

Transportuntersuchungen an quasi-eindimensionalen organischen Leitern

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. David Saez de Jauregui
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung : 09.02.2007
Referent : Prof. Dr. Elmar Dormann
Korreferent : Prof. Dr. Thomas Schimmel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Quasi-eindimensionale metallische Systeme	5
2.1	Eigenschaften und Klassifizierung	5
2.1.1	Schematische kristalline Struktur	5
2.1.2	Systeme und Art des Grundzustandes	7
2.2	Arenradikalkationensalze	14
2.2.1	Herstellung	14
2.2.2	Struktur der Kristalle	16
2.2.3	Wichtige physikalische Eigenschaften	20
2.2.4	Der Einfluss von Defekten	24
3	Theorie niederdimensionaler metallischer Systeme	29
3.1	Allgemeine Betrachtungen	29
3.2	Peierlsübergang und Ladungsdichtewelle (CDW)	36
3.2.1	Peierlsinstabilität	36
3.2.2	Ladungsdichtewelle	38
3.2.3	Reale Systeme: Quasi-eindimensionale Metalle und dreidimensionalen Peierlsübergang	42
3.3	BCS-Theorie und andere Paarsymmetrien	50
3.3.1	Supraleitung und Cooper-Paare	50
3.3.2	Paarsymmetrien	51
3.3.3	Spindichtewelle (SDW)	52
3.3.4	Spin-Peierls Grundzustand	53
3.4	Fermi-Flüssigkeit (FF)	54
3.5	Luttinger-Flüssigkeit (LF)	63
3.6	Flüssigkeitscharakter realer CDW-Systeme - Motivation	72
3.6.1	Transport in quasi-eindimensionalen CDW-Leitern: Das passende Flüssigkeitsmodell	72
3.6.2	Arenradikalkationensalze: Das ideale Modellsystem	73
3.6.3	Konzept: Geeignete Parameter und Messmethode	82

4	Mikrowellenleitfähigkeit	85
4.1	Apparatur	85
4.2	Auswertung	86
5	Elektronenspinresonanz (ESR)	89
5.1	Der Eigendrehimpuls des Elektrons	89
5.2	Einfluss zusätzlicher Magnetfelder	91
5.2.1	Puls-ESR	95
5.2.2	Der Freier Induktionszerfall - FID	95
5.2.3	Das Spin-Echo nach Hahn	96
5.2.4	Spindiffusion mit statischem Magnetfeldgradienten	99
5.3	Relaxationsphänomene	102
5.3.1	Allgemeine Beschreibung	102
5.3.2	Relevante Relaxationsmechanismen	104
6	Elektronen-Spindiffusionsmessung mittels Puls-ESR	109
6.1	Diffusionsgleichung in der Magnetresonanz	109
6.2	Theorie der räumlich begrenzten Diffusion	113
6.2.1	Relevante Längenskalen	114
6.3	Lösungen der Diffusionsgleichung	117
6.3.1	Der Limes der Freien Diffusion	117
6.3.2	Der Limes der Bewegungsmittelung	118
6.3.3	Der Limes der Lokalisierung	120
6.4	Adaption auf reale Systeme	121
6.5	Bestimmung der intrinsischen Anisotropie	122
6.6	Wahl des Diffusionsmodelles	125
7	Experimenteller Messaufbau	127
7.1	Das Puls-ESR-System	127
7.1.1	Das X-Band Puls-Spektrometer	127
7.1.2	Temperatursteuerung	130
7.1.3	Magnetfeldgradient	131
7.2	Das cw-Spektrometer	135
8	Messergebnisse	139
8.1	Messungen und Analyse: $(PE)_2AsF_6 \cdot \frac{2}{3}THF$	139
8.1.1	Charakterisierung	139
8.1.2	Elektronenspin-Diffusionsmessungen	142
8.1.3	Bestimmung der Querdiffusion	147
8.1.4	Diskussion und Interpretation	149
8.2	Messungen und Analyse: $(FA)_2PF_6$	152

8.2.1	Probenpräparation	153
8.2.2	Charakterisierung der untersuchten Proben	157
8.2.3	Elektronenspin-Diffusionsmessungen	162
8.2.4	Analyse des Temperaturverhaltens	170
8.2.5	Defekteinfluss und Anisotropie	178
8.3	Abschließende Betrachtungen	183
9	Zusammenfassung der Resultate	187
A	Weitere Anpassungen	191
A.1	Suszeptibilität	191
A.2	Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität	195
A.3	Temperaturabhängigkeit von l_C	201
A.4	Ermittelte Parameter aus der Anpassung	204
Literaturverzeichnis		204

Kapitel 1

Einleitung

Das physikalische Verhalten von leitenden, metallischen Materialien ist stark dimensionsabhängig. Das eindimensionale Elektronensystem unterscheidet sich wesentlich von dem in zwei oder drei Dimensionen, da in diesem Fall die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen nicht mehr vernachlässigbar sind, sondern es eine, das System kennzeichnende, starke Korrelation der Elektronen untereinander gibt.

Höherdimensionale metallische Systeme lassen sich in dem von L. D. Landau 1957 entwickelten phänomenologischen Konzept der Fermi-Flüssigkeit (FF) beschreiben [1]. Im eindimensionalen Fall muss, da das Fermi-Flüssigkeitsmodell versagt, die Theorie der Luttinger-Flüssigkeit (LF) angewandt werden, die das Verhalten stark korrelierter eindimensionaler Metalle mit den damit einhergehenden Wechselwirkungen richtig wiedergibt [2, 3]. Für rein ein-, zwei- oder dreidimensionale leitende Festkörper ergibt sich demnach eine klare Einteilung in Luttinger- bzw. Fermi-Flüssigkeit. Diese Separation ist jedoch in realen Systemen und Festkörpern meist nicht mehr so eindeutig. Viele Realisierungen sind nicht wirklich perfekt eindimensional, sondern meist handelt es sich um dreidimensionale Festkörper mit stark anisotropen, metallischen Transporteigenschaften. Bei diesen sog. quasi-eindimensionalen Metallen (Leitern) ist stets eine dreidimensionale Wechselwirkung durch das dreidimensionale Kristallgitter (Phononen) bzw. über das Coulomb-Potential gegeben. Es stellt sich die Frage nach der richtigen physikalischen Beschreibung im Rahmen eines Ensembles gekoppelter perfekt eindimensionaler Luttinger-Systeme oder einer höherdimensional wechselwirkenden Fermi-Flüssigkeit. Diese Problematik ist die Ursache für das immense wissenschaftliche Interesse in der Erforschung und Untersuchung quasi-eindimensionaler Systeme.

Die Realisierung entsprechender Strukturen ist vielfältig, die Beispiele reichen von speziell präparierten Halbleiterheterostrukturen über Kohlenstoff-Nanoröhrchen bis hin zu metallischen Nanodrähten, die aufgrund der technischen Erfordernisse in der Speicherchipherstellung an Bedeutung gewinnen. Eine sehr große Gruppe stellen die

sog. quasi-eindimensionalen Leiter dar. Dabei handelt es sich um dreidimensionale kristalline Festkörper mit stark anisotropen elektronischen Eigenschaften. Zu dieser Klasse von Materialien gehören die bekannten Bechgaard-Salze, die Krogmann-Salze, die sog. blauen Bronzen oder auch die Arenradikalkationensalze. Diese zeichnen sich als ideale Modellsysteme zur Untersuchung der korrekten Beschreibung der Leitungselektronen in quasi-eindimensionalen Systemen aus, da sie etabliert und gut charakterisiert sind. Ein weiterer Vorteil ist die Tatsache, dass die quasi-eindimensionalen Leiter keine Nanostrukturen darstellen, sondern kristalline Festkörper. Dies erleichtert die Herstellung und die Handhabung. Ein starkes Indiz für die elektronischen Eigenschaften des quasi-eindimensionalen Systems ist die Art des Grundzustandes in den das System kondensiert. Liegt ein supraleitender Grundzustand vor, ist die Elektron-Elektron Wechselwirkung dominant, was mehr für eine Beschreibung im Luttinger-Flüssigkeitsmodell spricht. Diese Eigenschaft zeichnet vor allem die Bechgaard-Salze aus. Anders verhält es sich bei Vertretern, die einen Ladungsdichtewelle-Grundzustand mit einem Peierlsübergang aufweisen. In diesen Systemen dominiert offensichtlich die Elektron-Phonon Wechselwirkung. Die Korrelation der Elektronen ist damit schwächer, die Anwendung der Luttinger-Flüssigkeitstheorie also nicht zwingend. Diese Peierls-Systeme lassen sich daher auch im Rahmen der Fermi-Flüssigkeitstheorie behandeln und es stellt sich Frage nach dem tatsächlichen quantenmechanischen Grundzustand. Genau die damit verbundene Problematik der korrekten physikalischen Beschreibung besagter Systeme ist Gegenstand aktueller Diskussionen und Untersuchungen in der Fachgemeinschaft [4, 5, 6, 7].

Im Rahmen der Doktorarbeit sollte ein repräsentatives quasi-eindimensionales Modellsystem, dessen Grundzustand eine Ladungsdichtewelle ist, mit Hilfe geeigneter Messverfahren auf dessen elektronische Transporteigenschaften untersucht werden mit dem Ziel entscheiden zu können, welche Theorie die Systeme richtig beschreibt. Leider zeigen neueste Untersuchungen [5, 8, 9] bei den am besten charakterisierten Modellsystemen quasi-eindimensionaler anorganischen Leiter mit Peierlsübergang, wie beispielsweise NbSe_3 , dass die Probenpräparation möglicherweise auch zum unkontrollierten Einbringen unerwünschter Defekte führt. Wie bei allen eindimensionalen Leitern haben jedoch Defekte einen immensen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften und spielen eine wichtige Rolle beim kohärenten Transport der Ladungsdichtewelle (*pinning*) [10, 11].

Um Schwierigkeiten bei der Interpretation der Messergebnisse aufgrund unerwünschter Defekte zu vermeiden, fiel daher die Wahl auf die Arenradikalkationensalze, präziser auf zwei Repräsentanten aus dieser Familie der organischen quasi-eindimensionalen Leiter, und zwar $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$. Bei diesen zwei Vertretern handelt es sich um Systeme mit sehr gut charakterisierten und bekannten Eigenschaften. Dabei ist auf eine möglichst exakte Untersuchung der anisotropen Transporteigenschaften zu achten, denn die Theorie gekoppelter Luttinger-Systeme

zeigt, dass für deren physikalisches Verhalten (LF oder FF) der Quertransport von fundamentaler Bedeutung ist, da dieser darüber entscheidet, ob leitende Eigenschaften oder jene eines Mott-Isolators vorliegen [12, 13, 14, 15, 16].

Eine exakte Bestimmung des Quertransportes und der Anisotropie ist somit erforderlich. Wegen des immensen Einflusses von Defekten auf die physikalischen Eigenschaften und der erforderlichen präzisen Bestimmung der Anisotropie sollte ferner im Rahmen der Arbeit die von der Defektkonzentration unabhängige intrinsische, mikroskopische Anisotropie, der Ladungsträger ermittelt werden. Diese spiegelt die Verhältnisse eines idealen, perfekten Kristalles wider. Als präzises Messverfahren ist der Einsatz der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie besonders geeignet. Mit Hilfe der Puls-ESR¹-Techniken im X-Band bei $\nu \approx 9,5$ GHz, kann durch das Anlegen eines statischen magnetischen Gradientenfeldes die Elektronenspindiffusion der Leitungselektronen der Arenradikalkationensalze gemessen werden. Die zeitliche Auflösung des extrem schnellen Messsignals in einem Raster einiger Nanosekunden ist dank der neusten Generation von X-Band-Puls-ESR-Spektrometern möglich. Die entscheidenden Vorteile gegenüber anderer Methoden, sind die zerstörungsfreie Untersuchung, die Tatsache, dass bei der Messung das gesamte Probenvolumen analysierbar ist und die enorme Sensitivität bezüglich der Orientierung der Proben, die in der Genauigkeit viele andere Methoden bei weitem übertrifft. Weiter Messverfahren wie cw²-ESR- und Mikrowellenleitfähigkeitsuntersuchungen dienen zur Probencharakterisierung. Damit sind die Vorgaben dieser Arbeit abgesteckt.

Die vorliegende Doktorarbeit gliedert sich folgendermaßen. Im zweiten Kapitel werden die grundlegenden Prinzipien der quasi-eindimensionalen Systeme vorgestellt. Es folgt eine kleine Übersicht über die unterschiedlichen Realisierungen und eine Zusammenfassung der besonderen Eigenschaften der Arenradikalkationensalze. Gegenstand des dritten Kapitels sind die, die quasi-eindimensionalen metallischen Systeme beschreibenden Theorien. Die folgenden zwei Kapitel befassen sich mit den prinzipiellen Messtechniken der Mikrowellenleitfähigkeit und der Elektronenspinresonanz. Das sechste Kapitel widmet sich der Thematik der Messung und der Theorie der Elektronenspindiffusion. Kapitel sieben stellt die verwendeten Messapparaturen sowie den Messaufbau vor. Es folgen im Kapitel acht die Präsentation und Analyse der Messergebnisse. Das neunte und letzten Kapitel schließt mit einer kurzen Zusammenfassung der Ergebnisse diese Arbeit ab.

¹ESR: Elektronenspinresonanz

²*continuous wave*

Kapitel 2

Quasi-eindimensionale metallische Systeme

2.1 Eigenschaften und Klassifizierung

2.1.1 Schematische kristalline Struktur

Bei quasi-eindimensionalen Leitern handelt es sich, wie die Bezeichnung dieser Systeme schon impliziert, um Festkörper mit extrem anisotropen elektronischen Eigenschaften. Entlang einer ausgezeichneten Richtung des Kristalles sind diese Materialien hochleitend und weisen metallisches Verhalten auf. Dagegen ist die Mobilität der Elektronen in der bezüglich dieser definierten Richtung senkrecht stehenden Ebene eingeschränkt. Diese Quasi-Eindimensionalität der Elektronenbewegung ist auf eine stark anisotrope Kristallstruktur zurückzuführen, die all diesen Systemen zu eigen ist. Aufgrund dieser ist der Überlapp der Elektronenwellenfunktion in einer kristallographischen Richtung besonders groß, im Vergleich zu der dazu senkrechten Kristallebene.

Entscheidend für die Realisierung einer solchen kristallinen Struktur ist die Verwendung eines großen ebenen Moleküls, das ein an der kovalenten chemischen Bindung unbeteiligtes Orbital besitzt. Dieses liegt nicht in der Molekülebene, sondern steht in einem Winkel zu dieser und ragt damit aus dieser heraus. Bei p-Orbitalen liegt dieser Winkel bei exakt 90° . Bei der Kristallzucht ordnen sich die Moleküle übereinander zu Stapeln. Der planare Charakter der Moleküle führt zu einer engeren und damit dichteren Gruppierung entlang der Stapelachse. Typischerweise sind die intermolekularen Abstände in dieser Richtung mit $3.2 - 3.5 \text{ \AA}$ kleiner als der Van der Waals Radius im entsprechendem Molekülkristall. Daher kommt es zu einem erheblichen Überlapp der aus der Molekülebene herausragenden Orbitale entlang der Stapel. Damit sind diese Elektronenzustände delokalisiert und es kommt somit zu der Ausbildung einer eindimensionalen Bandstruktur.

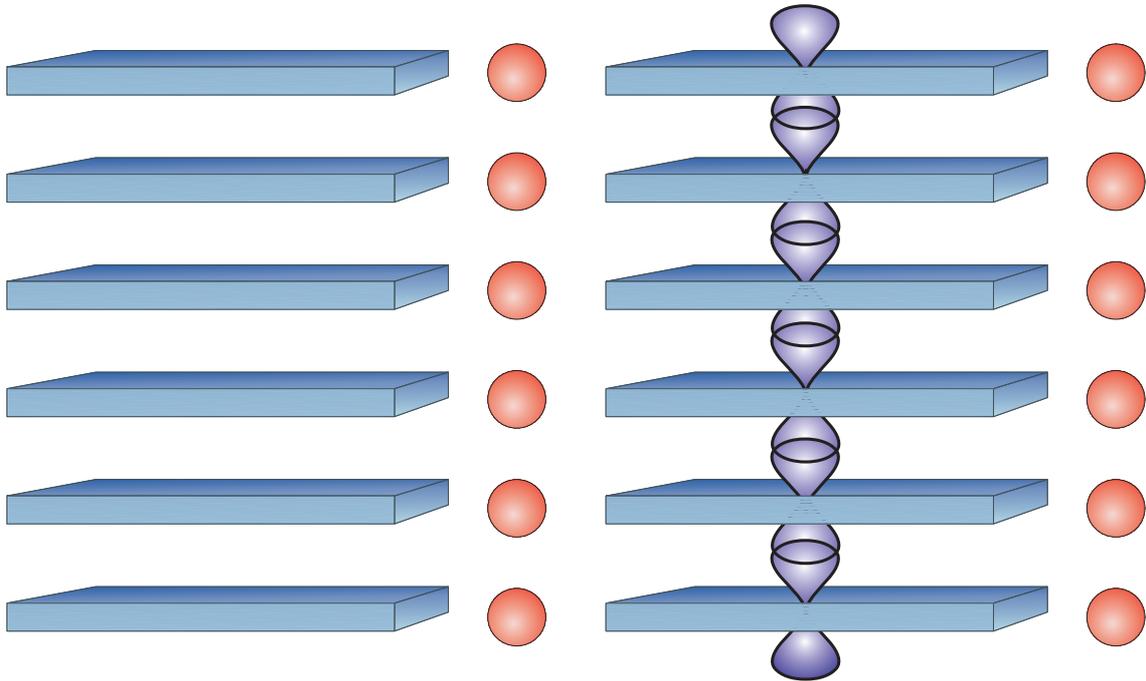


Abbildung 2.1: Schematisiertes Bauprinzip quasi-eindimensionaler Leiter: Planare Moleküle sind in Stapeln übereinander angeordnet; Überlapp von an der Molekülbindung unbeteiligten Orbitalen (1d Band); Stapel sind voneinander durch Gegenionen getrennt, die für den notwendigen Ladungstransfer sorgen (1d Bandfüllung).

Nun ist für das metallische Verhalten die Bandfüllung entscheidend. Um ein metallisches System mit nur teilweise gefülltem Leitungsband zu erhalten, muss durch den Einbau entsprechend geeigneter Gegenionen oder Moleküle ein Ladungstransfer von Donor bzw. Kation (ebenes Molekül) zu Akzeptor bzw. Anion (Gegenion) stattfinden. Diese Anionen befinden sich zwischen den planaren Molekülen. Insgesamt ist die prinzipielle kristalline Struktur somit durch räumlich getrennte Donor- und Akzeptorstapel gekennzeichnet. Senkrecht zu dieser ausgezeichneten Richtung, d. h. zwischen den einzelnen Stapeln, gibt es keinen nennenswerten bzw. nur einen geringen Überlapp der Wellenfunktionen. Daher zeigen in der Gesamtbilanz die elektronischen Eigenschaften solcher Kristalle eine ausgeprägte Anisotropie.

Aufgrund des eindimensionalen Leitungsbandes ist entlang der hochleitfähigen Richtung sowohl ein kohärenter Elektronen- als auch ein Spintransport möglich (Bandtransport). In der Ebene quer dazu erfolgt die Bewegung der Elektronen und Spins durch einen inkohärenten Hüpfmechanismus (*hopping*).

Über die Wechselwirkungen mit Phononen bleibt das Gesamtsystem jedoch weiterhin dreidimensional gekoppelt. Um dies hervorzuheben, bezeichnet man solche

Systeme präziserweise als „quasi-eindimensionale“ Leiter.

Zusammengefasst sei noch einmal auf die zwei wesentlichen Bedingungen hingewiesen, die zu dem metallischen quasi-eindimensionalen Charakter dieser Materialsysteme führen: Zum einen der große Orbitalüberlapp in einer Richtung, der zu delokalisierten Elektronenzuständen (Bandstruktur) führt; zum anderen der notwendige Ladungstransfer, der ein nur teilweise besetztes Band ergibt. Daher findet man in der Literatur auch oft die Bezeichnung *charge transfer salts*.

2.1.2 Systeme und Art des Grundzustandes

Die wissenschaftliche Erforschung und die damit verbundenen systematischen Untersuchungen von Molekülkristallen mit metallischer Leitfähigkeit, der sog. „synthetischen Metalle“ begann erst in den 60er und 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts, obwohl diese Materialien schon viel früher von Chemikern entdeckt wurden. W. Knopp beschrieb schon im Jahre 1846 die auffällige und unerwartete Färbung des von ihm synthetisierten Salzes $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ [17]. Jedoch war mit den damaligen Vorstellungen über die atomaren Bindungen die ungewöhnliche Stöchiometrie nicht erklärbar [18].

Knapp 70 Jahre später gelang dem britische Wissenschaftler F. B. Burt 1910 die Herstellung von Polythiazyl (polymerem Schwefelnitrid) $(\text{SN})_x$ [19]. Trotz der Tatsache, dass das Polymer einen metallischen Glanz aufwies, brauchte es 50 Jahre bis im Rahmen des gesteigerten wissenschaftlichen Interesses an diesen Systemen die elektrischen, thermischen Leitfähigkeiten und der thermoelektrische Effekt untersucht, sowie ein metallischer Grundzustand entdeckt wurde [20].

Der Anstoß zu der gezielten wissenschaftlichen Analyse dieser Systeme war die Entdeckung und Herstellung neuartiger, wie nachfolgend beschriebene, Materialien.

Organische quasi-eindimensionale Leiter

Ein maßgeblicher Fortschritt in der Erforschung der organischen Molekülkristalle mit metallischer Leitfähigkeit war die Synthese des Elektronenakzeptors Tetracyanoquinodimethan TCNQ im Jahre 1960 [21]. Organische Kristalle, die mit Hilfe dieses Anions hergestellt wurden, wiesen z. T. beträchtliche Raumtemperaturleitfähigkeiten auf. Doch erst die Herstellung des geeigneten Kations Tetrathiafulvalen TTF [22, 23] etwa 10 Jahre später und die Kombination zu dem *Charge-Transfer-Salz* TTF-TCNQ im Jahre 1972 stellte eine Weiterentwicklung dar. Mit einer Leitfähigkeit von bis zu 10^3 S/cm bei Raumtemperatur und einer Zunahme auf etwa das 50-fache bei 60 K war es das erste wirkliche „organische Metall“ [24].

Bei noch tieferen Temperaturen kommt es zu einem Phasenübergang mit einem halbleitenden bzw. isolierenden Grundzustand. Diese sog. Peierlsinstabilität ist ge-

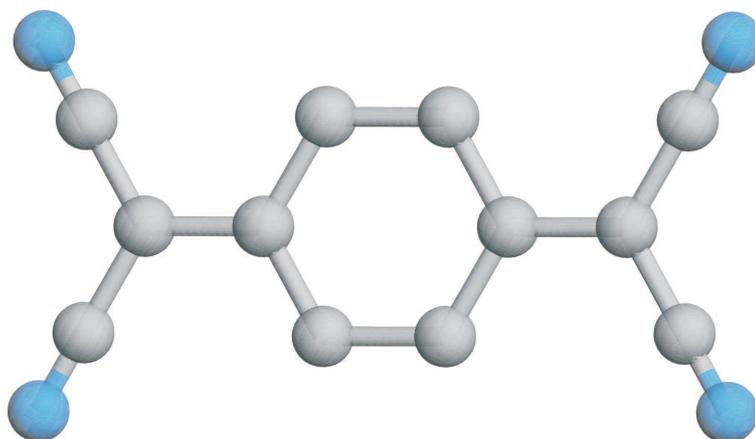


Abbildung 2.2: Akzeptormolekül Tetracyanoquinodimethan (TCNQ): Die Kohlenstoffatome sind grau, die Stickstoffatome blau dargestellt.

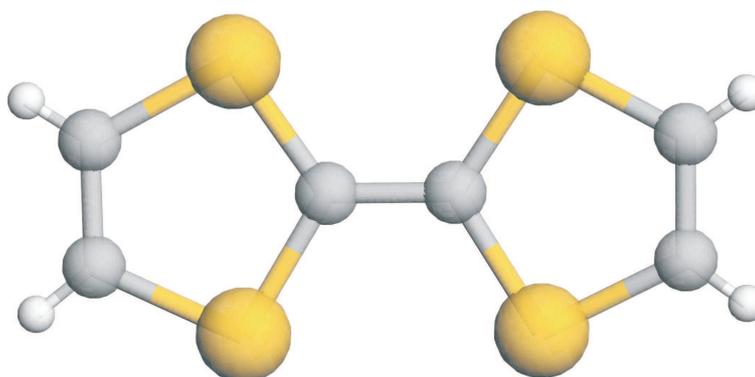


Abbildung 2.3: Donormolekül Tetrathiafulvalen (TTF) bestehend aus Kohlenstoff (grau), Schwefel- (gelb) und Wasserstoffatomen (weiß).

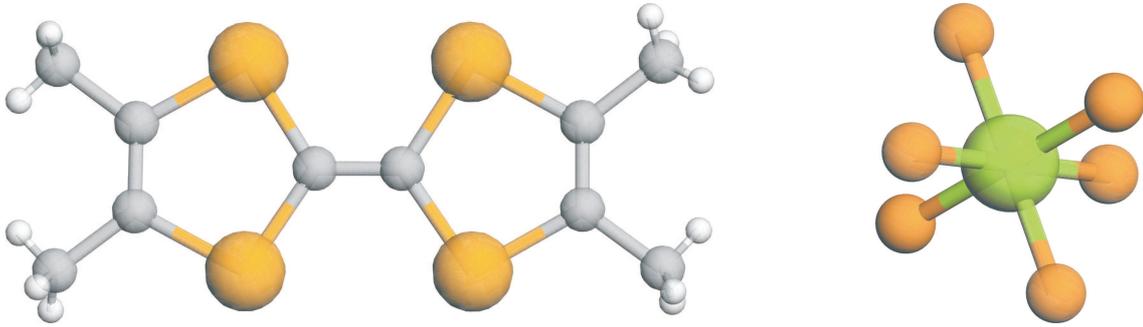


Abbildung 2.4: Darstellung der Moleküle eines typisches Bechgaard-Salzes. Links: Kationmolekül Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF) - eine Verbindung aus Schwefel (gelb), Kohlenstoff (grau) und Wasserstoff (weiß). Rechts: Anionmolekül Phosphorhexafluorid PF_6^- - die Fluoratome (orange) schließen das Phosphoratom (grün) ein.

kennzeichnet durch das Öffnen einer Energielücke an der Fermi-Kante. Die dabei auftretenden Gitterdeformationen mit dem Wellenvektor $q = 2k_F$ sind im Grundzustand mit einer räumlich periodischen Modulation der elektronischen Ladungsdichte, der Ladungsdichtewelle (engl. *charge density wave*, CDW) verbunden. Diese Instabilität eindimensionaler metallischer Ketten wurde 1955 von Peierls theoretisch vorhergesagt [25]. Auf beide Phänomene, den Peierlsübergang und den CDW Grundzustand, wird in Kapitel 3.2 näher eingegangen werden.

Neben TTF-TCNQ und den aus ihnen abgeleiteten Derivaten gibt es weitere Gruppen von quasi-eindimensionalen organischen Leitern. Die 1979 erstmals synthetisierten Bechgaard-Salze $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, bestehend aus dem Donor Tetramethyltetraselenafulvalen¹ TMTSF und anorganischen Gegenionen (X), wie z. B. PF_6 , AsF_6 , SbF_6 , ClO_4 oder NO_3 , gehören wohl zu den bekanntesten Repräsentanten [26]. Ebenso wie TTF-TCNQ zeichnen sich $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ durch vergleichbar hohe Raumtemperaturleitfähigkeit aus, behalten aber bis zu tieferen Temperaturen ihre metallischen Eigenschaften und erreichen dabei, mit Leitfähigkeiten von bis zu 10^5 S/cm, um zwei Größenordnungen höhere Werte. Jedoch ordnen die Bechgaard-Salze in keinem CDW-Grundzustand. Vielmehr findet oft ein Phasenübergang zu einem sog. Spindichtewelle- (engl. *spin density wave*, SDW) oder supraleitenden Grundzustand statt [27]. Wie in Kapitel 3.3 kurz erläutert wird, sind beides Hinweise dafür, dass zum einen in diesen Systemen die Elektron-Elektron Wechselwirkung eine dominierende Rolle spielt, als auch für einen größeren zweidimensionalen Charakter bei tiefen Temperaturen.

Bemerkenswert ist auch der große Einfluss, den der Druck bzw. das Gegenion auf den ordnenden Grundzustand hat [12, 15, 28]. So findet bei $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ im Be-

¹Tetramethyltetraselenafulvalen hat die chemische Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{Se}_4$

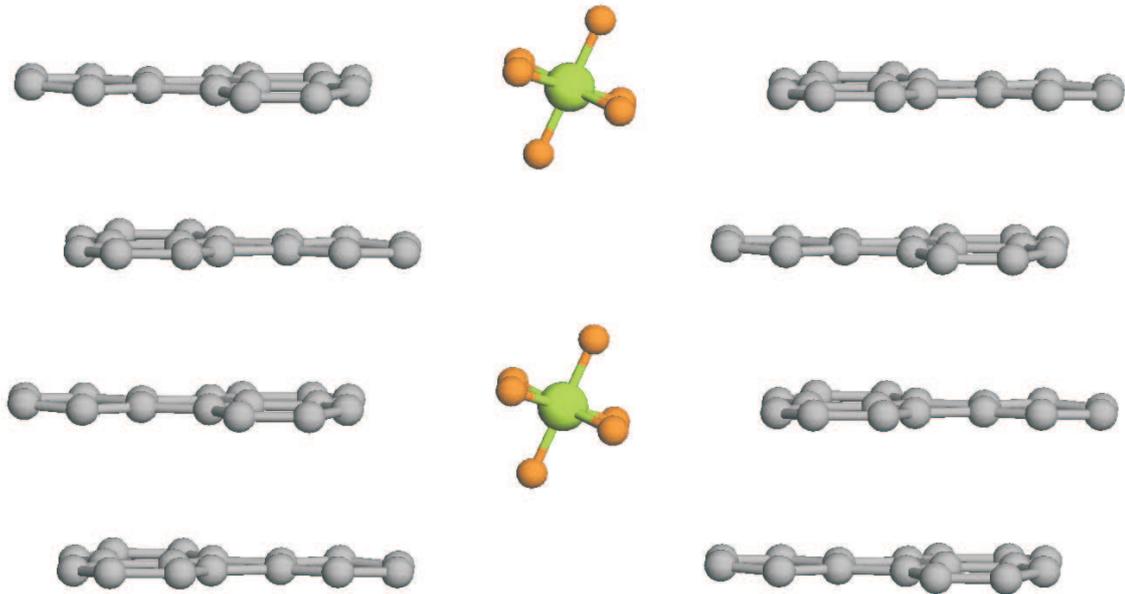


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Kristallstruktur eines Arenradikalkationensalzes am Beispiel von $(\text{Fluoranthen})_2\text{PF}_6$. Die ebenen Fluoranthenmoleküle (Donor) ordnen sich übereinander an. Die PF_6 Gegenionen liegen in Stapeln dazwischen. Das System zeigt das für quasi-eindimensionale Leiter charakteristische kristalline Bauprinzip (vergl. Abb. 2.1).

reich von 12 K ein Phasenübergang zu einer SDW statt. Bei Anlegen eines Druckes von etwa 10 kbar kann dieser unterdrückt werden und führt bei ca. 1 K zu einem supraleitenden Grundzustand [27]. $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ist dagegen schon unter Normaldruck bei einer Temperatur unter 1,4 K supraleitend [29].

Eine ganz andere Art von quasi-eindimensionalen organischen Leitern stellen die Arenradikalkationensalze dar, deren Transporteigenschaften der Gegenstand dieser Doktorarbeit sind. Der Forschergruppe um H. P. Fritz gelang 1978 die Herstellung am Beispiel des $(\text{Naphthalin})_2\text{PF}_6$ [30]. Im Rahmen der in diesem Abschnitt exemplarischen Aufzählung einiger der bedeutendsten Vertreter quasi-eindimensionaler Systeme werden nur kurz einige Eigenschaften genannt, eine ausführlichere Beschreibung folgt im anschließenden Kapitel 2.2.

Die Basis bilden bei den Arenradikalkationensalzen aromatische Kohlenwasserstoffe, aus denen mit Hilfe anorganischen Gegenionen Kristalle gezüchtet werden können. In den vergangenen Jahren wurden vor allem die Salze aus Verbindungen des Naphthalin, Perylen, Fluoranthen und Pyren von verschiedensten Gruppen äußerst intensiv

untersucht. Einen Schwerpunkt bildeten sowohl Analysen der Leitfähigkeit, z. T. mittels optischer Reflexions- und Transmissionsspektroskopie, als auch der Magnetresonanz [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42].

Bemerkenswerterweise weist das System (Fluoranthren)₂PF₆ in der Elektronenspinresonanz (ESR) mit einer Linienbreite von etwa 10 mG die schmalste in einem Festkörper je beobachtete Linienbreite auf [43]. Das ist unter anderem der Grund dafür, dass an dieser Substanz zum ersten Mal eine Bildgebung mit Hilfe der gepulsten ESR gelang², bei der Kristalle originalgetreu abgebildet wurden und dynamische Prozesse dargestellt werden konnten [44, 45, 46, 47]. Die Leitfähigkeit der Arensalze liegt in dem für quasi-eindimensionale Leiter typischen Bereich von 100 – 1000 S/cm, jedoch zeichnen sie sich durch eine viel größere Anisotropie von $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 1000 - 10000$, im Vergleich zu den TTF-TCNQ- oder (TMTSF)₂X-Komplexen, aus. Es handelt sich also um besonders eindimensionale organische Leiter. Im Unterschied zu den Bechgaard Salzen gibt es keine Anzeichen für eine ausgeprägte Elektron-Elektron Streuung, sondern die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Phononen dominiert. Dies zeigt sich schon in der Tatsache, dass die Arenradikalkationsalze über einen Peierlsübergang in einen CDW Grundzustand kondensieren [48, 49]. Die Peierlstemperatur T_P liegt je nach Aromat, Gegenion und Defektkonzentration üblicherweise etwa zwischen 100 und 240 K. Aufgrund dieser vergleichsweise hohen Phasenübergangstemperatur ist es möglich die Transporteigenschaften der Leitungselektronen sowohl in der halbleitenden als auch in der metallischen Phase zu untersuchen und somit einen großen Temperaturbereich abzudecken.

Abschließend ist festzuhalten, dass es in den organischen quasi-eindimensionalen Leitern trotz gleicher Bauprinzipien je nach Art der Wechselwirkung zu völlig unterschiedlichen Grundzuständen kommt. Von den über 400 seit 1980 hergestellten organischen quasi-eindimensionalen Leitern findet man beispielsweise bei nur rund 50 einen supraleitenden Grundzustand [50].

Anorganische quasi-eindimensionale metallische Systeme

Der in Kapitel 2.1.1 dargestellte schematische kristalline Aufbau quasi-eindimensionaler Leiter ist allgemeiner Natur und beschränkt sich daher nicht nur auf organische Moleküle, sondern kann auch durch anorganischen Systeme realisiert werden. Molekülkomplexe der Übergangsmetalle treten dabei an die Stelle der organischen Verbindungen. Die Rolle der p-Orbitale, bzw. der π -Orbitale bei Aromaten, übernimmt dann das d_z -Orbital. Das bedeutet aber, dass die für das Leitungsband entscheidenden überlappenden Orbitale nicht mehr exakt senkrecht zu der Stapelachse liegen. Die Erforschung und Entwicklung der anorganischen Systeme geschah zeitgleich zu

²Ganz analog zu der aus der Medizin bekannten Bildgebung mittels Kernspinresonanz, jedoch auf einer aufgrund der unterschiedlichen Lamorfrequenz um drei Größenordnungen kleineren Zeitskala!

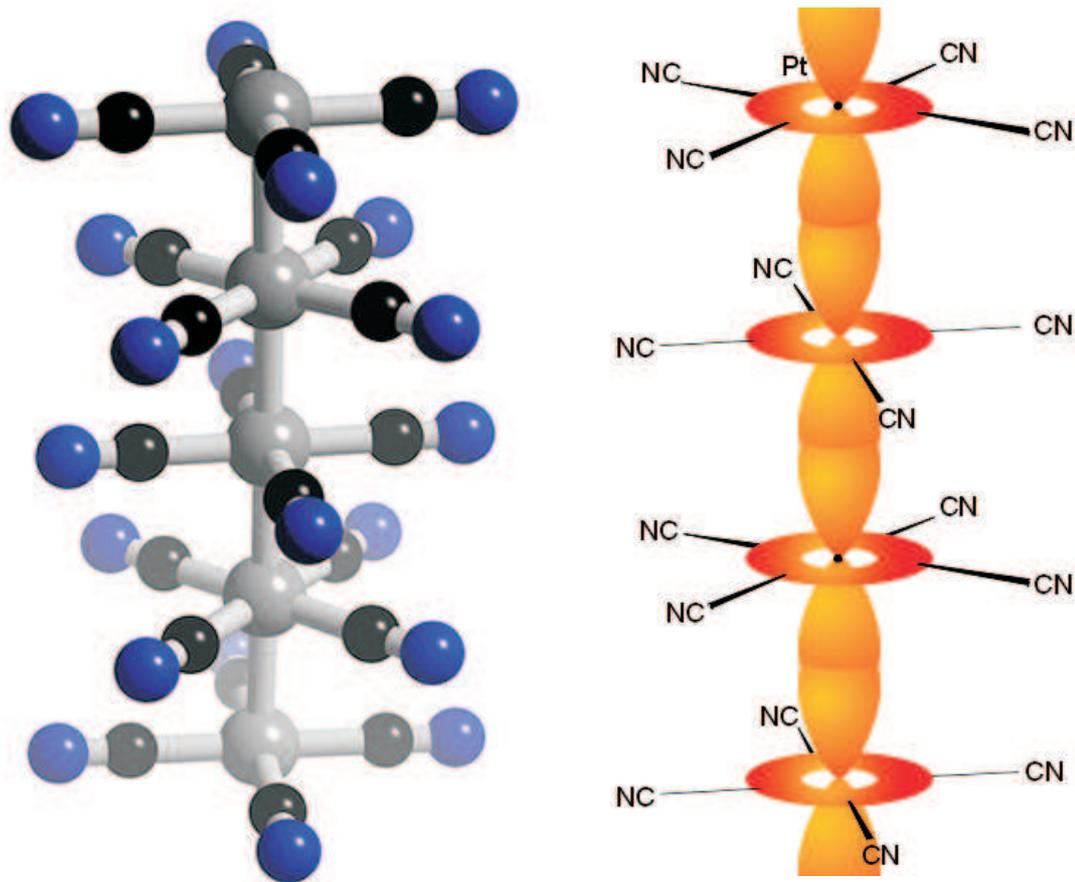


Abbildung 2.6: Molekulare Struktur (links) und Ausbildung eines Leitungsbandes aufgrund des Überlapps der d-Orbitale (rechts) von $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, einem fundamentalen Bestandteil der Krogmann-Salze. Dabei sind in der linken Abbildung die Platinatome grau, die Kohlenstoffatome schwarz und die Stickstoffatome blau eingefärbt.

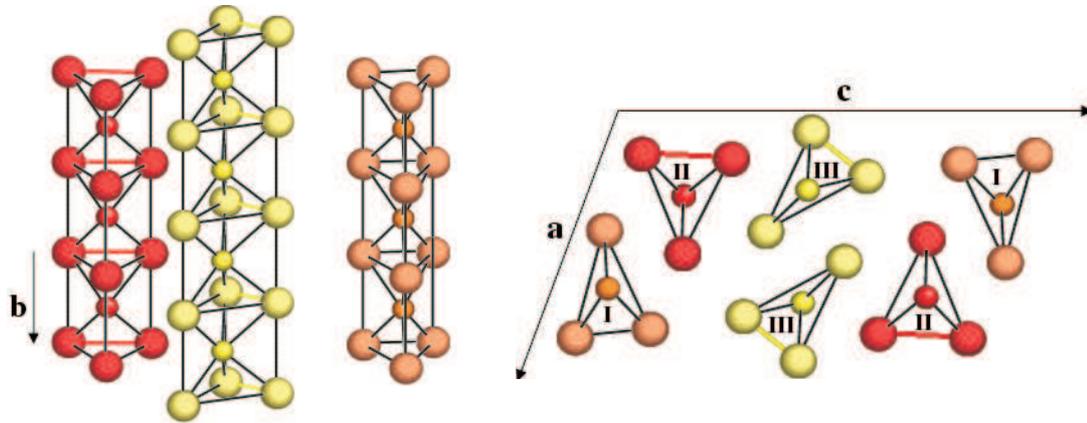


Abbildung 2.7: Kristallstruktur von NbSe_3 . Die großen Kugeln stellen die Se-Atome, die kleinen die Nb-Atome dar. Die Atome zweier benachbarter Stapel sind jeweils um einen halben Gittervektor verschoben. Im linken Bild ist die kolumnare Struktur wiederzuerkennen. In der rechten Darstellung erkennt man die Einheitszelle, die aus sechs Stapeln besteht von, denen zwei identisch sind.

der der organischen niederdimensionalen Leiter. Der erste entscheidende Fortschritt gelang im Jahre 1968 mit der Herstellung der Krogmann-Salze, benannt nach dem lange Jahre an der Universität Karlsruhe tätigen Chemieprofessor Klaus Krogmann [51]. Es handelt sich bei diesen Salzen um metallorganische Platinverbindungen wie $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0,30} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KCP), wobei ähnliche Strukturen z. T. schon von dem anfangs erwähnten W. Knop synthetisiert worden waren. Dabei bildet der Platin-komplex das Stapelelement mit einem ebenen organischen Ligandensystem.

Man kann die wichtigsten quasi-eindimensionalen CDW-Systeme in drei Gruppen einteilen. Das sind zum einen die sog. Übergangsmetalltrichalkogenide mit den wohl bekanntesten Vertretern TaS_3 und NbSe_3 . Systeme wie $(\text{TaS}_4)_2\text{I}$ oder $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$, die halogenierten Übergangsmetalltrichalkogenide, bilden die zweite große Familie [52, 53]. Die dritte Gruppe schließlich sind die alkalimetalldotierten Molybdänbronzen, die oft auch in der Literatur als „blaue Bronzen“ bezeichnet werden und die Stöchiometrie $\text{A}_{0,30}\text{MoO}_3$ besitzen ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ oder Tl) [54, 55].

Zu den in den letzten Jahren wohl am intensivsten untersuchten oben aufgezählten anorganischen quasi-eindimensionalen Leitern mit einem Peierlsübergang zählt mit Sicherheit NbSe_3 [8, 52, 56, 57]. Das Interesse richtet sich im Falle von NbSe_3 sowohl auf experimentelle Messungen als auch theoretische Modelle [5, 6, 7]. Das System ist unter anderem deshalb so bemerkenswert, da es zwei Peierlsinstabilitäten von verschiedenen Bereichen der Fermi-Fläche aufweist. Leider ist die Eindimensio-

nalität von NbSe₃ nur gering ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 10$). Dies ist allein schon daran zu erkennen, dass es bis zu tiefen Temperaturen metallisch ist und die im CDW-Grundzustand vorhandenen kollektiven Transportphänomene die größte Kohärenz besitzen. Auch zeigen die neusten Ergebnisse [5, 9], dass die Verfahren und Methoden die benutzt wurden um den eindimensionalen Charakter von NbSe₃ zu verbessern möglicherweise auch zum unkontrollierten Einbringen unerwünschter Defekte führten. Wie bei allen eindimensionalen Systemen haben natürliche Defekte (s. Kapitel 2.2.4) einen immensen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften.

Um diese Probleme zu umgehen und unnötige Schwierigkeiten bei der Interpretation der Messergebnisse zu vermeiden, fiel daher die Wahl des Materialsystems, das als Basis zur Untersuchung der Transporteigenschaften quasi-eindimensionaler Leiter mit einem Peierlsübergang und damit einem CDW-Grundzustand dienen soll, auf die Arenradikalkationensalze. Deren physikalische Merkmale und Besonderheiten sollen im nächsten Kapitel kurz präsentiert werden. Ferner ist es möglich durch entsprechende Verfahren möglich gezielt zusätzliche Defekte in diese Materialsysteme einzubringen. Daher soll auch auf deren Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften u. a. auf die Transportphänomene im Folgenden näher eingegangen werden.

2.2 Arenradikalkationensalze

2.2.1 Herstellung

Mit Hilfe gängiger Verfahren der elektrochemischen Kristallisation ist es möglich stabile Arenradikalkationensalze zu züchten. Das Arenmolekül (Ar) wird zuerst anodisch oxidiert und dann an ein entsprechendes Gegenion ($X = \text{AsF}_6^3, \text{SbF}_6^4, \text{PF}_6^5, \dots$) gebunden, welches das Kristallwachstum erst ermöglicht. Insgesamt läuft dabei die Reaktion wie folgt ab:



³Arsenhexafluorid

⁴Antimonhexafluorid

⁵Phosphorhexafluorid

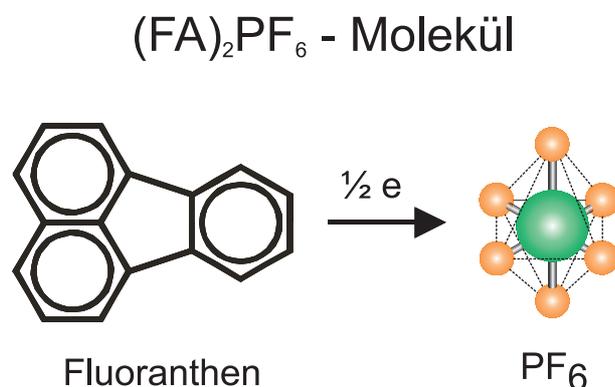


Abbildung 2.8: Veranschaulichung (schematisch) der Synthese von Arenradikalkationensalzen Gl. (2.1) - (2.3) am Beispiel von $(\text{Fluoranthen})_2\text{PF}_6$. Dabei beträgt der mittlere Ladungstransfer pro FA-Molekül eine halbe Elementarladung.

Das Aren wird mit dem Leitsalz $(\text{NBu}_4)^+(\text{X})^-$ in geeigneten Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) oder Dichlormethan (CH_2Cl_2) aufgelöst. An der Anode oxidiert das Arenmolekül (Gl. 2.1), dimerisiert (Gl. 2.2) und bildet dann mit den Anionen das gewünschte Radikalkationensalz (Gl. 2.3). Aus der Lösung wachsen die Kristalle, in der Regel als Nadeln oder Plättchen, an der Anode auf. Entscheidend bei der Synthese ist die mittlere Reaktionsgleichung (Gl. 2.2). Denn bei diesem Prozess wird das ansonsten kurzlebige Radikal durch die Dimerisierung stabil. Das hat jedoch zur Folge, dass die Reaktion bei zu kleiner Reaktionskonstante C meist nicht komplett abläuft, sondern sich ein dynamisches Gleichgewicht ausbildet, da ein gewisser Anteil der Dimere dissoziiert. Daran ist leicht zu erkennen wie sensibel die Stöchiometrie, und damit letztendlich die Leitungsbandfüllung, auf die Zuchtparametern reagiert. Dabei spielen viele Faktoren eine Rolle, u. a. die Wahl des Arens, des Lösungsmittels, des Gegenions, das Konzentrationsverhältnis der einzelnen Verbindungen im Lösungsmittel, die Strom-Spannungsverhältnisse, das Material bzw. die Form der Elektroden und schließlich die Temperatur. Eine detaillierte Auflistung für die einzelnen Arenradikalkationensalze finden sich der Literatur [30, 58, 59, 60, 61, 62, 63].

Je nach Zuchtbedingung und Aren werden unter Umständen auch neutrale organische Moleküle in den Kristall mit eingebaut. Diese ordnen sich rings um die leitenden Stapel; rahmen sie sozusagen ein. Wie ESR-Messungen gezeigt haben, sind diese „Wände“ diamagnetisch und haben somit auf die elektrischen Eigenschaften keinen Einfluss, da sie nicht ins Leitungsband integriert werden [64]. Darüber hinaus findet man in den kristallisierten Salzen auch eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle, beispielsweise bei $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$, wie an der Bezeichnung schon erkennbar.

2.2.2 Struktur der Kristalle

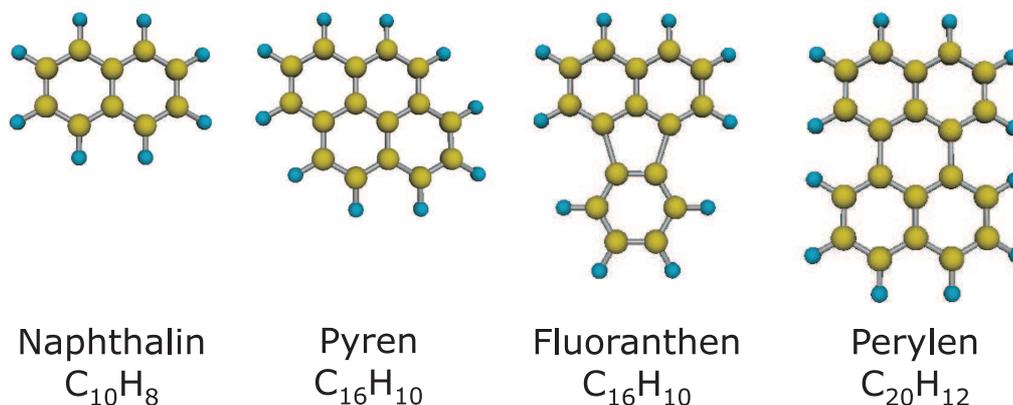


Abbildung 2.9: Struktur einiger Arenmoleküle, bestehend aus polyzyklischen Kohlenwasserstoffverbindungen: Naphthalin ($C_{10}H_8$), Pyren ($C_{16}H_{10}$), Fluoranthen ($C_{16}H_{10}$) und Perylen ($C_{20}H_{12}$); Kohlenstoffatome sind gelb, Wasserstoffatome blau markiert.

In Kapitel 2.2.1 wurde beschrieben, dass die Salze die Stöchiometrie Ar^+X^- besitzen. Für die Kristallstruktur ist der Aufbau und die vorhandenen Symmetrien der beteiligten organischen Moleküle (Ar) und der anorganischen Anionen (X) maßgeblich verantwortlich. Daher soll zunächst deren schematische Anordnung kurz dargestellt werden.

Die organischen Arenmoleküle, aus denen die Radikalkationensalze bestehen, sind flache polyzyklische Kohlenwasserstoffverbindungen (Benzol). Je nach Anzahl und Anordnung der aneinandergereihten Benzolringe unterscheidet man u. a. Naphthalin (NA), Pyren (PY), Perylen (PE) und Fluoranthen (FA) (s. Abbildung 2.9), um nur einige Repräsentanten zu nennen, aus denen erfolgreich Radikalkationensalze gezüchtet wurden. Das anorganische Gegenion besitzt eine vierzählige Symmetrie. Jeweils sechs Fluoratome gruppieren sich aufgrund der chemischen Bindung zu einem Oktaeder in dessen Zentrum ein einzelnes zusätzliches Atom, wahlweise Phosphor, Arsen oder Antimon, sitzt (siehe Abbildung 2.10).

Bei der Synthese von Kation und Anion bildet sich die in Kapitel 2.1.1 erläuterte typische Kristallstruktur aus. Die flachen ebenen organischen Arenmoleküle ordnen sich übereinander zu Stapeln, ebenso wie die davon räumlich getrennten oktaederförmigen Akzeptoren. Durch π -Orbitalüberlapp der aufgetürmten organischen Moleküle und Ladungstransfer bildet sich ein quasi-eindimensionales Leitungsband aus. Dabei bestimmt das Schema des Überlapps der π -Elektronenwellenfunktion die Abfolge der Stapelung der einzelnen Arenmoleküle. Es zeigt sich ein für viele Arene fundamentales Muster in der Anordnung. Dem zufolge favorisieren beispielsweise

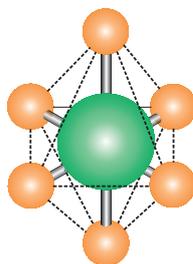


Abbildung 2.10: Oktaederförmiges Gegenion mit vierzähliger Symmetrie. Eine Gruppe aus sechs Fluoratomen ordnen sich um ein zentrales Atom im Mittelpunkt, wahlweise Phosphor, Arsen oder Antimon.

FA-Moleküle eine 180°-Stapelung, PE eine 0°- und NA eine 90°-Orientierung. Bei PY sind gleich mehrer Anordnungen (0°, 60° und 90°) möglich [30, 62, 63, 65].

Generell wird eine Stapelung bevorzugt bei der der π -Orbitalüberlapp maximal ist; daher findet man häufig eine leichte Schrägstellung der Arenmoleküle zur Stapelachse.

Als Basis zur Untersuchung der anisotropen Ladungs- und Spintransportmechanismen in quasi-eindimensionalen organischen Leitern dienten in dieser Arbeit zum einen $(\text{FA})_2\text{PF}_6$, welches zu den wohl am besten definierten und charakterisierten Vertretern der quasi-eindimensionalen organischen Leiter aus der Familie Arenradikalkationensalze zählt und $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$, das eine im Verhältnis knapp 90 K tiefere Peierlstemperatur aufweist. Die Kristallstruktur beider Systeme wird im Folgenden näher erläutert, eine detailliertere Diskussion findet sich in der Literatur [61, 62, 65, 66].

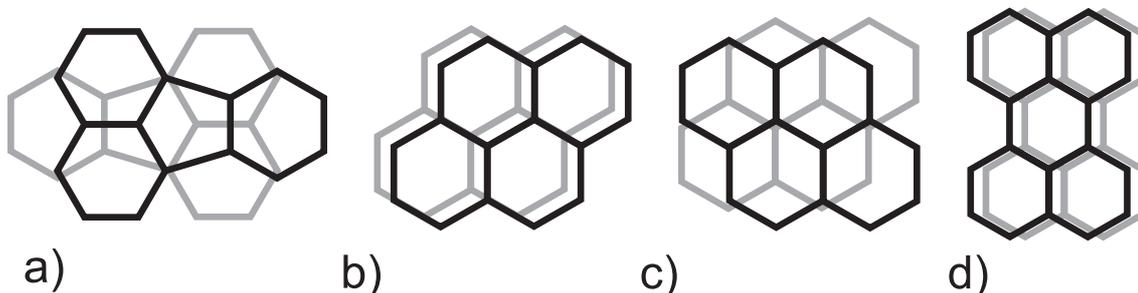


Abbildung 2.11: Bei der Stapelfolge der Arene wird ein optimaler π -Orbitalüberlapp berücksichtigt z. B.: a) FA Stapelschema 180°, b) PY Stapelschema 0°, c) PY Stapelschema 60°, d) PE Stapelschema 0°.

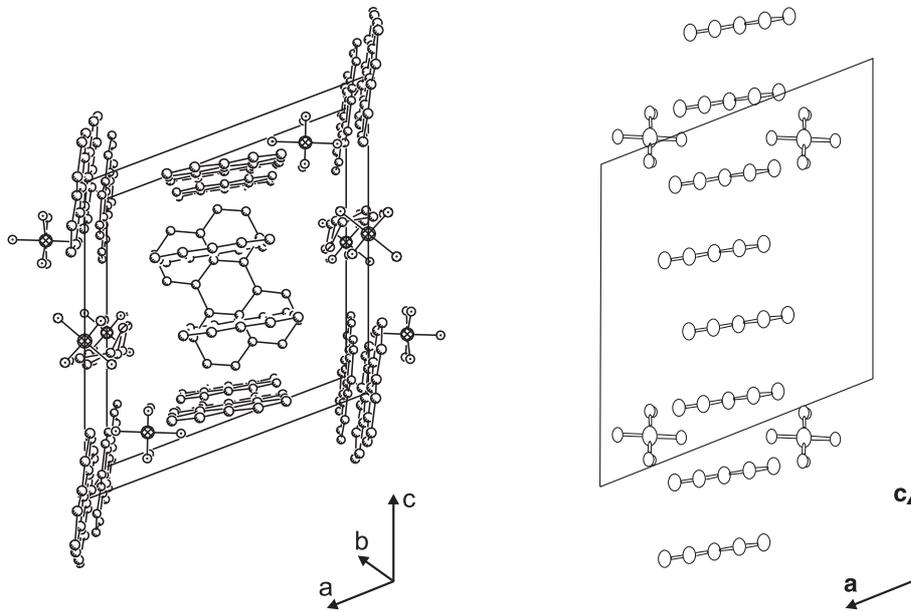


Abbildung 2.12: Kristallstruktur von $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ mit Angabe der Kristallachsen. Links: Ansicht senkrecht zur Stapelebene entlang der kristallographischen b -Achse. Rechts: Projektion in die a - c -Ebene mit reduzierte Darstellung zur besseren Darstellung der Verhältnisse. Die THF-Plätze sind nur teilweise besetzt.

Die monokline Kristallstruktur der Verbindung wurde erstmals von Endres in den 80er Jahren bestimmt [65], sowie 10 Jahre später stöchiometrieabhängig [66]. Abbildung 2.12 zeigt schematisch die Elementarzelle des Arenradikalkationensalzes bei Raumtemperatur. Von den sechs Perylenmolekülen pro Elementarzelle sind vier als Donorstapel entlang der kristallographischen c -Achse übereinander angeordnet und formen das eindimensionale Leitungsband. Entlang dieser Richtung sind aufeinanderfolgende Moleküle nur leicht entlang der a -Richtung versetzt und nahezu parallel zueinander. Die Molekülebene ist um etwa 100° zur Stapelachse gedreht. Die Stapelmoleküle sind tetramerisiert, d.h. sie ordnen sich zu Vierergruppen, bestehend aus jeweils zwei Dimeren wodurch sich eine Gitterkonstante von $c = 13,80 \text{ \AA}$ ergibt. Der Molekülabstand zweier Arene beträgt $3,45 \text{ \AA}$. Weitere Parameter der Kristallstruktur sind $a = 13,04 \text{ \AA}$, $b = 14,12 \text{ \AA}$ und $\beta = 110,8^\circ$. Die restlichen Perylenmoleküle sind um 90° gedreht, tragen nicht zum Leitungsband bei und bilden die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen „Wände“ zwischen den Stapeln. Die Gegenionen sitzen zusammen mit den THF-Lösungsmittelmolekülen ebenfalls in Lücken in den Ebenen der Wände. Aus Überlegungen im Rahmen des *Tight-Binding-Modells* (s. Kapitel

3.6.2) kann die Bandfüllung bestimmt werden. Zu jeder Elementarzelle gehören drei AsF_6 Moleküle, an die jeweils ein Elektron abgegeben werden kann. Den vier, das Leitungsband bildenden Perylenmolekülen bleiben somit fünf Elektronen⁶ aus dem Orbitalüberlapp übrig. Somit ergibt sich eine Bandfüllung von $\frac{5}{8}$. Berücksichtigt man jedoch die Tetramerisierung, erhält man eine Bandfüllung von $\frac{1}{2}$. Die $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ Proben wurden von I. Odenwald im Kristall- und Materiallabor (KML) der Universität Karlsruhe (TH) hergestellt.

$(\text{FA})_2\text{PF}_6$

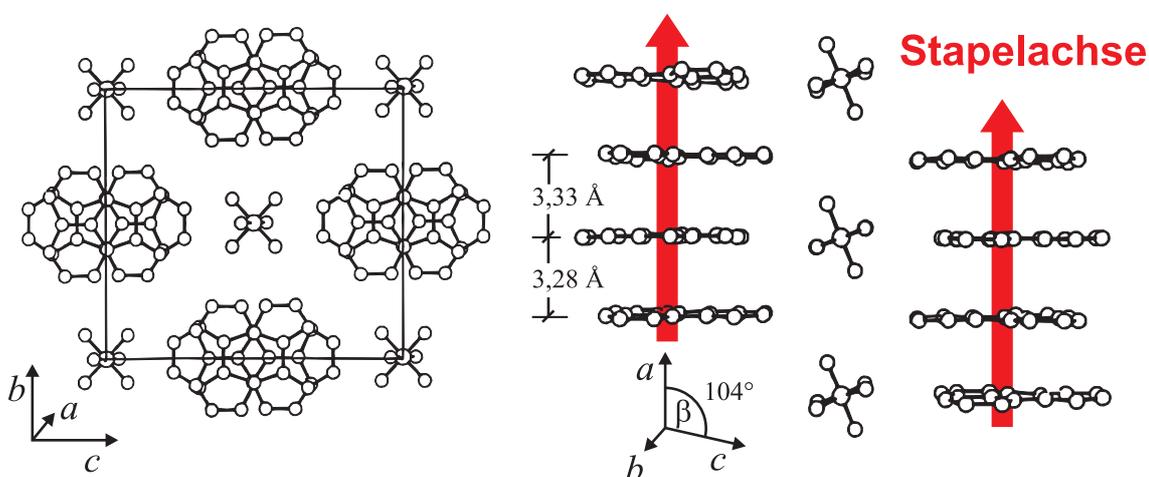


Abbildung 2.13: Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$. Links: Projektion der Elementarzelle auf die FA-Molekülebene (b - c -Ebene). Man erkennt bei der Ansicht entlang der Stapelachse deutlich die 180° -Alternierung des Fluoranthens, sowie die räumliche Trennung der Donor- und Akzeptorstapel. Rechts: Blickrichtung senkrecht zu den aufgetürmten Molekülen entlang der kristallographischen b -Achse. Es besteht eine leichte Dimerisierung der FA-Moleküle.

Die exakte Analyse des kristallinen Aufbaus der Fluoranthenradikalkationensalze gelang erstmals Enkelmann mittels Röntgenstrukturbestimmung [61]. In Abbildung 2.13 ist die monoklin basiszentrierte Elementarzelle dargestellt. Entlang der kristallographischen a -Richtung ordnen sich die FA-Moleküle an, wobei aufeinanderfolgende Moleküle um 180° gedreht sind⁷. Der Abstand zwischen zwei Molekülen beträgt abwechselnd 3,28 Å und 3,33 Å. Es liegt also eine leichte Dimerisierung entlang des hochleitfähigen Stapels vor. Die dadurch resultierende Verdopplung der Elementarzelle bezüglich der a -Richtung führt zu einer Gitterkonstanten von $a = 6,61$

⁶Beachte: Spinartung

⁷Die Drehachse ist dabei parallel zur Stapelachse

Å [67]. Die übrigen Kristallparameter der Elementarzelle sind bei Raumtemperatur $b = 12.57 \text{ \AA}$, $c = 14,77 \text{ \AA}$ und $\beta = 104^\circ$.

Bei $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ gibt es einen Ladungstransfer von je einem Elektron pro zwei FA-Molekülen. Man würde also mit Einbeziehung der Spinartung eine Bandfüllung von $\frac{3}{4}$ erwarten. Jedoch führt die Dimerisierung zu einer Verdoppelung der Einheitszelle. Im Rahmen des *Tight-Binding-Modells* führt dies, ebenso wie zuvor schon bei $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$, zu einem halb gefüllten Leitungsband. Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ Kristalle stammen aus dem Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF), Universität Bayreuth und wurden mit großer Sorgfalt in Hinblick auf Probenreinheit und -qualität von J. Gmeiner synthetisiert.

2.2.3 Wichtige physikalische Eigenschaften

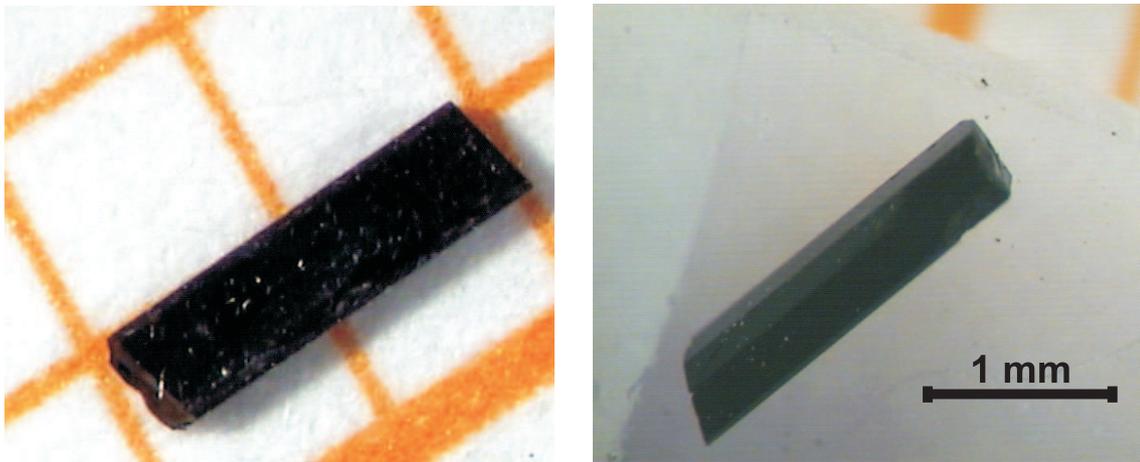


Abbildung 2.14: Mikroskopische Digitalaufnahmen typischer, nadelförmig gewachsener Arenradikalkationsalze. Links: $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristall auf einem Millimeterraster. Rechts: Aufnahme eines $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ -Kristalles auf einem Probenträger aus Teflon mit geeichtem Maßstab. Die Stapelachse stimmt in beiden Fällen mit der längsten Achse der Kristalle überein. Deutlich ist auch die leichte Abweichung der Kristallkanten von einem 90° -Winkel zu erkennen.

Dieser Abschnitt stellt einige der besonderen Eigenschaften der quasi-eindimensionalen Leiter aus der Familie der Arenradikalkationsalze vor. Im Mittelpunkt stehen natürlich die Systeme $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$, jedoch findet man auch bei anderen Vertretern dieser Ladungs-Transfer-Salze gleiche oder zumindest sehr ähnliche Merkmale. Das erste Charakteristikum ist natürlich das Aussehen, Form und Habitus der untersuchten Materialsysteme. Die Proben sind je nach Zuchtparametern entweder nadel- oder plättchenförmig, wobei im ersteren Fall die lange

Achse mit der Stapelung der Arenmoleküle übereinstimmt. Abbildung 2.14 zeigt zwei Aufnahmen von typischen Kristallen. Deutlich ist eine leichte Abschrägung zu erkennen, die die Kristallsymmetrie widerspiegelt ($\beta = 104^\circ$ bzw. $\beta = 110,8^\circ$).

Leitfähigkeit

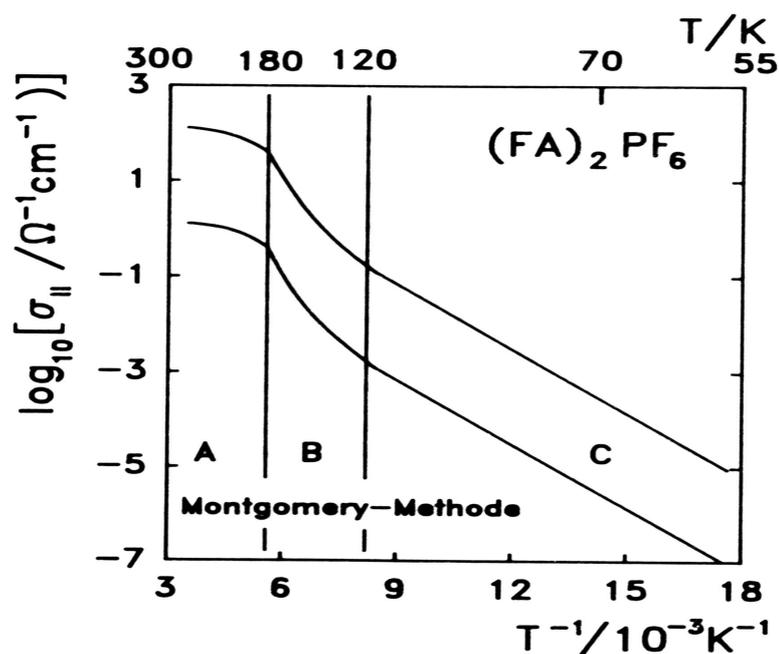


Abbildung 2.15: DC-Leitfähigkeitsmessung an $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ nach der Montgomery-Methode, bei der gleichzeitig σ_{\parallel} und σ_{\perp} gemessen wird in einer Arrheniusauftragung aus [68, 69]. Sowohl die große Anisotropie als auch die Temperaturabhängigkeit, die in drei Bereiche (A,B, und C) separiert werden kann (s. Text), ist zu erkennen.

Ein gemeinsames Merkmal aller Arenradikalkationensalze, sowie ein erstes Indiz für die guten elektronischen Transporteigenschaften von $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$, ist der schwarz schimmernde Glanz. Dies bestätigen eine Vielzahl an optischen und elektrischen (DC und AC) Leitfähigkeitsmessungen, die in den vergangenen Jahrzehnten von mehreren Forschergruppen unternommen wurden [31, 32, 33, 49, 70, 71, 68].

Abbildung 2.15 zeigt stellvertretend eine temperaturabhängige DC-Untersuchung nach der Montgomery Methode von Th. Schimmel aus dem Jahre 1989 an $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ in der Arrheniusauftragung. Mehrere Fakten sind an dem Schaubild erkennbar. Zum einen ist die hohe Leitfähigkeit von etwa 400 S/cm entlang der Stapelachse der

FA-Moleküle, die mit σ_{\parallel} gekennzeichnet ist, bemerkenswert. Dagegen ist der Elektronentransport in der Ebene senkrecht dazu (σ_{\perp}) erheblich kleiner, die Anisotropie $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ beträgt etwa 300. Zusammen mit optischen Untersuchungen der Leitfähigkeit, die Hinweise auf nichtmetallisches Verhalten senkrecht zur Stapelrichtung ergaben, zeigt dies, dass kohärenter Spin- und Ladungstransport der Elektronen nur entlang der Stapelachse möglich ist. In der quer dazu stehenden Ebene ist die Elektronenbewegung durch Hüpfprozesse gekennzeichnet. Schließlich ist deutlich die starke Temperaturabhängigkeit von σ in beiden Orientierungen zu sehen. Jedoch zeigt die Leitfähigkeit kein für ein Metall übliches Wärmeverhalten. Sondern $\sigma(T)$ nimmt zu tieferen Temperaturen hin immer mehr ab. Drei Temperaturbereiche, markiert durch A, B und C, können unterschieden werden. Bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (A) und etwa 180 K ist die Probe hochleitend und $\sigma(T)$ nimmt nur leicht ab. Der zweite Abschnitt B ist der des sog. Peierlsüberganges (s. Kapitel 3.2.1). Das System geht dabei von einem metallischen in einen halbleitenden Zustand über, aufgrund einer sich öffnenden Bandlücke. In Bereich C ist der Phasenübergang abgeschlossen, es liegt ein CDW-Grundzustand vor (s. Kapitel 3.2.2).

Phasenübergänge

In beiden Radikalkationensalzen finden zwei Phasenübergänge statt, wie u. a. Röntgendiffraktometeranalysen zeigen (s. Abb. 2.16 und Abb. 2.17).

Zum einen tritt ein struktureller Phasenübergang 2. Ordnung auf. Dabei verdrehen sich, zu tieferen Temperaturen hin, Untergitter von Arenmolekülstapeln gegeneinander. In $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ beginnt diese Drehung bei $T_{S,(FA)} = 202$ K und beträgt bei $T = 120$ K ungefähr 8° [62]. Aus den Messungen an $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ ergibt sich eine Übergangstemperatur $T_{S,(PE)} = 171,5$ K [64], [72].

Der andere beobachtbare Phasenübergang ist die erwähnte Peierlsinstabilität. Diesen Übergang 2. Ordnung findet man in allen quasi-eindimensionalen Leitern aus der Familie der Arensalze. Wie in Kapitel 2.1.2 angedeutet wurde und Kapitel 3.2 noch ausführlicher zeigen wird, ist diese Änderung von einem halbleitenden zu metallischem Verhalten ein Phänomen, das nur in eindimensionalen bzw. quasi-eindimensionalen Systemen möglich ist. Es ist daher ein Kennzeichen niederdimensionaler Systeme. Die Übergangstemperatur für $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ beträgt $T_{P,(PE)} = 102$ K, bei $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ liegt der Wert bei $T_{P,(FA)} = 182$ K. Bei diesen Angaben ist zu beachten, dass sie nur für extrem reine Proben gelten, denn T_P variiert je nach Defektkonzentration (s. Kapitel 2.2.4) [64].

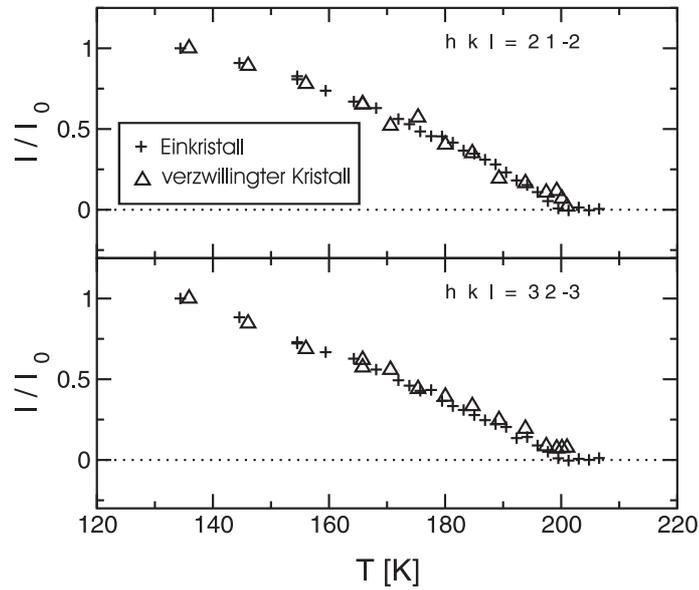


Abbildung 2.16: Integrierte Röntgenintensität von Reflexen, die oberhalb des strukturellen Übergang T_S verschwinden, aufgetragen über der Temperatur für zwei $(FA)_2PF_6$ Kristalle (Einkristall und Zwilling) [73].

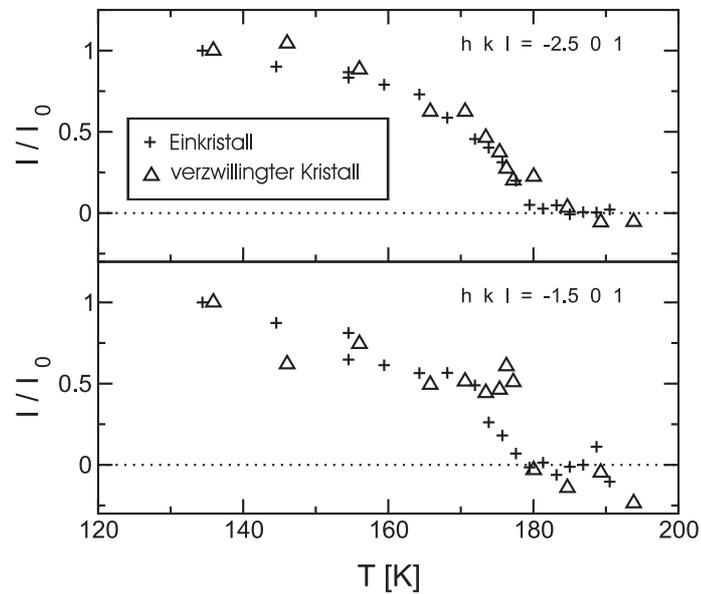


Abbildung 2.17: Integrierte Röntgenintensität von Überstrukturreflexen, die oberhalb des Peierlsüberganges T_P verschwinden, aufgetragen über der Temperatur für zwei Kristalle (Einkristall und Zwilling) [73].

Weitere wichtige Merkmale

Die Dynamik des Elektronenspin- und Ladungstransports der Arenradikalkationensalze, wie $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$, ist von zwei dominierenden Prozessen geprägt. Zum einen von der großen Anisotropie bezüglich der Leitungselektronenbewegung, zum anderen von der Peierlsinstabilität und dem damit verbundenen CDW-Grundzustand.

Wie noch gezeigt wird (s. Kapitel 3.6.3), ist es für die Untersuchung der Transportmechanismen der Leitungselektronen in diesen Systemen von großem Vorteil, dass Elektronenspindiffusionsexperimente mit Hilfe gepulster Elektronenspinresonanz (ESR) möglich sind (s. Kapitel 5). Entscheidend für deren Anwendbarkeit ist letztendlich die schwache Spin-Bahn-Kopplung der Leitungselektronen in Radikalkationensalzen. Diese führt zusammen mit der schnellen Hüpftrate senkrecht zur Stapelrichtung zu einer einzelnen äußerst schmalen Lorentzlinie. Dabei gilt $T_1 \approx T_2$, wenn die Austauschwechselwirkung zwischen Leitungselektronen- und Defektspins und die daraus resultierende Winkelabhängigkeit vernachlässigt wird. Aus diesem Grund besitzt $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ mit etwa $\Delta B_{\frac{1}{2}} \approx 10$ mG eine der schmalsten in einer Substanz beobachtbaren Linienbreiten.

2.2.4 Der Einfluss von Defekten

Die Symmetrie eines kristallinen Festkörpers ist nie perfekt. Die Zucht und das Kristallwachstum ist immer verbunden mit Kristallfehlern wie Punktdefekten, Korngrenzen oder Versetzungen, die die wohlgeordnete Kristallstruktur stören. Es liegt in der Natur dieser Systeme, dass die Wirkung auf die oben in Kapitel 2.2.3 beschriebenen physikalischen Eigenschaften in quasi-eindimensionalen Metallen ungleich höher ist, als im dreidimensionalen Fall. Abbildung 2.18 soll schematisch die Situation in einem quasi-eindimensionalen Arenradikalkationensalz widerspiegeln. Die hochleitenden Kanäle, dargestellt durch parallele weiße Balken, werden von Defekten verschiedenster Art unterbrochen.

Eine besondere Rolle spielen dabei vor allem paramagnetische Defekte deren Tieftemperatursuszeptibilität einem Curie-Gesetz folgt. Die Messung in Bild 2.19 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$. Deutlich sind zwei separate Bereiche unterscheidbar, wenn man von dem als Untergrund abziehbaren Diamagnetismus absieht. Zum einen beobachtet man im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 90 K die Hochtemperatursuszeptibilität der Leitungselektronen (Pauli-Suszeptibilität), wobei das Abknicken und der sich anschließende starke Abfall unterhalb 182 K den Peierlsübergang und das damit verbundene Öffnen der Bandlücke widerspiegelt. Andererseits findet sich ein Tieftemperatursignal der Defekte, das ab ca. 50 K einen Curie-artigen Anstieg zeigt.

Der Einfluss der paramagnetischen Defekte auf das quasi-eindimensionale Verhalten

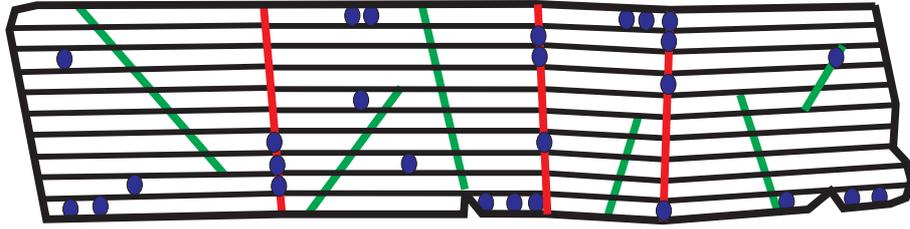


Abbildung 2.18: Schematische Struktur der quasi-eindimensionalen Radikalkationensalze. Die hochleitfähigen Kanäle sind durch die parallel angeordneten weißen Balken symbolisiert. Neben paramagnetischen punktförmigen Defekten reduzieren Risse und Versetzungen (grüne Linien) und Korngrenzen von Mosaikstrukturen (rote Linien) die Spindiffusion.

der Arenradikalkationensalze ist immens. Dabei werden drei verschiedene Arten in der Literatur unterschieden [75, 76]. Zum einen gibt es sog. „Alterungsdefekte“. Diese entstehen durch chemische Zersetzungsprozesse vor allem an der Oberfläche der Arensalze oder in Einschlüssen im Kristallinneren bei der Kristallzucht und ergeben bei Messungen mittels cw⁸-ESR (s. Kapitel 5.2) eine große Linienbreite und eine starke Linienverschiebung.

Die beiden anderen Defekttypen sind mit dem Peierlsphasenübergang und der damit verbundenen Gitterverzerrung korreliert. Durch diese Umstrukturierung des Kristalls ordnen sich die Arenmoleküle in Vierergruppen, es kommt zur Tetramerisierung. Wenn nun die Arenstapel von Defekten durchsetzt sind, unterteilen diese die Molekülstapel in kleinere Einheiten. Mit einer gleichgroßen Häufigkeit von 50% bleiben entweder Dimere oder aber einzelne Moleküle, die je nach lokaler Stöchiometrie Radikale sein können, übrig. ESR-Untersuchungen ergeben für den ersten Fall eine vergleichsweise schmale Linienbreite, denn die Elektronen der Dimere sind über einen größeren Bereich delokalisiert. Sie deuten also auf den metallischen Charakter bei höheren Temperaturen hin, zeigen aber noch ein Curie-Verhalten. Bei den Einzelmolekülen ist die Situation anders, diese zeichnen sich, analog den Alterungsdefekten, durch eine große Linienbreite aus.

Die letzte Sorte Defekte ist ebenfalls mit dem Peierlsübergang verknüpft. Der Effekt beruht wieder auf der Tatsache, dass durch Defekte die Arenstapel und damit die Leitungskanäle (s. Abbildung 2.18) in Segmente geteilt werden. Es zeigt sich, dass die Defektkonzentration und damit die Kanallänge mit der Peierlsübergangstemperatur direkt korreliert sind [77, 78, 79, 80]. Der Peierlsübergang kann sogar völlig unterdrückt werden, wenn die Kettenlänge klein genug ist (100 bis 1000 Moleküle, je nach Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung). Diese Kanäle bleiben auch bei sehr tiefen Temperaturen in der metallischen Phase, was zu einem delokalisierten

⁸continuous wave

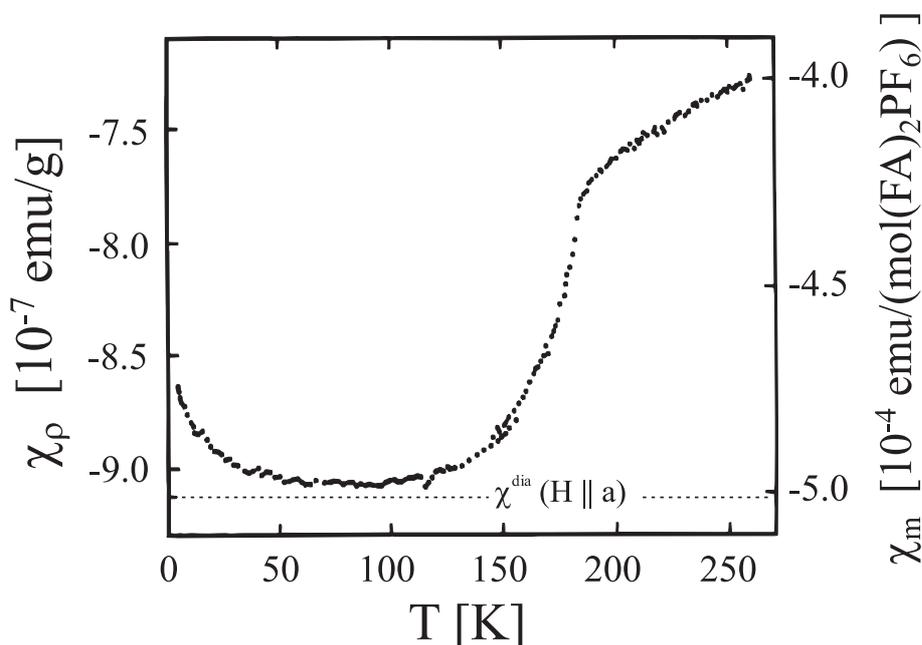


Abbildung 2.19: Charakteristische Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Arenradikalkationsalzen am Beispiel von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ aus einer Messung mittels Faradymagnetometer [74]. Analog zu Abb. 2.15 sind die verschiedene Temperaturbereiche der Leitungselektronenssuszeptibilität zu erkennen (s. Text). Bei $T_P=186$ K ist deutlich die Peierlsinstabilität und der damit verbundenen Phasenübergang von einem metallischen Verhalten bei höheren Temperaturen zu einem sich anschließenden halbleitenden Zustand, aufgrund einer sich öffnenden Bandlücke, sichtbar. Im Tieftemperaturbereich ($T < 50$ K) steigt das Signal wieder an und läßt sich mit einem Curie-Gesetz beschreiben. Diese Suszeptibilität stammt von den Defekten (s. Text).

