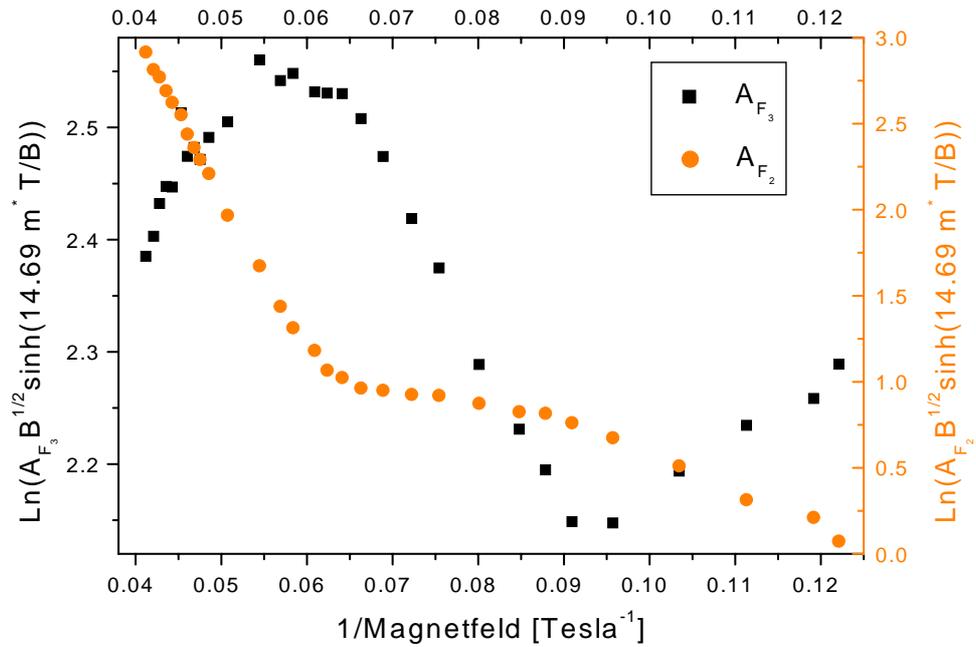


Abb. 5.26: Dingle-Plot für A_{F_2} und A_{F_3} bei 9 kbar ($T = 0.4$ K; $\Theta = 0^\circ$) für die Messung aus 5.25.

tuden der Grundfrequenz A_{F_3} und die der beiden Kombinationsfrequenzen mit zunehmenden Feld erwartungsgemäß ansteigen, A_{F_3} aber bei hohen Feldern eine starke Dämpfung aufweist. Im rechten Teilbild ist zu erkennen, daß A_{2F_3} wie schon bei 2 kbar ein Minimum zeigt, hier aber erst bei ca. 17 T. Betrachtet man die Feldabhängigkeit von A_{F_2} , so beobachtet man zwischen 12 und 16 T ein ungewöhnliches Plateau, während außerhalb dieses Feldbereiches die Amplitude mit zunehmenden Feld ansteigt. In der Auftragung von A_{F_2} und A_{F_3} als Dingle-Plot (Abb.5.26) werden die Abweichungen von der LK-Theorie dann noch deutlicher. Für beide Grundfrequenzen ergeben sich keine Geraden mehr, wie es eigentlich von der Theorie gefordert wird. Für die Frequenz F_2 ergibt sich, wie schon in Abb.5.25 zu erkennen ist, ein Plateau zwischen 12 und 16 T. Der Dingle-Plot von F_3 zeigt sogar ein Minimum bei ca. 11 T (0.09 T^{-1}) und ein Maximum bei ca. 16 T (0.06 T^{-1}). Hier steigt die Kurve in dem Bereich mit zunehmenden Feld an, in dem der Dingle-Plot von F_2 keine Änderung zeigt.

Kommt man nochmals auf die Feldabhängigkeit von A_{2F_3} zurück, so ist es möglich, die Minima bei ca. 15 T ($p \approx 2 \text{ kbar}$) und 17 T ($p \approx 9 \text{ kbar}$) durch den Vorfaktor des MB zu beschreiben. Dies würde aber dann bedeuten, daß das Schwellfeld B_0 und damit die Energielücke zwischen der Kreis- und der Linsenbahn mit zunehmendem Druck größer geworden ist, wobei sich für diesen Fall für das Feld des Magnetischen Durchbruchs die Werte $B_0(2\text{kbar}) \approx 6.1 \text{ T}$ und $B_0(9\text{kbar}) \approx 6.9 \text{ T}$ bestimmen ließen.

5.3.2 Temperaturabhängigkeit der SdH-Oszillationen bei verschiedenen Drücken

Nachdem im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, daß bei feldabhängigen Untersuchungen der Amplituden unter einem Druck von 9 kbar Abweichungen zur Standard-LK-Theorie auftreten, wird in diesem Kapitel von Interesse sein, ob sich auch Abweichungen in der Temperaturabhängigkeit ergeben.

Doch zuerst werden wiederum Messungen bei 2 kbar betrachtet (Abb.5.27). Dabei enthält jedes der beiden Teilbilder eine temperaturabhängige Betrachtung der Amplitude A_{F_2} (links) und A_{F_3} (rechts) bei zwei verschiedenen Magnetfeldern, wobei eine logarithmische Auftragung gewählt wurde. Gemäß Gl.2.12 ergibt sich aus dieser Art der Auftragung eine Gerade, was für beide Frequenzen in Abb.5.27 auch tatsächlich der Fall ist. Aus den Steigungen der Geraden lassen sich dann die reduzierten Massen m^* bestimmen und man erhält $m_{F_2}^* = 1.4 \pm 0.2$ und $m_{F_3}^* = 2.7 \pm 0.1$. Diese reduzierten Massen sind kleiner als jene unter Normaldruck, ein Ergebnis, das auch mit den Aussagen aus [61] übereinstimmt. Damit kommt man wiederum zu der Schlußfolgerung, daß die temperaturabhängigen Messungen unter einem Druck von ca. 2 kbar im betrachteten Feldbereich bis

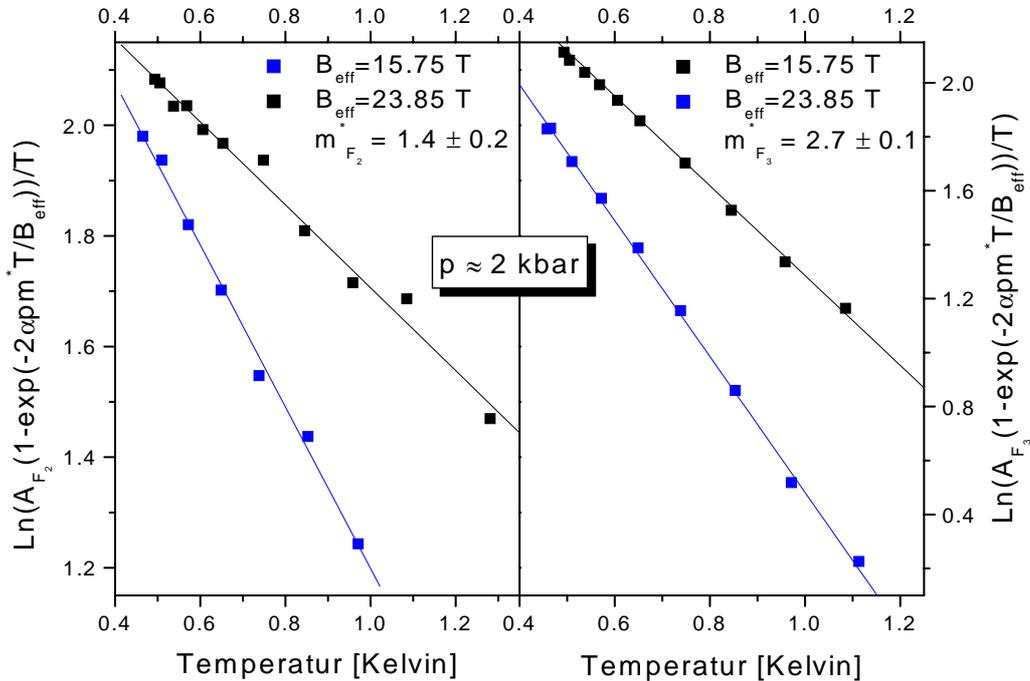


Abb. 5.27: Temperaturabhängigkeit der Amplituden A_{F_2} (links) und A_{F_3} (rechts) in logarithmischer Auftragung bei ca. 2 kbar ($\Theta = 0^\circ$).

ca. 24 T bei Temperaturen von 0.4 - 1.4 K gut durch die Standard-LK-Theorie beschrieben werden können.