Defektsignal führt. Mit anderen Worten kann durch diese letzte Defektart der Peierlsübergang unterdrückt oder zumindest verschoben werden. Dieser eindrucksvolle Einfluss von Kristalldefekten auf die physikalischen Eigenschaften ist in der Messung in Abbildung 2.20 dargestellt. Diese zeigt die eindimensional ortsaufgelöste ESR-Suszeptibilität eines mikrostrukturierten $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls, mit alternierender Defektkonzentration entlang der Stapelachse. Deutlich ist zu erkennen, dass der Peierlsübergang in den defektreichen Regionen unterdrückt ist, während er in den Gebieten geringer Konzentration deutlich an dem Knick in der Signalintensität zu erkennen ist.

Dies ist jedoch nicht der einzige Effekt paramagnetischer Kristallfehler. Es zeigt sich auch, dass die in der ESR so wichtige Größe der transversalen Relaxationsrate

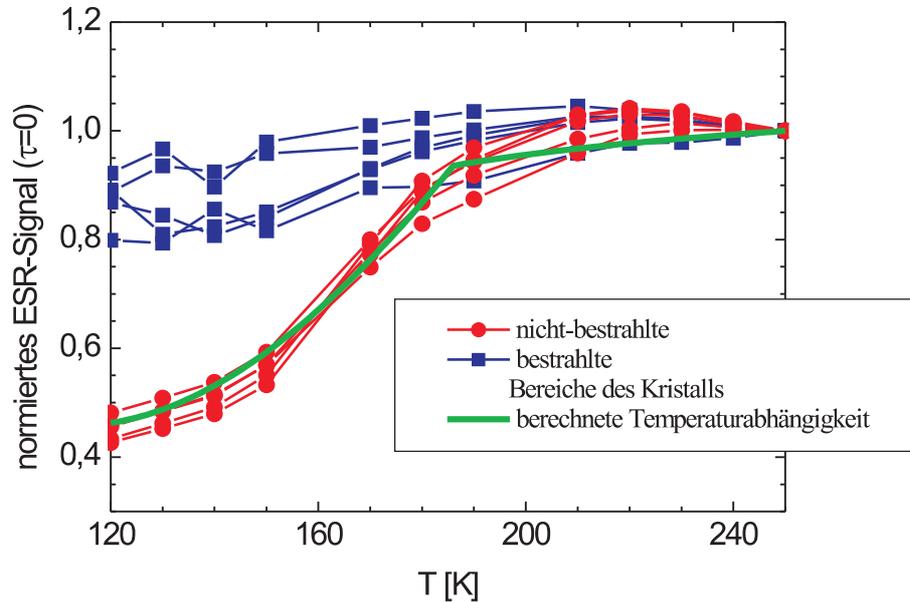


Abbildung 2.20: Experimentelle Bestätigung der Unterdrückung des Peierlsüberganges durch erhöhte Defektkonzentrationen (Beispiel: $(\text{FA})_2\text{PF}_6$). Durch Vergleich der Temperaturabhängigkeit der normierten ESR-Suszeptibilität zwischen bestrahlten (hohe Defektkonzentration) und unbestrahlten (niedrige Defektkonzentration) Bereichen eines mikrostrukturierten Kristalls wird die Unterdrückung des Peierlsübergangs durch einen hohen Defektanteil deutlich. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung eines Datensatzes mit Gl. (3.43) (s. Kapitel 3.6.2) [81].

T_2^{-1} in Arenradikalkationensalzen von der Anzahl lokalisierter Defekte abhängt [82]. Demnach sinkt die Rate mit der Konzentration zunächst, durchläuft ein Minimum, um dann wieder anzusteigen. Der Grund dieses Verhaltens liegt in dem Wechselspiel zweier gegensätzlicher Prozesse. Anfänglich sinkt die resultierende Rate durch den stärkeren Einfluss der nur schwach ans Gitter relaxierender Defekte, jedoch wird die Dipol-Dipol Wechselwirkung immer größer und macht damit diesen Relaxationspfad immer wirkungsvoller. Resultat ist, dass die Rate ein Minimum bei einer bestimmten Defektkonzentration durchläuft, bei dem beide Prozesse genau gleichgroß sind. Diese Tatsache spiegelt sich in der zweidimensionalen orts aufgelösten Puls-ESR-Messung in Abbildung 2.21 wieder, in der eine T_2 -Verteilung eines $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls zu sehen, wobei die Zeichenebene mit der Molekülebene übereinstimmt [73]. Wie zu erkennen ist besteht der Kristall aus Regionen mit stark unterschiedlichen T_2 -Zeiten. Wie detaillierte Untersuchungen ergaben, handelt es sich dabei um einen Kristall, der aus mehreren Domänen mit unterschiedlicher Defektkonzentration aufweist [83].

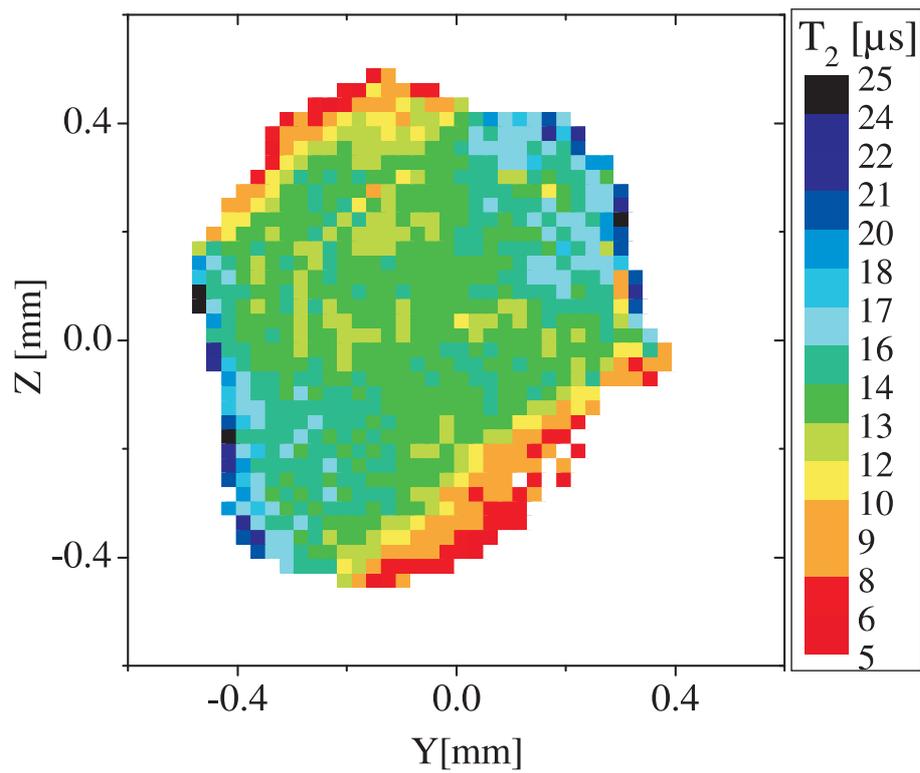


Abbildung 2.21: Zweidimensionale orts aufgelöste transversale Relaxationszeit T_2 eines $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls. Es sind Gebiete mit stark variierenden Zeiten beobachtbar. Untersuchungen ergaben, dass dies eine Folge einer Domänenstruktur mit unterschiedlicher Defektkonzentration ist [73].

Kapitel 3

Theorie niederdimensionaler metallischer Systeme

3.1 Allgemeine Betrachtungen

In der Physik geht man meist von einfachen überschaubaren Modellen aus und implementiert Schritt für Schritt zusätzliche Effekte. Sukzessive werden weitere Einflüsse, die eine Rolle spielen und gegebenenfalls mit einander wechselwirken, berücksichtigt. Immer wieder wird mit dem realen System verglichen, um zu verifizieren ob das physikalische Verhalten korrekt beschrieben wird. Das Modell wird komplexer und detaillierter. Oft reicht auch die einfache Darstellung aus, so dass Sachverhalte, innerhalb gewisser Rahmenbedingungen richtig wiedergegeben werden. Durch die Vereinfachung wird das Problem auf das Wesentliche reduziert. Beispiele in der Physik finden sich überall - wie beispielsweise die klassische Mechanik der Massepunkte oder in der Festkörperphysik die eindimensionale lineare Federkette mit periodischen Randbedingungen.

Daher ist es vielleicht auf den ersten Blick erstaunlich, dass bei metallischen Festkörpern diese Vereinfachung vom dreidimensionalen auf den eindimensionalen Fall nicht funktioniert. Das eindimensionale Elektronensystem unterscheidet sich auf dramatische Weise vom dreidimensionalen. Dieses Verhalten ist die Ursache für das immense wissenschaftliche Interesse in der Erforschung und Untersuchung niederdimensionaler, oder genauer eindimensionaler bzw. quasi-eindimensionaler Systeme. Das physikalische Verhalten von Metallen ist also stark dimensionsabhängig. In eindimensionalen metallischen Festkörpern müssen die elektronischen Eigenschaften anders beschrieben werden, da gängige und erfolgreiche Modelle und Konzepte nicht mehr gültig sind. Der Grund ist, dass die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen nicht mehr vernachlässigbar klein sind, sondern es eine starke Korrelation zwischen ihnen gibt, die das System dominiert.

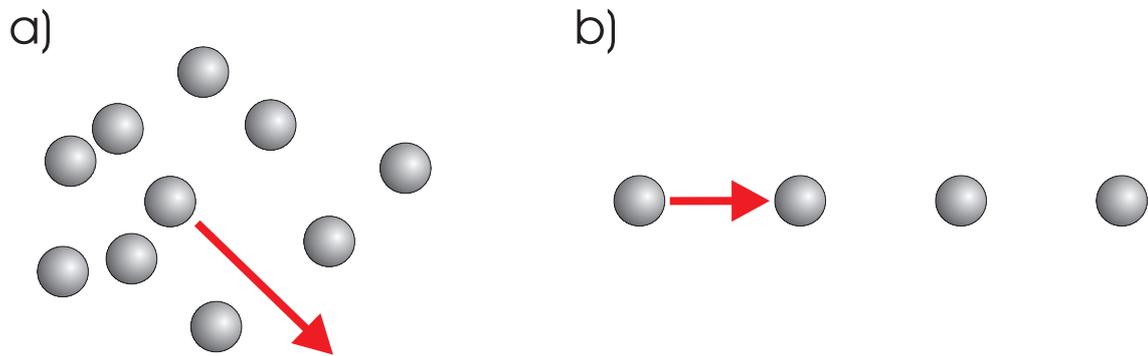


Abbildung 3.1: Schematische, stark vereinfachte Darstellung eines freien Elektronengases im a) höherdimensionalen und b) eindimensionalen Fall. Im Gegensatz zu a) ist in b) keine Einzelanregung mehr möglich, sondern jedes Elektron beeinflusst seine Nachbarn und es gibt somit nur kollektive Anregungen.

Intuitiv veranschaulichen lässt sich das schematisch mit Abbildung 3.1. Ohne jegliche Rechnung ist leicht einzusehen, dass Wechselwirkungen im eindimensionalen eine enorme und viel größere Rolle spielen als in höheren Dimensionen.

Im zwei- oder dreidimensionalen Fall (s. Abb. 3.1 a)) kann sich ein Elektron, symbolisiert als graue Kugel, praktisch unabhängig und unbeeinflusst von weiteren Elektronen bewegen; eine freie fast individuelle Anregung ist möglich. Im Eindimensionalen geht dies nicht, es gibt keine individuelle Bewegung bzw. Anregung; die Propagation eines Elektrons führt über die Elektron-Elektron Wechselwirkung zu einer kollektiven Auslenkung und Störung des Gesamtsystems.

Schon an dieser stark vereinfachten Darstellung wird deutlich, dass in niederdimensionalen metallischen Systemen das Konzept der sonst so erfolgreichen und viele Phänomene im Festkörper korrekt beschreibenden Einelektronennäherung unter Umständen versagt. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander ist nicht mehr vernachlässigbar klein.

Jedoch schon im Rahmen der Einelektronennäherung, bei der im wesentlichen nur die Streuung der Elektronen an Störstellen und Phononen berücksichtigt wird, nimmt der eindimensionale Fall im Metall eine Sonderstellung ein. Dies soll kurz erläutert werden.

Die elementaren Anregungen des metallischen Systems sind analog zum Halbleiter durch Elektron-Loch-Zustände gegeben. Im Gegensatz zum Halbleiter existieren Anregungen im Metall mit beliebig kleinen Energien, da das elektrochemische Potential (Fermi-Energie) im Band und nicht in der Energielücke liegt. Deutlich wird dies u. a. in der Abschirmung des langreichweitigen Coulomb-Potentials. Eine negative

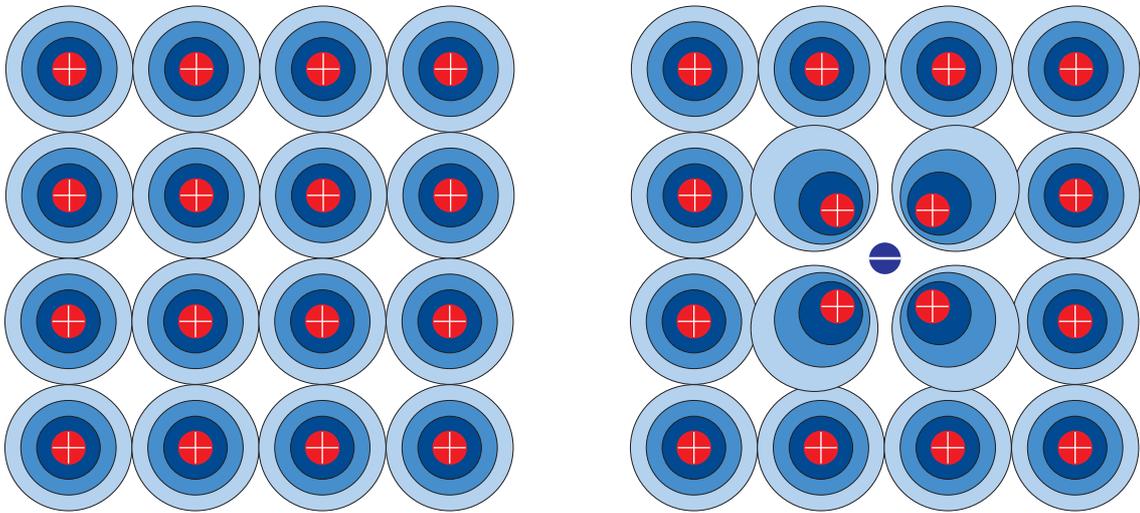


Abbildung 3.2: Polarisierungseffekt einer zusätzlichen negativen Ladung in einem Metall. Links ist das ungestörte System ohne die weitere Ladung abgebildet. Positiv geladene Atomrümpfe (rot) sind von negativen Elektronenwolken umgeben (blau). Im rechten Bild kommt es durch die erzeugte Polarisation der zusätzlichen Ladung zu einem Abschirmeffekt (s. Abb. 3.3).

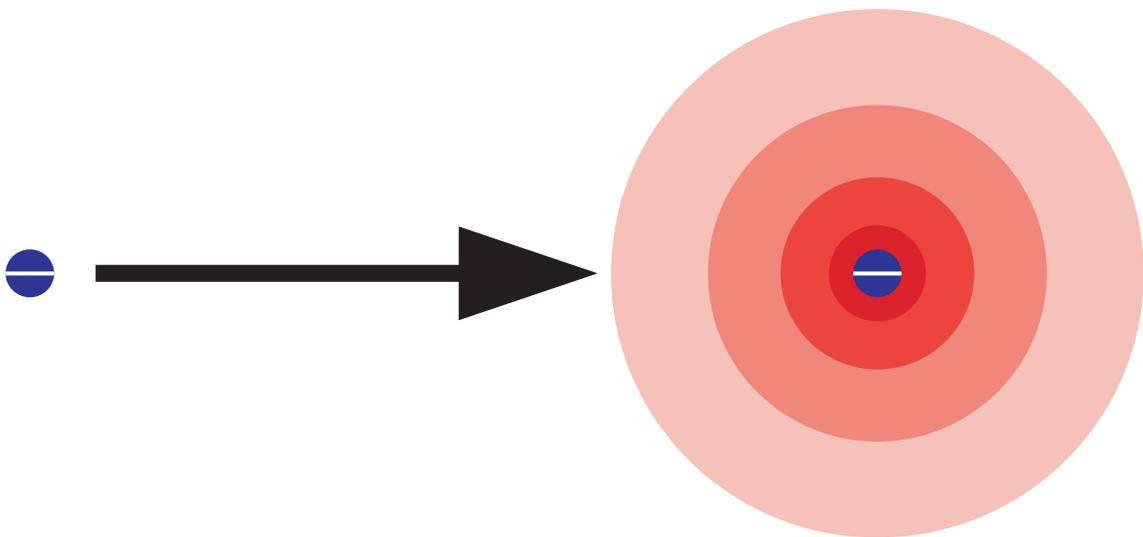


Abbildung 3.3: Ergebnis der in Abb. 3.2 dargestellten Ladungsverschiebung im Kristall: Eine negative Ladung (blau) ist im Metall, durch die Polarisation des Gitters, von einer effektiven positiven Ladungswolke (rot) umgeben.

Punktladung im Elektronengas führt zu einer Abnahme der Dichte der Elektronen in ihrer Umgebung (benachbarte Elektronen werden abgestoßen), so dass die Punktladung von einer bezüglich der Ladungsdichte der Elektronen positiv geladenen Wolke umgeben ist. In der Umgebung der Störung am Ort \vec{r} wird die Ladungsdichte aus dem Gleichgewichtszustand um folgenden Wert verschoben:

$$\Delta n(\vec{r}) = -D(E_F)e\phi(\vec{r}) \quad (3.1)$$

Dabei ist D die Zustandsdichte und E_F die Fermi-Energie. Mit Hilfe der Poisson-Gleichung und der an Position \vec{r}_0 sitzenden Punktladung erhält man:

$$\nabla^2\phi(\vec{r}) = \frac{e}{\epsilon_0} [\Delta n(\vec{r}) - \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)] \quad (3.2)$$

Die kugelsymmetrische Lösung, die die Abschwächung des Coulomb-Potentials beschreibt ist das kurzreichweitige Yukawa-Potential, wobei r_{TF} die Thomas-Fermi-Abschirmlänge ist:

$$\phi(r) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-r/r_{TF}}}{r} \quad (3.3)$$

Im Vergleich dazu können im Halbleiter nur wenige Elektronen zur Abschirmung beitragen ($D(E_F) = 0$), hier beschränkt sich die Wirkung auf Polarisierungseffekte elektrischer Dipolmomente.

Die Reaktion des Elektronengases auf ein zeitabhängiges äußeres Potential $V_a(\vec{r}, t)$ wird durch die sog. Lindhard-Funktion beschrieben. Ausgangspunkt des Problems ist die Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander; d.h. dass sich das effektive Potential, das auf die Ladungsträger wirkt aus zwei Beiträgen, nämlich aus V_a und einem induzierten Potential V_i , das sich aus der Ladungsverteilung der Elektronen ergibt, zusammensetzt. Mit n_0 , der uniformen Dichte der Ladungsträger ohne Potential, gilt folgender Zusammenhang:

$$n(\vec{r}, t) = n_0 + \delta n(\vec{r}, t) \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 V_i &= -4\pi e^2 \delta n(\vec{r}, t) \\ \nabla^2 V_a &= -4\pi e^2 n_a(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie, innerhalb der Näherung der sog. linearen Antwort (*linear response*), bei der das Gesamtpotential proportional zu der äußeren Störung ist, erhält man durch Entwicklung nach Fourierkomponenten schließlich:

$$V(\vec{q}, \omega) = \frac{V_a(\vec{q}, \omega)}{\epsilon(\vec{q}, \omega)}, \quad \text{mit} \quad \epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(\vec{q}, \omega) \quad (3.6)$$

Dabei entspricht q dem Impulsübertrag vom Grundzustand in einen angeregten Zustand. $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ wird als dynamische Dieletrizitätsfunktion bezeichnet. Die Suszeptibilität $\chi(\vec{q}, \omega)$ wird durch die sogenannte Lindhard-Funktion ausgedrückt, dem eigentlichen Ergebnis dieser Berechnung:

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{f_0(\vec{k} + \vec{q}) - f_0(\vec{k})}{E(\vec{k} + \vec{q}) - E(\vec{k}) - \hbar\omega} \quad (3.7)$$

Berechnet man mit Hilfe der Gleichung (3.7) die statische Suszeptibilität (Dichteresponsefunktion) in verschiedenen Dimensionen ergibt sich folgendes Resultat:

$$\chi(\vec{q}, \omega = 0) \propto \begin{cases} \frac{1}{q} \ln \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right|, & 1D \\ 1 - \left(1 - \frac{4k_F^2}{q^2} \right) \theta(q - 2k_F), & 2D \\ 1 - \frac{q}{4k_F} \left(1 - \frac{4k_F^2}{q^2} \right) \ln \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right|, & 3D \end{cases} \quad (3.8)$$

Abbildung 3.4 zeigt alle 3 Funktionen graphisch. Auffallend ist die Tatsache, dass in allen Dimensionen in $\chi(\vec{q}, \omega = 0)$ eine Singularität bei $q = 2k_F$ vorhanden ist. Deren Ausprägung wird mit steigender Dimension schwächer. Beginnend mit einer logarithmischen Divergenz im eindimensionalen Fall ist in zwei Dimensionen noch ein Knick beobachtbar, im Dreidimensionalen schließlich besteht die Divergenz nur noch in der Ableitung. Hier deutet sich die Sonderstellung des eindimensionalen metallischen Festkörpers, in Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften, an. Dieses unterschiedliche Verhalten ergibt sich aus der unterschiedlichen Geometrie der Fermi-Fläche in ein, zwei und drei Dimensionen und lässt sich mit Hilfe von Abbildung 3.5 schematisch veranschaulichen.

Dazu betrachtet man die Elektron-Phonon Wechselwirkung in Metallen, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird durch die Abschirmeffekte, d.h. die Dichte-Responsefunktion (3.8) wiedergegeben. Aufgrund des Pauli-Verbots ist eine Phononenemission bzw. -absorption von der Größenordnung $k_B T$ nur für Zustände in der Nähe der Fermi-Fläche möglich. Daher sind prinzipiell nur zwei Prozesse möglich. Zum einen die Elektron-Phonon-Streuung an langwelligen akustischen Phononen mit $q \approx 0$, die die Energie der Elektronen praktisch kaum ändert. Dieser Fall der quasi-elastischen Streuung ist in allen Dimensionen prinzipiell gleich. Daneben gibt es jedoch die Möglichkeit der Streuung eines Elektrons auf die andere Seite der Fermi-Fläche, also von $-k_F$ nach $+k_F$ und umgekehrt, mittels Absorption bzw. Emission eines Phonons mit der Wellenzahl $q \pm 2k_F$. Bei diesem Rückstreuprozess wird die Richtung geändert oder genauer gesagt der Impuls des Elektrons invertiert. Da nun im

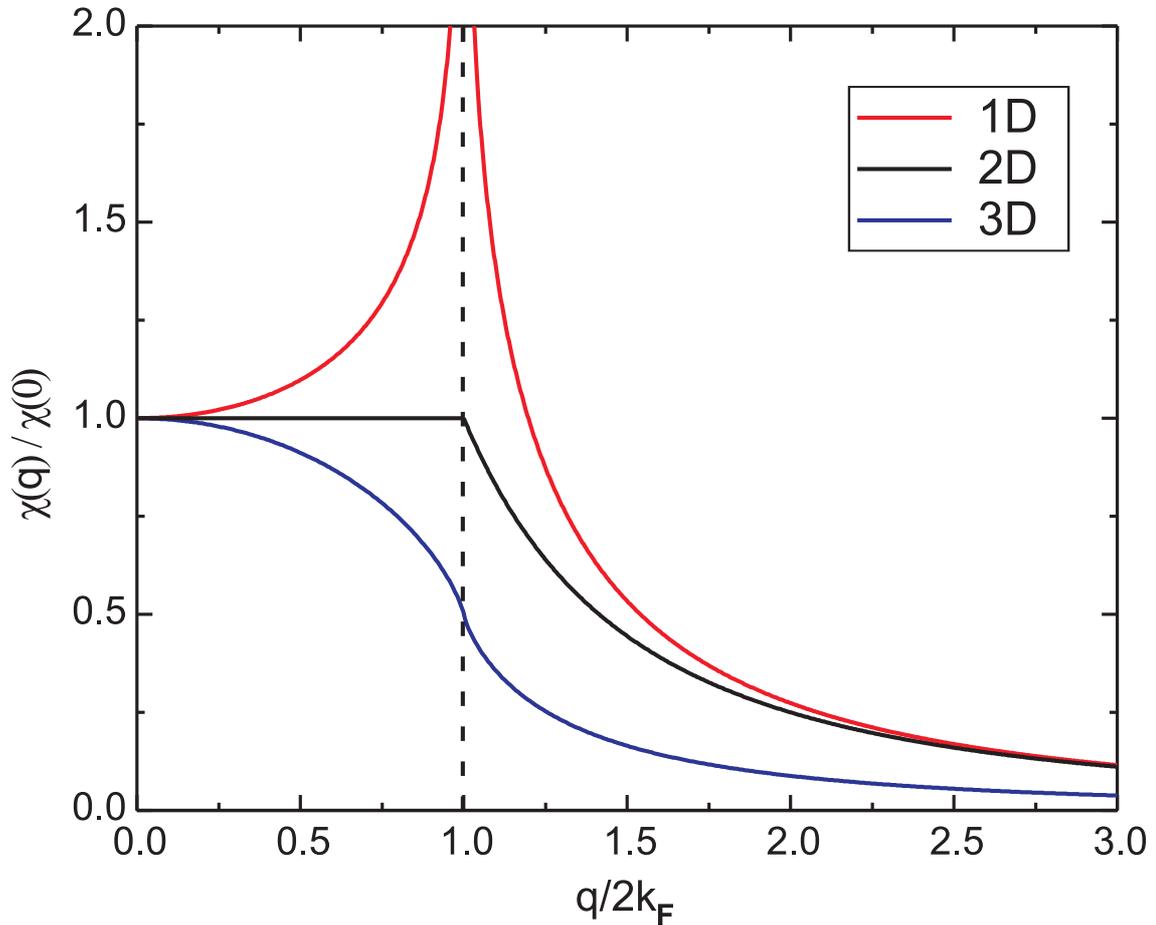


Abbildung 3.4: Statische Suszeptibilität (Dichteresponsefunktion) in ein, zwei und drei Dimensionen.

Eindimensionalen die Fermi-Fläche aus zwei parallelen Ebenen mit dem Abstand von exakt $2k_F$ besteht, ist es möglich die gesamte Fermi-Fläche durch Streuung mit der Phononenmode in sich selbst überzuführen. Dies wird in der Literatur auch als *nesting* bezeichnet. Während diese Mode in zwei und drei Dimensionen nur mit einem Bruchteil der Zustände wechselwirkt, werden im eindimensionalen Fall alle Elektronenzustände durch diesen Phononenimpuls in sich selbst übergeführt. Damit ist anschaulich die Singularität der Dichteresponsefunktion im eindimensionalen metallischen System erklärbar.

Diese Instabilität, d.h. das „Aufweichen“ oder besser ausgedrückt die starke Renormierung der Elektron-Phonon-Streuung bei $q = 2k_F$, die im eindimensionalen Fall zu

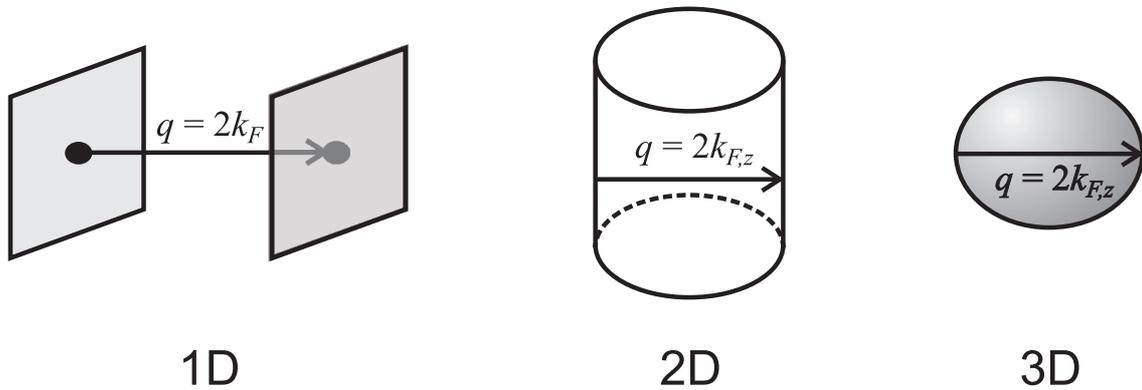


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Elektron-Phonon Streuung für die Fermi-Fläche im ein-, zwei- und dreidimensionalen elektronischen Leitungsband eines dreidimensionalen Festkörpers.

einer Singularität führt, wird *Kohn-Anomalie* genannt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass dieses besondere Verhalten im eindimensionalen Metall hier nur anschaulich dargestellt wurde. Theoretisch lässt sich das Phänomen quantenmechanisch im Rahmen der Störungstheorie beschreiben, beispielsweise im sog. Jellium-Modell, wobei die Ionen ein elastisches Medium bilden [84] oder aber mit Hilfe des eindimensionalen Fröhlich-Hamiltonoperators [85]. Bei der Störungsrechnung kommt es dabei bei $q = 2k_F$ zu negativen Frequenzen, d.h. zu unphysikalischen Lösungen, was auf einen Mangel der Näherung hinweist. Es zeigt sich, dass zur vollständigen Beschreibung die Situation nicht störungstheoretisch angegangen werden kann, sondern die gemeinsame Reaktion der Elektronen und Phononen exakter beschrieben werden muss, ganz ähnlich der Theorie der Supraleitung. Dies führt schließlich zum Modell der Ladungsdichtewelle. Die Analogie zu der Situation der Supraleitung zieht sich dabei durch den gesamten Formalismus der CDW. Man nutzt sie oft bewußt bei Berechnungen und Beschreibungen aus. Es handelt sich also bei der CDW ¹, wie bei der BCS²-Theorie der Supraleitung, um einen neuen kohärenten kollektiven Grundzustand in den das System kondensiert.

Abschließend sei bemerkt, dass bis jetzt immer reine eindimensionale Systeme betrachtet wurden. Qualitativ bleiben die Aussagen auch im quasi-eindimensionalen Fall gültig (s. Kapitel 3.2.3), solange die Dispersion in Querrichtung vernachlässigbar klein bleibt, da dann in der Regel weiterhin große Teile der Fermi-Fläche durch eine einzige Phononenmode miteinander koppeln.

¹engl. *charge density wave*: Ladungsdichtewelle

²Nach Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelten und nach ihnen benannten Theorie der Supraleitung, die auf dem Konzept der Cooper-Paaren basiert [86].

3.2 Peierlsübergang und Ladungsdichtewelle (CDW)

3.2.1 Peierlsinstabilität

Wie in Kapitel 3.1 gezeigt, weicht das physikalische Verhalten eines eindimensionalen Metalls von den in höheren Dimension gängigen Eigenschaften drastisch ab. Ursache dafür ist die Geometrie der Fermi-Fläche und die damit verbundenen Effekte wie das *nesting*, die Singularität der Dichteresponsefunktion und die Kohn-Anomalie; zusammengefasst also die extrem starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei $q = 2k_F$. Im Folgenden soll die Singularität der Dichteresponsefunktion genauer interpretiert bzw. analysiert werden.

Die Divergenz der statischen Suszeptibilität im eindimensionalen Fall (s. Gleichung (3.4)) für $q = 2k_F$ bedeutet, dass ein äußerst schwaches periodisches Potential mit besagter Periodizität $2k_F$ eine beliebig starke Modulation der Ladungsdichte verursacht. Anders ausgedrückt besitzt das eindimensionale System im Hinblick auf externe Störungen eine Instabilität [53, 56]. Diese wurde 1930 von R. E. Peierls vorhergesagt und trägt dessen Namen [87]. In seinen Veröffentlichungen wird desweiteren beschrieben, dass bei eindimensionalen Systemen ein Metall-Isolator-Übergang (Peierlsübergang) auftritt. Dabei handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung, bei dem unterhalb der Peierlstemperatur T_P das Metall in einen Ladungsdichtewelle - Grundzustand kondensiert [25, 87]. Bei noch niedrigeren Temperaturen sind Kristallgitter und Elektronenladung mit einer Periodizität von $2k_F$ moduliert.

Im Rahmen des *Tight-Binding-Modells* lässt sich dieses Verhalten im Eindimensionalen für ein halbgefülltes Leitungsband am einfachsten veranschaulichen. In Abbildung 3.6 ist diese Situation symbolisch dargestellt. In der *Tight-Binding-Näherung* ergibt sich für das halbgefüllte Leitungsband:

$$E_0(k) = -2t_{\parallel} \cos(ka), \quad |k| \leq \frac{\pi}{a}, \quad (3.9)$$

t_{\parallel} bezeichnet den integrierten Orbitalüberlapp über die nächsten Nachbarn, entlang der leitfähigen Achse. Oberhalb der Peierlstemperatur T_P ergibt sich der in Abbildung 3.6 a) schematische Verlauf der Energiedispersion einer einatomigen Kette mit der Gitterkonstanten a und einem Leitungselektron pro Einheitszelle. Das eindimensionale System befindet sich in einem metallischen Zustand.

Berücksichtigt man jetzt die effiziente Elektron-Phonon-Streuung in eindimensionalen Systemen mit der Singularität der Dichteresponsefunktion bei $2k_F$ stellt sich folgendes Szenario ein. Das *nesting*, die Wechselwirkung aller Elektronen mit einer Phononenmode, führt mit sinkender Temperatur zu einer Instabilität des Gitters gegenüber einer periodischen Verzerrung des Kristalls mit der Periode, die der Wel-

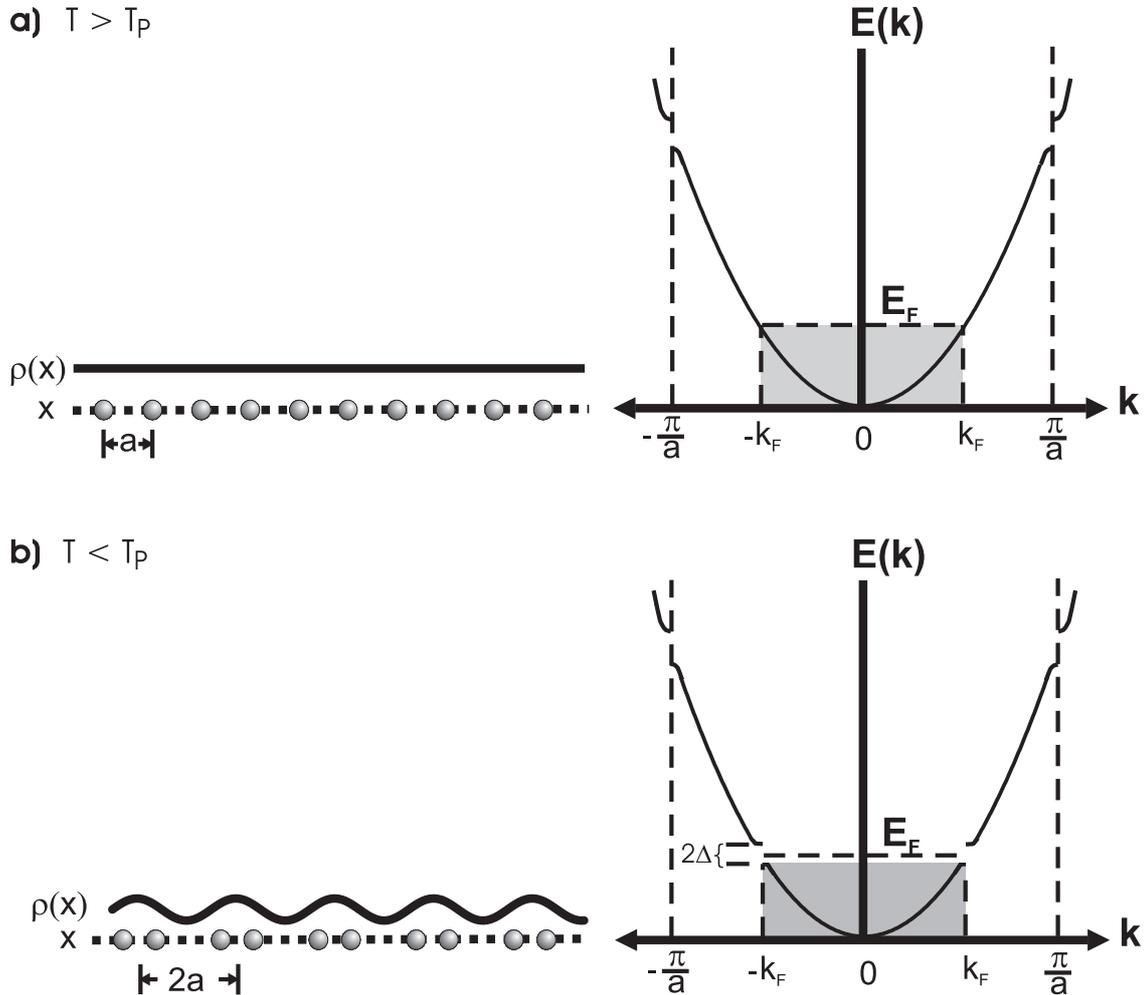


Abbildung 3.6: Graphische Veranschaulichung der Peierlsinstabilität:
 a) Situation oberhalb des Phasenüberganges: Eindimensionales Kristallgitter mit Gitterkonstante a und einer Elektronenladung pro Einheitszelle. Die Ladungsdichte ρ ist im ganzen Gitter konstant. Die Dispersionskurve zeigt das metallische Verhalten eines halbgefüllten Bandes.
 b) Peierls-Zustand: Aufgrund der sehr effektiven Elektron-Phonon-Wechselwirkung kommt es zu einer Ladungsumverteilung und einer Gitterverzerrung. Die Ladungsdichte $\rho(x)$ ist ortsabhängig. Eine Energielücke öffnet sich an der Fermi-Kante. Die Gitterkonstante verdoppelt sich. Es bilden sich ein vollständig gefülltes und ein komplett leeres Subband, d. h. das System geht von einer metallischen in eine halbleitende Phase über.

lenzahl dieser Mode entspricht. Natürlich muss das System für diese Auslenkung des Gitters aus der Gleichgewichtslage Energie aufbringen. Gleichzeitig öffnet sich aber, durch die Änderung der realen Gitterperiodizität, eine Bandlücke 2Δ an der Fermi-Kante bei $\pm k_F$. Daraus resultiert eine höhere Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Kante, die zu einer Vergrößerung der Anzahl von energetisch niedrigeren Zuständen führt, die von den Elektronen unterhalb der Fermi-Energie besetzt werden können. Für Elektronen an der Fermi-Kante wird also deren Energie herabgesetzt. Die quantitative Analyse von Peierls zeigt nun, dass die Gesamtbilanz aus Gitterverzerrung und Öffnung der Bandlücke positiv ist [25]. Durch Ausbildung einer Überstruktur mit besagter Bandlücke der Fermi-Kante geht das System von einem metallischen in einen halbleitenden Zustand über. Bei einem halbgefüllten Leitungsband verdoppelt sich dabei genau die Periode der Gittermoleküle. Es bildet sich ein vollständig gefülltes und ein leeres Subband aus. In Abbildung 3.6 b) ist die Situation schematisch skizziert.

Als Resultat der Auslenkung der Gitteratome aus der Gleichgewichtslage ist die Ladungsdichte, wie auch anhand der Periodizität der Energiedispersion erkennbar ist, mit $2k_F$ moduliert:

$$\Delta\rho(x) = \delta\rho \cos(2k_F x + \phi) \quad (3.10)$$

Üblicherweise bezeichnet man diese Ladungsdichtewelle als CDW (*charge density Wave*). Auf die besonderen Eigenschaften dieser CDW soll im folgenden Kapitel 3.2.2 näher eingegangen werden.

3.2.2 Ladungsdichtewelle

Die Ladungsdichtewelle stellt einen Grundzustand dar, dessen besondere Eigenschaften sich hinsichtlich des Ladungstransportes von dem metallischen Verhalten bei höheren Temperaturen abheben. Dabei liegt der Unterschied nicht, wie man auf den ersten Blick meinen könnte, in der Modulation der Ladungsdichte (s. Gl. (3.10)). Das Entscheidende an der CDW-Phase ist die Tatsache, dass alle wechselwirkenden Elektronen durch eine feste Phase beschrieben werden können, und zwar durch einen kohärenten Elektronen-Phononen Zustand, der das System charakterisiert. Hieran wird die große Analogie zur Supraleitung erkennbar, die das Konzept der CDW in sich birgt. Man kann den Peierlsübergang und den CDW-Grundzustand als eine Art der Bose-Kondensation der Elektron-Loch-Paare ansehen, ähnlich den Cooper-Paaren eines supraleitenden Systems in der von Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelten und nach ihnen benannten BCS-Theorie [86]. So gleicht die *Mean-Field-Theorie* (vergl. Abschnitt 3.2.3), die das Temperaturverhalten der Energielücke des CDW-Zustandes beschreibt formal der BCS-Theorie [88].

Drei Merkmale zeichnen den kohärenten CDW-Grundzustand aus: die statische periodische Gitterverzerrung, die damit verbundene Energielücke in der Bandstruktur

an der Fermi-Kante (halbleitender Zustand) und schließlich, die an die Gitterverzerrung gekoppelte Ladungsdichtewelle mit gleicher Periode. Die Verhältnisse bezüglich der Gitterdeformation sind in Abbildung 3.6 übertrieben gezeichnet und verleiten leicht dazu einen falschen Eindruck von der Größe der Effekte zu bekommen. Typischerweise liegt die Modulation des Gitters in Bereichen von unter 1 % der Gitterkonstanten. Die Energielücke der CDW schwankt je nach Materialsystem zwischen 20 – 200 meV, ist also um eine Größenordnung kleiner als in klassischen Halbleitern wie Silizium (1,12 eV) oder Germanium (0,66 eV) bei Raumtemperatur.

Der in Kapitel 3.2.1 beschriebene Fall einer linearen Kette mit halbgefülltem Leitungsband stellt lediglich einen Sonderfall dar, der sich verallgemeinern lässt. In einem eindimensionalen Kristall mit Gitterkonstanten a und der Anzahl N_e von Leitungselektronen pro Einheitszelle der Größe a , ergibt sich für die Fermi-Wellenlänge $k_F = \pi N_e/a$ (s. Gl. (3.10)). Im Falle, dass die CDW-Wellenlänge $\lambda_{CDW} = \pi/k_F$ ein Vielfaches der Gitterkonstanten a ist, wenn also die Anzahl der Leitungselektronen pro Einheitszelle N_e eine ganze Zahl ist, sind Kristallgitter und Ladungsdichtewelle kommensurabel. Unter bestimmten Voraussetzungen, bei komplexen Fermi-Flächen und defektfreien, perfekt eindimensionalen Kristallen, kann es zu einer Inkommensurabilität der CDW mit dem darunterliegenden Gitter kommen. Dann propagiert die CDW widerstandslos durch den Kristall. Diese Translationsinvarianz wurde von H. Fröhlich 1954 vorhergesagt und dient zur Erklärung supraleitender Phänomene in einigen eindimensionalen Leitern [85].

Prinzipiell ist die elektrische Leitfähigkeit im CDW-Grundzustand dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig zwei völlig unterschiedliche Transportmechanismen möglich sind:

1. kohärenter Ladungstransport durch Anregungen der Ladungsdichtewelle.
2. Quasi-Einteilchentransport mit einer Elementarladung e und einem Spin $1/2$, vergleichbar mit dem Transport in einem Halbleiter

Dabei bestimmen beide Transportarten zusammen die elektronischen Eigenschaften des Materials. Die energetisch niedrigste Elektronenleitung unterhalb des Peierlsüberganges stellen die kohärenten Anregungszustände dar, bei denen je nach dem die Phase oder Amplitude der Ladungsdichtewelle moduliert werden. Um diese kollektiven Phänomene etwas zu veranschaulichen, betrachtet man wieder Gleichung (3.10), die eng mit dem komplexen Ordnungsparameter, der den Peierlsübergang beschreibt verknüpft ist:

$$\begin{aligned} \Delta\rho(x) &= \delta\rho \cos(2k_F x + \phi) \\ &= \delta\rho \exp(i\phi) \propto \Delta \exp(i\phi) \end{aligned} \tag{3.11}$$

Δ entspricht dabei der entstehenden Bandlücke beim Peierlsübergang. Allgemein gilt im Rahmen der phänomenologischen Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung nach der Landau-Theorie, dass sich die Freie Energie F des Systems nach einem Parameter, der oberhalb des Übergangs verschwindet, unterhalb aber einen endlichen Wert annimmt, dem sog. Ordnungsparameter, entwickeln lässt. Sicherlich stellt die Gitterverzerrung bzw. die Variation der Ladungsdichte und die damit verbundene Bandlücke einen solchen Ordnungsparameter dar. Somit können Anregungen der CDW mit Hilfe der Energielücke veranschaulicht werden. Schematisch zeigt Abbildung 3.7 den Ordnungsparameter Δ in der komplexen Ebene. Man kann deutlich die zwei fundamentalen möglichen Anregungen unterscheiden, zum einen die Variation der Phase, zum anderen die Variation der Amplitude. Diese kohärenten Zustände der CDW, die mit einem elektronischen Transport verknüpft sind können als Quasiteilchen betrachtet werden, und tragen entsprechend der Art der Modulation der CDW die Namen Phason und Amplitudon. Es gibt verschiedene zeitabhängige Modelle um die Leitfähigkeit in dem kollektiven CDW-Regime zu beschreiben. Abhängig von den Näherungen geben diese unterschiedliche elektronische Transportphänomene wieder. Das Waschbrett-Modell [56] geht von einer starren CDW mit $\delta\rho = const.$ und $\phi = const.$ aus, wobei die daraus abgeleitete Bewegungsgleichung, die eines Massepunktes, der ein Waschbrettprofil herunterrutscht gleicht, was daher als Namensträger des Modells fungiert. Eine Weiterentwicklung stellt das Modell von Fukuyama, Lee und Rice dar [10, 11], welches die Deformation der CDW berücksichtigt ($\delta\rho = const.$ und $\phi = \phi(x, t)$). Ein detailliertes Modell das der Ladungserhaltung zwischen Quasieinteilchenzuständen und kohärenter CDW-Anregung Rechnung trägt, lässt eine Modulation der Bandlücke und damit eine Variation der Ladungsdichte zu, d.h. $\delta\rho = \delta\rho(x, t)$ und $\phi = \phi(x, t)$ [89, 90]. Jedoch liegt der Schwerpunkt der hier vorliegenden Arbeit nicht in der Untersuchung der kollektiven Leitfähigkeit der Ladungsdichtewelle, daher sei auf die obigen Zitate verwiesen, sowie auf das Buch von G. Grüner [56] und die darin zitierte Fachliteratur.

Das Hauptaugenmerk der experimentellen Untersuchungen im Rahmen der hier vorliegenden Doktorarbeit richtet sich auf den zweiten Transportmechanismus der Elektronen in obiger Aufzählung. Diese Art der Elektronenbewegung ähnelt sehr der Situation in einem Halbleiter und zeigt auch vergleichbare temperaturabhängige Eigenschaften. Bei endlichen Temperaturen können, analog dem bekannten Falle eines Halbleiters, einzelne Elektronen thermisch über die Energielücke angeregt werden. Dann ist das energetisch höhere Subband (s. Abb. 3.6 b)) nicht mehr leer sondern teilbesetzt, sowie das niedrigere Subband nicht mehr voll besetzt. Damit ist ein Stromtransport in Form einer Ein-Elektron-Loch-Leitung möglich. Nun ist die Energielücke temperaturabhängig, sie stellt den Ordnungsparameter des Peierlsystems dar, daher wird in Abschnitt 3.2.3 auf deren Temperaturverhalten näher eingegangen, da diese letztendlich die Leitfähigkeit des Systems bestimmt. Es wird

sich zeigen, dass die thermischen Eigenschaften der Energielücke eng mit der Dimension und der Situation in realen quasi-eindimensionalen Leitern, die zumindest über das Phononensystem dreidimensional gekoppelt sind, verbunden sind.

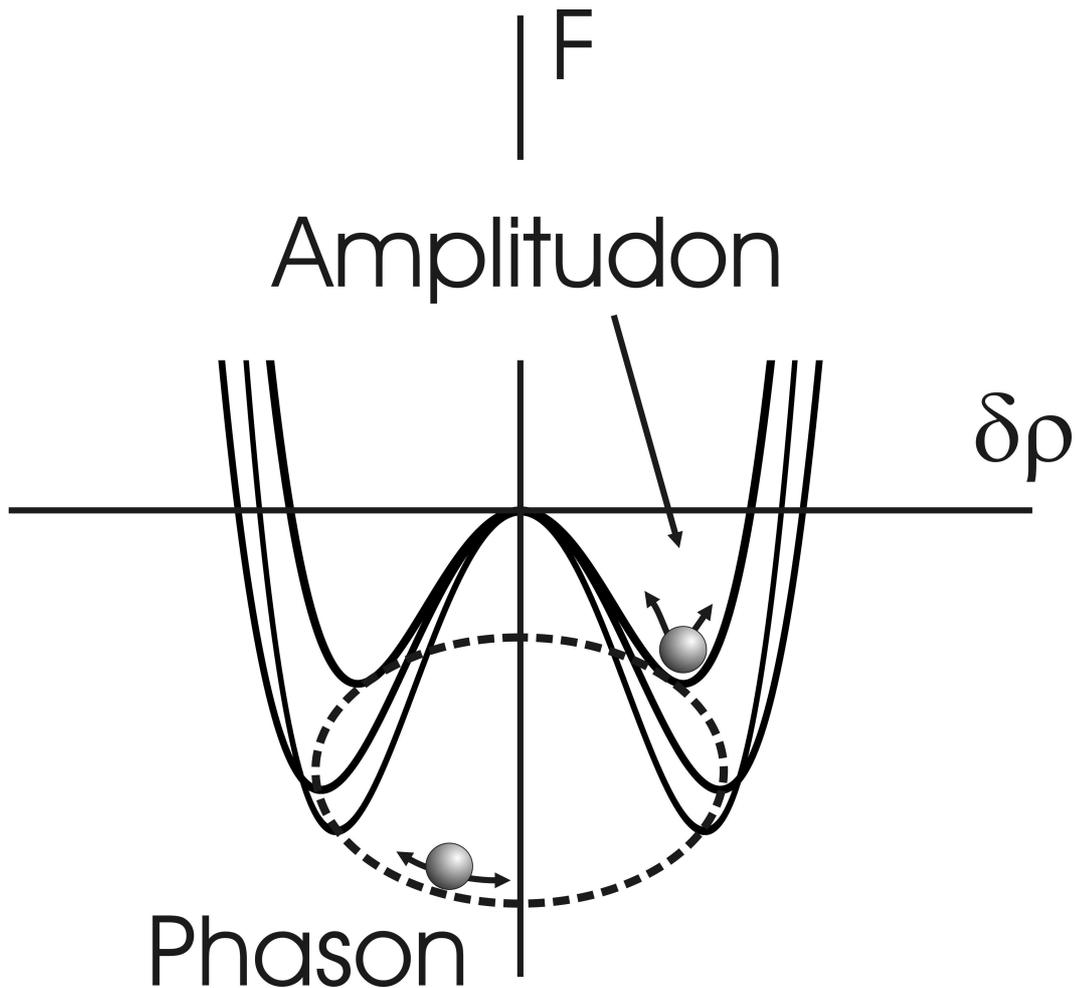


Abbildung 3.7: Darstellung der Funktion der Freien Energie F und des Ordnungsparameters $\Delta \exp(i\phi)$. Es sind zwei prinzipielle Anregungen möglich. Das Phason bewegt sich in der Mulde (Kreisbahn) im Minimum von F (kein Energieaufwand nötig), während das Amplitudon auf und ab oszilliert und dafür energetisch angeregt werden muss.

3.2.3 Reale Systeme: Quasi-eindimensionale Metalle und dreidimensionaler Peierlsübergang

Die im vorherigen Kapitel 3.2.2 beschriebenen Eigenschaften der Ladungsdichtewelle lassen einen entscheidenden fundamentalen Aspekt völlig außer acht. Jede thermodynamische Phasenumwandlung ist stets mit Fluktuationen in der Nähe der Übergangstemperatur verbunden. Diese sind natürlich nicht mehr vernachlässigbar, wenn man das Verhalten der Energielücke und damit die Leitfähigkeit temperaturabhängig beschreiben will. Thermodynamische Fluktuationen sind Abweichungen vom Gleichgewichtswert bzw. -zustand. In Hinblick auf den Ordnungsparameter bewirken diese, dass Amplitude und Phase von der Energielücke Δ oder der Ladungsverschiebung der Peierlsverzerrung ortsabhängig werden:

$$\Delta\rho(x) = \delta\rho(x) \cos(2k_F x + \phi(x)) \quad (3.12)$$

Allerdings ist in eindimensionalen Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen die Wirkung der Fluktuationen so groß, dass sie generell eine langreichweitige Ordnung, hier die Ladungsdichtewelle, über den gesamten Temperaturbereich verhindern. Diese allgemein gültige Aussage nennt man Landau-Theorem [91]. Damit kann der Peierlsübergang in rein eindimensionalen Leitern nur bei $T = 0$ K auftreten. Reale Kristalle sind jedoch dreidimensionale Festkörper, wie in Kapitel 2.1.1 dargestellt wurde und die Abbildung 2.1 des schematischen Bauprinzips widerspiegelt. Es gibt zwar im Idealfall keinen Orbitalüberlapp der Elektronenwellenfunktionen zwischen den einzelnen Stapeln, aber die Gitterstruktur und damit die Phononenkopplung sind dreidimensional. Auch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Stapeln sorgt für eine dreidimensionale Interaktion. Eine Folge dieser dreidimensionalen Beziehungen ist, dass die Fermi-Fläche im eindimensionalen nicht mehr eine plane Ebene ist, sondern sie besitzt möglicherweise eine merkliche Dispersion in transversaler Richtung. Diese Situation wird in Abbildung 3.8 für $k_z = 0$ schematisch gezeigt. Trotzdem ist auch bei quasi-eindimensionalen Systemen das *nesting* möglich, also die Fähigkeit große Teile der Fermi-Fläche mit einer einzelnen Phononenmode zu koppeln, da wie in 3.8 dargestellt, zumindest weite Bereiche der Fermi-Fläche aufeinander projizierbar sind.

Durch die Tatsache der dreidimensionalen Kopplung des Systems ist der Einfluss der thermodynamischen Fluktuationen viel geringer. Das Ausbilden einer periodisch verzerrten Phase (CDW) wird nicht allein durch die Wechselwirkungen innerhalb einer einzelnen Kette, sondern auch durch solche zwischen diesen angetrieben. Die Fluktuationen können ab einer bestimmten Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes eine stabile Gittermodulation nicht mehr verhindern und es findet ein Peierlsübergang bei endlicher Temperatur T_P statt. Um das temperaturabhängige Ver-

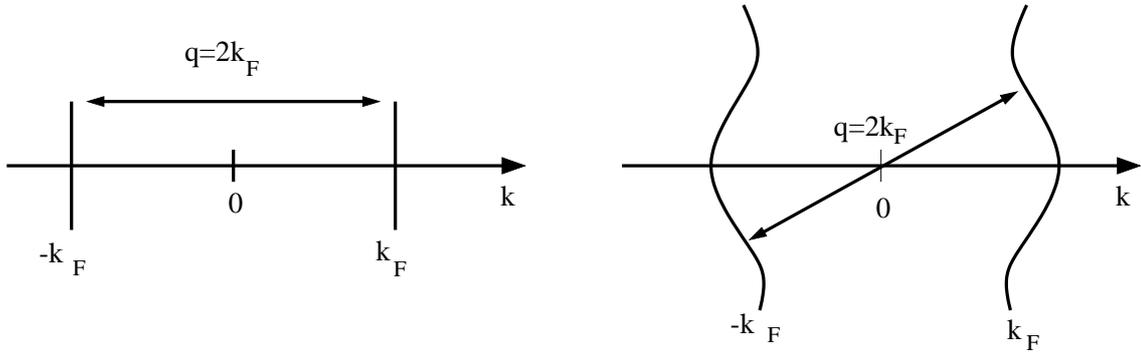


Abbildung 3.8: Prinzipskizze der Fermi-Fläche und des *nesting* im eindimensionalen (links) und quasi-eindimensionalen (rechts) Leiter.

halten von quasi-eindimensionalen Systemen, d. h. den Peierlsphasenübergang, das Öffnen der Bandlücke Δ bei T_P , die thermodynamischen Fluktuationen, die Ausbildung der Gitterverzerrung usw., mikroskopisch beschreiben zu können muss man auf Näherungsverfahren zurückgreifen, da der das System beschreibende Fröhlich-Hamilton-Operator [88] nicht exakt lösbar ist. Häufig kommt die sog. *Mean-Field-Näherung* zum Einsatz [92]. Dabei approximiert man die kurzreichweitige Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch ein langreichweitiges, periodisches effektives Feld, das als *mean field* bezeichnet wird. Es werden nur Phononen mit der Wellenzahl $q = 2k_F$ berücksichtigt, und es wird angenommen, dass die Phase der Ladungsdichtewelle ϕ (s. Gl. 3.10) über die gesamte Kristalllänge stetig und linear vom Ort abhängt, damit die Phononenoperatoren durch ein stationäres Potential ersetzt werden können. Die Näherung lässt also die im Bereich des Phasenübergangs stets auftretenden Fluktuationen außer Betracht. Damit liefert sie für dreidimensionale Systeme brauchbare Resultate, da der Temperaturbereich klein ist, in dem die Fluktuationen eine Rolle spielen. Im eindimensionalen Fall versagt sie, bzw. gibt nur die Situation bei $T = 0$ K wieder. Zusammengefasst ist zu bemerken, dass die Ergebnisse der *Mean-Field-Näherung* der Beschreibung im vorangegangenen Abschnitt 3.2.2 entsprechen. Im Rahmen der *Mean-Field-Theorie* erhält man eine Übergangstemperatur T_{MF} , bei der die Phasenumwandlung in den gitterverzerrten Ladungsdichtewellenzustand stattfinden wird. Jedoch sind räumliche Variation der Amplitude und Phase (Fluktuationen) der Peierlsverzerrung (s. Gl. 3.12) in dieser Betrachtung nicht enthalten. Diese können die langreichweitige Ordnung bis zu kleinen Temperaturen hin zerstören, so dass die *Mean-Field-Übergangstemperatur* T_{MF} nur eine Abschätzung nach oben darstellt.

Daneben gibt es andere Modelle, die Fluktuationen in die Betrachtung mit einbeziehen und damit eine Bestimmung von T_{MF} und der Energielücke Δ mit Hil-

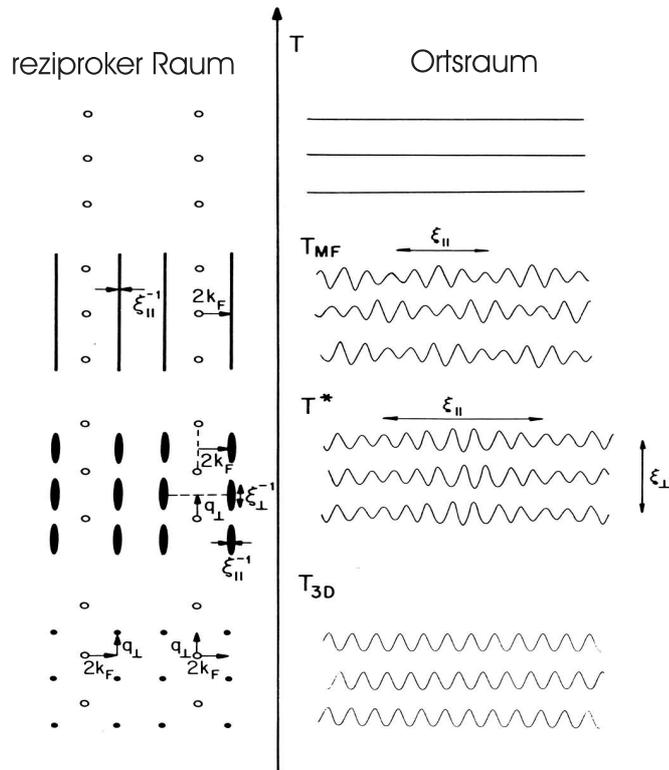


Abbildung 3.9: Darstellung des temperaturabhängigen Einflusses von Fluktuationen auf den CDW-Zustand. Bei sinkender Temperatur bildet sich im Bereich der *Mean-Field-Temperatur* räumlich und zeitlich lokal eine Ladungsdichtewelle mit der Kohärenzlänge $\xi_{||}$. Bei T^* hat die CDW longitudinale $\xi_{||}$ und transversale ξ_{\perp} räumliche Phasenkohärenz. Schließlich stellt sich bei T_{3D} ein stabiler CDW-Grundzustand ein (nach [56]).

fe von Leitfähigkeits- und Suszeptibilitätsdaten erlauben [70, 93, 94]. Demnach lässt sich die temperaturabhängige Ausbildung des CDW-Zustandes für einen quasi-eindimensionalen Leiter (eindimensionales Leitungsband, dreidimensionale Kettenkopplung), wie in Abbildung 3.9 schematisch zu sehen ist, beschreiben. In der Zeichnung ist links die Elektronendichte im reziproken k -Raum und rechts die im Ortsraum dargestellt. Es können dabei, abhängig von der Temperatur, vier Bereiche unterschieden werden: Im ersten Abschnitt, bei hohen Temperaturen zeigt das System metallische Eigenschaften, bei der die Dichte der Valenzelektronen zeitlich und räumlich konstant ist. Im zweiten Gebiet unterhalb von T_{MF} , die bei Vernachlässigung der thermischen Fluktuationen der Peierlstemperatur entsprechen würde, bildet sich zeitweise eine lokale Ladungsdichtewelle aus. Damit ist die Entstehung einer zeitlich und räumlich lokalen Bandlücke verknüpft, die durch eine effektive Bandlücke (Pseudobandlücke) beschrieben werden kann. Im k -Raum werden streifenförmige

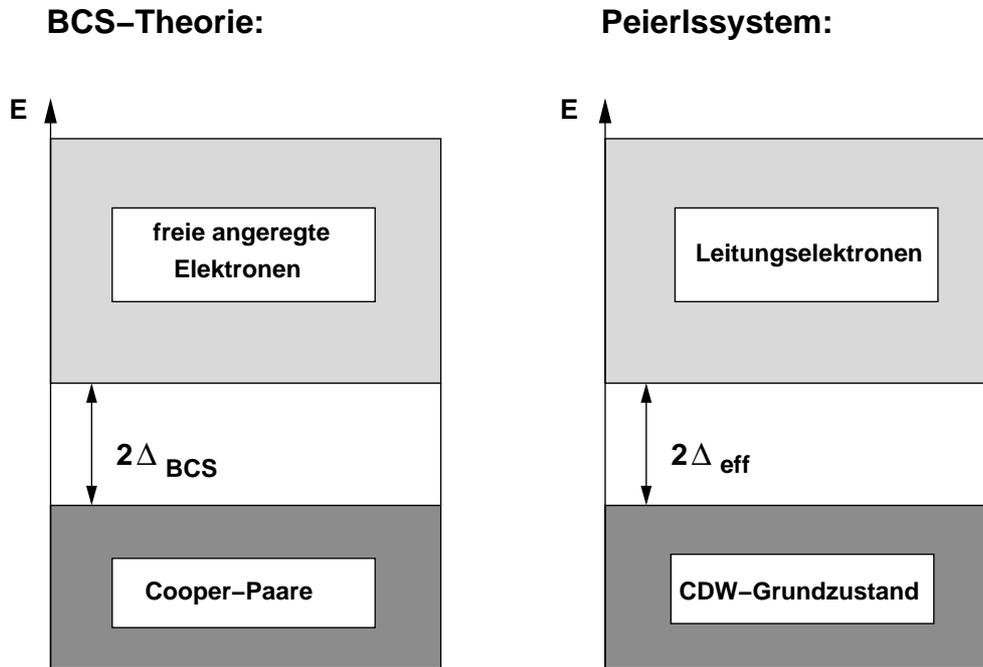


Abbildung 3.10: Analogie des stark vereinfachten Energieschema eines Supraleiters im Rahmen der BCS-Theorie (links) und eines Peierlssystem mit CDW-Grundzustand (rechts).

Satellitenreflexe erkennbar. Mit sinkender Temperatur wandeln sich diese Reflexe in „Inseln“ bzw. ellipsoiden Flecken um. In diesem Temperaturintervall stabilisiert sich die CDW durch Zwischenkettenkopplung. Eine begrenzte longitudinale ξ_{\parallel} und transversale ξ_{\perp} räumliche Phasenkohärenz der Ladungsdichtewelle ist vorhanden. Im letzten, tiefsten Temperaturbereich unterhalb der Übergangstemperatur T_{3D} hat sich die CDW, durch Wechselwirkung mit benachbarten Ketten, stabilisiert. Im reziproken Raum sind deutlich Reflexe eines Übergitters zu sehen, deren Ursprung die Gitterverzerrung aufgrund des CDW-Grundzustandes ist. Solange die Korrelationslänge ξ nicht die Dimensionen der Probe erreicht, handelt es sich dabei nicht um einen statischen Zustand, was auch in der Temperaturabhängigkeit der Energielücke deutlich wird.

Dieses Modell zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der effektiven Energielücke wurde in Anlehnung an die BCS-Theorie für Supraleiter entwickelt. Sowohl die Cooper-Paare in der BCS-Theorie, als auch die Elektronen in einem Peierlssystem im CDW-Grundzustand, sind über das Phononensystem mit einander gekoppelt. Die Anregung der Elektronen aus dem kohärenten Zustand ist in beiden Fällen sehr ähnlich, wie Abbildung 3.10 andeuten soll. In der BCS-Theorie bil-

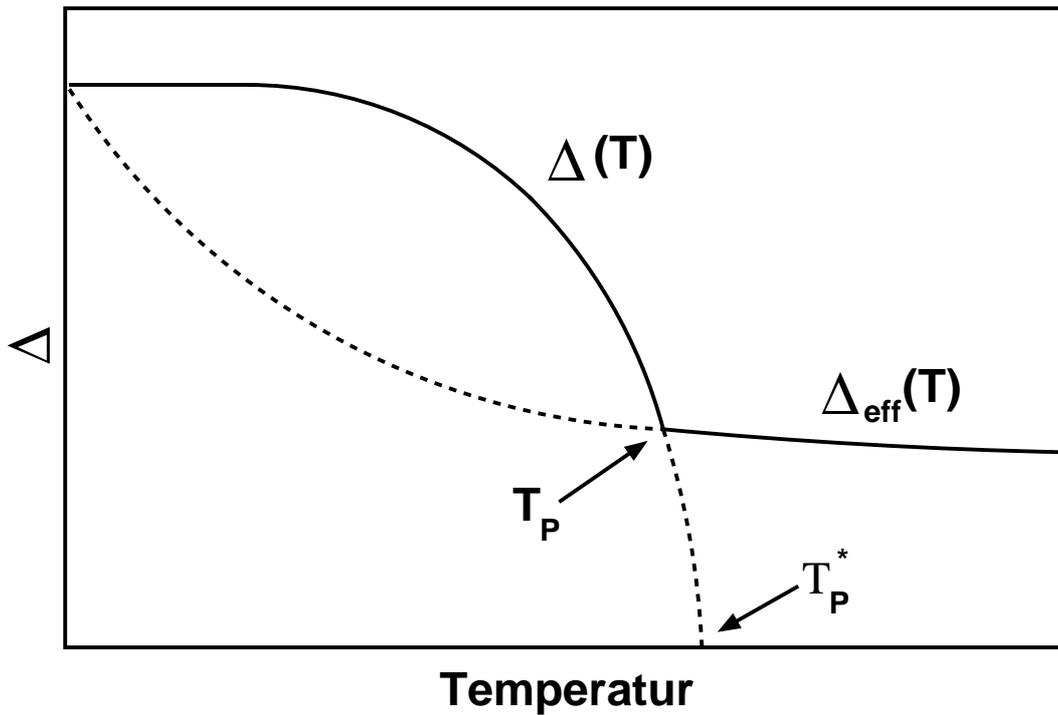


Abbildung 3.11: Theoretisches thermisches Verhalten der effektiven Energielücke [71].

den die Cooper-Paare den kollektiven Grundzustand, im Peierlssystem entspricht diesem kohärenten Grundzustand die Ladungsdichtewelle, die, in Analogie zum supraleitenden Zustand, als Kondensat der Elektron-Loch-Paare mit $\Delta k = 2k_F$ betrachtet werden kann [70]. Die Situation ist mit den Verhältnissen in einem Halbleiter zu vergleichen. Die Elektronen müssen, um in das Leitungsband zu gelangen über die Energielücke Δ angeregt werden, wobei $2\Delta_{BCS}$ die Energie ist, um ein Cooper-Paar aufzubrechen. Insgesamt kann daher für Temperaturen, die unterhalb der Peierlsübergangstemperatur T_P liegen, die Temperaturabhängigkeit der effektiven Energielücke des Peierlssystems durch eine skalierte BCS-Kurve beschrieben werden. Im Temperaturbereich oberhalb von T_P ist die Abhängigkeit der effektiven Energielücke (hier Pseudogap) von der Temperatur geringer, jedoch ist sie weiterhin vorhanden, als Konsequenz der existenten Fluktuationen. Erst ab der *Mean-Field-Temperatur* spielt deren Einfluss keine Rolle mehr, und ein metallischer Zustand stellt sich ein. Das Verhalten der Energielücke und deren Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 3.11 zusammengefasst.

Mit Hilfe der Kenntnis über die Temperaturabhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ ist es möglich, das Verhalten quasi-eindimensionaler Leiter bezüglich bestimmter expe-

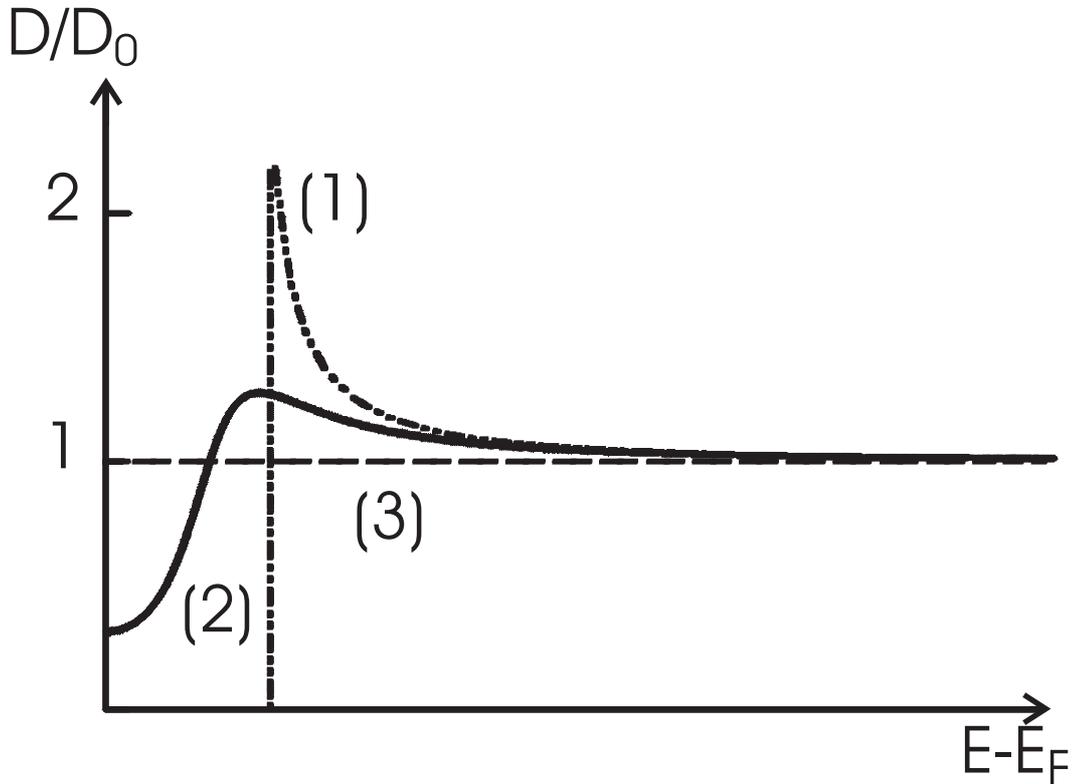


Abbildung 3.12: Verlauf der Zustandsdichte in einem Peierlssystem nahe der Fermi-Kante für verschiedene Temperaturbereiche:

- (1) CDW-Grundzustand mit echter Energielücke
- (2) Region der longitudinalen und transversalen Kohärenz (T^*) mit Pseudoenergielücke
- (3) metallisches Regime

rimentell zugänglicher, physikalischer Größen korrekt wiederzugeben und mit konkreten Messungen zu vergleichen. Beispielsweise ist $\Delta(T)$ über die Zustandsdichte mit der magnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen verknüpft. Beim thermischen Verhalten der Zustandsdichte können drei Situationen unterschieden werden. Abbildung 3.12 gibt schematisch die Zustandsdichte in der Umgebung der Fermi-Energie wieder. Während im metallischen System ohne Fluktuationen ($T > T_{MF}$) keine Energielücke vorhanden ist, macht sich das Öffnen der Pseudo-Energielücke ($T_P < T < T_{MF}$), verursacht durch thermische Schwankungen, deutlich in einer Variation der Zustandsdichte bemerkbar und nimmt in der Nähe der Fermi-Energie drastisch ab. Beim absoluten Nullpunkt $T = 0$ K hat sich der korrelierte Bereich mit einer realen Energielücke über das gesamte System im CDW-Grundzustand stabilisiert.

Für ein eindimensionales System im Rahmen einer *Tight-Binding-Näherung*, unter der Annahme nicht wechselwirkender Elektronen und linearisierter Valenz- und Leitungsbänder im Bereich der Fermi-Kante, gilt für die Zustandsdichte [94]:

$$D(E, \Delta_{eff}) = \begin{cases} D_0 |E| / \sqrt{E^2 - \Delta_{eff}^2} & \text{für } |E| \geq \Delta_{eff} \\ 0 & \text{für } |E| < \Delta_{eff} \end{cases} \quad (3.13)$$

D_0 ist dabei die Zustandsdichte im metallischen Fall. Allgemein berechnet sich die Leitungselektronen-Suszeptibilität eines Systems aus:

$$\chi_{L.E.} = \mu_0 \mu_B^2 \int D(E) \left(\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE \quad (3.14)$$

Hierbei steht $f(E)$ für die Fermi-Verteilungsfunktion und die Integration erstreckt sich über den Energiebereich des Leitungsbandes. Insgesamt erhält man durch Einsetzen von Gleichung (3.13) in (3.14):

$$\frac{\chi_{L.E.}}{\chi^{Pauli}} = 2 \int_A^\infty \frac{x}{\sqrt{x^2 - A^2}} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx \quad \text{mit } A = \frac{\Delta_{eff}}{k_B T} \quad (3.15)$$

$2\Delta_{eff}$ entspricht der Energielücke im Anregungsspektrum.

Für eine Bestimmung der effektiven Energielücke aus der gemessenen Suszeptibilität der Leitungselektronen χ_{LE} benötigt man nach Gleichung (3.15) die Pauli-Suszeptibilität der Probe, für die die bekannte Relation gilt [95]:

$$\chi_{Pauli} = \mu_0 \mu_B^2 D(E_F) = \mu_0 \mu_B^2 D_0 \quad (3.16)$$

Im Falle dass $A \geq 4$ ist, kann im Rahmen einer Näherung das System durch ein Modell eines thermisch aktivierten Paramagnetismus beschrieben werden [74]:

$$\chi^{t.a.P.} = \frac{c}{T k_B} e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}. \quad (3.17)$$

Damit lässt sich im Allgemeinen das Verhalten im gesamten Bereich unterhalb des Phasenübergangs $T < T_P$ richtig wiedergeben. Bei höheren Temperaturen muss die Funktion (3.15) meist numerisch bestimmt werden. Es bietet sich aber in manchen Fällen eine Skalierung mit bekannten Modellen an.

Ausgangspunkt ist die von P. A. Lee, T. M. Rice und P. W. Anderson mit Hilfe der Landau-Theorie unter Berücksichtigung der Fluktuationen berechnete Leitungselektronen-Suszeptibilität, die sog. *Lee-Rice-Anderson-Kurve* (LRA-Kurve) [93], deren

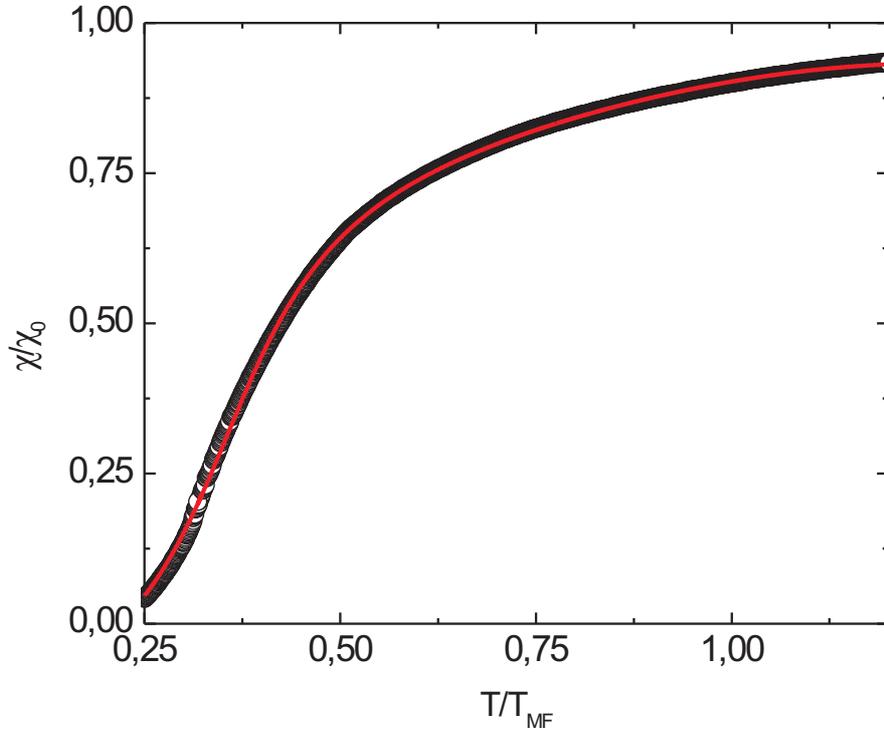


Abbildung 3.13: Leitungselektronenssuszeptibilität eines Peierlssystems mit CDW-Grundzustand und Fluktuationen nach dem LRA-Modell (schwarze Kreise). Da keine analytische Form des Modells vorliegt, verwendet man eine Parametrisierung (rote Linie).

Temperaturverlauf in Abb. 3.13 dargestellt ist. Die Messungen sind mit der LRA-Kurve skalierbar. Es ist möglich die nicht analytische LRA-Kurve zu parametrisieren und man erhält die *Mean-Field-Temperatur* T_{MF} und die Paulisuszeptibilität χ_{Pauli} . Bei dem LRA-Modell werden nur die Fluktuationen, die den Peierlsübergang ankündigen, und nicht der Peierlsübergang selbst berücksichtigt. Also beschreibt die LRA-Kurve auch nur die Leitungselektronenssuszeptibilität oberhalb der Peierlsübergangs-Temperatur T_P richtig. Das Öffnen der realen Energielücke bei T_P führt dazu, daß die Suszeptibilität für $T < T_P$ stärker abnimmt, als das gemäß der LRA-Kurve zu erwarten wäre. Zusammen mit Gleichung (3.17) besitzt man jedoch ein Modell das die Leitungselektronen im gesamten Bereich ($T < T_P$ und $T_P < T$) korrekt beschreibt (s. Kapitel 3.6.2).

3.3 BCS-Theorie und andere Paarsymmetrien

3.3.1 Supraleitung und Cooper-Paare

Im vorherigen Kapitel 3.2 wurde die Peierlsinstabilität von quasi-eindimensionalen metallischen Systemen mit dem kohärenten Ladungsdichtewelle-Grundzustand vorgestellt. Deren physikalische Eigenschaften weichen teilweise drastisch von denen klassischer Metalle ab. Bei den theoretischen Modellen zur Beschreibung der Phänomene fällt immer wieder die Analogie zu der BCS-Theorie auf. Der BCS-Grundzustand ähnelt sehr dem der Ladungsdichtewelle (s. Abb. 3.10).

Grundlegender Aspekt der allgemeinen mikroskopischen Theorie der Supraleitung von Bardeen, Cooper und Schrieffer ist, dass aufgrund einer vorhandenen attraktiven Wechselwirkung, Elektronen im Bereich der Fermi-Energie in einen neuen Grundzustand kondensieren, der aus Elektronenpaaren besteht. Diese kohärenten Paare, die als Cooper-Paare bezeichnet werden, besitzen gleichgroßen, entgegen gerichteten Impuls und eine antiparallele Spineinstellung. Die Blochzustände sind also durch (\vec{k}, \uparrow) und $(-\vec{k}, \downarrow)$ gegeben. Um ein Cooper-Paar aufzubrechen, muss die Energie $2\Delta(T = 0)$ aufgebracht werden. Dies ist die Bindungsenergie aufgrund der Anziehung. Prinzipiell kommt als attraktive Kraft jede Wechselwirkung in betracht, die die Coulomb-Abstoßung überwindet. Als eine in Frage kommende Wechselwirkung war schon 1950 von Fröhlich eine Gitterdeformation aufgrund von Phononen vorgeschlagen worden [96]. Durch den für viele Supraleiter zutreffenden Isotopeneffekt bestätigte sich diese Annahme [97]. Grob vereinfacht erzeugt im Rahmen der Theorie ein sich durch das Metall bewegendes Elektron eine verzögerte Deformation und damit auch eine Polarisierung des Gitters, ähnlich der CDW. Diese Verzerrung relaxiert verhältnismäßig nur recht langsam und kann damit eine endliche Zeit ein zweites Elektron beeinflussen. Damit ist ein kohärenter Grundzustand der Cooper-Paare verbunden. Hier werden Unterschiede und Gemeinsamkeiten zur CDW erkennbar. Bei beiden Phänomenen, Supraleitung und Ladungsdichtewelle, tritt ein kollektiver bosonischer Grundzustand auf. Auch spielen jeweils Gitterverzerrungen eine wichtige Rolle. Ein großer Unterschied liegt aber in der „Art des Kondensates“, der bei der CDW aus kohärenten Elektron-Phonon Zuständen, bei Supraleitung aus Cooper-Paaren besteht. In der Ladungsdichtewelle dominiert also die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, bei Cooper-Paaren die Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Die für ein Peierlssystem entscheidende besonders geformte Fermi-Fläche, die das *nesting* ermöglicht und Ursache der Quasi-Eindimensionalität ist, spielt in der Supraleitung also keine Rolle. Man kann sogar im Rahmen eines Formalismus, der sogenannten Bosonisierung [16], zeigen, dass beide Phänomene durch das gleiche Modell beschrieben werden können. Die Art des Zustandes wird nur durch die Größe

eines Parameters reguliert, der ausdrückt ob die Elektron-Elektron-Wechselwirkung attraktiv (supraleitend) oder abstoßend (CDW) ist. In der bosonischen Beschreibung wird auch deutlich, dass Supraleitung ein Kennzeichen des zwei- oder dreidimensionalen metallischen Systems ist, die Ladungsdichtewelle dagegen des quasi-eindimensionalen Leiters. Im eindimensionalen Metall ist die Verzögerung durch die Gitterverzerrung nicht so wirkungsvoll und der kleinere zur Verfügung stehende Phasenraum bewirkt, dass Elektronen, die einander entgegengesetzte Impulse haben, unbeeinflusst voneinander bleiben.

Dies ist besonders schön an den Bechgaard-Salzen zu beobachten. In diesen Systemen hängt die Art des Grundzustandes von Gegenion, Druck und Temperatur ab. Die supraleitende Phase ist dabei mit einer Reduktion in der Anisotropie verknüpft [98].

Zusammenfassend ist also die BCS-Theorie und ihre Methoden wie *Mean-Field-Näherung* oder der Formalismus der Bosonisierung, der entwickelt wurde um das Phänomen der Supraleitung zu beschreiben, so allgemein gehalten ist, dass diese auch für andere Arten der Paarbildung, wie beispielsweise in der CDW, geeignet ist.

3.3.2 Paarsymmetrien

Die Konzepte der BCS-Theorie lassen sich auf jegliche Art von Mechanismus anwenden, bei dem es zur Paarbildung von Quasiteilchen im Festkörper kommt. Beispielsweise sind in der *Mean-Field-Näherung* die Energielücke der BCS-Theorie und die der Ladungsdichtewelle skalierbar. In Analogie zu den Cooper-Paaren koppeln im CDW-Grundzustand ein Elektron $(\vec{k}, \uparrow)_e$ und ein Loch $(-\vec{k}, \downarrow)_h$ mit gegensätzlichem Spin von entgegengesetzten Teilen der Fermi-Fläche. Weitere symmetrische Paarungen sind:

- SS (Singulett Supraleitung): Kopplung zweier Elektronen mit entgegen gerichtetem Spin und Impuls $(\vec{k}, \uparrow)_e$ $(-\vec{k}, \downarrow)_e$; klassisches Cooper-Paar
- TS (Triplet Supraleitung): Kopplung zweier Elektronen parallelen Spins aber mit gegensätzlichem Impuls $(\vec{k}, \uparrow)_e$ $(-\vec{k}, \uparrow)_e$; bis jetzt noch nicht zweifelsfrei gesichert beobachtet
- SDW (*spin density wave*, Spindichtewelle): Kopplung eines Elektrons $(\vec{k}, \uparrow)_e$ und eines Lochs $(-\vec{k}, \uparrow)_h$

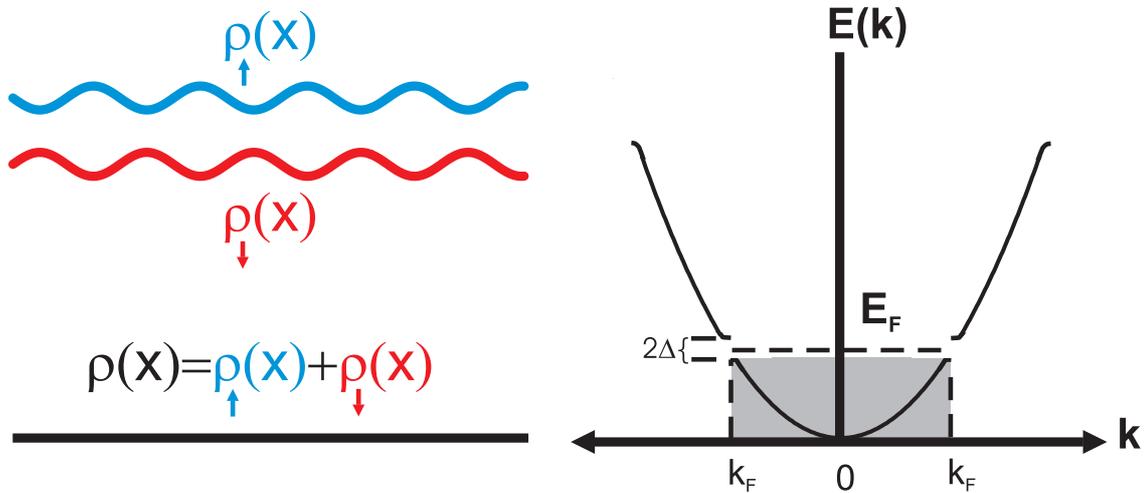


Abbildung 3.14: Darstellung des Prinzips der Spindichtewelle. Ortsabhängigkeit der beiden Ladungsdichtewellenanteile ρ_{\uparrow} und ρ_{\downarrow} . Aufgrund der 180° Phasenverschiebung ist die resultierende Ladungsverteilung konstant. Durch die günstigere Energiebilanz öffnet sich eine Energielücke bei k_F .

3.3.3 Spindichtewelle (SDW)

Anders als in Peierlssystemen mit einem CDW-Grundzustand, der durch starke kollektive Elektron-Phonon-Wechselwirkung charakterisiert ist, ist es auch möglich dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in niederdimensionalen Leitern die entscheidende Rolle spielen. Abhängig ob die Kopplung attraktiv oder abstoßend ist, bildet sich ein, die Symmetrie brechender BCS- bzw. Spindichtewelle (SDW³)-Grundzustand aus. A. W. Overhauser beschrieb in seinen Veröffentlichungen Anfang der 60er Jahre, dass ein wechselwirkendes Elektronengas eine Instabilität besitzt, die zu der Ausbildung einer statischen Spindichtewelle führt [99, 100]. Der Grundzustand besteht aus Elektron-Loch-Paaren mit Gesamtspin $S = 1$ und Impuls \vec{Q} , wobei die Elektronenspindichte räumlich moduliert ist:

$$\vec{S}(\vec{r}) = \vec{S}_1 \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r} + \phi) \quad (3.18)$$

\vec{S}_1 definiert die Amplitude und ϕ die Phase der SDW. Bechgaard-Salze weisen meist diesen Grundzustand [56, 101] auf bzw. besitzen eine SDW-Phase bei bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen [27, 102].

³engl. *spin density wave*

Am einfachsten verdeutlicht man sich das Prinzip der Spindichtewelle in dem man sie sich als eine nach der Spinorientierung aufgespaltene Ladungsdichtewelle vorstellt, wie dies in Abbildung 3.14 skizziert ist. Man erhält zwei separate Ladungsdichtewellen, eine für Leitungselektronen mit Spin-up Ausrichtung (\uparrow) und eine für Elektronen mit entgegengesetztem Spin-down (\downarrow), mit eine Phasenverschiebung von exakt 180° zwischen beiden Ladungsdichtewellen. Ursache der Separation ist die starken Elektron-Elektron Kopplung. Durch die Phasenverschiebung kommt es zu einer destruktiven Interferenz beider Teilwellen und es gibt in der Summe keine Gitterverzerrung. Daher kann die SDW auch nicht direkt, beispielsweise durch Röntgen- oder Neutronenstreuungsexperimente nachgewiesen werden, sondern mit Hilfe lokaler Suszeptibilitätsuntersuchungen, wie ESR-(Elektronenspinresonanz) und NMR-(Kernspinresonanz) Verfahren (letzteres aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung zwischen Leitungselektronen und Atomkernen).

Auch bei der SDW ist der Grundzustand mit einer Energielücke in der elektrischen Leitfähigkeit verbunden, die grob genähert einem aktivierten Gesetz folgt:

$$\rho(T) \propto \exp(\Delta/T) \tag{3.19}$$

Die Energielücke Δ der SDW ist mit einem Wert von um die 1 meV aber im Vergleich zu der CDW um Größenordnungen kleiner.

3.3.4 Spin-Peierls Grundzustand

Der Vollständigkeit halber sei ein letzter möglicher Grundzustand genannt, der ebenfalls in Zusammenhang mit niederdimensionalen Systemen steht und bei magnetisch geordneten Systemen eintreten kann. Dieser, in der Fachliteratur quasi-eindimensionaler Leiter oft erwähnte Übergang, wird als Spin-Peierls-Zustand (SP) bezeichnet.

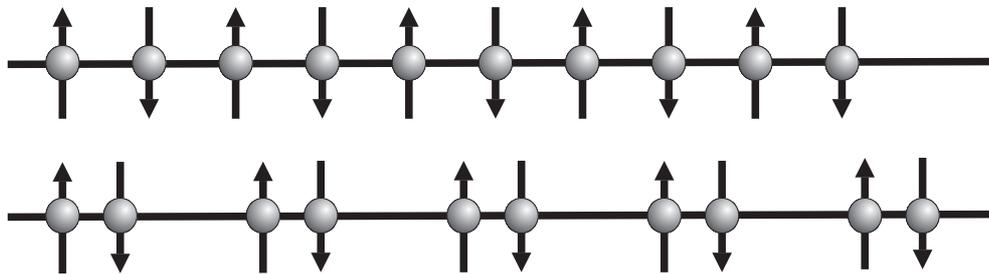


Abbildung 3.15: Spin-Peierlsübergang. Eine lineare Kette aus äquidistant verteilten Elektronen ordnet sich magnetisch (oben). Durch Gitterverzerrung (Annäherung der Momente) kann die Energie des Systems, analog der Situation beim normalen Peierlsübergang, minimiert werden (unten).

Im Gegensatz zur CDW oder SDW liegt die Ursache der Spin-Peierls-Phase nicht in der speziellen Topographie der Fermi-Fläche (*nesting*). Jedoch ist, wie bei der Ladungsdichtewelle, die Spin-Peierlsinstabilität mit einer mit $2k_F$ modulierten Gitterverzerrung verbunden.

Phänomenologisch lässt sich der SP-Übergang mit Hilfe der schematischen Darstellung 3.15 folgendermaßen erklären. Die Ausgangssituation bildet eine magnetisch geordnete Spinkette, auch Heisenberg-Spinkette genannt. Die Spins können sich ferromagnetisch, d.h. alle Spins sind parallel orientiert, oder antiferromagnetisch ordnen, was bedeutet, dass die Spins alternieren. Die kollektiven Anregungen der Heisenberg -Spinkette sind die Magnonen. Es kann gezeigt werden dass, analog der Elektronenenergie im Peierlssystem, die Energie der Magnonen minimiert werden kann, wenn die äquidistante Elektronenverteilung durchbrochen wird und sich Elektronen zu Paaren mit Gesamtspin null ordnen. Diese Umgruppierung ist, wie bei der CDW, mit einer Gitterverzerrung verbunden. Die Elementarzelle des Kristalls verdoppelt sich, die Situation ist also mit der Peierlsverzerrung identisch, daher die Bezeichnung Spin-Peierlsphasenübergang.

3.4 Fermi-Flüssigkeit (FF)

Bei allen bisherigen Betrachtungen konnte man die Elektronen im Prinzip als unabhängige Teilchen ansehen. Der Einfluss der gegenseitigen Wechselwirkung wird dabei nur durch eine Renormierung von Potentialen, vor allem der Coulomb-Wechselwirkung (s. Gl. (3.6) und (3.7)) und damit auch des Phononenspektrums (Kohn-Anomalie), beschrieben. Auch bei der *Mean-Field-Theorie* des Peierlsübergangs wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf diese Weise in die Näherung implementiert. An der Tatsache, dass die Elektronen Teilchen sind, die einen scharf definierten Impuls sowie eine wohldefinierte Energie besitzen, deren Grundzustand eine Fermi-Kugel mit einer diskreten Fermi-Fläche ist, wurde nicht gerührt. Berücksichtigt man jedoch Elektron-Elektron-Streuung der Elektronen, ist nicht mehr garantiert, dass diese Annahmen noch korrekt sind.

Im Rahmen des von Landau 1957 entwickelten phänomenologischen Konzeptes der Fermi-Flüssigkeit lässt sich jedoch zeigen, dass in einem Metall die Beschreibung der Elektronen als Teilchen durchaus seine Berechtigung hat. Die Fermi-Flüssigkeit ist eine Verallgemeinerung des freien Elektronengases, die nach Landau als der Grundzustand eines wechselwirkenden Fermi-Systems definiert ist und sich aus dem Grundzustand des freien Elektronengases bei langsamem Einschalten der Wechselwirkung entwickelt [1]. Nach dieser Theorie zeigt sich, dass die niederenergetischen Eigenschaften einer Fermi-Flüssigkeit, d. h. für kleine energetische Anregungen $\hbar\omega \ll E_F$ bzw. Temperaturbereich $T \ll T_F$, weiterhin Teilchencharakter besitzen, denen man einen diskrete Impuls-Energie-Beziehung zuordnen kann. Mit diesem

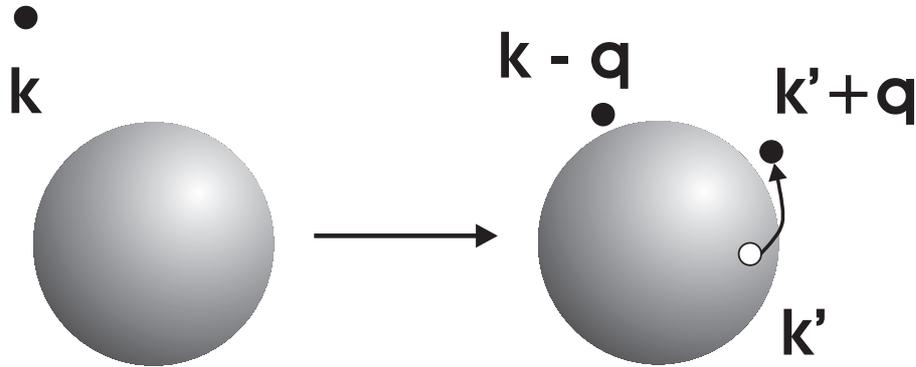


Abbildung 3.16: Elektron-Elektron-Wechselwirkung eines angeregten Elektrons (links) mit dem sich im Grundzustand befindenden Elektronengas. Durch den Streuprozess werden Elektron-Loch-Paare erzeugt (rechts).

Konzept der sog. Quasiteilchen, die man auch als Anregungen eines verdünnten Gases von Fermionen auffassen kann, ist eine Darstellung der Leitungselektronen in Metallen möglich. Von Landau wurde dieses Modell ursprünglich entworfen, um die Eigenschaften von flüssigem ^3He zu beschreiben. Es bildet heutzutage das Fundament allgemeinerer mikroskopischer Theorien (Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie, Quantenfeldtheorie).

Der Grundlegende Unterschied zwischen einer Fermi-Flüssigkeit und einem wechselwirkungsfreien System mit unendlich scharfen Energieniveaus (δ -Funktion) ist der Zerfall bzw. die Relaxation der angeregten Zustände. Dazu betrachtet man den Zustand eines Elektrons, das zu einer vollbesetzten Fermi-Kugel im Grundzustand bei $T = 0$ K hinzugefügt wird (s. Abb. 3.16). Der Impuls des Elektrons ist $\hbar\vec{k}$ und die Energie $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2\vec{k}^2/2m$ mit $|\vec{k}| > k_F$ und $\epsilon_{\vec{k}} > \epsilon_f$. Durch die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen kann dieser Elektronenzustand jedoch in einen Vielteilchenzustand zerfallen, wobei der erste Schritt in der Erzeugung einer zusätzlichen Elektron-Loch-Anregung besteht.

Dabei muss natürlich Impuls- und Energieerhaltung berücksichtigt werden:

$$\vec{k} = (\vec{k} - \vec{q}) - \vec{k}' + (\vec{k}' + \vec{q}) \quad \text{und} \quad \epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}-\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'} + \epsilon_{\vec{k}'+\vec{q}} \quad (3.20)$$

Damit lässt sich die Lebensdauer unter Verwendung von Fermis Goldener Regel berechnen, die der Übergangsrate vom Zustand $|\vec{k}\rangle$ zu $|\vec{k} - \vec{q}, \vec{k}' + \vec{q}; \vec{k}'\rangle$ entspricht. Gemäß Abbildung 3.16 und der Fermi-Verteilung $n_{0,\vec{k}}$ gilt damit:

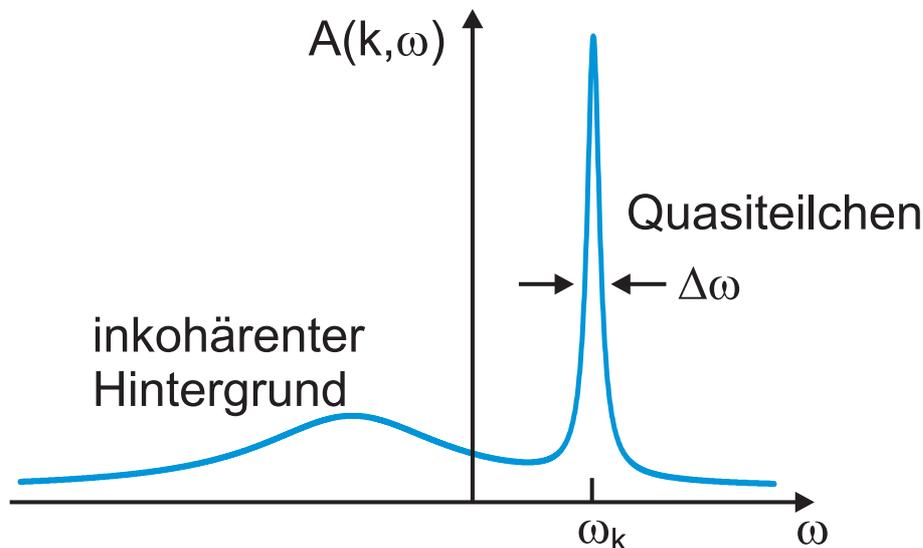


Abbildung 3.17: Schema der spektralen Dichtefunktion der Anregungen im Rahmen der Fermi-Flüssigkeitstheorie. Die schmale Lorentz-Linie ist als Quasiteilchen mit endlicher Lebensdauer (Halbwertsbreite) interpretierbar. Der inkohärente Hintergrund stellt Streuprozesses mit Elektron-Loch-Paaren dar.

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}', \vec{q}} \left| \frac{4\pi e^2}{q^2 \epsilon(\vec{q}, 0)} \right| n_{0, \vec{k}'} (1 - n_{0, \vec{k} - \vec{q}}) (1 - n_{0, \vec{k}' + \vec{q}}) \delta(\epsilon_{\vec{k} - \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - (\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}' + \vec{q}})) \quad (3.21)$$

Unter der Voraussetzung, dass $|4\pi e^2/q^2 \epsilon(\vec{q}, 0)|$ nur schwach von \vec{q} abhängt und für kurzreichweitige Elektron-Elektron-Wechselwirkung, d.h. für betragsmäßig kleine \vec{q} -Werte, erhält man das folgende Resultat für die Übergangsrate:

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}}} \propto (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F)^2 \quad (3.22)$$

Diese Proportionalität gilt nur für \vec{k} -Werte in der Umgebung der Fermi-Fläche, aufgrund obiger Näherungen. Mit Gleichung (3.22) wird deutlich, dass die spektrale Dichte der Anregung, also die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion, keine δ -Funktion mehr ist, sondern eine Lorentz-Kurve mit der Halbwertsbreite $1/\tau_{\vec{k}}$. Die Anregungen sind keine diskreten Zustände mit diskreter Energie oder scharfem Impuls, sondern vielmehr tritt der Zustand des Elektrons mit einer Breite $\hbar/\tau_{\vec{k}}$ auf. Nähern sich die Anregungen immer mehr der Fermi-Kante, gilt:

$$\frac{\hbar/\tau_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F} \xrightarrow{k \rightarrow k_F} 0 \quad (3.23)$$

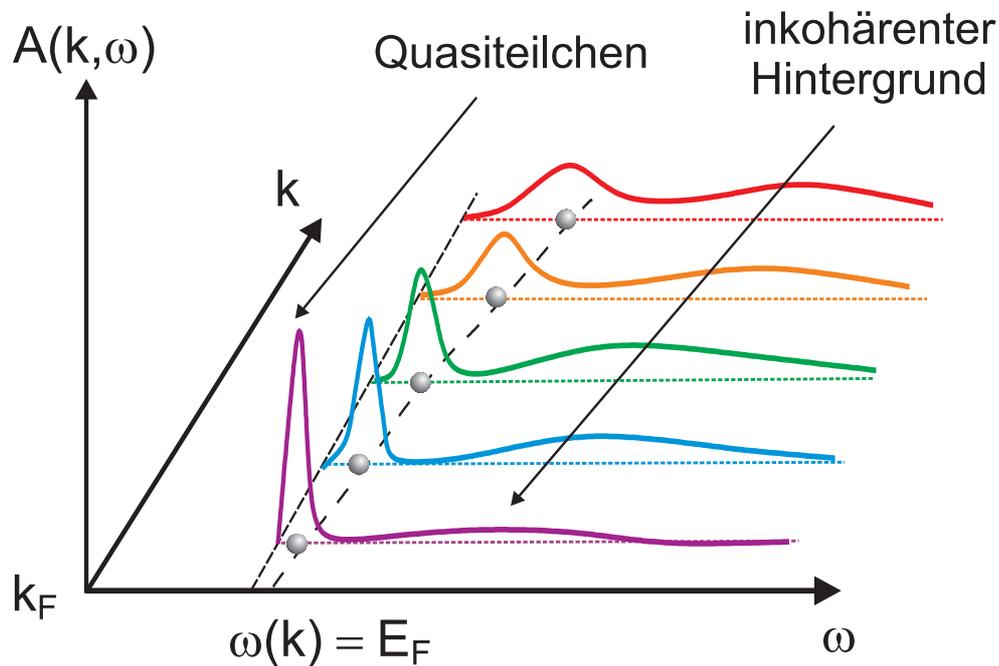


Abbildung 3.18: Abhängigkeit der spektralen Dichtefunktion vom Abstand der Fermi-Kante. Je größer dieser ist, desto effektiver wird die Elektron-Loch-Streuung, Lebensdauer und Kohärenz nehmen ab.

d. h. die Resonanz wird nahe der Fermi-Fläche beliebig scharf, die Lebensdauer der Anregung divergiert gegen unendlich, das Verhalten wird dem eines freien Elektronengases immer ähnlicher. Damit ist eine Beziehung zwischen den Zuständen des Fermi-Gases und denen der Flüssigkeit hergestellt. Das Konzept der Quasiteilchen ist also auf die wechselwirkenden Elektronen im Metall anwendbar, denn der Wellenvektor oder Impuls eines Elektrons bleibt eine „gute“ (definierte) Quantenzahl. All dies ist eine Konsequenz des Pauli-Ausschließungsprinzips, welches den Phasenraum für die Zerfallsprozesse eines Elektronenzustandes sehr stark einschränkt, speziell nahe der Fermi-Fläche. Entscheidend dabei ist, dass das Potential kurzreichweitig ist. Langreichweitige Potentiale können dieses Verhalten stark beeinträchtigen. Physikalisch hat das damit zu tun, dass ein Potential langer Reichweite mehr Zerfallskanäle öffnet. Betrachtet man die spektrale Dichtefunktion der Anregungen des wechselwirkenden Elektronensystem, wie in Abbildung 3.17 skizziert, genauer, wird die Theorie der Fermi-Flüssigkeit und der Quasiteilchen deutlich. Man kann zwei Bereiche unterscheiden. Der relativ schmalen Lorentz-Linie mit einer Breite von $\Delta\omega$ und einer Frequenz ω_k nahe der Fermi-Kante lässt sich ein enger Energie- und Impulsbereich zuordnen. Jede dieser Lorentz-Linien korrespondiert dann mit einer δ -Funktion des Fermi-Gases ohne Wechselwirkung (s. Abb. 3.19). Die scharfen Anregungen sind

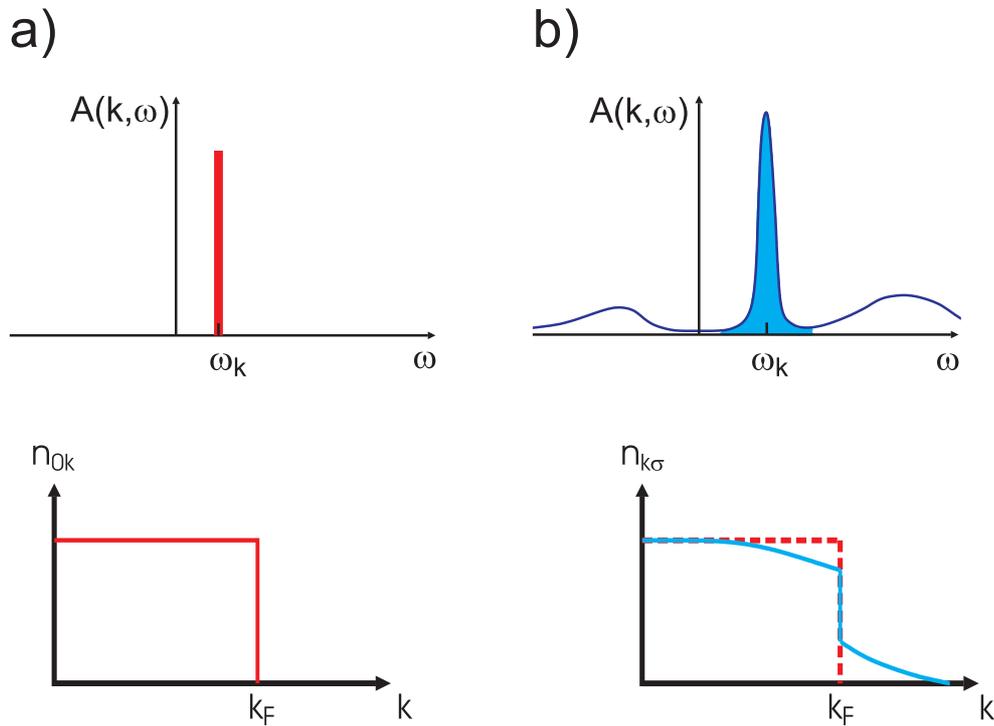


Abbildung 3.19: Spektrale Dichtefunktion und Verteilungsfunktion des freien Elektronengases a) und im Rahmen der Fermi-Flüssigkeitstheorie b).

a) Diskrete Anregungen (δ -Funktion), wohldefinierte Impuls- und Energie-Beziehung, sowie unendliche Lebensdauer der Anregungen, d. h. keine Relaxation der Zustände (Elektron-Elektron-Wechselwirkung). Die Verteilungsfunktion n_{0k} (Fermi-Statistik) ist für $T = 0$ K eine Stufenfunktion.

b) Keine diskrete Anregung, sondern breites Spektrum (Anregungsspektrum) aufgrund der Wechselwirkung, das in zwei Anteile zerlegt werden kann: Das schmale des Quasiteilchens und einen breiten Untergrund, aufgrund von Streuung an Elektron-Loch-Paaren. Die Verteilungsfunktion besitzt noch eine Unstetigkeit, die Stufe an der Fermi-Kante, deren Hub aber um den Anteil des inkohärenten Hintergrundes reduziert ist.

durch ihre Frequenz ω_K und ihre Breite eindeutig charakterisiert und lassen sich als Quasiteilchen interpretieren.

Neben dieser relativ schmalen Resonanz des Quasiteilchens bei ω_K gibt es aber noch einen sog. inkohärenten Hintergrund, der als breite Anregung bei viel tieferen Frequenzen bzw. Energien weit unterhalb der Fermi-Energie liegt. Dieser Hintergrund stammt von der Wechselwirkung des angeregten Quasiteilchens mit mindestens einem Elektron-Loch-Paar. Aufgrund des Impulsübertrags an das Elektron-Loch-Paar ist der Impuls auch nicht mehr diskret.

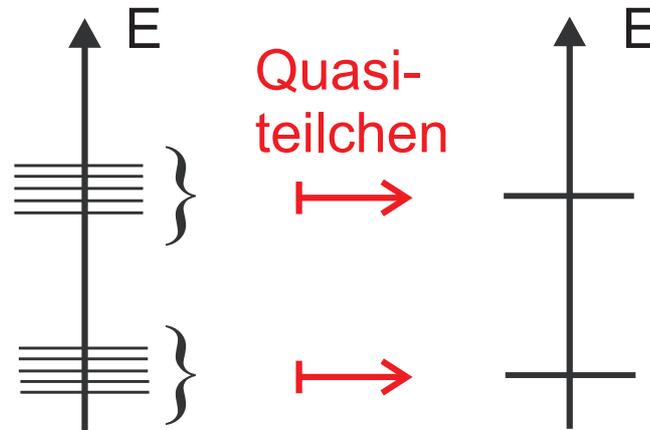


Abbildung 3.20: Eins-zu-Eins-Abbildung im Rahmen des Quasiteilchenkonzeptes der Fermi-Flüssigkeitstheorie nach Landau. Jeder Anregung der spektralen Dichtefunktion $A(k,\omega)$ mit einer endlichen Breite kann ein diskreter Wert zugeordnet werden.

Zusammengefasst ist also das System durch wohldefinierte Quasiteilchen beschreibbar, obwohl die Anregungen komplexe wechselwirkende Vielteilchengebilde sind. Wie die unabhängigen Elektronenzustände durch ihre Wellenvektoren \vec{k} und Spin s unterscheidbar sind, können auch die Quasiteilchen durch (\vec{k},σ) charakterisiert werden. Es lässt sich eine Eins-zu-Eins-Abbildung (s. Abbildung 3.20) der unabhängigen Elektronen auf die Quasiteilchen durchführen. Dies bedeutet auch, dass die Zahl der Quasiteilchen mit der Zahl der ursprünglichen Elektronen übereinstimmt. Dieses Korrespondenzprinzip bildet das Fundament der phänomenologischen Fermi-Flüssigkeitstheorie nach Landau. Aus dieser eindeutigen Zuordnung folgt auch, dass die Zahl der Quasiteilchen mit der Zahl der ursprünglichen Elektronen übereinstimmt. Damit lässt sich das statistische Verhalten der Quasiteilchen analog dem des freien Elektronengases durch die Fermi-Dirac-Verteilung wiedergeben. Man geht also zu einer Darstellung wechselwirkungsfreier Fermionen mit den bekannten Eigenschaften der Teilchenzahlerhaltung über:

$$N = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma} \quad (3.24)$$

Dabei repräsentiert σ den Spin des Quasiteilchens. Im Grundzustand (ohne Wechselwirkung) entspricht diese Verteilungsfunktion eines freien Elektronengases, gemäß der Fermi-Statistik, einer Stufenfunktion:

$$n_{0\vec{k}} = \Theta(k_F - |\vec{k}|) \quad (3.25)$$

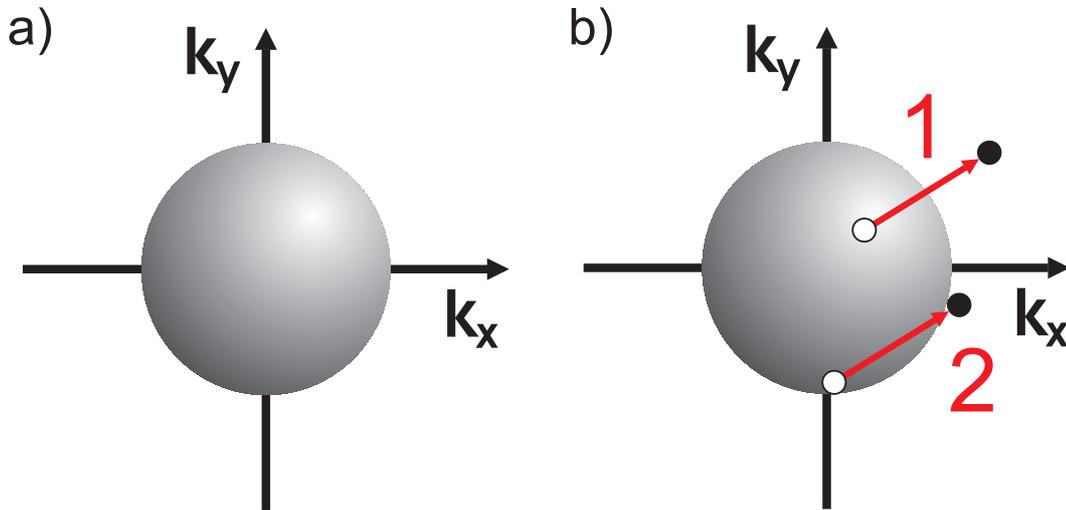


Abbildung 3.21: a) Fermi-Kugel im Grundzustand. b) Zwei mögliche Elektron-Loch-Anregungen. Die Anregungen besitzen den gleichen Impuls, jedoch ist die Energie bei 1 maximal und bei 2 minimal.

Für ein sphärisch symmetrisches Elektronensystem ist die so definierte Fermi-Fläche wieder eine Kugel mit gleichem Radius k_F , da die Teilchenzahl gleich bleibt. Im allgemeinen kann jedoch die Fermi-Fläche durch die Wechselwirkung deformiert werden, ohne die grundlegende Symmetrie (Punktgruppe) des Systems zu verändern. Dabei bleibt das Volumen, das von der Fermi-Fläche eingeschlossen wird, erhalten (Luttinger-Theorem: Erhaltung des Fermi-Volumens [103]). Es ist zu beachten, wenn man dieses Korrespondenzprinzip zwischen Elektronengas und Fermi-Flüssigkeit ausnutzt, dass die Fermi-Verteilung $n_{\vec{k}}$ natürlich nicht identisch ist mit der tatsächlichen Impuls-Verteilungsfunktion der Quasiteilchen $n_{\vec{k}\sigma}$, wie in Abbildung 3.19 zu sehen ist. Interessanterweise hat auch $n_{\vec{k}\sigma}$ immer noch einen Sprung an der Fermi-Energie, der jedoch im Allgemeinen kleiner als 1 ist. Die Größe dieser Unstetigkeit ist ein Maß für das „Gewicht“ der Quasiteilchen an der Fermi-Fläche, d. h. welcher Anteil der Wellenfunktion der ursprünglichen Teilchen (ohne Wechselwirkung) in den Quasiteilchen enthalten ist.

Aufbauend auf dieser phänomenologischen Beschreibung der Fermi-Flüssigkeitstheorie von Landau werden mit Hilfe der eindeutigen Abbildung alle Wechselwirkungen der Quasiteilchen durch geeignete Parameter ersetzt. Daneben lässt sich auch eine fundamentalere mikroskopische Theorie herleiten (Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie, Quantenfeldtheorie), die auf der Berechnung der Energien und Anregungen der Quasiteilchen basiert.

Wie in der Fachliteratur und in vielen Lehrbüchern detailliert dargestellt, liegt der Unterschied zwischen Fermi-Gas und Fermi-Flüssigkeit im wesentlichen in einer Re-

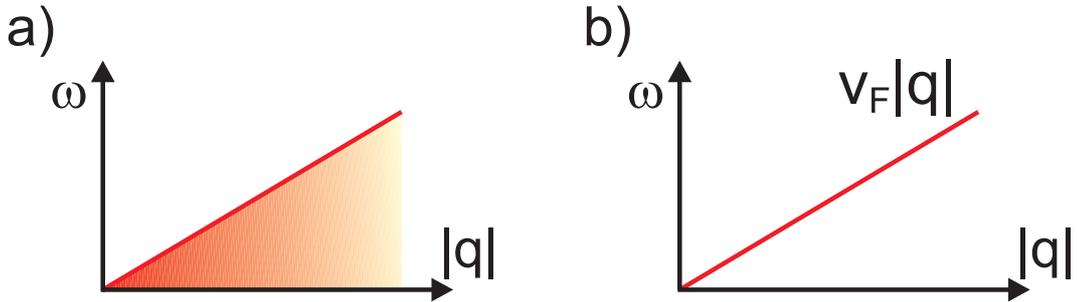


Abbildung 3.22: Mögliche Elektron-Loch-Anregungen im mehrdimensionalen Fall a) und im eindimensionalen Metall b).

normierung der effektiven Masse m^* . Dies gilt auch für die damit verbundenen Größen wie die Zustandsdichte $D(\epsilon)$, besonders die Zustandsdichte an der Fermi-Kante $D(\epsilon_F)$, oder die Suszeptibilität χ [1, 16, 104, 105, 106, 107].

Erstaunlich an der Theorie der Fermi-Flüssigkeit ist, dass selbst sehr stark wechselwirkende Fermionen Fermi-Flüssigkeiten bleiben. Dies gilt für die Quantenflüssigkeit ^3He sowohl wie für die Systeme schwerer Elektronen, die Verbindungen zwischen Übergangsmetallen und seltenen Erden sind. Beide stellen sehr stark renormierte Fermi-Flüssigkeiten dar.

Auch im Rahmen der Theorie der Fermi-Flüssigkeit stellt der eindimensionale Fall einen Sonderfall dar. Dies wird intuitiv klar wenn man mögliche Elektron-Loch-Anregungen in Abbildung 3.21 schematisch betrachtet. Ausgangspunkt ist die Fermi-Kugel im Grundzustand. Wie in dem Graphen angedeutet, kann mit einem gegebenen wohldefinierten Impulsübertrag \vec{q} ein hochenergetisches Elektron-Loch-Paar (1) oder eine extrem niedrige Anregung verbunden sein (2). Für die Energie des Elektron-Loch-Zustandes gilt $E(q) \propto \omega(q) = (\vec{k}_F/m) \cdot \vec{q} = \vec{v}_F \cdot \vec{q}$. Stehen beide Vektoren senkrecht zueinander ist die Energie null. Für zwei- und dreidimensionale Metalle sind sämtliche Winkelstellungen zwischen \vec{k} und \vec{q} möglich. Das Elektron-Loch Spektrum bildet, wie in Abbildung 3.22 dargestellt, ein rot schraffiertes Gebiet. Im eindimensionalen Fall gibt es aufgrund der Topologie der Fermi-Fläche nur eine mögliche energetische Anregung, und zwar die mit $\vec{v}_F \cdot \vec{q} = v_F q$, d.h. beide Vektoren sind immer parallel zueinander.

Damit ergeben sich im Eindimensionalen Besonderheiten für die Streuprozesse eines angeregten Zustandes. Ausgehend von den Bezeichnungen in Bild 3.16 und der Energie und Impulserhaltung nach Gleichung (3.20) gilt für die Wechselwirkung der Elektronen folgende Energiebilanz in der eindimensionalen Fermi-Flüssigkeit:

$$\begin{aligned} \text{Ausgangszustand :} & \quad \epsilon_k = v_F k \\ \text{Endzustand :} & \quad \epsilon_{k-q} - \epsilon_{k'} + \epsilon_{k'+q} = v_F(k - q - k' + k' + q) = v_F k \end{aligned} \quad (3.26)$$

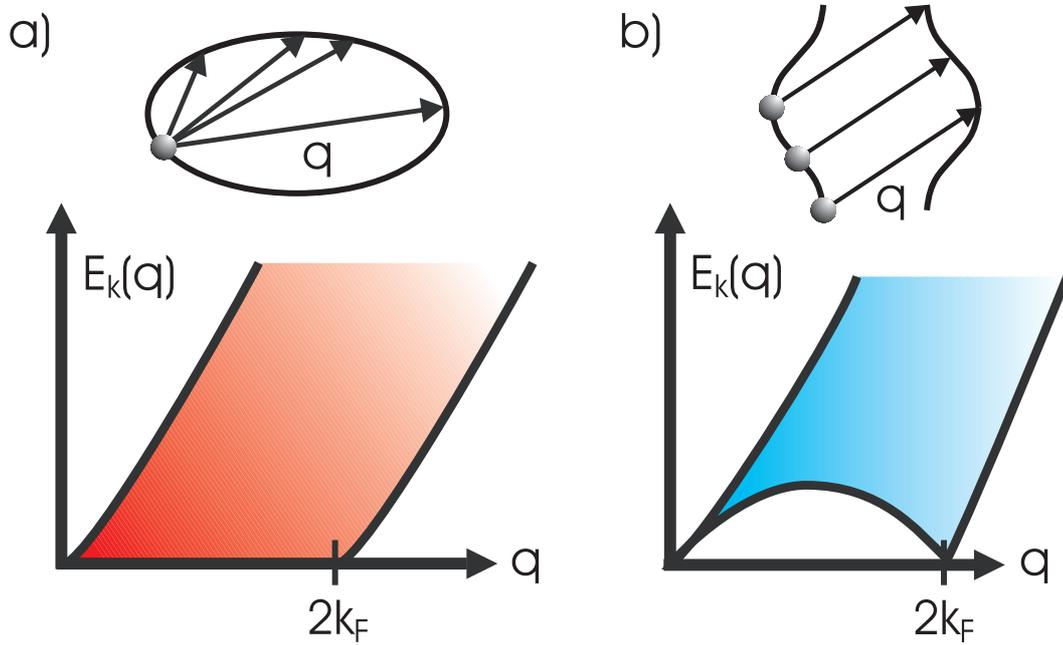


Abbildung 3.23: Elektron-Loch-Spektrum bei Berücksichtigung der Krümmung der Energiedispersion im höherdimensionalen System a) und im quasi-eindimensionalen Leiter b).

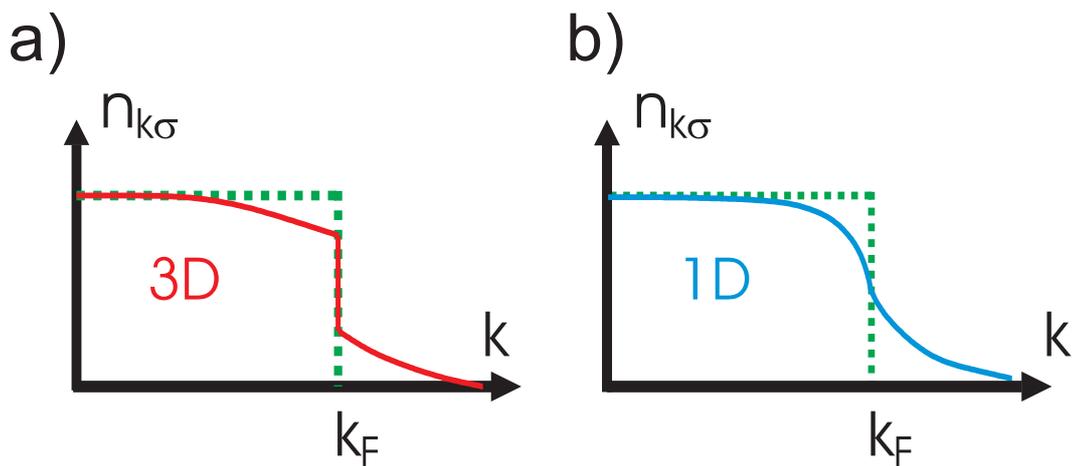


Abbildung 3.24: Impulsverteilungsfunktion der Fermi-Flüssigkeit bei $T = 0$ K im mehrdimensionalen a) und eindimensionalen b) System

Das heißt, dass vor und nach dem Streuprozess die energetischen Eigenzustände identisch sind und zwar unabhängig von k' und q . Dies gilt für alle möglichen Zustände des Systems, solange die Impulserhaltung erfüllt bleibt. Die Streuung und Wechselwirkung werden also extrem groß und enorm effektiv. Die Lebensdauer dieser Anregungen wird praktisch unendlich.

In Wirklichkeit ist die Situation etwas komplizierter, da man die Energiedispersion des Leitungsbandes berücksichtigen muss. Damit erhält man für höherdimensionale Metalle ein Elektron-Loch-Spektrum wie in Abbildung 3.23 a). Im quasi-eindimensionalen Leiter (Abbildung 3.23 b)) ist die Energie-Impuls-Beziehung der Elektronen-Loch-Paare durch einen verbotenen niederenergetischen Bereich gekennzeichnet. Diese Anregungen sind nicht möglich. Für kleine q -Werte des Spektrums sind sowohl Impuls als auch Energie wohldefinierte Größen, d. h. es gibt nur Anregungen mit $\vec{v}_F \parallel \vec{q}$ und es gilt wieder Gleichung (3.26). Damit divergiert die Lebensdauer dieser Anregungen gegen unendlich.

Auch auf die Impulsverteilungsfunktion der Quasiteilchen macht sich der Einfluss der Geometrie der Fermi-Fläche im quasi-eindimensionalen und das *nesting* bemerkbar. Wie in Abbildung 3.24 zu erkennen ist, verschwindet in einer Dimension die Unstetigkeit in der Funktion bei k_F und wird, wie die exakte Rechnung zeigt, zu einer Singularität. Der Anteil der Quasiteilchen, die mit der Größe der Stufe bei k_F verknüpft ist, konvergiert gegen null. Es gibt keine Einteilchenzustände nur noch kollektive Anregungen, denn die Streuprozesse und Wechselwirkungen nehmen stark zu (s. Gl. 3.26). In Analogie zu Kapitel 3.2 und 3.3 versagt das Modell der Fermi-Flüssigkeit im eindimensionalen System.

Mit der Beschreibung wechselwirkender Elektronen im eindimensionalen Fall befasst sich das folgende Kapitel.

3.5 Luttinger-Flüssigkeit (LF)

Die Theorie der Fermi-Flüssigkeit mit dem Konzept der Quasiteilchen als Form der Anregung versagt in eindimensionalen Metallen. Dies ist an der Impulsverteilungsfunktion zu erkennen, bei der die Stufe bei k_F gänzlich verschwindet (Abb. 3.24). Das heißt, dass die elektronischen Eigenschaften anders beschrieben werden müssen als in höheren Dimensionen. Der Grund dafür ist der viel effektivere Streumechanismus, also die stärkere Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Im Bild der Fermi-Flüssigkeit ist damit der inkohärente Anteil in der spektralen Dichtefunktion nicht mehr vernachlässigbar, sondern der entscheidende Beitrag. Die Verteilungsfunktion $n_{k\sigma}$ verändert ihre Eigenschaften und besitzt keine Unstetigkeit mehr, sondern stattdessen eine Singularität.

Im Falle stark korrelierter Elektronen ist das Modell der fermionischen Quasiteilchen nicht mehr ausreichend. Die kollektiven angeregten Zustände sind in dieser Theorie

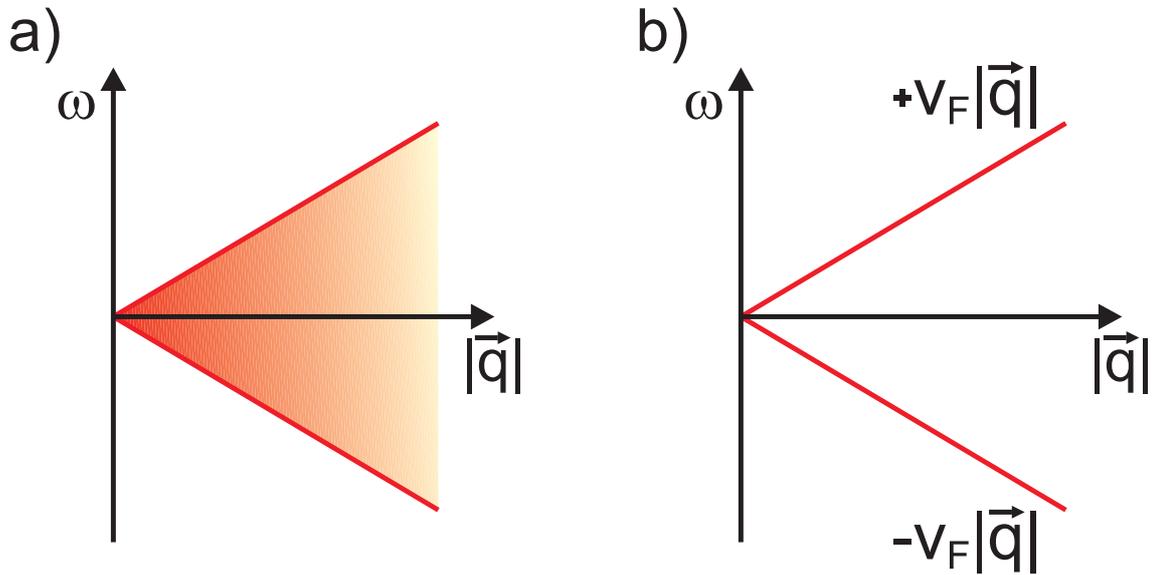


Abbildung 3.25: a) Mögliche Elektron-Loch Energien für einen vorgegebenen Impulsübertrag \vec{q} in zwei oder drei Dimensionen. b) Elektron-Loch Anregungen im eindimensionalen Leiter.

nicht angemessen berücksichtigt. Etwas ungenauer, dafür aber anschaulicher ausgedrückt ist die Abschirmung, die in höheren Dimensionen die Beschreibung von metallischen Systemen mit Hilfe der Quasiteilchen mit fermionischem Charakter zulässt, viel ineffektiver.

Um das elektronische Verhalten eines eindimensionalen Systems also exakt wiederzugeben, bedarf es eines neuen Konzeptes. Die Theorie der Luttinger-Flüssigkeit liefert eine Beschreibung, die das Verhalten stark korrelierter eindimensionaler Metalle richtig wiedergibt und die besondere Art der Wechselwirkungen berücksichtigt. Entwickelt wurde sie ursprünglich von Tomonaga [2] und in einer Variation des Modells, die mit weniger Näherungen zurande kommt, physikalisch jedoch fast identische Eigenschaften besitzt, von Luttinger [3]. Oft findet man daher in der Literatur auch den Begriff Tomonaga-Luttinger-Modell. Im Rahmen der sog. Bosonisierung ist es möglich das Problem theoretisch exakt zu lösen. Schematisch soll diese Konzept kurz vorgestellt und wichtige physikalische Eigenschaften der Luttinger-Flüssigkeit (engl. *Luttinger liquid*) zusammengefasst werden.

Ausgangspunkt ist ein freies (fermionisches) Elektronengas (ein-, zwei- oder dreidimensional). Dieses besitzt eine parabelförmige Energiedispersion $\epsilon_{\vec{k}}(\vec{q}) = \hbar^2 \vec{k}^2 / (2m)$ (s. Abbildung 3.26). Betrachtet man mögliche Anregungen der elektronischen Zustände (Elektron-Loch-Paare) mit einem Impulsübertrag \vec{q} , gilt (vergl. Abb. 3.21),

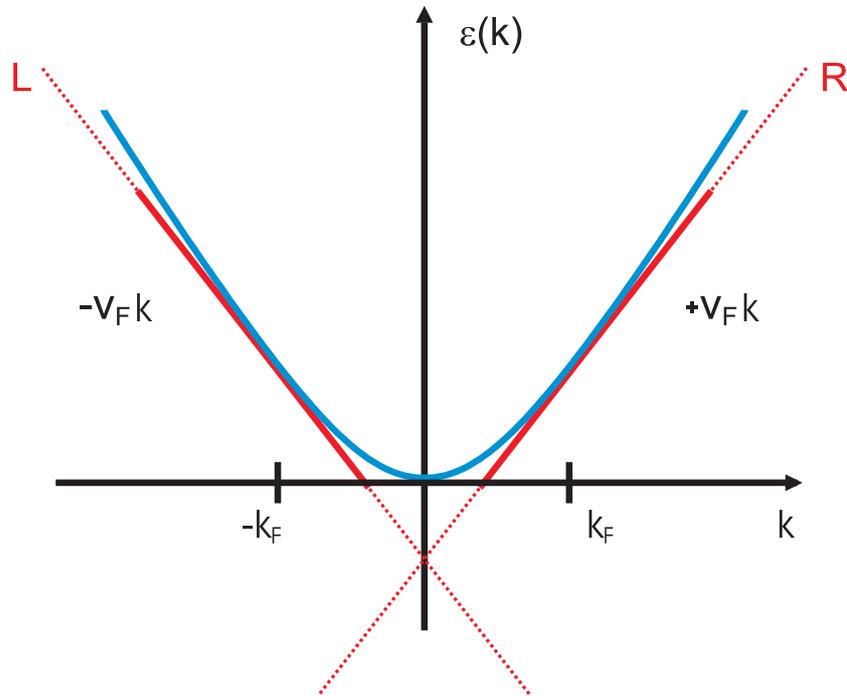


Abbildung 3.26: Linearisierungsnaheung der Energiedispersion im eindimensionalen Metall.

wenn man den energetischen Nullpunkt an die Fermi-Fläche transferiert, folgende Relation:

$$\begin{aligned}
 \hbar\omega(\vec{q}, \vec{k}) &= \epsilon(\vec{k} + \vec{q}/2) - \epsilon(\vec{k} - \vec{q}/2) \\
 &= \vec{k} \cdot \vec{q}/m \\
 &= |\vec{k}| |\vec{q}| \cos(\alpha)/m
 \end{aligned}
 \tag{3.27}$$

Mit $\omega(\vec{q}, \vec{k} \geq 0)$ ergeben sich die gewohnten Elektron-Loch-Anregungen, wobei $\omega(\vec{q}, \vec{k} < 0)$ einen zusätzlichen Rückstreuprozess beschreibt oder aber die Relaxation in den Grundzustand. Nun betrachtet man niederenergetische Prozesse im Bereich der Fermi-Fläche. Der Betrag $|\vec{k}|$ wird dann durch den Impulsübertrag \vec{q} kaum geändert, sondern liegt immer in der Nähe der Fermi-Fläche und entspricht immer dem des Fermi-Wellenvektors k_F . Mit der Definition für Fermi-Geschwindigkeit $v_F = k_F/m$ wird Gleichung (3.30) zu:

$$\omega(\vec{q}, \vec{k}_F) = \vec{q} \cdot \vec{v}_F
 \tag{3.28}$$

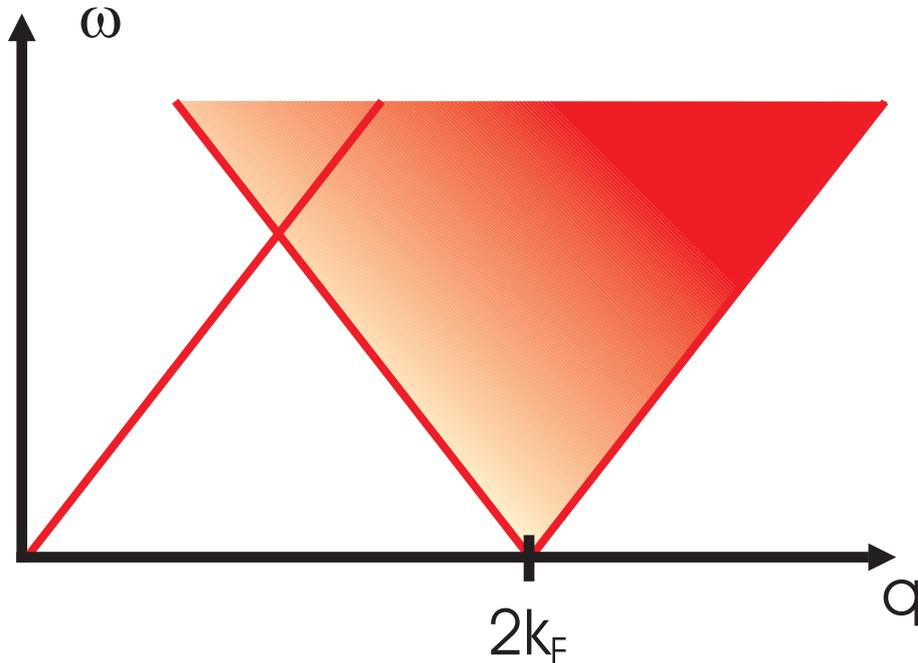


Abbildung 3.27: Elektron-Loch-Spektrum im Rahmen der Linearisierungsnaheung. Für kleine q -Werte gibt es eine wohldefinierte Energie-Impuls-Beziehung.

Die resultierenden Elektron-Loch-Anregungen sind in Schaubild 3.25 dargestellt. Für ein zwei- oder dreidimensionales Elektronengas sind alle Winkelstellungen $0^\circ < \alpha < 180^\circ$ zwischen den beiden Vektoren \vec{q} und \vec{k}_F möglich; das Anregungsspektrum ist eine unendliche Fläche, die von den zwei Ursprungsgeraden $+\vec{q}, \vec{k}_F$ und $-\vec{q}, \vec{k}_F$ begrenzt wird. Im eindimensionalen System jedoch sind die beiden einzigen möglichen Orientierungen $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 180^\circ$. Als Elektron-Loch-Zustände bleiben nur noch die beiden Geraden übrig.

$$\omega(\vec{q}) = \pm v_F |\vec{q}| \quad (3.29)$$

Bis jetzt wurde eine parabelförmige Energiedispersion des eindimensionalen Elektronengases angenommen. Jedoch spielten sich alle bisherigen Überlegungen im Bereich um die Fermi-Fläche ab. In deren Umgebung ist die Krümmung der Dispersion vernachlässigbar und kann als linear angenommen werden (s. Abb. 3.26). Die Linearisierung der Dispersionszweige geht dabei von $-\infty$ bis ∞ , da man annehmen kann, dass für viele physikalischen Eigenschaften diese Divergenz unbedeutend ist. Man erhält damit:

$$\omega(q) = v_F q \quad (3.30)$$

Das Besondere in einer Dimension ist nun, dass gleichzeitig mit dem Impuls auch die Energie des Elektron-Loch-Paares bestimmt ist und diese einen diskreten Wert besitzt (s. Gl. 3.26). Damit ist die Anzahl der Elektron-Loch-Paare nicht mehr bestimmbar. Mit einer Anregung mit dem Gesamtimpuls q ist die Gesamtenergie $\hbar v_F q$ verbunden, aber aufgrund der Linearität können Impuls und Energie auf ein, zwei, drei oder mehr Elektron-Loch-Paare verteilt sein. Die nach der Impulserhaltung erlaubten Zustände sind also bezüglich der Energie entartet. Deutlich zu erkennen ist dies in dem Elektron-Loch-Spektrum der linearisierten Dispersion in Abbildung 3.27. Bei kleinen Impulsen q besteht das Anregungsspektrum nur aus einer Geraden, mit scharfem Impuls und wohldefinierter Energie. Störungstheoretische Ansätze sind daher nicht möglich, da diese bei vorhandener Entartung die Zustände mischen. Die Teilchenanzahl (Anzahl der Elektron-Loch-Paare) ist nicht mehr fest und daher keine „gute“ Quantenzahl mehr.

Jedoch lässt sich die einfache Impuls-Energie-Beziehung der Gleichung (3.30) für eine völlig andere Art und Weise der Beschreibung des fermionischen Elektronensystems nutzen, denn die Linearität zwischen Impuls und Energie weist auf einen bosonischen Charakter hin. Der Vorteil der Bosonisierung des Systems ist eine Halbierung der Operatorenanzahl auf zwei bei der Darstellung von Wechselwirkungen im Rahmen der zweiten Quantisierung. Im fermionischen Bild braucht es normalerweise vier Operatoren um die Elektron-Loch-Wechselwirkung formal wiederzugeben: einen für das Elektron, einen für das Loch sowie jeweils einen für die konjugiert komplexen Zustände. Mit Hilfe der Bosonen lässt sich die Wechselwirkung jedoch mit nur zwei Operatoren ausdrücken und ist damit einfach diagonalisierbar. Das Problem, d.h. das eindimensionale Elektronensystem, ist exakt lösbar, indem die Situation stark wechselwirkender Elektronen (Fermionen) übersetzt wird in eine Beschreibung nicht wechselwirkender Bosonen.

Der einfachere und exakt lösbare Formalismus im Luttinger-Flüssigkeitsmodell macht die Berechnung physikalischer Eigenschaften relativ leicht [16]. Viele relevante Größen zeigen ein Potenzgesetzverhalten bezüglich der Temperatur oder der Energie (Frequenz). Dabei ist der Exponent, in der Literatur mit α bezeichnet, immer mit der effektiven Wechselwirkungsstärke K_ρ korreliert. Diese Vorhersagen der Luttinger-Theorie konnten experimentell u. a. an Bechgaard-Salzen bestätigt werden [12, 108, 109, 110]. Beispiele für eine Potenzabhängigkeit sind die Impulsverteilungsfunktion $n(k)$ und die Zustandsdichte $D(\epsilon)$. In beiden Fällen weicht deren Verhalten im Bereich der Fermi-Energie drastisch von dem einer Fermi-Flüssigkeit ab. Für $n(k)$ bei $T = 0$ K ergibt sich in der Nähe des Fermi-Wellenvektors k_F :

$$n(k) \approx n(k_F) - C|k - k_F|^\alpha \text{sign}(k - k_F) \quad (3.31)$$

wobei C eine modellabhängige Konstante bezeichnet. Im Gegensatz zur Fermi-

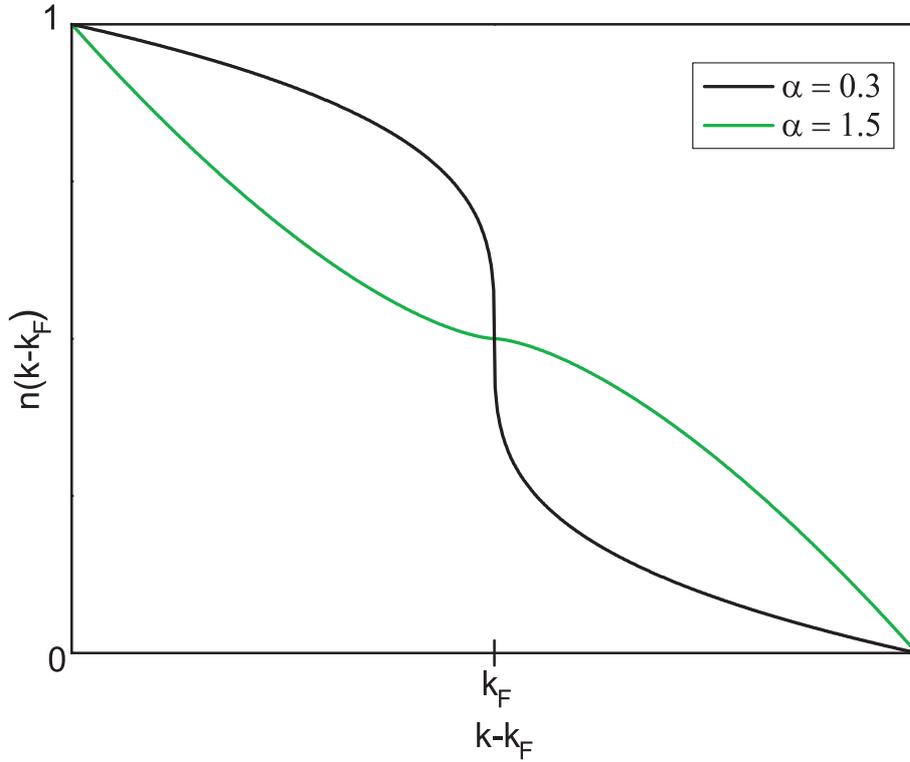


Abbildung 3.28: Verteilungsfunktion $n(k)$ aufgetragen für verschiedene Potenzen α nach Gleichung (3.31).

Flüssigkeit besitzt $n(k)$ bei k_F lediglich eine Unstetigkeit in der Steigung. Bei $T = 0$ K und Energien im Bereich der Fermi-Energie ϵ_F ist die Zustandsdichte:

$$D(\epsilon) \approx |\epsilon - \epsilon_F|^\alpha \quad (3.32)$$

Bei einer Luttinger-Flüssigkeit verschwindet also die Zustandsdichte an der Fermi-Kante bei $\epsilon = \epsilon_F$. Der Exponent α steht mit dem Parameter K_ρ in Beziehung, der ein Maß für die Korrelation des Elektronensystems ist. Die Größe $(1 - K_\rho)$ beschreibt dabei die Stärke der Elektron-Elektron-Kopplung. Für $K_\rho = 1$ ist diese null und damit ist auch $\alpha = 0$. Das System befindet sich also nicht im Zustand einer Luttinger-Flüssigkeit, sondern das Verhalten ist gekennzeichnet durch die Eigenschaften einer Fermi-Flüssigkeit. Die Relation zwischen α und K_ρ lautet:

$$\alpha = \frac{K_\rho + K_\rho^{-1} - 2}{4} \quad (3.33)$$

Es ist zu beachten und der Vollständigkeit halber erwähnt, dass Gleichung (3.33) nur im Falle der Invarianz des betrachteten Systems bezüglich Spinrotationen korrekt

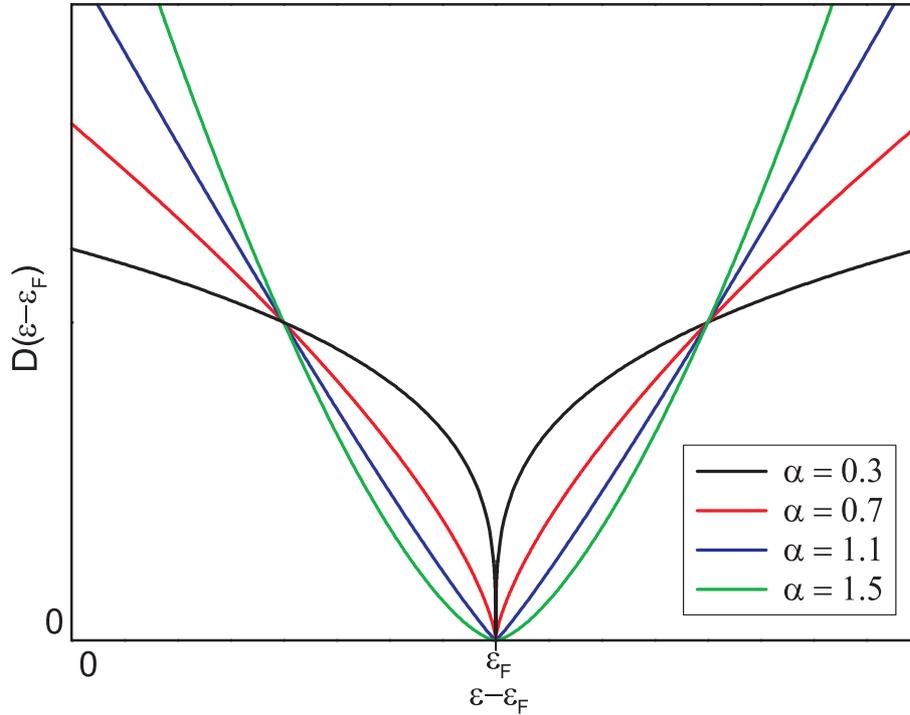


Abbildung 3.29: Potenzgesetzmäßigkeit der Zustandsdichte einer Luttinger-Flüssigkeit im Bereich der Fermi-Kante nach Gleichung (3.32).

ist. Im allgemeinen Fall, wenn man annehmen muss dass diese Symmetrie gebrochen ist, muss auch die Spin-Spin-Wechselwirkung berücksichtigt werden, die durch den Parameter K_σ ausgedrückt wird. Es gilt dann:

$$\alpha = \frac{K_\rho + K_\rho^{-1} + K_\sigma + K_\sigma^{-1}}{4} - 1 \quad (3.34)$$

Liegt die Situation vor, wovon im folgenden ausgegangen wird, dass die Zustände nicht von der Spinrotation abhängig sind, gilt $K_\sigma = 1$ und man erhält Gleichung (3.33). Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme trifft dies jedenfalls zu, da kein Spin-Peierls-Zustand oder vergleichbar Spin-abhängige Zustände vorliegen.

Der Graph der Funktion $\alpha(K_\rho)$ ist in Abbildung 3.30 aufgetragen. Man erkennt, dass es zu jedem α zwei K_ρ -Werte gibt, die der Bedingung (3.35) genügen. Diese Lösungen sind:

$$K_{\rho\pm} = (2\alpha + 1) \pm 2\sqrt{\alpha(\alpha + 1)} \quad (3.35)$$

Wobei $K_{\rho+} > 1$ und $K_{\rho-} < 1$ gilt. Die Elektron-Elektron-Korrelation $(1 - K_\rho)$ wechselt also das Vorzeichen, abhängig ob K_ρ größer oder kleiner eins ist. Eine positive

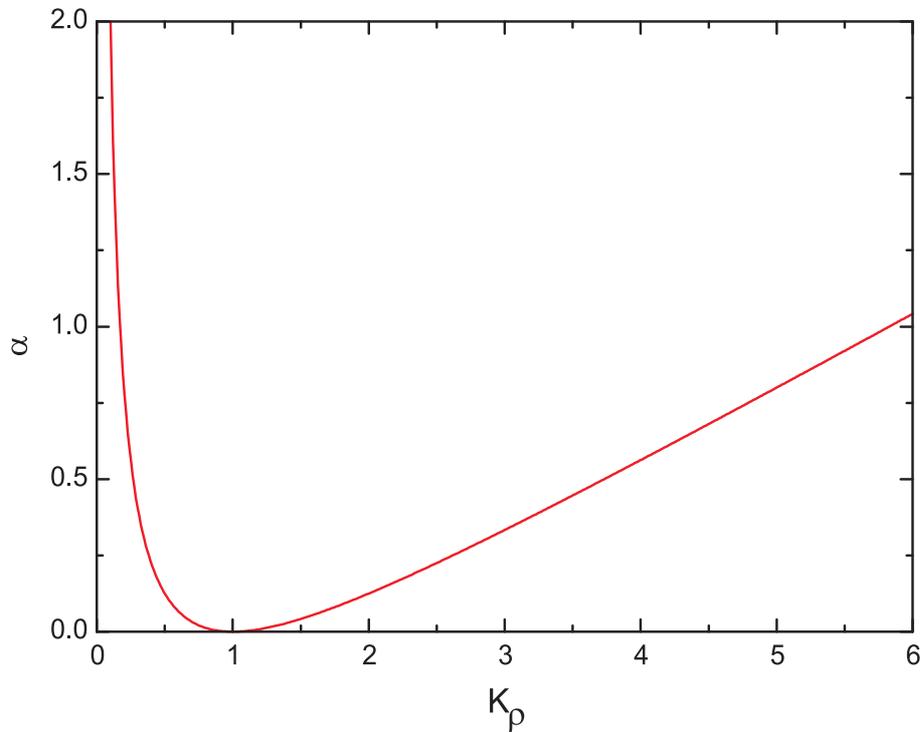


Abbildung 3.30: α als Funktion von Parameter K_ρ nach Gleichung (3.33).

Kopplung ($K_\rho < 1$) bedeutet eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Elektronen d.h. der Grundzustand beschreibt ein supraleitendes Cooper-Paare-Kondensat. Ist $K_\rho > 1$ folgt daraus eine negative Wechselwirkung der Elektronen, was eine abstoßende Kraft der Elektronen bewirkt. Damit liegt eine Ladungsdichtewelle vor.

Auch die elektronischen Transporteigenschaften einer Luttinger-Flüssigkeit heben sich von denen einer Fermi-Flüssigkeit drastisch ab. Da reale Leiter nur quasi-eindimensional sind und nie perfekt eindimensional. Aufgrund der stets vorhandenen höherdimensionalen Wechselwirkung, geht man von einem Ensemble gekoppelter perfekt eindimensionaler Luttinger-Systeme aus. Der Elektronentransport hängt sehr stark von Streumechanismen ab. Im Falle von Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit einer Bandfüllung von $1/n$ führen Berechnungen zu folgenden Ergebnissen für die Gleich- und Wechselstrom-Leitfähigkeiten entlang der eindimensionalen Kette [111, 112, 113]:

$$\sigma_{\parallel dc}(T) \propto T^{n^2 K_\rho - 3} \quad (3.36)$$

$$\sigma_{\parallel ac}(\omega) \propto \omega^{n^2 K_\rho - 5} \quad (3.37)$$

Für die Zwischenkettenleitfähigkeiten findet man [13]:

$$\sigma_{\perp dc}(T) \propto T^{2\alpha-1} \quad (3.38)$$

$$\sigma_{\perp ac}(\omega) \propto \omega^{2\alpha-1} \quad (3.39)$$

Ein weiteres spezielles Transportphänomen der Luttinger-Flüssigkeit ist, dass Ladungs- und Spinanregungen unterschiedliche Dispersionsrelationen aufweisen können. Die Konsequenz davon ist, dass Spin und Ladung entkoppeln und getrennt voneinander mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch das System propagieren. Das Konzept der Separation von Spin und Ladung lässt sich mit Hilfe der Abbildung 3.31 leicht veranschaulichen. Die unabhängigen Anregungen werden Spinon und Holon bezeichnet. In der Literatur wurde vor kurzem über die Verifikation der Spin-Ladungstrennung in Bechgaard-Salzen berichtet [114, 115].

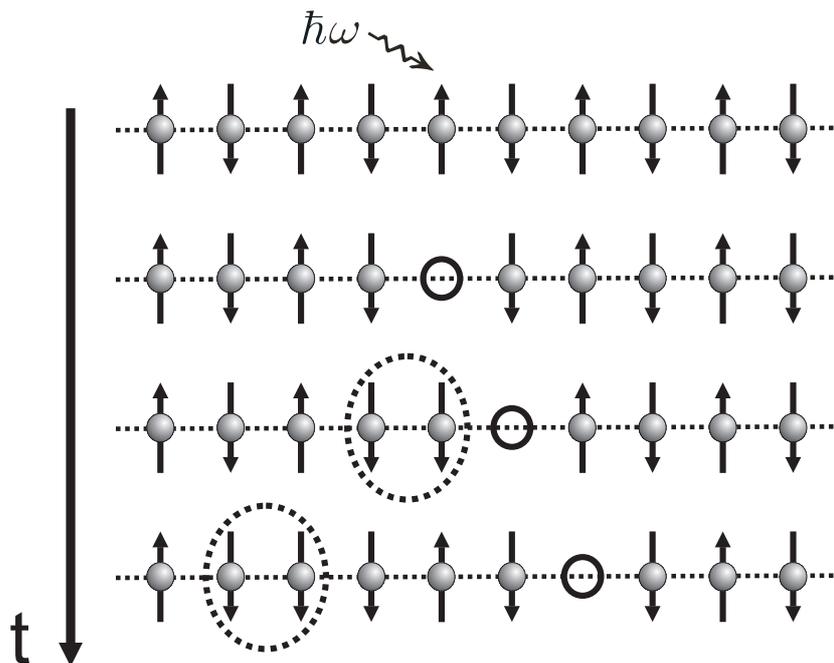


Abbildung 3.31: Schematische Darstellung einer Heisenbergkette. Durch Photonabsorption wird ein Elektron angeregt, und ein Loch bleibt zurück. Das Loch (Holon) und die Spinanregung (Spinon) propagieren in verschiedene Richtungen mit unterschiedlicher Dispersionsgeschwindigkeit durch den Festkörper.

3.6 Flüssigkeitscharakter realer CDW-Systeme - Motivation

3.6.1 Transport in quasi-eindimensionalen CDW-Leitern: Das passende Flüssigkeitsmodell

Der experimentelle Nachweis der Spin-Ladungs-Separation beweist die Existenz und Gültigkeit der Luttinger-Flüssigkeitstheorie. Die Bosonisierung ist nicht nur ein mathematischer Kunstgriff, sondern stellt in perfekt eindimensionalen Leitern tatsächlich den Grundzustand des Systems dar. Sie verbindet formal alle theoretisch möglichen Paarsymmetrien wie CDW, SDW, SP und Cooper-Paare. Die Art der Instabilität bzw. des Phasenübergangs ist durch die zwei Kopplungsparameter K_ρ und K_σ festgelegt. Leider versagt das Modell komplett in höheren Dimensionen, denn die Methode der Bosonisierung ist nicht mehr anwendbar. Um quasi-eindimensionale Systeme zu beschreiben, betrachtet man gekoppelte Ketten, die jeweils für sich eine perfekte eindimensionale Struktur aufweisen und damit eine Luttinger-Flüssigkeit darstellen. Damit wird folgende Problematik deutlich. Für rein ein-, zwei- oder dreidimensionale leitende Festkörper ergibt sich für die Einteilung in Luttinger- bzw. Fermi-Flüssigkeit kein Problem. Die Verhältnisse sind jedoch in realen quasi-eindimensionalen Leitern, wie sie in Kapitel 2.1.1 vorgestellt wurden, nicht mehr so eindeutig. Bei quasi-eindimensionalen Metallen ist eine dreidimensionale Wechselwirkung durch das dreidimensionale Kristallgitter (Phononen) bzw. über das Coulomb-Potential gegeben. Daher ist die Annahme verbundener Luttinger-Systeme nicht von vorneherein gerechtfertigt, sondern es liegt eventuell eine höherdimensional wechselwirkende Fermi-Flüssigkeit vor. Das heißt es muss von Fall zu Fall entschieden werden, gegebenenfalls durch entsprechende Experimente, welches Modell das System korrekt beschreibt. Ein starkes Indiz ist die Art des Grundzustandes, in den der quasi-eindimensionale Leiter kondensiert. Darin manifestiert sich, wie in Abschnitt 3.3 erläutert, der Charakter der dominierende Wechselwirkung des Systems. Supraleitung, also Cooper-Paare, und Spindichtewellen, wie sie bei den Bechgaard-Salzen auftreten, weisen auf starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung hin. Deutlich wird die starke Kopplung der Leitungselektronen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung auch in der hohen Suszeptibilität χ . Bei Bechgaard-Salzen ist die Suszeptibilität mit $\chi \approx 300 \sim 500 \cdot 10^{-6} \text{emu/mol}$ etwa fünfmal so groß wie das Ergebnis der Abschätzung mit freien Elektronen ($\chi_{el} < 100 \cdot 10^{-6} \text{emu/mol}$) [116, 117, 118]. All diese Merkmale deuten an, dass in Bechgaard-Salzen die Elektronen stark korreliert sind. Der Nachweis der Spin-Ladungstrennung und der Umstand, dass die temperaturabhängige Leitfähigkeit einem Potenzgesetz folgt [12, 109] unterstreichen dies und belegen, dass in diesen Systemen Luttinger-Flüssigkeitsverhalten vorliegt. Anders sieht die Situation bei quasi-eindimensionalen Leitern aus, deren Grundzu-

stand eine Ladungsdichtewelle ist. In diesen Materialien dominiert damit eindeutig die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Zusätzliche Messungen entscheidender Parameter bestätigen dies. Bei Arenradikalkationensalzen beispielsweise liegt die Suszeptibilität im Bereich von $\chi \approx 100 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$ und damit nur um etwa 30 % höher als bei freien Elektronen. Die Korrelation der Elektronen ist also, bei diesen Systemen jedenfalls, generell weniger ausgeprägt. Es gibt somit keine von den bisherigen experimentellen Befunden, die zwingend für eine Luttinger-Flüssigkeit sprechen. Alle bekannten CDW-Systeme lassen sich daher auch im Rahmen der Fermi-Flüssigkeitstheorie behandeln. Daher stellt sich die Frage, welcher quantenmechanische Grundzustand tatsächlich vorliegt. Dieses Problem ist Gegenstand aktueller Diskussionen in der Fachgemeinschaft [4, 5, 6, 7, 9].

Daran schließt auch die die Aufgaben- bzw. Fragestellung der vorliegende Doktorarbeit an (s. Kapitel 1). Motivation dieser Arbeit ist, an einem geeigneten quasi-eindimensionalen Modellsystem, dessen Grundzustand eine Ladungsdichtewelle ist, mit Hilfe geeigneter Messverfahren die Transporteigenschaften zu untersuchen und das für und wider beider Theorien (Fermi-Flüssigkeit oder Luttinger-Modell) zu diskutieren, um schließlich analysieren und entscheiden zu können, welche Theorie die Systeme richtig beschreibt.

3.6.2 Arenradikalkationensalze: Das ideale Modellsystem

Zunächst stellt sich die Problematik der Wahl eines geeigneten Materialsystems. Die Anzahl möglicher Systeme mit CDW-Grundzustand ist aufgrund der Vielfalt der Systeme groß. Allein bei den anorganischen Vertretern gibt es vier besonders gut charakterisierte und bekannte Gruppen (s. Kapitel 2.1.2). Neben den Krogmann-Salzen, sind das die Übergangsmetalltrichalkogenide, halogenierten Übergangsmetalltrichalkogenide und die alkalimetalldotierten Molybdänbronzen (die blauen und violetten Bronzen). Die wichtigsten organischen Repräsentanten sind die in Kapitel 2.2 vorgestellten Arenradikalkationensalze. Sämtliche dieser quasi-eindimensionalen Leiter besitzen eine Peierlsinstabilität mit einem CDW-Zustand. Alle diese metallischen Festkörper sind schon lange Gegenstand der Forschung und sind damit etablierte und sehr gut charakterisierte Materialien. Viele physikalische Eigenschaften und Besonderheiten, wie Temperatur des Peierlsüberganges, Anisotropie der Leitfähigkeit oder kollektiver Transport der CDW sind bekannt [52, 54, 56, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128].

Leider weisen aber gerade die Musterbeispiele der anorganischer Leiter mit Peierlsübergang, wie beispielsweise NbSe_3 mit $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 10 - 100$, nur eine relativ geringe Anisotropie auf, denn ihre Bandstruktur ist nicht wirklich eindimensional. NbSe_3 bleibt sogar bis zu tiefen Temperaturen metallisch, die kollektiven Anregungen der CDW besitzen die größte Kohärenz. Der eindimensionale Charakter

lässt sich zwar mit speziellen Verfahren wie Elektronenstrahlepitaxie, Ultraschallschneiden oder durch Ätzen [8], erheblich verbessern. Neuesten Ergebnisse zeigen jedoch, dass diese Methoden möglicherweise auch zum unkontrollierten Einbringen unerwünschter Defekte führt [5, 8, 9]. Wie bei allen eindimensionalen Systemen haben jedoch Defekte (s. Kapitel 2.2.4) einen immensen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften. Sie spielen eine wichtige Rolle beim kohärenten Transport der Ladungsdichtewelle (*pinning*) [10, 11].

Um Schwierigkeiten bei der Interpretation der Messergebnisse aufgrund unerwünschter Defekte zu vermeiden fiel daher die Wahl auf die Arenradikalkationensalze, präziser auf zwei Repräsentanten aus dieser Familie der organischen quasi-eindimensionalen Leiter, und zwar $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$. Damit stehen zwei Vertreter mit sehr gut charakterisierten und bekannten Eigenschaften zur Verfügung. Sie weisen eine extrem hohe Anisotropie in der Leitfähigkeit auf (s. Kapitel 2.2.3), zeigen also stark eindimensionales Verhalten. Ein äußerst wichtiger Vorteil der Arenradikalkationensalze ist die Tatsache, dass sie aufgrund der geringen Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen hervorragend geeignet für die Untersuchung mittels der magnetischen Resonanz sind. Das zeichnet sie als Modellsysteme zur Analyse der Transporteigenschaften von quasi-eindimensionalen Systemen mit Peierlsinstabilität besonders aus, gerade wenn man Evidenzen für eventuelle existierende Spin-Ladungstrennung finden will.

Viele der bekannten Eigenschaften wurden schon in Abschnitt 2.2 ausführlich erläutert. Nach den in diesem Kapitel beschriebenen besonderen Eigenschaften niederdimensionaler Systeme, wie dem Peierlsübergang, der Ladungsdichtewelle, dem Konzept der Fermi- und Luttinger-Flüssigkeit und dem Einfluss der Eindimensionalität auf physikalische Größen, wie die Zustandsdichte, Suszeptibilität oder Bandstruktur, sollen einige weitere physikalische Merkmale und Charakteristika der Arenradikalkationensalze erwähnt werden, die sich in diesem Kontext besser erschließen.