Ein gänzlich anderes Verhalten beobachtet man aber für den Fall, daß an dem Kristall ein Druck von 9 kbar angelegt wird. Dies wird in Abb.5.28 und Abb.5.29 deutlich. Abb.5.28 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Amplitude A_{F_3} (rechts die logarithmische Auftragung) bei verschiedenen Magnetfeldern. Diese Diagramme zeigen zum Teil Ähnlichkeiten mit dem Temperaturverlauf der Amplitude ohne Druck bei $\Theta = 0^\circ$ (s. Abb.5.7). Auch hier weichen die Meßergebnisse für höhere Magnetfelder immer mehr vom erwarteten Temperaturverlauf nach der LK-Theorie ab. Dabei tritt die Abweichung bei steigenden Feldern schon bei höheren Temperaturen auf, so daß man vermuten kann, daß auch bei 11 T eine Abweichung auftritt, die aber unterhalb 0.4 K zu beobachten wäre. In Abb.5.29 ist zu erkennen, daß bei der Temperaturabhängigkeit der Amplitude A_{F_2} sogar ein Minimum auftritt, welches sich feldabhängig verschiebt. Je höher das Magnetfeld, desto höher ist die Temperatur, bei der das Minimum zu beobachten ist. Wie die Abb.5.30 zeigt, kann man einen linearen Zusammenhang zwischen T_{min} und B vermuten, wobei hierüber durch die geringe Anzahl an Meßpunkten

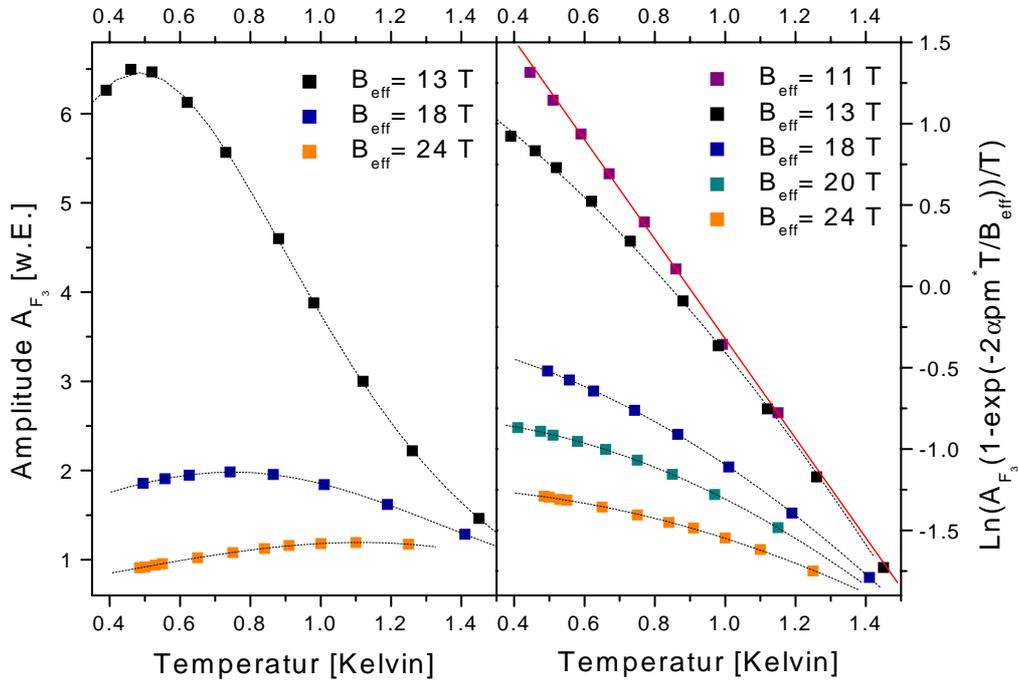


Abb. 5.28: Temperaturabhängigkeit der Amplitude A_{F_3} für verschiedene Magnetfelder bei 9 kbar ($\Theta = 0^\circ$); rechts: logarithmische Auftragung.

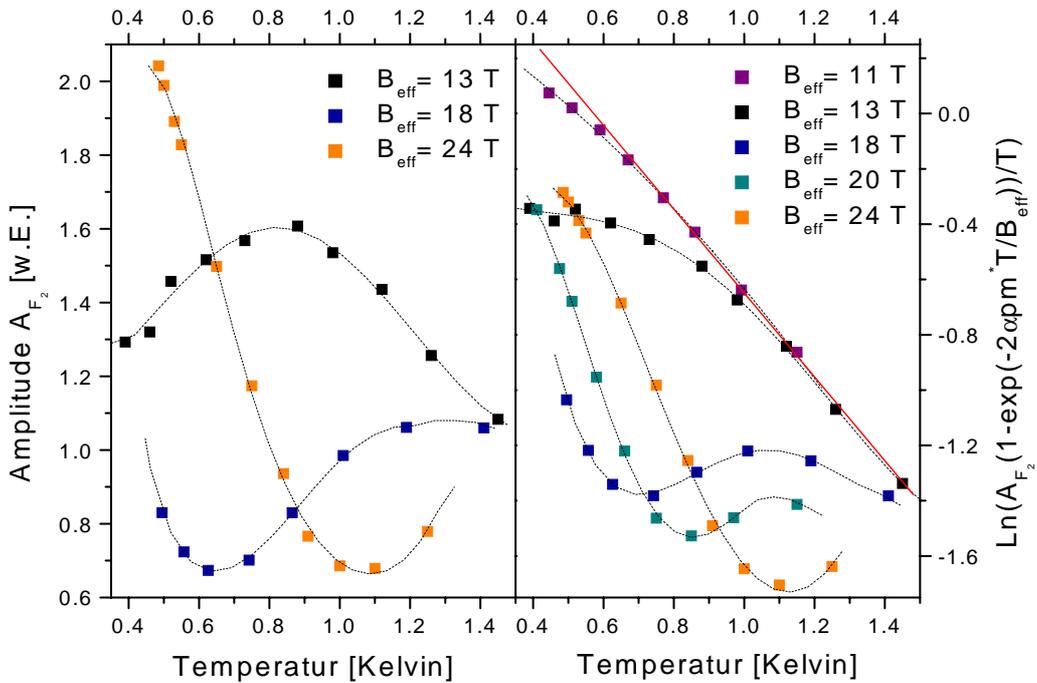


Abb. 5.29: Temperaturabhängigkeit der Amplitude A_{F_2} für verschiedene Magnetfelder bei 9 kbar ($\Theta = 0^\circ$); rechts: logarithmische Auftragung.

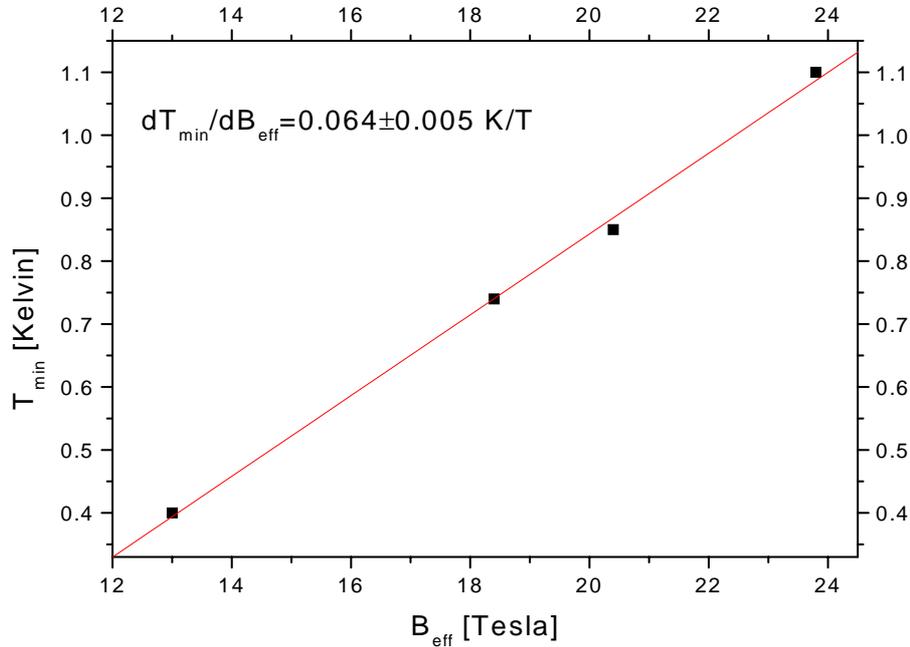


Abb. 5.30: Zusammenhang zwischen dem angelegten Magnetfeld und der Temperatur T_{min} , bei der das Amplitudenminimum in A_{F_2} auftritt ($p = 9$ kbar; $\Theta = 0^\circ$).

keine sichere Aussage gemacht werden kann.

Ein Vergleich der feld- und temperaturabhängigen Messungen der Amplitude A_{F_2} läßt die Annahme zu, daß sich das Plateau in Abb.5.25 temperaturabhängig (für tiefere Temperaturen zu niedrigeren Feldern) verschiebt. Die Verschiebung dieser Amplitudendämpfung verursacht dann auch die Minima in Abb.5.29, da sich bei der entsprechenden Temperatur diese Amplitudendämpfung in das für die Temperaturabhängigkeit betrachtete Feldintervall hinein schiebt. Damit kommt als Ursache für diese Dämpfung nur ein Effekt in Frage, der sowohl feld- als auch temperaturabhängig ist. Wenn dies für die Amplitude A_{F_2} gilt, dann sollten auch die Dämpfungen in A_{F_3} demselben Effekt zugrundeliegen.

5.4 Diskussion

Wie aus vorangegangenen Messungen (in erster Linie aus [53]) zu erkennen ist, zeigt die κ -Phase des Radikalkationensalzes BEDT-TTF $_2$ I $_3$ für Magnetfelder $B \geq 12$ T und Temperaturen $T \leq 1.0$ K bei einer nahezu senkrechten

Orientierung des Feldes zur hochleitfähigen (b,c)-Ebene Dämpfungen der SdH-Oszillationsamplitude, die nicht mittels der Standard LK-Theorie beschrieben werden können. Messungen an dieser Substanz im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten einerseits zeigen, ob diese Effekte wirklich nur in SdH- und nicht auch in dHvA-Experimenten unter denselben äußeren Bedingungen auftreten. Andererseits sollte der Frage nachgegangen werden, ob sich die gezeigten Dämpfungen nicht durch das Anlegen eines äußeren Druckes beseitigen lassen. In [53] wird die Vermutung diskutiert, daß das Auftreten dieser Abweichung von der Theorie mit der nahezu idealen Zweidimensionalität dieser Substanz verknüpft ist. Diese Zweidimensionalität wird gerade durch die Magnetfeldorientierung senkrecht zur hochleitfähigen Ebene ($\Theta = 0^\circ$) noch unterstützt, da für diesen Fall die Zyklotronbahnen der Elektronen vollständig innerhalb einer leitfähigen Ebene liegen und nicht mehrere solche Ebenen kreuzen. Bei 2D-Systemen können aber zusätzliche Effekte wie Lokalisierungen der Ladungsträger auftreten, die als Ursache der beschriebenen Dämpfungseffekten angesehen werden könnten. Durch Anlegen eines äußeren Druckes sollte diese Zweidimensionalität aufgehoben werden, da isotroper Druck ein größeres Transferintegral in a-Richtung und damit einen erhöhten Elektronentransfer senkrecht zur leitfähigen Ebene bewirkt. Eine solche Verschiebung der Zweidimensionalität hin zu einem eher dreidimensionalen Elektronensystem würde dann die Dämpfungseffekte aufheben, so daß die Messungen an dieser Substanz sich gemäß der LK-Theorie verhalten sollten.