Bandstruktur

Es sind für die Arenradikalkationensalze $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ experimentelle Bestimmungen und Berechnungen der Bandstrukturen unternommen worden. Im Gegensatz beispielsweise zu Perylen-Salzen mit anderen Gegenionen bzw. anderer Stöchiometrie, von denen ebenfalls berechnete und ausgemessene Werte vorliegen [129], sind leider keine detaillierten graphischen Darstellungen der theoretischen Bandstrukturenberechnungen mit Berücksichtigung energetisch tiefer- und höherliegender Bänder vorhanden. Die theoretischen Berechnungen bei $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ verwenden das in quasi-eindimensionalen Leitern oft zum Einsatz kommende *Tight-Binding-Modell* [56]. Komplexere theoretische oder numerische Bandstrukturanalysen wurden nicht unternommen. Jedoch wird aus den in den vor-

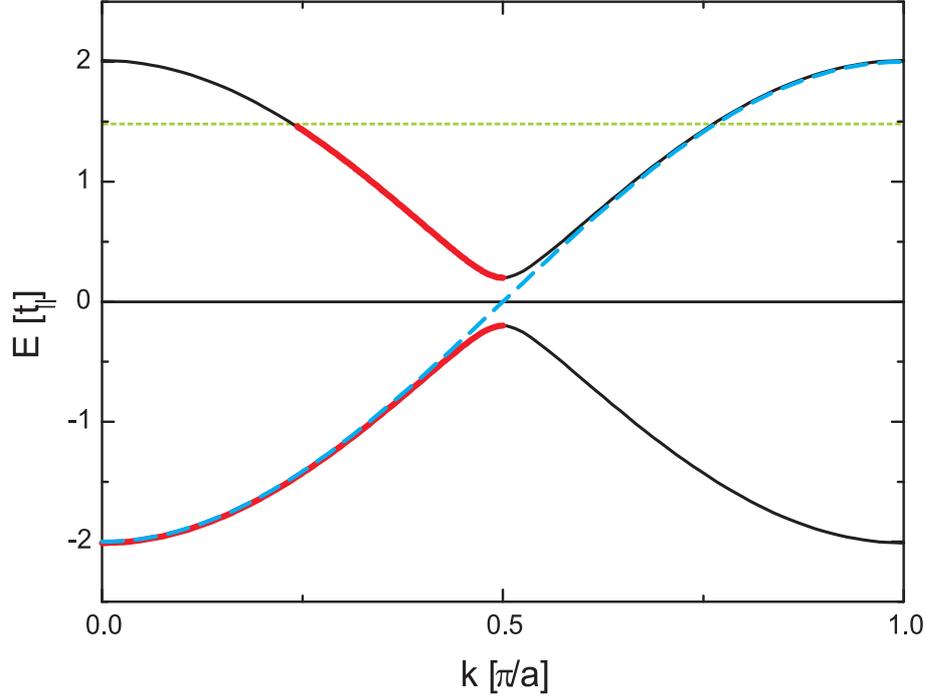


Abbildung 3.32: Bandstruktur von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ nach dem *Tight-Binding-Modell*. Durch die vorhandene Dimerisierung entsteht ein halbgefülltes Leitungsband.

angegangenen Abschnitten dieses Kapitels dargelegten theoretischen Beschreibungen deutlich, dass, wenn überhaupt, die einzige wichtige und interessierende Größe die Bandfüllung ist. Diese ist, wie an den Gleichungen (3.38) und (3.39) erkennbar, mit dem Wechselwirkungsparameter K_ρ verknüpft. Daher ist eine Beschreibung im Rahmen des *Tight-Binding-Modells* mehr als ausreichend. Im Falle eines eindimensionalen Gitters mit der Periodizität a ergibt sich, analog zu den Überlegungen für den Peierlsübergang (Abschnitt 3.2.1 Gl. (3.40)):

$$E_0(k) = 2t_{\parallel} \cos(ka), \quad |k| \leq \frac{\pi}{a}, \quad t_{\parallel} < 0 \quad (3.40)$$

wobei t_{\parallel} das Orbitalüberlappintegral über die nächsten Nachbarn, entlang der hochleitfähigen Achse, bezeichnet. Mit Hilfe von optischen Reflexionsmessungen lässt sich t_{\parallel} aus der Plasmafrequenz ω_P im Rahmen des Drude-Modells ermitteln [122, 130]:

$$|t_{\parallel}| = \frac{(\hbar\omega_P)^2 \epsilon_0 k_F}{2aN e^2 \sin(k_F a)} \quad (3.41)$$

N ist die Dichte der Ladungsträger im Band. Die Bandfüllung und damit der Fermi-Wellenvektor k_F hängen vom Ladungstransfer n pro Einheitszelle ab. Berücksich-

tigt man noch die Entartung bezüglich des Spins, gilt für die Bandfüllung $n/2$ und $k_F = (n/2)(\pi/a)$. Bei $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ mit vier Fluoranthemolekülen pro Einheitszelle und einem Ladungsübertrag von $1/2$ Elektron pro Aren erhält man damit eine Bandfüllung von $3/4$. Nun ist jedoch aus Abschnitt 2.2.2 bekannt, dass die Arenmoleküle entlang der Stapelachse eine leichte Dimerisierung aufweisen und aufeinanderfolgende Moleküle um 180° gedreht sind. Die Ursache dafür sind letztendlich resultierende Coulomb-Wechselwirkungen im Kristallgitter und zwar einerseits zwischen den Anionen und Kationen bzw. aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung andererseits [131]. Resultat ist eine Verdopplung der Gitterkonstanten a (der Einheitszelle)⁴ und damit eine Halbierung der Brillouinzone. Verbunden ist dies gleichzeitig mit einer sich öffnenden Bandlücke $2 \Delta_d$ an der Zonengrenze, verursacht durch das Coulomb-Potential. Zusammengefasst erhält man für die Energiedispersion der Bandstruktur:

$$E_{0\pm}^d(k) = \pm \sqrt{(E_0(k))^2 + (\Delta_d)^2}, \quad |k| \leq \frac{\pi}{2a} \quad (3.42)$$

Das energetisch höhere Band $E_{0+}^d(k)$ ist dann halb gefüllt (s. Abb. 3.32). Da das Band bei $k = \pi/a$ und nicht an der Fermi-Kante aufspaltet, bleiben die Eigenschaften der Leitfähigkeit unbeeinflusst. Beim Peierlsübergang erfolgt dann eine weitere Aufspaltung und Gitterverzerrung des $E_{0+}^d(k)$ -Bandes. Die Dimerisierung bleibt von der Peierlsinstabilität unbeeinflusst [61].

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch bei $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ anstellen. Dort ist die Situation jedoch komplizierter da nicht alle, pro Elementarzelle vorhandenen Arenmoleküle, in die hochleitende Stapelachse integriert sind. Die senkrecht zu den Stapeln stehenden, sog. „Wände“ (s. Abschnitt 2.2.1) und 2.2.2) bildende Perylenmoleküle tragen nicht zur Leitung bei und sind nicht geladen. Pro Elementarzelle sind damit nur noch vier relevante Arene zu berücksichtigen (s. Abb. 2.12, die insgesamt acht Elektronen aus den überlappenden π -Orbitalen besitzen. Davon wird an die drei pro Elementarzelle vorhandenen AsF_6^- -Anionen jeweils ein Elektron transferiert. Dies würde eine Bandfüllung von $5/8$ ergeben. Die Arene liegen in den Stapeln aber in Vierergruppen tetramerisiert vor. Damit spaltet das Leitungsband vierfach auf. Damit erhält man auch in diesem Fall ein halbgefülltes Leitungsband.

Suszeptibilität und effektive Bandlücke

In Abschnitt 3.2.3 wurde die Temperaturabhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ der Peierlsinstabilität behandelt und erwähnt, dass diese mit der der BCS-Theorie skalierbar ist. Wie erläutert wurde, ist $\Delta(T)$ eng mit der Leitungselektronensuszeptibilität $\chi_{L.E.}$ des CDW-Systems verknüpft. Es steht mit der Kombination aus dem Modell des thermisch aktivierten Paramagnetismus für Temperaturen unterhalb des

⁴ $a = d_1 + d_2 = 2 \cdot d$, mit den Molekülabständen $d_{1,2}$

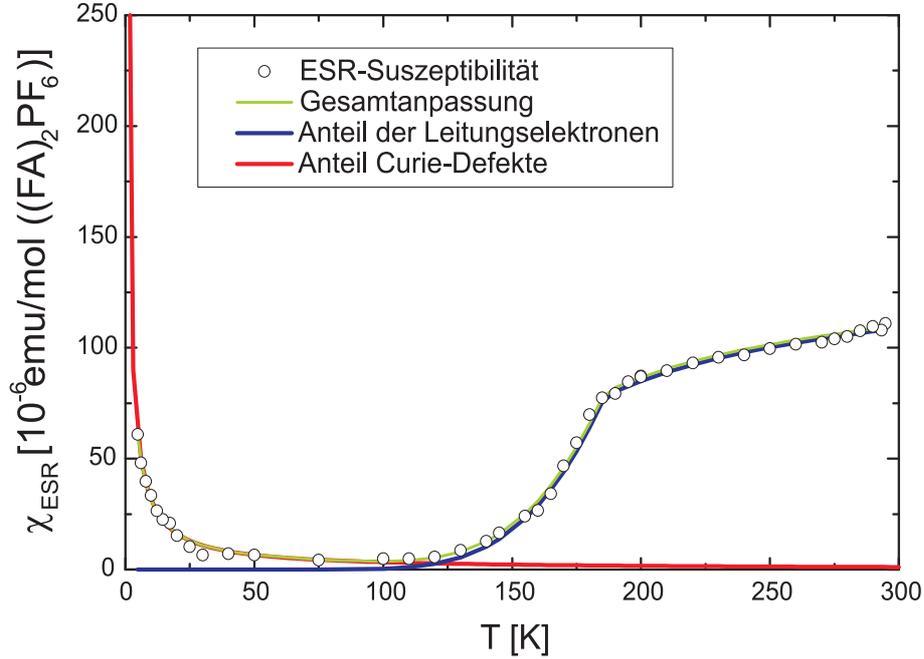


Abbildung 3.33: Temperaturabhängige ESR-Suszeptibilitätsmessung. Eine Anpassung für den gesamten Temperaturbereich, separiert in Leitungselektronenanteil (Gl. 3.43) und Curie-artigen Defekten, ist möglich.

Peierlsübergangs ($T < T_P$) und der LRA-Kurve im Temperaturbereich oberhalb der Instabilität ($T > T_P$) eine meist ausreichend genaue Beschreibung der Suszeptibilität für die komplette Temperaturskala zur Verfügung. Berücksichtigt man noch den Einfluss der paramagnetischen Defekte (s. Kapitel 2.2.4), die unterhalb von etwa 50 K auftreten, ergibt sich folgende Gesamtfunktion:

$$\chi_{L.E.} = \begin{cases} \frac{C}{T-\Theta} + \chi_{LRA}(T) & : T \geq T_P \\ \frac{C}{T-\Theta} + \chi_{LRA}(T_P) \frac{T_P}{T} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B} \left(\frac{1}{T_P} - \frac{1}{T}\right)\right) & : T \leq T_P \end{cases} \quad (3.43)$$

Wie Suszeptibilitätsmessungen an Arenradikalkationensalzen zeigen (s. Abb. 3.33), lassen sich die Messergebnisse mit ausreichender Genauigkeit anpassen, bestätigen also diese Parametrisierung. Dabei ist C die Curie-Konstante. Passt man das Defektsuszeptibilitäts-Signal mit Hilfe von $\frac{C}{T}$ an, ist eine Angabe der des Anteils x_d der Spin $\frac{1}{2}$ -Defekte gemäß folgender Relation möglich:

$$C = x_d \cdot \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} = x_d \cdot 0,375 \frac{emu \cdot K}{mol} \quad (3.44)$$

Damit ergibt sich die Möglichkeit die Defektkonzentration der Proben zu bestimm-

men und man erhält Zugang zu der effektiven Energielücke $\Delta_{eff}(T)$ für $T \geq T_P$. Passt man dagegen auch im Bereich $T \leq T_P$ die Suszeptibilität mit einem Halbleitermodell an [74] erhält man statt der effektiven Größe ΔE (s. Gl. (3.43)) die temperaturabhängige Größe $\Delta(T)$ (s. Abb. 3.11). In Abbildung 3.33 ist am Beispiel von $(FA)_2PF_6$ eine Messung der ESR-Suszeptibilität zu sehen. Die gute Übereinstimmung mit der Anpassung und die Separation der verschiedenen Temperaturbereiche, Curie-Verhalten der Defekte, thermisch aktivierte Suszeptibilität und LRA-Bereich der Leitungselektronen, ist erkennbar.

Transport in Arenen nach FL- und LL-Theorie

Das thermisch aktivierte Verhalten der Suszeptibilität und die temperaturabhängige Energielücke $\Delta_{eff}(T)$ ähneln phänomenologisch sehr der Situation in einem Halbleiter.

Im Rahmen des Fermi-Flüssigkeitsmodells erwartet man daher folgendes Szenario. Oberhalb der Peierlsinstabilität, im hochleitenden Bereich, ist die Energielücke nur schwach temperaturabhängig. Aufgrund der Fluktuationen bildet sich unterhalb der *Mean-Field-Temperatur* lokal eine Ladungsdichtewelle aus. Es ist weiterhin in erster Näherung metallisches Verhalten beobachtbar (Pseudogap). Je nach Stärke der Fluktuationen ist dieser Bereich durch annähernd temperaturunabhängige Transporteigenschaften gekennzeichnet. Unterhalb des Peierlsübergangs ist der Transport, analog zum Halbleiter, thermisch aktiviert, aufgrund der sich öffnenden Bandlücke. In Querrichtung ist der Transport durch einen Hüpfmechanismus gekennzeichnet, bei dem einzelne Elektronen von einem Stapel auf einen Nachbarstapel wechseln. Demnach kann auch dieser Fall mit einer thermischen Aktivierung gemäß der Hüpfmodelle von Mott beschrieben werden [132, 133].

Sollte eine Luttinger-Flüssigkeit vorliegen, ist nach Kapitel 3.5 zu erwarten, dass das temperaturabhängige Verhalten der Elektronenbewegung entlang und senkrecht der hochleitenden Stapelachse mit Hilfe von Potenzgesetzen gemäß Gleichungen (3.36)-(3.39) beschrieben werden kann.

Defekte und Transport

Besondere Beachtung muss dem Einfluss der paramagnetischen Defekte auf die Transporteigenschaften geschenkt werden. In Abschnitt 2.2.4 wurden die verschiedenen Defekttypen beschrieben. Wie drastisch die Auswirkungen der Defekte sind, zeigt der Vergleich von Messungen der optischen Leitfähigkeit σ_{ac} mit denen der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} . In Abbildung 3.34 ist die in Kapitel 2.2.3 bereits vorgestellte temperaturabhängige DC-Leitfähigkeitsmessung an $(FA)_2PF_6$ nach der Montgomery-Methode zu sehen [31, 68, 69]. Bei diesem Messverfahren wird die Probe mit vier Drähten kontaktiert, so dass gleichzeitig zwei Komponenten des Leitfähigkeitstren-

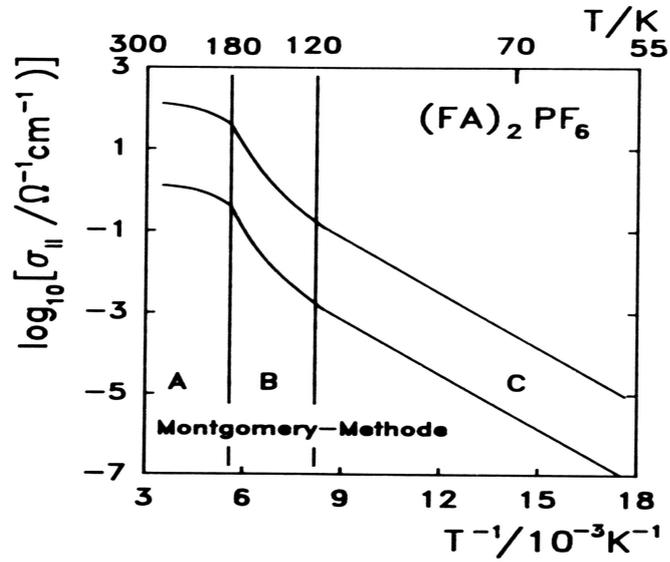


Abbildung 3.34: DC-Leitfähigkeitsmessung an $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ nach der Montgomery - Methode [68, 69].

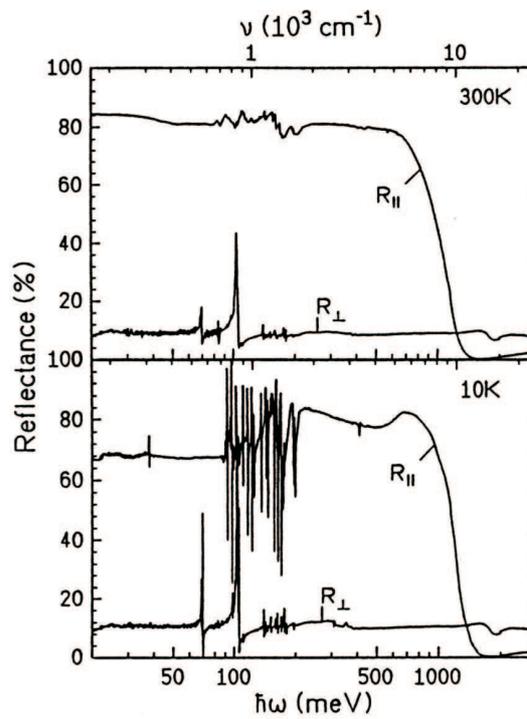


Abbildung 3.35: Polarisiertes optisches Reflexionsspektrum von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ aus [33].

sors (im Idealfall $\sigma_{\parallel dc}$ und $\sigma_{\perp dc}$) gemessen werden können. Umbau oder eventuelle Neupräparation einer weiteren Probe entfallen, die Gleichstromwerte $\sigma_{\parallel dc}$ und $\sigma_{\perp dc}$ stammen also von der selben Probe zum gleichen Alterungszustand (Alterungsdefekte). Weitere Details zum Messprinzip findet man ausführlich in der Literatur dokumentiert [69, 134]. Entscheidend beim Verfahren ist, dass es eine integrale Methode darstellt, d.h. da die Probe an den Enden kontaktiert ist wird die mittlere Leitfähigkeit durch den gesamten Kristall gemessen. Die so ermittelte Anisotropie der Leitfähigkeit beträgt in etwa $\sigma_{\parallel dc}/\sigma_{\perp dc} \approx 300$.

Eine völlig andere Herangehensweise zur Bestimmung der Leitfähigkeit stellen polarisierte optische Reflexionsmessungen dar. Aus dem Reflexionsspektrum der Proben, die mit polarisiertem Licht im infraroten Bereich bestrahlt werden, lässt sich nach dem Drude-Lorentz-Modell, durch geeignete Anpassung der Messdaten, die AC-Leitfähigkeit ermitteln [122, 130]. Das Schaubild 3.35 zeigt Reflexionsmessungen an $(\text{FA})_2\text{PF}_6$, parallel (R_{\parallel}) und senkrecht (R_{\perp}) zur Stapelachse, die mittels eines hochauflösenden Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometers (FTIR) ermittelt wurden [32]. Im Spektrum fällt auf den ersten Blick die hohe Anisotropie auf, die von $R_{\parallel} \approx 80\%$ auf Werte unter $R_{\perp} \approx 10\%$ abfällt. Die in senkrechter Orientierung auftretenden Anregungen bei etwa 1000 cm^{-1} sind Molekülschwingungen zuzuordnen, die bei Raumtemperatur in Parallelrichtung durch die freien Ladungsträger überdeckt werden. Vergleicht man die Reflexion entlang der Stapelachse oberhalb ($R_{\parallel}(300\text{ K})$) und unterhalb der Peierlsinstabilität ($R_{\parallel}(10\text{ K})$) ist der Einfluss der Ladungsdichtewelle deutlich erkennbar. Zum einen verringert sich das Reflexionsvermögen im Energiebereich zwischen 20 und 100 meV um mehr als 10%, was als Folge der Energielücke des CDW-Zustandes mit einer Energielücke von 520 meV interpretiert wird, zum anderen werden die oben erwähnten Molekülschwingungen sichtbar, da diese mit der Ladungsdichtewelle wechselwirken. Aus den Anpassungen der Spektren ergibt sich eine Anisotropie der Wechselstromleitfähigkeit, die mit $\sigma_{\parallel ac}/\sigma_{\perp ac} \approx 12000$ um zwei Größenordnungen über der Gleichstromleitfähigkeit liegt.

Um diese Diskrepanz der beiden Ergebnisse erklären zu können, muss man die Messverfahren und den Zugang zu den ermittelten Parametern genauer betrachten. Im Gegensatz zu dem integralen Verfahren der Montgomery-Methode stellt die Reflexionsspektroskopie eine mikroskopische Messung der Leitfähigkeit dar. Was das genau bedeutet, wird in Abbildung 3.36 verdeutlicht. Wie in Kapitel 2.2.4 aus den dargestellten Messungen ersichtlich wurde, sind die Kristalle immer mit paramagnetischen Defekten (Punktdefekte, Korngrenzen, Risse) behaftet, die in Abbildung 3.36 durch schwarze Punkte symbolisiert sind. Die hochleitenden Kanäle sind durch weiße Balken dargestellt. Der gesamte Kristall und damit die hochleitenden Stapel sind von Defekten durchsetzt. Dieser besteht aus Leitungsbahnen unterschiedlicher Länge l . Es ergibt sich eine Längenverteilung, wobei die mittlere Kristalllänge \bar{l} ist. Bei Gleichstromleitfähigkeitsmessungen werden die Enden des Aren-Salzes kontaktiert und der Transport zwischen beiden Kontakten über den ganzen Kristall

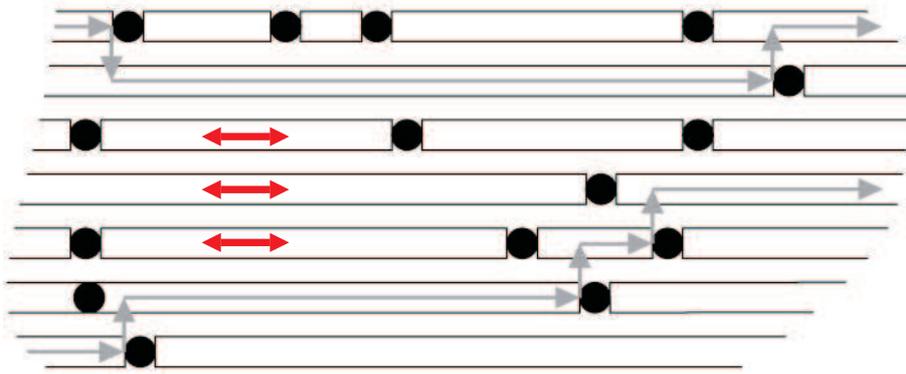


Abbildung 3.36: Schematische Darstellung der quasi-eindimensionalen Radikalkationensalze nach [69]. Der Kristall ist mit Defekten durchsetzt (schwarze Punkte), die die Leitungsbänder unterbrechen. Bei Transportmessungen misst man Ladungsbewegungen durch den gesamten Kristall (graue Pfeile). Dabei müssen die Hindernisse durch Querhüpfprozesse auf Nachbarstapel umgangen werden. Misst man jedoch mikroskopisch in kurzen Längenbereichen zwischen einzelnen Defekten (rote Pfeile), entfällt deren Einfluss bei der Untersuchung und Analyse.

gemessen. Die Ladungsträger umgehen dabei die Defekte, die die Leitungskanäle unterbrechen, indem die Elektronen durch Querhüpfprozesse senkrecht zur Stapelachse von einem Leitungs kanal auf einen anderen wechseln. Man misst also eine gemittelte Leitfähigkeit aus Längs- und Quertransport über die gesamte Länge des Kristalls.

Dagegen entspricht bei optischen Messungen die Leitfähigkeit der eines intakten Kanales ohne jegliche Defekte. Die durch die Lichtwelle erzeugten elektromagnetischen Wechselfelder weisen so hohe Frequenzen auf ($\nu = 1.2 \cdot 10^{13} \sim 1.5 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$), dass die Wegstrecke l_e , die ein Leitungselektron während einer halben Periode zurücklegt, um Größenordnungen kleiner ist als die mittlere Kettenlänge \bar{l} . Damit ist die Messung nicht sensitiv bezüglich der Defekte, denn die Elektronen „spüren“, aufgrund der viel kleineren Längenskala $l_e \ll \bar{l}$ die Unterbrechungen während der Messzeit nicht. Brüche oder Hindernisse in den Leitungs kanälen haben keinen Einfluss auf die Messung, man misst die Leitfähigkeit eines idealen Kristalls ohne jegliche Defekte, die sog. intrinsische Leitfähigkeit.

Damit ist der scheinbare Widerspruch der Resultate beider Messmethoden geklärt. Jedoch wird daran der Einfluss der Defekte auf die Transporteigenschaften quasi-eindimensionaler Systeme besonders transparent. Eine Interpretation im Rahmen der Luttinger-Theorie mit einem Vergleich der Gleichungen (3.36)-(3.39) mit der ge-

messen AC- bzw. DC-Leitfähigkeitsanisotropie würde zu unterschiedlichen Schlussfolgerungen führen. Daher müssen die Defekte bei Analyse von Messungen mit berücksichtigt werden bzw. man muss sich im klaren sein, dass gemessene Transportphänomene gegebenenfalls nur eine Mittelung aus Quer- und Längsbewegungen der Elektronen darstellen und nicht die tatsächlichen mikroskopischen bzw. intrinsischen Mechanismen.

3.6.3 Konzept: Geeignete Parameter und Messmethode

Die Zielsetzung ist also vorgegeben. Es geht um eine möglichst genaue Untersuchung der anisotropen Transporteigenschaften der Arenradikalkationensalze am Beispiel von $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$. Dabei sind zwei fundamentale Faktoren zu berücksichtigen. Zum einen muss, wie argumentiert wurde, die von der Defektkonzentration unabhängige intrinsische, mikroskopische Anisotropie der Ladungsträger ermittelt werden. Diese spiegelt die Verhältnisse eines idealen perfekten Kristalles wider. Zum anderen zeigt die Theorie gekoppelter Luttinger-Systeme, dass für deren physikalisches Verhalten (LF oder FF) der Quertransport eine entscheidende Rolle spielt. Die Art der Mechanismen bei der Querbewegung der Leitungselektronen entscheidet darüber, ob leitende Eigenschaften oder das Verhalten eines Mott-Isolators vorliegen [12, 13, 14, 15, 16].

Eine exakte Bestimmung des Quertransportes und der Anisotropie ist somit erforderlich. Bei der Wahl der Messmethode ist dies unbedingt zu berücksichtigen. Gängige Verfahren zur Bestimmung der Leitfähigkeit sind daher eher ungeeignet. Techniken, bei denen die Proben kontaktiert wird besitzen den Nachteil, dass bei nicht vorhandenen rechtwinkligen Basisvektoren des Kristallgitters, wie dies bei der monoklinen Symmetrie von $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ der Fall ist, eine exakte Ausrichtung bezüglich der Stapelachse (senkrecht, quer) nicht möglich ist. Methoden, die ohne direktes Anbringen von elektrischen Zuleitungen auskommen, wie beispielsweise die Mikrowellenleitfähigkeit, besitzen ähnliche systematische Nachteile. Der Absolutwert der Querleitfähigkeit und damit die genaue Anisotropie sind schwer zugänglich, da kleinste Fehlorientierungen, die nie völlig vermeidbar sind, eine Beimischung der sehr viel größeren Längsleitfähigkeit zur Folge haben. Jedoch auch bei theoretisch perfekter Probenpositionierung besteht ein systematischer Fehler in der Analyse. Bei der Auswertung müssen die Maxwellgleichungen des durch die Probe gestörten Resonators gelöst werden. Analytisch ist dies nur unter der Annahme möglich, dass die Probe ein Ellipsoid ist, der ganz vom elektrischen Feld durchdrungen wird (s. Kapitel 4). Bei nadelförmigen Proben mag dies in Längsorientierung eine passable Näherung darstellen, in der dazu senkrechten Position ist dies aber eher fraglich.

Eine weiteres Verfahren stellen optische Verfahren wie Photoemissions- oder po-

larisierte Reflexionsmessungen dar. Mit diesen Methoden erhält man jedoch nur Informationen über die Probenoberfläche und höchstens über oberflächennahe Regionen (Skin-Effekt). Da aber ein Großteil der Defekte durch Zersetzungsprozesse an der Oberfläche entsteht (Abschnitt 2.2.4), ist auch hier die Interpretation der gewonnenen Daten nicht ganz unkritisch.

Eine ganz andere Art der Detektion der Transporteigenschaften der Leitungselektronen bietet sich bei den Arenradikalkationensalzen an. Wie schon vielfach erwähnt, sind Magnetresonanzmessungen anwendbar. Im Besonderen ist, aufgrund der geringen Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen, der Einsatz der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) möglich, um die Leitungselektroneneigenschaften der gesamten Probe und nicht nur an deren Oberfläche zu untersuchen. Mit Hilfe geeigneter Verfahren kann die Elektronenspindiffusion im Leitungskanal gemessen werden und somit auf die Transportprozesse zurückgeschlossen werden. Durch einen entsprechenden Messaufbau ist eine nahezu perfekte Orientierung möglich. Die ESR ermöglicht zugleich einen Zugang zur temperaturabhängigen Suszeptibilität der Arene, wie sie weiter oben beschrieben wurde. Das Hochtemperaturverhalten und damit $\Delta_{eff}(T)$, die Energielücke der Ladungsdichtewelle, können bestimmt werden. Das Curie-artige Defektsignale im Tieftemperaturbereich lässt eine eindeutige Charakterisierung der Proben, bezüglich des Defektgehalts, zu.

Gerade in Hinblick auf die Luttinger-Theorie und die damit Verbundenen Spin-Ladungstrennung ergeben sich weitere Vorzüge der ESR. Für die Leitfähigkeit σ der Elektronen gilt, mit der Ladungsträgerkonzentration n und der Beweglichkeit μ :

$$\sigma = en\mu \quad (3.45)$$

Nach der Einstein-Relation sind die Beweglichkeit μ und die Diffusion D der Elektronen miteinander verknüpft:

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} \quad (3.46)$$

Damit ergibt sich für die Leitungselektronen an der Fermi-Kante, insgesamt die folgende Relation zwischen D und σ :

$$\sigma(T) = e^2 n(E_F, T) D(T) \quad (3.47)$$

Der augenscheinliche Vorteil der direkten Messung der Diffusionskonstanten D im Vergleich zur Leitfähigkeit ist nach (3.47), dass diese unabhängig von $n(E_F)$ und deren Temperaturverhalten ist. Daneben kann durch den Vergleich von Diffusion und Leitfähigkeit eine entkoppelter Transport von Spin und Ladung detektiert werden. Aufgrund all dieser Überlegungen ist die Messung der Leitungselektronenspindiffusion mittels ESR das Verfahren erster Wahl. Es eignet sich bestens, da es die Proben zerstörungsfrei (keine Kontaktierung, Pulverisieren) lässt, Informationen über

das ganze Probenvolumen liefert und eine Vergleich mit Leitfähigkeitsdaten zulässt. Nachdem Aufgabenstellung und Messprinzip klar umrissen sind, soll in den folgenden drei Kapiteln auf die Theorie der Messverfahren näher eingegangen werden.

Für beide Messgrößen, sowohl für die Diffusion als auch für die Mikrowellenleitfähigkeit, stehen Apparaturen zur Verfügung. Somit können zumindest in der Orientierung parallel der Stapelachse (Querleitfähigkeit nur bedingt messbar, s. o.) die Transporteigenschaften beider Prozesse analysiert werden und Spin-Ladungstrennung untersucht werden.

Kapitel 4

Mikrowellenleitfähigkeit

Die Mikrowellenleitfähigkeit stellt, ähnlich der Methode der Diffusion der Leitungselektronen mit Hilfe der Puls-ESR, ein Verfahren dar, elektrische Eigenschaften einer Probe zu untersuchen, ohne diese zu schädigen oder zu zerstören, da keine Kontaktierung nötig ist. Gängige Probleme, die Untersuchung der Gleichstromleitfähigkeit mit sich bringen, werden somit vermieden. Das Prinzip der Mikrowellenleitfähigkeit basiert auf der sog. Störkörpermethode. Positioniert man in einem Mikrowellenresonator einen den Strom leitenden Festkörper, beeinflusst dieser den Resonator so, dass sich die Güte und die Resonanzfrequenz verändert. Aus diesen Verschiebungen lässt sich die komplexe dielektrische Funktion und damit auch die Leitfähigkeit bestimmen.

4.1 Apparatur

Konstruiert und aufgebaut wurde der Mikrowellenleitfähigkeitsmessplatz im Physikalischen Institut der der Universität Göttingen [135, 136]. Kernstück der Apparatur bildet der Zylinderresonator (Abb. 4.1). Dieser besitzt zwei resonante Moden, eine bei 10,15 GHz wobei das elektrische Feld parallel zur Zylinderachse steht (TM₀₁₀-Mode) und eine bei 10,3 GHz mit zur Achse senkrechter \vec{E} -Feld Orientierung (TE₁₁₁-Mode). Somit können pro Probeneinbau zwei Richtungen gemessen werden. Positioniert wird die Probe mittels Styroporschieber, der durch ein Quarzglasröhrchen in den Resonator eingeführt wird.

Da sich der Resonator selbst in einem Kryostaten befindet, kann durch das Glasröhrchen an der Probe vorbei ein Heliumgasstrom vorbeigeführt werden. Eine Temperierung der Probe ist also möglich.

Die direkte Messung besteht aus der frequenzabhängigen Bestimmung des Quotienten von eingestrahelter und reflektierter Leistung, wobei sich die detektierten Daten mit einer Lorentz-Funktion anpassen lassen. Damit erhält man die Resonanzfre-

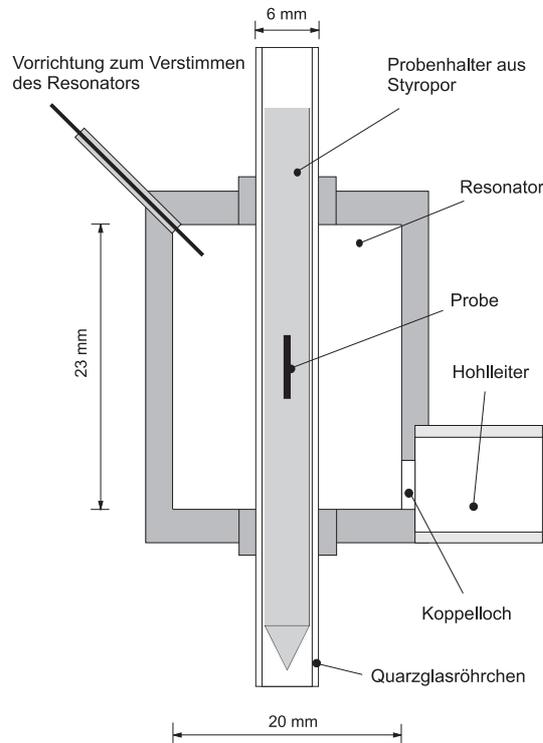


Abbildung 4.1: Aufbau des Mikrowellenresonators. Die Probe wird mit Hilfe eines Styroporschiebers an den Ort maximaler elektrischer Feldstärke gebracht. Das Quarzglasrohr sorgt für eine genaue Führung des Probenhalters. Zur Temperierung strömt Heliumgas durch das Glasrohr. Über einen Motor kann die Probe rechnergesteuert aus dem Resonator gezogen werden. Eine Vorrichtung zur Verstimmung des Resonators dient zur Bestimmung des Leistungsverlusts der Mikrowelle vom Resonatorausgang bis zur Messvorrichtung.

quenz f_0 und die Halbwertsbreite Γ . Aus diesen wiederum kann die Güte $Q=f_0/\Gamma$ bestimmt werden.

Die gesamte Anlage ist computergesteuert, wobei einem ein Temperaturbereich von 250 K bis ca. 10 K zur Verfügung steht. Eine ausführliche Darstellung der messtechnischen Details ist in der Literatur zu finden [137].

4.2 Auswertung

Zur Bestimmung der komplexen Leitfähigkeit σ aus den gemessenen Größen f_0 und Q , vergleicht man die Maxwellgleichungen für den ungestörten mit denen des gestörten Resonators. Dabei geht man von folgenden Annahmen aus, um die sog. Störgleichung zu erhalten:

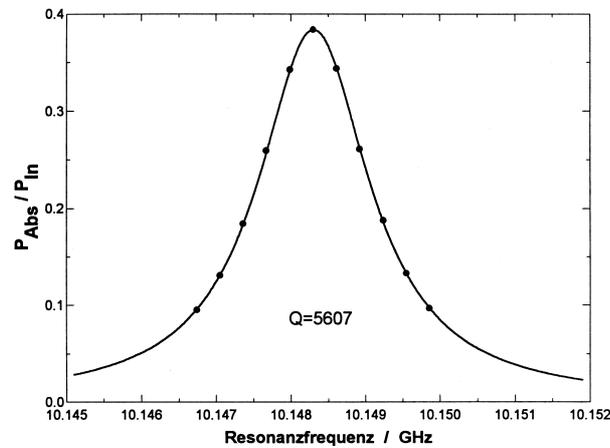


Abbildung 4.2: Gemessene Übertragungsfunktion des Resonators. Die Messwerte wurden mit einer Lorentzfunktion angepasst. Es ergibt sich die Resonanzfrequenz f_0 und die Halbwertsbreite Γ [138]

- Die Resonatorwände sind verlustfrei.
- $1/(2Q_P) \ll 1$, Q_P ist die Güte des Resonators mit Probe.
- $(f_P - f_0)/f_P \ll 1$, f_P und f_0 ist die Resonanzfrequenz mit und ohne Probe.
- Die Dielektrizitätskonstante ϵ_P und die Permeabilität μ_P ändern sich über das Probenvolumen nicht.
- Der Verlauf der Feldlinien ändert sich über das Resonatorvolumen durch Einbringen der Probe nur wenig ($\vec{E}_P \approx \vec{E}_0$ u. $\vec{H}_P \approx \vec{H}_0$).

Unter der Bedingung, dass die Probe ein Ellipsoid ist und ganz vom elektrischen Feld durchdrungen wird, ist die Störgleichung mathematisch für zwei Grenzfälle exakt lösbar und zwar für den niedrigleitfähigen Bereich σ_n und für den hochleitfähigen Bereich σ_h [137]. In die Lösung geht die als Ellipsoid genäherte Probengeometrie in Form eines Entelektrisierungsfaktors ein, daher ist das Ergebnis immer mit einem Fehler behaftet. Eine Ausweg bieten die Eigenschaften der Arenradikalkationensalze. Diese besitzen eine leitende metallische Hochtemperaturphase und unterhalb des Peierlsübergangs einen halbleitenden Zustand mit geringerer Leitfähigkeit. Das bedeutet, dass sowohl die hoch- als auch die niedrigleitfähige Auswertung benötigt wird. Der Übergangsbereich ist an der Güteänderung des Resonators zu erkennen. An diesem Punkt müssen die Kurven ineinander übergehen, wodurch auf den genauen Wert des Entelektrisierungsfaktors geschlossen werden kann. Bei dieser Anpassung muss überprüft werden, ob der Übergangsbereich mit eventuellen Phasenübergängen zusammenfällt und diesen beeinflusst.

Kapitel 5

Elektronenspinresonanz (ESR)

5.1 Der Eigendrehimpuls des Elektrons

Wie beispielsweise durch den Stern-Gerlach Versuch 1921 gezeigt, von Goudsmit und Uhlenbeck 1925 nach zahlreichen experimentellen Befunden als Hypothese formuliert und 1928 theoretisch in der Dirac-Gleichung begründet, besitzen Elektronen neben der Elementarladung e einen Eigendrehimpuls, den Spin \vec{S} . Damit verbunden ist ein permanentes magnetisches Moment:

$$\vec{\mu} = -\gamma\vec{S} = g\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{S} \quad (5.1)$$

Die Größe γ wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet, μ_B ist das Bohrsche Magneton und g der Landé-Faktor. Im Allgemeinen ist g eine Tensor, für das freie Elektron ist der Wert $g_e = 2,002322$. Wie jede quantenmechanische Größe können auch die Eigenwerte der Eigenzustände des Spins, also \vec{S}^2 und S_z nur diskrete Werte annehmen. Für die z -Komponente des Spindrehimpulses $S_z = m_s\hbar$ gibt es damit nur die beiden Einstellmöglichkeiten $m_s = \langle S_z \rangle = \pm\frac{1}{2}$. Wirkt nun auf die Elektronen ein Magnetfeld \vec{B} , wird die Entartung der magnetischen Niveaus aufgehoben. Es kommt zur Energieaufspaltung der beiden Spinzustände, die als Zeeman-Effekt bezeichnet wird. Die Zeeman-Aufspaltung wird durch einen zusätzlichen Wechselwirkungsterm im Hamilton-Operator beschrieben:

$$\mathcal{H}_{Zee} = -\vec{\mu}\vec{B}_0 = \gamma\vec{S}\vec{B}_0 \quad (5.2)$$

Für ein magnetisches Feld der Flussdichte in z -Richtung $\vec{B} = (0, 0, B_0)$ folgt:

$$\mathcal{H}_{Zee} = \gamma S_z \cdot B_0 = \frac{1}{\hbar}g\mu_B S_z B_0 \quad (5.3)$$

Damit sind die Energieeigenwerte:

$$E_{Zee} = g\mu_B m_s B_0 \quad (5.4)$$

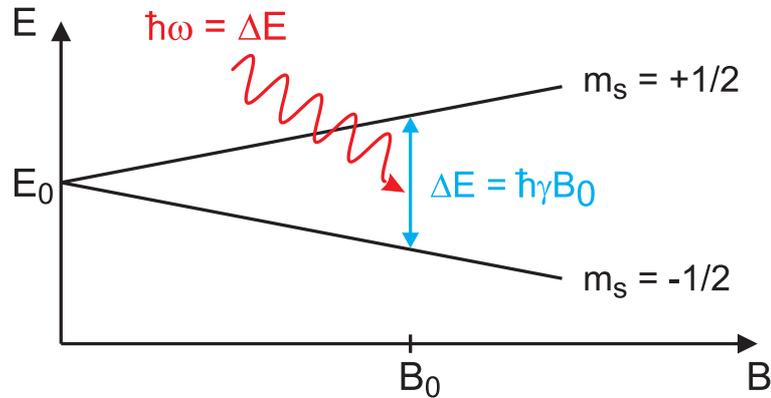


Abbildung 5.1: Zeeman-Aufspaltung des freien Elektrons ($S=1/2$): In Anwesenheit eines magnetischen Feldes wird die Entartung der Spinzustände aufgehoben. Durch Einstrahlen eines elektromagnetischen Wechselfeldes der korrekten Frequenz können Übergänge zwischen den Zuständen induziert werden.

Die Energiedifferenz, d. h. die Größe der Zeeman-Aufspaltung zwischen den Niveaus $m_s = -\frac{1}{2}$ und $m_s = +\frac{1}{2}$, beträgt also:

$$\Delta E = g\mu_B B_0 = \hbar\gamma B_0 \quad (5.5)$$

Die energetischen Übergänge können durch ein elektromagnetisches Wechselfeld der passenden Frequenz $\Delta E = \hbar\omega = g\mu_B B_0$ angeregt werden (s. Abb. 5.1).

Für die Zeitentwicklung des Erwartungswertes des Spins gilt:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{S}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\mathcal{H}, \vec{S}]\rangle + \left\langle\frac{\partial}{\partial t}\vec{S}\right\rangle \quad (5.6)$$

Da der Spinoperator nicht explizit von der Zeit abhängig ist, erhält man so, unter Berücksichtigung der Vertauschungsrelation $[S_x, S_y] = iS_z$ und deren zyklischen Permutationen:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{S}_x\rangle = \gamma B_0\langle\vec{S}_y\rangle \quad (5.7)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{S}_y\rangle = -\gamma B_0\langle\vec{S}_x\rangle \quad (5.8)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{S}_z\rangle = 0 \quad (5.9)$$

In vektorieller Form umgeschrieben und durch das magnetische Moment $\vec{\mu} = -\gamma\vec{S}$ des Spins ausgedrückt, lautet das Ergebnis:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{\mu}\rangle = \langle\vec{\mu}\rangle \times \gamma\vec{B} \quad (5.10)$$

Dieser mathematische Ausdruck ist identisch mit der klassischen Bewegungsgleichung eines magnetischen Moments in einem äußeren Magnetfeld. Übersetzt man diese Gleichung auf makroskopische Ebene und betrachtet die Magnetisierung $\vec{M} = V^{-1} \sum \vec{\mu}_i$ ergibt sich:

$$\frac{d}{dt}\vec{M} = \vec{M} \times \gamma\vec{B} \quad (5.11)$$

Die Differentialgleichungen (5.10) und (5.11) beschreiben den Effekt eines äußeren statischen \vec{B} -Feldes auf ein magnetisches Momentes $\vec{\mu}$ bzw. auf die Magnetisierung \vec{M} . In beiden Fällen bewirkt dessen Einfluss ein Drehmoment $\vec{\mu} \times \vec{B}$ bzw. $\vec{M} \times \vec{B}$, und versucht das Moment parallel zu der \vec{B} -Richtung zu orientieren. Die Lösung von Gleichung (5.10) beschreibt die Bewegung des Elektronenspin, die sich in einer Präzession des magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ um die \vec{B} -Achse mit der Winkelgeschwindigkeit ω_0 äußert:

$$\vec{\omega}_0 = \vec{\omega}_L = -\gamma\vec{B}. \quad (5.12)$$

Diese Winkelgeschwindigkeit wird als Larmor-Frequenz ω_L bezeichnet.

5.2 Einfluss zusätzlicher Magnetfelder

Die Ausgangssituation sei wie folgt. Es soll ein statisches Magnetfeld \vec{B}_0 anliegen, wobei man für die weiteren Überlegungen in das Koordinatensystem wechselt, in dem das Feld vollständig parallel zur z-Richtung ist, d. h. $\vec{B} = (0, 0, B_0) = B_0\hat{z}$. Es wird zusätzlich senkrecht zu \vec{B}_0 ein magnetisches Wechselfeld \vec{B}_1 der Frequenz ω_z eingestrahlt. Damit hat das magnetische Gesamtfeld in diesem Koordinatensystem, das in der Literatur als sog. Laborsystem bezeichnet wird, folgende allgemeine Form:

$$\vec{B} = B_1 \cos(\omega_z t + \phi)\hat{x} + B_1 \sin(\omega_z t + \phi)\hat{y} + B_0\hat{z} \quad (5.13)$$

Vernachlässigt man der Übersicht halber die Phase ($\phi = 0$), ist der entsprechende Hamilton-Operator (5.2) damit:

$$\mathcal{H}_{Zee} = -\gamma B_0 S_z - \gamma B_1 \exp(-i\omega_z t S_z) S_x \exp(i\omega_z t S_z) \quad (5.14)$$

Zur einfacheren Beschreibung wechselt man in das sog. rotierende Koordinatensystem (*rotating frame*), welches mit der Frequenz ω_z um die z-Achse rotiert und dessen Achsen zur Zeit $t = 0$ mit dem Laborsystem übereinstimmen. Durch die

Transformation in das rotierende Koordinatensystem erhält man für den Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H}'_{zee} = -\gamma \left(\left\{ B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right\} S_z + B_1 S_x \right) = \gamma \vec{B}'_{eff} \vec{S} \quad (5.15)$$

Das heißt in dem neuen Koordinatensystem ergibt sich wiederum eine zeitunabhängige Situation mit einem effektiven magnetischen Feld \vec{B}'_{eff} , wobei der Zusatzterm $\frac{\omega_z}{\gamma}$ in z-Richtung aus der Ableitung der Einheitsvektoren des rotierenden Koordinatensystems stammt [139]. Für die Bewegungsgleichung (5.11) findet man in dem rotierenden Bezugssystem die analoge Beziehung, die Lösungen ergeben eine Präzession der Magnetisierung um die effektive B-Feldrichtung \vec{B}'_{eff} :

$$\frac{\delta \vec{M}}{\delta t} = \vec{M} \times (\gamma \vec{B}'_{eff}) \quad (5.16)$$

Mit δ soll angedeutet werden, dass bei der zeitlichen Ableitung die Änderung des magnetischen Moments bezüglich des rotierende Koordinatensystems betrachtet wird. Bei genauerem Blick auf das magnetische Effektivfeld genauer,

$$\vec{B}'_{eff} = B_1 \hat{x}' + \left(B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \hat{z}. \quad (5.17)$$

fällt auf, dass die Komponente in z-Richtung verschwindet, wenn man resonant, d. h. mit der Larmor-Frequenz ω_L einstrahlt. Die Relation wird besonders einfach, da nur noch der Anteil des Wechselfelds B_1 in x-Richtung übrig bleibt. Diese vielleicht auf den ersten Blick überraschende Tatsache der Kompensation des z-Beitrages wird transparenter wenn man berücksichtigt, dass die Magnetisierung in dem rotierenden Koordinatensystem ja nicht mehr um \vec{B}_0 und damit parallel zur z-Achse, sondern um \vec{B}'_{eff} präzediert. In Resonanz existiert somit, in diesem Bezugssystem, kein Magnetfeld in z-Richtung, und die Magnetisierung wird dann um die x'-Achse rotieren mit der Frequenz:

$$\omega_1 = \gamma B_1 \quad (5.18)$$

Dies gilt, wenn $\gamma B_1 \gg \omega_z - \omega_L = \Delta\omega$ ist, d. h. das eingestrahelte magnetische Wechselfeld groß gegenüber der natürlichen Linienbreite der Resonanz ist und somit die gesamte Magnetisierung angeregt werden kann. Für den Fall, dass für die Anfangsphase $\phi \neq 0$ gilt, ergibt sich eine Präzession der Magnetisierung im rotierenden Bezugssystem um eine Linearkombination aus x'- und y'-Achse, die der Phasenverschiebung entspricht:

$$\vec{r} = \hat{x}' \cos(\phi) + \hat{y}' \sin(\phi) \quad (5.19)$$

Die wichtige Konsequenz von Gleichung (5.18) ist, dass sich die Magnetisierung \vec{M} gezielt kohärent beeinflussen lässt. Eine zum Zeitpunkt $t = 0$ parallel zum statischen $B_0\hat{z}$ -Feld orientierte Magnetisierung wird sich, nachdem dann ein Wechselfeld senkrecht zu der z-Richtung eingestrahlt wurde, zum Zeitpunkt t_P um einen Winkel α gedreht haben. Die Größe des Winkels beträgt dabei:

$$\alpha = \omega_1 t_p = \gamma B_1 t_p \quad (5.20)$$

Diese Drehung der Magnetisierung erfolgt periodisch, d. h. die Orientierung von \vec{M} wechselt zwischen der Ausrichtung parallel zu $B_0\hat{z}$ und der antiparallelen Orientierung, bei welcher die potentielle Energie maximal wird, hin und her. Im Mittel können durch diesen Prozess pro Periode dabei keine energetischen Zustände angeregt werden, da ein ständiger Wechsel zwischen Absorption und Emission erfolgt (Rabi-Oszillation).

In einem realen System gibt es keine komplett isolierten Spins und damit keine einzelnen völlig unabhängigen magnetischen Momente. Neben dem Einfluss durch die Felder \vec{B}_0 und \vec{B}_1 koppeln die Momente untereinander durch die Spin-Spin-Wechselwirkung und mit dem Kristallgitter (Spin-Gitter-Wechselwirkung).

Diese Prozesse lassen sich gut durch ein exponentielles Verhalten wiedergeben. Man gelangt damit zu den Bloch-Gleichungen, welche die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung beschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{aligned} \quad (5.21)$$

Diese formale Darstellung der Bloch-Gleichungen (5.21) beschreibt die allgemeine Situation für beliebig orientierte Felder. Bis auf die zeitabhängigen Terme ist der Ausdruck mit (5.11) identisch. Im Rahmen dieses phänomenologischen Modells wird davon ausgegangen, dass die Spin-Spin-Wechselwirkung zu einer Dephasierung einzelner Spins führt, so dass diese nicht mehr zur transversalen Magnetisierung M_x bzw. M_y beitragen und diese zeitlich mit T_2 abnimmt. Daher wird die Zerfallszeit T_2 auch als transversale Relaxationszeit bezeichnet. Die z-Komponente der Magnetisierung wird dagegen durch energetische Absorptions- und Emissionsprozesse größer oder kleiner, bei denen Spins umgeklappt werden, also das System Energie gewinnt oder abgibt. Die Verteilung nähert sich somit der Gleichgewichtsverteilung an. Ursache dafür ist vor allem die Wechselwirkung mit dem Gitter. Dieser mit Energietransfer verbundene zeitliche Zerfall T_1 , wird auch als longitudinale Relaxationszeit

bezeichnet.

Für die Situation, bei der das statische Feld \vec{B}_0 in z-Richtung zeigt, das Wechselfeld zur Zeit $t = 0$ in x-Richtung anliegt und das bewegte Bezugssystem mit der Frequenz ω_0 , welche der Frequenz des Wechselfeldes entspricht, um die z-Achse rotiert, lauten die Bloch-Gleichungen im System der transformierten Koordinatenachsen:

$$\frac{dM'_x}{dt} = \gamma\Delta\omega M'_y - \frac{M'_x}{T_2} \quad (5.22)$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = -\gamma\Delta\omega M'_x + \omega_1 M_z - \frac{M'_y}{T_2} \quad (5.23)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\omega_1 M'_y + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (5.24)$$

M_0 ist die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht, wie sie sich in einem statischen Feld B_0 ergibt. $\Delta\omega = \gamma B_0 - \omega_z$ bezeichnet die Differenzfrequenz zwischen der Larmor-Frequenz und der Frequenz des Wechselfeldes, entspricht also der Winkelgeschwindigkeit der Präzession im rotierenden Koordinatensystem um die z-Achse. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei den Bloch-Gleichungen um eine empirische Beschreibung handelt; die Relaxationszeiten wurden, den experimentellen Befunden nach angepasst, d. h. phänomenologisch eingeführt. Man kann jedoch das Problem auch rein theoretisch im Rahmen der statistischen Quantenmechanik lösen.

Bei der Lösung der Bloch-Gleichungen werden zwei Situationen unterschieden. Für den stationären Fall, also $dM'_x/dt = dM'_y/dt = dM'_z/dt = 0$, findet man im rotierenden Koordinatensystem:

$$\begin{aligned} M'_x &= \frac{\gamma B_1 (\gamma B_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\gamma B_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ M'_y &= \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + (\gamma B_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ M_z &= \frac{1 + (\gamma B_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\gamma B_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \end{aligned} \quad (5.25)$$

Dieses Resultat entspricht dem Messprinzip der cw-(continuous wave)-ESR. Hierbei wird mit einem zeitlich konstanten Wechselfeld ständig auf die Probe eingestrahlt. Daher stellt sich auch im bewegten Bezugssystem ein zeitunabhängiges Verhalten ein, was sich in der Form des Ergebnisses äußert.

Ist eine explizite Zeitabhängigkeit vorhanden, hilft eine mathematisch einfachere Darstellung weiter, indem man die beiden Vektorkomponenten x' und y' zu einer

komplexen Größe $M_+ = M'_x + iM'_y$ zusammengefasst. Bei einer Magnetisierung zum Zeitpunkt $t = 0$ in der -y-Richtung erhält man folgendes Resultat:

$$M_+(t) = M'_x(t) + iM'_y(t) = M_0 e^{i(\Delta\omega t - \frac{\pi}{2})} e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (5.26)$$

Im Resonanzfall ist die komplexe Magnetisierung imaginär. Dies hat aber keine tiefere physikalische Bedeutung, sondern ist nur eine Folge der mathematischen Beschreibung. Im Laborsystem rotiert die Magnetisierung dagegen mit der Larmor-Frequenz in der x-y-Ebene, allerdings mit einer spezifischen Anfangsbedingung.

5.2.1 Puls-ESR

Bisher wurde das Phänomen erläutert, bei dem die Magnetisierung des Festkörpers kohärent durch ein magnetisches transversales Wechselfeld beeinflussbar ist. In den Betrachtungen wird meist nicht ein zirkular polarisiertes magnetisches Wechselfeld angenommen sondern statt dessen eine linear polarisierte Welle verwendet. Diese lässt sich jedoch als eine Linearkombination einer links- und einer rechtszirkular polarisierten Komponente auffassen, wobei einer der beiden Anteile die Resonanzbedingung erfüllt, während die andere Komponente im bewegten Bezugssystem mit doppelter Frequenz rotiert und in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Eine äußerst interessante Art der Manipulation und magnetischen Anregung der Probe stellt die Methode dar, das Wechselfeld nur in Form eines kurzen Pulses anzulegen und die Relaxation der Magnetisierung ohne weitere Störungen durch das Wechselfeld zu beobachten. Dieses Messverfahren wird als Puls-Elektronenspinresonanzspektroskopie oder kurz als Puls-ESR bezeichnet. Wie am Ende des vorangegangenen Kapitels 5.2 dargestellt, sucht man dabei nicht nach stationären, sondern zeitabhängigen Lösungen der Bloch-Gleichungen.

Für die folgenden Betrachtungen ist die Ausgangssituation immer die gleiche. Das System befindet sich im thermischen Gleichgewicht und das statische Magnetfeld liegt im Laborsystem in z-Richtung an, für die Magnetisierung gilt also $\vec{M} \parallel \vec{B}_0$. Für eine Zeitspanne t_p wird ein magnetisches Wechselfeld \vec{B}_1 senkrecht zu \vec{B}_0 eingestrahlt. Aufgrund der willkürlichen Phasenbeziehung der einzelnen Elektronenspins der Probe gibt es keine effektive x- und y-Komponente der Magnetisierung, obwohl selbstverständlich sämtliche Spins mit der Larmor-Frequenz ω_L um \vec{B}_0 präzedieren.

5.2.2 Der Freier Induktionszerfall - FID

Die augenscheinlich einfachste Form der Puls-ESR stellt ein Experiment dar, bei dem nur ein Wechselfeldpuls eingestrahlt wird und die Magnetisierung des angeregten Spinsystem danach sich selbst überlassen wird, so dass sich die Störung zeitlich frei entwickeln kann.

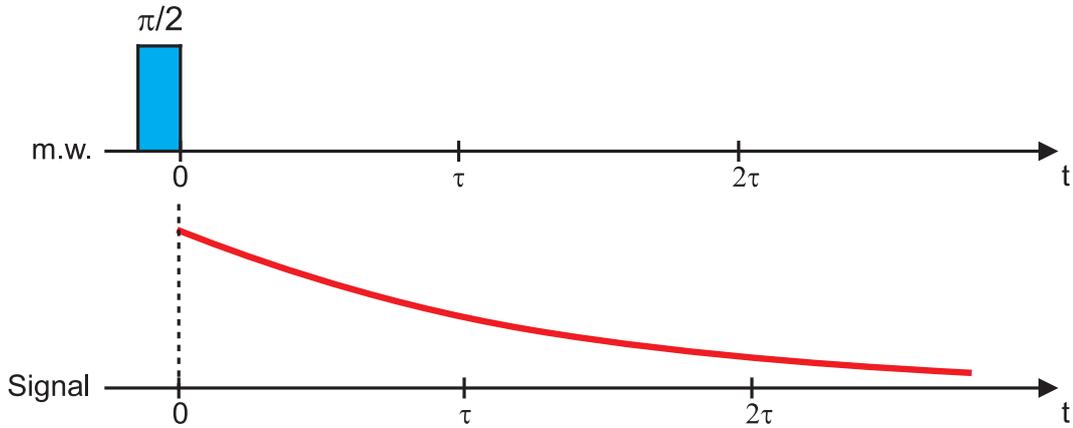


Abbildung 5.2: Zeitlicher Verlauf der Magnetisierung nach einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls mit $\omega_z = \omega_L$, man beobachtet einen monoexponentiellen Abfall des Signals mit der Zeitkonstanten T_2 , beginnend mit der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 .

Dieses Verfahren wird als Freier Induktionszerfall (FID engl., *free induction decay*) bezeichnet. Durch den einzelnen Puls wird dabei die Magnetisierung nach Gleichung (5.20) gezielt um 90° geklappt. Der Puls wird daher auch als $\frac{\pi}{2}$ -Puls bezeichnet. Falls die Bedingung $\Delta\omega \ll \omega_L$ erfüllt ist und das \vec{B}_1 -Feld parallel der x' -Achse liegt, erfolgt die Drehung dabei um die x' -Achse und die Magnetisierung liegt danach in der $-y'$ -Richtung. Die allgemeine Lösung ist schon in Gleichung (5.26) wiedergegeben, für den Resonanzfall ergibt sich daher:

$$M_+(t) = -iM_0 \frac{\omega_1}{\beta} \sin(\beta t_p) \cdot \cos(\Delta\omega(t - t_p)) e^{-\frac{t-t_p}{T_2}}, \text{ und } \beta = (\Delta\omega^2 + \omega_1^2)^{\frac{1}{2}} \quad (5.27)$$

Im bewegten Bezugssystem erhält man als Resultat also eine gedämpfte cosinusförmige Welle der Periode $2\pi/\Delta\omega$ mit der Zeitkonstante T_2 . Wenn exakt mit der Larmorfrequenz eingestrahlt wird und das Magnetfeld ideal homogen ist, sieht man einen reinen exponentiellen Abfall im Imaginärteil von M_+ .

5.2.3 Das Spin-Echo nach Hahn

Inhomogenitäten des magnetischen Feldes können starke Verbreiterungen der Resonanzlinien bewirken. Die dadurch erzeugten Feldgradienten führen dazu, dass die Feldstärke nicht mehr ortsunabhängig und konstant ist, sondern dass in verschiedenen Bereichen des Festkörpers das Feld unterschiedlich stark ist. Im Falle interner Gradienten variiert das Feld sogar von Gitterplatz zu Gitterplatz.

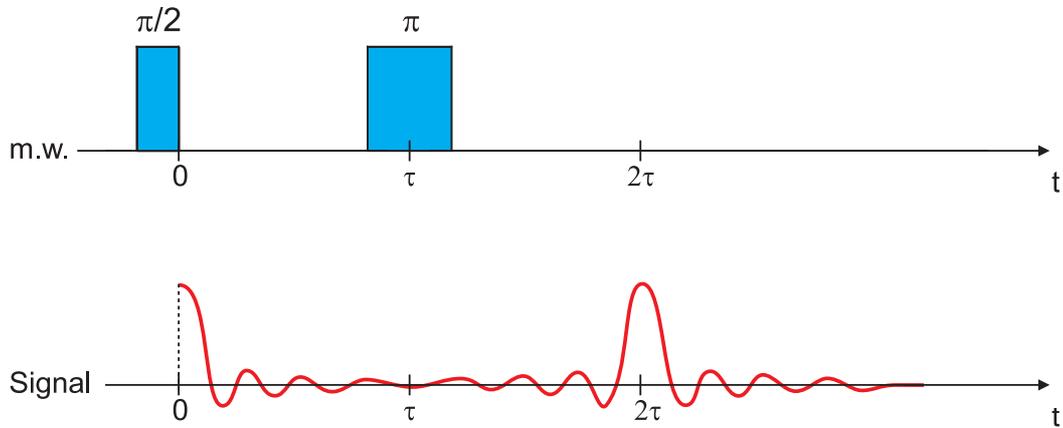


Abbildung 5.3: $\frac{\pi}{2}$ - π -Pulsfolge zur Erzeugung eines Elektronenspin-Echos und schematischer Verlauf der beobachteten transversalen Magnetisierung

Unter diesen Umständen zerfällt die Magnetisierung in der x' - y' -Ebene mit einer viel schnelleren Zeitkonstanten als der transversalen Relaxationszeit T_2 , da die Spins auch ohne gegenseitige Wechselwirkung dephasieren. Die zugrundeliegende Idee des Hahn'schen Echos ist es, den Kohärenzverlust der Phase, dessen Ursache in der Feldinhomogenität liegt, zu kompensieren. Erstmals experimentell angewandt und beschrieben wurde diese Pulstechnik 1950 von E. Hahn, der damit zum Namensgeber der Pulssequenz wurde [140].

Dabei wird, wie beim FID, die Magnetisierung zunächst durch einen $\frac{\pi}{2}$ -Puls in die $-y$ -Richtung geklappt (s. Abbildung 5.4 a)) und die Spins beginnen mit unterschiedlichen Larmor-Frequenzen zu dephasieren (s. Abbildung 5.4 b)). Nach einer Zeitspanne $t \ll T_2$ ist der Verlust der Kohärenz so weit fortgeschritten, dass nahezu keine effektive transversale Magnetisierung mehr vorhanden ist. Zum Zeitpunkt τ wird mit einem zweiten Puls, einem so genannten π -Puls, die Magnetisierung nun um 180° um die x -Achse gedreht. Damit besitzen Spins, die mit Frequenzen $\omega > \omega_0$ präzedieren und einen Phasenvorsprung angesammelt haben, nach dem π -Puls einen Phasenrückstand und entsprechend umgekehrt; die zuerst langsamer rotierenden Spins mit Phasenrückstand präzedieren nach dem zweiten Puls schneller. Das Resultat ist eine Refokussierung der Spins (s. Abbildung 5.4 c)). Die transversale Magnetisierung läuft wieder zusammen und nimmt bis zum Zeitpunkt 2τ , an dem sie ein Maximum durchläuft (s. Abbildung 5.4 d)), wieder zu, um danach schließlich abzufallen. Dieses Wiederanwachsen der Magnetisierung bei 2τ wird als Spin-Echo bezeichnet. Bis auf die Phase ist also der zeitliche Verlauf des Echozerfalls identisch mit dem Zerfall des FIDs nach dem $\frac{\pi}{2}$ -Puls.

Aufgrund der Spin-Spin- und Spin-Gitter-Wechselwirkung gibt es natürlich auch irreversible Prozesse und es ist daher nicht möglich, alle Spins zu refokussieren. Diese

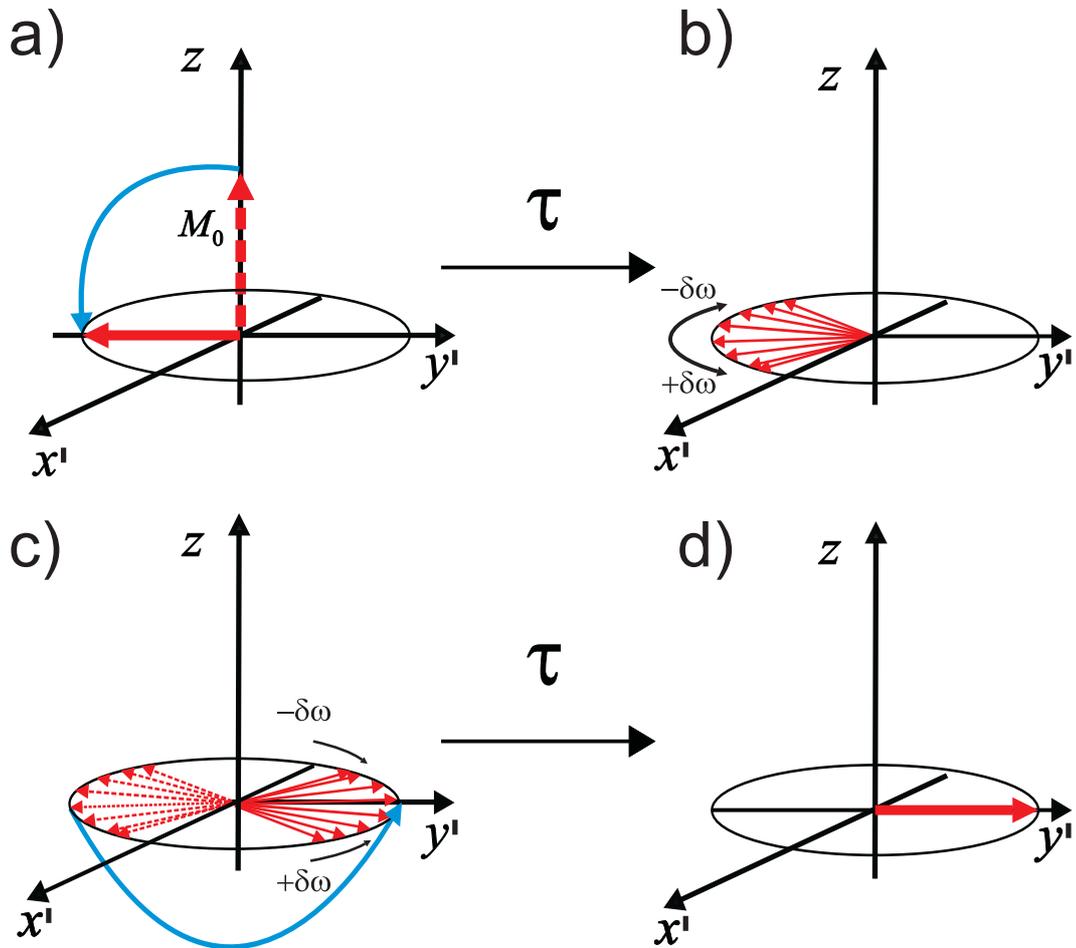


Abbildung 5.4: Verschiedene Frequenzen $\omega = \omega_z \pm \delta\omega$ führen zu einer raschen Dephasierung der Spins: a) direkt nach dem $\frac{\pi}{2}$ -Puls zeigt die Magnetisierung in $-y$ -Richtung b) unmittelbar vor dem π -Puls ist keine Nettomagnetisierung vorhanden c) direkt nach dem π -Puls werden alle Spins an der x -Achse gespiegelt und beginnen zusammenzulaufen d) zur Zeit $t = 2\tau$ kann man eine Rückkehr der transversalen Magnetisierung in $+y$ -Richtung beobachten.

Kopplungen der Spin-Systeme untereinander und mit dem Gitter tragen zum Zerfall der transversalen Magnetisierung (transversale Relaxationszeit) gemäß T_2 bei. Die Echohöhe nimmt mit zunehmendem zeitlichen Abstand τ zwischen $\frac{\pi}{2}$ - und π -Puls ab. Die exakte Bestimmung der Lösung der Bloch-Gleichungen für das Hahn'sche Echo, wobei $|\Delta\omega| \ll |\omega_1|$ und $t_p \ll \tau$ angenommen wird, lautet:

$$M_+(t) = -iM_0 \sin(\omega_1 t_p) \sin^2\left(\omega_1 \frac{t_p}{2}\right) \cdot \cos(\Delta\omega(t - 2\tau)) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (5.28)$$

Man erkennt an dem Ergebnis, dass zum Zeitpunkt $t = 2\tau$ die Echohöhe ausschließlich von T_2 abhängig ist. Somit besitzt man mit diesem Zwei-Puls-Verfahren eine Methode um T_2 zu bestimmen, indem man dieses Experiment wiederholt und dabei den Pulsabstand variiert. Durch anschließendes Auftragen der Echohöhe über dem Pulsabstand lässt sich T_2 bestimmen:

$$\frac{M(2\tau)}{M(0)} = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (5.29)$$

Damit liegt ein Messprinzip vor mit dessen Hilfe man den Einfluss von Kohärenzverlusten aufgrund von Feldinhomogenitäten kompensieren kann und sich die wahre transversale Relaxationszeit T_2 experimentell ermitteln lässt.

5.2.4 Spindiffusion mit statischem Magnetfeldgradienten

Im Rahmen der bisherigen Überlegungen wurden Bewegungen der Spins und deren möglicher Einfluss auf die Puls-ESR-Experimente nicht berücksichtigt. Es wurde vielmehr angenommen, dass die Spins ortsfest sind. Ist das statische Magnetfeld B_0 homogen, machen sich diffusive Propagationen der Spins durch den Festkörper jedoch nicht in der Messung bemerkbar, da die Larmor-Frequenz ω_L ortsunabhängig und somit eine Konstante ist. In diesem Fall ist die Situation mit den vorherigen Betrachtungen zum Spin-Echo identisch.

Jedoch ergibt sich, wie im nächsten Kapitel 6 ausführlich dargestellt wird, durch die Verwendung eines wohldefinierten zusätzlichen Magnetfeldgradienten ein geeignetes Messprinzip, um die Spindiffusion in einem Festkörper zu untersuchen. Dieser hat nun folgenden Effekt. Durch Anlegen des Magnetfeldgradienten \mathcal{G} , kommt es zu einer Überlagerung mit dem statischen Feld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_{0,z})$. Dies hat zur Folge, dass die Larmor-Frequenz ortsabhängig wird.

Der Definition nach ist der Gradient eine tensorielle Größe, der die Änderung des Magnetfeldes bezüglich aller Raumrichtungen beschreibt. Da das statische Feld ausschließlich in z-Richtung anliegen soll, wirkt sich der Magnetfeldgradient \mathcal{G} in guter Näherung nur auf die Komponente aus, die die Variation bezüglich der B_z -Komponente beschreibt. Denn es ist $B_{0,z} \gg B_{0,x}, B_{0,y}$ und damit sind die \mathcal{G}_{ij} Bei-

träge in erster Näherung vernachlässigbar. Damit reduziert sich der Tensor zu einem Vektor und es ergibt sich für den wirksamen Gradienten \vec{G} :

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} G_x \\ G_y \\ G_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial B_z}{\partial x} \\ \frac{\partial B_z}{\partial y} \\ \frac{\partial B_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

Damit gilt für die Wechselwirkung der Spins mit dem Gesamtmagnetfeld am Ort \vec{r} nach Gleichung (5.2):

$$\mathcal{H}_{Ze}(\vec{r}) = \gamma \vec{S} \vec{B}_0 + \gamma \vec{r} \vec{G} \vec{S} = \gamma (B_{0,z} + \vec{r} \cdot \vec{G}) S_z \quad (5.31)$$

Betrachte man die Larmor-Frequenz folgt daraus:

$$\begin{aligned} \omega_L(\vec{r}) &= \gamma B(\vec{r}) \\ &= \gamma B_{0,z} + \gamma \vec{G} \vec{r} \end{aligned} \quad (5.32)$$

Somit erhält man also eine Ortskodierung des Raumes, denn den Spins einer Probe kann damit über ihre Larmor-Frequenz ein Ort zugeordnet werden, sofern der Gradient bekannt ist. Man hat sozusagen die Raumposition durch die einzelnen magnetischen Momente markiert. Diese Methode entspricht genau dem gängigen Verfahren der ESR- und NMR¹-Bildgebung zur Ortskodierung [46, 47, 81, 83, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148].

Von fundamentaler Bedeutung ist natürlich ein exakt definierter und kalibrierter Gradient \vec{G} . Von dessen Genauigkeit und Stabilität hängt die Messungen der Diffusion entscheidend ab. Daher sind die Anforderungen an die Gradienten, dass sie sowohl zeitlich als auch räumlich konstant sind. Führt man nun mit angelegtem statischen Gradienten \vec{G} ESR-Pulsexperimente durch ist aufgrund der Ortsabhängigkeit der Larmor-Frequenz damit zu rechnen, dass Diffusionsbewegungen einen Einfluss auf die Messungen haben. Wie in Kapitel 6 noch näher erläutert, nimmt bei einem Hahn'schen-Echo-Experiment das Echosignal aufgrund der Diffusion schneller ab, da diese eine zusätzliche Phasenverschiebung am Ort der Spins bewirken, die Kohärenz damit schneller zerstört wird.

Damit steht also mittels der ESR eine Methode zur Bestimmung der Elektronenspin-diffusion, die, wie in Kapitel 3.6.3 ausführlich erläutert, die interessierende Messgröße ist, zur Verfügung.

Zusammenfassend ergibt sich durch die Ortskodierung folgende Situation für eine Probe, die in dem Schema der Abbildung 5.5 wiedergegeben ist. Die Stärke des magnetischen Feldes ist nur in Richtung des homogenen Gradienten ortsabhängig, senkrecht dazu ist die Feldstärke konstant; sämtliche Spins in Ebenen senkrecht zu

¹nuclear magnetic resonance, dt. Kernspinresonanz

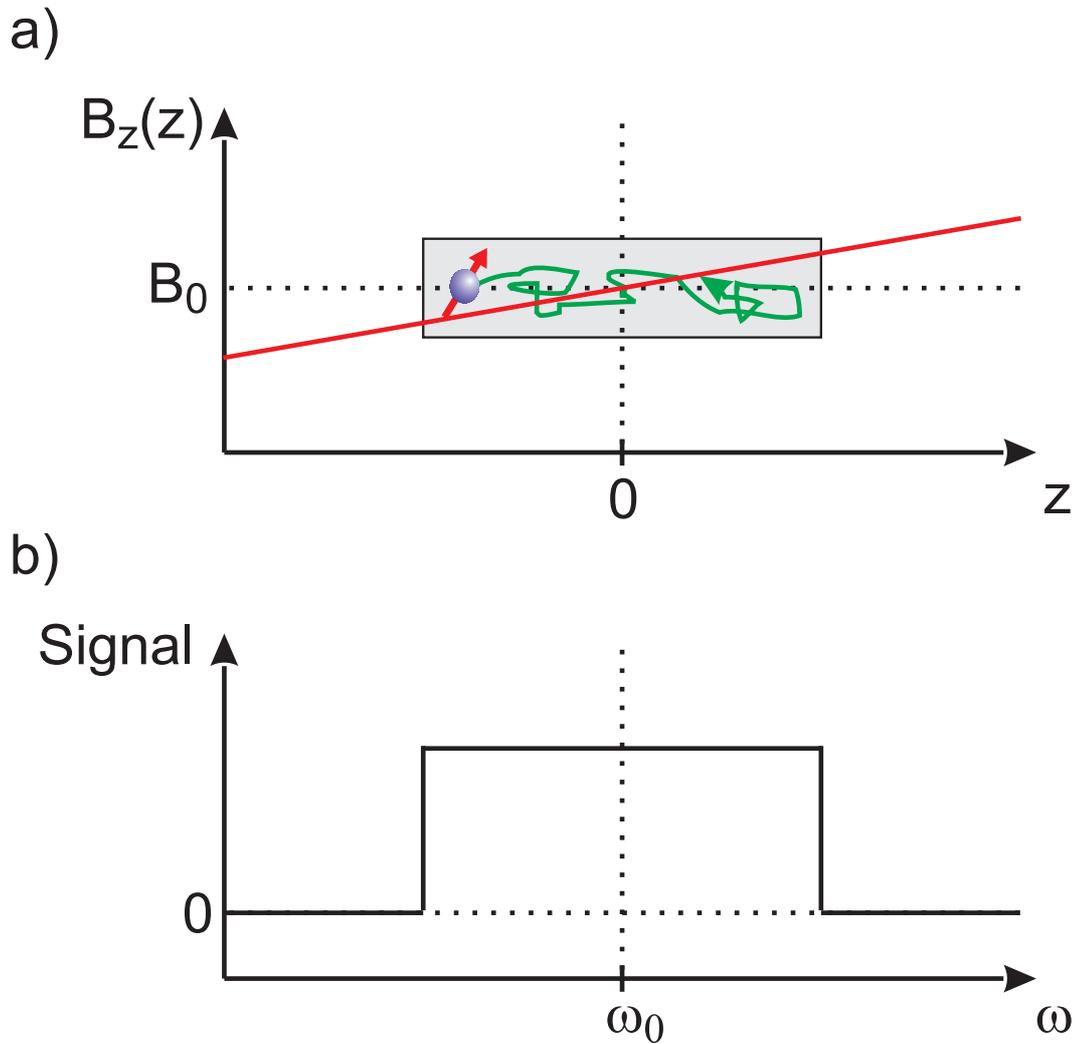


Abbildung 5.5: a) Stärke des effektiven magnetischen Feldes, welches in Anwesenheit eines Gradienten ortsabhängig wird. b) Durch das ortsabhängige Feld tragen die Spins an unterschiedlichen z -Koordinaten mit verschiedenen Larmor-Frequenzen zum gemessenen Signal bei.

\vec{G} präzedieren mit der gleichen Larmor-Frequenz. Man realisiert durch die Anwesenheit des homogenen Gradienten also eine eindimensionale Projektion der Spindichte auf die Richtung von \vec{G} . Alle Spins sind damit „gelabelt“, d. h. man kann über den Gradienten eine Beziehung zur Position herstellen und umgekehrt. Diese Prinzip nutzt man auch in der Bildgebung.

5.3 Relaxationsphänomene

5.3.1 Allgemeine Beschreibung

In Kapitel 5.2 wurden die Bloch-Gleichungen vorgestellt. Zur Beschreibung von Relaxationsprozessen der Elektronenspins, aufgrund von Spin-Spin- und Spin-Gitter-Wechselwirkungen wurden die Zeitkonstanten T_1 und T_2 eingeführt. Im folgenden soll näher auf diese Mechanismen, die zum Zerfall der Magnetisierung führen, eingegangen werden.

Die Relaxation der Leitungselektronenspins erfolgt aufgrund zeitabhängiger Störungen, die Fluktuationen des Magnetfeldes am Ort des Spins erzeugen. Diese fluktuierenden Felder B_f haben ihre Ursache in der Kopplung der magnetischen Momente mit Dipolen der Elektronen- bzw. Kernspins oder indirekt, über die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit Phononen. Die zeitliche Abnahme der transversalen und longitudinalen Magnetisierung beruht also auf der Interaktion der Summe aller Spins untereinander und mit den Phononen des Festkörpers. Es handelt sich also um ein Vielteilchensystem, dass statistisch behandelt werden muss. Einen möglichen Zugang zur Beschreibung des Problems bietet die sog. Autokorrelationsfunktion (oder Relaxationsfunktion der Magnetisierung) $G(\tau_c)$.

Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich die System zum Zeitpunkt $t + \tau_c$ im selben Zustand befindet, wie zum Zeitpunkt t , d. h. in diesem Fall dass sich also die Magnetisierung M zum Zeitpunkt $t + \tau_c$ noch nicht gegenüber dem Zeitpunkt t verändert hat. $G(\tau_c)$ der Magnetisierung M ist dabei definiert als:

$$G(\tau_c) = SP\{\mathcal{M}(\tau_c)\mathcal{M}\} \quad \text{mit} \quad M = \langle \mathcal{M} \rangle \quad \text{und} \quad \mathcal{M}(\tau_c) = e^{i\mathcal{H}\tau_c} \mathcal{M} e^{-i\mathcal{H}\tau_c} \quad (5.33)$$

\mathcal{H} bezeichnet den Gesamt-Hamilton-Operator der Elektronenspins, der sämtliche Wechselwirkungen, denen die Spins unterworfen sind und die zur Relaxation des magnetischen Moments führen, enthält.

Die Autokorrelationsfunktion wiederum ist die Fourier-Transformierte der zugehörigen spektralen Dichte $J(\omega)$, oft auch spektrale Dichtefunktion genannt, die das Frequenzspektrum des durch eine zeitabhängige Wechselwirkung erzeugten fluktuierenden Magnetfeldes B_f angibt .

Genau diese spektrale Verteilung der Fluktuationen $J(\omega)$ ist die entscheidende Größe

bei Relaxationsprozessen. Für die longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} und die transversale Relaxationsrate T_2^{-1} ergibt sich [149]:

$$T_1^{-1} = \gamma^2(\overline{B_{f,x}^2} + \overline{B_{f,y}^2})J(\omega_L) \quad (5.34)$$

$$T_2^{-1} = \gamma^2\overline{B_{f,z}^2}J(0) + \frac{\gamma^2}{2}(\overline{B_{f,x}^2} + \overline{B_{f,y}^2})J(\omega_L) \quad (5.35)$$

Dabei ist γ das bekannte gyromagnetische Verhältnis der Spins. Aus den Gleichungen kann man ablesen, dass zur longitudinalen Rate ausschließlich Prozesse beitragen, deren Frequenz identisch der Larmor-Frequenz ω_L ist. Fluktuationen dieser Frequenz besitzen damit die Zeeman-Energie $E = \hbar\omega_L$, bewirken Übergänge zwischen den möglichen Spineinstellungen bezüglich des Feldes und können damit die Spins ins thermische Gleichgewicht überführen (Spin-Gitter-Relaxation). Der Ausdruck für die transversale Relaxationsrate T_2^{-1} besitzt noch einen zusätzlichen statischen Term, der somit Mechanismen ohne Energietransfer zwischen den Spins und dem Gitter beschreibt. Diese Fluktuationen nahe der Null Frequenz verursachen eine Abnahme der Phasenkohärenz der Spinsysteme untereinander, so dass auch in diesem Fall die Magnetisierung abnimmt (Spin-Spin-Relaxation).

Bei statistischen Prozessen, wie der statistischen Bewegung in drei Dimensionen, zerfällt die Korrelation meist exponentiell, so dass sich für die spektrale Dichte eine Lorentz-Funktion ergibt:

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (5.36)$$

τ_c ist dabei die Korrelationszeit, die angibt, wie lange zwei Spins miteinander wechselwirken können. Für eine quasi-eindimensionale Situation kann auch eine spektrale Dichtefunktion abgeleitet werden. Das entsprechende eindimensionale Modell berücksichtigt die Streuung der Elektronen an Defekten und die Querhüpfzeit auf Nachbarstapel. Diese transversale Hüpfbewegungen beeinflusst die Korrelationszeit entscheidend, so dass Gleichung (5.36) folgendermaßen umgeschrieben werden muss [150]:

$$J(\omega) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_{\parallel}\tau_{\perp}(1 + \sqrt{1 + \omega^2\tau_{\perp}^2})}{2(1 + \omega^2\tau_{\perp}^2)}} \quad (5.37)$$

Im Falle $\omega \ll \tau_{\perp}^{-1}$, d. h. für große Hüpfraten bzw. kleine Frequenzen, wird Gleichung (5.37) frequenzunabhängig.