Die durchgeführten SdH-Messungen bei $\Theta = 0.07^\circ$ zeigen Ergebnisse, welche die in [53] gefundenen Dämpfungseffekte bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern bestätigen. DHvA-Experimente unter demselben Winkel an derselben Probe zeigen trotz der geringen Empfindlichkeit der verwendeten Torquemethode bei diesem Winkel deutliche Oszillationen, deren temperatur- und feldabhängige Verhalten keinerlei Anomalitäten aufweisen und sich somit gut mittels der Standard LK-Theorie beschreiben lassen. Damit kann man davon ausgehen, daß die Dämpfungseffekte zwar in SdH- nicht aber in dHvA-Experimenten zu beobachten sind und somit eher als Transportphänomen anzusehen sind. Dies könnte auch ein Indiz dafür sein, daß Lokalisierungseffekte der Ladungsträger für die Dämpfungen verantwortlich sind.

Ein auf die Probe wirkender äußerer Druck beeinflusst den Aufbau des Kristalls und damit verbunden auch seine Fermifläche. Wie gesehen, nehmen die Querschnittsflächen der beiden geschlossenen Bahnen im \mathbf{k} -Raum mit steigendem Druck zu, was mit einer Verringerung der Einheitszelle im Ortsraum in Einklang steht. Da aber die Querschnittsfläche S_{F_2} im \mathbf{k} -Raum schneller größer wird als S_{F_3} , stellt sich die Frage, ob sich die Energielücke zwischen den beiden Bahnen ebenfalls verändert. Einen Hinweis darauf könnten die Minima in der

Feldabhängigkeit von A_{2F_3} geben (Abb.5.23 und Abb.5.25), falls diese Minima wirklich durch MB und nicht durch einen anderen Effekt verursacht werden. Aus der Theorie des MB resultiert (s. Kap.2.5.2), daß die Oszillationsamplitude der 2. Harmonischen von F_3 $A_{2F_3}(B)$ bei einem von B_0 abhängigen Magnetfeld verschwinden sollte. Dieses Feld ist umso höher, je größer B_0 ist. Vergleicht man nun die beiden Feldabhängigkeiten von A_{2F_3} bei den beiden unterschiedlichen Drücken, so tritt ein Minimum für $p = 2$ kbar bei einem Feld von ca. 15 T, für $p = 9$ kbar bei einem Feld von ca. 17 T auf. Dies würde nach der Theorie bedeuten, daß das Schwellfeld und somit die Energielücke bei zunehmenden Druck größer werden würde. Diese Aussage steht im Widerspruch zur Beobachtung, daß die Fläche der Linsenbahn S_{F_2} relativ zur Fläche der 1.BZ gesehen bei höheren Drücken mehr Raum einnimmt, so daß man dabei auch von einer Verringerung der Energielücke ausgehen kann. Von Caulfield et. al. wurde solch eine Abnahme von B_0 mit steigendem Druck am strukturverwandten κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ gemessen [63]. Hingegen könnte das Verhältnis der Amplituden A_{F_2} und A_{F_3} in Abb.5.22 für eine Vergrößerung der Energielücke bei steigenden Drücken sprechen. Der MB bewirkt, daß die Amplitude A_{F_3} auf Kosten von A_{F_2} anwächst. Je kleiner also B_0 ist, desto stärker wird die Differenz der beiden Amplituden bei höheren Feldern sein. Nun ist die Differenz zwischen den beiden Amplituden A_{F_2} und A_{F_3} (s. Abb.5.22) unter einem Druck von 9 kbar deutlich kleiner als bei 2 kbar. Dies würde also auch für ein Anwachsen des Schwellfeldes mit steigendem Druck sprechen, falls nicht gleichzeitig eine Umverteilung auf weitere Bahnen erfolgt. Im Diagramm bei 9 kbar erkennt man aber deutliche Linien der Kombinationsfrequenzen $A_{F_3 \pm F_2}$, die auf ein Auftreten des QI-Effektes hindeuten, über dessen Druckabhängigkeit genauso wenig Angaben gemacht werden können, wie über die Einflüsse der Kombinationsfrequenzen auf A_{F_3} .

Wie man an den SdH-Messungen in Kap.5.3 sehen konnte, genügt das Anlegen eines Druckes $p = 2$ kbar, um die Dämpfungseffekte, wie sie unter Atmosphärendruck bei hohen Feldern und tiefen Temperaturen aufgetreten sind, zu beseitigen. Die schwachen harmonischen Anteile des Signals zusammen mit dem Fehlen der Spin-Aufspaltung könnte ein Indiz dafür sein, daß durch Druck der Ladungstransfer senkrecht zu den leitfähigen Ebenen erhöht und somit die Zweidimensionalität gestört wird. Die Erhöhung des Transfers in a-Richtung kann aber nur so groß sein, daß keine Knoten in den Amplituden A_{F_2} und A_{F_3} im Bereich von 12 bis 26 T auftreten.

SdH-Messungen bei $p = 9$ kbar zeigen sowohl in A_{F_2} als auch A_{F_3} Dämpfungseffekte, die nicht mit der LK-Theorie und dem Modell der gekoppelten Netzwerke vereinbar sind. Doch im Gegensatz zu den Messungen unter Atmosphärendruck treten hier die Kombinationsfrequenzen $A_{F_3 + F_2}$ sehr stark auf. Dies könnte ein Indiz dafür sein, daß hier der QI-Effekt eine sehr große Rolle spielt und diese Dämpfungen verursacht.

Anhang A

Abstract

A.1 (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂]

The first charge-transfer complex based on the electron donor bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) and the acceptor Nickelbis(dithiooxalate) (Ni(dto)₂) has been synthesized in a 2:1 stoichiometry by Saito et al. in 1995 [43]. This 2:1 complex shows semiconducting behaviour. In this work the new 4:1 complex (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂] [40] is presented which shows metallic behaviour between room temperature (RT) and 20mK, where the resistivity ratio of all measured samples is $\rho_{300K} : \rho_{1.5K} \approx 400$. The crystal structure consists of BEDT-TTF stacks along the a-axis, where the ethylene groups are highly ordered below 200K (see Fig. A.2a,b)). The orientation of successive stacks along the b-direction results in an electronic transport by S-S contacts of neighbouring BEDT-TTF molecules and forms the conducting (a,b)-planes. The BEDT-TTF layers in the (a,b)-plane are separated along the c-direction by sheets of the [Ni(dto)₂]²⁻. This crystal structure leads to a nearly isotropic resistivity within the (a,b)-plane at RT and a higher resistivity along c with a ratio $\rho_a : \rho_b : \rho_c \approx 1.3 : 1 : 100$, where the ratio $\rho_a(T)/\rho_b(T)$ varies from 0.8 to 1.3 with an obvious transition at 70 K (see Fig. A.1).

Band structure calculations performed by extended Hückel tight-binding method [44] show two conduction bands (see Fig. A.2c)). The resulting Fermi surface (FS) is plotted in Fig. A.2d). It consists of a 2D hole pocket, which covers about 14% of the first Brillouin zone (FBZ) as well as 1D open trajectories. The FS is similar to that of α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ [64] and to the typical FS of the κ -phases of BEDT-TTF-salts [65, 66].

DHvA measurements up to 28T show quantum oscillations (QOs) with different frequencies (see Fig. A.3). The fast Fourier transform of the signal reveals two fundamental frequencies $F_\alpha = 640 \pm 10$ T and $F_\beta = 4250 \pm 50$ T (see insert of

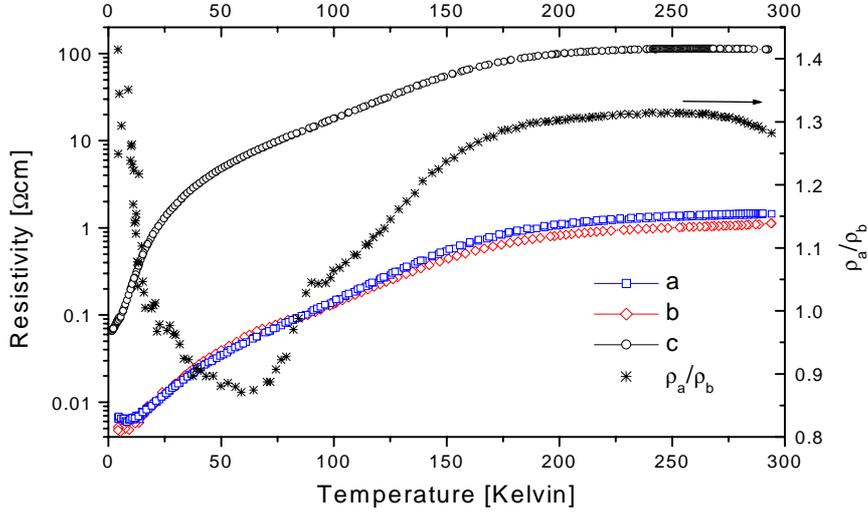


Abb. A.1: Temperature dependence of the resistivity along the three crystal axes and the resistivity ratio ρ_a/ρ_b .

Fig. A.3). F_α is connected with an extremal area in k -space of $S_\alpha \approx 6.0 \text{ nm}^{-2}$ representing 15% of the FBZ. This experimental value is in good agreement with the above mentioned result of the band structure calculations. Below 12T exclusively F_α is observed. Above 12T F_β arises, enclosing an area of $S_\beta = 40.5 \text{ nm}^{-2}$, which represents 100% of the FBZ. The presence of F_β as well as combination frequencies between F_α and F_β are caused by the so-called magnetic breakdown (MB) between the open and closed trajectories of the FS [25]. In order to consider the influence of the MB we use besides the Lifshitz-Kosevich (LK) theory [7] the so-called coupled network model (CNM) [67] for the description of the experimental results.

Fitting the temperature dependence of the oscillation amplitudes $A(T)$ to the temperature dependent factor of the LK formula

$$R_T = \frac{\alpha r m^* T / B}{\sinh(\alpha r m^* T / B)} \quad \text{with} \quad \alpha = \frac{2\pi^2 k_B m_e}{e\hbar} = 14.69 \frac{T}{\text{Kelvin}} \quad (\text{A.1})$$

the effective cyclotron mass $m_{eff} = m^* m_e$ of the carriers can be determined. Here m^* is the reduced mass and r is the index of the r^{th} harmonic. In Fig. A.4 $A(T)$ for F_α (left) and F_β (right) are plotted. The observed $A(T)$ can be well fitted to the standard LK theory and $m_\alpha^*(\Theta = 0^\circ) \approx 2.2(\pm 0.3)m_e$ is determined for the α -orbit and for the β -orbit, $m_\beta^*(0^\circ) \approx 4.8(\pm 0.3)m_e$ can be estimated. The effective

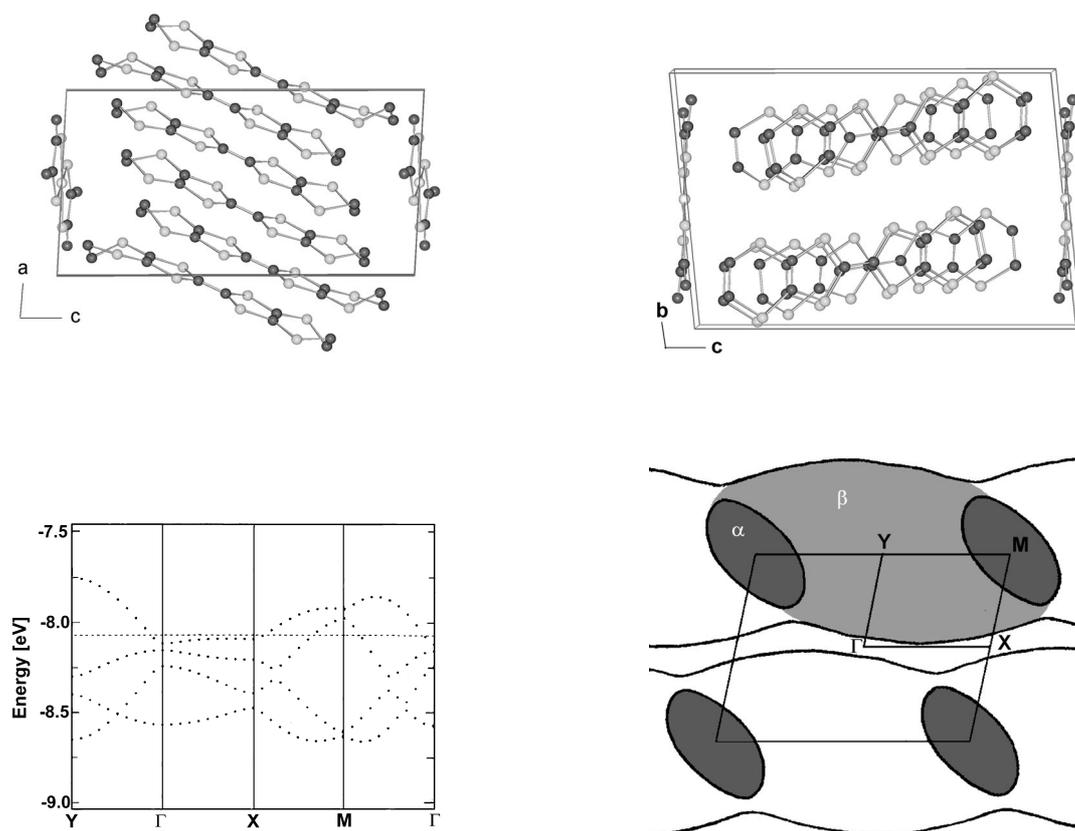


Abb. A.2: top *a), b)*: Crystal structure of $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$ ($a = 8.918 \text{ \AA}$, $b = 11.443 \text{ \AA}$, $c = 16.430 \text{ \AA}$, $V = 1629.8 \text{ \AA}^3$, $\alpha = 95.68^\circ$, $\beta = 92.39^\circ$, $\gamma = 101.81^\circ$); bottom: calculated band structure (*c)*) and Fermi surface (*d)*) of $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni}(\text{dto})_2]$.

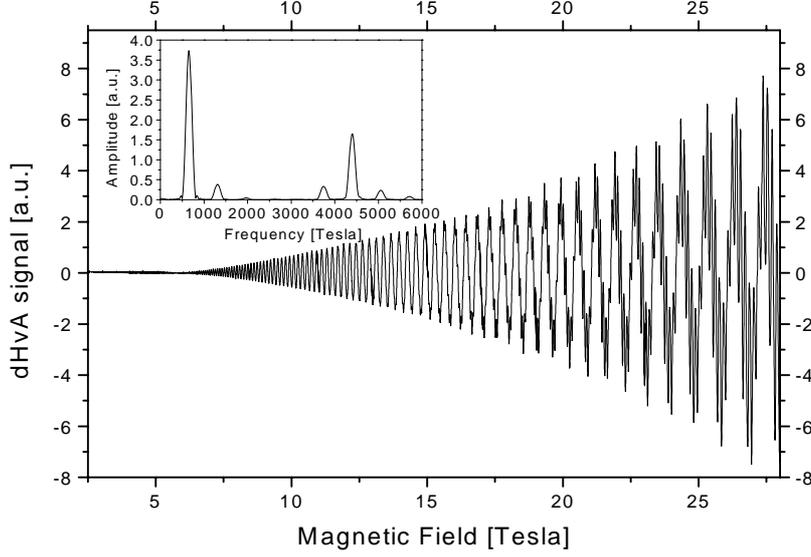


Abb. A.3: Field dependent magnetization at $T=0.4\text{K}$ and $\Theta=13^\circ$; insert: FFT of the signal.

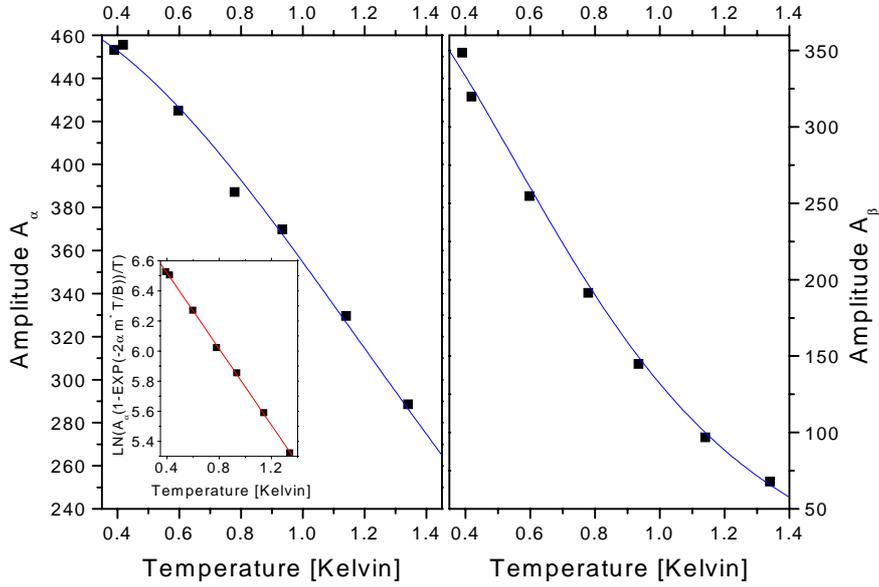


Abb. A.4: Temperature dependence of the oscillation amplitude A_α (left) and A_β (right) at $B \approx 25\text{T}$, both fitted to the LK theory (solid line); insert: common logarithmic expression resulting from Eq.(A.1) to prove the validity of LK.

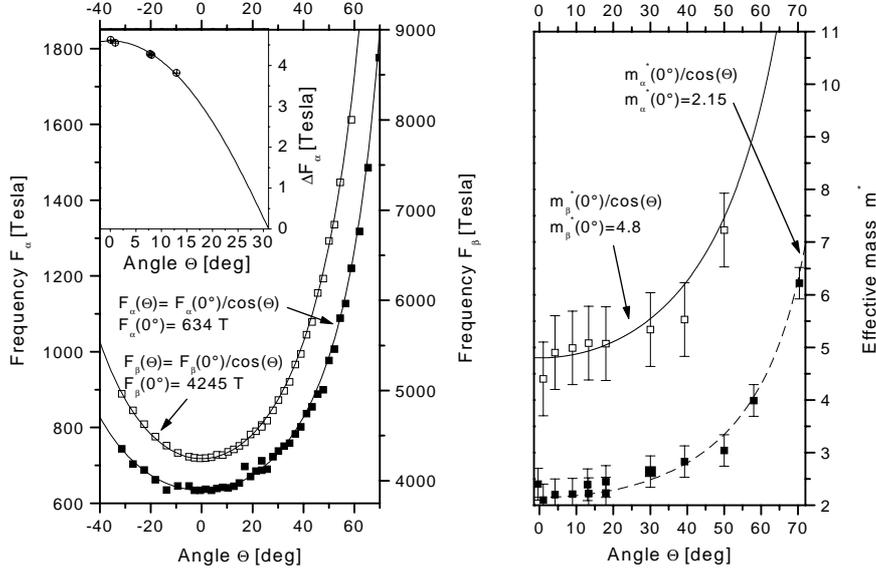


Abb. A.5: Angular dependence of the oscillation frequencies (left) and the effective masses (right) for both orbits; insert: angular dependence of ΔF_α (solid line: theoretical prediction [15])

masses for both orbits are constant in the whole investigated magnetic field range up to 28 T. The angular dependence of m^* is plotted in Fig. A.5 (right). Both m_α^* and m_β^* follow a $1/\cos(\Theta)$ law (plotted as lines), which is a typical behaviour of a two-dimensional (2D) or quasi-2D (Q2D) electronic system. Consistently, the frequencies F_α and F_β show the same $1/\cos(\Theta)$ behaviour (see left side of Fig. A.5).