5.3.2 Relevante Relaxationsmechanismen

Nach diesen eher allgemein gehaltenen Betrachtungen der Zerfallsprozesse der Magnetisierung sollen im Folgenden kurz die grundlegenden Wechselwirkungen erläutert werden, die für die Relaxation der Elektronenspins in Arenradikalkationensalzen eine Rolle spielen.

Elliot-Mechanismus

Dieser Mechanismus beschreibt die Spin-Gitter-Relaxation der Leitungselektronen aufgrund akustischer Phononen [151]. Das Kristallfeld wird durch Phononen gestört und verändert sich dadurch. Dieses seinerseits beeinflusst über die Spin-Bahn-Kopplung die Elektronen. In dreidimensionalen Metallen ist der Elliot-Mechanismus mit der entscheidende Prozess für die Spin-Gitter-Relaxation.

In den quasi-eindimensionalen Arenradikalkationensalzen ist die Relaxationsrate aus zwei Gründen viel geringer:

Zum einen ist die Spin-Bahn-Kopplung bei aromatischen Molekülen nur sehr schwach, was sich auch in der geringen Anisotropie des g -Tensors ausdrückt, zum anderen ist in eindimensionalen Systemen fast nur Vorwärts- und Rückwärtsstreuung möglich. Der für die Elektron-Phonon-Streuprozesse zur Verfügung stehende Phasenraum ist daher sehr klein. Im quasi-eindimensionalen Fall muss der von Elliot beschriebene Ausdruck verändert werden. Es gilt dann [102]:

$$\Delta B_{1/2}(\theta, T) \approx \frac{\Delta g^2}{\gamma \tau_{\perp}} \quad (5.38)$$

Hierbei bezeichnet Δg die Abweichung des gemessenen g -Faktors vom Wert des freien Elektrons ($g_e=2.002322$). Somit kann der Elliot-Mechanismus, wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, zu Winkelabhängigkeit der Relaxationsraten führen.

Im metallischen Bereich oberhalb des Peierlsüberganges ist der Elliot-Mechanismus bzw. die mit ihm verbundene geringe Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen für die extrem schmale Resonanzlinie (kleine Relaxationsrate) von 10-20 mG der Arenradikalkationensalze verantwortlich.

Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Sucht man nach möglichen Mechanismen der Kopplung zwischen den magnetischen Momenten, ist die magnetische Wechselwirkung der Dipolmomente wohl der Prozess der einem, auch aufgrund der klassischen Analogie, am zugänglichsten erscheint. Dabei gilt diese Art der Interaktion sowohl zwischen Leitungselektronen untereinander als auch zwischen Leitungselektronen und Defektspins in den Arensalzen. Der

entsprechende Hamilton-Operator, der die Situation korrekt wiedergibt, hat die folgende mathematische Form:

$$\mathcal{H}_{Dip} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{12}^3} \left\{ \vec{S}_1 \vec{S}_2 - \frac{3(\vec{S}_1 \vec{r}_{12})(\vec{S}_2 \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right\} \quad (5.39)$$

Dabei bezeichnet $r_{12}^{\vec{}}$ den Verbindungsvektor zwischen zwei Spins, bei denen es sich um Leitungselektronen- oder Defektspins handeln kann. Der g-Faktor wird in erster Näherung als isotrop angenommen. Wechselt man von kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten und schreibt die Abstandsvektoren $r_{12}^{\vec{}}$ entsprechend um, erhält man als Ergebnis:

$$\mathcal{H}_{Dip} = \sum_{q=0}^4 F^{(q)} A^{(q)} \quad (5.40)$$

Die Funktionen $F^{(q)}$ stehen für die relativen Positionen der beiden Spins und $A^{(q)}$ stellen die Operatoren dar, die auf die Spinzustände wirken. Die einzelnen Anteile lauten:

$$F^{(0)} = \frac{1 - 3 \cos^2 \Theta}{r^3}, \quad F^{(1)} = \frac{\sin \Theta \cos \Theta e^{-i\varphi}}{r^3}, \quad F^{(2)} = F^{(1)*}, \quad (5.41)$$

$$F^{(3)} = \frac{\sin^2 \Theta e^{-2i\varphi}}{r^3}, \quad F^{(4)} = F^{(3)*}$$

$$\begin{aligned} A^{(0)} &= \alpha \left\{ -\frac{2}{3} S_1^z S_2^z + \frac{1}{6} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) \right\} \\ A^{(1)} &= \alpha \{ S_1^z S_2^+ + S_1^+ S_2^z \} \\ A^{(2)} &= A^{(1)*} \\ A^{(3)} &= \frac{1}{2} \alpha S_1^+ S_2^+ \\ A^{(4)} &= A^{(3)*} \quad \text{mit} \quad \alpha = -\frac{2}{3} \gamma^2 \hbar^2 \end{aligned} \quad (5.42)$$

Dabei sind $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ die bekannten Heber- und Senker-Operatoren. Mit Hilfe von ihnen erkennt man, dass nur die Terme $A^{(1)}$ bis $A^{(4)}$ Mechanismen beschreiben, bei denen sich der Zustands des Gesamtspins ändert. Der Term $A^{(0)}$ hingegen beschreibt einerseits die klassische Dipolwechselwirkung zwischen magnetischen Momenten (erster Summand), andererseits Flip-Flop-Prozesse (Summand in Klammern).

In dieser mathematischen Darstellung (5.41) und (5.42) lässt sich nach Abragam die Winkelabhängigkeit der Relaxationszeiten bestimmen [152]:

$$T_1^{-1} = d_1(J^{(1)}(\omega_L) + J^{(2)}(2\omega_L)) \quad (5.43)$$

$$T_2^{-1} = \frac{2}{3}d_1 \left\{ \frac{3}{8}J^{(0)}(0) + \frac{15}{4}J^{(1)}(\omega_L) + \frac{3}{8}J^{(2)}(2\omega_L) \right\} \quad (5.44)$$

mit

$$d_1 = \frac{3}{2} \cdot \gamma^4 \hbar^2 S(S+1) \quad (5.45)$$

und

$$\begin{aligned} J^{(0)} &= \frac{(1 - 3 \cos^2 \Theta)^2}{r^6} J(0) \\ J^{(1)}(\omega_L) &= \frac{\sin^2 \Theta \cos^2 \Theta}{r^6} J(\omega_L) \\ J^{(2)}(2\omega_L) &= \frac{\sin^4 \Theta}{r^6} J(2\omega_L) \end{aligned} \quad (5.46)$$

Dabei ist d_1 ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung (dipolare Kopplung). $J(\omega)$ bezeichnet die spektrale Dichtefunktion, die über die Gleichung (5.36) mit der Korrelationszeit τ_c verknüpft ist. ω_L gibt die Larmor-Frequenz an. Für klassische dreidimensionale Metalle sind die Korrelationszeiten für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung so kurz, dass praktisch kein Beitrag mehr übrig bleibt. Ursache ist die sog. „bewegungsinduzierte Relaxation“ und die hohe Beweglichkeit der Elektronen. Dem Prinzip nach lässt sich der Effekt so erklären, dass die sich bewegenden magnetischen Momente ein zeitlich variierendes Dipolfeld der Umgebung spüren. Die Geschwindigkeit dieser Spin-Bewegung bestimmt die Frequenz des magnetischen Feldes. Bei Resonanz mit der Larmor-Frequenz kann es zu Übergängen, d. h. zu Relaxationsprozessen kommen. Durch die sehr schnelle Bewegung der Elektronenspins in Metallen (Fermi-Geschwindigkeit) sind die charakteristischen Frequenzen $1/\tau_c$ sehr hoch, zu hoch für die Larmorfrequenz der Elektronenspins, und damit unwirksam.

In quasi-eindimensionalen Systemen ist die Beweglichkeit jedoch stark anisotrop und z. T. sehr eingeschränkt. Daher ist die Relaxationsrate $1/\tau_c$ viel geringer. Trotzdem ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, wie genaue Untersuchungen gezeigt haben [75], nicht der entscheidende Prozess für die langen Relaxationszeiten im metallischen Bereich der Arenradikalkationensalze, denn u. a. ist die Winkelabhängigkeit zu gering. Unterhalb des Peierlsüberganges ist die Kopplung der Dipole von Leitungselektronen und von Defektspins jedoch mit der entscheidende Relaxationsmechanismus.

Austauschwechselwirkung

Aufgrund der Austauschwechselwirkung zwischen Leitungselektronenspins und den in Arenradikalkationensalzen vorhandenen paramagnetischen Defektspins misst man

nur eine gemeinsame transversale Relaxationszeit. Im Frequenzraum wird die Situation noch deutlicher. Diesen erhält man durch Fouriertransformation des zeitlichen Zerfalls (z. B. FID) oder mit Hilfe von cw-ESR Experimenten, deren Lösungen (5.25) gemäß der Bloch'schen-Gleichungen die Resonanzfunktionen darstellen. Eine einzige Relaxationszeit bedeutet damit, dass nur eine einzige Lorentz-förmige Resonanzlinie im cw-ESR Spektrum messbar ist.

Ohne Austauschkopplung wären im Spektrum zwei Linien vorhanden, je eine Resonanz aufgrund der Defekte und eine von den Leitungselektronen herrührend. Diese Art der Wechselwirkung ist dabei isotrop und ähnelt in der Form dem isotropen Anteil der Hyperfeinwechselwirkung, so dass man auch deren Temperaturverhalten $T_1^{-1} \propto T$ erwartet. Für die Austauschwechselwirkung ergibt sich:

$$\mathcal{H}_{Aus} = -J_{ij} \vec{S}_i^D \cdot \vec{S}_j^{LE} \quad (5.47)$$

Dabei bezeichnet J_{ij} das Austauschintegral, \vec{S}^D die Defektspins und \vec{S}^{LE} die Spins der Leitungselektronen. Nun sind die Relaxationsmechanismen zwischen beiden Spinsysteme viel wirkungsvoller als die Spin-Gitter-Relaxationen. Das bedeutet, dass zwischen Defekt- und Leitungselektronenspins mehrmals die magnetischen Momente gegenseitig interagieren (Spin-Flip-Flop-Prozesse) bis die Spins ihre Zeeman-Energie ans Gitter abgeben und in den Grundzustand zurückkehren. Die Gitterrelaxation bildet somit eine Art „Flaschenhals“. Bei Arenradikalkationsalzen liegen die typischen Zerfallszeiten der Spin-Gitter-Wechselwirkung im Bereich von 10^{-6} - 10^{-4} s während die Relaxation der Defekt- und Leitungselektronenspins untereinander sich auf einer Zeitskala von unter 10^{-6} s abspielt [76, 153]. Diese ständigen Umklappprozesse zwischen den Spinsystemen, führen ähnlich wie die „bewegungsinduzierte Relaxation“ zu einer Ausmischung der verbreiternden Wechselwirkungen und damit zu einer Verschmälerung der Resonanzlinie. Daher ist im Temperaturbereich, in dem Leitungselektronen existieren, die Resonanzlinie von Arenradikalkationsalzen extrem schmal.

Bei Arenen ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der dominierende Relaxationsprozess unterhalb des Peierlsüberganges. In diesem Temperaturbereich sind zwar noch Leitungselektronen vorhanden, jedoch liegt keine metallische Phase mit entsprechenden Relaxationseigenschaften vor. Auch beginnt hier der Einfluss der Defekte größer zu werden, die Mechanismen zeigen eine immer stärker werdende Anisotropie.

Kapitel 6

Elektronen-Spindiffusionsmessung mittels Puls-ESR

6.1 Diffusionsgleichung in der Magnetresonanz

In Kapitel 5 wurden einige allgemeine, theoretische Grundlagen der Elektronenspinresonanz, im Besonderen der Puls-ESR, vorgestellt. Dabei wurde in Abschnitt 5.2.4 darauf hingewiesen, dass bei allen Betrachtungen und mathematischen Beschreibungen die Spins als ortsfest angenommen wurden. Es wurde dort gezeigt, dass durch das Anlegen eines Feldgradienten eine Ortskodierung der Probe möglich ist (s. Abb. 5.5). In diesem Kapitel soll nun kurz beschrieben werden, wie eine nicht gerichtete willkürliche Bewegung der magnetischen Momente in die Bloch'schen Gleichungen implementiert werden kann und welche Konsequenzen dies für die messbare Größe der Magnetisierung hat. Die Suche nach mathematischen Lösungen ist, wie sich zeigen wird, eng mit der Frage nach geeigneten Modellen verknüpft, die die diffusive Bewegung der Spins in einer Probe korrekt wiedergeben. Wie oft in der Magnetresonanz sind die in diesem Abschnitt präsentierten Modelle und Ergebnisse der ESR mit nur wenigen Korrekturen bzw. Modifikationen auch für die NMR gültig, z.T. wurden sie auch von dieser für die ESR adaptiert.

Ausgangspunkt ist die Brown'sche Bewegung der Elektronenspins, wie sie beispielsweise für Leitungselektronen der Arenradikalkationensalze existiert. Diese diffusive Propagation der Momente genügt, bei vorausgesetzter Teilchenzahlerhaltung, der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\nabla\vec{j} + \rho_\psi \quad (6.1)$$

wobei ψ die Teilchenkonzentration, \vec{j} die Teilchstromdichte und ρ_ψ die Anzahl der

pro Volumenelement zusätzlich in das System gebrachten Teilchen ψ ist, d. h. es wird ein großkanonisches Ensemble mit möglichem Teilchenaustausch (Injektion von Spins) betrachtet. Durch das Fick'sche Gesetz ist die Größe der Konzentration ψ mit der des Stromes \vec{j} verknüpft:

$$\vec{j} = -D_\psi \nabla \psi \quad (6.2)$$

Die Konstante D_ψ bezeichnet den Diffusionskoeffizienten. Die Gleichung (6.2) ist charakteristisch für Strömungen, die durch zufällige, statistische Bewegungen gekennzeichnet sind. Setzt man nun den Ausdruck (6.2) in die Kontinuitätsgleichung (6.1) ein, so erhält man die Diffusionsgleichung:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nabla D_\psi \nabla \right) \psi(\vec{r}, t) = \rho_\psi(\vec{r}, t) \quad (6.3)$$

Gleichung (6.3) stellt die Diffusionsgleichung für Elektronenspins dar. Der Form nach ist sie mit dem aus der kinetischen Gastheorie bekannten Ausdruck identisch. Für die Magnetisierung des betrachteten Systems ergibt sich durch die Beziehung $\vec{M} = V^{-1} \sum \vec{\mu}_i$ eine analoge makroskopische Gleichung, der Index ψ ist dabei lediglich entsprechend zu ersetzen. Im Folgenden wird bei der Magnetisierung \vec{M} zur Unterscheidung der Index einfach weggelassen. Bei der Elektronenspinresonanz werden, wie in Kapitel 5 vorgestellt, keine zusätzlichen magnetischen Momente in die Probe eingebracht, sondern lediglich deren Orientierung variiert. Daher vereinfacht sich die Diffusionsgleichung, da für die rechte Seite der Gleichung (6.3) $\rho(\vec{r}, t) = 0$ zu setzen ist. Prinzipiell ist die Diffusionskonstante D ein Tensor, der in Arenradikalkationensalzen im Rahmen der Messgenauigkeit nur Diagonalkomponenten besitzt [131, 154], die Anisotropie in der Ebene senkrecht zur Stapelachse ist also verschwindend gering. Damit setzt sich der Tensor näherungsweise aus nur zwei unabhängigen Einträgen zusammen:

$$(D)_{ij} = (D_\perp, D_\perp, D_\parallel) \delta_{ij} \quad (6.4)$$

Hierbei bezeichnet D_\parallel den Diffusionskoeffizient parallel der hochleitfähigen Achse und D_\perp die dazu senkrechten Orientierungen. Aufgrund der damit verbundenen axialen Symmetrie lässt sich die tensorielle Diffusion mittels des Winkels θ parametrisieren.

$$D(\theta) = D_\parallel \cos^2 \theta + D_\perp \sin^2 \theta \quad (6.5)$$

Dabei gibt θ den Winkel zwischen Stapelachse und Diffusionsrichtung an. Entscheidend ist nun der Einfluss den die Spindiffusion auf die Bloch-Gleichungen (5.21) hat. Nach H. C. Torrey ergibt sich aufgrund der Kontinuitätsgleichung (6.3) eine zusätzliche Zeitabhängigkeit für die Magnetisierung [155]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{M}(\vec{r}, t) = D \nabla^2 \vec{M}(\vec{r}, t) \quad (6.6)$$

Um diesen Beitrag müssen die Blochgleichungen erweitert werden. Man erhält damit die sog. Bloch-Torrey-Gleichung:

$$\frac{\partial \vec{M}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{M}(\vec{r}, t) \times \gamma \vec{B}(\vec{r}, t) + D \nabla^2 \vec{M}(\vec{r}, t) - \frac{\vec{M}_\perp(\vec{r}, t)}{T_2} - \frac{\vec{M}_\parallel(\vec{r}, t) - \vec{M}_0(\vec{r})}{T_1} \quad (6.7)$$

Dabei bezeichnen \vec{M}_\parallel und \vec{M}_\perp die entsprechend orientierten Komponenten der Magnetisierung \vec{M} bezüglich des extern anliegenden statischen Magnetfeldes \vec{B} . Durch den mathematischen Ausdruck (6.7) wird die Situation eines diffusiven, nicht statisch bewegenden Spinensembles, das eine zeit- und ortsabhängigen Magnetisierung $\vec{M}(\vec{r}, t)$ verursacht, wiedergegeben.

Messtechnisch zugänglich, also detektierbar wird die Diffusion der Spins aber erst durch eine entsprechende Ortskodierung, wie sie in Abschnitt 5.2.4 erläutert wurde. Dem homogenen statischen Resonanz-Magnetfeld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_{0,z})$ wird dabei ein linearer Magnetfeldgradient $\mathcal{G}(t)$ überlagert, der Gleichung (5.30) genügt. Dies führt, wenn man interne Felder näherungsweise vernachlässigt, zu einem ortsabhängigen resultierenden Gesamtmagnetfeld von:

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}_0 + \mathcal{G}(t)\vec{r} = (B_{0,z} + \vec{G}(t) \cdot \vec{r})\hat{z} \quad (6.8)$$

Damit werden sowohl der Hamilton-Operator als auch die Larmor-Frequenz ebenfalls Variablen des Ortes:

$$\begin{aligned} \omega_L(\vec{r}, t) &= \gamma B(\vec{r}, t) \\ &= \gamma(B_{0,z} + \gamma \vec{G}(t)\vec{r})\hat{z} \end{aligned} \quad (6.9)$$

Im folgenden werden Lösungen der Bloch-Torrey-Gleichung (6.7) für ein Hahn'sches Echoexperiment gesucht. Dazu betrachtet man die Phasenverschiebung eines beliebigen Spins und berücksichtigt gleichzeitig den Einfluss der Diffusion, bei angelegtem Gradienten $\vec{G}(t)$ zum Zeitpunkt des Spinechos $t = 2\tau$. Ausgangspunkt ist ein i -ter Spin mit der Ortskoordinate $\vec{r}_i(t)$ zur Startzeit t . Bis zum Zeitpunkt $t = 2\tau$ des Echos hat dieser Spin folgende Phasenverschiebung akkumuliert:

$$\Delta\varphi_i(2\tau) = \int dt(\omega_L - \omega_0) = \gamma \left\{ - \int_0^\tau (\vec{G} \cdot \vec{r}_i(t)) dt + \int_\tau^{2\tau} (\vec{G} \cdot \vec{r}_i(t)) dt \right\} \quad (6.10)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, dass bei $\vec{r} = 0$ der Gradient null ist (s. Gl. (6.8) und damit die Larmor-Frequenz ω_0 ist (s. Gl. (6.9)). Es gibt mathematisch betrachtet nur zwei Fälle, bei denen die beiden Teilintegrale gleich groß sind und damit die Phasenverschiebung zum Zeitpunkt $t = 2\tau$ verschwindet. Entweder die zurückgelegten

Wegstrecken der Spins sind identisch, dann würde aber eine gerichtete Propagation und nicht eine statistische vorliegen oder aber die Position der Spins $\vec{r}_i(t)$ ändert sich während der gesamten Messzeit nicht, besitzt also keine explizite Zeitabhängigkeit. Abgesehen von diesen beiden Sonderfällen wird sich also aufgrund der Diffusion eine zusätzliche Phasenverschiebung ergeben. Für das gesamte Spinsystem resultiert eine Verteilung von $\Delta\varphi_i$, die die Ausgangsmagnetisierung irreversibel manipuliert und deren Kohärenz neben den T_2 -Prozessen zusätzlich stört. Daher kann nicht mehr die ganze Magnetisierung M_0 refokussiert werden, sondern nur noch ein Anteil, sieht man von sonstigen Relaxationsprozessen ab. Für die durch die Diffusion verursachten Effekte auf die Magnetisierung ergibt sich:

$$M(2\tau) = M_0 \int_{-\infty}^{\infty} P(\varphi, 2\tau) e^{i\varphi} d\varphi \quad (6.11)$$

$P(\varphi, 2\tau)$ bezeichnet die Verteilung aller Phasenverschiebungen $\Delta\varphi_i$. In erster Linie interessiert der Einfluss der Spindiffusion, so dass die Relaxationsprozesse aufgrund von T_1 und T_2 von der Differentialgleichung (6.7) absepariert und später gegebenenfalls wieder implementiert werden können. Desweiteren wird der Gradient, zumindest während der Messzeit, als statisch angenommen und die komplexe Magnetisierung M_+ eingeführt.

$$M_+(\vec{r}, t) = M_x(\vec{r}, t) + if\left(\frac{t}{\tau}\right) M_y(\vec{r}, t) \quad (6.12)$$

$$\text{mit } f(\tilde{t}) = \begin{cases} +1 & 0 \leq \tilde{t} < 1 \\ -1 & 1 \leq \tilde{t} \end{cases} \quad (6.13)$$

Diese gibt die Situation der Magnetisierung im Zeitintervall $[0, 2\tau]$ zwischen dem ersten Puls und dem Echo an, wobei perfekte Pulse angenommen werden. Zusätzlich müssen die Pulslängen der Bedingung $t_P \ll T_1, T_2, \tau$ genügen. Somit reduziert sich die Bloch-Torrey-Gleichung insgesamt auf die folgende mathematische Form:

$$\frac{\partial M_+(\vec{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 M_+(\vec{r}, t) - if\left(\frac{t}{\tau}\right) \gamma \vec{G} \cdot \vec{r} M_+(\vec{r}, t) \quad (6.14)$$

Diese Differentialgleichung beschreibt die Wirkung der Diffusion auf die Magnetisierung. Damit hat man das Problem auf das Wesentliche vereinfacht und es gilt nun, mit Hilfe geeigneter Modelle Lösungen zu finden. Der Zusammenhang mit der beobachtbaren makroskopischen Magnetisierung ergibt sich, wenn über das gesamte Probenvolumen V integriert wird. Man erhält dann das detektierbare Messsignal:

$$\mathcal{M}(t) \propto \int_{\vec{r} \in V} M_+(\vec{r}, t) d^3\vec{r} \quad (6.15)$$

6.2 Theorie der räumlich begrenzten Diffusion

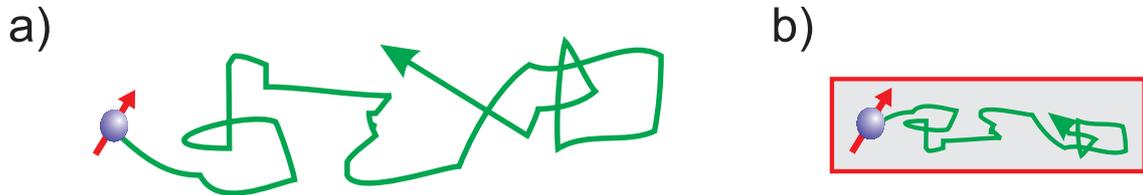


Abbildung 6.1: Schematische Gegenüberstellung der Situation bei freier a) und begrenzter b) Diffusion. Während bei a) der Elektronenspin (durch eine Kugel mit Pfeil symbolisiert) ungehindert durch den Raum diffundiert, ist der Bewegungsradius bei b) auf ein Raumgebiet eingeschränkt.

Bei der Suche nach Lösungen der Bloch-Torrey-Diffusionsgleichung (6.14) muss man die physikalischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materialsystems, d. h. in diesem Falle die der Arenradikalkationensalze, berücksichtigen. Kristalldefekte beeinflussen das Verhalten der quasi-eindimensionalen Leiter immens stark und müssen auch in die Modelle der Diffusion der Leitungselektronen mit einfließen. Wie die schematischen Abbildungen 2.18 und 3.36 realer Arenradikalkationensalze zeigen, sind die hochleitenden Kanäle von Defekten und Kristallbaufehlern durchsetzt, die die Beweglichkeit der Elektronen (vergl. AC- und DC-Leitfähigkeit) und somit die Diffusion räumlich stark einschränken.

Dies führt zu der Theorie der räumlich eingeschränkten Diffusion. Diese Problematik umfasst einen riesigen und wichtigen Themenkomplex in der Magnetresonanz, sowohl der ESR als auch der NMR. Einige Aspekte, mit besonderem Blick auf die Situation in Arenen und der verwendeten Messtechnik, sollen im weiteren kurz zusammengefasst werden.

Abbildung 6.1 zeigt schematisch den Unterschied zwischen freier (a)) und räumlich eingeschränkter (b)) Diffusion. Aufgrund der Begrenzung kann der Elektronenspin nicht mehr ungehindert durch den Raum propagieren, sondern der Bewegungsradius ist auf ein bestimmtes Raumgebiet limitiert. Diese Region wird in der Literatur oft als sog. Pore bezeichnet.

Die Diffusionsgleichung (6.14) löst man, indem man neben der Anfangsbedingung $M_+(\vec{r}, 0) = M_{+,0}(\vec{r})$ zusätzlich auch noch Randbedingungen für die Porenoberfläche einführt:

$$D \frac{\partial M_+(\sigma, t)}{\partial \nu} + s \cdot M_+(\sigma, t) = 0 \quad \text{für } \sigma \in \partial\Omega \quad (6.16)$$

Dabei bezeichnet Ω das Raumgebiet und $\partial\Omega$ dessen Oberfläche. $\frac{\partial}{\partial \nu}$ stellt die Ableitung der Magnetisierung senkrecht zur Porenoberfläche dar und s beschreibt mögliche Relaxationseffekte. Für Arenradikalkationensalze hat dieser Faktor einen Wert

von $s \approx 0,01$ [156]. Die Hindernisse in diesen organischen Leitern sind also stark reflektierend und nur schwach relaxierend. Dabei wurden Anpassungen mit unterschiedlichen Modellen durchgeführt. Die beste Übereinstimmung mit den Experimenten wurde erzielt, wenn man für die Porenwände reflektierende, schwach relaxierende und etwas permeable Randbedingungen annimmt. Dieses geringfügige Durchdringen der Wände ist konsistent mit der Theorie und dem Experiment, da während der Messzeit die Bewegung der Leitungselektronenspins durch Querhüpfprozesse gekennzeichnet ist. Es wird also über etliche Leitungskanäle gemittelt, da die Spins immer wieder von Stapel zu Stapel wechseln.

In den quasi-eindimensionalen Systemen ist der Diffusionstensor nahezu axial, so dass sich zusammengefasst folgender Ansatz zur Lösung der Differentialgleichung ergibt. Als geeignetes Modell ist von einer Pore mit zylindrischer Symmetrie und reflektierenden, nicht relaxierenden Wänden ($s \approx 0$) als Randbedingungen auszugehen, wie in Abbildung 6.2 a) zu sehen ist. Aufgrund der großen Anisotropie von mehr als drei Größenordnungen ist die näherungsweise Wiedergabe der Situation durch zwei planparallele Platten, wie in Abbildung 6.2 b) legitim und vereinfacht die Berechnungen enorm. Daher werden im Folgenden alle analytischen Lösungen auf diese quasi-eindimensionalen Randbedingungen aufbauen.

Bei der räumlich eingeschränkten Diffusion gibt es prinzipiell zwei Lösungsansätze, die ihren Ursprung in dem experimentell verwendeten Messverfahren haben. Diese unterscheiden sich in der Bedingung, ob der Gradient \mathcal{G} zeitlich konstant ist, oder ob er zeitlich variiert. Messtechnisch gesehen also, ob ein statischer oder ein gepulster Gradient anliegt. Im gepulsten Falle wurde die Diffusionsgleichung von Tanner und Stejskal für eine planare Geometrie [157] und von Murday und Cotts für eine kugelsymmetrische Anordnung [158] gelöst. Die analytische Berechnung des zeitunabhängigen Problems erfolgte durch Neuman und zwar für die kugelförmige, die zylindrische und auch die planparallele Situation [159].

In der hier vorliegenden Arbeit wurden, wie in Kapitel 7.1.3 beschrieben wird, ausschließlich statische Gradienten erzeugt und eingesetzt. Darauf basieren alle im Verlauf vorgestellten Beschreibungen zur begrenzten Diffusion.

6.2.1 Relevante Längenskalen

Zur exakten Analyse der quasi-eindimensionalen, begrenzten Diffusionsgleichung müssen drei charakteristische Längenskalen eingeführt werden, die das System kennzeichnen. Das sind die:

- **strukturellen Länge** l , die die Ausdehnung des Diffusionskanals in Richtung des Gradienten beschreibt, d. h. sie gibt an, wie lang die Pore ist oder genauer, wie groß der Abstand der planparallelen Platten (s. Abb. 6.2) ist.
- **Diffusionslänge** l_D , die die Distanz angibt, die ein Spin in der Zeit t in den

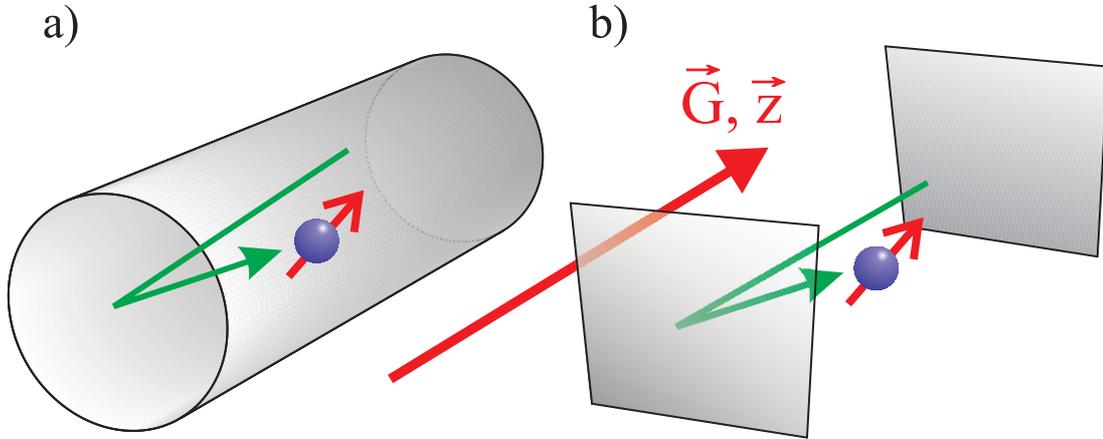


Abbildung 6.2: Mögliche Randbedingungen für die begrenzte Diffusion in quasi-eindimensionalen Arenradikalkationensalzen: a) Zylindrische Pore b) unendlich ausgedehnte planparallel Platten. Der Elektronenspin ist durch eine Kugel mit Pfeil dargestellt. Die Wände sollen den Spin praktisch nur reflektieren .

quasi-eindimensionalen Kanälen durch Diffusion zurücklegt. Dabei gilt:

$$l_D \equiv \langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = (2D \cdot t)^{\frac{1}{2}} \quad (6.17)$$

- **Kohärenzlänge** l_G , die die Dephasierung des Spins wiedergibt. Die Dephasierung bei einer diffusiven Bewegung der Strecke l_G entlang des Gradienten beträgt dabei genau 2π . Allgemein ergibt sich daher:

$$l_G = \left(\frac{6\pi}{\gamma G} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.18)$$

Die Lösung der Diffusionsgleichung mit den entsprechenden Randbedingungen der Pore hängt nun von dem Verhältnis dieser drei Längen zueinander ab. Je nachdem welche der drei Längenskalen die kleinste ist und damit das Verhalten dominiert, findet man für die Bloch-Torrey-Gleichungen unterschiedliche Ergebnisse [160]. Um dies zu veranschaulichen sind in dem Diagramm in Abbildung 6.3 in x-Richtung die Diffusionslänge l_D und in y-Richtung die Kohärenzlänge l_G , jeweils auf die strukturelle Länge l normiert, aufgetragen. Die drei farbigen Gebiete mit der jeweiligen Längenskala zeichnen jeweils den Gültigkeitsbereich der im folgenden vorgestellten Modelle und entsprechenden analytischen Lösungen aus. In den helleren Zwischenregionen kann die Diffusion nur numerisch berechnet werden (*random walk* Simulationen).

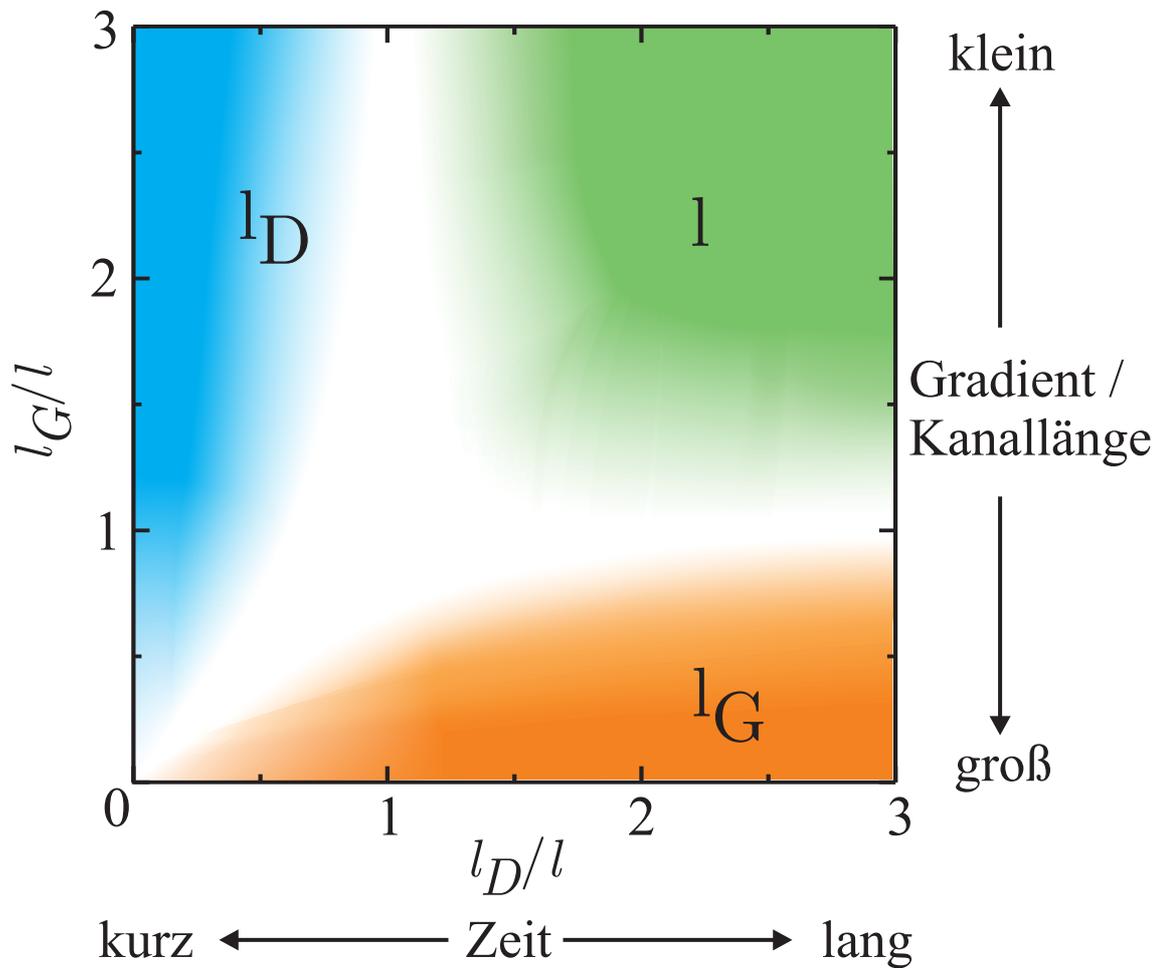


Abbildung 6.3: Schematisches Diagramm der charakteristischen Längenskalen der Diffusion. In den mit l_D (freie Diffusion), l (Bewegungsmittelung) und l_G (Lokalisierung) bezeichneten Bereichen lassen sich asymptotisch analytische Lösungen finden (s. Text). In den Übergangsbereichen, also für $l_G \approx l_D \approx l$, kann der Diffusionsprozess nur mit numerischen Berechnungen beschrieben werden.

6.3 Lösungen der Diffusionsgleichung

Bevor die einzelnen Lösungen der Bloch-Torrey-Gleichung im Falle räumlich eingeschränkter Diffusion im einzelnen vorgestellt werden, sei noch einmal auf die Voraussetzungen und Annahmen hingewiesen. Der Gradient \mathcal{G} wird als zeitunabhängig und konstant betrachtet. Die Randbedingungen sind quasi-eindimensional, d. h. sie werden durch zwei parallele Ebenen realisiert, wobei deren Oberfläche die Elektronenspins im Wesentlichen reflektiert ($s \approx 0$). Alle Überlegungen beziehen sich dabei auf das Hahn'sche Spinechoexperiment.

6.3.1 Der Limes der Freien Diffusion

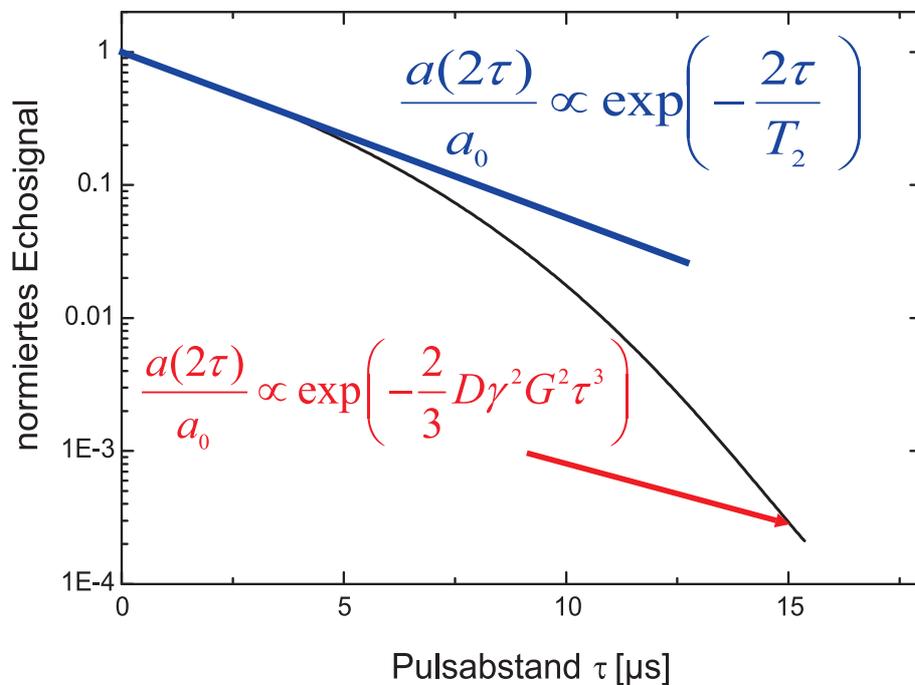


Abbildung 6.4: Normierter Echozerfall in Abhängigkeit des Pulsabstandes τ aufgrund zweier unterschiedlicher Einflüsse. Für kleine Pulsabstände dominiert die transversale Relaxation den Prozess. Je größer die Pulsabstände werden, umso stärker macht sich der Abfall aufgrund der Diffusion bemerkbar.

Bei sehr kleinen Pulsabständen, was nur kurzen Messzeiten entspricht, sind die von den Elektronenspins zurückgelegten Wegstrecken verhältnismäßig gering. Im Mittel sind die Spins nicht sehr weit gekommen, die Diffusionslänge l_D der magnetischen Momente ist klein in Relation zu der strukturellen Länge l und der Kohärenzlänge

l_G , im Falle schwacher Magnetfeldgradienten. Daher schränken Hindernisse und Begrenzungen der Kanäle die Diffusion während der Signaldetektion nicht ein. Die Situation ist mit einer unendlich ausgedehnten Pore (Raumgebiet mit Randbedingungen im Unendlichen) identisch. Das bedeutet, es gibt keine Begrenzungen in der Spinpropagation, es liegt damit also freie Diffusion vor. Damit besitzt die Differentialgleichung (6.14) keine explizite Ortsabhängigkeit und kann einfach integriert werden. Für den vorliegenden asymptotischen Fall der freien Diffusion findet man für den Zerfall des Echosignals in Übereinstimmung mit H. Y. Carr und E. M. Purcell [161]:

$$\frac{A(2\tau)}{A(0)} = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3}D\gamma^2G^2\tau^3\right) \quad \text{für } l_D \ll l, l_G \quad (6.19)$$

In Abbildung 6.4 ist der sich nach Gleichung (6.19) ergebende Echozerfall zu sehen. Es können also mit Hilfe der Anpassung von Gleichung (6.19) an die Messdaten gleichzeitig zwei Parameter bestimmt werden, zum einen die transversale Relaxationszeit T_2 und zum anderen der Diffusionskoeffizient D .

6.3.2 Der Limes der Bewegungsmittelung

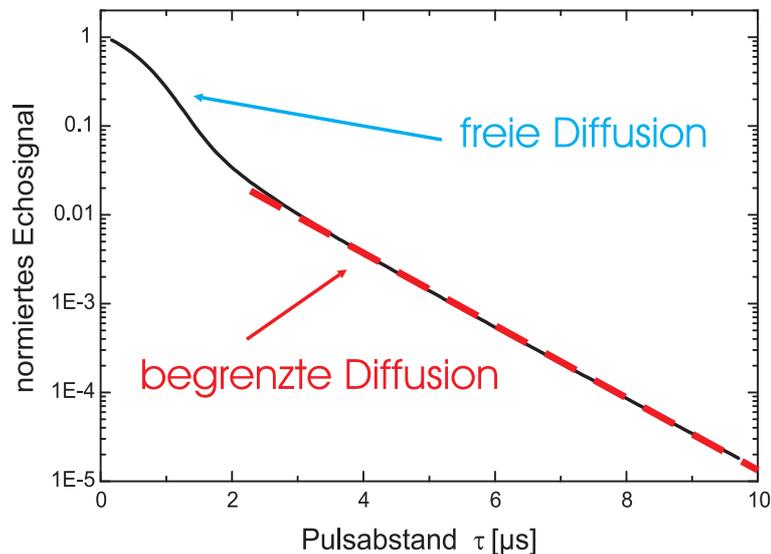


Abbildung 6.5: Echozerfall als Funktion des Pulsabstandes τ bei begrenzter Diffusion nach dem Neuman-Modell (s. Kapitel 6.3.2). Für kurze Pulsabstände ist das Verhalten mit dem der freien Diffusion identisch (Gl. 6.19). Erst für längere Messzeiten zeigt sich der Effekt der eingeschränkten Diffusion. Schließlich wird das Verhalten dem eines reinen exponentiellen immer ähnlicher (Gl. 6.22).

Im Bereich der Bewegungsmittelung ist die limitierende Größe die strukturelle Kanallänge l , die klein im Verhältnis zur Diffusions- und Kohärenzlänge ist. Die Situation ist also durch sehr kurze Poren und lange Messzeiten und nicht zu großen Gradientenfeldstärken gekennzeichnet. Die Elektronenspins werden innerhalb der doppelten Pulsabstandszeit im Kanal hin und her reflektiert, wobei ihre Phasenbeziehung teilweise erhalten bleibt. Daher auch die Bezeichnung Bewegungsmittelung. Ist das Zeitintervall 2τ ausreichend lang, d. h. bei sehr großen Pulsabständen, gibt es nur noch eine sehr schwache Korrelation zwischen Start- und Zielposition eines jeden Spins. Die Phasenverschiebung der einzelnen Spins ist in diesem Fall eine zufällige Wahl (Stichprobe) aus einer wohldefinierten Phasenverteilung. Betrachtet man alle Spins des Systems ergibt sich eine Verteilung von Summen von Phasenverschiebungen. Diese Verteilung ist, gemäß dem zentralen Grenzwertsatz der Statistik, eine Gauß-Verteilung. Für die Phasenverteilung ergibt sich damit:

$$P(\varphi, 2\tau) = \sqrt{(2\pi\langle\varphi^2\rangle)} \exp\left\{-\frac{\varphi^2}{2\langle\varphi^2\rangle}\right\} \quad (6.20)$$

Mit Hilfe von Gleichung (6.11) lässt sich damit die Magnetisierung bestimmen. Die darauf aufbauenden Berechnungen von Robertson [162] und Neuman [159] ergeben für den Zerfall des Elektronenspinechos:

$$\frac{A(l, 2\tau)}{A(l, 0)} = \exp\left\{-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{8\gamma^2 G^2 l^4}{D\pi^6} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^6} \cdot \left(2\tau - \frac{3 - 4e^{-Q\tau} + e^{-2Q\tau}}{Q}\right)\right\} \quad (6.21)$$

$$\text{mit } Q = D \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{l^2} \quad \text{für } l \ll l_D, l_G$$

Dieser mathematische Ausdruck enthält als Grenzfall für kleine Pulsabstände τ das Resultat der freien Diffusion (6.19). Bei großen Pulsabständen nähert sich der Echozerfall immer mehr einem rein exponentiellen Verhalten:

$$\frac{A(2\tau)}{A(0)} \cong \exp\left\{-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{\gamma^2 G^2 l^4}{120D} \left(2\tau - \frac{17l^2}{56D}\right)\right\} \quad (l_D \gg l) \quad (6.22)$$

Betrachtet man das Diagramm 6.3 mit den drei Längenskalen stellt die Neuman-Gleichung (6.21) somit die Verbindung zwischen den Bereichen der freien Diffusion l_D und der Bewegungsmittelung l her. Das Schaubild 6.5 zeigt die Neuman-Funktion. Deutlich sind die beiden asymptotischen Bereiche der freien und der begrenzten Diffusion zu erkennen.

6.3.3 Der Limes der Lokalisierung

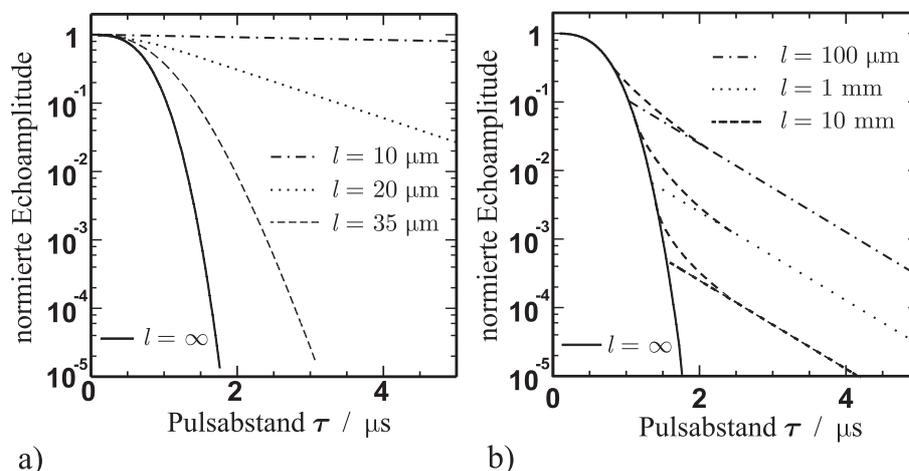


Abbildung 6.6: Echosignal (normiert) für verschiedene strukturelle Längen als Funktion des Pulsabstandes bei einer Diffusionskonstante von $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ und einem Feldgradienten von 1 T/m . a) Bewegungsmittelung nach Neuman b) Lokalisierung nach Hürlimann. Für große Messzeiten ist der Echozerfall in beiden Fällen rein exponentiell. Die durchgezogene Linie zeigt in beiden Schaubildern den Zerfall bei freier Diffusion. In b) liegt für den Übergangsbereich kein analytisches Modell vor, daher die gestrichelte Darstellung.

Der letzte Fall ergibt sich, wenn der Magnetfeldgradient \mathcal{G} so stark ist, dass die Phasenbeziehung der Elektronenspins untereinander schon nach einer kurzen Distanz verloren geht. Dann ist die Kohärenzlänge l_G klein gegenüber der strukturellen Länge l und der Diffusionslänge l_D .

Das Echosignal, das von den Spins im Inneren der Pore stammt, zerfällt sehr rasch, da dort die Diffusion groß ist und daher der Verlust der Phasenkorrelation schnell ist. Nur im Bereich der Begrenzungen ist die Diffusion so stark behindert, dass hier ein Teil der Phasenbeziehung erhalten bleibt. Der Hauptbeitrag zum Spinechosignal stammt damit aus dem Bereich nahe der Diffusionsbarrieren, daher der Name Lokalisierung. In der NMR wird dieser Effekt auch *edge enhancement* genannt [146]. Da nur das Verhalten bei großen Pulsabständen entscheidend ist, macht eine Entwicklung nach Eigenzuständen des Systems Sinn, bei der die Zeitabhängigkeit absepariert werden kann. Dies führt nach de Swiet [163] und Hürlimann [160] zu einem exponentiellen Zerfall des Echosignals gemäß (vgl. Abb. 6.6 b)):

$$\frac{A(2\tau)}{A(0)} \cong \frac{c}{l} \left(\frac{D}{\gamma G} \right)^{\frac{1}{3}} \exp \left(-\frac{2\tau}{T_2} + a_1 (D\gamma^2 G^2)^{\frac{1}{3}} \tau \right) \quad (6.23)$$

$$\text{mit } c \cong 5,8841 \quad a_1 \cong -1,0188 \quad \text{für } l_G \ll l, l_D \quad (6.24)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der Herleitung diese Gleichung nur im Grenzfall großer Pulsabstände das Verhalten korrekt wiedergibt.

6.4 Adaption auf reale Systeme

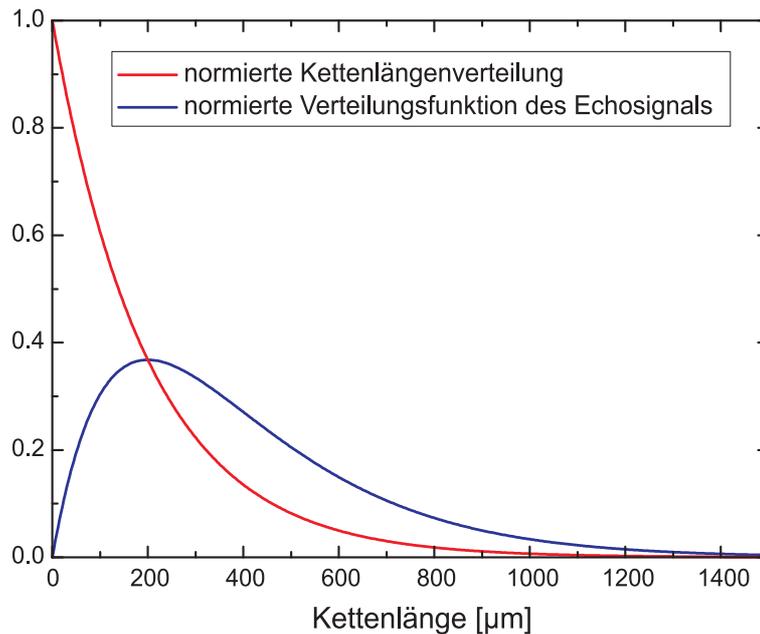


Abbildung 6.7: Normierte Kettenlängenverteilung (rot) und normierte Verteilungsfunktion des Spinechos in Abhängigkeit der Porenlänge für $l_C = 200 \mu\text{m}$.

Will man die im letzten Abschnitt vorgestellten Modelle der begrenzten Diffusion auf reale Systeme wie beispielsweise Arenradikalkationensalze übertragen, muss man beachten, dass die Defekte statistisch über den Kristall verteilt sind. Damit ergibt sich auch für die strukturelle Porenlänge l eine zufällige Verteilung. Mittels Monte-Carlo-Simulationen findet man für den quasi-eindimensionalen Kristall mit unendlich großem Volumen die folgende normierte, exponentielle Verteilungsfunktion [164]:

$$p(l) = \frac{1}{l_c} \cdot \exp\left(-\frac{l}{l_c}\right) \quad (6.25)$$

Dabei wird die Normierung l_c als charakteristische Länge bezeichnet. Um den Spineanteil, und damit den Beitrag zum Messsignal, eines Kanalsegmentes zu erhalten, muss die Verteilung noch mit der strukturellen Länge l multipliziert werden. Damit

ergibt sich für die Verteilungsfunktion der magnetischen Momente pro Pore folgender Ausdruck:

$$P(l) = \frac{l}{l_c^2} \cdot \exp\left(-\frac{l}{l_c}\right) \quad (6.26)$$

Abbildung 6.7 zeigt beide Verteilungen. Die Funktion (6.26) besitzt bei l_c ein Maximum. Daran lässt sich auch die Bedeutung der charakteristischen Kettenlänge l_c erkennen. Der größte Anteil der Spins stammt aus Poren der Länge l_c . Bei einer Probe mit einer äquidistanten Verteilung der Defekte entspräche die Distanz zwischen zwei Defekten ebenfalls der charakteristischen Kettenlänge.

Durch Faltung der Verteilung mit den analytischen Modellen erhält man schließlich das Signal des messbaren Elektronenspinechos der Probe zu:

$$\frac{\mathcal{M}(2\tau)}{\mathcal{M}(0)} \approx \frac{A(l, 2\tau)}{A(l, 0)} \otimes \tilde{P}(l) \quad (6.27)$$

Es ist zu berücksichtigen, dass diese Faltung (6.27) nur eine Näherung darstellt, denn der reale Kristall besitzt keine unendliche Ausdehnung. Tatsächlich handelt es sich um eine diskrete Verteilung.

6.5 Bestimmung der intrinsischen Anisotropie

Die Theorie der begrenzten Diffusion ermöglicht, wie oben gezeigt, einen Zugang zu der mikroskopischen Struktur des Festkörpers. Mit dem Parameter der charakteristischen Kettenlänge l_c erhält man Informationen über die Defektverteilung in den Arenradikalkationensalzen.

Wie in Kapitel 3.6.3 erläutert, ist eine möglichst exakte Bestimmung der Längs- und Querdiffusionskonstante notwendig, um mögliches Luttinger-Flüssigkeitsverhalten in den quasi-eindimensionalen Arenradikalkationensalzen zu bestätigen bzw. zu widerlegen. Nun ist deren Anisotropie, wie der Vergleich zwischen AC- und DC-Leitfähigkeitsmessungen ergab uns somit auch die der Diffusion D_{\parallel}/D_{\perp} defektabhängig. Damit erschließt sich folgender Ansatz, der einen Zugang zu der intrinsischen Anisotropie erlaubt. Durch Bestimmung der Anisotropie der Diffusion von Kristallen mit unterschiedlicher, jedoch exakt bekannter Defektkonzentration, sollte sich auf die Anisotropie eines perfekten Kristalls ohne jegliche Defekte extrapolieren lassen. Denn zu jeder Defektkonzentration gibt es genau bei der angenommenen statistischen Verteilung eine entsprechende charakteristische Kettenlänge l_C .

Jedoch kann die Relation zwischen beiden Größen nicht direkt sein. Dies wird sofort klar, wenn man sich die Bedeutung des Parameters l_c vergegenwärtigt. Der Parameter l_c bezeichnet die Länge des maximalen Signalbeitrags des Kristalls mit statistisch verteilten Defekten. Durch die Bestimmung von l_c erhält man also Information über die Defektverteilung und die mikroskopische Struktur der Probe, d. h. über die Längenverhältnisse der Leitungskanäle. So lässt sich aber die Zahl der Querhüpfprozesse, die ein Elektron beim Durchqueren des Kristalls vollziehen muss, bestimmen. Man erhält indirekt Zugang zur Anisotropie, denn die Kanalwechsel der Leitungselektronen ist, wie der Vergleich der Messergebnisse zwischen DC- und AC-Leitfähigkeit zeigt, für den Unterschied zwischen mikroskopischer und makroskopischer Anisotropie verantwortlich. Es stellt sich also die Frage, wie oft ein Elektron im Mittel den Leitungskanal wechseln muss, um von einem Ende des Kristalles zum anderen zu gelangen. Die mittlere Anzahl $\langle n_{lc} \rangle$ dieser Wechsel pro Elektron gilt es zu bestimmen. Ausgangspunkt ist dabei eine Pore der Länge l . Dann ergibt sich je nach Position des Elektrons im Kanal ein Abstand zum Defekt zwischen 0 und l . Damit ist der mittlere Abstand $\langle \Delta l \rangle = l/2$. Ist die Gesamtlänge des Kristalls L hüpfte also jedes Elektron, bei äquidistanter Defektverteilung, im Mittel maximal $n(l) = L/l/2$ quer. Aufgrund der exponentiellen Längenverteilung ist die Situation komplizierter. Verfolgt man den Weg eines Elektrons durch den Kristall, so wechselt dieses x -mal den Kanal bis es am Kristallende ankommt. Das Elektron durchquert die Poren mit den Längen $l_1, l_2, l_3, \dots, l_x$, wobei diese durchaus gleiche Länge haben können. Die Situation ist vergleichbar mit dem aus der Statistik bekannten Fall der geordneten Stichprobe ohne Zurücklegen mit einer exponentiellen Verteilung. Betrachtet man nun aber alle Elektronen des Kristalls, dann ergibt sich, dass es für jedes Elektron, das von einem Kanal der Länge l_n auf einen der Länge l_m hüpfte, auch den umgekehrten Prozess gibt. Somit ergibt sich in Analogie zu der Stochastik eine ungeordnete Stichprobe ohne Zurücklegen einer exponentiellen Verteilung. Damit steht jedem Elektron die Längenverteilung $p(l)$ nach Gleichung (6.25) zu Verfügung. Insgesamt ergibt sich daher für die mittlere maximale Anzahl der Kanalwechsel pro Elektron:

$$\langle n_{lc}(L) \rangle = \int_0^L n(l) \frac{1}{l_c} \cdot \exp\left(-\frac{l}{l_c}\right) dl = \int_0^L \frac{2L}{ll_c} \cdot \exp\left(-\frac{l}{l_c}\right) dl = \int_0^L n_{lc}(l) dl \quad (6.28)$$

Hierbei gibt $n_{lc}(l)$ die Häufigkeit (Wahrscheinlichkeit) der maximale Anzahl der Kanalwechsel pro Elektron bezüglich einer Kettenlänge an. Das Schaubild 6.8 zeigt die Funktion $n_{lc}(l)$ in Abhängigkeit der strukturellen Länge l für unterschiedliche Parameter der charakteristische Kettenlängen l_c . Indirekt ist auch hier wieder der Einfluss der Defekte erkennbar. Eine Erhöhung der Defektkonzentration bewirkt, dass die Kanallängen im Mittel kleiner werden, was sich bei Messungen der begrenzten Diffusion in einer Abnahme der charakteristischen Kettenlänge l_c bemerkbar machen würde. Diese beeinflusst wiederum die Funktion $n_{lc}(l)$.

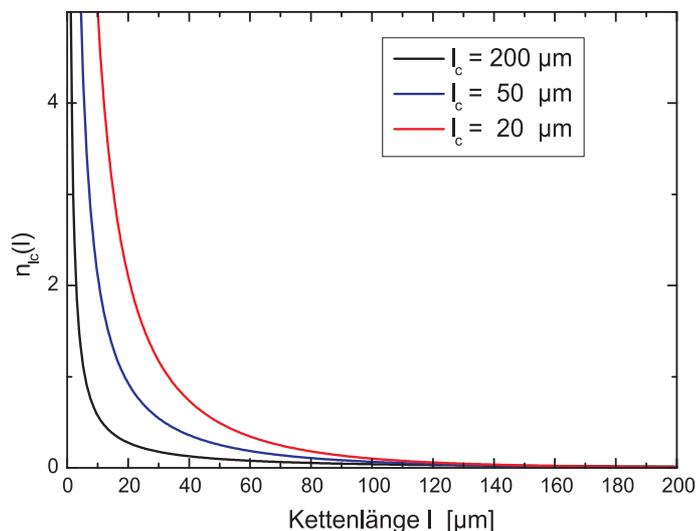


Abbildung 6.8: Plot der Wahrscheinlichkeitsverteilung, die die Häufigkeit der maximale Anzahl der Kanalwechsel pro Elektron, für verschiedene charakteristische Porenängen l_c angibt. Es wurde eine Kristalllänge von $L = 250 \mu\text{m}$ gewählt.

Für eine beliebig wählbare aber feste Länge l nimmt die Wahrscheinlichkeit (Häufigkeit) der maximalen Anzahl der Kanalwechsel pro Elektron bezüglich einer Kettenlänge l zu (s. Schaubild 6.8). Anschaulicher formuliert nimmt für eine feste Kanallänge l , die auch als Distanz des von einem Leitungselektron im Kristall zurückgelegten Weges interpretiert werden kann, die Häufigkeit der maximalen Anzahl der Querhüpfprozesse mit steigender Defektkonzentration erheblich zu.

Für große strukturellen Länge (Porenängen) l nähert sich die Funktion $n_{l_c}(l)$ asymptotisch der null an. Die Häufigkeit eines Wechsels nimmt für große Poren erwartungsgemäß ab. Damit konvergiert das Integral der Gleichung (6.28) für große Kristalllängen L gegen einen endlichen Wert. Anhand einer dreidimensionalen Auftragung¹ der mittleren maximale Anzahl der Porenwechsel pro Elektron $\langle n_{l_c}(L) \rangle$ (s. Abb. 6.9), in Abhängigkeit der Kristalllänge l und des Parameters l_c ist dies deutlich zu erkennen. Für $l_c = \infty$ (defektfreier, idealer Kristall) konvergiert die Anzahl der maximalen Hüpfprozesse unabhängig von der Kristalllänge gegen null.

Damit hat man über die charakteristische Kettenlänge l_c eine Relation zwischen der Defektkonzentration und Anisotropie gefunden. Für unterschiedliche l_c -Werte, die mit der Defektkonzentration variieren, lässt sich immer eine mittlere maximale Anzahl der Querhüpfprozesse pro Elektron bestimmen, die wiederum die Anisotropie beeinflussen.

Daher sollte es durch eine Auftragung der Anisotropie über $\langle n_{l_c}(L) \rangle$ möglich sein,

¹MapleV Release v5.0, Waterloo Maple Inc. , Waterloo, Kanada

auf die intrinsische Anisotropie ($l_c = \infty$) zu extrapolieren.

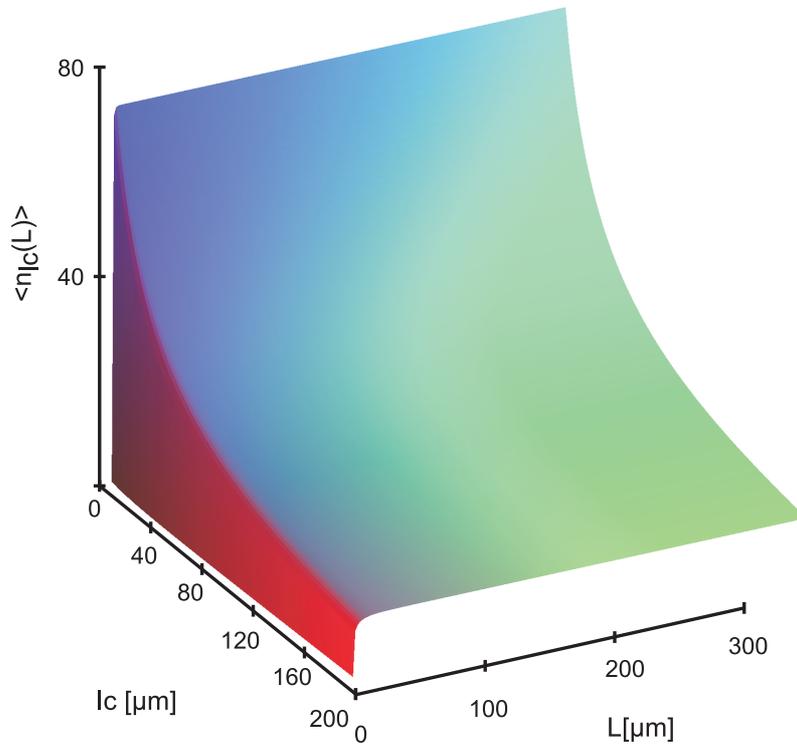


Abbildung 6.9: Dreidimensionaler Plot der mittleren maximalen Anzahl der Kanalwechsel pro Elektron $\langle n_{lc}(L) \rangle$. Je defektärmer der Kristall desto größer l_c und desto weniger Hüpfprozesse. Die Farbskala des Plots bezieht sich auf keine Funktionswerte, sondern dient nur der perspektivischen Darstellung (Licht- und Schattengebung). Die leichte Neigung ist rasterungsbedingt.

6.6 Wahl des Diffusionsmodelles

Abschließend sollen das Modell der Bewegungsmittelung (s. Abschnitt 6.3.2) mit dem der Lokalisierung (s. Abschnitt 6.3.3) verglichen werden. Für die Analyse der Datensätze der Puls-ESR-Untersuchungen (vgl. Kapitel 8) muss entschieden werden, welche der beiden Beschreibungen der begrenzten Diffusion die tatsächliche Situation am besten wiedergibt.

Das Neuman-Modell beschreibt sowohl Kurzzeitverhalten, bei dem die Diffusion der Spins praktisch nicht begrenzt ist, als auch das Langzeitverhalten für nicht zu große Magnetfeldgradienten gut. Extrem lange Kanalsegmente, die eher in den Bereich

der Lokalisierung gehören, fallen kaum ins Gewicht, da deren Signalbeitrag wegen des schnellen Verlusts der Phasenbeziehung verschwindend gering ist. Daher scheint es legitim nur das Modell der Bewegungsmittelung zu verwenden. Auch kombinierte Modelle bringen keinen größeren Informationsgehalt, sind jedoch numerisch viel schlechter zu handhaben [42]. Aus der Anpassung des Modells an die Messdaten erhält man drei Parameter, die transversale Relaxationszeit T_2 , die Diffusionskonstante D und die charakteristische Kettenlänge l_c .

Kapitel 7

Experimenteller Messaufbau

7.1 Das Puls-ESR-System

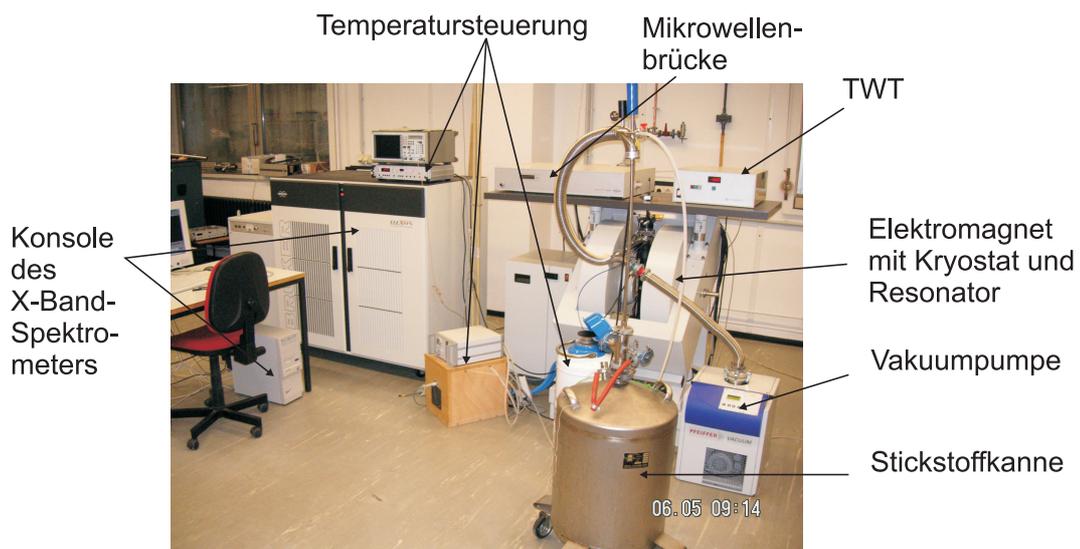


Abbildung 7.1: Foto der Messapparatur: *Bruker ELEXSYS ESP E580* X-Band-Spektrometer mit Zubehör. Das Bild soll einen Eindruck und Überblick über das System vermitteln, eine Beschreibung der einzelnen Komponenten erfolgt in Abschnitt 7.1.1.

7.1.1 Das X-Band Puls-Spektrometer

Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Diffusionsexperimente stand ein kommerzielles *Bruker ELEXSYS ESP E580* X-Band-ESR-Spektrometer zur Verfügung.

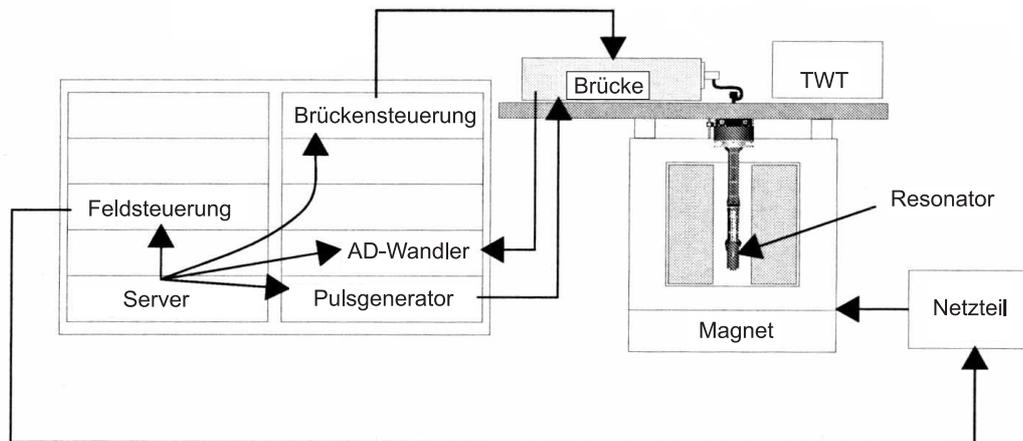


Abbildung 7.2: Blockdiagramm des *ELEXSYS* X-Band-Spektrometers

Bei der Apparatur handelt es sich um kombiniertes cw¹- und FT²-Spektrometer. In dem schematisches Blockdiagramm 7.2 ist der Aufbau des Systems dargestellt. Die Apparatur arbeitet im sog. X-Band, wie der Mikrowellenfrequenzbereich bei $\nu \approx 9,5$ GHz auch bezeichnet wird.

Dabei machen die hohen Frequenzen, die in der Brücke durch eine Gunn-Diode erzeugt werden, die Verwendung eines Mikrowellenresonator notwendig. Im *ELEXSYS* Spektrometer kommt ein dielektrischer Ringresonator vom Typ *ER 4118X-MD5* mit einer Öffnung mit dem Innendurchmesser von $d = 5$ mm zum Einsatz, der sich durch eine hohe Empfindlichkeit bei variabler Resonatorgüte auszeichnet. Die Güte des TE₀₁₁ Resonators bei kritischer Ankopplung beträgt $Q \approx 6000$, was damit das System im cw-Betrieb empfindlich für kleinste Signale macht. Doch kann durch Überkoppeln die Güte auf etwa einen Bruchteil von etwa $Q \approx 100$ reduziert werden. Dies ist entscheidend, denn nur durch die starke Dämpfung und das damit einhergehende rasche Abklingen der Pulse ermöglicht der Resonator zeitlich schnelle Experimente. Damit können kurze Mikrowellenpulse mit einer Länge von nur $t_P = 4$ ns eingesetzt werden. Die durch eine *Pattern Jet* Pulsprogrammierungseinheit steuerbare Pulslänge ist in 4ns-Schritten frei variierbar. Normalerweise ist die Dauer eines $\frac{\pi}{2}$ -Pulses 16 ns, der engste Pulsabstand ist etwa $\tau \approx 250$ ns. Die generierten Mikrowellenpulse werden durch eine TWT³-Einheit bis zu einer Leistung von 1 kW verstärkt. Aufgenommen wird das Messsignal mit einer *dwell time* von 4 ns, d. h. in einem Zeitraster von 4 ns, wird jeweils ein Datenpunkt aufgezeichnet. Die detek-

¹cw: *continuous wave*

²FT: Fourier-Transformation

³*travelling wave tube*

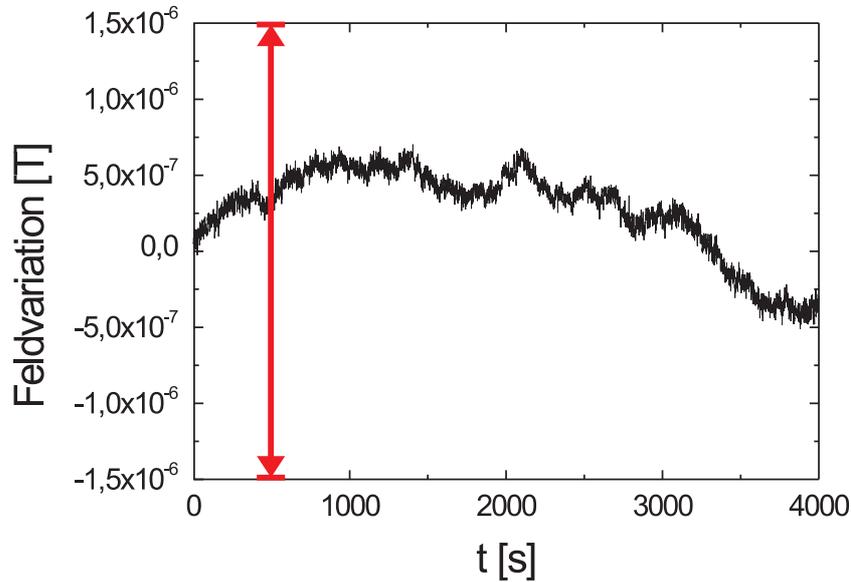


Abbildung 7.3: Zeitliche Felldrift des Elektromagneten. Der rote Pfeil symbolisiert die typische Linienbreite eines $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls.

tierbare Bandbreite des Signals beträgt 200 MHz. Zum Schutz der empfindlichen Messelektronik vor den leistungsstarken Anregungspulsen von bis zu 1 kW, gibt die sog. *Defense-Diode* die Detektion erst einige Zeit nach dem Mikrowellenpuls frei. Die Länge dieses Verzögerungsschutzes ist durch den *Defense-Puls* regelbar, und wurde auf 200 ns gesetzt, was damit gleichzeitig die Totzeit des Spektrometers vorgibt. Alle Experimente wurden mit einem sechzehnfachen Phasenzyklus realisiert [165]. Dieser dient zum einen der Unterdrückung möglicher, die Diffusionsmessungen störend beeinflussender Spinanregungen, wie multiple Spinechos oder freie Induktionszerfälle, die durch die Hochfrequenzpulse erzeugt werden. Zum anderen werden ein möglicher Signaluntergrund sowie mögliche Phasenfehler in der Detektion (*Quadratur*) beseitigt.

Das dem X-Band-System entsprechende Resonanzfeld für Elektronen von $B_0 \approx 3500 \text{ G} = 0,35 \text{ T}$ wird durch einen Elektromagneten mit Wärmetauscher und Netzgerät erzeugt. Mittels einer Hallsonde auf einer der beiden Polkappen wird dabei die aktuelle Feldstärke gemessen und der Magnetstrom bei Bedarf entsprechend nachgeregelt. Stabilitätstests mit ESR Standardproben, wie in Abbildung 7.3 gezeigt, belegen die extrem gute zeitliche Konstanz des Magnetfeldes. Die auftretenden Schwankungen sind kleiner als $\Delta B_0 < 10 \text{ mG}$ und liegen somit noch innerhalb der Linienbreite von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$, was einen relativen Fehler von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ ergibt. Bei Messzeiten pro Echozerfall von bis zu 20 min ist die zeitliche Homogenität des



Abbildung 7.4: Typischer Weicheisenkeil zur Erzeugung eines statischen Gradientenfeldes (Durchmesser ca. 19 cm).

Feldes also mehr als ausreichend.

Aus messtechnischen Gründen wurde bei dem *ELEXSYS*-Spektrometer auf den standardmäßigen Einbau eines sog. *Feld-Frequenz-Locks*, der normalerweise das statische Magnetfeld kontrolliert verzichtet. Die Arenradikalkationensalze zeichnen sich aber, wie schon erläutert, durch eine extrem schmale Linienbreite von unter $\Delta B < 20$ mG aus. Dies kann bei cw-ESR-Untersuchungen ohne Feld-Frequenz-Lock zu kleinen Artefakten führen, die jedoch die Auswertung erschweren bzw. verfälschen [58]. Auch ist die Modulationsamplitude über die Steuersoftware des Spektrometers im cw-Betrieb nicht auf Werte im Bereich von unter 20 mG einstellbar sondern es müssen Hardwaremodifikationen in Form von Abschwächern vorgenommen werden. Aus diesen Gründen wurden die Suszeptibilitätsmessungen zur Probencharakterisierung an einem reinen cw-ESR Spektrometer (s. Abschnitt 7.2) durchgeführt.

7.1.2 Temperatursteuerung

Für Messungen werden die Proben auf einen Probenträger aus Teflon fixiert, welcher mit einem Probenstab in den Resonator geschoben wird. Der Resonator selbst befindet sich in einem Verdampferkryostaten vom Typ *ER 4118 CF*. Die Kühlung kann sowohl mit Stickstoff als auch mit Helium erfolgen. Somit steht ein auf $\pm 0,1K$ stabil regelbarer Temperaturbereich von $3,8K$ bis $300K$ zur Verfügung. Die Temperatursteuerung und -stabilisierung erfolgt mit Hilfe eines *intelligent temperature controller* (ITC) der Firma *Oxford*, der die Temperatur im Probenraum mit der Temperatur in einer mit Flüssigstickstoff gefüllten Referenzkanne vergleicht. Entsprechend der Zieltemperatur werden dann der Gasstrom und die Heizleistung

geregelt. Die Temperaturkalibrierung und eine detaillierte Beschreibung des gesamten Kühlsystems wurden im Rahmen der Diplomarbeit von A. Warth durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei geschickter Temperaturregelung nach 20 min die Temperaturen am Probenort und am Temperatursensor des ITCs nur noch um maximal 1 K abweichen [166].

Für das notwendige Isolationsvakuum im Kryostaten sorgt ein Pumpstandsystem aus einer Kombination von einer Drehschieber-Vorpumpe und Turbomolekularpumpe, der Firma *Pfeifer*.

7.1.3 Magnetfeldgradient

Erzeugung des statischen Magnetfeldgradienten

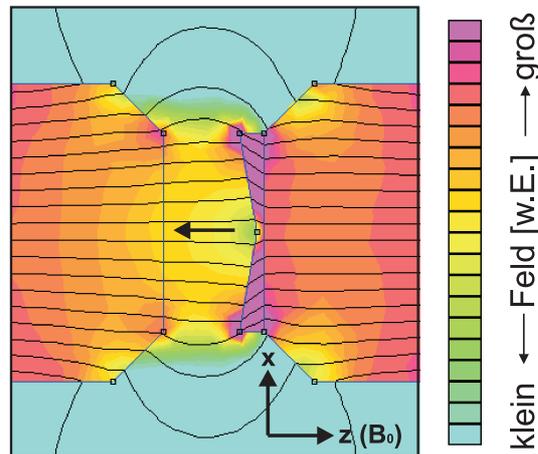


Abbildung 7.5: Simulierter Verlauf der durch das Anbringen von Weicheisenkeilen auf den Polschuhen des Elektromagneten erzeugte Magnetfeldstärke.

Für die Untersuchung der Elektronenspindiffusion mittels Puls-ESR sind, wie im Kapitel 6 beschrieben, Magnetfeldgradienten notwendig. Diese räumliche Magnetfeldvariationen werden am *ELEXSYS*-Spektrometer durch das Anbringen unterschiedlich dicker Weicheisenkeile (s. Abb.7.4) auf den Polschuhen realisiert. Die so erzeugten statischen Gradientenfelder von $G = 0,4 \text{ T/m} - 2,5 \text{ T/m}$ zeichnen sich durch hohe räumliche Homogenität und zeitliche Stabilität aus. Der schematische Verlauf der Magnetfeldlinien zwischen den Polkappen mit positionierten Eisenkeilen ist in Abbildung 7.5 zu sehen. Das Fixieren des Keils auf dem rechten Polschuh führt zu einem Gradienten parallel zum statischen Feld B_0 , welches definitionsgemäß die z -Richtung ist. Durch Aufbringen je eines Keils am rechten und linken Polschuh kann dagegen ein Gradient in x -Richtung erzeugt werden.

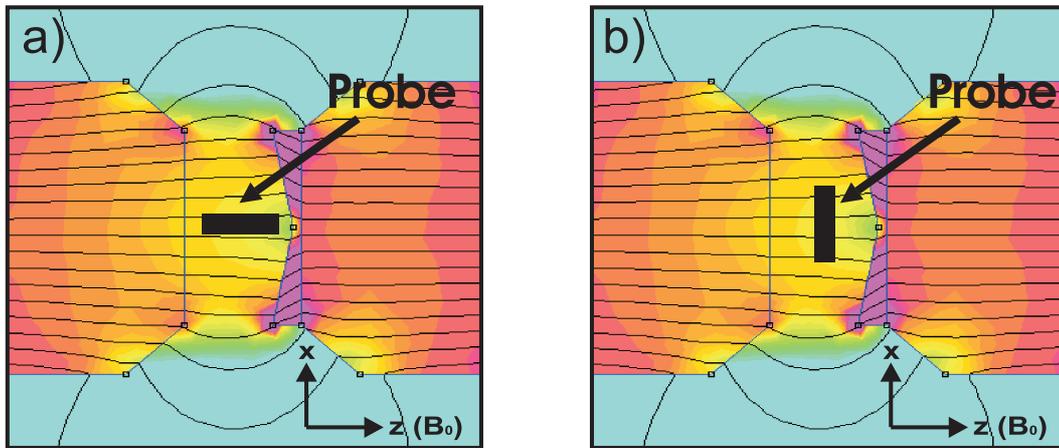


Abbildung 7.6: Probenpositionierung bezüglich des Gradientenfeldes bei Diffusionsmessungen. Ist Stapelachse der Arenradikalkationensalze wie in Abbildung a) parallel zu dem Feldgradienten orientiert, misst man die Längsdiffusion D_{\parallel} . Bei einer um 90° gedrehten Ausrichtung, zu sehen in Abbildung b), wird die Querdiffusion D_{\perp} detektiert.

Im Vergleich zu mit Spulen erzeugten gepulsten oder statischen Magnetfeldgradienten hat das Verfahren der Variation des Magnetfeldes mit Hilfe von Eisenkeilen mehrer entscheidende Vorteile. Zum einen sind die durch Spulen generierten Feldgradienten geringer und liegen beispielsweise im Dauerbetrieb in Bereichen von $G \approx 0,4$ T/m. Zum anderen ist die zeitliche Stabilität im Pulsbetrieb geringer. Dazu kommt, dass Berechnungen möglicher Spulenanordnungen einen Fehlgradienten von ca. 1 % ergeben [143]. Durch kleine Herstellungsfehler bei der Spulenumwicklung- und Positionierung, die nie perfekt ist, dürfte der tatsächliche Fehler noch höher liegen.

Unerwünschter Fehlgradient

Jedoch besitzt auch diese Methode der Generierung eines statischen Gradienten mittels Eisenkeilen inhärente Fehlerquellen. Denn aufgrund der Maxwell-Gleichungen oder genauer gesagt aufgrund des Gauß'schen Gesetzes, welches besagt, dass der magnetische Fluss durch eine beliebige Oberfläche null ist ($\nabla \cdot \vec{B} = 0$) variiert das Feld nicht nur entlang des statischen B_0 -Feldes. Der Gradient ist kein Vektor sondern ein Tensor. Da die Anisotropie der Arenradikalkationensalze bekanntermaßen sehr hoch ist, kann schon ein kleiner Fehlgradient einen enormen Einfluss haben. Bei den Diffusionsmessungen wird die Probe bezüglich des Gradientenfeldes gedreht. In Abbildung 7.6 ist die Situation schematisch für die Orientierungen parallel a) und senkrecht b) zur Stapelachse dargestellt. Nimmt man eine Anisotropie der Diffusion

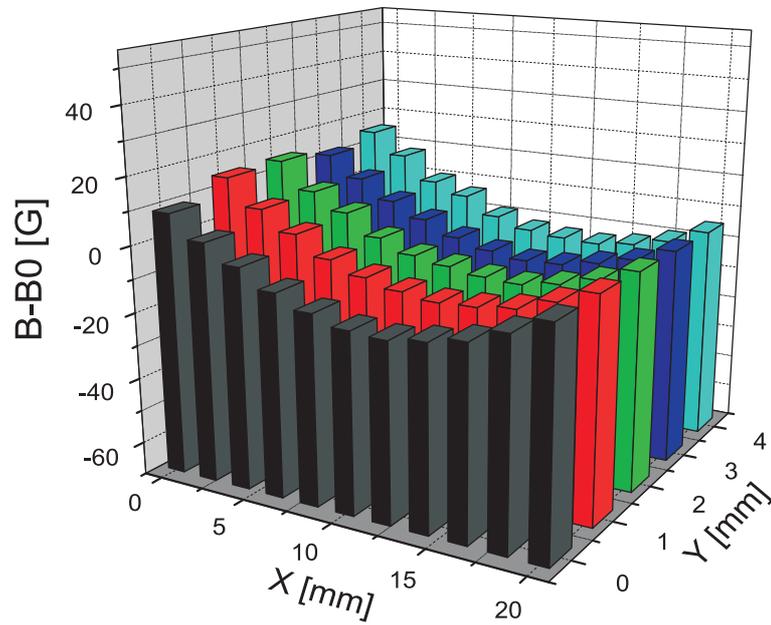


Abbildung 7.7: Experimentelle Ausmessung des Fehlgradienten. Die Achsenbezeichnung ist mit der in Abbildung 7.5 identisch.

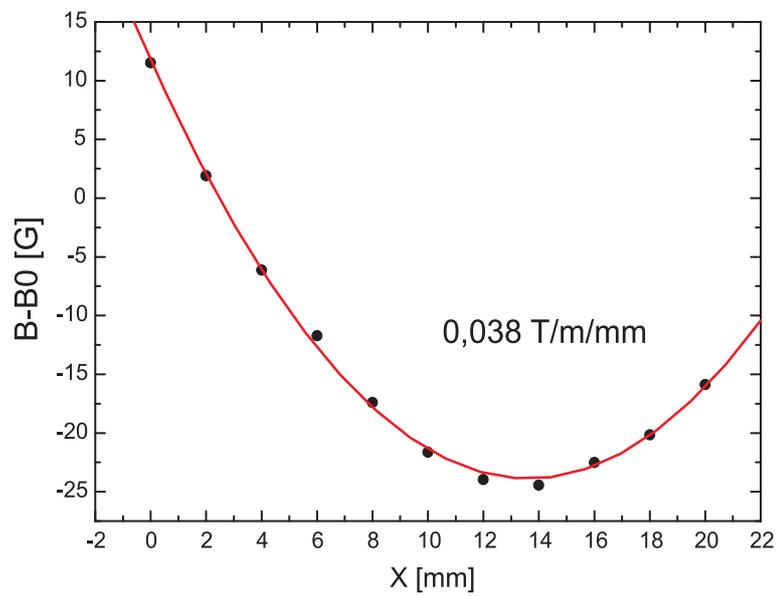


Abbildung 7.8: Fehlgradient in x-Richtung in der Mitte zwischen beiden Polkappen.

von 10000 an, ergibt sich nach Gleichung (6.5) bei einer Fehlstellung von 1° ein Fehler von 300 %.

Das Ausmessen des Gradientenfeldes ergibt bei einer Anordnung der Eisenkeile gemäß Darstellung 7.5, dass zwar der Fehlgradient in y-Richtung vernachlässigbar gering ist, dies jedoch nicht für die x-Richtung gilt. Für einen Gradienten in z-Richtung von $G_z = 0,49 \text{ T/m}$ ist die gemessene Änderung bezüglich der x-Richtung in Schaubild 7.7 zu sehen. Die Situation für die Ebene exakt in der Mitte zwischen den beiden Polschuhen ist in Diagramm 7.8 dargestellt. Die unerwünschte Änderung des Feldes in x-Richtung entspricht einem mit der Abweichung vom Zentrum anwachsenden Gradienten $\Delta G_x = 0,038 \text{ T/(m}\cdot\text{mm)}$. Dies würde bei einer Probenlänge von 0,85 mm einen Fehler von 3,3 % ergeben.

Daher wurden entsprechende messtechnische Lösungen entwickelt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden, um diese Fehlerquelle so klein wie möglich zu halten.

Minimierung des Einflusses von Gradienteninhomogenitäten

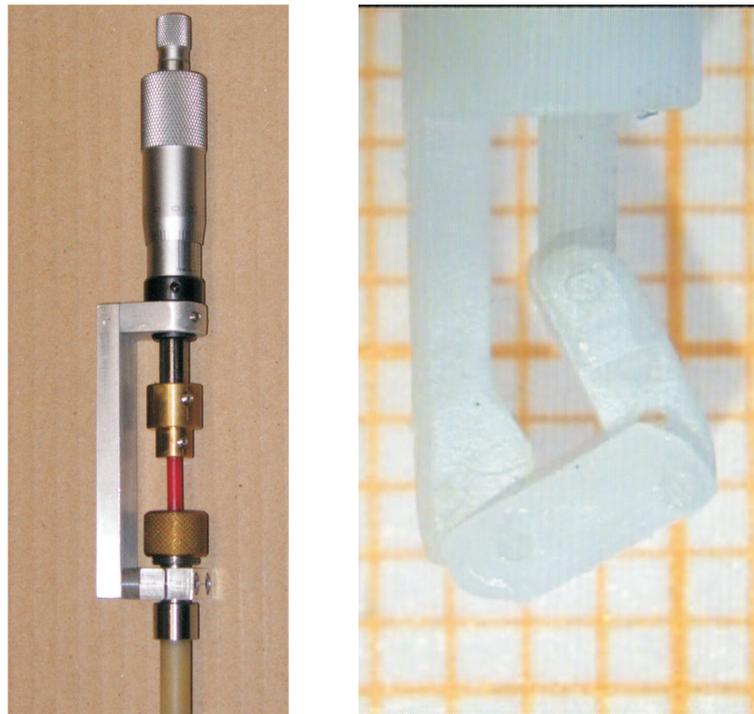


Abbildung 7.9: Fotos der verwendeten Wippe. Linkes Bild: Mikrometerschraube zur Einstellung des Wippenwinkels. Rechtes Bild: Eigentliche Wippe: Die Wippe ist rechts an einem fest mit dem Probenhalter verbundenen Steg fixiert, das andere Ende wird mittels Zwischenglied durch ein Steuergestänge bewegt.

Zwei Konzepte wurden verwendet, um den Fehlgradient bei den Messungen zu verringern.

Die erste Möglichkeit erschließt sich sofort aus den Gradientenfeldausmessungen der Schaubilder 7.7 und 7.8. Auf kleinen Bereichen von einigen Millimetern um die Mitteposition ist der unerwünschte Fehlgradient G_x vernachlässigbar. Verwendet man kurze Proben und positioniert man diese exakt in dem Minimum der Feldstärke von ΔG_x wird der Fehler klein. Daher wurden die defektarmen, stark anisotropen Proben, falls sie zu lang waren im Labor auf Längen von maximal $600 \mu\text{m}$ zugeschnitten. Gleichzeitig wurde beim Einbringen in den Resonator und das Anbringen der Eisenkeile auf eine exakte Positionierung geachtet, so dass man sicher sein konnte im Bereich der geringsten Gradientenvariation zu liegen.

Eine weitere Optimierungsmöglichkeit ergibt sich, wenn die Probe nach Einbau in den Resonator in allen Raumrichtungen orientierbar ist. Damit ist die Probe so positionierbar, dass der Einfluss des Fehlgradienten weiter verringert werden kann. Dies geschieht in dem man mit dem Spektrometer ein Hahn'sches Echo generiert und dieses im Echtzeitmodus (*Spec Jet*) beobachtet. Die Position des geringsten Gradientenfehlers ist dabei ausgezeichnet. Liegt der Gradient senkrecht zur Stapelachse der Arenradikalkationensalze misst man Querdiffusion. Diffusion und Echozerfall sind genau dann minimal, wenn dies auch für den Fehlgradienten gilt. Die freie Ausrichtung der Probe wurde durch einen speziellen Probenhalter realisiert, welcher es gestattet die Probe um zwei Achsen zu drehen. Als erste Drehachse wird dabei die des Probenstabes verwendet. Die Drehung des gesamten Probenstabes wird mit dem *Bruker Goniometer ER218G1* bewerkstelligt. Für die Drehung um eine zusätzlich Achse wurde in der Feinmechanikwerkstatt des Instituts eine sog. Wippe(nkonstruktion) angefertigt. Dabei stellten die geringen Abmessungen von 5 mm Innendurchmesser des Resonators sowie die Tatsache, dass das verwendete Material kein störendes ESR-Signal erzeugen darf, eine Herausforderung dar. Der Einstellwinkel β der Wippe kann über eine Steuerstange mit Hilfe einer Mikrometerschraube am oberen Ende der Wippe gesteuert werden. Die Wippe ist so konstruiert, dass sie den Abmessungen eines normalen, kommerziellen Probenstabes entspricht. Die Eichung des Wippenwinkels β erfolgte im Rahmen einer Diplomarbeit mit Hilfe eines präzisen Lasermessverfahrens [167].

7.2 Das cw-Spektrometer

Alle ESR-Suszeptibilitätsmessungen, die in dieser Arbeit gezeigt werden sind mit dem cw-ESR-System *Bruker ESP 300E* realisiert worden.

Der schematische Aufbau, der in Abbildung 7.10 zu sehen ist, entspricht den üblichen Standards kommerzieller cw-Apparaturen und soll hier nur kurz angedeutet werden.

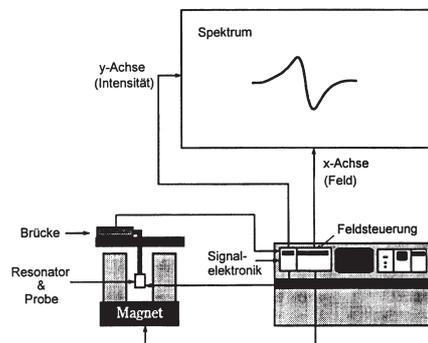


Abbildung 7.10: Blockdiagramm des *Bruker ESP300E* cw-ESR-Spektrometers.

Detailliertere und ausführlichere Aspekte des Systems findet sich in der Literatur [58, 168, 169].

Das statische Magnetfeld wird auch hier durch einen Elektromagneten mit Feldstärken zwischen 0 und 1 Tesla erzeugt. Die Generation des stabilen Mikrowellenwechselfeldes erfolgt im Gegensatz zu dem Puls-ESR-Spektrometer durch ein Klystron. Über Hohlleiter gelangt die Mikrowelle schließlich in den Hohlraumresonator, in dem sich die Probe befindet. Während das Magnetfeld variiert wird, wird in der Mikrowellenbrücke über eine Detektordiode die vom Resonator reflektierte Leistung gemessen und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Auch hier können die Proben temperaturabhängig untersucht werden. Das Kühlsystem besteht aus einem Durchflusskryosaten des Typs *Oxford Instrumentes ESR 910*. Dabei wird Heliumgas durch einen Heliumheber an einer Heizspule vorbei zum Probenort gesaugt und von dort über eine Membranpumpe mit angeschlossenem Nadelventil zur Durchflussregelung in ein Heliumrückführsystem geleitet. Die Temperatursteuerung erfolgt wieder mittels eines ITC. Auch hier liegt der kontrolliert regelbare Temperaturbereich zwischen 3,8 K und 300 K.

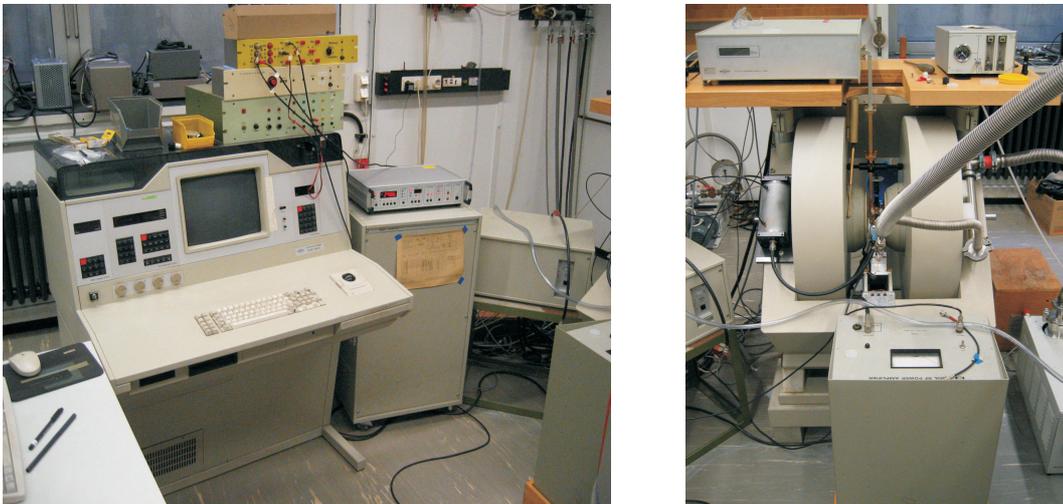


Abbildung 7.11: Fotos der cw-ESR-Messplatzes. Links sind Steuersysteme wie Messkonsole, ITC und die Stromversorgung des E-Magneten zusehen. Rechts: Mikrowellenbrücke und Elektromagnet.

Kapitel 8

Messergebnisse

8.1 Messungen und Analyse: $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$

Die meisten der hier vorgestellten Messungen an $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ entstanden in enger Zusammenarbeit mit A. Warth im Rahmen von dessen Diplomarbeit [166]. Die Untersuchungen wurden parallel und in enger Koordination zu denen von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ durchgeführt. Die Art der Methoden und Anpassung der Rohdaten wurden auf einander abgestimmt, um einen späteren Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen. Eine abschließende Analyse (s. Kapitel 8.1.4) und ein Gesamtbild der Transporteigenschaften in Arenradikalkationensalzen war jedoch erst nach der vollständigen Auswertung der defektabhängigen Untersuchungen an $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ möglich.

8.1.1 Charakterisierung

Alle in dieser Arbeit untersuchten $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ - Kristalle wurden von I. Odewald vom Kristall- und Materiallabor der Fakultät für Physik gezüchtet. Die Auswahl geeigneter Kristalle lieferten cw-ESR-Experimente. Große Linienbreiten deuten auf einen hohen Defektanteil hin [75, 76, 82, 170] Mehrere separate Resonanzlinien können verschiedene Ursachen haben. Entweder ist dies ein Indiz dafür, dass es sich um keinen Einkristall handelt oder aber sie sind ein Anzeichen für verschiedene Wachstumszonen, die bei der Zucht entstehen [73, 83]. All diese unerwünschten Eigenschaften galt es auszuschließen. Die Proben sollen möglichst defektarm und rein sein, um störende Einflüsse durch Defekte möglichst gering zu halten. Darüber hinaus muss garantiert sein, dass es sich bei den untersuchten Proben um Einkristalle handelt, denn nur dann ist die Separation der Quer- und Längsbewegung der Elektronenspins gewährleistet. Mit den cw-ESR-Messungen konnte diese Voraussetzung geeigneter Proben getroffen werden.

Darüber hinaus konnte durch die temperaturabhängige Untersuchung des cw-ESR

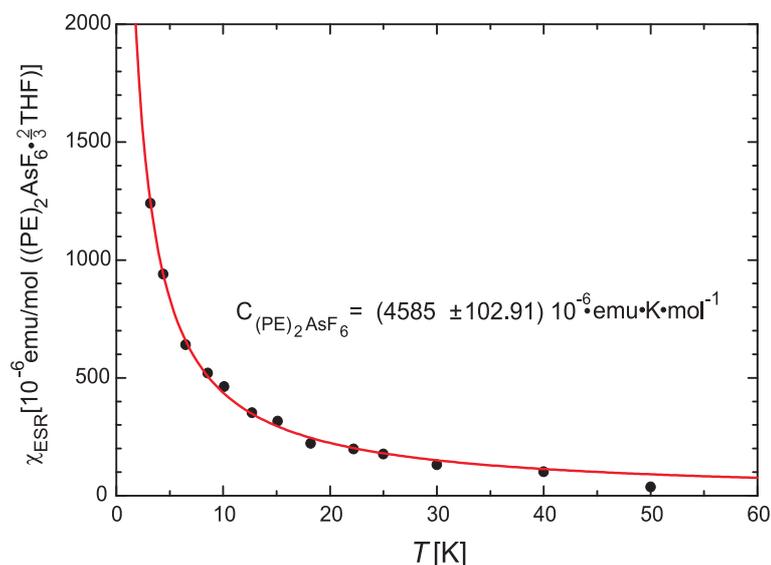


Abbildung 8.1: ESR-Suszeptibilität des Tieftemperaturbereichs (Probe PE487A). Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung mit einem Curie-Weiss-Gesetz dar. Die Curie-Konstante wurde zu $4585 \cdot 10^{-6} \text{ emu K/mol}$ bestimmt, was einer Defektkonzentration von 1,2 % pro Formeleinheit (FE) entspricht.

Signals die Suszeptibilität der Proben bestimmt werden. Somit erhält man nach Kapitel 3.6.2 und Gleichung (3.44) aus dem Tieftemperaturverhalten Zugang zu der Defektkonzentration.

Abbildung 8.1 zeigt die ESR-Suszeptibilität des Curie-artigen Defektsignals der Probe PE487A. (Die Nomenklatur zur Unterscheidung der Proben ist so gewählt, dass die ersten zwei Buchstaben das Aren bezeichnen, aus dem der quasi-eindimensionale Kristall aufgebaut ist, die Zahl den Zuchtansatz und die darauffolgenden Buchstaben die mittels cw-ESR- und Leitfähigkeitsmessung charakterisierte Probe.) Die Kurvenanpassung und die dadurch gewonnene Curie-Konstante sind ebenfalls dargestellt. Aus Gleichung (3.44) ergibt sich damit eine Defektkonzentration von 1,2 % pro Formeleinheit (FE).

Die Mikrowellenleitfähigkeit der Probe PE487A zeigt das Diagramm 8.2 in einer logarithmischen Auftragung. In der Längsleitfähigkeit σ_{\parallel} fällt das metallische Temperaturverhalten zwischen dem strukturellen Phasenübergang bei $T_S = 171 \text{ K}$ und dem Peierlsübergang bei $T_P = 103 \pm 3 \text{ K}$ auf. In diesem Gebiet steigt die Leitfähigkeit im Vergleich zu dem Wert bei 250 K um maximal etwa 15 % mit fallender Temperatur an. Unterhalb der Peierlstemperatur T_P nimmt die Leitfähigkeit nahezu exponentiell ab.

Betrachtet man im Vergleich dazu die Querleitfähigkeit, ist diese um etwa zwei

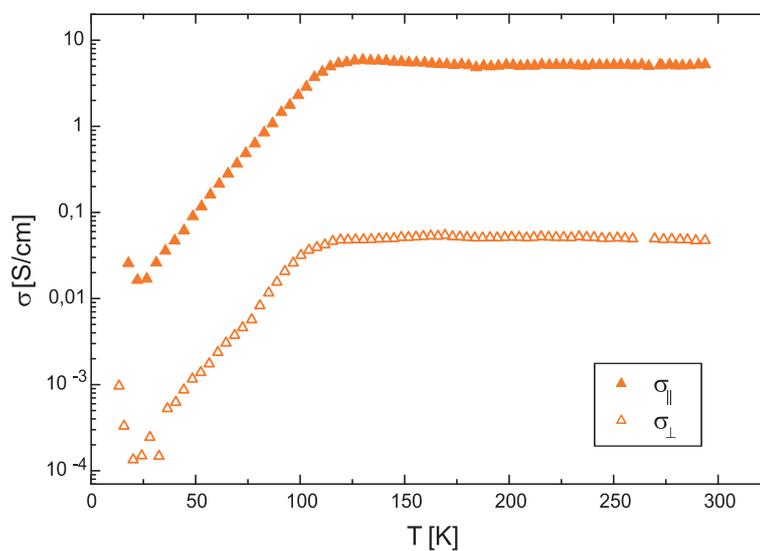


Abbildung 8.2: Mikrowellenleitfähigkeit logarithmisch über der Temperatur aufgetragen PE487A. Das Verhältnis $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ ist etwa 100.

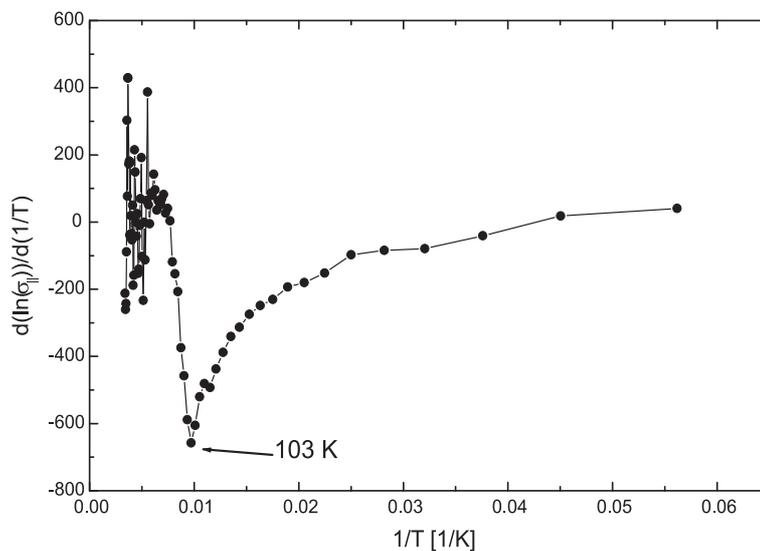


Abbildung 8.3: Auftragung zur Bestimmung der Peierlsübergangstemperatur T_P von Probe PE487A. Der Logarithmus der Längsleitfähigkeit σ_{\parallel} wurde nach $1/T$ abgeleitet und über $1/T$ aufgetragen. Die Anpassung zwischen Hoch- und Niederleitfähigkeit fand bei 130 K statt und war somit ohne Einfluss auf T_P

Größenordnungen kleiner. Im hochleitenden Bereich oberhalb des strukturellen Phasenübergangs bei $T_S = 171$ K ist die Anisotropie nahezu konstant und beträgt $\sigma_{\parallel}(250\text{ K})/\sigma_{\perp}(250\text{ K}) = 104$. Eine präzisere Bestimmung des Verhältnisses $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ ist aus apparativen Limitationen kaum möglich, da eine kleine Fehlorientierung nie vermieden werden kann und z. T. die reale Probengeometrie von der angenommenen elliptischen Näherung erheblich abweicht (s. Kapitel 3.6.3 und 4). Im Gegensatz zur Leitfähigkeit entlang der Stapelachse, zeigt der Quertransport der Elektronen kein metallisches Verhalten. Unterhalb des strukturellen Phasenübergangs T_S nimmt die Querleitfähigkeit bis zum Peierlsübergang leicht ab. Bei noch niedrigeren Temperaturen zeigt die Querleitfähigkeit, analog zu σ_{\parallel} , eine exponentielle Temperaturabhängigkeit.

Durch die temperaturabhängige Messung der Mikrowellenleitfähigkeit lässt sich auch die Peierlstemperatur ermitteln. Dazu wird, wie in Abbildung 8.3 gezeigt, die Ableitung von $\ln(\sigma_{\parallel})$ nach der reziproken Temperatur $1/T$ berechnet und über dieser aufgetragen. Der Peierlsübergang ist dann in dieser Repräsentation durch ein Minimum gekennzeichnet. Für die Probe PE487A liegt die so bestimmte Peierlstemperatur bei $T_P = 103 \pm 3$ K.

8.1.2 Elektronenspin-Diffusionsmessungen

Um mittels Puls-ESR-Verfahren aus dem Echozerfall die Längs- und Querdiffusionskoeffizienten möglichst exakt zu bestimmen, wurden die Messungen unter verschiedenen Orientierungen der Stapelachse bezüglich des Gradienten durchgeführt. Diese winkelabhängige Abnahme des Echosignals mit wachsendem Pulsabstand τ und die entsprechende Anpassung des Zerfalls sind für die Probe PE487A in dem Schaubild 8.4 dargestellt. Sehr deutlich sind in den Messungen die Bereiche der begrenzten und freien Diffusion zu erkennen. Bei Winkelstellungen bis etwa 80° zeichnet sich der Signalabfall durch drei Gebiete mit unterschiedlich großer Steigung aus, die typisch für begrenzte Diffusion sind. Bei Ausrichtungen mit einer Abweichung von der Querposition von etwa 2° ist die Diffusion so klein, dass innerhalb der Messzeit der Einfluss der Begrenzung vernachlässigbar ist. In der Abnahme des Spinechos sind nur zwei Regionen unterscheidbar. Die Situation entspricht praktisch freier Diffusion.

Als Modell für die Anpassung wurde die Theorie der Bewegungsmittelung von Neuman (vgl. Kapitel 6.3.2) benutzt. Bei winkelabhängigen Messungen ist zu beachten, dass die strukturelle Länge l_C physikalisch nur sinnvoll ist für parallele bzw. senkrechte Ausrichtung des Gradienten zur Stapelachse. Denn nur dann wird die Abmessung der Pore detektiert (s. Kapitel 6.2). Damit kann man bei gleichzeitiger Anpassung aller winkelabhängigen Echozerfälle die Anzahl der Parameter reduzieren, in dem man die Neuman-Gleichung (6.21) umschreibt zu:

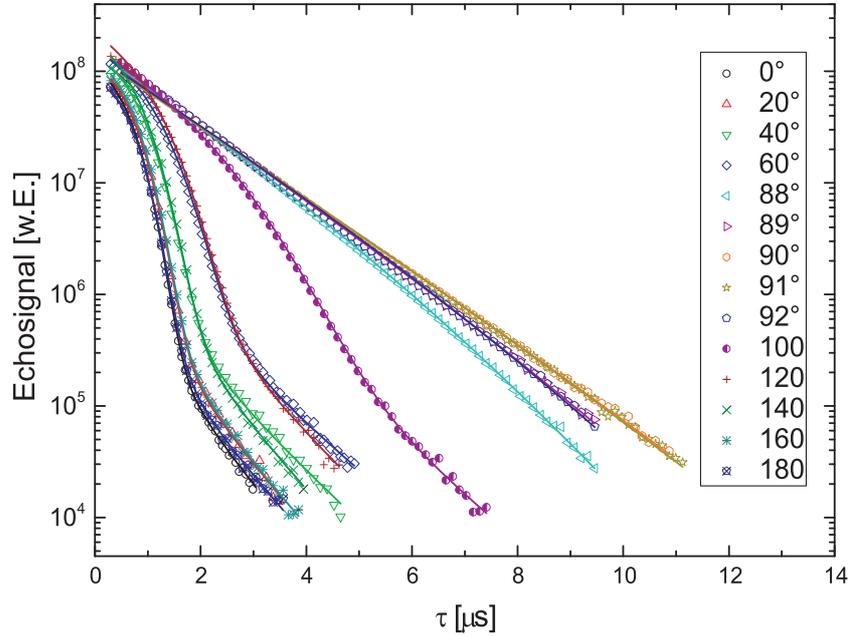


Abbildung 8.4: Echosignal aufgetragen über dem Pulsabstand τ bei einer Temperatur von 250 K für verschiedene Ausrichtungen des Feldgradienten (Probe PE487A). Bei $\theta=0^\circ$ ist der Gradient parallel zur Vorzugsrichtung. Die Anpassung erfolgte dabei über alle Winkel gleichzeitig.

$$\frac{A(l_{\parallel}, l_{\perp}, 2\tau)}{A(l_{\parallel}, l_{\perp}, 0)} = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2(\theta)}\right) \cdot F(G_{\parallel}^2, D_{\parallel}, l_{\parallel}, \tau) \cdot F(G_{\perp}^2, D_{\perp}, l_{\perp}, \tau) \quad (8.1)$$

Dabei sind $G_{\parallel} = G \cdot \cos(\theta)$ und $G_{\perp} = G \cdot \sin(\theta)$. Die Faltung der Gleichung (8.1) mit der Kettenlängenverteilung (Gl. (6.26)) ergibt dann die Funktion, mit der die Messungen in Abbildung 8.4 angepasst wurden. Da die Querdiffusion D_{\perp} um Größenordnungen kleiner ist als die Längsdiffusion, geht man von der Annahme $l_C = \infty$ aus. Die Vereinfachung, dass in Querrichtung die Situation mittels freier Diffusion beschrieben werden kann, stellt keine all zu große Näherung dar. Dies zeigt ein Vergleich mit der Messung. Die Berechnungen werden jedoch erheblich vereinfacht. Die winkelabhängigen Puls-ESR-Messungen und Anpassungen wurden in einem Temperaturintervall von 250 K bis 70 K durchgeführt. In dem Diagramm 8.5 sind die Ergebnisse bei 70 K dargestellt. Somit konnte die Temperaturabhängigkeit der Parameter $D(T)$ und $l_C(T)$ verfolgt werden. Der Vergleich mit Schaubild 8.4 zeigt deutlich wie stark die Anisotropie mit sinkender Temperatur abnimmt. Die Echozerfälle werden langsamer und der für eingeschränkte Diffusion charakteristische Bereich fehlt. Dies weist auf eine erheblich reduzierte Diffusion hin. Die quantitative Analyse bestätigt diesen vi-

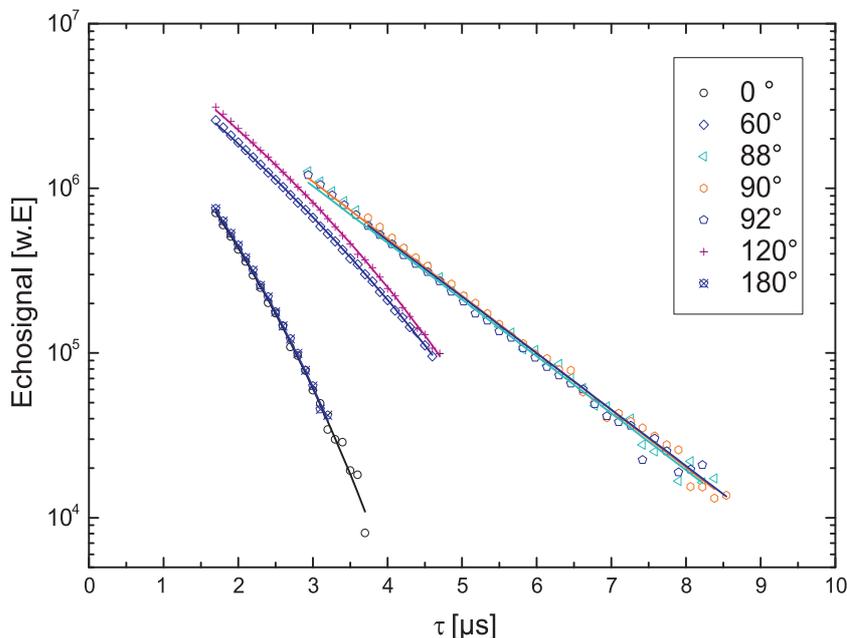


Abbildung 8.5: Echosignal aufgetragen über dem Pulsabstand τ bei einer Temperatur von 70 K für verschiedene Ausrichtungen des Feldgradienten (Probe PE487A).

suellen Eindruck. Der Wert für die Längsdiffusion konnte aus den Anpassungen bis 70 K als Funktion der Temperatur ermittelt werden. Das Resultat zeigt Abbildung 8.6 in logarithmischer Darstellung. Nach dem Peierlsübergang bei etwa 103 K nimmt der Diffusionskoeffizient D_{\parallel} um etwa eine Größenordnung ab und das System wird halbleitend. Der strukturelle Phasenübergang macht sich bei etwa 171 K durch einen kleinen Knick in der Längsdiffusion D_{\parallel} bemerkbar.

Eine ganz ähnliche Situation findet sich für die strukturelle Länge l_C . Abbildung 8.7 zeigt das Temperaturverhalten der strukturellen Länge l_C , das dem der Längsdiffusion ähnelt.

Die Spindiffusion senkrecht zur Stapelrichtung D_{\perp} ist um mindestens zwei Größenordnungen geringer als die parallel dazu. Das Diagramm 8.8 stellt das Ergebnis aus der gemeinsamen Anpassung aller orientierungsabhängigen Echozerfälle gewonnenen Diffusionskoeffizienten $D(\theta)$ über dem Winkel zur Stapelachse dar. Das Diagramm gibt die Resultate für $T = 250$ K wieder. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung nach Gleichung (6.5) dar. Damit beträgt die Anisotropie der Diffusion $D_{\parallel}/D_{\perp} \approx 100$. Wie man aber erkennt fehlt die eigentliche 90° Orientierung $D(90^\circ) = D_{\perp}$. Die Ursache hierfür wird anhand des entsprechenden Echozerfalls in Abbildung 8.9 für den Fall, dass Gradient und Stapelachse senkrecht zueinander stehen, deutlich.

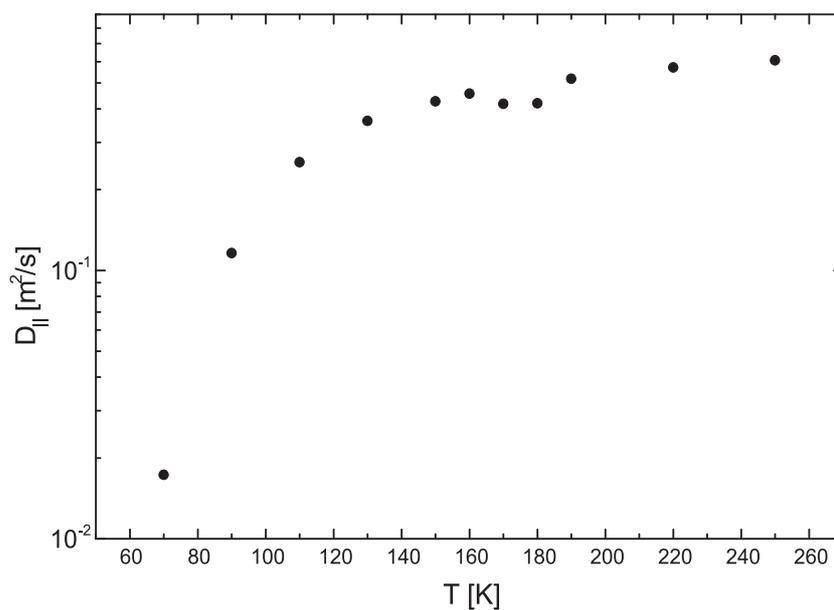


Abbildung 8.6: D_{\parallel} logarithmisch über der Temperatur aufgetragen für Probe PE487A. Bei 170 K ist der strukturelle Phasenübergang durch eine leichte Abnahme von D_{\parallel} zu sehen.

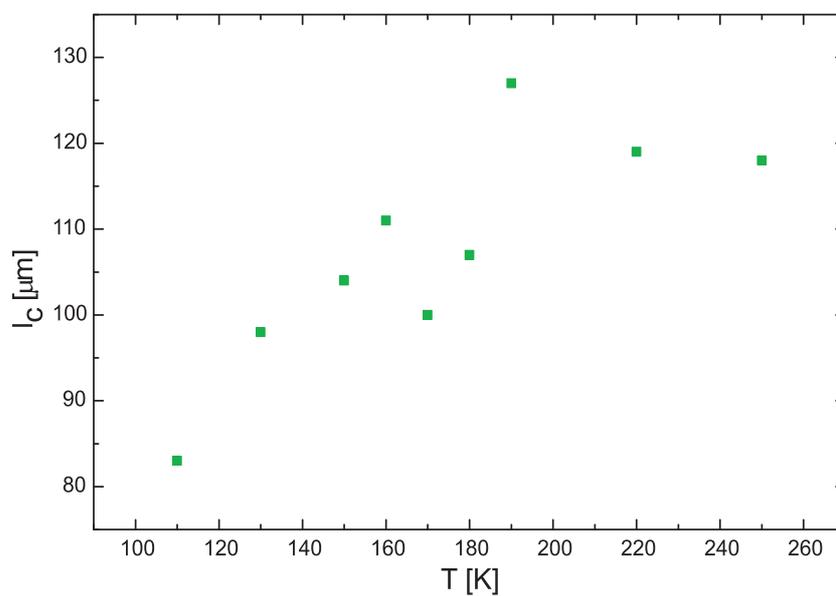


Abbildung 8.7: Strukturelle Länge l_C der Probe PE487A über der Temperatur aufgetragen.

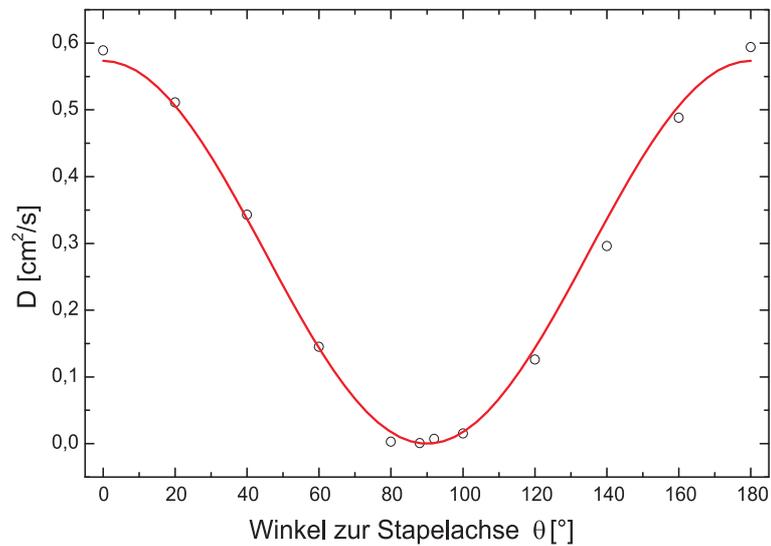


Abbildung 8.8: Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Ausrichtung des Feldgradienten θ der Probe PE487 bei 250 K. Die rote Kurve entspricht einer Anpassung nach Gleichung (6.5).

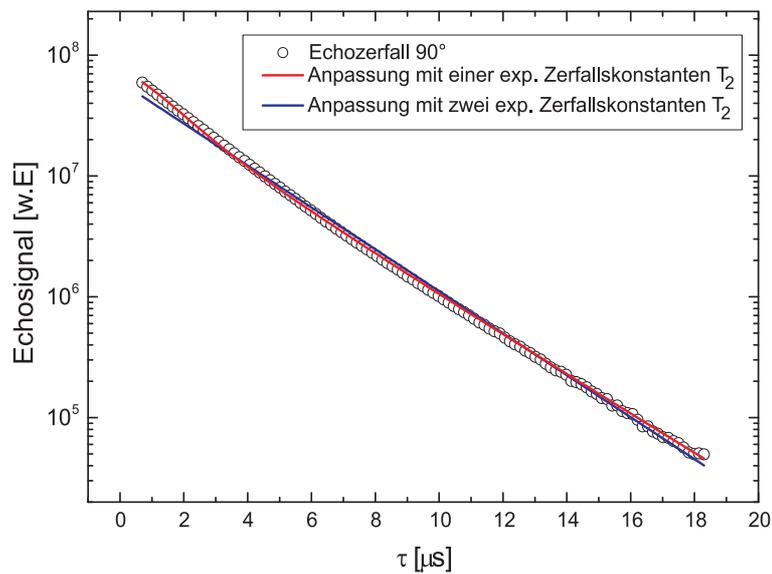


Abbildung 8.9: Echosignal aufgetragen über dem Pulsabstand τ bei einer Temperatur von 130 K (Probe PE487A). Die blaue Linie entspricht dabei einer Anpassung mit einem T_2 -Zerfall, die rote Linie einer Anpassung mit zwei T_2 -Zeiten.

Dabei ist zu erkennen, dass der Einfluss der Diffusion nicht mehr zu erkennen ist, sondern ganz von den T_2 -Prozessen dominiert wird. Ein Zerfall mit einem τ^3 -Verhalten ist nicht vorhanden. Durch die Anpassung stellt sich jedoch heraus, dass das Echosignal nicht mehr mit nur einem einzigen T_2 -Gesetz beschrieben werden kann (vgl. blaue und rote Kurve). Für kleine Pulsabstände τ ist der Abfall stärker als für große. Die genaue Analyse zeigt, dass die verschiedenen T_2 -Zeiten aus unterschiedlichen Wachstumszone des Einkristalls stammen [171]. Diese T_2 -Verteilung ist dem Zerfall des Echosignals aufgrund von Diffusionsprozessen also überlagert. Bei Bestimmung der Querdiffusion muss diese Tatsache berücksichtigt werden. Präzise separierbar sind die beiden Einflüsse ohne weiteres nicht. Man kann aber mit Hilfe der Gleichung $D(\theta) = D_{\parallel}\cos^2\theta + D_{\perp}\sin^2\theta$ (6.5) und mit Einbeziehen der T_2 -Verteilung eine obere Grenze für die Querdiffusion berechnen. Damit erhält man bei 250 K für den maximal möglichen Wert der Querdiffusion $D_{\perp}^{max}(250\text{ K}) = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Mit $D_{\parallel}(250\text{ K}) = 0,42 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ beträgt somit die Anisotropie D_{\parallel}/D_{\perp} mindestens 4200 (vgl. Tabelle 8.1).

8.1.3 Bestimmung der Querdiffusion

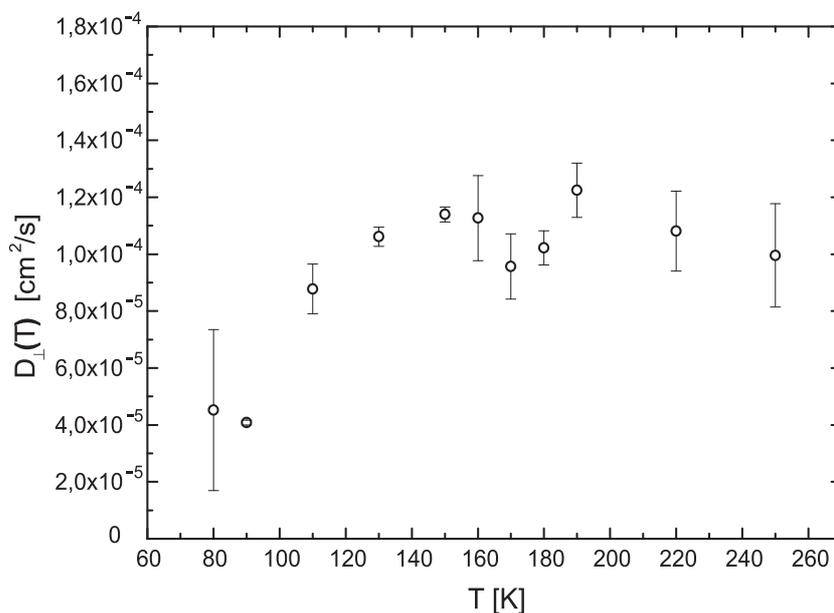


Abbildung 8.10: Temperaturabhängige Querdiffusion der Probe PE487B.

Da es von fundamentaler Bedeutung ist, die Querdiffusion möglichst exakt zu bestimmen, wurde ein Messverfahren angewandt, um den Einfluss einer eventuell vorhandenen T_2 -Verteilung von dem Effekt der Diffusion in der Signaldetektion zu tren-

	PE487A	PE487B
$\sigma_{\parallel}(250 \text{ K})$	5,2 Scm ⁻¹	-
$\sigma_{\perp}(250 \text{ K})$	0,05 Scm ⁻¹	-
$D_{\parallel}(250 \text{ K})$	0,6 cm ² s ⁻¹	0,7 cm ² s ⁻¹
$l_C(250 \text{ K})$	117 μm	81 μm
$T_2(0^\circ, 250 \text{ K})$	1.6 μs	2.2 μs
$T_2(90^\circ, 250 \text{ K})$	3.2 μs	3.7 μs
x_d	1.2% pro FE	-
$D_{\perp}(250 \text{ K})$	$< 1.4 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$	$\leq 9.9 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$

Tabelle 8.1: Charakteristische Parameter der $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3} \text{THF}$ Proben. Maße der Probe PE487A: $0,34 \times 0,61 \times 2,32(0.85) \text{mm}^3$ (in Klammern: Länge nach Präparation für $D(\theta)$ -Messungen) Dimension der Probe PE487B: $0,44 \times 0,56 \times 0,32 \text{mm}^3$.

nen. Ausgangspunkt der Methode bildet die Annahme, dass in Querorientierung der Echozerfall faktisch mit der Theorie der freien Diffusion beschrieben werden kann. Der Verlauf und die Form der Echozerfälle in einem Bereich von 88° - 92° (s. Abb. 8.4) rechtfertigt diese Näherung. Damit ergibt sich für den Echozerfall bei vorhandener T_2 -Verteilung:

$$A(2\tau) = \left(\sum_i A^i(0) \exp\left\{-\frac{2\tau}{T_2^i}\right\} \right) \cdot \exp\left\{-\frac{2}{3} D_{\perp} \gamma^2 G_{\perp}^2 \tau^3\right\} \quad (8.2)$$

Das Messprinzip beruht nun auf der Variation des Feldgradienten G . Ändert man den Feldgradienten und misst sonst bei identischen Parametern, wird sich dies nur auf die Diffusion nicht aber auf die T_2 -Raten auswirken. Somit lässt sich deren Einfluss abseparieren. Die Messung ist nur noch sensitiv in Bezug auf die Elektronenspindiffusion.

Dieses Verfahren wurde bei einem zweiten Kristall des gleichen Ansatzes angewandt. Die Probe PE487B wurde auf eine Länge von 320 μm zugeschnitten, um auch die Wirkung des stets vorhandenen Fehlgradienten zu minimieren. Damit ließ sich die Querdiffusion temperaturabhängig messen. Das Ergebnis ist in Schaubild 8.10 zu sehen. Für die Längsdiffusion der Probe PE487B ergibt sich $D_{\parallel}(250 \text{ K}) = 0,7 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Die Anisotropie beträgt somit $D_{\parallel}(250 \text{ K})/D_{\perp}(250 \text{ K}) \approx 7300$. Die Kenngrößen beider untersuchter Proben sind in Tabelle 8.1 angegeben.

8.1.4 Diskussion und Interpretation

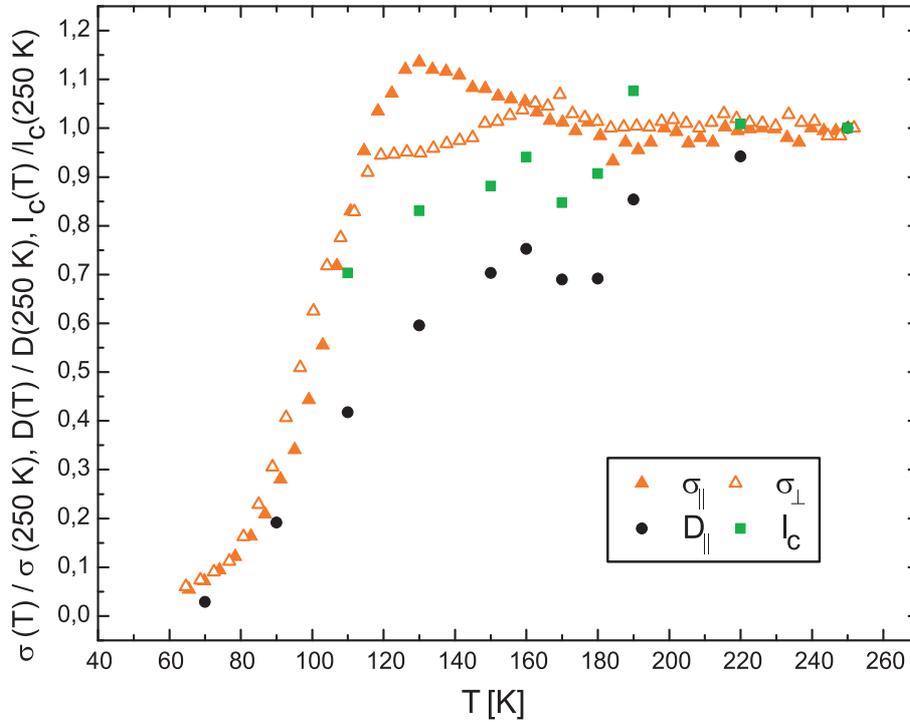


Abbildung 8.11: Mikrowellenleitfähigkeiten σ_{\parallel} und σ_{\perp} zusammen mit dem Diffusionskoeffizienten D_{\parallel} linear über der Temperatur aufgetragen. Die Messwerte wurden bei 250 K auf eins normiert.

Alle wichtigen Ergebnisse der Transportuntersuchungen sind für die Probe PE487A in Schaubild 8.11 und für die Probe PE487B in Diagramm 8.12 zusammengefasst. Dabei wurden die Resultate der Probe PE487A, der Übersicht halber, auf die Werte bei $T=250$ K normiert. Ein kurzer Überblick ergibt die folgende Situation. Im metallischen Hochtemperaturbereich oberhalb des strukturellen Phasenübergangs $T_S = 171$ K ist das Verhalten der Leitfähigkeit ($\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp}$), der Längsdiffusion D_{\parallel} und der strukturellen Kettenlänge l_C temperaturunabhängig und somit identisch. Das Temperaturintervall zwischen $T_S = 171$ K und dem Peierlsübergang $T_P = 103$ K ist im Gegensatz dazu gekennzeichnet von einem unterschiedlichen Temperaturverlauf der Größen. Während $\sigma_{\parallel}(T)$ mit fallender Temperatur bis $T = 130$ K ansteigt, d.h. metallische Temperatureigenschaften aufweist, nehmen $\sigma_{\perp}(T)$ und $D_{\parallel}(T)$ ab. Dabei ist der Effekt bei $D_{\parallel}(T)$ sogar noch stärker. Unterhalb von T_P gleichen sich die Temperaturabhängigkeiten von $\sigma_{\parallel}(T)$, $\sigma_{\perp}(T)$ und $D_{\parallel}(T)$ wieder. Ein zusätzlicher Einblick in das temperaturabhängige Verhalten der Transportgrößen ist durch die strukturelle Länge $l_C(T)$ gegeben.

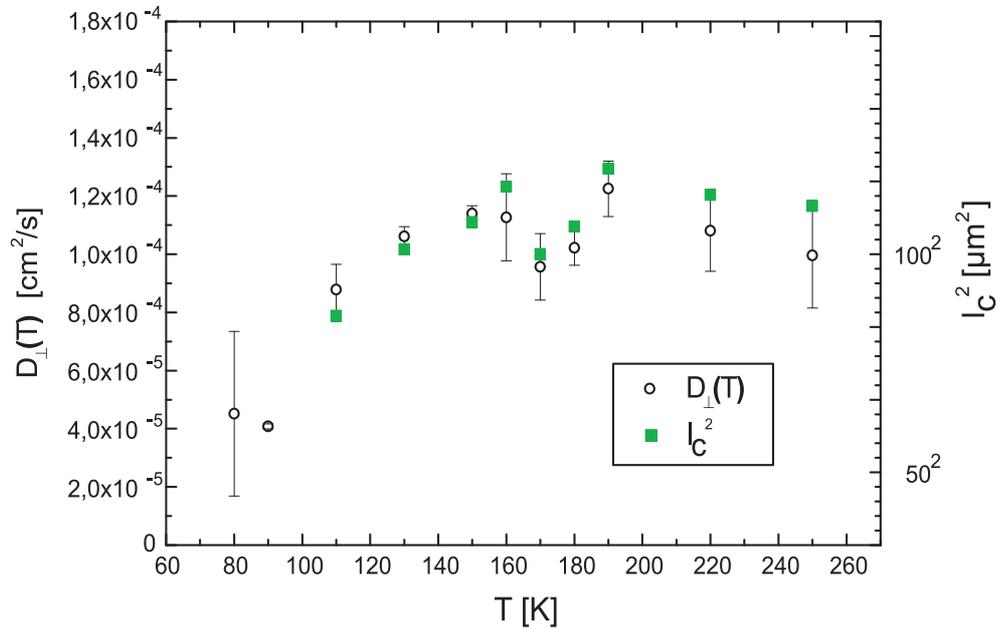


Abbildung 8.12: Vergleich des Temperaturverhaltens von Querdiffusion und des Quadrats der strukturellen Länge (Probe PE487B).

Über diese Kenngröße ist ein Zugang zu der mikroskopischen Struktur des Kristalles möglich. Denn $l_C(T)$ enthält Informationen über die Länge der den Leitungselektronen zur Verfügung stehenden Kanäle. In Schaubild 8.11 nimmt die Kettenlänge von hohen Temperaturen kommend mit Erreichen der strukturellen Phasenübergangstemperatur T_S merklich ab. Bei diesem Übergang kommt es durch die Verdrehung der Arenstapel (s. Kapitel 2.2.3) zu einer Ausbildung von Domänen mit unterschiedlichen Stapelorientierungen. Diese Verdrehungen führen zu Schwankungen (Fluktuationen) in den Kanallängen, die sich in l_C widerspiegeln [129, 171]. Betrachtet man nun die Messzeiten, wird das unterschiedliche Verhalten von $\sigma_{\parallel}(T)$ und $D_{\parallel}(T)$ erklärbar. Die Mikrowellenleitfähigkeit wird bei etwa 10 GHz gemessen. Dies bedeutet einen Polaritätswechsel alle 50 ps. Nur diese Zeitspanne steht den Ladungsträgern für eine Bewegung in einer Richtung zur Verfügung. Im Gegensatz dazu machen sich bei Pulsabständen von bis zu 4-5 μs bei einem Diffusionskoeffizienten von $D_{\parallel}(250\text{ K}) \approx 0,6\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ selbst Begrenzungen der freien Diffusion mit 35 μm Abstand bemerkbar. Daher ist ein häufiges Ausweichen quer zur Stapelrichtung erforderlich, das bei D_{\parallel} mitgemessen wird und die Temperaturabhängigkeit erklärt. Wie auch schon durch das Verhalten der strukturellen Länge andeutet, sind die Diffusionsmessungen im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsmessungen sensitiver bezüglich der Defektverteilung. Daher das unterschiedliche Verhalten beider Mess-

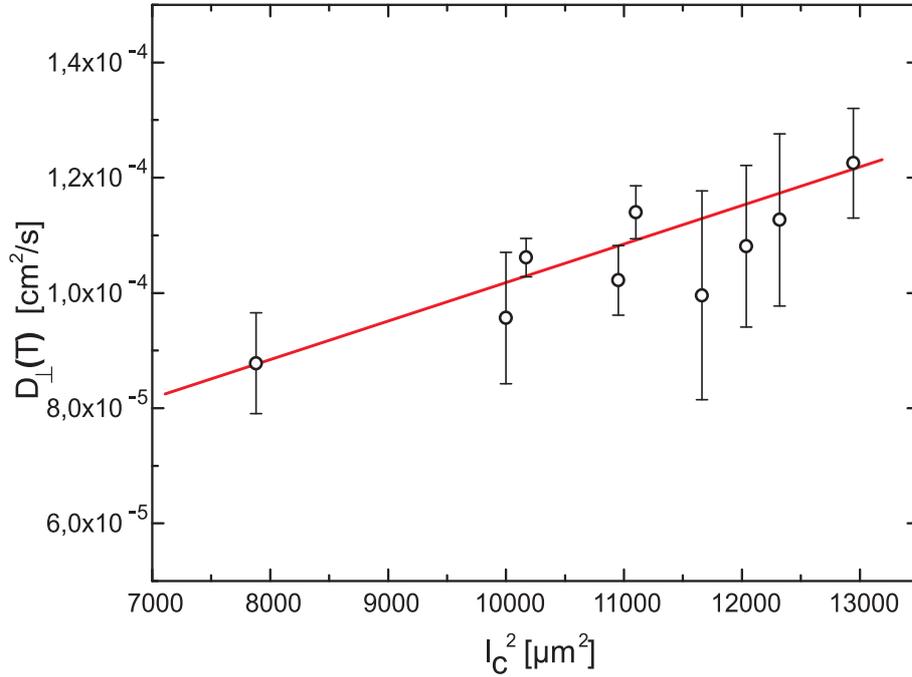


Abbildung 8.13: Lineare Korrelation: Auftragung von $D_{\perp}(T)$ der Probe PE487A über $l_C^2(T)$ der Probe PE487B. Die rote Linie dient der optischen Verdeutlichung.

größen. Die metallische Temperaturabhängigkeit von $\sigma_{\parallel}(T)$ im Bereich zwischen T_S und T_P ist auf die Stapelverdrehung zurückzuführen, die die Elektronenwellenfunktion des Leitungsbandes beeinflusst, durch stärkere Kopplung der Stapel die Fluktuationen und Pseudolücke unterdrückt, und damit, durch Erhöhung der Zustandsdichte, die Leitfähigkeit erhöht [129]. Bei 130 K ist dieser Prozess abgeschlossen, dann ist nur noch eine Drehung an der Domänenwand möglich. Die Abnahme der Querleitfähigkeit in diesem Temperaturintervall kündigt den Peierlsübergang T_P an. Unterhalb des Peierlsübergangs sind die Transporteigenschaften σ_{\parallel} , σ_{\perp} und D_{\parallel} ähnlich und im Rahmen der CDW-Theorie mit der sich öffnenden effektiven Bandlücke erklärbar.

Der Vergleich mit der um drei Größenordnungen geringeren und daher messtechnisch schwer zugänglichen Querdiffusion $D_{\perp}(T)$ in Schaubild 8.12 zeigt auch hier Anomalien bei T_S . Interessant ist die Tatsache, dass Querdiffusion $D_{\perp}(T)$ und das Quadrat der strukturellen Länge $l_C^2(T)$ miteinander skalierbar sind, wie dies Abbildungen 8.12 und 8.13 belegen. Dass die den Leitungselektronen zur Verfügung stehende Kanallänge den Quertransport erhöht ist ein Indiz gegen eine mögliche unterschiedliche Dispersion des Spin- und Ladungstransportes.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass das System $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ äußerst quasi-eindimensionalen Charakter aufweist. Die gemessene Anisotropie der Diffusion beträgt $D_{\parallel}(250\text{ K})/D_{\perp}(250\text{ K}) \approx 7300$. Der um Größenordnungen geringere Quotient in der Leitfähigkeit $\sigma_{\parallel}(250\text{ K})/\sigma_{\perp}(250\text{ K}) = 104$ ist bedingt durch die apparativen Limitationen zurückzuführen. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und Diffusion zwischen T_S und T_P ist auf die Temperaturabhängigkeit der Leitungselektronen-Zustandsdichte zurückzuführen. Ein weiterer Einfluss ergibt sich hier durch die unterschiedlichen Messmethoden, im Besonderen die verschiedenen apparativen Messzeiten. Generell erweist sich die Diffusionsuntersuchung sensibler in Hinblick auf die mikroskopische Struktur der Probe. Alle Phänomene und Prozesse sind im Rahmen der CDW-Theorie erklärbar. Es finden sich keine Hinweise auf eine Spin-Ladungstrennung, die auf eine Luttinger-Flüssigkeit deuten würden. Im Gegenteil widerlegt die Relation zwischen $D_{\perp}(T)$ und $l_C^2(T)$ diese Annahme. Leider ist eine gezielte Manipulation der Defektkonzentration in diesem System aufgrund vorhandener Lösungsmiteleinschlüsse nicht möglich. Diese haben zur Folge, dass man keine homogene Defektverteilung über die gesamte Probe garantieren kann. Wie störend eine Inhomogenität bei den Untersuchungen ist, belegt beispielsweise die T_2 -Verteilung. Der Aufwand für exakte Messungen wächst zudem immens an. Die systematische und kontrollierte Defektvariation, mit dem Ziel die intrinsische Anisotropie zu bestimmen, erfolgte daher bei Fluoranthen-Radikalkationensalzen, die frei von Einschlüssen des Lösungsmittels sind.

8.2 Messungen und Analyse: $(\text{FA})_2\text{PF}_6$

Die Zielsetzung bei den Untersuchungen an $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ ist, nach den im vorherigen Kapitel 8.1 präsentierten Ergebnissen von $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ klar vorgegeben. Die Messungen sind motiviert von dem Bestreben nach einer exakten Bestimmung der anisotropen Transporteigenschaften des Arenradikalkationensalzes $(\text{FA})_2\text{PF}_6$. Dabei stehen zwei Aspekte im Vordergrund. Zum einen die von der Defektkonzentration unabhängige intrinsische, mikroskopische Anisotropie der Ladungsträger. Diese spiegelt die Verhältnisse eines perfekten Kristalles wider. Zum anderen sind die Quertransportprozesse von besonderem Interesse, die die Art des elektronischen Verhaltens (FF oder LF) kennzeichnen (vgl. Abschnitte 3.5 und 3.6.3). Bei der Umsetzung ging man von folgenden Tatsachen aus. Das Arensalz $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ gehört zu den am besten charakterisierten und genauestens untersuchten Systemen aus der Familie dieser Gruppe von organischen quasi-eindimensionalen Transfersalzen. Daher kann der Einfluss der Defekte an $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ auf die Transportphänomene exakt überprüft werden, was einen Vergleich mit bekannten Phänomenen ermöglicht. Außerdem wurden sog. Mikrostrukturierungen von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristallen erfolgreich realisiert. Da-

bei ist es mittels Bestrahlung mit hochenergetischen Protonen technisch möglich, eine Variation der Defektkonzentration in einem $100\text{-}\mu\text{m}$ -Raster längs der Kristallachse zu verwirklichen [81, 170]. Es kann also ein kontrolliertes und lokalisierendes Einbringen von zusätzlichen Defekten und damit eine gezielte steuerbare Manipulation deren Konzentration erreicht werden. Diese Methode wurde nun angewandt, um eine möglichst homogene Defektkonzentration über den gesamten Kristall zu erhalten, da die benutzten Messverfahren auch integrale Techniken darstellen, bei denen über die gesamte Probengröße gemittelt wird. Entscheidend ist daher die Tatsache, dass es bei $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ bei der Zucht zu keinen Lösungsmittleinschlüssen kommt, die schon vor der Bestrahlung zu einer Domänenbildung mit unterschiedlicher Defektkonzentration führen. Diese würde sich störend auf die Analyse auswirken und diese verfälschen.

Insgesamt ergibt sich also folgendes Konzept. Mittels Protonen-Bestrahlung werden zusätzliche Defekte in $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle injiziert. Die Konzentration ist dabei mittels cw-ESR-Suszeptibilitätsmessungen überprüfbar. Damit ist die Variation der Defektkonzentration für unterschiedliche $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle regel- und nachweisbar. Über den Einfluss der Defekte auf die Transporteigenschaften ist dann eine Extrapolation auf den idealen Kristall möglich.

8.2.1 Probenpräparation

Die homogene Bestrahlung der $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle erfolgte am Zyklotron¹ im Forschungszentrum Karlsruhe. Die Probe wurde so orientiert, dass die Flugrichtung der Protonen senkrecht zur Stapelachse der Kristalle lag (s. Skizze 8.14). Dabei wurde die Energie der verwendeten Protonen mit $E_p = 25 \text{ MeV}$ so groß gewählt, dass die Eindringtiefe weit größer als die Probendicke ist. Aus Simulationen ergibt sich dabei eine Reichweite der Protonen von etwa 5 mm [170]. Damit liegt diese um etwa eine Größenordnung über typischen Kristalldurchmessern. Dieser Umstand garantiert eine gleichbleibende Ionisation und daher eine konstante statistische Verteilung der Defekte über die Kristalldicke. Der für die Bestrahlung ausgewählte Kristall stammt aus einem Zuchtansatz, der durch äußerst defektarme Proben mit einer typischen Defektkonzentration von $x_d \approx 0,05 \%$ pro Formeleinheit gekennzeichnet ist. Die $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Probe wurde hochenergetischen Protonen mit einer Energie von $E_p = 25 \text{ MeV}$ und einer Zeitdauer von $t = 0,75 \text{ h}$ ausgesetzt. Der Protonenstrom betrug dabei $I = 0,1 \mu\text{A}$. Der Strahl hatte einen Durchmesser $d = 2 \text{ mm}$. Damit ergibt sich eine Dosis von $5,4 \cdot 10^{16}$ Protonen pro cm^2 .

Um den Effekt der homogenen Bestrahlung auf die im Folgenden als FA0401C bezeichneten Probe zu analysieren und um zu kontrollieren, ob diese auch tatsächlich

¹Zyklotron AG

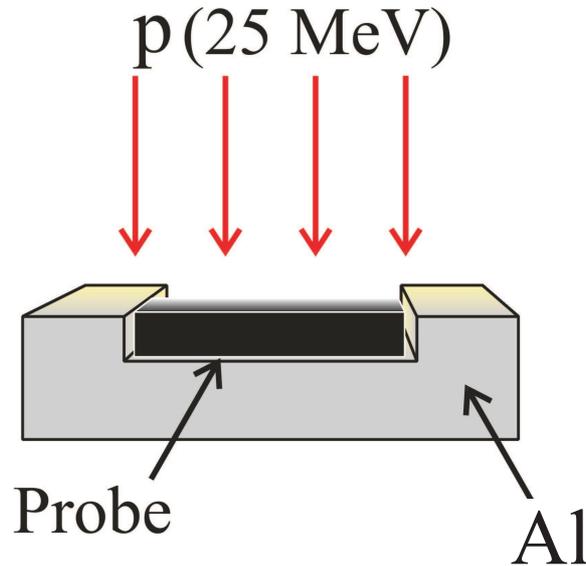


Abbildung 8.14: Skizze der Situation bei der Bestrahlung von Kristallen mit hochenergetischen Protonen $E_P = 25$ MeV.

wirkungsvoll war, wurden cw-ESR-Messungen vorgenommen. Bei der Ermittlung der Defektkonzentration x_d mittels der ESR-Suszeptibilität kann man auch anhand der Form der gemessenen Resonanzlinie wichtige Erkenntnisse über die Art der Defekte gewinnen.

In Abbildung 8.15 ist das cw-ESR-Signal der unbehandelten Probe FA0203B dem des homogen bestrahlten Kristalls FA0401C gegenübergestellt. Die Messungen zeigen die Verhältnisse bei $T = 7$ K. Deutlich ist im linken Bild (Probe FA0203B) zu erkennen, dass die Resonanzkurve eine Überlagerung aus zwei Linien darstellt. Diesen beiden Linien lassen sich den unterschiedlichen Defektypen zuordnen, die in Kapitel 2.2.4 erläutert wurden. Damit ist eine eindeutige Identifizierung möglich. Das breite Signal stammt von den sog. lokalisierten Alterungs- und Bruchdefekten [75, 76]. Der zweite Anteil des Messsignals der Probe FA0203B ist viel schmaler. Diese bewegungsverschmälerte Linie stammt von Defekten, die sich mittels Hüpfprozessen über größere Regionen im Inneren des Kristalls bewegen können, also delokalisiert sind. Entscheidend ist dabei, dass sie im Gegensatz zu der breiten Linie eindeutig Defekten, die sich im Probeninneren befinden, zugeordnet werden kann. Der Vergleich mit dem cw-ESR-Spektrum der Probe FA0401C im rechten Bild der Abbildung 8.15 lässt zwei Tatsachen erkennen. Zum einen ist die cw-ESR-Signalintensität, d. h. letztendlich das Defektsignal, fast genau zwei Größenordnungen stärker. Es wurden also tatsächlich zusätzliche Defekte in der Probe generiert. Darüberhinaus weist

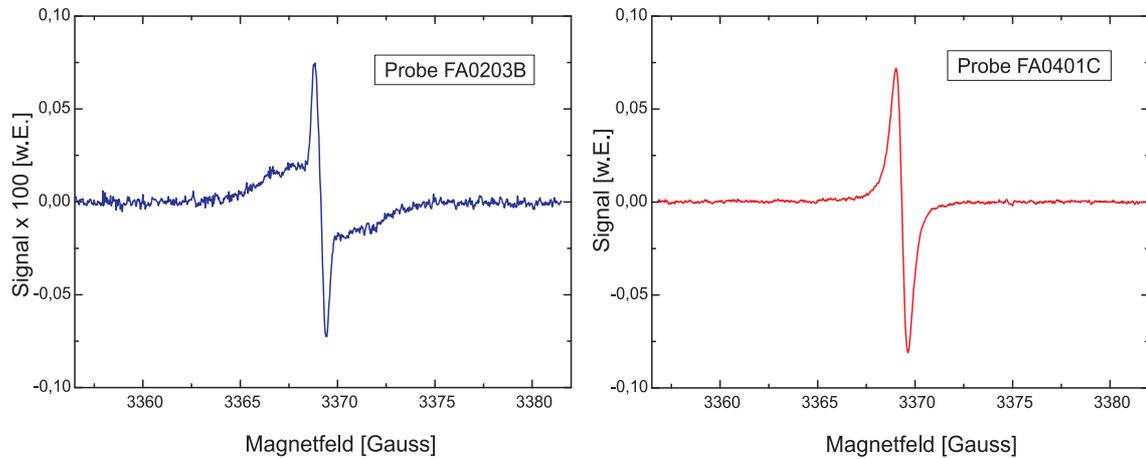


Abbildung 8.15: Typische cw-ESR-Resonanzlinien des Defektsignals. Die Diagramme zeigen den Kurvenverlauf bei $T = 7$ K aber sonst identischen Messparametern. Links: Um den Faktor 100 hoch skaliertes Spektrum der unbehandelten Probe FA0203B mit der typischen Überlagerung beider Defektlinien, die auf verschiedene Defektarten zurückzuführen ist.

Rechts: Spektrum der bestrahlten Probe FA0401C. Das Defektsignal hat sich beträchtlich erhöht. In dieser Auftragung ist die breite Resonanzlinie nicht mehr wahrnehmbar.

die schmale Linie eindeutig auf die delokalisierte Defektart hin. Das breite Signal der Alterungsdefekte ist in dieser Auftragung so stark reduziert, dass es nicht mehr sichtbar ist, jedoch ist es nicht vernachlässigbar, wie die Analyse der strukturellen Kettenlänge l_C zeigt (s. Abschnitt 8.2.3 Abbildung 8.26). Daraus kann man insgesamt schließen, dass zahlreiche Defekte im Inneren der Probe entstanden sind, die als zusätzliche Barrieren den Transport der Ladungsträger beeinflussen.

Die temperaturabhängigen Messung der cw-ESR-Spektren beider Proben, bei entsprechender Auswertung, liefert das in Schaubild 8.16 abgebildete Verhalten der ESR-Suszeptibilität.

Aus der Anpassung des Curie-artigen Defektsignals (vgl. Kapitel 3.6.2 Gleichung (3.44)) ergibt sich für die homogen bestrahlte Probe FA0401C eine Defektkonzentration von $x_d = 1,1 \%$ pro Formeleinheit. Der Vergleich mit der unbehandelten Probe FA0203B, mit einem Wert $x_d = 0,9 \cdot 10^{-4}$ pro Formeleinheit, zeigt, dass sich die Defektkonzentration durch die Bestrahlung um mehr als eine Größenordnung erhöht hat.

Damit geht aus den cw-ESR-Messungen eindeutig hervor, dass die homogene Bestrahlung mit energiereichen Protonen mit $E_P = 25$ MeV erfolgreich war. Nicht nur über die Konzentration (Suszeptibilitätsanalyse) sondern auch über den Defekttypus (cw-Resonanzlinie) können exakte Aussagen gemacht werden.

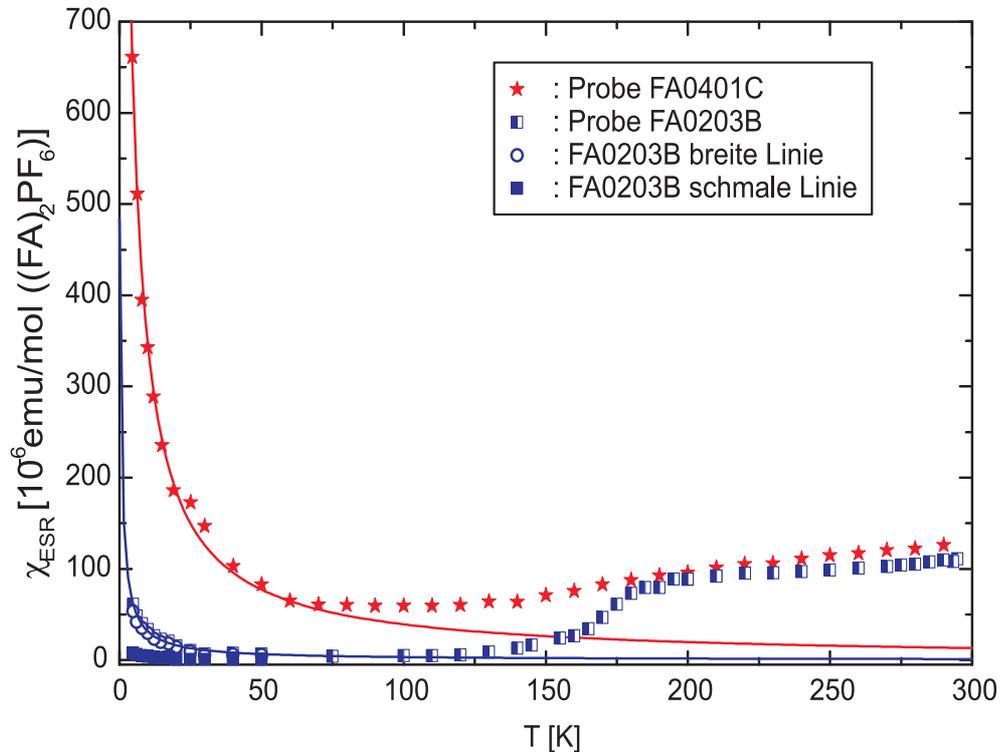


Abbildung 8.16: ESR-Suszeptibilität der unbestrahlten Probe FA0203B, sowie der bestrahlten Probe FA0401C. Für Probe FA0203B ist die Defektsuszeptibilität der einzelnen Linienanteile sowie der Gesamtlinie eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen mit einem Curie-Gesetz dar, aus denen die Defektkonzentration ermittelbar ist.

Somit steht einem mit der Bestrahlung ein Verfahren zur Verfügung die Defektkonzentration beliebig, aber kontrolliert zu erhöhen. Für eine Extrapolation auf einen defektfreien Kristall ist es aber vorteilhaft dieser entgegengesetzten Situation Rechnung zu tragen und Kristalle zu synthetisieren, die durch extrem wenig Defekte gekennzeichnet sind. Daher wurde das Kristallwachstum dahingehend optimiert, möglichst reine (FA)₂PF₆-Proben zu züchten. Durch mehrfaches Zonenreinigen des Fluoranthenausgangsmaterials, sowie durch wiederholte Rekristallisationsprozesse des (NBu₄)⁺(PF₆)⁻-Salzes gelingt es, Kristalle zu herzustellen, deren Defektkonzentration um eine Größenordnung unter der der Probe FA0203B liegt.

Insgesamt kann somit bei der Probenpräparation die Qualität sowohl in Richtung höherer als auch in Richtung geringer Defektkonzentration aktiv und kontrolliert beeinflusst werden.

8.2.2 Charakterisierung der untersuchten Proben

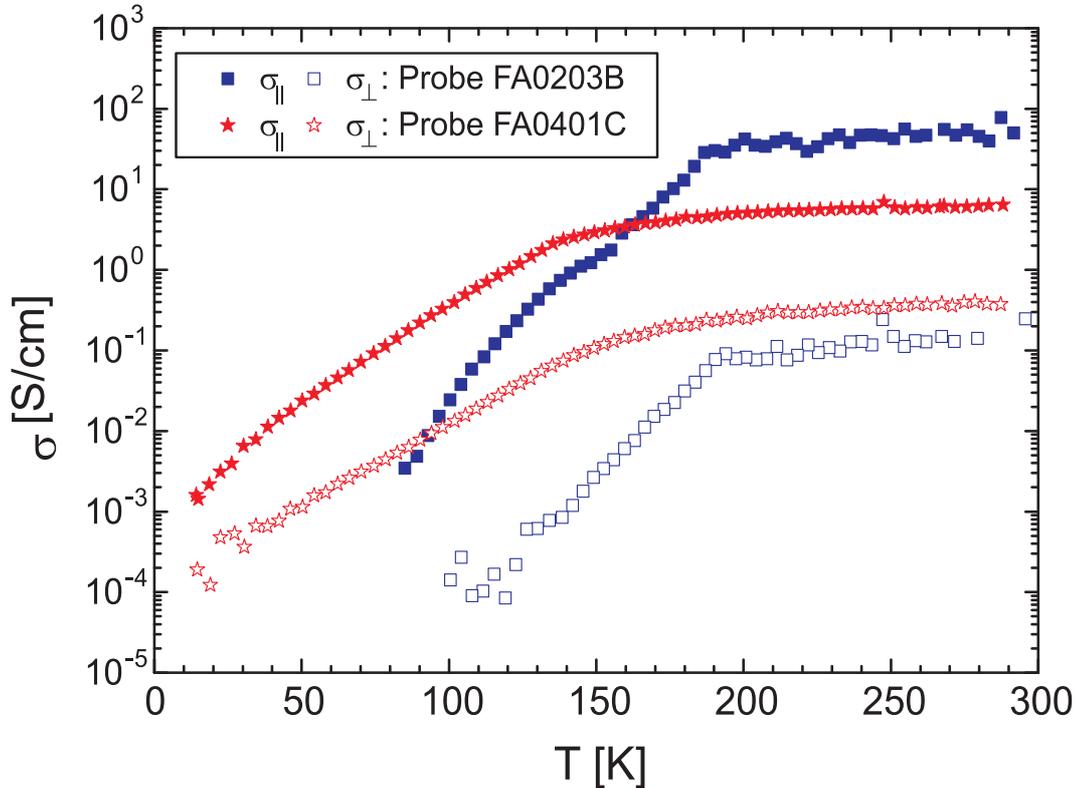


Abbildung 8.17: Temperaturabhängige Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen der beiden Proben FA0203B und FA0401C in einer logarithmischen Auftragung. Der Einfluss der erhöhten Defektkonzentration auf die Anisotropie, den Peierlsübergang und den Quertransport ist deutlich sichtbar.

Sämtliche untersuchten $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle stammen aus dem Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF) und wurden von J. Gmeiner hergestellt.

Analog zu $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ wurde bei allen Fluoranthenkristallen, auch bei Probe FA0401C, eine Analyse der cw-ESR-Spektren durchgeführt. Es wurde dabei darauf geachtet, dass es sich um Einkristalle handelt und eine entsprechende Selektion vorgenommen.

Mit Hilfe von temperaturabhängigen Mikrowellenleitfähigkeitsuntersuchungen wurde der bestrahlte $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristall weiter charakterisiert. Damit erhält man, trotz der Ungenauigkeit in der Querleitfähigkeit, einen ersten Eindruck des Einflusses der Defekte auf die elektrischen Transporteigenschaften und die Anisotropie. Es kann analysiert werden, wie sich die Manipulation der inneren Kristallsymmetrie durch

Probe	$\sigma_{\parallel}(250 \text{ K})$ [S/cm]	$\sigma_{\perp}(250 \text{ K})$ [S/cm]	$\sigma_{\parallel}(250 \text{ K})/\sigma_{\perp}(250 \text{ K})$
FA0203B	42,4	0,149	285
FA0401C	5,95	0,362	16

Tabelle 8.2: Parameter der Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen der Proben FA0203B und FA0401C.

das künstliche Einbringen zusätzlicher Fehlstellungen tatsächlich auswirkt.

Um eine repräsentative Aussage machen zu können, ist ein Vergleich mit einem unbehandelten Kristall, wie der Probe FA0203B, notwendig. Das Gesamtergebnis der temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen beider Proben zeigt Schaubild 8.17 in einer logarithmischen Auftragung. Wie auf den ersten Blick zu sehen ist, äußert sich die Erhöhung der Defektkonzentration durch die Bestrahlung in einem Absinken der Anisotropie um eine Größenordnung. Diese reduziert sich bei 250 K von $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 286$ für Probe FA0203B auf $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 16$ für Probe FA0401C (s. Tabelle 8.2). Gleichzeitig fällt aber auf dass, die Querleitfähigkeit beim bestrahlten Kristall doppelt so hoch ist. Durch die höhere Defektkonzentration sind die Elektronen häufiger dazu gezwungen den Hindernissen, d. h. den Defekten auszuweichen und von einem Leitungskanal auf einen Nachbarkanal zu wechseln. Damit erhöhen sich die Quertransportprozesse bei gleichzeitiger Abnahme der Längsleitfähigkeit. Insgesamt nimmt die Anisotropie ab.

Ein weiterer Aspekt, der bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit auffällt, ist die Verschiebung des Peierlsübergangs aufgrund der erhöhten Defektkonzentration zu tieferen Temperaturen. Der Übergang vom hochleitenden metallischen Bereich bei hohen Temperaturen zu dem halbleitenden Zustand macht sich in einer drastischen Änderung der Leitfähigkeit bemerkbar. Die Steigung der Kurven ändert sich un stetig. Bei der Probe FA0203B beginnt die starke Abnahme der Leitfähigkeit bei etwa 180 K. Im bestrahlten Kristall dagegen ist dieser Übergang um etwa 50 K zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

Mittels der Peierlsauftragung der Längsleitfähigkeit beider Proben, dargestellt in den Abbildungen 8.18 und 8.19 ist eine exakte Bestimmung möglich. Damit ergibt sich für den unbehandelten Kristall FA0203B eine Peierlstemperatur von $T_P = 180 \text{ K}$. Bei der bestrahlten Probe FA0401C ergibt sich für den Phasenübergang $T_P = 131,5 \text{ K}$. Dieser Effekt, dass die Defektkonzentration mit dem Peierlsübergang korreliert

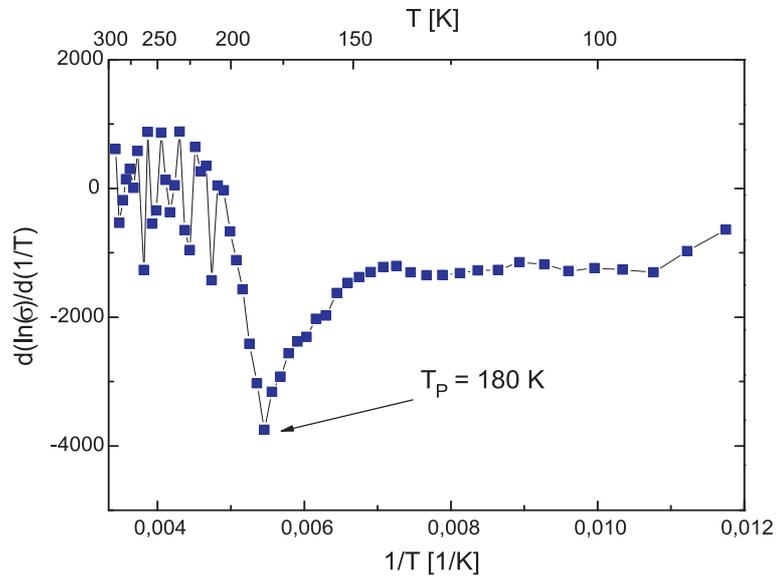


Abbildung 8.18: Auftragung zur Bestimmung der Peierlsübergangstemperatur T_P von Probe FA0203B.

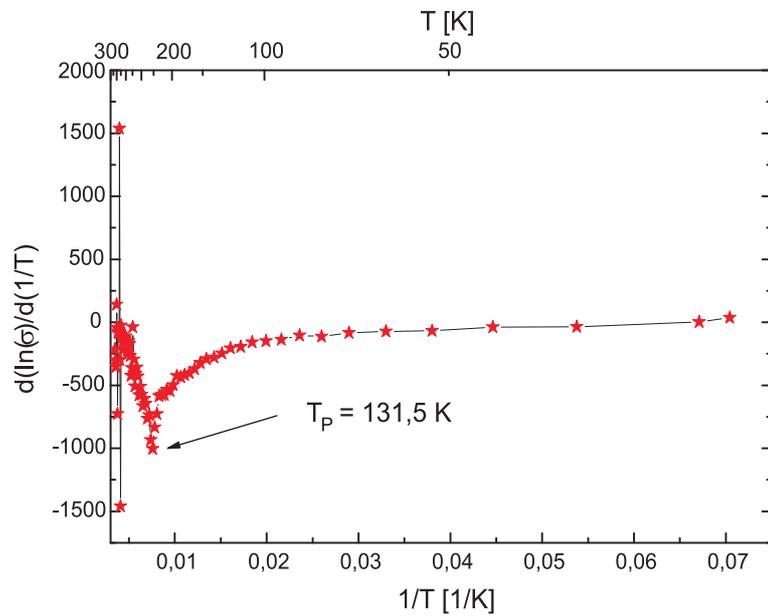


Abbildung 8.19: Peierlsauftragung der Probe FA0401C.

Probe	x_d	T_P (K)	$L_{\parallel} \cdot L_{\perp} \cdot L'_{\perp}$ (mm ³)
FA0605A	$7,2 \cdot 10^{-5}$	186	$0,60 \cdot 0,60 \cdot 0,40$
FA0203B	$9,0 \cdot 10^{-4}$	180	$0,61 \cdot 0,22 \cdot 0,22$
FA0401C	$1,1 \cdot 10^{-2}$	131,5	$1,1 \cdot 0,37 \cdot 0,35$

Tabelle 8.3: Probenspezifische Parameter, die aus der Charakterisierung der einzelnen Kristalle ermittelt wurden.

ist, wurde in Kapitel 2.2.4 bereits erwähnt. Aus den theoretischen Rechnungen ergibt sich, dass dabei die Peierlstemperatur mit wachsender Anzahl an Defekten nicht nur zu niedrigeren Werten wandert, sondern dieser Phasenübergang komplett unterdrückt werden kann [77, 78, 79, 80], wie auch experimentell nachgewiesen wurde [81]. Die Beobachtung aus den Leitfähigkeitsmessungen ist in diesem Rahmen vollständig interpretierbar. Die Untersuchungen bestätigen den Zusammenhang zwischen Kristalldefekten und dem Peierlsübergang T_P . Damit wird auch erneut belegt, dass die Bestrahlung der Probe FA0401C erfolgreich war und die gewünschten Defektarten generiert wurden.

Zusätzlich zu diesen beiden Proben wurde für die folgenden Untersuchungen im Rahmen dieser Doktorarbeit ein weiterer Kristall, der sich durch eine extrem hohe Reinheit auszeichnet, ausgewählt und charakterisiert. Auch für diese Probe mit der Bezeichnung FA0605A wurde mittels cw-ESR-Spektroskopie die Defektkonzentration x_d gemessen. Dabei ergibt sich $x_d = 7,2 \cdot 10^{-5}$ Defekte pro Formeleinheit, was einer im Vergleich zu FA0203B um eine Größenordnung kleineren Konzentration entspricht.

Die Probe ist also von extrem guter Qualität. In Diagramm 8.20 ist das Gesamtergebnis der ESR-Suszeptibilität aller drei Kristalle, sowie die Anpassungen mit Curie-Gesetz, dargestellt. Die Probe FA0605A wurde möglichst schonend behandelt, um unkontrollierte zusätzliche Alterungsdefekte zu vermeiden. Daher wurde auf die Mikrowellenleitfähigkeitsuntersuchung, von der bekannt ist, dass sie z. T. die Alterungsprozesse der Arenradikalkationensalze beschleunigt [166], verzichtet.

Trotzdem ist über die ESR-Suszeptibilität mittels Gleichung (3.43) eine Bestimmung der Peierlstemperatur möglich. Die Anpassung ist als grüne Kurve in Schaubild 8.20 eingezeichnet und ergibt eine Peierlstemperatur von $T_P = 186$ K. Auch für die beiden anderen Proben FA0203B und FA0401C ist eine mathematische Datenanalyse mit Gleichung (3.43) möglich. Die Resultate sind im Anhang A.1 zu finden.

Die Daten der Charakterisierung der drei Proben sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.

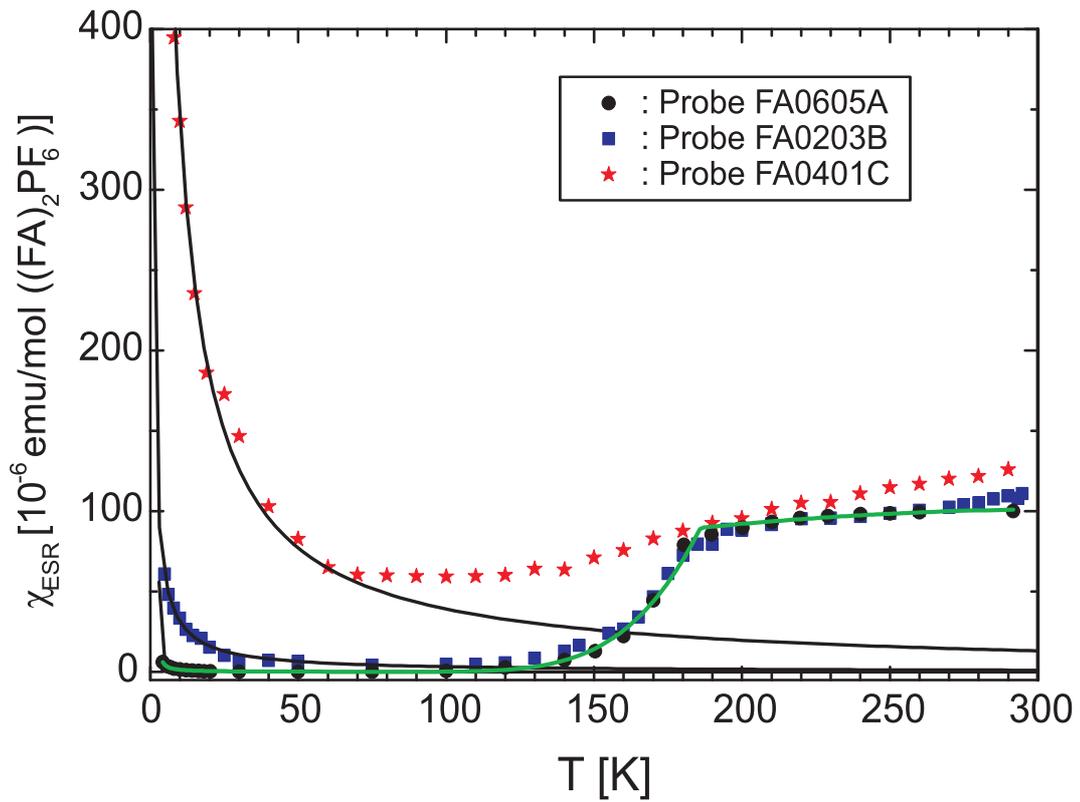


Abbildung 8.20: Temperaturabhängige ESR-Suszeptibilitätsmessung der drei untersuchten $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle. Die schwarzen Linien zeigen Anpassungen mit einem Curie-Gesetz. Die grüne Linie zeigt eine Anpassung über den gesamten Temperaturbereich gemäß Gleichung (3.43).

8.2.3 Elektronenspin-Diffusionsmessungen

Echozerfälle

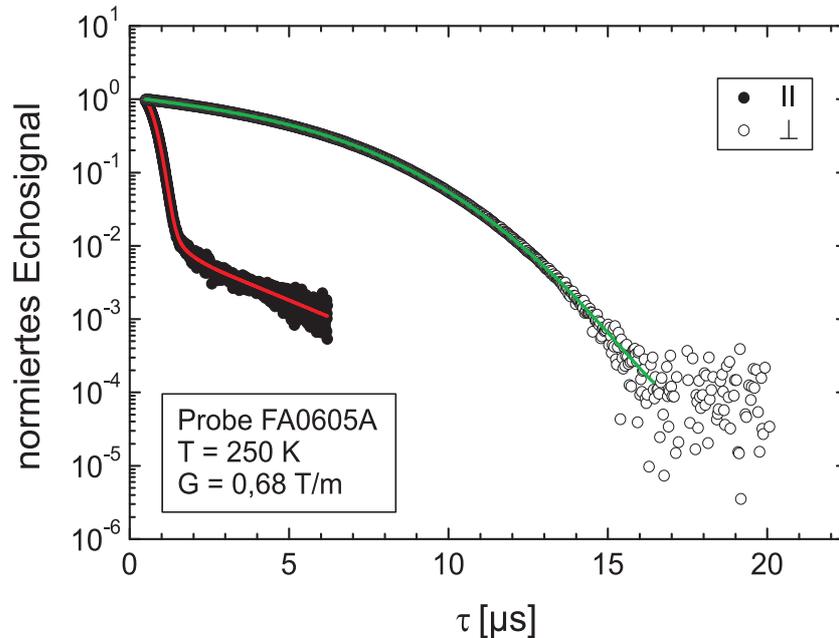


Abbildung 8.21: Echosignal aufgetragen über dem Pulsabstand τ bei einer Temperatur von 250 K für die parallele bzw. senkrechte Ausrichtung der Probe FA0605A bezüglich des Feldgradienten. Am Signalverlauf sind deutlich die Anisotropie sowie die unterschiedlichen Diffusionsarten (freie und begrenzte Diffusion) zu erkennen. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung mittels Neuman-Modell.

Den Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen der Transportprozesse bilden, aufgrund der apparativ bedingten höheren Präzision gegenüber der Mikrowellenleitfähigkeit, die Elektronenspin-Diffusionsmessungen mittels Puls-ESR-Technik. Alle drei Proben wurden mit diesem Verfahren untersucht. Die Diagramme 8.21 - 8.24 zeigen exemplarisch die Echozerfälle für die Orientierung des Gradienten parallel und senkrecht zur Stapelachse. Zusätzlich sind auch die Anpassungen nach dem Modell von Neuman (vgl. Gl. (6.21)) eingezeichnet. Man erkennt die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Theorie. Die ersten drei Schaubilder zeigen den Echozerfall aller drei Proben bei nahezu identischen Parametern. Auch die Skalierung ist gleich und zeigt das selbe Zeitfenster der Messungen. An den Echozerfällen in paralleler Ausrichtung von Gradient und Stapelachse erkennt man anhand der unterschiedlichen Steigungen drei Regionen. Zu großen Pulsabständen τ wird der Zerfall rein monoexponentiell gemäß $\exp(-a\tau)$. In den Echozerfällen ist

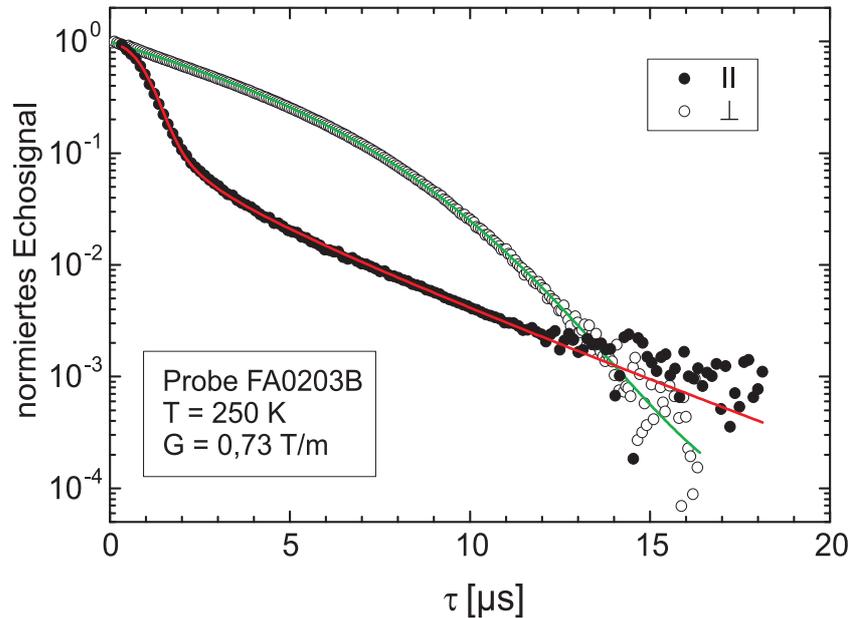


Abbildung 8.22: Echozerfall bei, bis auf die leichte Abweichung bei der Gradientenfeldstärke, identischen Messparametern zu Abbildung 8.21 der Probe FA0203B.

also deutlich der Einfluss der begrenzten Diffusion sichtbar.

In der Orientierung senkrecht dazu fehlt die monosexponentielle Abnahme für lange Messzeiten. Hier herrscht praktisch nur freie Diffusion vor, das Signal zerfällt für große Pulsabstände nahezu gemäß $\exp(-a\tau^3)$. Vergleicht man die Messungen parallel und senkrecht zu den Leitungskanälen, lässt sich die große Anisotropie der Diffusionskonstanten erkennen. Besonders deutlich ist das bei der reinsten Probe FA0506A beobachtbar. Während aufgrund der hohen Längsdiffusion das Signal bei paralleler Ausrichtung nach etwa $6 \mu\text{s}$ abgeklungen ist, kann senkrecht dazu bis zu dreimal größeren Messzeiten ein Echosignal detektiert werden. Vergleicht man nun diesen Aspekt bei den anderen Proben FA0203B in Schaubild 8.22 und FA0401C in Schaubild 8.23, erkennt man auch die unterschiedliche Anisotropie der Kristalle. Bei Probe FA0203B muss die Anisotropie deutlich geringer sein, da beide Echozerfälle sich bei etwa $15 \mu\text{s}$ schneiden und dann gleichzeitig ins Rauschen übergehen. Der Einfluss der Diffusion, der aufgrund seines Beitrages $\exp(-a\tau^3)$ den Echozerfall schnell abklingen lässt, muss erheblich niedriger sein. Im Falle des homogen bestrahlten Kristalls schließlich gibt es während der Messzeit keinen gemeinsamen Schnittpunkt beider Kurven.

Dies weist auf eine noch geringere Anisotropie der Diffusionskonstante hin. Auch das Temperaturverhalten lässt sich so grob qualitativ bestimmen. In den Schaubildern 8.23 und 8.24 sind die Diffusionsmessungen der Probe FA0401C bei unterschiedlichen

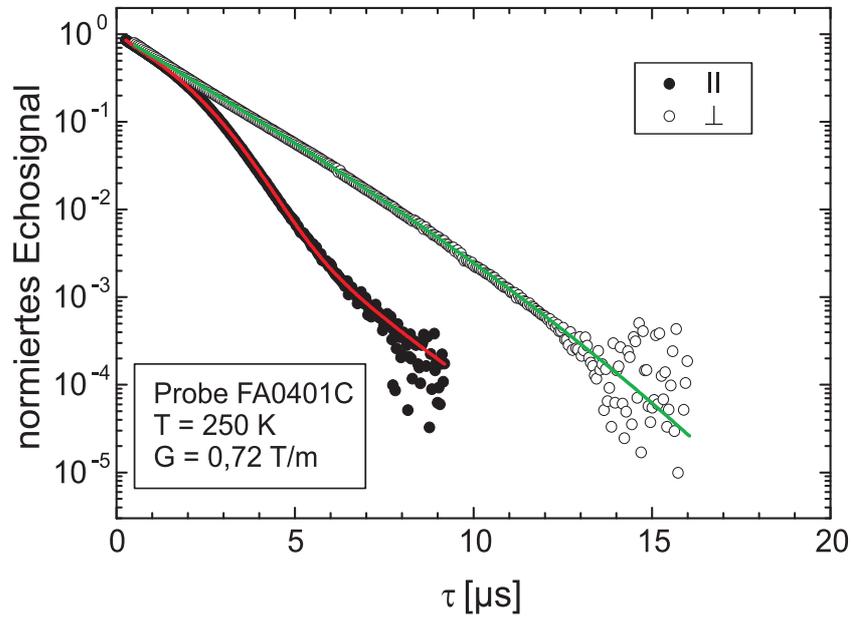


Abbildung 8.23: Echozerfall der Probe FA0401C.

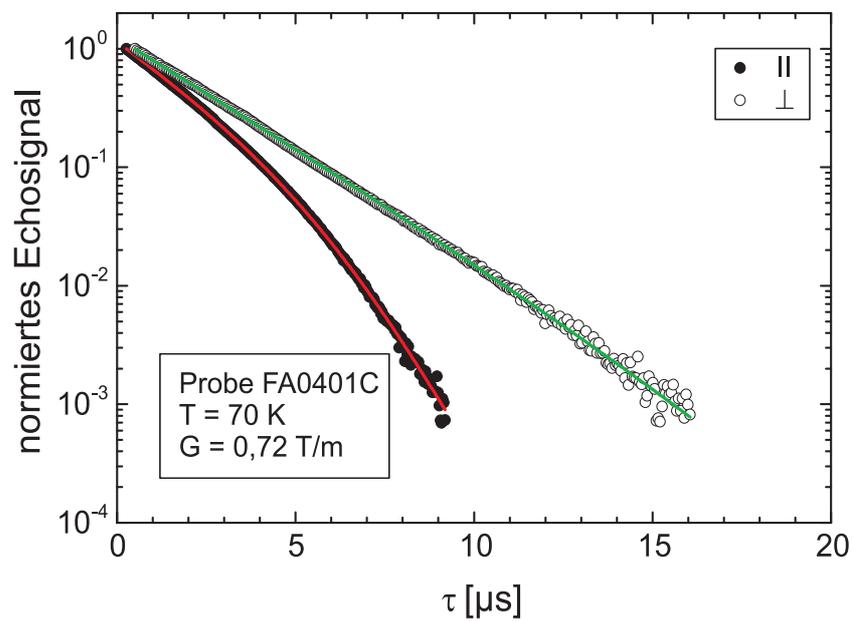


Abbildung 8.24: Echozerfall der Probe FA0401C, bei $T = 70 \text{ K}$. Die Unterschiede des Zerfall im Vergleich zu Abbildung 8.23 sind deutlich erkennbar (s. Text).

Temperaturen, aber sonst identischen Parametern dargestellt. In paralleler Orientierung ist bei $T = 70$ K die für große Pulsabstände rein exponentielle Echoabnahme verschwunden. Die Diffusion ist entlang der Leitungskanäle so stark reduziert, dass sie während der Messzeit nicht die Hindernisse und Begrenzungen im Kristall erreichen. Das Verhalten entspricht dem der freien Diffusion. Dies alles sind zwar rein qualitative Aussagen und Beobachtungen, sie liefern jedoch einen ersten Eindruck und eine oft grobe Übersicht. Bei Messungen am Spektrometer erweist sich dies oft als Vorteil. Es lassen sich so im Vorfeld einer exakten mathematischen Analyse und Datenauswertung qualitative Aussagen treffen und prinzipielle Tendenzen beobachten.

Ergebnisse der Anpassung

Bei der mathematischen Anpassung mit dem Neuman-Modell (s. Kapitel 6.4) und der Faltung mit der Kettenlängenverteilung (s. Kapitel 6.3.2) werden insgesamt drei Parameter bestimmt. Das sind neben der transversalen Relaxationszeit T_2 , die Diffusionskonstante D und die charakteristische Kettenlänge l_c . Damit erhält man aus den temperatur-, winkel-, und probenabhängigen Elektronenspinechoexperimenten zusammen mit der mathematischen Analyse, die in Abbildungen 8.25 - 8.26 dargestellten Ergebnisse für die einzelnen Parameter als Funktion der Temperatur. Bevor die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Größen separat diskutiert und analysiert werden, sollen die Resultate zuerst untereinander in Beziehung gestellt werden. Vergleicht man die Resultate, fällt eine Gemeinsamkeit sofort auf. Analog der temperaturabhängigen ESR-Suszeptibilität und Mikrowellenleitfähigkeit ist der Peierlsübergang besonders ausgezeichnet. Mit Ausnahme der transversalen Spinrelaxationsrate $1/T_2$ macht sich der Phasenübergang durch eine Unstetigkeit des temperaturabhängigen Parameters bei T_P bemerkbar. Im Falle von $1/T_2$ dagegen durchläuft die Rate bei T_P ein Minimum. Dies gilt für sämtliche untersuchten (FA)₂PF₆-Kristalle, im besonderen auch für den homogen bestrahlten, bei dem der Phasenübergang verschoben ist. Prinzipiell wirkt sich der Einfluss steigender Defektkonzentration x_d in einer weniger abrupten Änderung der Steigung am Peierlsübergang T_P aus. Die Anomalie wird weicher und runder, insgesamt kann aber weiterhin zwischen der metallischen Hochtemperaturphase und halbleitenden Tieftemperaturphase unterschieden werden.

An dem Temperaturgang der Transportgrößen $\sigma(T)$ in Abbildung 8.17 und $D(T)$ 8.25 sind zwei Merkmale auffällig. Unterhalb der Peierlstemperatur T_P variiert die Leitfähigkeit je nach Probe zwischen drei und vier Größenordnungen, wohingegen bei der Diffusion im vergleichbaren Temperaturintervall die Änderung um ein bis zwei Größenordnungen geringer ist. Der größere Hub in der Leitfähigkeit steht in völligem Einklang der Einstein-Beziehung $\sigma(T) = e^2 n(E_F, T) D(T)$ (vgl. Abschnitt

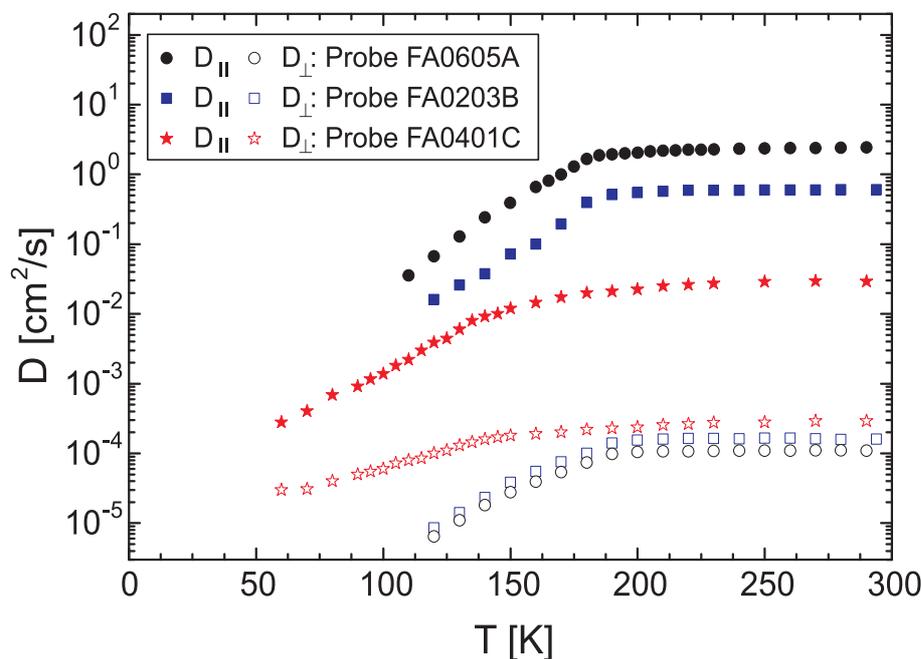


Abbildung 8.25: Darstellung der sich aus der Anpassung der Echozerfälle ergebenden Diffusionskoeffizienten $D_{||}$ und D_{\perp} der Proben FA0605A, FA0203B und FA0401C in Abhängigkeit der Temperatur in einer logarithmischen Darstellung. Analog der Messungen der Leitfähigkeit 8.17 ist der Einfluss der Defekte auf den Transport klar erkennbar.

3.6.3 Gl. (3.47)). Der zweite Aspekt betrifft die viel höhere Anisotropie der Diffusion $D_{||}/D_{\perp}$ im Vergleich zu der der Leitfähigkeit $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$. Die Ursache hierfür liegt in der messtechnisch bedingten viel geringeren Genauigkeit der Querleitfähigkeit (s. Kapitel 3.6.3 und 4). Wegen der vernachlässigbar kleinen Entmagnetisierung von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ wird die Homogenität des Magnetfeldes und des Gradienten in den entscheidenden Orientierungen $||$ und \perp nicht gestört. Dagegen beeinflusst der Kristall aufgrund des Skin-Effektes, besonders in der metallischen Phase, durch Polarisation das Mikrowellenfeld, falls die Probengeometrie von einer ellipsoiden Form abweicht. Die scheinbare Diskrepanz bezüglich der Anisotropie ist apparativen Ursprungs.

Besondere Erwähnung verdient die extrem große Anisotropie der Diffusion der hochreinen Probe FA0605A von $D_{||}(250 \text{ K})/D_{\perp}(250 \text{ K}) \approx 20000$ (s. Schaubild 8.25 und Tabelle 8.4). Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Leitungselektronen-Spindiffusionskonstanten in Abbildung 8.25, zeigt sich der Einfluss, den die Defekte auf die Transporteigenschaften in $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ haben besonders deutlich. Der größte Effekt findet sich bei der Diffusion $D_{||}$ parallel zur Stapelachse der Arenmoleküle. Bei einem Anstieg der Defektkonzentration um einen Faktor von 150 reduziert sich der Diffusionskoeffizient $D_{||}$ um einen Faktor von 80. Analog zu den Beobachtungen

	Probe		
	FA0605A	FA0203B	FA0401C
x_d	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$D_{\parallel}(250 \text{ K}) [\text{cm}^2/\text{s}]$	2,35	0,61	0,030
$D_{\perp}(250 \text{ K}) [\text{cm}^2/\text{s}]$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$D_{\parallel}(250 \text{ K})/D_{\perp}(250 \text{ K})$	21364	3813	100

Tabelle 8.4: Auflistung der Diffusionskonstanten der Proben FA0605A, FA0203B und FA0401C für $T = 250 \text{ K}$. Zum besseren Vergleich ist noch die Defektkonzentration angegeben.

der Leitfähigkeit in Schaubild 8.17 nimmt im ganzen die Anisotropie mit zunehmender Defektanzahl ab, die Querdiffusion D_{\perp} steigt aber an und verdreifacht sich von Probe FA0605A zu Probe FA0401C. Die höhere Defektkonzentration veranlasst die Leitungselektronen häufiger von den Leitungskanal zu wechseln, um so die Defekte zu umgehen. Die Hüpftrate $1/\tau_{\perp} = D_{\perp}/b^2$, wobei b der Stapelabstand ist, nimmt also zu. Die Längsdiffusionskonstante wird aber aufgrund der höheren Beimischung der Querbewegung abgesenkt.

In Hinblick auf das Temperaturverhalten von $D(T)$ ist zu erkennen, dass in der metallischen Phase oberhalb des Peierlsübergangs die Abhängigkeit bezüglich der Temperatur viel geringer ist als unterhalb der Peierlstemperatur T_P .

Die Variation der charakteristischen Kettenlänge als Funktion der Temperatur in Abbildung 8.26 zeigt ein vergleichbares Temperaturverhalten. Oberhalb von T_P im metallischen Bereich ändert sich $l_C(T)$ nur wenig. Auffällig bei allen drei Proben ist, dass im Bereich des strukturellen Phasenübergangs $T_S \approx 202 \text{ K}$ die Temperaturabhängigkeit größer wird. Unterhalb der Peierlstemperatur nimmt dann die strukturelle Länge $l_C(T)$ stark ab. Der Wert von $l_C \approx 250 \mu\text{m}$ der Probe FA0605A (s. Tabelle 8.5) im Hochtemperaturbereich ist ausreichend groß, dass aufgrund der exponentiellen Längenverteilung Leitungskanäle existieren, deren Länge mit der Probenlänge L_{\parallel} übereinstimmt. Damit ist für einen Teil der Leitungselektronen praktisch eine freie Diffusion über die Probenlänge möglich. Der Einfluss der Defektkonzentration x_d auf die charakteristische Kettenlänge ist unbestreitbar. Vergleicht man jedoch die Verhältnisse der Proben untereinander fällt auf, dass dieses zwischen Probe FA0203B und FA0401C geringer ist als das zwischen D_{\parallel} , σ_{\parallel} oder x_d , d. h. $l_C(\text{FA0203B})/l_C(\text{FA0401C}) < D_{\parallel}(\text{FA0203B})/D_{\parallel}(\text{FA0401C})$, $\sigma_{\parallel}(\text{FA0203B})/\sigma_{\parallel}(\text{FA0401C})$, $x_d(\text{FA0203B})/x_d(\text{FA0401C})$.

Das steht in Einklang mit neusten Analysen der Spingitterrelaxation der Protonen mittels Overhauser-Verschiebung, die an der Probe FA0401C durchgeführt wurden [172]. Aus diesen geht hervor, dass ein Teil der Defekte an der Oberfläche der Probe

	Probe		
	FA0605A	FA0203B	FA0401C
x_d	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$l_C(250 \text{ K}) [\mu\text{m}]$	243	77,7	53,6
$T_{2,\parallel}(250 \text{ K}) [\mu\text{s}]$	6,5	11,2	5,0
$T_{2,\perp}(250 \text{ K}) [\mu\text{s}]$	7,9	16,8	5,4

Tabelle 8.5: Charakteristische Kettenlänge l_C sowie Transversale Relaxationszeiten T_2 der drei untersuchten Proben FA0605A, FA0203B und FA0401C für $T = 250 \text{ K}$ und der Angabe der entsprechenden Defektkonzentrationen dient zum Vergleich.

sitzen. Dieser Defektypus beeinflusst die Leitungselektronen nur geringfügig. Abschließend soll noch auf das Verhalten der transversale Relaxationszeit T_2 , die aus der Anpassung der Echozerfälle ermittelt werden kann, diskutiert werden.

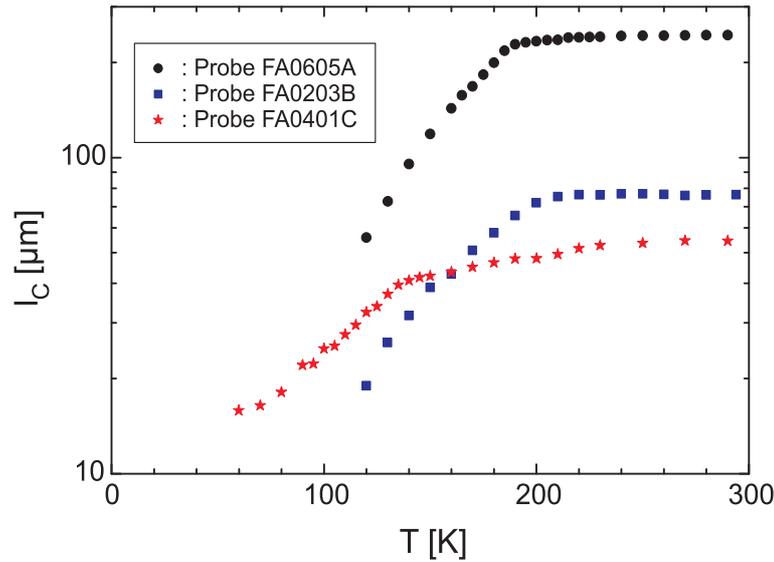


Abbildung 8.26: Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Kettenlänge l_C für Probe FA0605A, FA0203B und FA0401C in einer logarithmischen Darstellung.

In Abbildung 8.27 ist die Temperaturabhängigkeit der transversalen Relaxationsrate $1/T_2$ der drei Proben dargestellt. Man erkennt, dass die Rate parallel zum statischen magnetischen Feld B_0 größer ist als senkrecht dazu. Dies ist konsistent zu früheren Ergebnissen [173]. Ursache hierfür ist die Winkelabhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den lokalisierten Defektelektronenspins in den Arenmolekülstapeln (s. Kapitel 5.3.2). Die Rate steigt

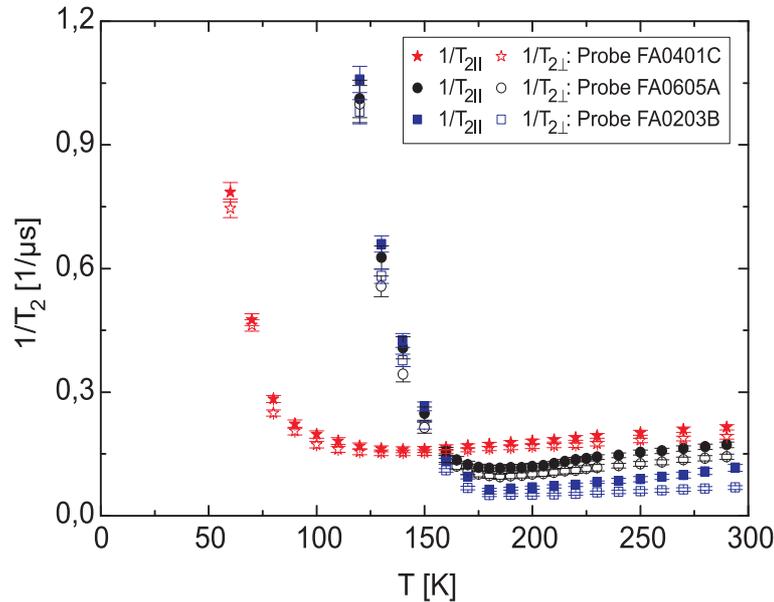


Abbildung 8.27: Transversale Relaxationsraten $1/T_{2,\parallel}$ und $1/T_{2,\perp}$ als Funktion der Temperatur für die Kristalle FA0605A, FA0203B und FA0401C mit Angabe der Fehlerbalken, wie sie sich aus der Anpassung ergeben.

oberhalb der Peierlstemperatur T_P leicht, praktisch linear, an. Für Temperaturen unterhalb des Phasenübergangs $T < T_P$ nimmt die T_2 -Rate sehr rasch zu. Vergleicht man die T_2 -Raten der drei Proben bei einer festen Temperatur in der metallischen Phase (s. Tabelle 8.5) bemerkt man, dass die Rate bei sehr geringer Defektkonzentration zunächst (von Probe FA0605A zu Probe FA0203B) absinkt, wenn sich die Zahl der Defekte erhöht. Jedoch wächst $1/T_2$ bei einer weiteren Erhöhung von x_d danach von Probe FA0203B zu der bestrahlten Probe FA0401C wieder an. Diese nicht monotone Variation der transversalen Relaxationsrate, sowie das davor beschriebene Temperaturverhalten ergibt sich aus dem Wechselspiel der drei die Relaxationsprozesse in Arenradikalkationsalzen dominierenden Wechselwirkungen (vgl. Kapitel 5.3.2). Diese Prozesse sind die Hyperfeinwechselwirkung, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in den einzelnen Molekülstapeln und die Austauschwechselwirkung zwischen Leitungselektronen- und Defektspins und schließlich durch die stark unterdrückte Spin-Bahn-Kopplung der Leitungselektronen (Elliot-Mechanismus). Die Austauschkopplung ist durch die in Kapitel 5.3.2 beschriebene „Flaschenhals“-Situation bezüglich der Spingitterrelaxation gekennzeichnet [41, 75, 174]. Durch Zunahme der Defektkonzentration aufgrund der Protonenbestrahlung gewinnt der Elliot-Mechanismus an Bedeutung und ist daher für die wieder ansteigende T_2 -Rate verantwortlich [82, 175, 176].

8.2.4 Analyse des Temperaturverhaltens

Dieser Abschnitt behandelt die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante $D(T)$. Die Transportmechanismen sollen näher untersucht werden. Dabei steht die Analyse der Art des Transportes der Leitungselektronen in dem quasi-eindimensionalen Modellsystem $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ im Mittelpunkt. Es geht um die Klärung der Frage nach der korrekten Beschreibung eines quasi-eindimensionalen Systemes, dessen Grundzustand eine Ladungsdichtewelle aufweist. Die Messergebnisse werden in Hinblick auf die Theorie der Luttinger- bzw. Fermi-Flüssigkeit diskutiert, um Hinweise für oder gegen das eine oder das andere Modell zu finden.

Spin-Ladungstrennung

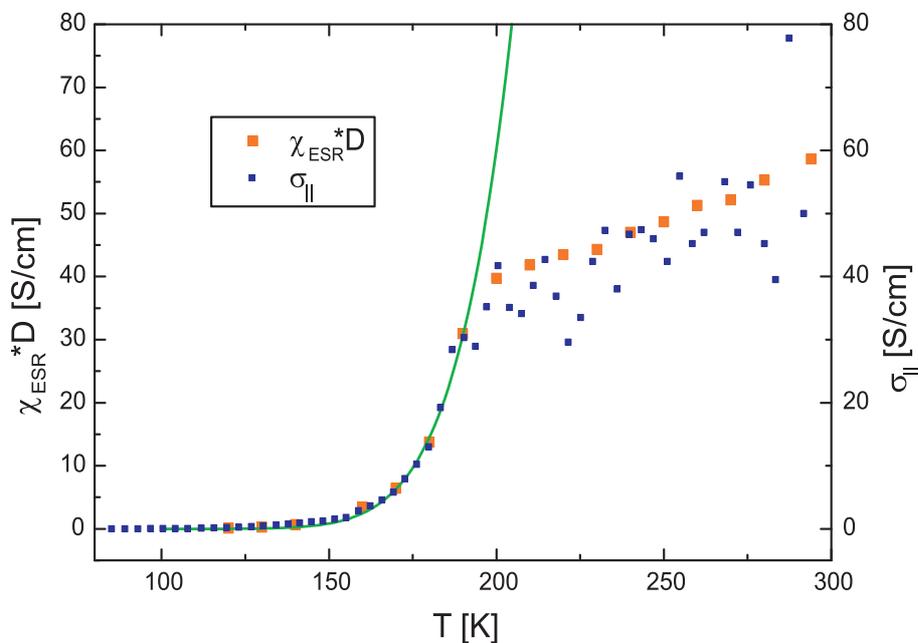


Abbildung 8.28: Skalierung des Produktes aus ESR-Suszeptibilität und Diffusion mit der Längsleitfähigkeit σ_{\parallel} für Probe FA0203B. Die Kurve zeigt die Tieftemperaturanpassung mit einem Aktivierungsgesetz.

Als erste Möglichkeit zur Überprüfung der Existenz eines Luttinger-Flüssigkeitsverhalten bietet sich natürlich die Überprüfung der Spin-Ladungstrennung an. Für Probe FA0203B und den bestrahlten Kristall FA0401C liegen die dafür notwendigen Datensätze, der Mikrowellenleitfähigkeit σ (Abb. 8.17), der ESR-Suszeptibilität χ_{ESR} (Abb. 8.20), sowie der Längsdiffusion D_{\parallel} (Abb. 8.25) vor. Über die Einstein-Beziehung ist damit ein Vergleich zwischen Leitfähigkeit und dem Produkt aus Dif-

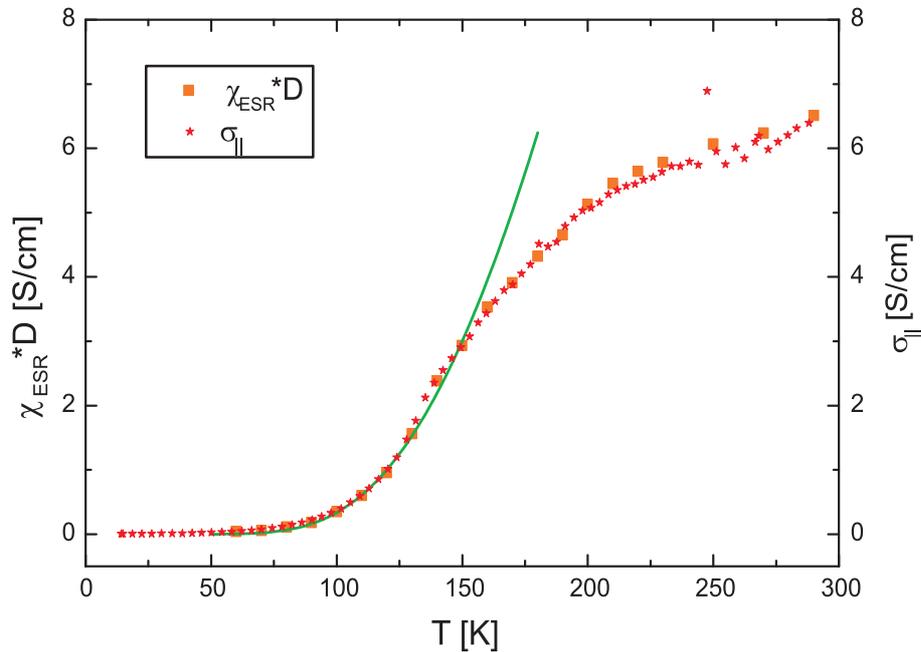


Abbildung 8.29: Skalierung des Produktes aus ESR-Suszeptibilität und Diffusion mit der Längsleitfähigkeit σ_{\parallel} für Probe FA0401C. Die Kurve zeigt die Tieftemperaturanpassung mit einem Aktivierungsgesetz.

fusion und Suszeptibilität, bei entsprechender Skalierung möglich. Die Ergebnisse sind in den Schaubildern 8.28 für Probe FA0203B und 8.29 für FA0401C dargestellt. Wie man sieht, sind über die Suszeptibilität die Diffusionsmessungen die Leitfähigkeitsdaten im Rahmen der Messfehler vergleichbar. Eine Spin-Ladungstrennung bzw. eine unterschiedliche Geschwindigkeit von Spin und Ladung ist in der Toleranz der Messgenauigkeit nicht beobachtbar, muss also falls vorhanden, sehr klein sein.

Man muss zugestehen, dass dieser Datenvergleich als eine Art Konsistenztest hinsichtlich der messtechnischen Apparaturen, der unterschiedlichen Messverfahren und der Auswertemethoden angesehen werden muss. Die nicht vorhandene Abweichung zeigt vielmehr, dass „kein Signal verloren ging“, d.h. keine Fehler hinsichtlich Apparaturen, Messungen oder der Datenanalyse vorhanden sind. Ein drastisches Abweichen zwischen beiden Kurven, also der Diffusion und Suszeptibilität einerseits und Leitfähigkeit andererseits, würde weitere Messungen und Analysen, ähnlich denen des nächsten Abschnittes, nach sich ziehen, um jegliche Zweifel auszuräumen.

Datenanpassung im Luttinger- und Fermi-Flüssigkeitsmodell

Eine konsistente Methode zur Überprüfung der Luttinger- bzw. Fermi-Flüssigkeitstheorie stellt der Vergleich der theoretischen Vorhersagen beider Modelle bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Transportgrößen und einer entsprechenden Datenanpassung dar.

Wie in Kapitel 3 ausführlich erläutert, ist das Temperaturverhalten eines Systems mit CDW-Grundzustand und dreidimensionalen Peierlsübergang, im Falle der Fermi-Flüssigkeit, sowohl oberhalb (Aufgrund von Fluktuationen) als auch unterhalb durch eine temperaturabhängige Energielücke $\Delta(T)$ gekennzeichnet. Eine Beschreibung, die der eines Halbleiters ähnelt, ist daher möglich. Oberhalb des Peierlsübergangs T_P bildet sich aufgrund von vorhandenen Fluktuationen eine räumlich und zeitlich lokalisierte Ladungsdichtewelle aus. Die Situation ist mit Hilfe einer nur schwach temperaturabhängigen effektiven Energielücke (Pseudogap) $2\Delta_{eff}(T)$ beschreibbar. Für Temperaturen unterhalb der Peierlstemperatur $T < T_P$ weist die Energielücke $\Delta(T)$ der Ladungsdichtewelle eine Abhängigkeit auf, die der der BCS-Theorie gleicht und sich erst für $T \ll T_P$ dem konstanten Wert $2\Delta(0)$ nähert. Bei einer Anpassung temperaturabhängiger physikalischer Größen, wie $D(T)$ oder $l_c(T)$, mit einem Aktivierungsgesetz stimmt daher, für den Hochtemperaturbereich, die so ermittelte statische Energielücke Δ_{HT} wegen der geringen Temperaturabhängigkeit von $2\Delta_{eff}(T)$ mit dieser überein. Dagegen muss bei der thermisch aktivierten Anpassung im Tieftemperaturbereich unterhalb von T_P berücksichtigt werden, dass der aus dem Fit gewonnene temperaturunabhängige Wert der Energielücke Δ_{TT} lediglich eine qualitative, phänomenologische Parametrisierung darstellt, die nicht der eigentlich vorhandenen Bandlücke entspricht, da die tatsächliche Energielücke $\Delta(T)$ temperaturabhängig ist. Damit lassen sich aus den Anpassungen mittels thermischer Aktivierung zwar keine quantitativen Aussagen bezüglich der tatsächlichen Energielücke $2\Delta(0)$ machen, doch ist natürlich ein qualitativer Vergleich der drei Proben vor allem in Hinblick auf die Defektkonzentration möglich. Bezüglich der Zielsetzung der Untersuchung ist dies völlig ausreichend, da nur der Vergleich der Theorien und der sich daraus ergebenden Wahl der anzupassenden Funktion interessiert. Zusammenfassend erwartet man also im Rahmen der Fermi-Flüssigkeitstheorie Temperaturabhängigkeiten, die einem Aktivierungsgesetz folgen.

Anders ist die Situation aus Sicht des Luttinger-Flüssigkeitsmodells. Für die Impulsverteilungsfunktion und die Zustandsdichte (s. Kapitel 3.5 Gleichung (3.31) und Gleichung (3.32)) ergeben sich Potenzgesetze. Daher gilt dies natürlich auch für alle damit verbundenen physikalischen Größen, speziell auch für die Leitfähigkeit (s. Gleichung (3.36) und (3.38)) und die Diffusion.

Im Folgenden werden also die Diffusionskonstante $D(T)$ auf ihr temperaturabhängiges Verhalten überprüft, indem jeweils die Messergebnisse aus Schaubild 8.25 mit einem Aktivierungsgesetz,

$$D(T) = D_{\infty} \exp \{-\Delta E/k_B T\} \quad (8.3)$$

bzw. einem Potenzgesetz der Form

$$D(T) = D(T_P)(T/T_P)^{\delta} \quad (8.4)$$

angepasst wurde.

Für alle drei Proben FA0605A, FA0203B und FA0401C wurde, jeweils getrennt für die parallele und senkrechte Orientierung, die Diffusionskonstante über der Temperatur in einem linearen Maßstab aufgetragen. Die einzelnen Datensätze des Diffusionsverlaufs wurden nun mit der Funktion (8.3) bzw. (8.4) ober- und unterhalb des Peierlsübergangs mathematisch angeglichen. Damit ist garantiert, dass die Fehler des Fits und der χ^2 -Test beider Anpassungen miteinander vergleichbar sind.

In den Diagrammen 8.30-8.35 ist die Temperaturabhängigkeit der Diffusion und die entsprechenden Fits der beiden Modelle für den Hoch- und den Tieftemperaturbereich dargestellt. Wie sich zeigt, sind die beiden Anpassungen von gleicher Genauigkeit, die jeweiligen Fehler sind praktisch identisch. Sowohl ein thermisch aktiviertes Verhalten, das dem Konzept der Fermi-Flüssigkeit entspricht, als auch ein Potenzgesetz, das für eine Luttinger-Flüssigkeit sprechen würde, beschreiben die Situation ober- und unterhalb des Peierlsübergangs äußerst präzise. Man kann weder optisch noch mathematisch entscheiden, welche Anpassung das Temperaturverhalten des Diffusionskoeffizienten $D(T)$ besser wiedergibt. Das prinzipielle Problem stellt der geringe Temperaturbereich dar, der für das mathematische Abgleichen der Daten mit den theoretischen Modellen zur Verfügung steht. Dadurch sind beide Funktionen (8.3) und (8.4) in dem schmalen Temperaturintervall von maximal etwa 100 K nahezu identisch, wie man sich anhand einer Taylor-Reihenentwicklung verdeutlichen kann. Leider ist diese systematische Limitation kaum zu beheben. Zu tieferen Temperaturen hin lässt sich der Messbereich kaum ausdehnen. Der Grund liegt in dem Verhalten der Leitungselektronen. Einerseits wird deren Anzahl und damit deren Signal aufgrund der existierenden und sich immer weiter öffnenden Bandlücke $\Delta(T)$ immer geringer. Zum anderen wird deren Relaxationsrate $1/T_2$, wie an Schaubild 8.27 deutlich zu erkennen ist immer schneller. Bei etwa 80-90 K unterhalb von T_P stößt man an die messtechnischen Grenzen des Puls-ESR-Spektrometers. Auch der physikalisch viel entscheidendere Hochtemperaturbereich $T > T_P$ ist nicht über die Raumtemperatur erweiterbar. Die Stabilität der Arenradikalkationensalze ist in Hinblick auf die Temperatur oberhalb der Raumtemperatur begrenzt. Die Kristalle neigen dazu, zu dissoziieren und sich aufzulösen (zu verdampfen).

Daher zeigen die Schaubilder 8.30-8.35 bereits den maximal zugänglichen Temperaturbereich. Es bietet sich keine Möglichkeit an, diesen zu erweitern und damit einen größeren Intervall für die Anpassungen zur Verfügung zu haben.

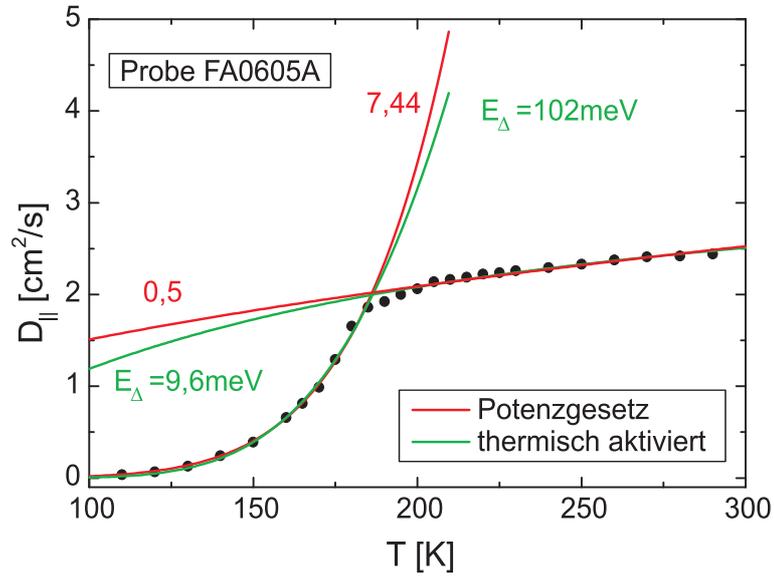


Abbildung 8.30: Lineare Auftragung der Längsdiffusion D_{\parallel} der Probe FA0605A in Abhängigkeit der Temperatur und entsprechende Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz für den Hoch- und Tieftemperaturbereich.

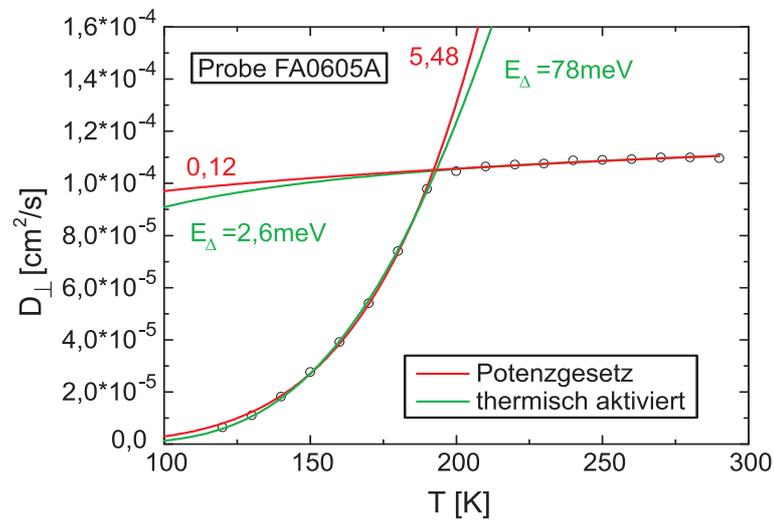


Abbildung 8.31: Lineare Auftragung der Querdiffusion D_{\perp} der Probe FA0605A in Abhängigkeit der Temperatur und entsprechende Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz für den Hoch- und Tieftemperaturbereich.

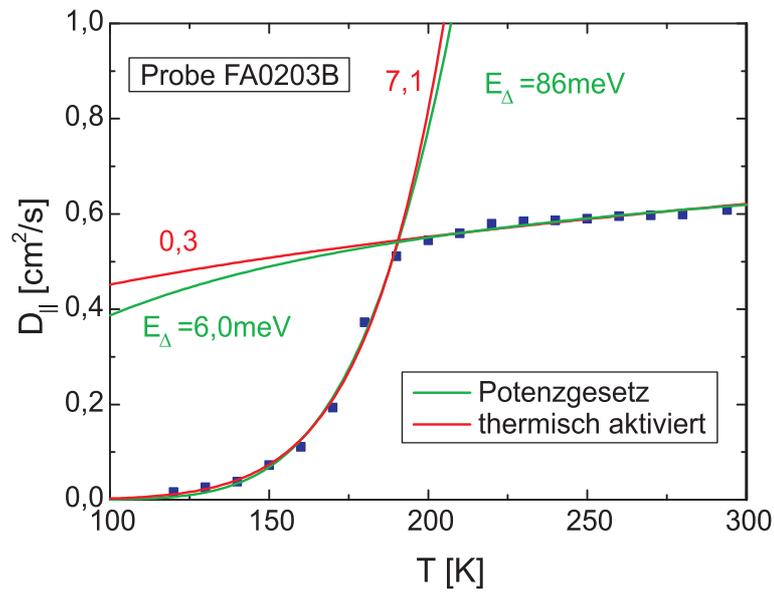


Abbildung 8.32: Lineare Auftragung der Längsdiffusion D_{\parallel} der Probe FA0203B in Abhängigkeit der Temperatur und entsprechende Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz für den Hoch- und Tieftemperaturbereich.

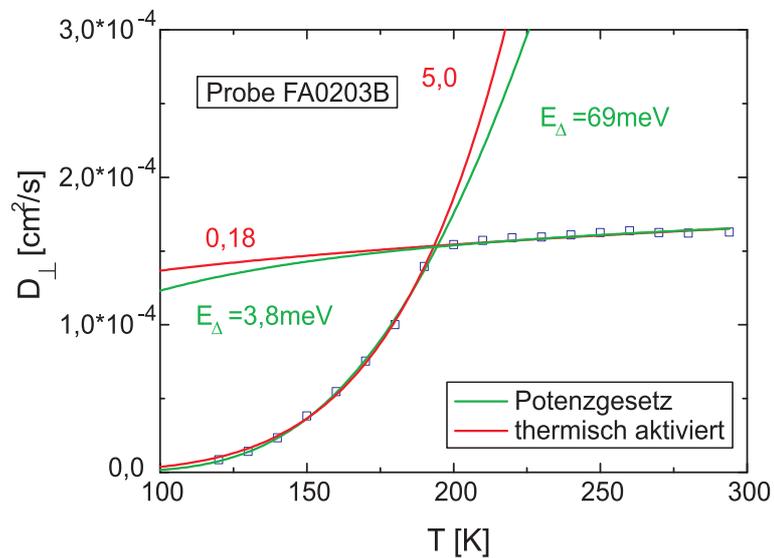


Abbildung 8.33: Lineare Auftragung der Querdiffusion D_{\perp} der Probe FA0203B in Abhängigkeit der Temperatur und entsprechende Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz für den Hoch- und Tieftemperaturbereich.

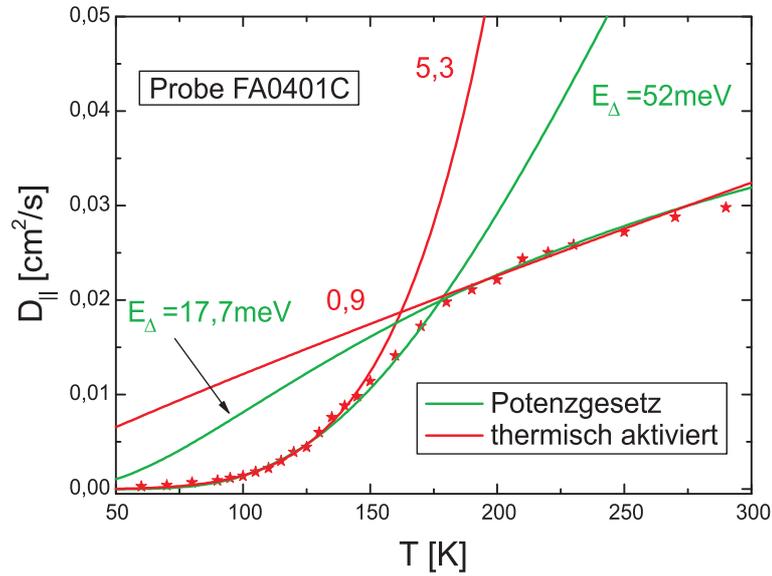


Abbildung 8.34: Lineare Auftragung der Längsdiffusion D_{\parallel} der Probe FA0401C in Abhängigkeit der Temperatur und entsprechende Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz für den Hoch- und Tieftemperaturbereich.

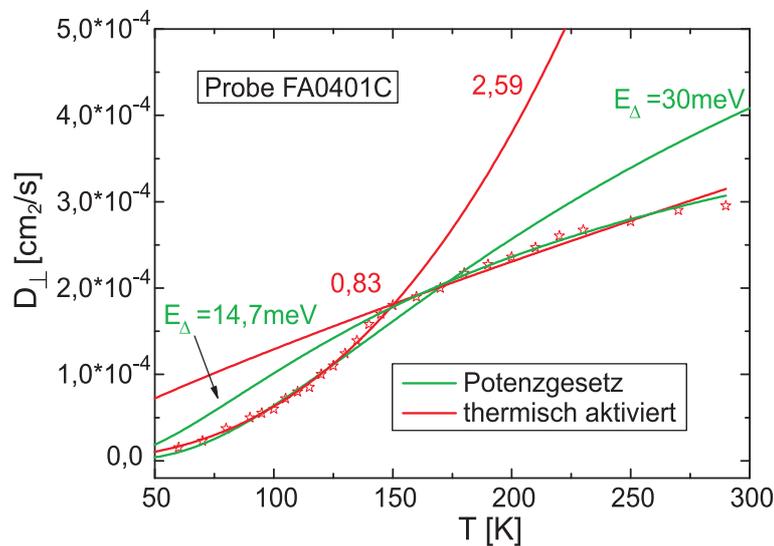


Abbildung 8.35: Lineare Auftragung der Querdiffusion D_{\perp} der Probe FA0401C in Abhängigkeit der Temperatur und entsprechenden Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz für den Hoch- und Tieftemperaturbereich.

Ein Ausweg erschließt sich aus der Theorie der Luttinger-Flüssigkeit selbst. Es ist möglich die aus der Anpassung mit einem Potenzgesetz gewonnen Exponenten auf ihren physikalischen Sinn zu überprüfen. Diese Analyse auf die Konsistenz des Parameters beruht auf folgendem Konzept. Für die Temperaturabhängigkeit einer Luttinger-Flüssigkeit gilt, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, folgende Relationen für Transport parallel und senkrecht zur Stapelachse:

$$\sigma_{\parallel}(T) \propto T^{3-n^2K_{\rho}} \quad (8.5)$$

$$\sigma_{\perp}(T) \propto T^{2\alpha-1} \quad (8.6)$$

Dabei bezeichnet $1/n$ die Bandfüllung des quasi-eindimensionalen Leiters. Bei einer Bandfüllung von $1/2$, wie sei bei (FA)₂PF₆ vorliegt (s. Kapitel 3.6.2) folgt damit

$$\sigma_{\parallel}(T) \propto T^{3-4K_{\rho}} \quad (8.7)$$

Die Parameter α und K_{ρ} sind miteinander durch die Relation

$$\alpha = \frac{K_{\rho} + K_{\rho}^{-1} - 2}{4} \quad (8.8)$$

verknüpft. Durch diese Beziehung sind σ_{\parallel} und σ_{\perp} eindeutig miteinander verbunden. Bestimmt man also aus der temperaturabhängigen Anpassung beispielsweise den Exponenten des Längstransportes σ_{\parallel} , lässt sich automatisch über K_{ρ} auch α ermitteln, der dann den Exponenten der Querleitfähigkeit σ_{\perp} festlegt. Vergleicht man nun diesen theoretischen Wert mit dem der sich aus der Anpassung ergibt, lässt sich überprüfen, ob Luttinger-Flüssigkeitsverhalten vorliegt oder nicht. Oft reicht auch schon der Vergleich des Parameters K_{ρ} mit bekannter quasi-eindimensionaler Systeme. Entsprechendes gilt für die Diffusion. Dieser Konsistenztest wurde für alle Diffusionsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.6 zusammengefasst. Wie sich zeigt stimmen die theoretisch ermittelten Exponenten $\delta_{\parallel,HT,theo}$ nicht mit denen aus der mathematischen Anpassung $\delta_{\parallel,HT}$ und $\delta_{\parallel,TT}$ überein, wobei der Index HT den Hochtemperaturbereich und TT Tieftemperaturbereich bezeichnet. Aufgrund dieser Unstimmigkeit zwischen den aus der Anpassung gewonnenen Parametern und den theoretisch berechneten, gibt es keinen stichhaltigen Beweis für eine zwingende Beschreibung der Leitungselektronen des Arenradikalkationensalzes (FA)₂PF₆ im Rahmen der Luttinger-Flüssigkeitstheorie. In Hinblick auf die in den Arensalzen im Vergleich zur Elektron-Elektron-Kopplung dominierende Elektron-Phonon-Wechselwirkung scheint dies auch plausibel, im Gegensatz beispielsweise zu den Bechgaard-Salzen (s. Kapitel 3.6.1). Aufgrund der vorherrschenden Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist die Beschreibung mittels temperaturabhängiger Bandlücke, ähnlich der Situation in einem Halbleiter angemessen. Zusammenfassend gesagt, lassen sich die physikalischen Eigenschaften und das Transportverhalten des

	Probe		
	FA0605A	FA0203B	FA0401C
$\delta_{\perp,HT}$	0,12	0,18	0,83
$\delta_{\parallel,HT,theo}$	2,0	2,03	2,27
$\delta_{\parallel,HT}$	0,5	0,3	0,9
$\delta_{\perp,TT}$	5,48	5,0	2,59
$\delta_{\parallel,TT,theo}$	2,72	2,31	2,44
$\delta_{\parallel,TT}$	7,4	7,1	5,31

Tabelle 8.6: Auflistung und Vergleich der Exponenten, die sich aus den Anpassungen mit einem Potenzgesetz ergeben (δ -Parameter ohne Index „theo“) und den sich aus der Luttinger-Flüssigkeit theoretisch ergebenden Exponenten ($\delta_{\parallel,TT,theo}$, $\delta_{\parallel,HT,theo}$). Die theoretischen Werte wurden mit Hilfe von $\delta_{\perp,HT}$ und $\delta_{\perp,TT}$ berechnet, da diese laut Theorie mit dem Exponent des Transportes parallel der Stapelachse verknüpft sind und diese damit automatisch festlegen (s. Text). Man sieht deutlich die Diskrepanz zwischen berechneten und den angepassten Parametern.

quasi-eindimensionalen Peierlssystem in dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Modell darstellen.

Auf ein charakteristisches Merkmal sei abschließend noch hingewiesen. In der linearen Auftragung der Diffusion als Funktion der Temperatur erkennt man in den Messungen der Längsdiffusion $D_{\parallel}(T)$ deutlich, dass schon oberhalb der Peierlstemperatur T_P die Diffusion stärker abnimmt. Ganz analog zum Verhalten der charakteristischen Kettenlänge $l_C(T)$ (vgl. Schaubild 8.26), liegt dieser größere Abfall der Steigung im Bereich des strukturellen Phasenübergangs $T_S \approx 202$ K. Dies stellt auch eine Gemeinsamkeit mit den Messungen an $(PE)_2AsF_6 \cdot \frac{2}{3}THF$ dar. Es scheinen also auch ähnliche Prozesse für diese Verhalten verantwortlich zu sein (vgl. Abschnitt 8.1.4)

8.2.5 Defekteinfluss und Anisotropie

Abschließend soll die Wirkung der paramagnetischen Defekte auf die physikalischen Eigenschaften von $(FA)_2PF_6$ diskutiert werden. Anhand des Vergleichs der drei Proben FA0506A, FA0203B und FA0401C, die sich jeweils in der Defektkonzentration unterscheiden, lassen sich systematisch die defektbedingten Veränderungen eines quasi-eindimensionalen organischen Leiter mit einem Ladungsdichtewelle-

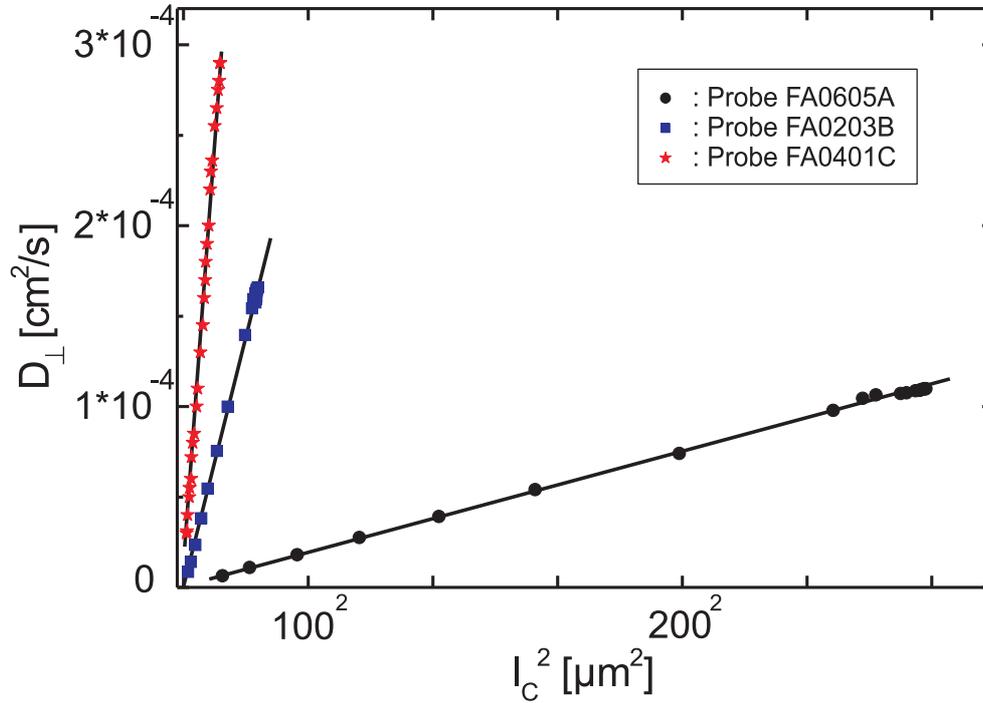


Abbildung 8.36: Lineare Korrelation: Auftragung von $D_{\perp}(T)$ über $l_C^2(T)$ für alle drei Proben FA0605A, FA0203B und FA0401C. Die durchgezogenen Geraden dienen zur optischen Verdeutlichung.

Grundzustand beobachten. Als erstes nimmt mit steigender Defektkonzentration das Curie-artige Tieftemperatursignal beträchtlich zu, wie die cw-ESR-Messungen in Schaubild 8.20 deutlich belegen. Daneben wirkt der Einfluss der Defekte eine Verschiebung des Peierlsüberganges zu tieferen Temperaturen. Damit einher geht ein „Aufweichen“ der Anomalien der temperaturabhängigen Größen $\sigma(T)$, $\chi(T)$ und $D(T)$. Anders ausgedrückt sind mit zunehmender Defektanzahl die Unstetigkeiten der temperaturabhängigen Parameter weniger ausgeprägt. Die Anpassungen (vgl. Abbildungen 8.30-8.35, sowie Tabellen A.1 und A.2) unterhalb des Peierlsübergangs ergeben, dass die Aktivierungsenergien von $\sigma_{\parallel}(T)$, $\chi(T)$ und $D_{\parallel}(T)$ mit steigendem Defektgehalt abnehmen. Im metallischen Bereich oberhalb von T_P führt der Einfluss der Defekte zu einer Erniedrigung der Absolutwerte von $\sigma_{\parallel}(T)$, $l_C(T)$ und $D_{\parallel}(T)$. Insgesamt gesehen nimmt die Anisotropie mit steigender Anzahl von Defekten ab, wie dies aus den Diagrammen 8.17 und 8.25 klar hervorgeht. Der Quertransport, d. h. $\sigma_{\perp}(T)$ und $D_{\perp}(T)$, nimmt aber gleichzeitig zu. Die Defekte unterstützen und verstärken also eindeutig die Quertransportprozesse. Grund ist der Anstieg der Rate von Querhüpfprozessen $1/\tau_{\perp} = D_{\perp}/b^2$ der Ladungsträger, da diese von einem

Leitungskanal auf einen Nachbarkanal wechseln, um die Defekte zu umgehen. Eine entscheidende Rolle für das Temperaturverhalten der Diffusion spielt die charakteristische Kettenlänge l_C . Diese zeigt im metallischen Hochtemperaturbereich eine extrem geringe Abhängigkeit von der Temperatur. In der Nähe des strukturellen Phasenübergangs $T_S \approx 202$ K beginnt l_C rascher abzusinken. Unterhalb der Peierlstemperatur T_P ist der Abfall der Steigung nochmals größer. Die Größe l_C scheint den Raum anzugeben der den übriggebliebenen Leitungselektronen im Tieftemperaturbereich noch zur Verfügung steht. Mit wachsendem Defektanteil der Proben wird unterhalb der Peierlstemperatur die Steigung der Abnahme von l_C flacher.

Bei der Analyse der Quertransportmechanismen und der charakteristischen Kettenlänge fällt eine interessante Besonderheit auf. $l_C^2(T)$ und $D_{\perp}(T)$ sind, wie im Falle von $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$, miteinander korreliert. Trägt man für alle drei $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Proben die beiden Parameter entsprechend auf, ergibt sich das in Abbildung 8.36 zu sehende Resultat. Deutlich kann man die Skalierung beider Größen erkennen. Eine genaue Erklärung für diese Korrelation gibt es nicht. Die Tatsache, dass die den Leitungselektronen zur Verfügung stehende Kanallänge den Quertransport erhöht, liefert wieder ein Argument gegen die Existenz einer möglichen unterschiedliche Dispersion des Spin- und Ladungstransportes.

Wie oben beschrieben, wurde der Einfluss, den die Defekte auf die Prozesse der Längs- und Querbewegung bezüglich der Leitungskanäle der Elektronen haben, analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass sich der Effekt auf den Leitungselektronentransport entlang der Stapelrichtung der Arenmoleküle von dem senkrecht dazu unterscheidet. Mit dieser genauen Kenntnis der Wirkung der paramagnetischen Defekte auf die physikalischen Transporteigenschaften der Leitungselektronen des quasi-eindimensionalen organischen Leiters $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ ist es möglich, auf die intrinsische Anisotropie zu extrapolieren. Zur Bestimmung dieser Anisotropie eines idealen Kristalls ohne jegliche Defekte, verwendet man den in Kapitel 6.5 hergeleiteten Zusammenhang zwischen charakteristischer Kettenlänge und der Anzahl der Querhüpfprozesse. Dazu berechnet man als erstes die Verteilung die die Häufigkeit (Wahrscheinlichkeit) der maximalen Anzahl der Kanalwechsel pro Elektron bezüglich einer Kettenlänge angibt:

$$n_{lc}(l) = \frac{2L}{ll_c} \cdot \exp\left(-\frac{l}{l_c}\right) \quad (8.9)$$

Diese Funktion ist für alle drei Proben in dem Schaubild 8.37 dargestellt. Indirekt ist auch hier wieder der Einfluss der Defekte erkennbar. Dieser bewirkt die besagte Verkürzung der Leitungskanäle, die sich in den Messungen der begrenzten Diffusion in einer Abnahme der charakteristischen Kettenlänge l_C bemerkbar macht. Diese beeinflusst wiederum die Funktion $n_{lc}(l)$. Für eine beliebig wählbare aber feste Länge l nimmt die Wahrscheinlichkeit (Häufigkeit) der maximalen Anzahl der Kanalwechsel

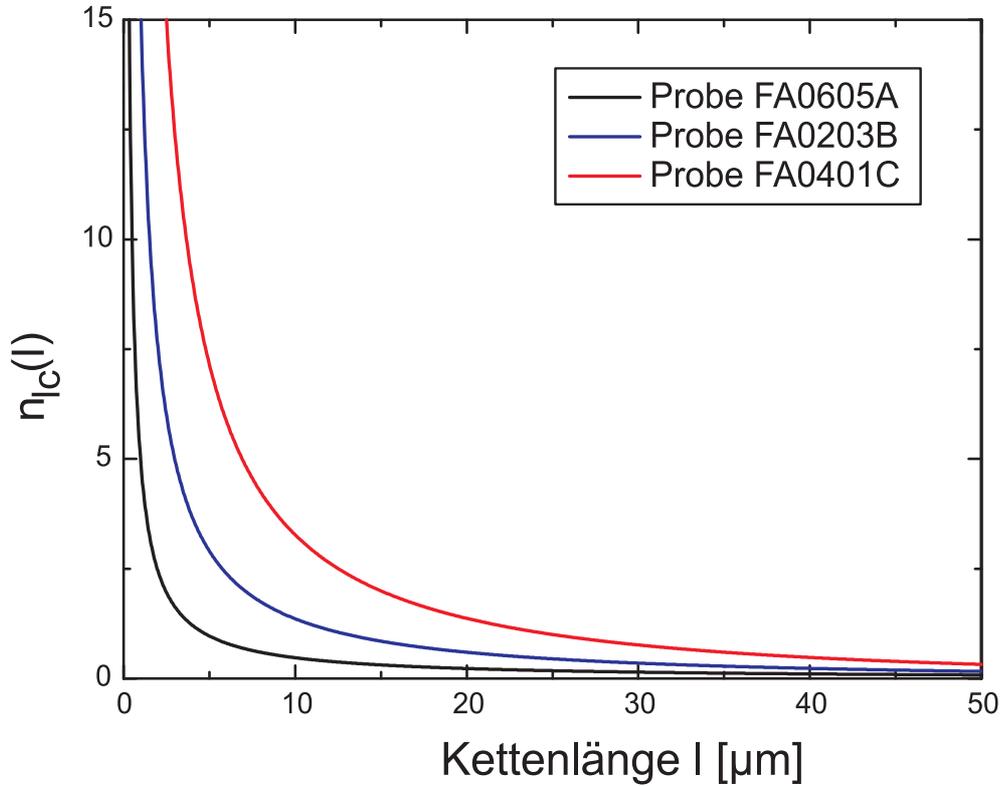


Abbildung 8.37: Wahrscheinlichkeitsverteilung der maximalen Anzahl der Querhüpfprozesse pro Kettenlänge l .

pro Elektron bezüglich einer Kettenlänge mit der Defektkonzentration zu. Anschaulicher formuliert nimmt für eine festen Kanallänge l , die auch als Distanz des von einem Leitungselektron im Kristall zurückgelegten Weges interpretiert werden kann, die Häufigkeit der maximalen Anzahl der Querhüpfprozesse mit steigender Defektkonzentration erheblich zu.

Integriert man nun diese Funktion $n_{lc}(l)$ jeweils über die Kristalllänge L der einzelnen Proben erhält man die maximale mittlere Anzahl der Kanalwechsel pro Elektron:

$$\langle n_{lc}(L) \rangle = \int_0^L n_{lc}(l) dl \quad (8.10)$$

Für große charakteristische Kettenlängen l_c nähert sich die Funktion $n_{lc}(l)$ asymptotisch der Null an. Die Häufigkeit eines Wechsels nimmt für große Poren erwartungsgemäß ab. Somit konvergiert das Integral der Gleichung (6.28) für große Kristalle gegen einen endlichen Wert. Damit hat man über die charakteristische Kettenlänge l_c eine Relation zwischen der Defektkonzentration und Anisotropie gefunden. Für

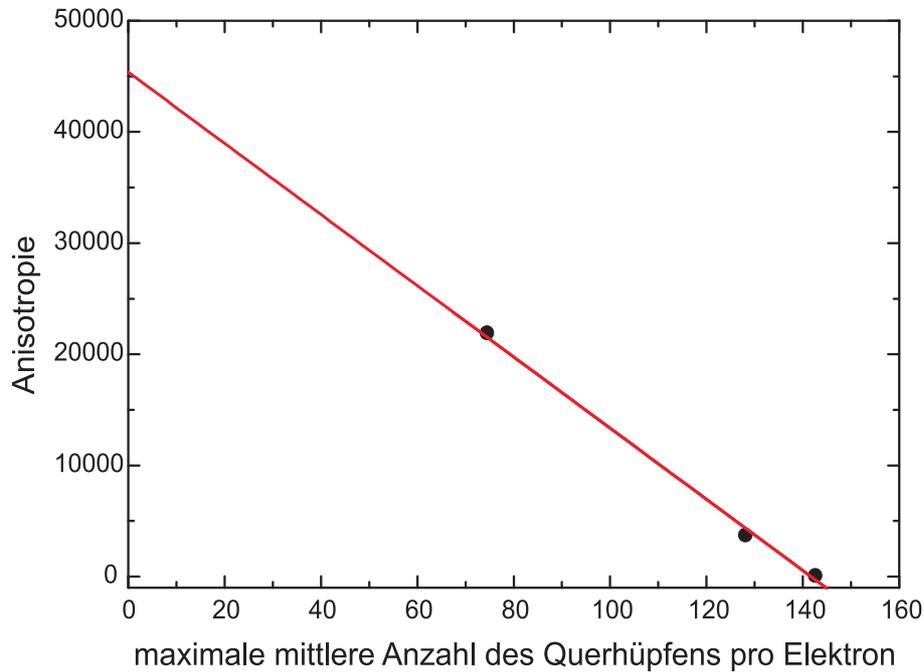


Abbildung 8.38: Anisotropie der Diffusion als Funktion der maximalen mittleren Anzahl des Querhüpfens pro Elektron. Die rote Gerade ergibt sich aus der linearen Regression.

unterschiedliche l_c -Werte, die mit der Defektkonzentration variieren, lässt sich immer eine mittlere Anzahl der Querhüpfprozesse pro Elektron bestimmen, die wiederum die Anisotropie beeinflussen. Daher ist es durch eine Auftragung der Anisotropie über $\langle n_{l_c}(L) \rangle$ möglich, auf die intrinsische Anisotropie ($l_c = \infty$) zu extrapolieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.38 zu sehen. Es zeigt die Anisotropie in Abhängigkeit der maximalen mittleren Anzahl der Kanalwechsel pro Elektron der drei untersuchten $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle FA0605A, FA0203B und FA0401C. Deutlich ist ein linearer Zusammenhang zwischen den der Proben erkennbar, wie die lineare Regression, die als rote Gerade im Schaubild zu sehen ist, belegt. Geht man von diesem Zusammenhang aus, ergibt sich eine intrinsische Anisotropie von $D_{\parallel}/D_{\perp} \approx 45000$. Natürlich ist dies nur eine Abschätzung. Es soll jedoch im Folgenden plausibel argumentiert werden, dass es sich dabei um eine nicht zu schlechte Näherung handelt und der Wert eher eine obere Schranke der Anisotropie angibt. Dazu bedient man sich dem in diesem Zusammenhang oft verwendeten und von Th. Schimmel entwickelten Bild eines Widerstandsnetzwerkes [31, 68, 69]. Der Gesamtwiderstand des Kristalls setzt sich dabei aus zwei Beiträgen zusammen. Zum einen aus einem konstanten Wert R_{\parallel} für den idealen Längstransport. Dieser entspricht also dem eines defektfreien Kristalls bzw. dem Widerstand den man zwischen zwei Defekten in einem Leitungs-

kanal messen würde. Zum anderen aus dem aufgrund der Anisotropie viel höheren Querwiderstand R_{\perp} . Letzterer muss noch mit der Anzahl der Querhüpfprozesse n , die das Elektron während der Propagation durch den Kristall durchführt, multipliziert werden. Der Gesamtwiderstand ist also $R_{ges} = R_{\parallel} + n \cdot R_{\perp}$. Dies stellt einen linearen Zusammenhang dar, so dass dies auch für die Anisotropie zu erwarten ist. Somit stellt die ermittelte intrinsische Anisotropie keine allzu schlechte Näherung dar, sondern zumindest eine plausible Abschätzung nach oben.

8.3 Abschließende Betrachtungen

Die Messungen und Analysen der Transporteigenschaften der Arenradikalkationensalzen $(PE)_2AsF_6 \cdot \frac{2}{3}THF$ und $(FA)_2PF_6$ unterstreichen den extrem eindimensionalen Charakter dieser Systeme. Das belegen die aus den Auswertungen gewonnenen Anisotropien der Diffusionskonstanten. Bei $(PE)_2AsF_6 \cdot \frac{2}{3}THF$ ergab sich ein Verhältnis von $D_{\parallel}/D_{\perp} = 7300$, in $(FA)_2PF_6$ ergab die Bestimmung des Quotienten den extrem hohen Wert von $D_{\parallel}/D_{\perp} = 21000$. Das Transportverhalten beider quasi-eindimensionalen organischen Leiter weist viele Gemeinsamkeiten auf. Bei beiden Systemen scheint der strukturelle Phasenübergang eine besondere Rolle bei der Längsdiffusion zu spielen. Es zeigt sich, dass sowohl $D_{\parallel}(T)$ als auch $l_C(T)$ schon in der Nähe diese Phasenübergangs deutlich stärker variieren. In $(PE)_2AsF_6 \cdot \frac{2}{3}THF$ ist dieser Effekt stärker, was vielleicht mit der größeren Temperaturdifferenz zwischen strukturellem Phasenübergang T_S und dem Peierlsübergang bei T_P zusammenhängt. Mit dem Erreichen der Peierlstemperatur bei $(FA)_2PF_6$ ist die Abnahme von $D_{\parallel}(T)$ und $l_C(T)$ aber im Vergleich zum strukturellen Phasenübergang viel größer. Dies ist anhand der Unstetigkeit bei T_P deutlich sichtbar.

In beiden Systemen finden sich keine Hinweise, die eine Beschreibung im Rahmen der Luttinger-Flüssigkeitstheorie erfordern. Dies zeigt sich beispielsweise anhand der vorhandenen Korrelation zwischen dem Quadrat der charakteristischen Kettenlänge $l_C^2(T)$ und der Querdiffusion $D_{\perp}(T)$. Dass die den Leitungselektronen zur Verfügung stehende Kanallänge den Quertransport erhöhtem ist ein Indiz gegen eine mögliche unterschiedliche Dispersion des Spin- und Ladungstransportes. Die intensiven Untersuchungen an $(FA)_2PF_6$ -Kristallen unterschiedlicher Defektkonzentration über den maximal zugänglichen Temperaturbereich verstärken diese Annahme. Die direkte Skalierbarkeit von ESR-Suszeptibilität und Diffusion mit der Leitfähigkeit spricht eindeutig gegen eine mögliche Spin-Ladungstrennung im Rahmen der Messgenauigkeit. Anpassungen der temperaturabhängigen Diffusionskonstanten mit Modellen der Luttinger-Flüssigkeitstheorie sind zwar mathematisch nahezu perfekt möglich, die daraus gewonnenen Parameter führen aber zu physikalisch widersprüchlichen und wenig sinnvollen Ergebnissen. Alle diese Tatsachen lassen die Existenz einer Luttinger-Flüssigkeit in den quasi-eindimensionalen organischen Lei-

tern $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ wenig plausibel erscheinen. Es zeigt sich, dass sich alle relevanten temperaturabhängigen Größen ebensogut durch thermische Aktivierung beschreiben lassen. Die Theorie mittels temperaturabhängiger Bandlücke, ähnlich der Situation in einem Halbleiter, scheint angemessen. Zusammenfassend gesagt, lassen sich die physikalischen Eigenschaften und das Transportverhalten der untersuchten quasi-eindimensionalen Peierlssysteme in dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Modell darstellen.

Durch die gezielte Manipulation der Defektkonzentration von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ konnte deren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften quasi-eindimensionaler Systeme, mit besonderem Schwerpunkt auf den Transporteigenschaften, studiert werden. Wie in den vorangegangenen Abschnitten 8.2.3 und 8.2.5 ausführlich erläutert, verändern die Defekte nicht nur die die Leitungselektronenbewegung charakterisierenden Parameter der Leitfähigkeit σ und Diffusion D . Sie wirken sich auch entscheidend auf andere physikalische Größen, wie die transversale Relaxationsrate $1/T_2$ und die Suszeptibilität χ aus. Eine den Transport der Elektronen besonders kennzeichnende Größe ist die strukturelle Kettenlänge l_C , die mittels der Theorie der begrenzten Diffusion zugänglich wird. Mit deren Hilfe gelang es, zusammen mit den aus der Defektvariation gewonnenen Erkenntnissen bezüglich deren Wirkungsweise, auf den Leitungselektronentransport, auf die intrinsische Anisotropie der Diffusionskonstanten D_{\parallel}/D_{\perp} zu extrapolieren. Für diese Anisotropie eines idealen Kristalles ohne Defekte ergibt sich ein Wert von $D_{\parallel}/D_{\perp} \approx 45000$. Die charakteristische Kettenlänge ermöglicht also einen tieferen Einblick in die mikroskopischen Transportprozesse. Damit erhält man ein detaillierteres Gesamtbild von den Mechanismen, die in dem quasi-eindimensionalen organischen Leiter eine Rolle spielen. In Hinblick auf den Einfluss der paramagnetischen Defekte auf den Leitungselektronentransport ergibt sich deshalb folgende Situation. Die Defekte stellen Hindernisse dar, die das quasi-eindimensionale Leitungsband stören. Der Leitungskanal, in dem die Leitungselektronen sich bewegen können wird also unterbrochen. Die Leitungselektronen können jedoch durch Querhüpfprozesse den Leitungskanal wechseln, um so die Defekte zu umgehen. Die Hüpfrate ergibt sich zu $1/\tau_{\perp} = D_{\perp}/b^2$, wobei b der Stapelabstand ist. Bei steigender Defektkonzentration nimmt die charakteristische Kettenlänge l_C ab, die Leitungskanäle werden also kürzer. Damit nimmt auch die Hüpfrate zu. Die Längsdiffusionskonstante wird aber aufgrund der höheren Beimischung der Querbewegung abgesenkt. Genau diese Effekte werden beobachtet. Daneben lässt sich mit der charakteristischen Kettenlänge auch die Temperaturabhängigkeit der Diffusion verstehen.

Die Längsdiffusion und die charakteristische Kettenlänge nehmen, von hohen Temperaturen kommend, mit dem Erreichen der strukturellen Phasenübergangstemperatur T_S merklich ab. Bei diesem Übergang verdrehen sich die Arenstapel gegeneinander (s. Kapitel 2.2.3) und es kommt zu einer Ausbildung von Domänen mit unterschiedlichen Stapelorientierungen. Diese Verdrehungen führen zu Schwankun-

gen (Fluktuationen) in den Kanallängen, die sich in l_C widerspiegeln. Auch die starke Unstetigkeit und der damit verbundene viel größere Abfall der Steigung von $l_C(T)$ und $D_{\parallel}(T)$ im Tieftemperaturbereich lässt sich mit Hilfe der charakteristischen Kettenlänge interpretieren. Die Größe l_C scheint den Raum anzugeben, der den übriggebliebenen Leitungselektronen im Tieftemperaturbereich noch zur Verfügung steht. Zusammen mit der Relation $\mu(T) = eD/k_bT$ ist damit die Temperaturabhängigkeit der Diffusion verständlich. Zum einen liegt die Ursache in der Abnahme der Beweglichkeit unterhalb von T_P , was mit Ergebnissen aus Leitfähigkeitsmessungen und theoretischen Berechnungen in Einklang steht [177, 178]. Jedoch reicht diese Abnahme allein nicht aus, um den Hub des Abfalls vollständig zu erklären. Zusammen mit l_C und der Tatsache, dass nur ein Teil der Kanäle unterhalb von T_P leitend ist, wird die starke Abnahme der Diffusion aber plausibel. Das Temperaturverhalten der Längsdiffusion setzt sich also aus dem der Beweglichkeit und der mikroskopischen Struktur, die durch l_C wiedergegeben wird, zusammen und kommt somit in den Bereich der gemessenen Variation der Größe der Diffusion.

Zusammenfassend lassen sich damit praktisch alle relevanten und beobachtbaren Mechanismen des Leitungselektronentransportes in quasi-eindimensionalen organischen Leitern am Beispiel von $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ in einem Gesamtkonzept deuten und erklären.

Kapitel 9

Zusammenfassung der Resultate

Thema der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Transportmechanismen in quasi-eindimensionalen organischen Leitern mit einem kommensurablen, Peierls-verzerrten Ladungsdichtewelle-Grundzustand. Als Modellsysteme dienten dabei die beiden Arenradikalkationensalze $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}$ und das und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ (PE: Perylen, THF: Tetrahydrofuran, FA: Fluoranthen). Zwei Aspekte standen dabei im Vordergrund der Analysen.

Wie bei allen quasi-eindimensionalen Metallen stellt sich zum einen die Frage nach der korrekten physikalischen Beschreibung der Leitungselektronen im Rahmen der Luttinger- bzw. Fermi-Flüssigkeitstheorie. Das Interesse richtete sich auf die Art des Modelles, mit welchem die elektronischen Transporteigenschaften richtig wiedergegeben werden. Eng verknüpft ist damit die präzise Bestimmung des sog. Quertransportes, d. h. der Elektronenbewegung senkrecht zu der durch extrem hohe Leitfähigkeit ausgezeichneten Richtung. Nach der Theorie gekoppelter Luttinger-Systeme spielt der Quertransport die entscheidende Rolle für das physikalische Verhalten des quasi-eindimensionalen Systems (LF oder FF). Dies führt zur zweiten Zielsetzung dieser Arbeit. Da erwiesenermaßen der sich nie ganz vermeidbare Einfluss von Defekten auf die Transporteigenschaften von quasi-eindimensionalen Leitern ungleich höher ist, als bei dreidimensionalen Metallen, sollte die intrinsische Anisotropie, d. h. die Anisotropie eines idealen Kristalls ohne jegliche Defekte, ermittelt werden.

Daher waren die Messungen von dem Bemühen geprägt die anisotropen Transporteigenschaften der Arenradikalkationensalze möglichst genau zu bestimmen. Dies stellte hohe messtechnische Ansprüche bezüglich des verwendeten Messprinzips dar. Eine präzise Methode stand mit dem Einsatz der Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie zur Verfügung. Mit Hilfe der Puls-ESR-Techniken im X-Band bei $\nu \approx 9,5$ GHz konnte durch das Anlegen eines statischen magnetischen Gradientenfeldes die Elektronenspindiffusion der Leitungselektronen der Arenradikalkationensalze gemessen werden. Die schnellen Messzeiten im ns-Raster waren nur dank der

modernsten Generation von X-Band-Puls-ESR-Spektrometern möglich. Sowohl exakte Positionierung der Probe bezüglich des Gradienten als auch ausgewählte Techniken zur Minimierung störender Feldeinflüsse waren wesentlich, da schon geringste Fehlstellungen bezüglich der Orientierung von etwa $0,5^\circ$, aufgrund des stark anisotropen Charakters, zu riesigen Fehlern führten. Daher wurde auf diese apparativen Details viel Sorgfalt gelegt, um die Fehlerquellen zu minimieren. Mittels geeigneter Auswertemethoden und Modellen der räumlich eingeschränkten Spindiffusion konnte nicht nur der diffusive Transport der Elektronenspins bestimmt werden, sondern man erhielt durch den Parameter der sog. charakteristischen Länge l_C auch Zugang zu der mikroskopischen Struktur der Proben. Dieser Parameter beschreibt die Tatsache, dass in einem realen quasi-eindimensionalen System das Leitungsband durch Defekte gestört wird, d. h. der Leitungskanal, in dem die Leitungselektronen sich bewegen können, also unterbrochen wird. Die Längenverteilung dieser Kanäle wird durch l_C ausgedrückt. Dies erlaubte eine präzise Analyse des für die Transportprozesse so entscheidenden Defekteinflusses. Neben der Puls-ESR-Spektroskopie kamen zur Charakterisierung der Proben auch standardisierte Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen und cw¹-ESR-Analysen zum Einsatz.

$(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$

All diese Techniken und Methoden wurden bei dem System $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ angewandt. Aus den Messungen ergaben sich folgende Resultate. An den Proben konnte die bisher größte je an $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ gemessene Anisotropie von $D_{\parallel}/D_{\perp} = 7300$ nachgewiesen werden. Mittels des Parameters l_C konnte der Einfluss des strukturellen Phasenübergangs, bei dem es zu einer gegenseitigen Verdrehung der Arenstapel im Kristall kommt, auf die Diffusionsprozesse nachgewiesen werden. Diese Verdrehungen führen zu Schwankungen (Fluktuationen) in den Kanallängen aus denen der Kristall aufgebaut ist, die sich in l_C widerspiegeln. Auch die starke Unstetigkeit bei T_P und der damit verbundene viel größeren Abfall der Steigung von $D_{\parallel}(T)$ im Tieftemperaturbereich ist mit Hilfe der charakteristischen Kettenlänge interpretierbar. Die Größe l_C scheint den Raum anzugeben, der den übriggebliebenen Leitungselektronen im Tieftemperaturbereich noch zur Verfügung steht. Weiter ergaben die Analysen, dass die Querdiffusion $D_{\perp}(T)$ und das Quadrat der charakteristischen Länge $l_C^2(T)$ miteinander skalierbar sind. Der Umstand, dass die den Leitungselektronen zur Verfügung stehende Kanallänge den Quertransport erhöht ist dabei Indiz gegen eine mögliche unterschiedliche Dispersion des Spin- und Ladungstransportes. Leider ist eine gezielte Manipulation der Defektkonzentration in diesem System aufgrund vorhandener Lösungsmiteleinschlüsse nicht möglich. Aufgrund der Einschlüsse kann

¹continuous wave

man keine homogene Defektverteilung über die gesamte Probe garantieren.

(FA)₂PF₆

Die Messungen an dem Arenradikalkationensalze (FA)₂PF₆ waren motiviert von dem Bestreben einer exakten Bestimmung der anisotropen Transporteigenschaften. Dabei standen zwei Aspekte im Vordergrund: Zum einen die von der Defektkonzentration unabhängige intrinsische, mikroskopische Anisotropie der Ladungsträger. Diese spiegelt die Verhältnisse eines perfekten Kristalles wider. Zum anderen waren die Quertransportprozesse von besonderem Interesse, die die Art des elektronischen Verhaltens (FF oder LF) kennzeichnen. Im Gegensatz zu (PE)₂AsF₆ · $\frac{2}{3}$ THF, bei dem aufgrund vorhandener Lösungsmiteleinschlüsse keine homogene Defektverteilung über die gesamte Probe garantiert werden kann, ist hier ein kontrolliertes und homogenes Einbringen von zusätzlichen Defekten durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Protonen der Energie $E_P = 25$ MeV möglich. Damit war die Variation der Defektkonzentration für unterschiedliche (FA)₂PF₆-Kristalle regel- und nachweisbar. Über den Einfluss der Defekte auf die Transporteigenschaften gelang eine Extrapolation auf den idealen Kristall.

Im einzelnen ergaben sich folgende Resultate. Die maximal gemessene Anisotropie eines hochreinen (FA)₂PF₆ -Kristalles mit einer Defektkonzentration $x_d = 7,2 \cdot 10^{-5}$ pro Formeleinheit, ergab ein Verhältnis von $D_{\parallel}/D_{\perp} = 21000$. Dieser extrem hohe Wert ist bemerkenswert und unterstreicht den stark eindimensionalen Charakter dieses Systems. Der Einfluss der Defektkonzentration macht sich in einer Abnahme der Längsdiffusion D_{\parallel} entlang der hochleitenden Kanäle bemerkbar, wobei gleichzeitig die Querdiffusion zunimmt. Insgesamt reduziert sich die Anisotropie stark. Bei einer Defektkonzentration von $x_d = 1,1$ % beträgt sie schließlich nur noch $D_{\parallel}/D_{\perp} = 100$. Mikroskopisch ist das Verhalten mit Hilfe der charakteristischen Länge l_C erklärbar, die ebenfalls mit größer werdender Defektzahl sinkt.

Insgesamt wurden bei (FA)₂PF₆ bezüglich des strukturellen Phasenübergangs und des Peierlsübergangs analoge Beobachtungen zu (PE)₂AsF₆ · $\frac{2}{3}$ THF bezüglich D_{\parallel} gemacht. Auch in (FA)₂PF₆ zeigte sich die Korrelation zwischen dem Quadrat der charakteristischen Kettenlänge $l_C^2(T)$ und der Querdiffusion $D_{\perp}(T)$.

Die intensiven Untersuchungen an (FA)₂PF₆-Kristallen unterschiedlicher Defektkonzentration über den maximal zugängliche Messbereich verstärken die Annahme, dass das System kein Luttinger-Flüssigkeitsverhalten aufweist. Die direkte Skalierbarkeit des Produktes von von ESR-Suszeptibilität und Diffusion mit der Leitfähigkeit spricht eindeutig gegen eine mögliche Spin-Ladungstrennung im Rahmen der Messgenauigkeit. Anpassungen der temperaturabhängigen Diffusionskonstanten mit

Modellen der Luttinger-Flüssigkeitstheorie sind zwar mathematisch nahezu perfekt möglich, die daraus gewonnenen Parameter führen aber zu physikalisch widersprüchlichen und wenig sinnvollen Ergebnissen. Alle diese Tatsachen lassen die Existenz einer Luttinger-Flüssigkeit in den quasi-eindimensionalen organischen Leitern $(\text{PE})_2\text{AsF}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{THF}$ und $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ wenig plausibel erscheinen. Es zeigt sich, dass sich alle relevanten temperaturabhängigen Größen ebensogut durch thermische Aktivierung beschreiben lassen. Diese Darstellung mittels temperaturabhängiger Bandlücke $\Delta(T)$, ähnlich der Situation in einem Halbleiter scheint angemessen. Zusammenfassend gesagt, lassen sich die physikalischen Eigenschaften und das Transportverhalten der untersuchten quasi-eindimensionalen Peierlssysteme im Fermi-Flüssigkeitsmodell darstellen.

Durch die gezielte Manipulation der Defektkonzentration von $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ konnte deren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften quasi-eindimensionaler Systeme, mit besonderem Schwerpunkt auf den Transporteigenschaften, studiert werden. Diese beeinflussen nicht nur die Transportmechanismen des quasi-eindimensionalen Systems, sondern wirken sich auch entscheidend auf andere physikalische Größen, wie die transversale Relaxationsrate $1/T_2$ und die Suszeptibilität χ aus.

Mit Hilfe der strukturellen Kettenlänge l_C gelang es, zusammen mit den aus der Defektvariation gewonnenen Erkenntnissen bezüglich deren Wirkungsweise auf den Leitungselektronentransport, auf die intrinsische Anisotropie der Diffusionskonstanten D_{\parallel}/D_{\perp} zu extrapolieren. Für diese Anisotropie eines idealen Kristalles ohne Defekte ergab sich ein Wert von $D_{\parallel}/D_{\perp} \approx 45000$. Die charakteristische Kettenlänge ermöglicht also einen tieferen Einblick in die mikroskopischen Transportprozesse. Dies war die letzte Untersuchung zu quasi-eindimensionalen leitfähigen Aren-Radikalkationensalzen, die in der Arbeitsgruppe des Physikalischen Instituts vorgesehen war. Die Bedeutung der unvermeidbaren Defekte für die makroskopisch messbaren Eigenschaften der Leitungselektronen-Spindiffusion sollte quantitativ erfasst werden. Dies ist hier für ein Perylen- und ein Fluoranthen gelungen. Damit ergibt sich ein detaillierteres Gesamtbild von den Mechanismen die in dem quasi-eindimensionalen organischen Leitern eine Rolle spielen.

Anhang A

Weitere Anpassungen

A.1 Suszeptibilität

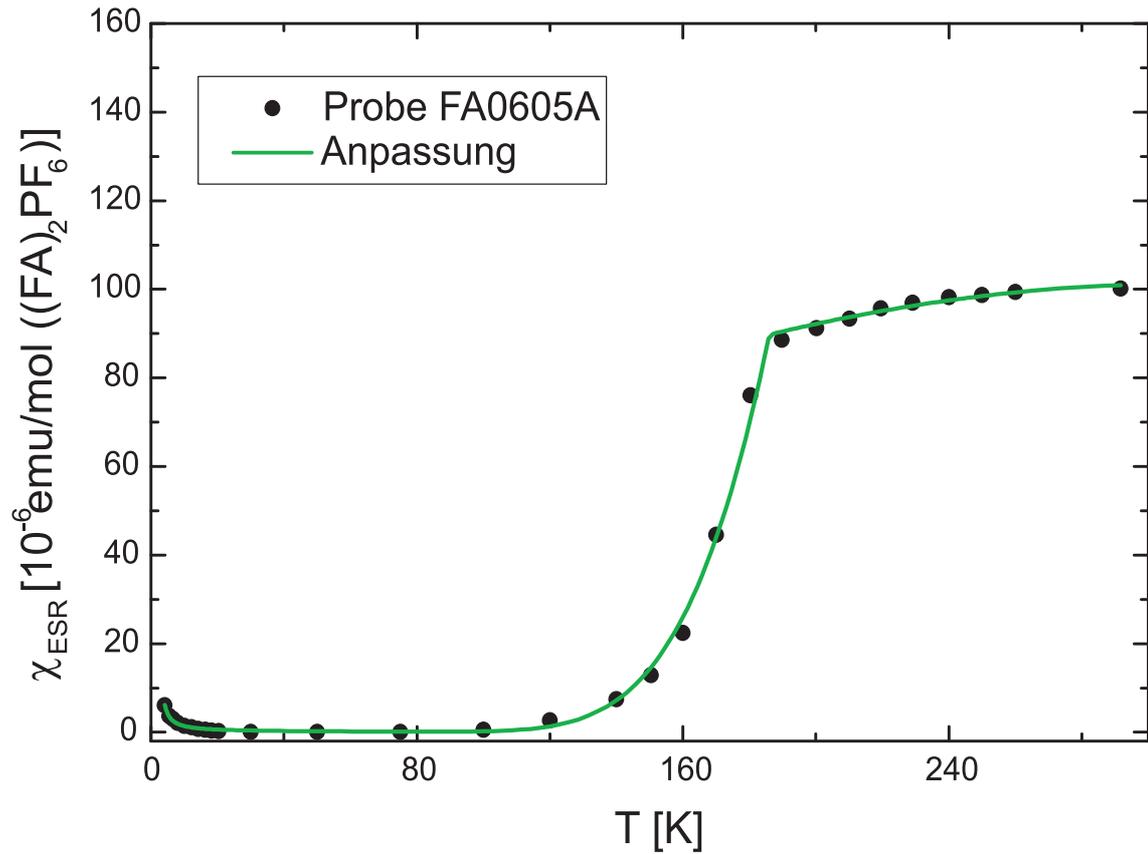


Abbildung A.1: Temperaturabhängige ESR-Suszeptibilitätsmessung des $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls FA0605A. Die durchgezogene grüne Linie zeigt eine Anpassung über den gesamten Temperaturbereich gemäß Gleichung (3.43). Aus dem Tieftemperaturdefektsignal ergibt sich eine Defektkonzentration von $x_d = 7,2 \cdot 10^{-5}$.

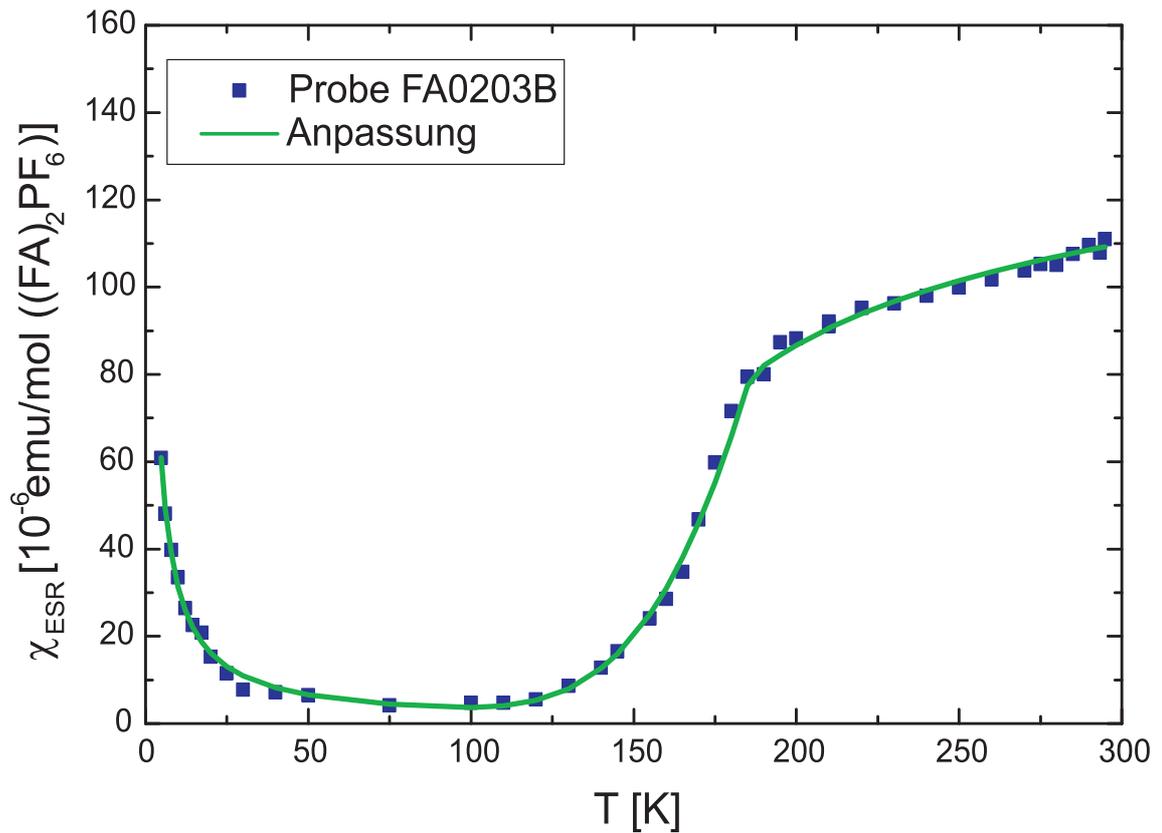


Abbildung A.2: Temperaturabhängige ESR-Suszeptibilitätsmessung des $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls FA0203B. Die durchgezogene grüne Linie zeigt eine Anpassung über den gesamten Temperaturbereich gemäß Gleichung (3.43). Aus dem Tieftemperaturdefektsignal ergibt sich eine Defektkonzentration von $x_d = 9,0 \cdot 10^{-4}$.

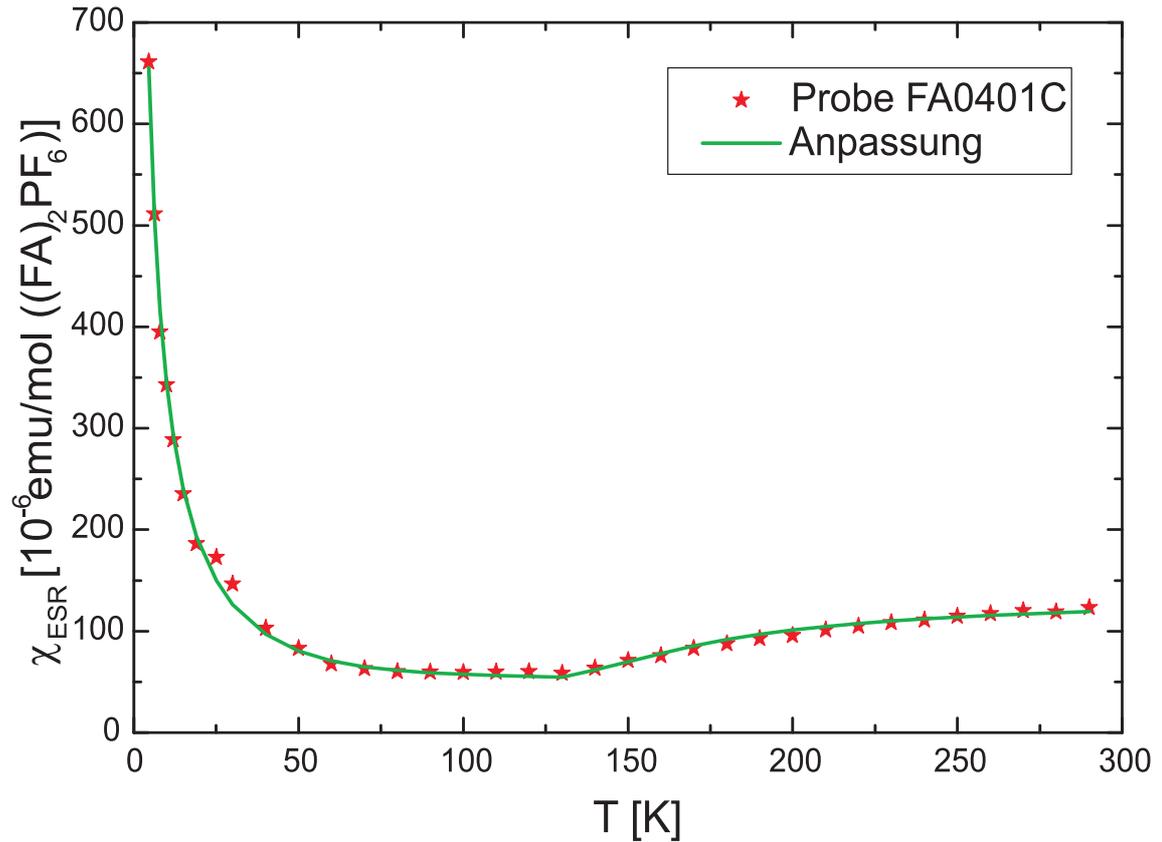


Abbildung A.3: Temperaturabhängige ESR-Suszeptibilitätsmessung des $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls FA0401C. Die durchgezogene grüne Linie zeigt eine Anpassung über den gesamten Temperaturbereich gemäß Gleichung (3.43). Aus dem Tieftemperaturdefektsignal ergibt sich eine Defektkonzentration von $x_d = 1,1 \cdot 10^{-2}$.

A.2 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

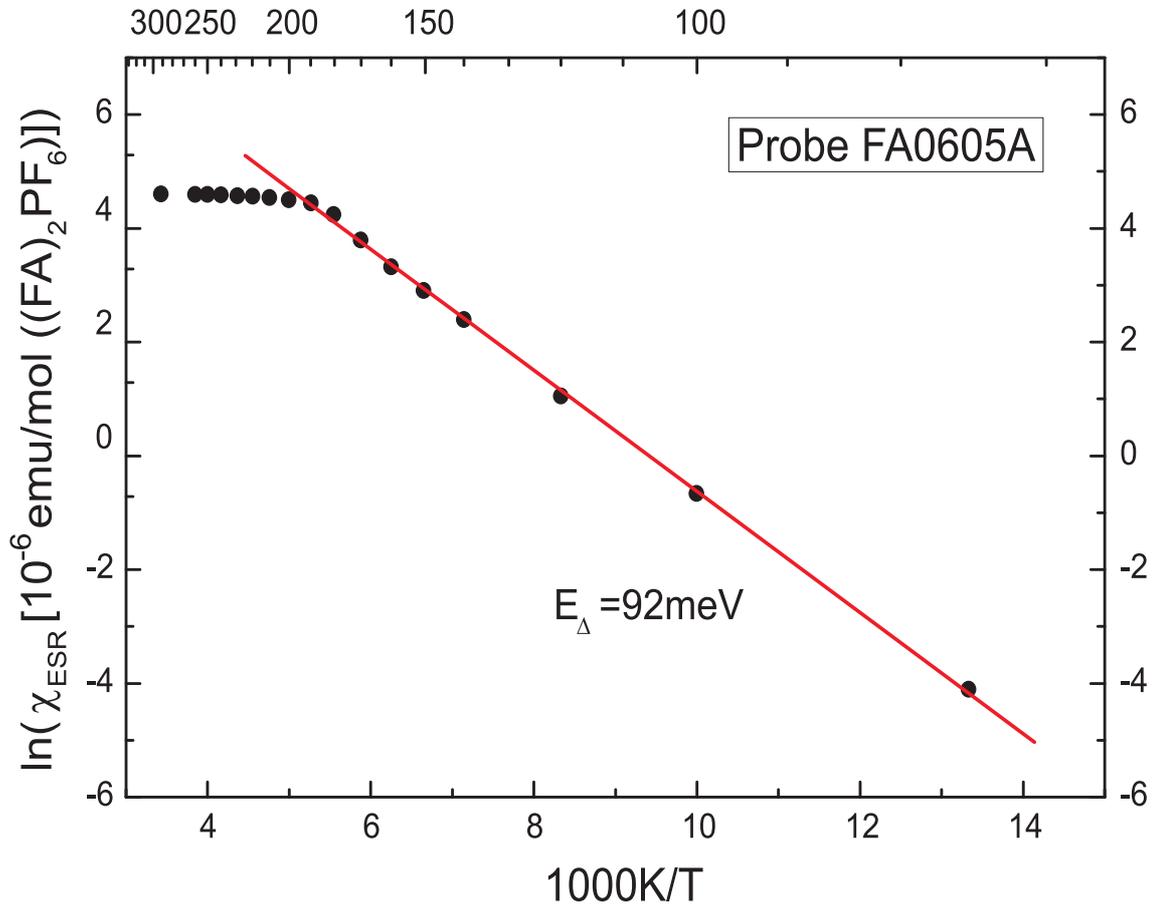


Abbildung A.4: Arrhenius-Auftragung der ESR-Suszeptibilität zur Überprüfung der thermischen Aktivierung für die Probe FA0605A.

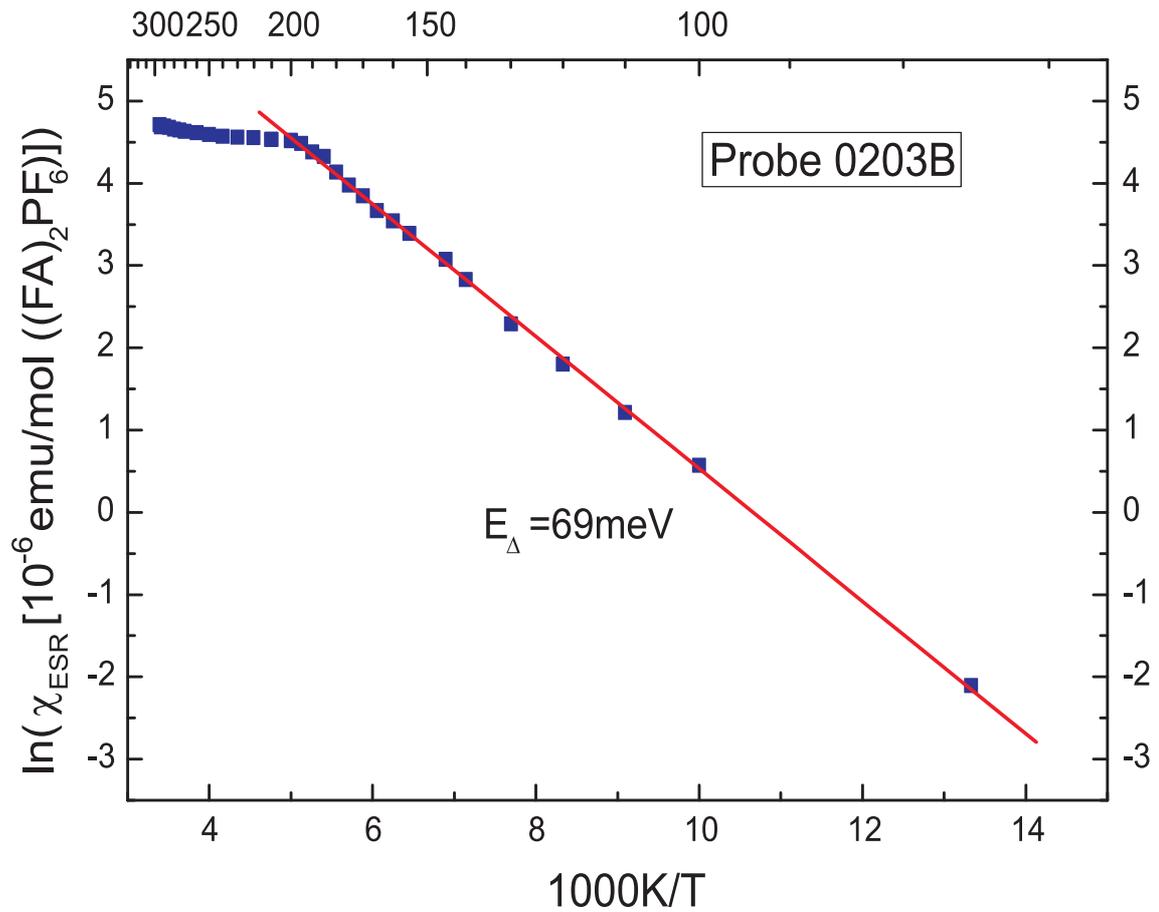


Abbildung A.5: Arrhenius-Auftragung der ESR-Suszeptibilität zur Überprüfung der thermischen Aktivierung für die Probe FA0203B, des Leitungselektronenanteils. Dieser wurde aufgrund der hohen Defektkonzentration absepariert.

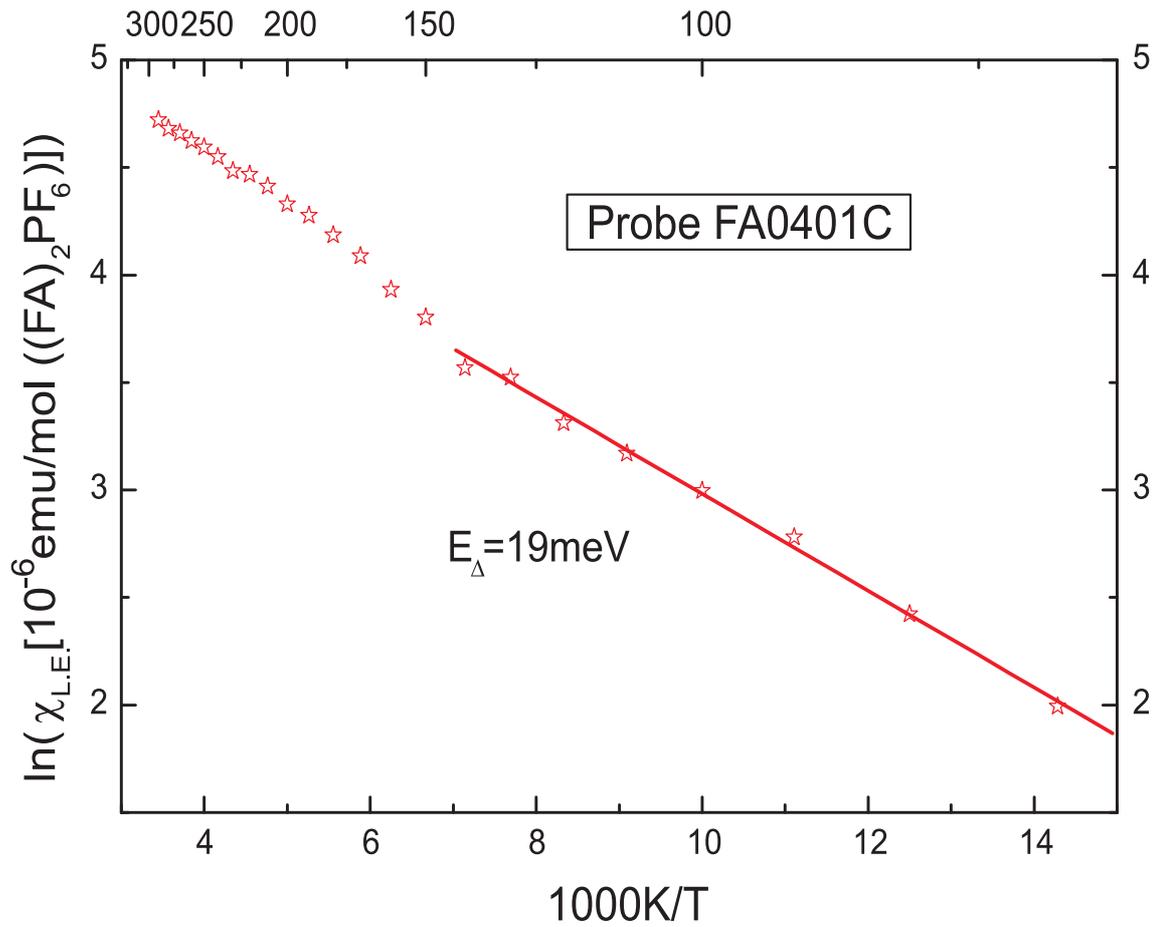


Abbildung A.6: Arrhenius-Auftragung der ESR-Suszeptibilität zur Überprüfung der thermischen Aktivierung für die Probe FA0401C.

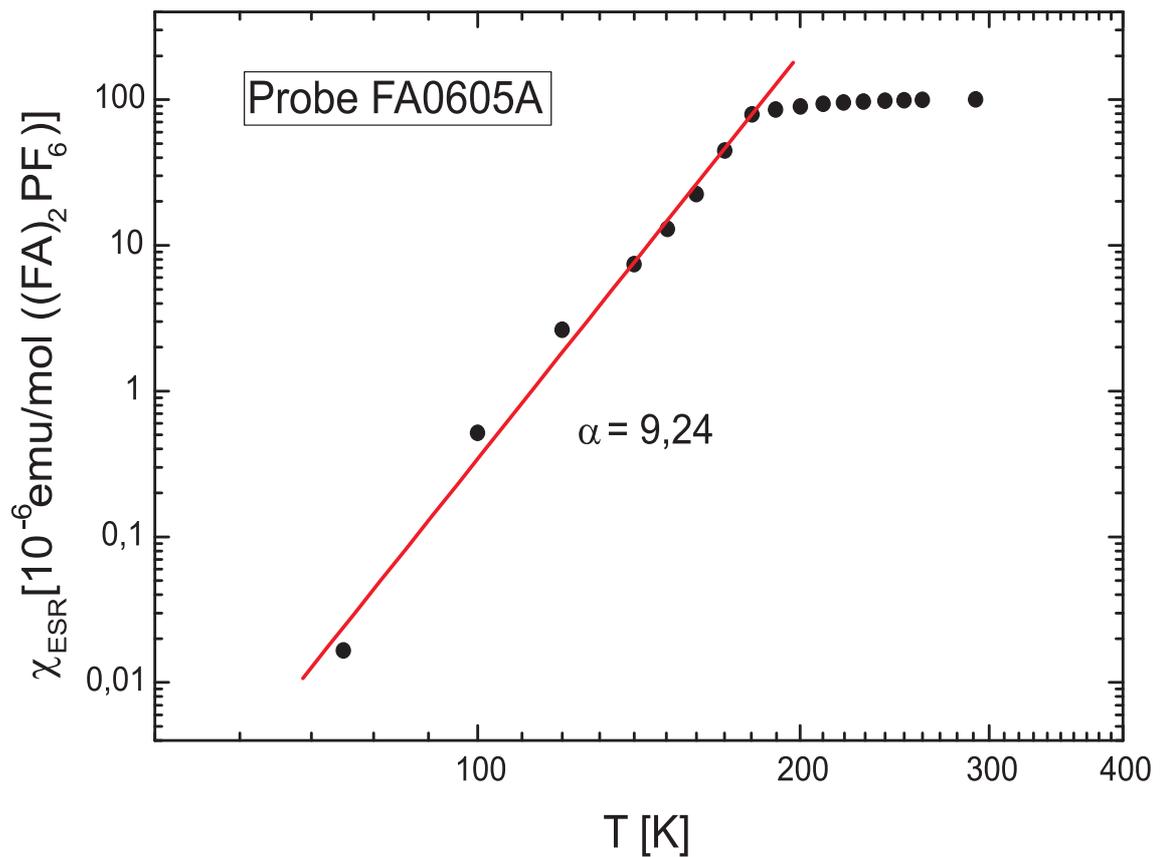


Abbildung A.7: Doppeltlogarithmische Auftragung der temperaturabhängigen ESR-Suszeptibilität von Probe FA0605A, um ein temperaturabhängiges Verhalten gemäß eines Potenzgesetzes zu testen.

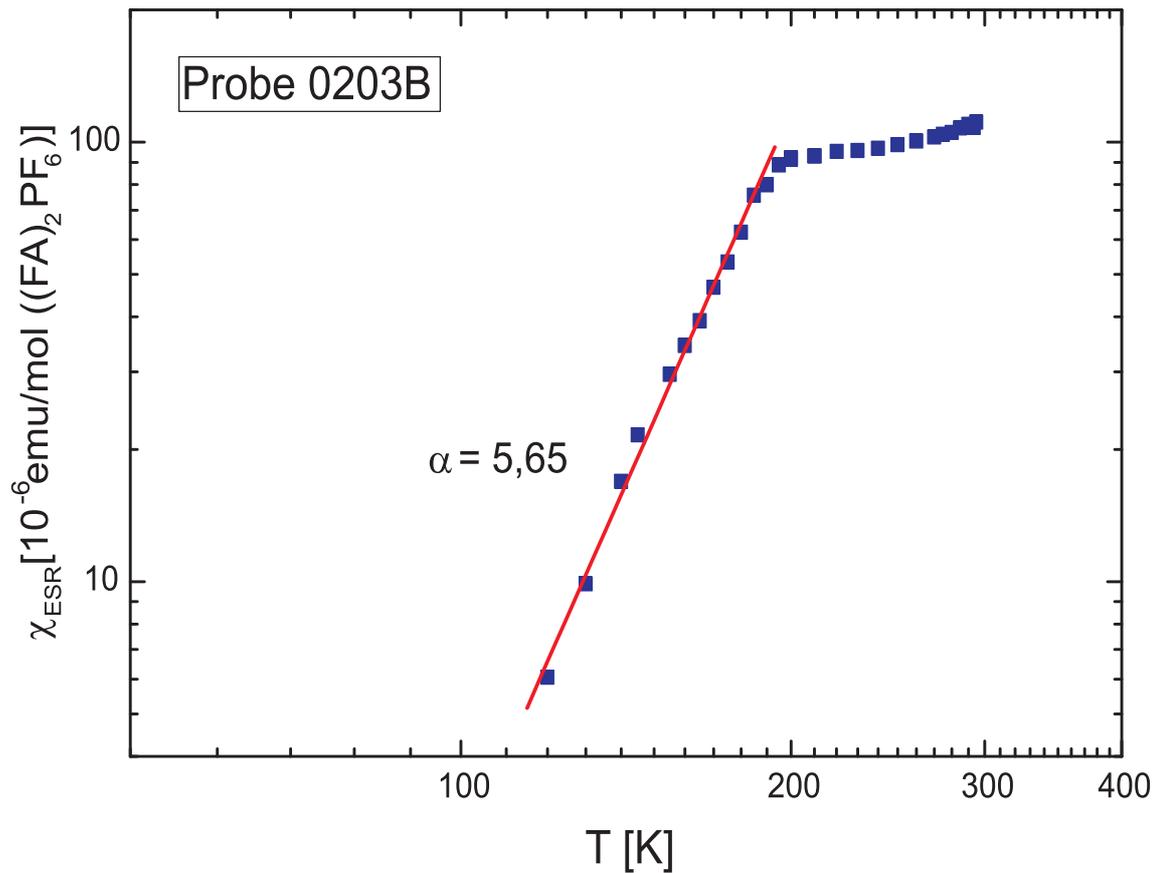


Abbildung A.8: Doppeltlogarithmische Auftragung der temperaturabhängigen ESR-Suszeptibilität von Probe FA0203B, um ein temperaturabhängiges Verhalten gemäß eines Potenzgesetzes zu testen.

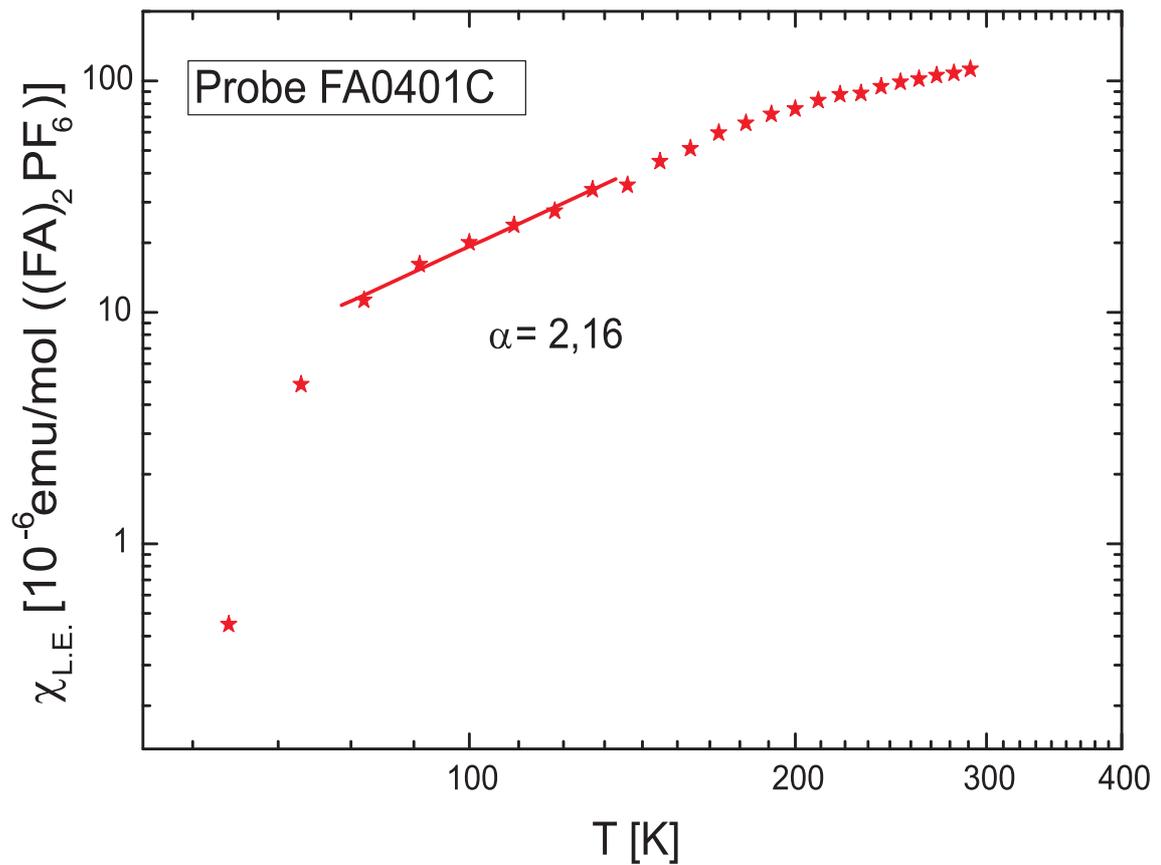


Abbildung A.9: Doppeltlogarithmische Auftragung der temperaturabhängigen ESR-Suszeptibilität von Probe FA0401C, um ein temperaturabhängiges Verhalten nach einem Potenzgesetz zu testen. Dabei wurde das starke Defektsignal abgezogen.

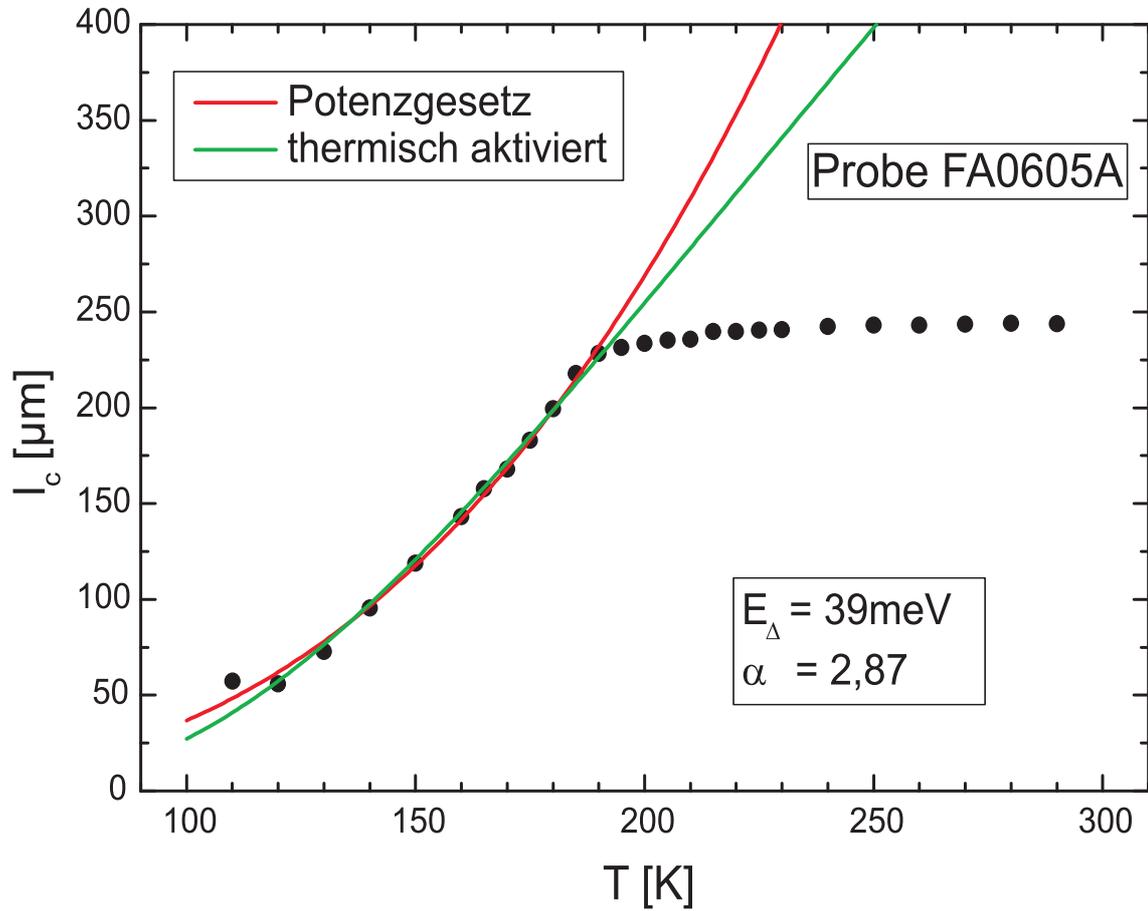
A.3 Temperaturabhängigkeit von l_C 

Abbildung A.10: Temperaturverhalten der charakteristischen Kettenlänge l_C in einer linearen Auftragung der Probe FA0605A. Die durchgezogenen Linien zeigen Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz.

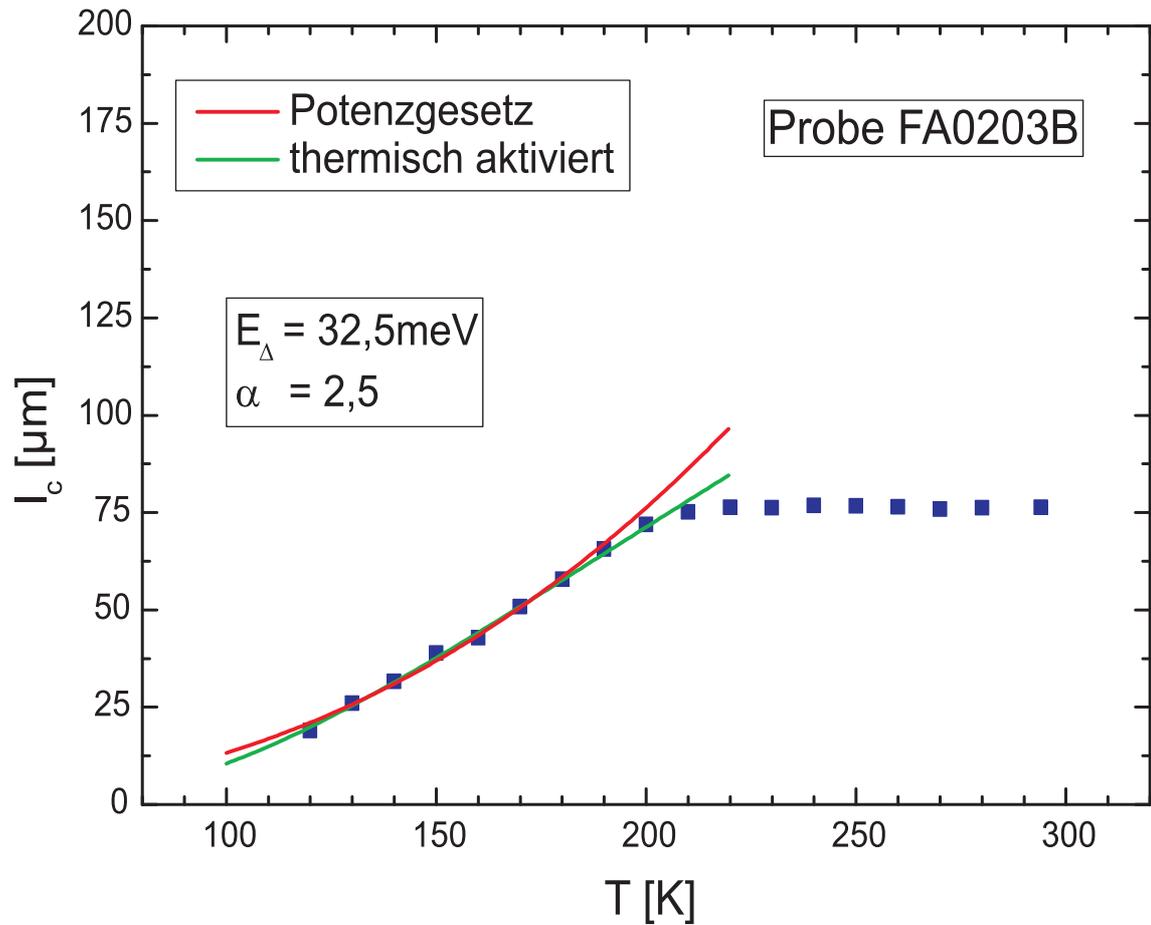


Abbildung A.11: Temperaturverhalten der charakteristischen Kettenlänge l_C in einer linearen Auftragung der Probe FA0203B. Die durchgezogenen Linien zeigen Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz.

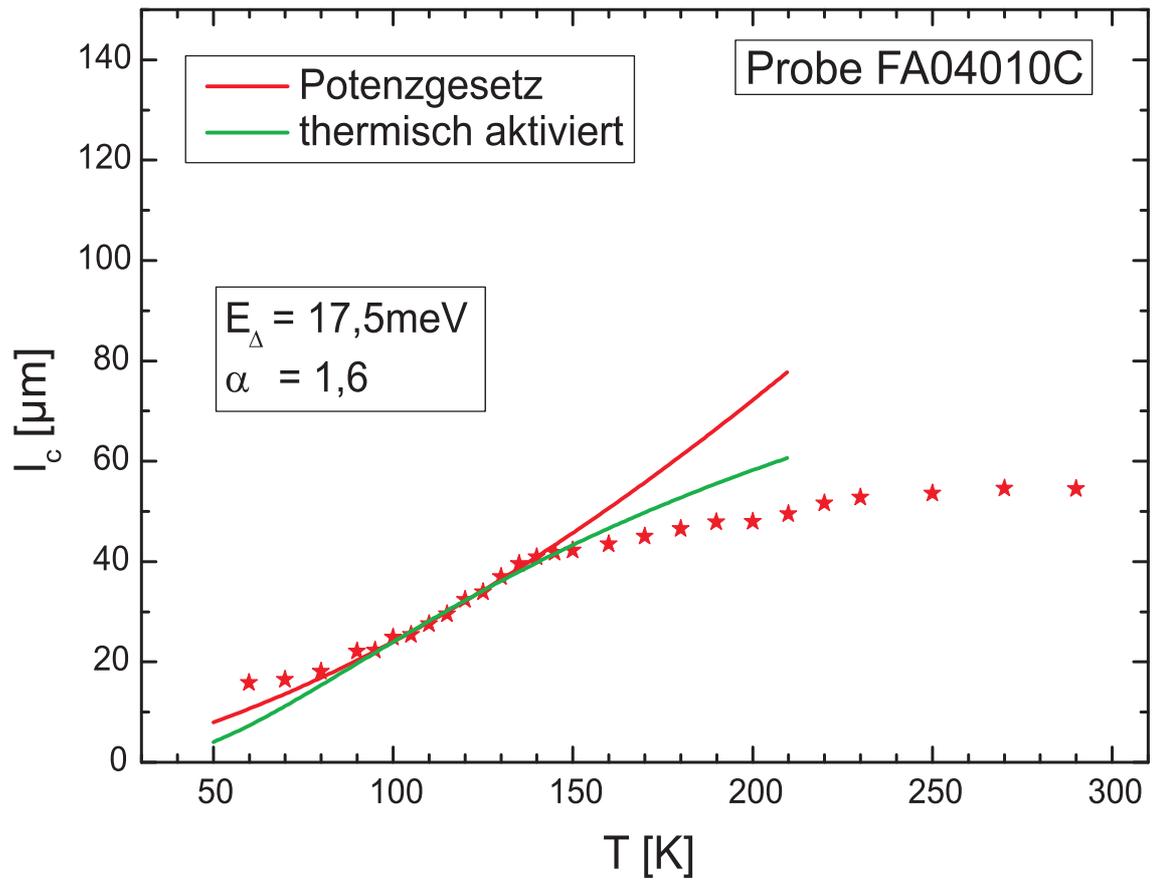


Abbildung A.12: Temperaturverhalten der charakteristischen Kettenlänge l_C in einer linearen Auftragung der Probe FA04010C. Die durchgezogenen Linien zeigen Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz.

A.4 Ermittelte Parameter aus der Anpassung

	Probe		
	FA0605A	FA0203B	FA0401C
$\sigma_{\parallel}(250\text{ K})$ [S/cm]	-	42,4 (6)	5,95 (6)
$\Delta E_{\parallel,HT}$ [meV]	-	26 (4)	14 (1)
$\Delta E_{\parallel,TT}$ [meV]	-	248 (19)	56 (1)
$\alpha_{\parallel,HT}$	-	1,3 (2)	0,7 (1)
$\alpha_{\parallel,TT}$	-	16,2 (5)	5,7 (1)
$\sigma_{\perp}(250\text{ K})$ [S/cm]	-	0,149 (4)	0,362 (5)
$\Delta E_{\perp,HT}$ [meV]	-	43 (7)	25 (1)
$\Delta E_{\perp,TT}$ [meV]	-	199 (3)	49 (2)
$\alpha_{\perp,HT}$	-	2,1 (3)	1,3 (1)
$\alpha_{\perp,TT}$	-	13,4 (1)	5,1 (1)
$T_{2,\parallel}(250\text{ K})$ [μs]	6,5 (3)	11,2 (4)	5,0 (3)
$D_{\parallel}(250\text{ K})$ [cm^2/s]	2,35 (7)	0,61 (6)	0,030 (2)
$\Delta E_{\parallel,HT}$ [meV]	9,6 (9)	6,0 (9)	17,7 (9)
$\Delta E_{\parallel,TT}$ [meV]	102 (3)	86 (10)	52 (3)
$\alpha_{\parallel,HT}$	0,5 (1)	0,3 (1)	0,9 (1)
$\alpha_{\parallel,TT}$	7,44 (19)	7,06 (60)	5,31 (20)
$T_{2,\perp}(250\text{ K})$ [μs]	7,9 (3)	16,8 (4)	5,4 (3)
$D_{\perp}(250\text{ K})$ [cm^2/s]	$1,1(3) \cdot 10^{-4}$	$1,6(1) \cdot 10^{-4}$	$3,0(1) \cdot 10^{-4}$
$\Delta E_{\perp,HT}$ [meV]	2,6 (3)	3,8 (9)	14,7 (7)
$\Delta E_{\perp,TT}$ [meV]	78 (1)	69 (2)	30 (2)
$\alpha_{\perp,HT}$	0,12 (1)	0,18 (9)	0,83 (6)
$\alpha_{\perp,TT}$	5,48 (8)	5,0 (1)	2,59 (11)

Tabelle A.1: Tabelle (Teil 1), die alle aus Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz ermittelte Parameter der drei untersuchten $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle FA0605A, FA0203B und FA0401C enthält. Die runden Klammern geben die Fehlertoleranz wieder.

	Probe		
	FA0605A	FA0203B	FA0401C
ΔE_χ [meV]	92 (1)	69 (1)	19 (1)
α_χ	9,24 (36)	5,65 (14)	2,16 (11)
$l_C(250 \text{ K})$ [μm]	243 (1)	77,7 (6)	53,6 (5)
$\Delta E_{c,TT}$ [meV]	39 (1)	32,5 (1,0)	17,5(1,0)
$\alpha_{c,TT}$	2,87 (5)	2,5 (1)	1,6 (1)

Tabelle A.2: Tabelle (Teil 2), die alle aus Anpassungen mit einem Potenz- bzw. Aktivierungsgesetz ermittelte Parameter der drei untersuchten $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle FA0605A, FA0203B und FA0401C enthält. Die runden Klammern geben die Fehlertoleranz wieder.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Landau und E. Lifshitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik IX, Statistische Physik Teil 2* (Akademie-Verlag, Berlin, 1992).
- [2] S. Tomonaga, *Prog. Theor. Phys.* **5**, 544 (1950).
- [3] J. M. Luttinger, *J. Math. Phys.* **4**, 1154 (1963).
- [4] J. Voit, *Rep.Prog. Phys.* **58**, 977 (1995).
- [5] S. V. Zaitsev-Zotov, *Microelectronic Engineering* **69**, 549 (2003).
- [6] S. V. Zaitsev-Zotov, *Physics-Uspekhi* **47**, 533 (2004).
- [7] S. N. Artemenko und S. V. Remizov, *Phys. Rev. B* (2005).
- [8] E. Slot, *Microscopic Charge Density Wave Transport*, Dissertation, Universität Leiden, 2005.
- [9] S. Brazovskii, P. Monceau und N. Kirova, Herausgeber, *Proceedings of the International Workshop on Electronic Crystals, ECRYS-2005* (J. Physique IV, 2005).
- [10] H. Fukuyama und P. Lee, *Phys. Rev. B* **17**, 535 (1978).
- [11] P. Lee und M. Rice, *Phys. Rev. B* **19**, 3970 (1979).
- [12] J. Moser, M. Gabay, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, K. Bechgaard und J. M. Fabre, *Eur. Phys. J. B* **1**, 39 (1998).
- [13] A. Georges, T. Giamarchi und N. Sandler, *Phys. Rev. B* **61**, 16393 (2000).
- [14] S. Biermann, A. Georges, A. Lichtenstein und T. Giamarchi, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 6405 (2001).
- [15] S. Biermann, A. Georges, T. Giamarchi und A. Lichtenstein, *ArXiv Condensed Matter e-prints* (2002), cond-mat/0201542.

- [16] T. Giamarchi, *Quantum Physics in One Dimension* (Clarendon Press, Oxford, 2004).
- [17] W. Knop und G. Schneidermann, *J. prakt. Chem.* **37**, 462 (1846).
- [18] K. Krogmann, *Angew. Chem.* **1**, 10 (1969).
- [19] F. P. Burt, *J. chem. Soc. [London]* **97**, 1171 (1910).
- [20] V. V. Walatka, Jr., M. M. Labes und J. H. Perlstein, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1139 (1973).
- [21] D. Acker, R. Harder, W. Hertler, W. Mahler, L. Melby, R. Benson und W. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6408 (1960).
- [22] F. Wudl, G.M.Smith und E. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1453 (1970).
- [23] R. Zahradnik, P. Carsky, S. Hünig, G. Kiesslich und D. Scheutzow, *Int. J. Sulfur Chem. C* **6**, 109 (1971).
- [24] L. Coleman, M. Cohen, D. Sandman, F. Yamagishi, A. Garito und A. Heeger, *Solid State Commun.* **12**, 1125 (1973).
- [25] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, London, 1955).
- [26] K. Bechgaard, C. Jacobsen, K. Mortensen, H. Pedersen und N. Thorup, *Solid State Commun.* **33**, 1119 (1980).
- [27] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault und K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **41**, L95 (1980).
- [28] C. Bourbonnais und D. Jérôme, *Advances in Synthetic Metals, Twenty years of Progress in Science and Technology* (Elsevier, New York, 1999).
- [29] K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. Rasmussen und C. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 852 (1981).
- [30] H. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* **33**, 498 (1978).
- [31] T. Schimmel, W. Rieß, G. Denninger und M. Schwoerer, *Ber. Bunsenges. Physi. Chem.* **91**, 901 (1987).

- [32] D. Berner, V. Burlakov, G. Scheiber, K. Widder, H. Geserich, J. Gmeiner und M. Schwoerer, *Solid State Commun.* **97**, 863 (1996).
- [33] V. Burlakov, D. Berner, V. Denisov, B. Marvin, G. Scheiber, K. Widder, H. Geserich, J. Gmeiner und M. Schwoerer, *Ferroelectrics* **176**, 321 (1996).
- [34] G. Denninger, *Mol. Cryst. Liq.* **171**, 315 (1989).
- [35] A. Kaiser, B. Pongs, G. Fischer und E. Dormann, *Physics Letters A* **282**, 125 (2001).
- [36] A. Kaiser, T. Wokrina, B. Pongs und E. Dormann, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, 7085 (2003).
- [37] A. Kaiser und E. Dormann, *Phys. Rev. B.* **71**, 115108 (2005).
- [38] B. Pongs, S. Matejcek, M. T. Kelemen, C. Buschhaus und E. Dormann, *Synth. Met.* **120**, 839 (2001).
- [39] B. Pongs, T. Wokrina, S. Matejcek, C. Buschhaus und E. Dormann, *European Physical Journal B* **28**, 289 (2002).
- [40] B. Pongs, G. Fischer und E. Dormann, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 8655 (2002).
- [41] B. Pongs und E. Dormann, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, 5121 (2003).
- [42] T. Wokrina, E. Dormann und N. Kaplan, *Phys. Rev. B* **54**, 10492 (1996).
- [43] H. Eichele, M. Schwoerer, C. Kröhnke und G. Wegner, *Chem. Phys. Lett.* **77**, 311 (1981).
- [44] T. Wokrina und E. Dormann, *J. Magn. Reson.* **167**, 114 (2003).
- [45] M. Ulrich, T. Wokrina, M. Drescher und E. Dormann, *Appl. Magn. Reson.* **29**, 385 (2005).
- [46] M. Drescher, N. Kaplan und E. Dormann, *Physical Review Letters* **96**, 037601 (2006).
- [47] M. Glied, M. Drescher und E. Dormann, *Journal of Magnetic Resonance* **180**, 163 (2006).
- [48] V. Ilakovac, S. Ravy, J. P. Pouget, W. Riess, W. Brütting und M. Schwoerer, *J. Phys. (Paris)* **IV**, 137 (1993).

- [49] W. Rieß und W. Brütting, *Phys. Scripta* **49**, 721 (1993).
- [50] T. Ishiguro, K. Yamaji und G. Saito, *Organic Superconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [51] K. Krogmann und H. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **358**, 67 (1968).
- [52] G. Grüner, *Phys. Rep.* **119**, 117 (1985).
- [53] G. Grüner, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129 (1988).
- [54] C. Schlenker, *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides* (Kluwer, Dordrecht, 1989).
- [55] S. Roth, *One-dimensional metals: physics and material science* (Wiley VCH, Weinheim, 1995).
- [56] G. Grüner, *Density waves in solids* (Addison-Wesley, 1994).
- [57] M. Goldbach, *Ladungstransport in dimensionsreduzierten Festkörpern*, Dissertation, Universität Oldenburg, 1998.
- [58] B. Pongs, *Elektronenspinresonanz an Pyrenradikalkationensalzen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- [59] A. Kaiser, *Metall-Isolator-Übergang von Naphthalin- und Pyren-Radikalkationensalzen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- [60] C. Kröhnke, V. Enkelmann und G. Wegner, *Angew. Chem* **92**, 941 (1980).
- [61] V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner und J. Heinze, *J. Chem. Phys.* **66**, 303 (1982).
- [62] V. Enkelmann und K. Göckelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 950 (1987).
- [63] V. Enkelmann, *Adv. Chem. Ser.* **217**, 177 (1988).
- [64] A. Wolter, U. Fasol, R. Jäppelt und E. Dormann, *Phys. Rev. B* **54**, 12 272 (1996).
- [65] H. Endres, H. Keller und B. Müller, *Acta Cryst. C* **41**, 607 (1985).
- [66] M. Burggraf *et al.*, *Z. Phys. B* **96**, 439 (1995).
- [67] K. Lee, D.-K. Seo, J. Ren, M.-H. Whangbo, S. Magonov, G. Bar und W. Brütting, *Synth. Met.* **80**, 1 (1996).

- [68] T. Schimmel, B. Koch, H. Geserich und M. Schwoerer, *Synth. Metals* **33**, 311 (1989).
- [69] T. Schimmel, *Der Ladungstransport in realen organischen Leitern*, Dissertation, Universität Bayreuth, 1989.
- [70] W. Brütting, W. Rieß und M. Schwoerer, *Ann. Physik* **1**, 409 (1992).
- [71] W. Brütting, G. Witt, A. Rötgerand, W. Rieß und M. Schwoerer, *Synth. Metals* **70**, 1303 (1995).
- [72] C. Buschhaus, R. Moret, S. Ravy und E. Dormann, *Synth. Met.* **108**, 21 (2000).
- [73] C. Buschhaus, J. Gmeiner, H. Henke, M. Ulrich und E. Dormann, *Synth. Metals* **149**, 89 (2005).
- [74] U. Köbler, J. Gmeiner und E. Dormann, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **69**, 189 (1987).
- [75] E. Dormann und G. Sachs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 879 (1987).
- [76] G. Sachs und E. Dormann, *Synth. Met.* **35**, 157 (1988).
- [77] I. Baldea, H. Köppel und L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. B* **55**, 1481 (1997).
- [78] I. Baldea, H. Köppel und L. S. Cederbaum, *Eur. Phys. J. B* **3**, 507 (1998).
- [79] I. Baldea, H. Köppel und L. S. Cederbaum, *Solid State Commun.* **106**, 733 (1998).
- [80] I. Baldea, H. Köppel und L. S. Cederbaum, *Journal of the Physical Society of Japan* **68**, 1954 (1999).
- [81] M. Drescher, N. Kaplan und E. Dormann, *Physical Review Letters* **94**, 016404 (2005).
- [82] J. M. Delrieu, M. Benguin und M. Sanquer, *Synthetic Metals* **19**, 361 (1987).
- [83] T. Tashma, A. Feintuch, A. Grayevsky, J. Gmeiner, A. Gabay, E. Dormann und N. Kaplan, *Synth. Met.* **132**, 161 (2003).
- [84] M. Sigrist, *Festkörperphysik II* (Institut für Theoretische Physik (ETH), 2005).
- [85] H. Fröhlich, *Proc. Royal Soc. A* **223**, 296 (1954).
- [86] J. Bardeen, L. Cooper und J. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).

- [87] R. Peierls, *Annalen der Physik (Leipzig)* **4**, 121 (1930).
- [88] M. Rice und S. Strässler, *Solid State Commun.* **13**, 125 (1973).
- [89] L. Gorkov, *Sov. Phys. JETP Lett.* **38**, 87 (1983).
- [90] N. Ong, G. Verma und K. Maki, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 663 (1984).
- [91] T. Fließbach, *Statistische Physik* (Spektrum Akademischer Verlag, 1999).
- [92] S. Kagoshima, H. Nagasawa und T. Sambongi, *One-Dimensional Conductors* (Springer Verlag, Berlin, 1987).
- [93] P. A. Lee, T. M. Rice und P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 462 (1973).
- [94] D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **52**, 2049 (1984).
- [95] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer Verlag, Berlin, 2001).
- [96] H. Fröhlich, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950).
- [97] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright und L. B. Nesbitt, *Phys. Rev.* **78**, 487 (1950).
- [98] R. L. Greene und E. M. Engler, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1587 (1980).
- [99] A. W. Overhauser, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 462 (1960).
- [100] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **128**, 1437 (1962).
- [101] G. Grüner, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1 (1994).
- [102] D. Jérôme und H. Schulz, *Adv. Phys.* **31**, 299 (1982).
- [103] J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **119**, 1153 (1960).
- [104] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory* (Springer Verlag, Berlin, 1996).
- [105] P. Nozières, *Theory of Interacting Fermi Systems* (Benjamin, New York, 1961).
- [106] D. Pines und P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids* (Benjamin, New York, 1966).
- [107] U. Rössler, *Solid State Theory* (Springer Verlag, Berlin, 2004).
- [108] P. Wzietek, F. Creuzet, C. Boubonnais, D. Jérôme, K. Bechgaard und P. Batail, *J. Phys. I* **3**, 171 (1993).

- [109] A. Schwartz, M. Dressel, G. Grüner, V. Vescoli, L. Degiorgi und T. Giamarchi, Phys. Rev. B **58**, 1261 (1998).
- [110] B. Korin-Hamazić, E. Tafra, M. Basletić, A. Hamzić und M. Dressel, Phys. Rev. B **73**, 5104 (2006).
- [111] T. Giamarchi, Phys. Rev. B **44**, 2905 (1991).
- [112] T. Giamarchi, Physica B **230-232**, 975 (1992).
- [113] T. Giamarchi, Physica B **230-232**, 975 (1997).
- [114] M. Dressel, P. Hesse, S. Kirchner, G. Untereiner, M. Dumm, J. Hemberger, A. Loidl und L. Montgomery, Synth. Met. **120**, 719 (2001).
- [115] M. H. T. Lorentz, M. Grüninger, A. Freimuth, G. S. Uhrig, M. Dumm und M. Dressel, Nature **418**, 614 (2002).
- [116] J. C. Scott, H. J. Pedersen und K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett. **45**, 2128 (1980).
- [117] K. Mortensen, Y. Tomkiewicz, T. Schulz und E. M. Engler, Phys. Rev. Lett. **46**, 1237 (1981).
- [118] K. Mortensen, Y. Tomkiewicz, T. Schulz und E. M. Engler, Phys. Rev. B **25**, 3319 (1981).
- [119] Y. I. Latyshev, O. Laborde und P. Monceau, Phys. Rev. Lett. **78**, 919 (1997).
- [120] A. Zettl, G. Grüner und A. H. Thompson, Phys. Rev. B **26**, 1982 (1982).
- [121] G. Travaglini und P. Wachter, Phys. Rev. B **30**, 1971 (1984).
- [122] P. Monceau, *Electronic Properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Compounds (I+II)* (Riedel, Dordrecht, 1985).
- [123] J. Rouxel, *Crystal Chemistry, Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures* (Riedel, Dordrecht, 1986).
- [124] M. Greenblatt, Chem. Rev. **88**, 31 (1988).
- [125] S. V. Zaitsev-Zotov, V. Y. Pokrovskii und J. C. Gill, J. Phys. I **2**, 111 (1992).
- [126] J. McCarten, D. A. DiCarlo, M. P. Maher, T. L. Adelman und R. E. Thorne, Phys. Rev. B **46**, 4456 (1992).

- [127] O. C. Mantel, F. Chalin, C. Dekker, H. S. J. van der Zant, Y. I. Latyshev, B. Pannetier, und P. Monceau, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 538 (2000).
- [128] S. V. Zaitsev-Zotov, M. S. H. Go, E. Slot und H. S. J. van der Zant, *Physics of Low Dimensional Structures* **1-2**, 79 (2002).
- [129] R. Desquiotz, *Magnetische Suszeptibilität und Leitfähigkeit von Perylen-Radikalkationensalzen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1998.
- [130] E. M. Conwell, *Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, Semiconductors and Semimetals* (Academic Press, Boston, 1988).
- [131] G. G. Maresch, *Zeitaufgelöste Elektronenspinresonanz zur Untersuchung von Elektronen-Spindiffusion mit und ohne Ladungsträgertransport in organischen eindimensionalen Leitern*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1987.
- [132] N. Mott, *J. Non-Cryst. Sol.* **1**, 1 (1968).
- [133] M. M. Fogler, S. Teber und B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. B* **69**, 413 (2004).
- [134] H. Montgomery, *J. Appl. Phys* **42**, 2971 (1971).
- [135] H. Schäfer, *Mikrowellenleitfähigkeit und thermische Ausdehnung von organischen Leitern*, Dissertation, Universität Göttingen, 1992.
- [136] G. E. Schaumburg, *Mikrowellenimpedanz der Hochtemperatursupraleiter YBa-CuO und TlBaCaCuO in Abhängigkeit von der Temperatur*, Dissertation, Universität Göttingen, 1992.
- [137] S. Matejcek, *Phasenübergänge in Pyren-Arsenhexafluorid und Dichlor(2,5-Dithiahexan)-Kupfer(II)*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [138] A. Zitsch, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1997.
- [139] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance* (Springer, Berlin, 1996), 3., enl. and updated ed.
- [140] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- [141] P. C. Lauterbur, *Nature* **242**, 190 (1973).
- [142] P. Mansfield und P. K. Grannel, *J. Phys.* **C 6**, L422 (1973).
- [143] T. Wokrina, *Räumlich eingeschränkte Elektronen-Spindiffusion in quasi-eindimensionalen organischen Leitern*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2002.

- [144] A. Feintuch, G. Alexandrowicz, T. Tashma, Y. Basson, A. Grayevsky und N. Kaplan, *J. Magn. Reson.* **142**, 382 (2000).
- [145] A. Feintuch, A. Grayevsky, C. Buschhaus, E. Dormann und N. Kaplan, *Curr. Appl. Phys* **4**, 373 (2004).
- [146] P. T. Callaghan, *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy* (Oxford Science Publications, Oxford, 1995).
- [147] M. Drescher und E. Dormann, *Europhys. Lett.* **67**, 847 (2004).
- [148] M. Drescher, D. S. de Jauregui, S. Matejcek und E. Dormann, *Synth. Metals* **152**, 401 (2005).
- [149] A. Carrington und A. McLachlan, *Intoduction to Magnetic Resonance* (Harper and Row, New York, 1969).
- [150] G.Soda, D. Jerome, M. Weger, J. Alizon, J. Gallice, H. Robert, J. M. Fabre und L. Giral, *J. Phys.* **38**, 931 (1977).
- [151] R. J. Elliot, *Phys. Rev.* **96**, 266 (1954).
- [152] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford University Press, Oxford, 1987).
- [153] W. Höptner, M. Mehring, J. U. v. Schütz, H. C. Wolf, B. S. Morra, V. Enkelmann und G. Wegner, *Chem. Phys.* **73**, 253 (1982).
- [154] G. G. Maresch, A. Grupp, M. Mehring, J. U. von Schütz und H. C. Wolf, *J. Phys. (Paris)* **46**, 461 (1985).
- [155] H. C. Torrey, *Phys. Rev.* **104**, 563 (1956).
- [156] N. Kaplan, E. Dormann, R. Ruf, A. Coy und P. Callaghan, *Phys. Rev. B* **52**, 16385 (1995).
- [157] J. E. Tanner und E. O. Stejskal, *J. Chem. Phys.* **49**, 1768 (1968).
- [158] J. Murday und R.M.Cotts, *J. Chem. Phys.* **48**, 4938 (1968).
- [159] C. H. Neuman, *J. Chem. Phys.* **60**, 4508 (1974).
- [160] M. D. Hürliman, K. G. Helmer, T. M. de Swiet, P. N. Sen und C. H. Sotak, *J. Magn. Reson.* **113**, 260 (1995).
- [161] H. Carr und E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).

- [162] B. Robertson, Phys. Rev. **1966**, 273 (1966).
- [163] T. M. de Swiet und P. Sen, J. Chem. Phys. **100**, 5597 (1994).
- [164] R. Ruf, N. Kaplan und E. Dormann, Phys. Rev. Lett. **74**, 2122 (1995).
- [165] A. Schweiger und G. Jeschke, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance* (Oxford University Press, New York, 2001).
- [166] A. Warth, Diplomarbeit, Physikalisches Institut Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [167] M. Glied, Diplomarbeit, Physikalisches Institut Universität Karlsruhe (TH), ca. Juli 2005.
- [168] A. Wolter, *Elektronenspinresonanz am quasi-eindimensionalen Leiter Perylen₂(PF₆/AsF₆)_{2/3} THF-einem Perylenradikalkationensalz mit ungewöhnlicher Bandfüllung*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995.
- [169] Bruker Instruments, Inc., *ESP 300E User's Manual*.
- [170] T. Wokrina, J. Gmeiner, N. Kaplan und Dormann, Phys. Rev. B **67**, 054103 (2003).
- [171] A. Warth, D. Saez de Jauregui und E. Dormann, Journal of Physics: Condensed Matter **17**, 4825 (2005).
- [172] D. Stöffler, M. Drescher, D. S. de Jauregui und E. Dormann, Phys. Lett. A (in Druck).
- [173] T. Wokrina, J. Gmeiner, N. Kaplan und E. Dormann, European Physical Journal B **35**, 191 (2003).
- [174] G. Sachs, E. Pöhlmann und E. Dormann, J. Magn. Reson **69**, 131 (1987).
- [175] L. Forro, S. Bouffard und L. Zuppiroli, Journal de Physique **44**, C3 (1983).
- [176] M. Sanquer, S. Bouffard und L. Forro, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **120**, 183 (1985).
- [177] P. Nguyen, G. Paasch, W. Brütting und W. Rieß, Phys. Rev. B **49**, 5172 (1995).
- [178] W. Brütting, P. Nguyen, W. Rieß und G. Paasch, Phys. Rev. B **51**, 9533 (1995).

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit indirekt oder direkt beigetragen haben:

- Herrn Prof. E. Dormann für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, das von ihm geschaffene exzellente Arbeitsumfeld und die ansprechende und spannende Aufgabenstellung. Vor allem Danke ich ihm aber für die ausgezeichnete Betreuung, die sich in seiner unermüdlichen Diskussionsbereitschaft, seinem regen Interesse und seiner Unterstützung auf allen Gebieten äußerte und mich und diese Arbeit enorm beeinflusst haben.
- Herrn Prof. T. Schimmel für die spontane und freundliche Übernahme des Korreferat. Für die Bereitstellung seiner stereomikroskopische Ausstattung möchte ich mich an dieser Stelle zusätzlich recht herzlich bedanken.
- Prof. N. Kaplan aus Israel für das Interesse an meiner Arbeit und die intensiven Diskussionen.
- Der Deutsche Forschungsgemeinschaft, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs 284 „Kollektive Phänomene im Festkörper“ sowie im Einzelverfahren Do181/10.
- Jürgen Gmeiner und Ilse Odenwald für die Herstellung und Präparation der Proben.
- Allen Mitarbeitern der Werkstätten, des KMLs, des Sekretariats und natürlich Lars Behrens.
- Marco Ulrich, Michael Glied, Dominik Stöffler und vor allem Armin Warth, die mit ihren Diplomarbeiten wichtige Beiträge für die hier vorliegenden Arbeit geleistet haben.
- Stefan Matejcek für einen Großteil der Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen.
- Bernd Pilawa für die Tatsache, dass er sein immenses Wissen über Physik, Technik und das Leben an sich, auch gerne an andere weitergibt.

- Allen Mitgliedern der AG Dormann, die ich kennenlernen durfte, vor allem Barbara Pongs, Silvia Domingo Köhler, Erik Herrling, Carsten Buschhaus, Tim Wokrina, Stefan Matejcek, Stephan Leyer, Malte Drescher, Jens und Lars Schnelzer für die Gespräche über Physik, den tollen Humor und die gute Stimmung.
- Den Mitgliedern der AG Kalt/Klingshirn, im besonderen Andreas Grau und Robert Hauschild.
- Meinen Freunden für den nötigen Rückhalt und Ausgleich außerhalb der Physik. Eskerrik asko Daniel!
- Meinen Eltern für die Unterstützung und Verständnis, deren ich mir immer sicher sein konnte.
- Bettina und Julian für Kraft, Rückhalt, Vertrauen, Freude und Liebe.