From the field dependence of the QO amplitudes (Fig. A.3) the so-called Dingle temperature T_D and the electronic scattering time τ can be estimated using the Dingle reduction factor R_D

$$R_D = \exp\left(-\frac{\alpha r m^* T_D}{B}\right) \quad (\text{A.2})$$

of the LK theory [7]. In the presence of MB an additional damping factor

$$R_{MB} \sim (ip)^{n_1} \left(\sqrt{1-p^2}\right)^{n_2} \quad \text{with} \quad p = \exp\left(-\frac{B_0}{2B}\right) \quad (\text{A.3})$$

has to be introduced according to the CNM [67]. It considers the number n_1 of transmissions through the energy gap ε_g as well as the number n_2 of Bragg reflections at ε_g during one closed carrier orbit in k -space. B_0 represents the MB field.

With $B_0 \approx 12 (\pm 3)\text{T}$ and $T_D \approx 0.5 (\pm 0.2)\text{K}$, which corresponds to a scattering time $\tau = \hbar/2\pi k_B T_D \approx 4$ ps, the experimental data are well fitted to Eqs. (A.2) and (A.3). The relatively low T_D compared to other organic metals indicates a very high crystal quality (see, *e.g.*, [50]).

The energy gap ε_g between the open and the closed trajectories of the FS can be estimated from B_0 [28]. With $B_0 \approx 12$ T we obtain $\varepsilon_g \approx 1.8 (\pm 0.2)$ meV.

DHvA measurements at $\Theta \approx 13^\circ$ (see Figs. A.3 and A.6 top) show beating nodes in the envelope of F_α at 2.45 T and 5.65 T connected with a phase shift of the QOs. This is an indication for the presence of a so-called warping (*i.e.*, a corrugation) of the Fermi cylinder. A slightly warped Fermi cylinder provides two extremal cross sections which contribute to QOs with nearly the same frequencies F and $F + \Delta F$. From the distance between two nodes in $1/B$ the warping of the Fermi cylinder can be estimated. With the two observed nodes we obtain a warping of $\Delta F_\alpha / F_\alpha \approx 0.7\%$.

The position of B_{node} is determined by the superposition of two sine-like oscillations given by LK theory

$$A_\pm \sim A_\pm^0 \sin \left(2\pi r \left(\frac{F \pm \frac{\Delta F}{2}}{B} - 0.5 \right) \mp \frac{\pi}{4} \right) \quad , \quad (\text{A.4})$$

where A_+ (A_-) is the oscillating amplitude originating from the maximum (minimum) cross section of the FS. The superposition results in the expression

$$B_{node} = \frac{4}{4n - 1} \Delta F \quad , \quad n = 1, 2, 3... \quad . \quad (\text{A.5})$$

The prefactor on the right side of Eq. (A.5) is given by the phase difference of the two oscillations. Therefore the phase factors in Eq. (A.4) strongly influence B_{node} . Eq. (A.5) allows to estimate the warping even if only one single node is observed. With $B_{node} = 2.45$ T or 5.65 T (see Fig. A.6 top), $\Delta F(\Theta = 13^\circ) \approx 4.3 \pm 0.2$ T is obtained, which corresponds to a warping of the FS $\Delta F_\alpha / F_\alpha(\Theta = 0^\circ) \approx 0.7\%$. This is the same result as estimated by the distance of the observed nodes (see above), so that the results from dHvA measurements are in line with Eq. (A.5). ΔF decreases with increasing Θ (see insert Fig. A.5) like it is predicted by Yamaji for a slightly warped Fermi cylinder [15]. This observed angular dependence of ΔF cannot be explained by a mosaic sample. From $\Delta F(\Theta = 0^\circ) = 4.5$ T the transfer integral along the c direction $t_c \approx 0.06$ meV can be estimated [50].

SdH measurements on the same samples show beating nodes at about 3.7 T and 2.1 T (observed in not presented Dingle-Plots as well as in a higher resolution of Fig. A.6) with the same distance between the nodes in $1/B$ as in dHvA (see Fig. A.6 bottom). But in contrast to the dHvA signal the nodes observed in SdH

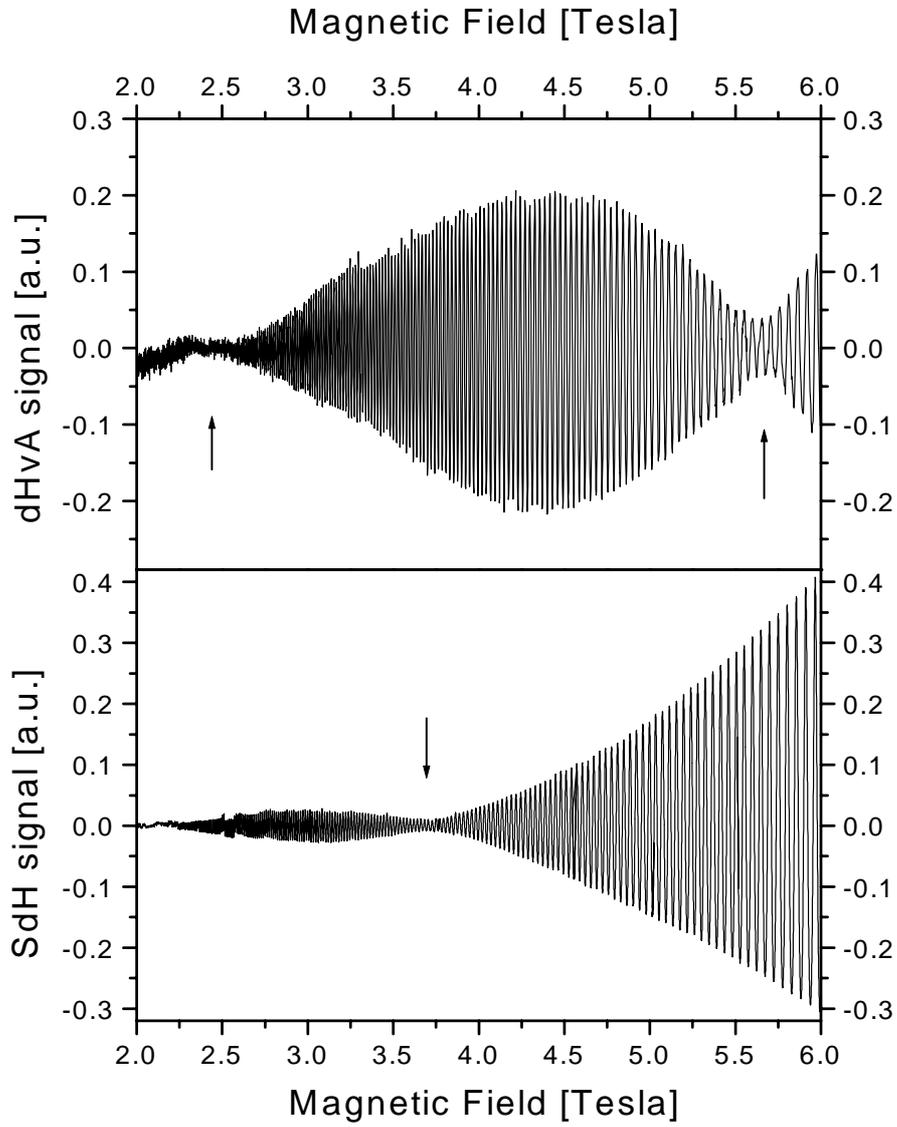


Abb. A.6: dHvA (top) and SdH (bottom) oscillations from the same sample at $T=30\text{mK}$ with observable beating nodes (arrows).

occur at different field values. Here $B_{node}(\text{SdH})$ fulfills the relation

$$B_{node} = \frac{4}{4n+1} \Delta F \quad , \quad n = 0, 1, 2, 3... \quad (\text{A.6})$$

which means that, compared to the dHvA signal, in the SdH signal a phase shift of $+\pi/2$ for a maximum and $-\pi/2$ for a minimum occurs. This shift with a different sign for maxima and minima cannot be explained by the LK theory using Eq. (A.4) since the absolute phases of A_+ and A_- are fixed by fermiological arguments. Another theory of the SdH effect developed by Adams and Holstein [22], including a detailed treatment of electron scattering, shows, that in transport phenomena different phase factors in the QO signal result from various scattering mechanisms. Taking into account inter and intra Landau level scattering [22], only a maximum phase shift of $\pi/4$ of ΔF can be obtained, which is insufficient to explain the experimentally observed shift of $\pi/2$ in the SdH signal. Therefore further theoretical investigations on the differences between the dHvA and SdH signals (due to additional transport phenomena in the SdH experiments) are necessary, in order to explain our experimental results. Especially the possibility has to be considered that the warping of the FS connected with different values for ε_g may introduce an additional phase shift.

A similar difference between beating node positions in dHvA and SdH signals has been recently observed in $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ [68], where in dHvA experiments a node appears at 23.5 T, while no beating in SdH measurements in the field range between 16 and 28 T is observed.

Except for the different positions of the beating nodes, the dHvA and SdH experiments on $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni(dto)}_2]$ follow standard LK theory. Therefore this Q2D system is contrary to the extreme 2D system $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ which shows strong deviations from the LK theory (see [6, 58] and Refs. therein).

First SdH and dHvA experiments on the new organic metal $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni(dto)}_2]$ show QOs above about 2 T. This as well as the estimated $T_D \approx 0.5$ K indicate a high crystal quality. The presence of beating nodes points out that the FS is slightly warped by about 0.7% and the investigated material represents a Q2D electronic system. Field and temperature dependent dHvA experiments are well described by standard LK theory considering the MB by the CNM. A discrepancy in the position of B_{node} observed in SdH and dHvA experiments on the same sample at the same angle can neither be explained by the theories of Lifshitz and Kosevich nor by Adams and Holstein.

A.2 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$

The second charge-transfer salt which is presented in this work is also based on the donor molecule BEDT-TTF. Different from $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Ni(dto)}_2]$, $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$

(BEDT-TTF)₂I₃ is a 2:1 salt which is crystallized in the so called κ -phase. The κ -phase structure does not consist of BEDT-TTF stacks like in β -type structures. In κ -phases the BEDT-TTF molecules arrange in (b,c)-plane as face to face dimers. Neighboring dimers are oriented nearly perpendicular to each other. This structure also leads to an isotropic resistivity in the (b,c)-plane. This isotropic resistivity is disturbed along a-direction. Along this direction the layers of BEDT-TTF are separated by sheets of I₃⁻, which cause a decrease of the resistivity.

κ -(BEDT-TTF)₂I₃ shows a transition in superconducting phase at $T_c \approx 4\text{K}$. In quantum oscillation experiments basically two fundamental oscillations can be observed, a slow oscillation with the frequency $F_2 \approx 570 \pm 10 \text{ T}$ and a faster oscillation with $F_3 = 3860 \pm 30 \text{ T}$.

SdH experiments from E.Balthes on κ -(BEDT-TTF)₂I₃ show anomalous damping effects of the quantum oscillation amplitudes only for magnetic fields orientation perpendicular to the conducting (b,c)-plane, magnetic fields $B > 12\text{T}$ and temperatures $T < 1\text{K}$ [6, 58]. Based on this experiments dHvA experiments and SdH experiments under pressure have been carried out. The dHvA experiments should show if also damping effects can be observed under the above mentioned conditions. The damping effects in SdH experiments are explained by a strong 2-dimensionality of this material which can be seen in the resistivity. Measurements of the SdH effect under pressure should verify if the strong 2-dimensionality can be disturbed by pressure and if therefore the damping effects vanish.

A.2.1 Comparison between dHvA and SdH experiments on κ -(BEDT-TTF)₂I₃

SdH experiments on the κ phase of (BEDT-TTF)₂I₃ have shown, that under certain conditions - high magnetic fields ($B > 12\text{T}$), low temperatures ($T < 1.0\text{K}$) and a orientation of the high conducting plane of κ -(BEDT-TTF)₂I₃ ((b,c)-plane) perpendicular to the magnetic field - a damping of the oscillation amplitudes can be observed, which can neither be explained by standard Lifshitz-Kosevich-theory nor by the coupled network model.

In the present work, SdH and dHvA experiments have been carried out at the same samples and the same sample orientation $\Theta = 0.07^\circ$. For this orientation, the magnetic field nearly perpendicular to the (b,c)-plane, the SdH experiments show also the above mentioned damping effects. And for this sample orientation dHvA oscillation can be observed with the used torque method. The measurements show that different to the results from SdH experiments no damping effects appear in dHvA oscillations. The comparison of the temperature dependent oscillation amplitudes of both kind of experiments are shown in fig.A.7.

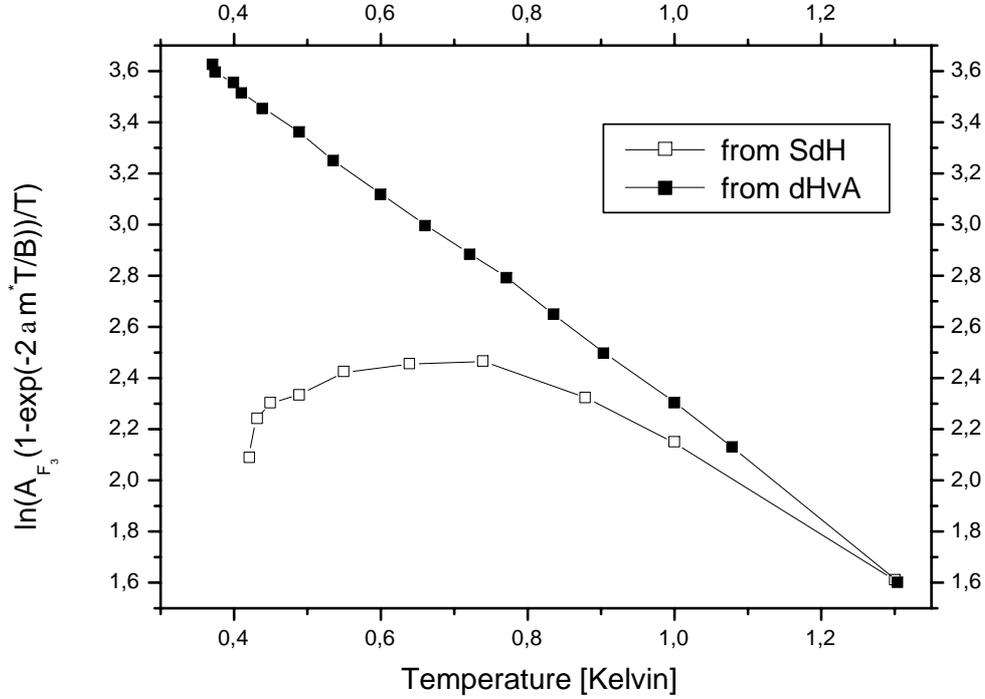


Abb. A.7: Temperature dependance of the oscillation amplitudes from dHvA (top) and SdH (bottom) oscillations for sample orientation $\Theta = 0.07^\circ$.

The amplitudes of SdH oscillations are damped for lower temperature and the dHvA oscillations show a temperature dependend behaviour corresponding to the Lifshitz-Kosevich- theory. Also in field dependend measurements, the dHvA oscillations behave like the Lifshitz-Kosevich-theory. This differences in the results of dHvA and SdH experiments can be a hint, that the damping effects are caused by electron localisation effects ¹, which have no influence in magnetisation but a strong correlation to electron transport.

A.2.2 Pressure dependent SdH experiments

The christal lattice of BEDT-TTF salts often changes under the influence of pressure. Therefore changes in the overlap of neighboring orbitals combined with

¹see explanation for damping effect in [58]

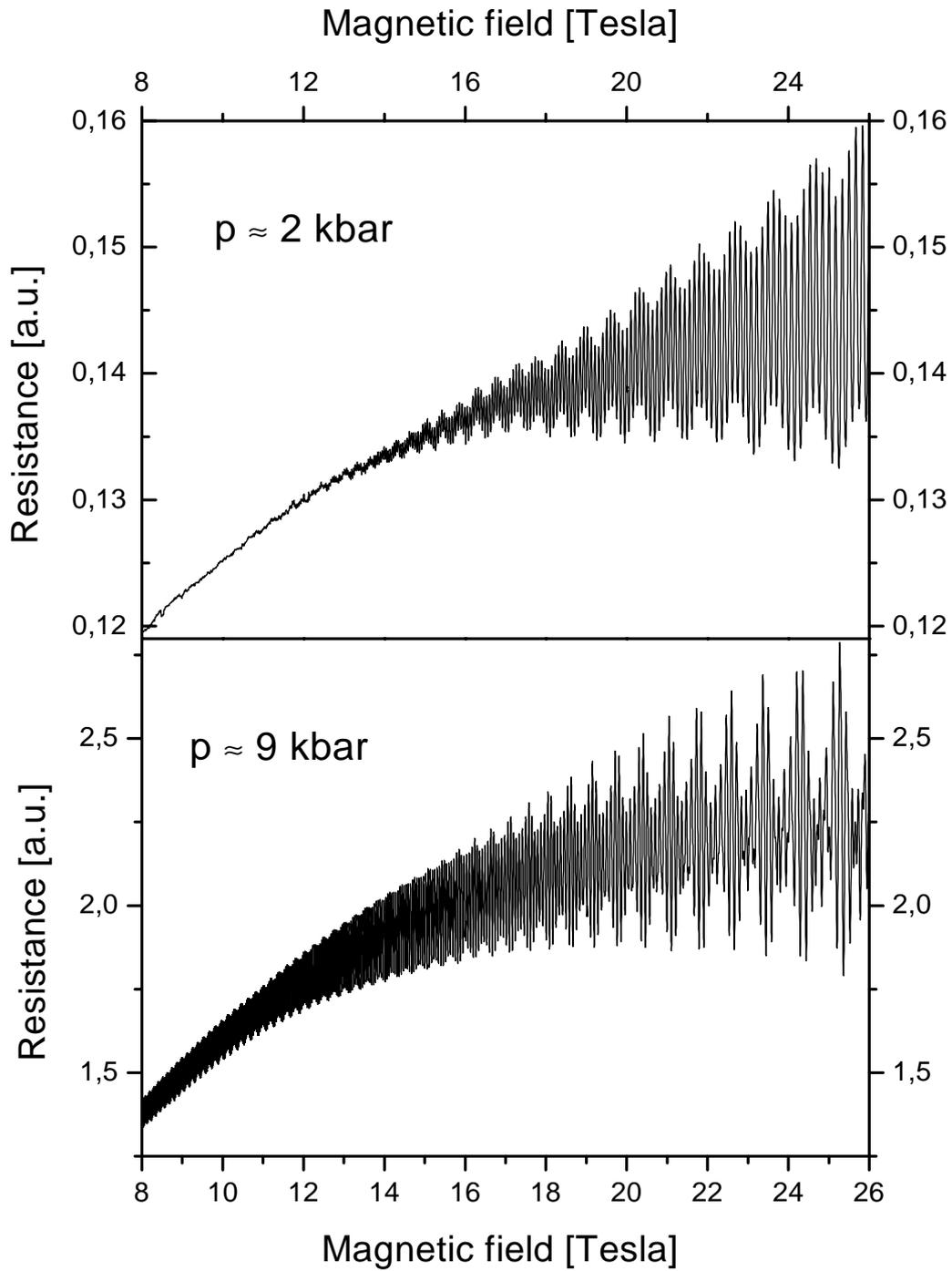


Abb. A.8: Field dependance of SdH-oscillations from κ -(BEDT-TTF)₂I₃ at 2kbar (top) and 9kbar (bottom).

a modification of the transfer integrals as well as pressure induced phase transitions can be observed. Very often the transfer integrals increase with increasing pressure. For κ -(BEDT-TTF)₂I₃ an increasing of the transfer integral perpendicular to the highly conducting plane would lead to a disturbance of the strong 2-dimensionality. If the observed damping effects really results from the 2-dimensionality, it is expected that the damping of the oscillation amplitudes should be not observable in SdH experiments under pressure. The now presented SdH experiments have been carried out in a fluid pressure cell with a sample orientation of $\Theta = 0^\circ$, that means that the high conducting (b,c)-plane is perpendicular to the magnetic field. The samples have been examined under ambient pressure, 2kbar and 9kbar. In fig.A.8 the field dependence of the resistivity of κ -(BEDT-TTF)₂I₃ for 2kbar and 9kbar is shown. This diagrams show a obviously different behaviour for different pressure. For 2kbar a fast oscillation F_3 can be observed, where the oscillation amplitudes are modulated by a slow oscillation F_2 . For 9kbar also a fast oscillation F_3 appears and in addition beats and nodes of the amplitudes with distances related to the known slow oscillation F_2 . The same behaviour is also shown in fig.A.9, which shows the field range from 20 to 24 Tesla for the three different pressure values. The oscillations for ambient pressure show to different frequencies F_2 and F_3 and a spin splitting. For 2kbar only the the slow and fast oscillations can be observed. The measurement under 9kbar shows beats and nodes in the fast oscillation amplitudes. The reasons for the differences in the observed oscillation amplitudes can be better understood by more detailed temperature and field dependent investigations.

First the results from SdH experiments under 2kbar will be discussed. In fig.A.10 the temperature dependence of the amplitudes of the slow (F_2) and fast oscillation (F_3) is shown in a logarithm expression. As result in both cases a straight line can be observed which is also expected from Lifshitz Kosevich theory. No damping of the amplitudes occurs. The absence of the dampings can be caused by a pressure induced disturbance of the strong two-dimensionality, which is used as explanation for the damping effects under ambient pressure. Hints for such a disturbance can be given by the observation of the sinus like oscillation shape and the missing of the spin-splitting.

The field and temperature dependance of the oscillation amplitudes for 9 kbar is completely different from the behaviour for ambient pressure and 2 kbar. Fig.A.11 shows for example the temperature dependence of the fast oscillation F_3 . Only for magnetic fields lower than 13 T the measured values can be adapted by the Lifshitz-Kosevich-formular. For higher magnetic fields a damping of the oscillation amplitudes occurs. The oscillations of the frequency F_2 , which are not shown here (see chapter 5.3.2), possess temperature dependent minima in the temperature dependance of the oscillation amplitudes which are also different from the observed damping effects for ambient pressure. These results show that the os-

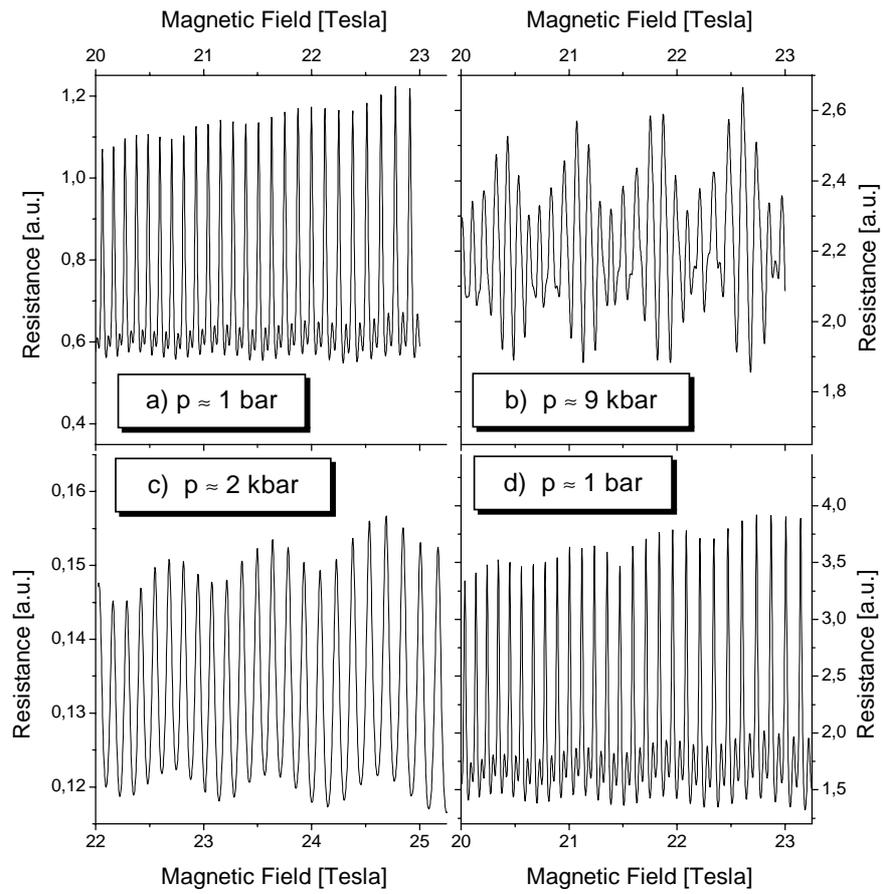


Abb. A.9: Field dependance of SdH-oscillations in high magnetic field range for under ambient pressure, 2kbar and 9kbar.

cillations for 9 kbar cannot be described by the Lifshitz-Kosevich-formular and the coupled network model. The strong presence of the combination frequencies F_{3-2} and F_{3+2} can be a hint for the occurrence of the so called Stark quantum interference effect (QI-effect). The QI-effect also can be the reason for the unusual field and temperature dependance of the oscillation amplitudes of F_2 and F_3 in SdH experiments for 9 kbar.

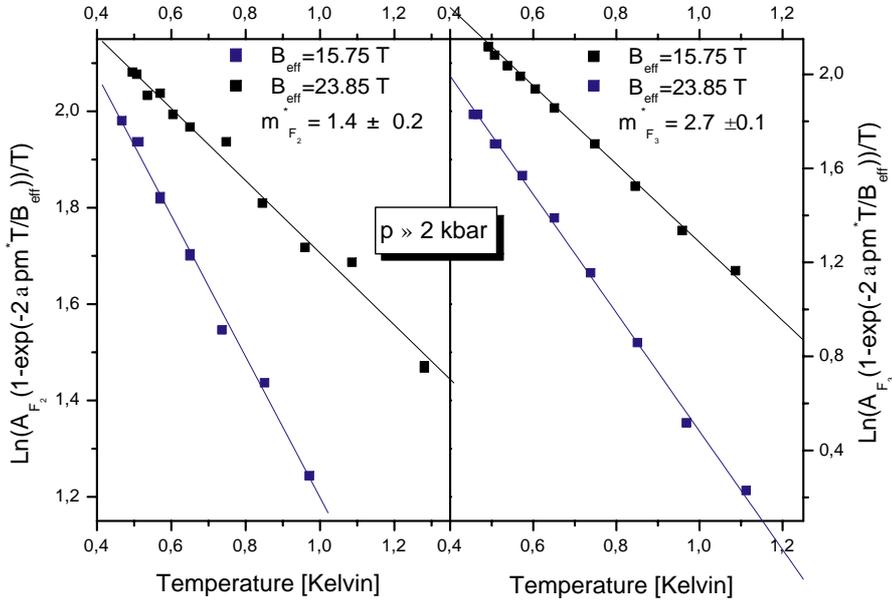


Abb. A.10: Temperature dependence of the oscillation amplitude from F_2 (left) and F_3 (right) at 2kbar and $\Theta = 0^\circ$ (note the logarithm expression).

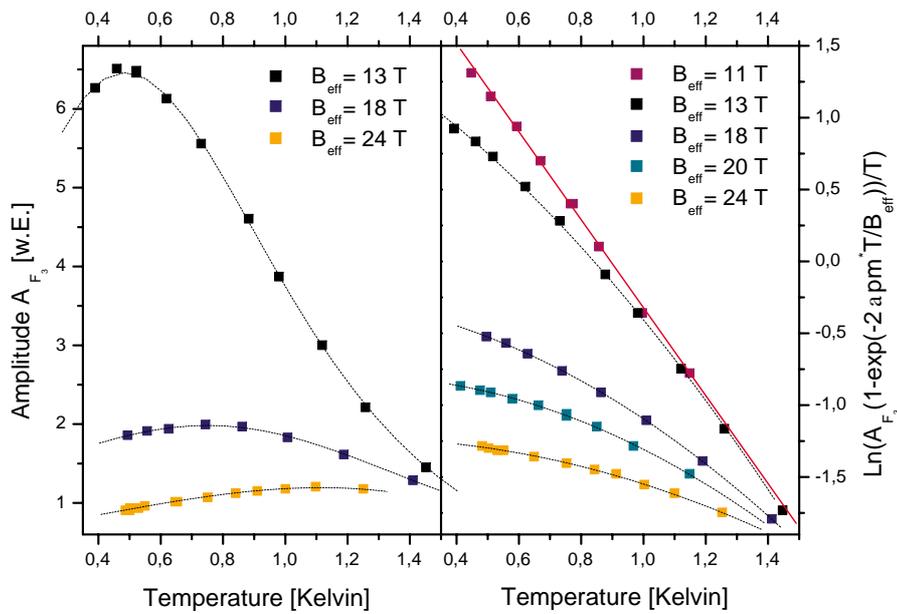


Abb. A.11: Temperature dependence of the amplitude from the fast oscillation F_3 at 9kbar and $\Theta = 0^\circ$.

Literaturverzeichnis

- [1] W.A. Little. Phys. Rev. A, **134** (1964) 1416.
- [2] K. Bechgaard, C. Carneiro, M. Olsen, F.B. Rasmussen und C.S. Jacobsen. Phys. Rev. Lett., **46** (1981) 852.
- [3] M. Mizuno, A.F. Garito und M.P. Cava. Chem. Comm., **18** (1978).
- [4] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrka, 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** (1990) 3272–3274.
- [5] K. Kajita, Y. Nishio, S. Moriyama, W. Sasaki, R. Kato, H. Kobayahi und A. Kobayashi. Solid State Comm., **64**(10) (1987) 1279.
- [6] E. Balthes, D. Schweitzer, I. Heinen, H.J. Keller, W. Strunz, A.G.M. Jansen und E. Steep. Synth. Met., **85** (1997) 1549.
- [7] D. Shoenberg. *Magnetic oscillations in metals*. Cambridge University Press, 1984.
- [8] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München Wien, 1991.
- [9] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [10] L. Onsager. Phil. Mag., **43** (1952) 1006.
- [11] W.J. de Haas und P.M. van Alphen. Proc. Netherlands Roy. Acad. Sci., **33** (1930) 680 + 1106.
- [12] L.M. Lifshitz, M.Ja. Asbel und M.I. Kaganow. *Elektronentheorie der Metalle*. Akademie Verlag, Berlin, 1975.

- [13] R.B. Dingle. Proc. Roy. Soc. A, **211** (1952) 517.
- [14] D. Shoenberg. Phil. Trans. Roy. Soc. A, **255** (1962) 85.
- [15] K. Yamaji. J. Phys. Soc. Jpn., **58**(5) (1989) 1520–1523.
- [16] K. Jauregui, V.I. Marchenko und I.D. Vagner. Phys. Rev. B, **41** (1990) 12922–12925.
- [17] N. Harrison, R. Bogaerts, P.H.P. Reinders, J. Singleton, S.J. Blundell und F. Herlach. Phys. Rev. B, **54** (1996) 9977–9987.
- [18] P.D. Grigoriev und I.D. Vagner. JETP Lett., **69** (1999) 156–162.
- [19] L.W. Shubnikov und W.J. de Haas. Proc. Netherlands Roy. Acad. Sci., **33** (1930) 130 + 163.
- [20] E.M. Lifshitz und A.M. Kosevich. J. Phys. Chem. Solids, **4** (1958) 1–10.
- [21] P.N. Argyres. J. Phys. Chem. Solids, **4** (1958) 19–26.
- [22] E.N. Adams und T.D. Holstein. J. Phys. Chem. Solids, **10** (1959) 254–276.
- [23] A.B. Pippard. *The Dynamics of Conduction Electrons*. Blackie & son, Glasgow, 1965.
- [24] M.G. Priestley. Proc. Roy. Soc. A, **276** (1963) 258.
- [25] M.H. Cohen und L.M. Falicov. Phys. Rev. Lett., **7** (1961) 231.
- [26] R.W. Stark und L.M. Falicov. *Progress in Low Temperature Physics*, **5**. ed. C.J. Gorter, North-Holland Amsterdam, 1967.
- [27] A.B. Pippard. Proc. Roy. Soc. A, **272** (1962) 192.
- [28] E.I. Blount. Phys. Rev., **126** (1962) 1636.
- [29] R.G. Chambers. Proc. Phys. Soc., **883** (19662) 701.
- [30] L.M. Falicov und H. Stachowiak. Phys. Rev., **147**(2) (1966) 505–515.
- [31] R.W. Stark und C.B. Friedberg. J. Low Temp. Phys., **14** (1974) 111.
- [32] J.-Y. Fortin und T. Ziman. Phys. Rev. Lett., **80**(14) (1998) 3117–3120.
- [33] N. Harrison, J. Caulfield, J. Singleton, P.H.P. Reinders, F. Herlach, W. Hayes, M. Kurmoo und P. Day. J. Phys.: Condens. Matter, **8** (1996) 5415–5435.

- [34] H. Frey und R.A. Haefer. *Tieftemperaturtechnologie*. VDI Verlag, 1981.
- [35] A. Kent. *Experimental Low-Temperature Physics*. Macmillan Physical Sciences, 1993.
- [36] D.S. Betts. *An Introduction to Millikelvin Technology*. Cambridge University Press, 1989.
- [37] L.B. Coleman, J.A. Cohen, A.F. Garito und A.J. Heeger. *Phys. Rev. B*, **7** (1973) 2122.
- [38] J.S. Brooks, X. Chen, S.J. Klepper, S. Valfells, G.J. Athas, Y. Tanaka, T. Kinoshita, N. Kinoshita, T. Tokumoto, H. Anzai und C.C. Agosta. *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 14457 – 14478.
- [39] Die Bestimmung der Kristallstruktur wurden von H. Pritzkow durchgeführt. Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.
- [40] T. Klaus. *Doktorarbeit*. Universität Heidelberg, 2000.
- [41] Die Bandstrukturechnungen und die daraus resultierenden Daten stammen aus einer persönlichen Mitteilung von M.H. Whangbo. Department of Chemistry, North Carolina State University.
- [42] Die Bestimmung der Kristallstruktur wurden von P. Kircher durchgeführt. Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.
- [43] G. Saito, K. Yoshida, M. Shibata, H. Yamochi, N. Kojima, M. Kusunoki und K. Sakaguchi. *Synth. Met.*, **70** (1995) 1205–1208.
- [44] M.H. Whangbo und R. Hoffmann. *J. Phys. Soc. Japan*, **100** (1978) 6093.
- [45] W. Schmidt. *Diplomarbeit*. Universität Stuttgart, 1999.
- [46] E. Griebhaber. *Doktorarbeit*. Universität Stuttgart, 2000.
- [47] S. Wanka. *Doktorarbeit*. Universität Karlsruhe, 2000.
- [48] G.N. Kamm. *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 5951–5970.
- [49] J. Merino und R.H. McKenzie. *cond-mat/0003197*, (13 Mar 2000).
- [50] J. Wosnitza. *Fermi Surface of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors*. Springer-Verlag, 1996.

- [51] M. Schiller, W. Schmidt, E. Balthes, D. Schweitzer, H.-J. Koo, M. H. Whangbo, I. Heinen, T. Klaus, P. Kircher und W. Strunz. *Europhys. Lett.*, **51** (2000) 82–88.
- [52] J.M. Ziman. *Prinzipien der Festkörpertheorie*. Cambridge University Press, London, 1972.
- [53] E. Balthes. *Doktorarbeit*. Universität Stuttgart, 1996.
- [54] E. Balthes. *Diplomarbeit*. Universität Stuttgart, 1992.
- [55] H. Kobayashi, K. Kawano, T. Naito und A. Kobayashi. *J. Mater. Chem.*, **5**(10) (1995) 1681–1687.
- [56] M. Heinecke, K. Winzer und D. Schweitzer. *Z. Phys. B*, **93** (1993) 45.
- [57] D.C. Tsui, H.L. Störmer und A.C. Gossard. *prl*, **48** (1982) 1559.
- [58] E. Balthes, M. Schiller, D. Schweitzer, I. Heinen, W. Strunz, E. Steep, A.G.M. Jansen und P. Wyder. *Europhys. Lett.*, **47**(1) (1999) 70–76.
- [59] E. Balthes, C. Proust, A. Audouard, L. Brossard, D. Schweitzer, I. Heinen, H.J. Keller, W. Strunz, A.G.M. Jansen und E. Steep. *Synth. Met.*, **94** (1998) 3 – 9.
- [60] M.A. Itskovsky, S. Askenazy, T. Maniv, I.D. Vagner, E. Balthes und D. Schweitzer. *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 13347–13350.
- [61] P. Helm. *Doktorarbeit*. Verlag Dr. Köster, Humboldt-Universität Berlin, 1999.
- [62] P. Helm, W. Kraak und D. Schweitzer. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **195** (1996) 237–249.
- [63] 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** (1994) 2911 – 2924.
- [64] H.Mori, S.Tanaka, M.Oshima, G.Saito, T.Mori, Y.Murayama und H.Inokuchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **63** (1990) 2183.
- [65] A.Kobayashi, R.Kato, H.Kobayashi, S.Moriyama, S.Nishio, K.Kajita und W.Sasaki. *Chem. Lett.*, (10) (1987) 459.
- [66] K.Oshima, T.Mori, H.Inokuchi, H.Urayama, H.Yamochi und G.Saito. *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 983.

- [67] A.B. Pippard. *Magnetoresistance in Metals*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [68] H.Weiss, M.V.Kartsovnik, W.Biberacher, E.Balthes, A.G.M.Jansen und N.D.Kushch. Phys. Rev. B, **60** (1999) R16259.

Ich danke ...

- besonders Prof. Dr. D. Schweitzer für die interessante Themenstellung und die angenehme Zusammenarbeit
- Prof. Dr. M. Dressel für das große Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Mitberichts
- Prof. Dr. G. Mahler für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes
- der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. J. Keller, insbesondere Frau I. Heinen, Thomas Klauska und Dr. Werner Strunz, für die Herstellung der Kristalle.
- Eduard Balthes für die engagierte Betreuung in Grenoble und die leckeren Restauranttips
- Oliver Mager für die Unterstützung in Rechnerfragen und den munter machenden Kaffee am Morgen
- meinen Kollegen der Arbeitsgruppe Schweitzer Elke Griebhaber, Ulrich Eberle, Jörg Moldenauer, Ulf Niebling, Axel Nothardt, Wolfgang Schmidt, Jörg Steinl und Ralf Wimme für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre