



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

Temperatur- und ortsabhängige
Zustandsdichte des
organischen Supraleiters
 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von

Sandra Diehl geb. Perkert

geboren am 19. April 1988

in Koblenz

Mainz, den 14. April 2014

1. Berichtstatter:
2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 01. Juli 2014

D77 Mainzer Dissertation

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die temperatur- und ortsabhängige Zustandsdichte des organischen Supraleiters κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br mit Rastertunnel-spektroskopie bei tiefen Temperaturen untersucht. Zusätzlich zur bereits bekannten supraleitenden Energielücke wird dabei eine logarithmische Unterdrückung der Zustandsdichte an der Fermikante beobachtet, die auch oberhalb der kritischen Temperatur erhalten bleibt. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass sich dieses Verhalten durch ein für ungeordnete elektronische Systeme entwickeltes Modell unter Berücksichtigung von Coulomb-Wechselwirkungen beschreiben lässt. Die daraus resultierenden Fluktuationen der elektronischen Struktur führen zu einer Verbreiterung der gemessenen supraleitenden Energielücke, die sich durch sehr kleine Kohärenzmaxima im entsprechenden Quasiteilchenanregungsspektrum äußert. Dieses Verhalten wurde bereits beobachtet, konnte jedoch bisher nicht erklärt werden. Die theoretische Beschreibung der logarithmischen Unterdrückung trägt somit zusätzlich zum Verständnis des supraleitenden Beitrags bei, sodass die gesamte Zustandsdichte vollständig beschrieben werden kann. Die Analyse der gemessenen supraleitenden Energielücke wurde für verschiedene Symmetrien des Ordnungsparameters durchgeführt, wobei die beste Übereinstimmung für die Annahme einer *d*-wellenartigen Symmetrie mit zwei unterschiedlich stark ausgeprägten Energielücken gefunden wurde. Der Paarbildungsmechanismus, der zur Bindung zweier Elektronen zu einem Cooper-Paar führt, kann mit einer *d*-wellenartigen Symmetrie nicht durch die in konventionellen Supraleitern gefundene Elektron-Phonon-Kopplung erklärt werden. Stattdessen wird in Analogie zur Hochtemperatur-Supraleitung eine durch antiferromagnetische Spin-Wechselwirkungen induzierte Kopplung der Elektronen vermutet. Dies wird zum einen durch die oberhalb der kritischen Temperatur auftretende, zweite Energielücke und zum anderen durch die zwischen 4,66 und 5,28 liegende Kopplungsstärke $2\Delta/k_B T_c$ unterstützt, die deutlich größer als für konventionelle Supraleiter mit Elektron-Phonon-Kopplung ist.

Abstract

This thesis presents the investigation of the density of states of the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br using scanning tunneling spectroscopy at low temperatures. In addition to the well-known energy gap resulting from superconductivity a logarithmic suppression of the density of states is observed at the Fermi level. This energy gap still exists above the critical temperature where superconductivity vanishes. Within the framework of this work, it is shown that this behavior can be explained by a model developed for electronically disordered systems with Coulomb interaction. The resultant fluctuations of the electronic structure provoke a broadening of the superconducting energy gap which has already been observed in other experiments in correspondent literature, but which could never be explained. In this thesis a model for the complete characterization of the measured density of states was found. Two different symmetries of the order parameter of the superconducting phase transition have been taken into account for the analysis of the measured superconducting energy gap. The assumption of a *d*-wave symmetry with two unequally pronounced gaps provides the best agreement to the measured data. In this symmetry, the coupling mechanism leading to the formation of a cooper-pair cannot be explained by the electron-phonon-coupling which is found in conventional superconductors. Instead of that, a coupling due to an antiferromagnetic spin-interaction is assumed in analogy to high-temperature superconductors. This finding is supported by the second energy gap still existing above the critical temperature and by the value of the coupling strength $2\Delta/k_B T_c$ between 4.66 and 5.28. The latter can be determined by the temperature dependent behavior of the width of the superconducting energy gap and is much larger than for conventional superconductors with electron-phonon-coupling.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	v
1 Einleitung	1
2 Das Rastertunnelmikroskop	7
2.1 Tunneleffekt	8
2.2 Tunnelstrom	10
2.3 Tunnelmatrixelement	12
2.3.1 Bestimmung des Matrixelements	12
2.3.2 Tunnelmatrixelement für die Spitzengeometrie	14
2.3.3 Auflösungsvermögen des STMs	16
2.4 Rastertunnelspektroskopie und -mikroskopie	17
2.4.1 Rastertunnelspektroskopie	18
2.4.2 Rastertunnelmikroskopie	20
2.5 Coulomb-Blockade	21
3 Experimenteller Aufbau und Messmethoden	25
3.1 UHV-Apparatur	26
3.2 STM	28
3.3 Spitzenpräparation	32
3.4 Schneidevorrichtung für die κ -[ET] ₂ Cu[N(CN) ₂]Br-Kristalle	34
4 κ-(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br	37
4.1 Ladungstransfersalze	37
4.2 Kristallstruktur	39
4.3 Phasendiagramm	41

4.4	Intermolekulare Orientierung der ET-Moleküle	45
4.5	Kristallwachstum	46
5	Tunnelexperimente an Supraleitern	49
5.1	Phänomenologie der Supraleitung	49
5.2	BCS-Theorie	51
5.2.1	BCS-Hamiltonian	52
5.2.2	BCS-Zustandsdichte	55
5.3	Verbreiterungsmechanismen	57
5.4	Ordnungsparameter	59
5.5	Supraleitende Eigenschaften von κ -Br	62
5.6	Tunneln in Supraleitern	64
6	Spektroskopie an κ-(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br	69
6.1	Tunneltransmissionsfunktion	69
6.2	Niob-Spitze	73
6.3	Beiträge zur Zustandsdichte der Spektren	75
6.3.1	Ungeordnete elektronische Struktur	78
6.3.2	Beitrag der Supraleitung	89
6.3.3	Verhalten für $T \rightarrow 0$	99
6.4	Spektroskopie parallel zur Schichtstruktur	100
6.4.1	Mikroskopiebilder der Schichtstruktur	101
6.4.2	Spektroskopie parallel zu den leitfähigen Ebenen	106
7	Zusammenfassung und Ausblick	117
A	Anhang	121
A.1	Quellcode zur Kurvenanpassung der Dynes-Funktion	121
A.2	Quellcode zur Kurvenanpassung der BCS-Selbstkonsistenzgleichung	127
	Literaturverzeichnis	133

1

Einleitung

Festkörper aus organischen Molekülen zeigen ein vielseitiges Phasenverhalten, das durch elektronische Korrelationseffekte bestimmt wird. Die Ausbildung einer speziellen, meist anisotropen, Kristallstruktur führt zusammen mit einer, im Vergleich zu Metallen, geringen Ladungsträgerkonzentration dazu, dass die elektronischen Eigenschaften stark von Coulomb-Wechselwirkungen beeinflusst werden. Neben physikalischen Einflussfaktoren wie Druck und Temperatur lassen sich die Eigenschaften solcher Systeme zusätzlich durch Substitution einzelner Atome oder funktioneller Gruppen innerhalb der Moleküle modifizieren, wodurch man einen zusätzlichen freien Parameter, ähnlich einer Dotierung, erhält.

Das erste organische leitende Material, das heute unter dem Namen Polyanilin bekannt ist, wurde 1862 von Henry Letheby entdeckt [Let62]. Erst in den 1950er Jahren konnte die Leitfähigkeit erklärt werden, indem erkannt wurde, dass die delokalisierten Elektronen eines π -Orbitals, das sich durch die Überlappung von p_z -Atomorbitalen ausbildet, von entscheidender Bedeutung für den Ladungstransport sind [Aka54]. In Molekülen, die aus einer Ringstruktur mit Beteiligung einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bestehen, entsteht ein über das gesamte Molekül ausgedehnte π -Orbital. Als Beispiel hierfür ist in Abbildung 1.1 die elektronische Struktur von Benzol dargestellt [Kek66]. Dies alleine ist jedoch nicht ausreichend für eine elektrische Leitfähigkeit, sondern zusätzlich werden leicht anregbare unbesetzte elektronische Zustände zum Ladungstransport benötigt, die durch teilweise gefüllte π -Orbitale entstehen. Häufig führt erst eine geeignete Kombination zweier Moleküle zu einem halb befüllten Orbital, das schließlich einen

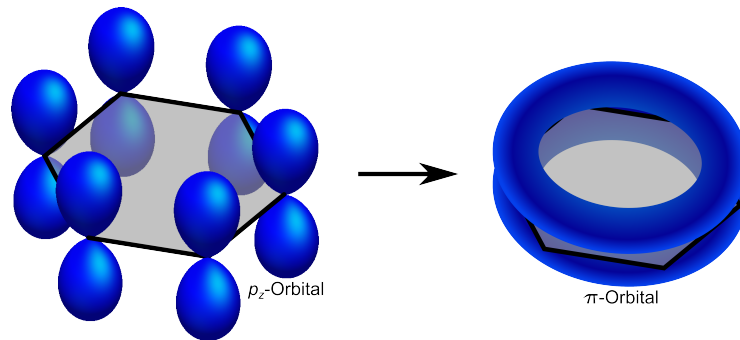


Abbildung 1.1 | Delokalisiertes π -Elektronensystem in einem Benzolring. Durch Kombination der p_z -Orbitale der Kohlenstoff-Atome kommt es zur Ausbildung eines π -Molekülorbitals, das sich oberhalb bzw. unterhalb der Molekülebene befindet und in dem sich die Elektronen aus den p_z -Orbitalen frei bewegen können.

Ladungstransport ermöglicht. Dabei kommt es zu einem Ladungstransfer von einem Molekül mit geringer Ionisierungsenergie, dem Donator, zu einem Molekül mit hoher Elektronenaffinität, dem Akzeptor. Aufgrund der Ähnlichkeit zu Ionenkristallen werden Donator-Akzeptor-Kristalle auch Ladungstransfersalze (kurz: LT-Salze) genannt. Die für die Leitfähigkeit notwendige elektronische π -Struktur ist stark an die Ausbildung bestimmter Kristallstrukturen geknüpft, in der Donator und Akzeptor oft in Stapeln nebeneinanderliegen. Dies führt zu einer ein- oder zweidimensionalen Kristallstruktur, die meist auch eine Anisotropie in den elektronischen Eigenschaften verursacht.

Das erste Ladungstransfersalz, bei dem eine mit Metallen vergleichbare Leitfähigkeit gemessen wurde ($\sigma \approx 1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), ist TTF-TCNQ¹. Mit abnehmender Temperatur zeigt die Leitfähigkeit von TTF-TCNQ zunächst metallisches Verhalten und steigt an bis bei einer Temperatur von $T \approx 50 \text{ K}$ ein Metall-Isolator-Übergang beobachtet wird [Fer73]. Dieses unerwartete Verhalten zeigt, dass in einem LT-Salz elektronische Korrelationseffekte auftreten können, die temperaturabhängig zu ganz unterschiedlichen Transporteigenschaften führen. Dies führte zur Diskussion über weitere mögliche elektronische Zustände und über einen möglichen Mechanismus, der zur Supraleitung in organischen Metallen führen könnte [Col73]. Ausgehend von bereits bekannten Donatoren und Akzeptoren wurden durch gezielte Substitution chemischer Elemente neue Verbindungen synthetisiert, um weitere Transportmecha-

¹TTF-TCNQ: **T**etrathiafulvalen-**T**etracyanoquinodimethan

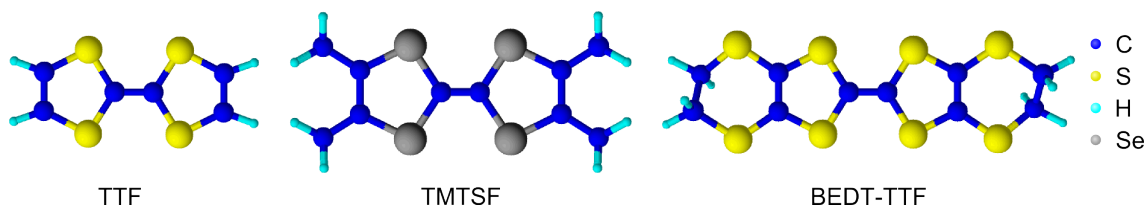


Abbildung 1.2 | Strukturformel verschiedener TTF-Derivate. Ausgehend von dem planaren Molekül TTF wurde durch Substitution der zwei äußeren Wasserstoff-Atome der Donator TMTSF und durch Einfügen von zwei weiteren aromatischen Ringen BEDT-TTF synthetisiert. Beide bilden in Kombination mit geeigneten Akzeptor-Molekülen supraleitende Ladungstransfersalze.

nismen und Zustände zu finden. Gleichzeitig wurden in Analogie zu einem klassischen Druck-Temperatur-Phasendiagramm durch Aufbringen eines hydrostatischen Drucks nach Übergängen gesucht. Es zeigte sich, dass beide Methoden die Eigenschaften auf ähnliche Weise beeinflussen und die Substitution einzelner Atome durch Isotope desselben Elements den gleichen Einfluss auf das Phasendiagramm hat wie das Ausüben eines hydrostatischen Drucks.

Bereits 1964 wurde von Little ein möglicher supraleitender Zustand in organischen Metallen vorausgesagt [Lit64]. Die von ihm postulierten hohen Sprungtemperaturen größer als 300 K wurden bisher zwar nicht gefunden, 1980 wurde mit $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ² jedoch die erste organische Verbindung entdeckt, die einen supraleitenden Phasenübergang zeigt. Die Supraleitung tritt hier allerdings nur unter einem Druck größer als 12 kbar und unterhalb einer kritischen Temperatur von 0,9 K auf [Jé80]. Kurz darauf wurde mit $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ der erste organische Supraleiter unter Normaldruck gefunden, mit einer immer noch sehr kleinen Übergangstemperatur von 1,4 K [Bec81]. Es folgten weitere Supraleiter auf der Basis von TMTSF, jedoch konnte die Sprungtemperatur nicht signifikant erhöht werden. Der nächste Durchbruch gelang durch Synthese des TTF-Derivats BEDT-TTF³ [Miz78]. Durch insgesamt vier aromatische Ringe wird die Funktionalität dieses Moleküls gegenüber TTF und TMTSF weiter erhöht und es stellt einen guten molekularen Baustein für Ladungstransfersalze dar (siehe Abbildung 1.2). Es bildet mit vielen verschiedenen Anionen Ladungstransfersalze, von denen viele supraleitende Phasenübergänge besitzen. Allen gemeinsam ist eine geschichtete Struktur, in denen die BEDT-

² $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$: Ditetramethyltetraselenafulvalen- Hexafluorophosphat

³BEDT-TTF: Bisethylendithiolotetrathiafulvalen

TTF-Schichten abwechselnd zu den Anionenschichten auftreten. Die Anordnung der BEDT-TTF-Moleküle innerhalb ihrer Lage hat dabei einen starken Einfluss auf das physikalische Verhalten dieser Salze. Besonders interessant ist dabei die sogenannte κ -Anordnung, in der eine sehr starke Elektronen-Korrelation auftritt, die die Ausbildung einer supraleitenden Phase begünstigt. Der erste auf BEDT-TTF basierende Supraleiter war κ -(ET)₂I₃, dessen kritische Temperatur mit $T_c = 3,6$ K nicht sonderlich hoch ist [Kat96, Kob86]. Mit κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ und κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br wurden schließlich Supraleiter mit den bisher höchsten Sprungtemperaturen von $T_c = 10,4$ K [Ura88] und $T_c = 11,6$ K gefunden [Kin90].

Neben der Supraleitung weisen die κ -(ET)₂X-Kristalle aufgrund ihrer elektronischen Korrelationseffekte weitere interessante physikalische Phänomene auf und zeigen ein vielfältiges Phasendiagramm mit unterschiedlich geordneten und ungeordneten magnetischen und metallischen Zuständen. Insgesamt erinnert das Verhalten stark an das Phasendiagramm von Hochtemperatur-Supraleitern, bei dem in Abhängigkeit der Dotierung supraleitende, antiferromagnetische und normaleitende Phasen bei tiefen Temperaturen auftreten können [McK97]. Eine weitere Gemeinsamkeit zwischen Hochtemperatur-Supraleitern und organischen Supraleitern ist die geschichtete Kristallstruktur, durch die eine quasi-zweidimensionale elektronische Struktur entsteht. Viele Eigenschaften entstehen dabei in beiden Systemen durch diese reduzierte Dimensionalität und der daraus resultierenden Anisotropie. Die elektronischen Korrelationseffekte in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br sind noch nicht vollständig verstanden, insbesondere ist der Mechanismus, der zur Supraleitung führt, ungeklärt und viel diskutiert [Wos99]. Zum Verständnis des durch Korrelationseffekte dominierten elektronischen Verhaltens kann die Zustandsdichte beitragen, die die Energieverteilung der elektronischen Zustände beschreibt. Eine etablierte Methode für deren Bestimmung ist die Rastertunnelspektroskopie (STS⁴), die es ermöglicht, sowohl besetzte als auch unbesetzte elektronische Zustände zu detektieren und so die gesamte Zustandsdichte einer Probe innerhalb eines Experiments zu messen [Bin82]. Dabei wird die Energie- und Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms zwischen einer feinen metallischen Spitze und der Probenoberfläche ausgenutzt. Gleichzeitig kann ein topographisches Bild der Probenoberfläche aufgenommen werden, wodurch eine orts aufgelöste Bestimmung der lokalen Zustandsdichte möglich wird. Dies erlaubt es, den Einfluss bestimmter Atome oder Moleküle auf das elektronische Verhalten zu unter-

⁴STS: engl. **S**canning **T**unneling **S**pectroscopy, Rastertunnelspektroskopie

suchen. Im Hinblick auf organische Materialien bedeutet dies, dass die elektronische Struktur eines Moleküls orts aufgelöst untersucht werden kann, sodass eine Lokalisierung der Molekülorbitale innerhalb des Moleküls möglich wird [GL08, Bay14].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zustandsdichte der κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle mit Hilfe von Rastertunnelspektroskopie im Ultrahochvakuum untersucht. Um sauber definierte Grenzflächen zu erhalten, werden die organischen Kristalle in-situ gespalten und die Spitze durch sehr hohe Temperaturen von über 2000 K gereinigt. Messungen der Zustandsdichte ober- und unterhalb der supraleitenden Sprungtemperatur decken neben der bekannten Modifikation der Zustandsdichte durch die Supraleitung eine logarithmische Unterdrückung der Ladungsträgerdichte in der Nähe der Fermienergie auf. Das logarithmische Verhalten kann mit einem Modell für inhomogene elektronische Systeme beschrieben werden. Das daraus folgende Fluktuationsverhalten erklärt die schon früher beobachtete, jedoch nicht erklärbare Verkleinerung der Kohärenzmaxima der Quasiteilchendichte in der supraleitenden Phase.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in fünf Teile. Die zum Verständnis der Messdaten notwendige Theorie wird in Kapitel 2 erklärt. Speziell wird dabei auf das Messprinzip und die verschiedenen Messmodi des Rastertunnelmikroskops eingegangen. Der verwendete Versuchsaufbau ist in Kapitel 3 beschrieben, wobei insbesondere die Notwendigkeit der Präparation hochreiner Spitzen und Proben erläutert wird. Für die κ -Br-Kristalle kann dies nicht durch herkömmliche Methoden erreicht werden, sodass die Konstruktion einer Schneidevorrichtung erforderlich ist. In Kapitel 4 werden die bereits bekannten Eigenschaften der κ -(ET)₂X-Familie diskutiert. Das Phänomen der Supraleitung und die Besonderheiten für Tunnelexperimente an Supraleitern werden in Kapitel 5 erklärt. Nach diesen, für das Verständnis und die Interpretation der Experimente erforderlichen Grundlagen, werden in Kapitel 6 die Ergebnisse der STS-Untersuchungen an κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br bei tiefen Temperaturen vorgestellt und im Rahmen theoretischer Modelle diskutiert und interpretiert. Topographische Aufnahmen der Oberfläche ermöglichen eine Zuordnung der Spektren bezüglich der Kristallstruktur.

2

Das Rastertunnelmikroskop

Das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops ist nach dem Abbe-Limit [Abb73] auf etwa die halbe Wellenlänge des Lichts begrenzt, wodurch nur mehrere Hundert Nanometer große Objekte aufgelöst werden können. Um kleinere Strukturen darzustellen, müssen andere Messmethoden verwendet werden. Der einfachste Ansatz ist dabei die Verkleinerung der verwendeten Wellenlänge, was im Transmissions-elektronenmikroskop durch Verwendung eines hochenergetischen Elektronenstrahls anstelle des Lichts realisiert wird. Nach L. de Broglie [Bro24] lassen sich damit theoretisch atomare Strukturen abbilden. Problematisch ist jedoch die mögliche lokale Erwärmung oder Beschädigung der Probe durch den Elektronenstrahl. Eine weitere Möglichkeit zum Abbilden kleiner Strukturen bietet die Rastersondenmikroskopie, bei der eine Probenoberfläche mit einem feinen Sensor abgerastert wird. Dazu wird im Rasterkraftmikroskop (AFM⁵) ein Cantilever benutzt, dessen Auslenkung durch atomare Kräfte mit Hilfe eines Lasers gemessen wird. Beim Rastertunnelmikroskop (STM⁶) wird eine feine metallische Spitze zum Abrastern verwendet und der gemessene Tunnelstrom als Abstandsbestimmung zur Probe genutzt. Es kann daher nur für leitfähige Proben verwendet werden. Sowohl mit dem AFM als auch mit dem STM kann eine Probenoberfläche als dreidimensionales Bild dargestellt werden. Das AFM wird hauptsächlich zur Abbildung nicht-leitender Objekte in der Größenordnung von bis zu $(500 \times 500) \mu\text{m}^2$ verwendet. Mit dem STM können dagegen sogar einzelne Atome aufgelöst und manipuliert werden, da der Tunnelstrom im Idealfall

⁵AFM: engl. **A**tomic **F**orce **M**icroscope, Rasterkraftmikroskop

⁶STM: engl. **S**canning **T**unneling **M**icroscope, Rastertunnelmikroskop

zwischen einzelnen Atomen gemessen wird. Es interessiert daher meist nur ein wenige Nanometer großer Bereich der Probenoberfläche. Zusätzlich kann mit dem STM die Zustandsdichte einer Probe untersucht werden, da der Tunnelstrom nicht alleine vom Abstand, sondern auch von der elektronischen Struktur abhängt. Dies erweitert die Anwendungsmöglichkeiten des STMs gegenüber dem AFM. 1981 gelang es Gerd Binnig und Heinrich Rohrer die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms experimentell nachzuweisen [Bin82]. Sie gelten daher als Erfinder des STMs und erhielten dafür 1986 den Nobelpreis für Physik.

In diesem Kapitel wird ausgehend vom quantenmechanischen Tunneleffekt, der die Grundlage zum Verständnis des Rastertunnelmikroskops liefert, ein Ausdruck für den Tunnelstrom hergeleitet, mit dem die Funktionsweise des STMs und seine verschiedenen Messmodi erklärt werden können.

2.1 Tunneleffekt

Der Tunneleffekt ist ein rein quantenmechanisches Phänomen, das es einem Teilchen erlaubt, eine endliche Energiebarriere zu überwinden, auch wenn dies im Rahmen der klassischen Physik nicht möglich ist. In der Quantenmechanik können der Aufenthaltsort und die Energie eines Teilchens aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation [Hei27] nicht gleichzeitig exakt bestimmt werden. Es ist nur möglich, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(\vec{x}, t)|^2$ eines Teilchens an einem Ort \vec{x} zur Zeit t anzugeben, wobei $\Psi(\vec{x}, t)$ die Wellenfunktion des Teilchens ist, durch die es vollständig charakterisiert wird.

In Abbildung 2.1 a) ist das Energiediagramm für ein Elektron mit der Energie E_e dargestellt, das auf eine kastenförmige Barriere der Höhe Φ und der Breite d trifft. Im klassischen Teilchenbild kann es die Barriere nicht überwinden, wenn seine eigene Energie E_e geringer als die Barrierenhöhe Φ ist und wird reflektiert. In der quantenmechanischen Betrachtungsweise, die in Abbildung 2.1 b) skizziert ist, hat das Elektron für eine endliche Höhe und Breite der Barriere in allen drei Bereichen eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(\vec{x}, t)|^2$ und kann sich daher auch hinter der Barriere befinden. Die zugehörige Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ kann durch Lösen der Schrödinger-Gleichung mit dem Hamiltonoperator H des entsprechenden Problems in den einzelnen Bereichen bestimmt werden. Der Hamiltonoperator setzt

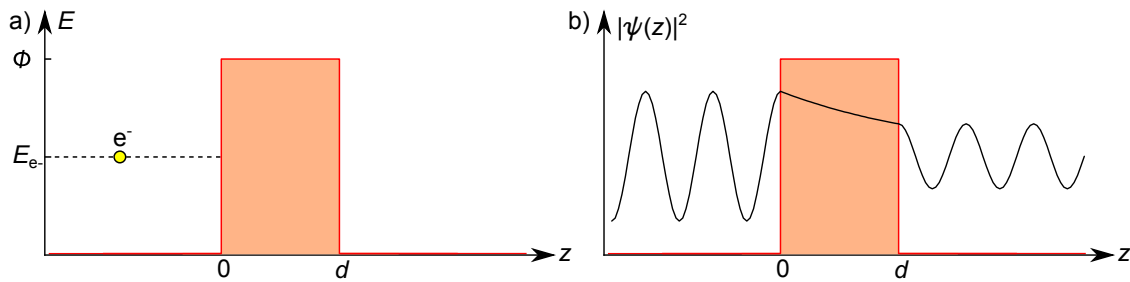


Abbildung 2.1 | Tunneleffekt. a) Energiediagramm einer rechteckigen Tunnelbarriere der Breite d und der Höhe Φ . Ein Elektron mit der Energie E_{e^-} kann im Bild der klassischen Mechanik diese Barriere nicht überwinden. b) Im quantenmechanischen Bild hat das Elektron auch hinter der Barriere eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(z)|^2$ und kann durch die Barriere tunneln.

sich aus einem kinetischen Term und einem Potenzial zusammen, wobei letzteres für den Tunnelprozess nur im Intervall $[0, d]$ einen von Null verschiedenen Wert annimmt. Vor und hinter der Barriere kann das Elektron daher durch die Wellenfunktion eines freien Teilchens beschrieben werden, die lediglich durch die kinetische Energie bestimmt wird. Ist die Wellenfunktion des Elektrons bekannt, kann daraus seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit hinter der Barriere bestimmt und die zugehörige Transmissionswahrscheinlichkeit berechnet werden. Diese ist durch das Verhältnis von transmittiertem zu einfallendem Elektronenstrom gegeben und für den Fall der kastenförmigen Barriere proportional zu $\exp(-2\kappa d)$, wobei die inverse Abklinglänge κ von der Barrierenhöhe Φ abhängig ist.

Quantenmechanische Probleme sind nur exakt lösbar, wenn sowohl der Hamiltonoperator des Problems als auch die zugehörigen Wellenfunktionen bekannt sind. Ansonsten ist man auf Näherungsmethoden zum Lösen der Schrödinger-Gleichung angewiesen. Für das Tunneln der Elektronen zwischen Spitze und Probe des STMs ist die Geometrie der Barriere, die die Elektronen durchtunneln, nicht bekannt und kann eine beliebig komplexe Form annehmen. Um in diesem Fall die Transmissionswahrscheinlichkeit zu bestimmen, kann die WKB⁷-Näherung verwendet werden, die davon ausgeht, dass sich das Potenzial $V(\vec{x}, t)$ im Vergleich zur Elektronenbewegung nur langsam ändert und daher durch das zeitunabhängige Potenzial $V(\vec{x})$ genähert werden kann. In dieser Näherung erhält man für eine beliebig geformte Potenzialbar-

⁷benannt nach: G. Wentzel, H. A. Kramers und L. Brillouin

riere der Breite d und der Höhe $\Phi(z)$ die folgende Transmissionswahrscheinlichkeit:

$$W_T(E) \propto \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m_e(\phi(z) - E)} dz\right). \quad (2.1)$$

Dabei ist m_e die Masse eines Elektrons und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Die Transmissionswahrscheinlichkeit ist sowohl von der Potenzialhöhe $\Phi(z)$ als auch der Potenzialbreite d abhängig und wird mit größer werdender Barriere immer kleiner.

Im STM muss das Vakuum zwischen Probe und Spitze als Tunnelbarriere überwunden werden. Da die Elektronen sowohl in der Probe als auch in der Spitze an bestimmte energetische Zustände gebunden sind, kann nicht mehr das Tunneln freier Elektronen betrachtet werden. Es sind nur Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen möglich. In erster Ordnung Störungstheorie wird die entsprechende Übergangsrate zwischen zwei Zuständen durch Fermis Goldene Regel [Fer50] beschrieben:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{W}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{dn}{dE_f} \cdot |M_{fi}|^2. \quad (2.2)$$

Der Übergang von einem bestimmten Anfangszustand i in einen beliebigen Endzustand f hängt von der Dichte der Endzustände pro Energie $n(E_f)$ und dem Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements $|M_{fi}|^2$ ab, das durch den für den Übergang verantwortlichen Störoperator berechnet werden kann und die Wahrscheinlichkeit des Übergangs beschreibt.

2.2 Tunnelstrom

Im STM wird ein Tunnelstrom zwischen Probe und Spitze messbar, weil die Elektronen das zwischen ihnen befindliche Vakuum als Tunnelbarriere überwinden können. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um zwei metallische Materialien, deren Zustände unter der Annahme von Energiebändern durch die Fermiverteilung $f(E)$ bestimmt werden. Am Temperaturnullpunkt ($T=0$ K) sind alle Zustände unterhalb der Fermienergie besetzt, während alle oberhalb unbesetzt sind. Für endliche

Temperaturen kommt es zu einer thermischen Verschmierung dieser Stufenfunktion, sodass auch Zustände oberhalb der Fermikante mit einer von Null verschiedenen Wahrscheinlichkeit besetzt sein können. Da die Fermienergie als Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen betrachtet werden kann, werden im Folgenden alle Elektronenenergien relativ zur Fermienergie angegeben, sodass positive Energien mit unbesetzten und negative Energien mit besetzten Zuständen identifiziert werden können. Die absolute Elektronenenergie ξ ist demnach durch $E + E_F$ gegeben. Das Anlegen einer Spannung U zwischen zwei Elektroden, die wie im STM durch eine Tunnelbarriere voneinander getrennt sind, führt zu einer relativen Verschiebung der entsprechenden Fermienergien, wodurch ein Tunnelstrom zwischen ihnen messbar wird. Dieser ist proportional zur Rate $I_{i \rightarrow f}$ der tunnelnden Elektronen, die über Fermis Goldene Regel (2.2) berechnet werden kann:

$$I_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE |M_{if}(E)|^2 \rho_i(E) f(E) \cdot \rho_f(E + eU) (1 - f(E + eU)). \quad (2.3)$$

Dabei werden mit $\rho_i(E) f(E)$ alle besetzten Anfangszustände und mit $\rho_f(E - eU) (1 - f(E - eU))$ alle unbesetzten Endzustände des Kontakts berücksichtigt. Es werden dabei vereinfachend nur elastische Tunnelprozesse, d.h. Übergänge zwischen Zuständen gleicher Energie, betrachtet, sodass die zugehörige Übergangsrate und damit auch das Tunnelmatrixelement als Funktion der Energie der jeweiligen Zustände beschrieben wird. Da die Elektronen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auch in die umgekehrte Richtung tunneln können, setzt sich der gemessene Strom aus der Differenz der Ströme in beide Richtungen zusammen:

$$\begin{aligned} I &= I_{i \rightarrow f} - I_{f \rightarrow i} \\ &= \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE |M_{if}(E)|^2 \rho_i(E) \rho_f(E + eU) (f(E) - f(E + eU)). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Für tiefe Temperaturen kann die Fermiverteilung als Stufenfunktion genähert werden, sodass der Term $(f(E) - f(E + eU))$ nur im Intervall $[E_F - eU, E_F]$ ungleich Null ist und für positive Spannungen den Wert Eins annimmt. Für den Tunnelstrom

erhält man damit:

$$I \approx \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-eU}^0 dE |M(E)|^2 \rho_i(E) \rho_f(E + eU). \quad (2.5)$$

Diese Formulierung des Tunnelstroms ist von den Zustandsdichten des Anfangs- und Endzustands abhängig, allerdings können diese aufgrund des unbekanntes Matrixelements $M(E)$ nicht direkt aus dem Strom abgelesen werden. Im nächsten Kapitel wird daher ein Ausdruck für den Tunnelstrom erarbeitet, der es ermöglicht, die Zustandsdichte direkt aus dem gemessenen Tunnelstrom zu bestimmen.

2.3 Tunnelmatrizelement

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Zustandsdichte der Probe fehlt ein expliziter Ausdruck für das Übergangsmatrizelement, der nur von experimentell zugänglichen Größen abhängig ist. Dazu wird in diesem Kapitel zunächst ein vereinfachter Ausdruck für das Matrizelement hergeleitet, bevor dieser genutzt wird, um es explizit zu berechnen.

2.3.1 Bestimmung des Matrizelements

In der Quantenmechanik entspricht das Übergangsmatrizelement dem Erwartungswert des für den Übergang verantwortlichen Operators H_T vom Anfangszustand i in den Endzustand f und lässt sich damit allgemein als

$$M_{fi} = \langle \Psi_i | H_T | \Psi_f \rangle = \int dV \Psi_i^* H_T \Psi_f \quad (2.6)$$

ausdrücken, wobei $\Psi_{i,f}$ die Wellenfunktion des Elektrons im Anfangs- bzw. Endzustand beschreibt. Für das Tunneln zwischen zwei Elektroden ist man zur Berechnung des Matrizelements auf Näherungsmethoden angewiesen, da weder der Transfer-Hamiltonoperator H_T noch die Wellenfunktionen bekannt sind. Durch Annahme geeigneter Randbedingungen für die Wellenfunktionen Ψ_i und Ψ_f des Elektrons vor und nach dem Tunnelprozess kann das Tunnelmatrizelement unabhängig vom Transfer-Hamiltonoperator H_T formuliert werden [Bar61]. Dazu betrachtet man zwei

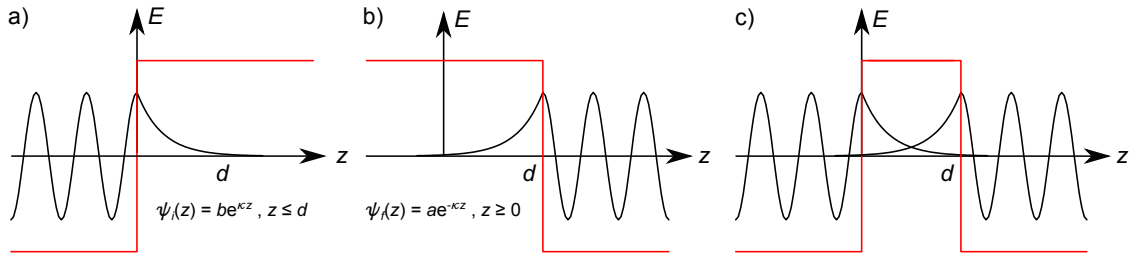


Abbildung 2.2 | Wellenfunktionen nach Bardeen. Die Wellenfunktionen ψ_i (a) vor und ψ_f (b) nach dem Tunnelprozess sind bekannt und lösen die Schrödingergleichung im Bereich $z \leq d$ bzw. $z \geq 0$. c) Der Tunnelprozess wird als Übergang eines Elektrons von ψ_i nach ψ_f betrachtet und die Wellenfunktion im Barrierenbereich als Superposition der Wellenfunktionen ψ_i und ψ_f angesetzt.

freie Wellen, die sich von links und rechts der Barriere nähern (siehe Abbildung 2.2 a) und b)) und innerhalb der Barriere exponentiell auf Null abklingen, sodass sie auf der jeweils anderen Seite verschwinden. Im Barrierenbereich ist die Wellenfunktion durch Superposition der Wellenfunktionen beider Seiten gegeben (siehe Abbildung 2.2 c)). Mit diesen Annahmen lässt sich der Transfer-Hamiltonoperator durch die freien Operatoren beider Teilsysteme ausdrücken:

$$H_T = H - (H_i + H_f) . \quad (2.7)$$

Der Operator H beschreibt dabei den Hamiltonoperator des Gesamtsystems und die Operatoren H_i und H_f lösen die stationäre Schrödingergleichung eines freien Teilchens für die zugehörige Wellenfunktion ψ_i bzw. ψ_f im Bereich $z \leq 0$ bzw. $z \geq L$, sodass die Anwendung von $H_{i,f}$ auf $\psi_{i,f}$ den zugehörigen Energieeigenwert $E_{i,f}$ ergibt.

Der Tunnelprozess wird als zeitliche Störung durch den Operator H_T betrachtet, der den Übergang eines Elektrons von ψ_i nach ψ_f induziert. Für das Übergangsmatrixelement findet Bardeen damit [Bar61]:

$$M_{fi} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int dS \left(\psi_i^* \nabla \psi_f - \psi_i \nabla \psi_f^* \right) . \quad (2.8)$$

Diese Formulierung vereinfacht die Berechnung des Matrixelements deutlich, da nur die Wellenfunktionen der Elektronen vor und hinter der Barriere bekannt sein müs-

sen und nicht der für den Übergang verantwortliche Operator H_T . Zur Beschreibung des Tunnelprozess im STM werden damit nur noch geeignete Ausdrücke für die Wellenfunktionen der Elektronen in Probe und Spitze benötigt.

2.3.2 Tunnelmatrixelement für die Spitzengeometrie

Durch den von Bardeen vereinfachten Ausdruck für das Matrixelement (2.8) kann dieses unter Annahme geeigneter Wellenfunktionen berechnet werden. J. Tersoff und D. M. Hamann nutzen diesen Ansatz und verwenden unter der Annahme eines sphärischen Spitzenendes den Radialteil der Wellenfunktion eines s-Orbitals als Wellenfunktion der Spitze [Ter83, Ter85]. Für die zu untersuchende Probe wird eine ebene Oberfläche angenommen, sodass sich die entsprechende Wellenfunktion durch eine Fourierentwicklung von Blochwellen ausdrücken lässt [Blo29], die im Vakuum zwischen Probe und Spitze exponentiell abfallen. Zusätzlich wird vereinfachend ein konstantes Potenzial Φ als Höhe der Vakuumbarriere angenommen, das mit den Austrittsarbeiten der Elektronen aus Probe und Spitze gleichgesetzt wird. Die zugehörige Geometrie ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Mit diesen Annahmen erhält man folgende Ausdrücke für die Wellenfunktionen Ψ_S der Spitze und Ψ_P der Probe:

$$\Psi_S(\vec{r}) = \frac{c_S \cdot \kappa \cdot R}{\sqrt{\Omega_S}} \cdot e^{\kappa R} \cdot \frac{e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|}, \quad (2.9)$$

$$\Psi_P(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_P}} \sum_G a_G \cdot e^{-\sqrt{\kappa^2+|\vec{\kappa}_G|^2} \cdot z} \cdot e^{i\vec{\kappa}_G \cdot \vec{\sigma}}. \quad (2.10)$$

Dabei ist $\Omega_{S/P}$ das Spitzen-/Probenvolumen, c_S eine dimensionslose Normierungskonstante, R der Krümmungsradius der Spitze, $\kappa = \sqrt{2m_e\Phi}/\hbar$ die minimale inverse Abklinglänge der Wellenfunktionen im Vakuum, Φ die Austrittsarbeit der Elektronen aus Probe bzw. Spitze, \vec{r}_0 der Mittelpunkt des Spitzenendes, a_G ein dimensionsloser Entwicklungskoeffizient in Abhängigkeit des reziproken Gittervektors \vec{G} , $\vec{\kappa}_G$ der Blochvektor und $\vec{\sigma}$ der Ortsvektor in der xy -Ebene. Benutzt man diese Wellenfunktionen (2.9) und (2.10) zur Berechnung des Matrixelements (2.8) und integriert über eine im Vakuum zwischen Spitze und Probe liegende Fläche, ergibt sich:

$$M_{SP} \approx \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{4\pi R}{\sqrt{\Omega_S}} \Psi_P(\vec{r}_0) \cdot e^{\kappa R} \quad \text{mit} \quad \kappa^2 = \frac{2m_e\Phi}{\hbar^2}. \quad (2.11)$$

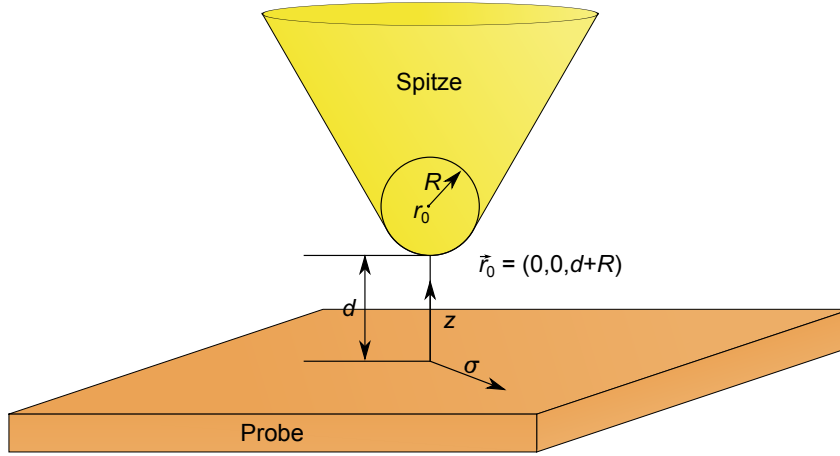


Abbildung 2.3 | Skizze des Spitzengeometrie. Das sphärische Spitzenende mit Krümmungsradius R hat den Abstand d zur ebenen Probenoberfläche. Durch diese Geometrie kann eine sphärische Wellenfunktion für die Spitze und eine ebene Blochwelle für die Probe angenommen werden.

Durch Einsetzen dieses berechneten Matrixelements in den Ausdruck für den Tunnelstrom für tiefe Temperaturen (2.5), erhält man:

$$I(U) \approx \frac{32\pi^3 e}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \right)^2 \frac{R^2}{\Omega_S} \int_{-eU}^0 dE \rho_S(E) \rho_P(E + eU) e^{2\kappa R} \cdot |\Psi_P(\vec{r}_0)|^2. \quad (2.12)$$

Durch Zusammenfassen aller von Proben- und Spitzengeometrie abhängigen Parameter und aller Konstanten zu einem Proportionalitätsfaktor A sowie durch Näherung des Betragsquadrats der Probenwellenfunktion als $\exp(-2\kappa(R + d))$, ergibt sich näherungsweise:

$$I(U) \approx A \cdot \int_{-eU}^0 dE \rho_S(E) \rho_P(E + eU) \cdot e^{-2\kappa d}. \quad (2.13)$$

An diesem Ausdruck kann man die exponentielle Abhängigkeit des Stroms vom Abstand d zwischen Probe und Spitze ablesen. Der Proportionalitätskoeffizient A kann dabei als effektiver Spitzen-Proben-Kontakt interpretiert werden. In der Nähe der Fermikante (± 10 meV) können die Zustandsdichten von Spitze und Probe

näherungsweise als konstant betrachtet werden, sodass man

$$I(U) \approx A \cdot \rho_S(E_F) \rho_P(E_F + eU) \cdot e^{-2\kappa d} \cdot eU \quad (2.14)$$

erhält. In dieser für kleine Spannungen und tiefe Temperaturen gültigen Näherung ist der Tunnelstrom direkt proportional zur angelegten Spannung U sowie zu den Zustandsdichten der Probe $\rho_P(E_F + eU)$ und der Spitze $\rho_S(E_F)$. Dieser Ausdruck zeigt, dass für einen konstanten Abstand d ein direkter experimenteller Zugriff auf die Zustandsdichten von Probe und Spitze möglich ist. Umgekehrt erlaubt eine fest eingestellte Spannung eine Untersuchung der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms und ermöglicht es, die Probenoberfläche abzubilden. Dies ermöglicht es, die Funktionsweise des STMs und seine verschiedenen Messmöglichkeiten zu erklären.

2.3.3 Auflösungsvermögen des STMs

Mit dem hergeleiteten Ausdruck für den Tunnelstrom können nicht alle Eigenschaften des STMs vollständig erklärt werden. Tersoff und Hamann erhalten für das Auflösungsvermögen des STMs

$$A = \sqrt{\frac{2(R+z)}{k}}, \quad (2.15)$$

woraus sich mit typischen Zahlenwerten für ein STM ein Wert von $A \approx 5 \text{ \AA}$ ergibt [Ter83, Ter85]. Experimentell können jedoch auch kleinere Strukturen abgebildet werden. Diese Diskrepanz lässt sich durch die verwendeten Näherungen aufklären. Zum einen ist der Ansatz von Bardeen zur Formulierung des Matrixelements nur für eine kastenförmige Barriere und für eine schwache Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze gültig, was nur für sehr kleine Ströme ($< 100 \text{ pA}$) erfüllt ist. Zum anderen ist die von Tersoff und Hamann als Radialteil eines s -Orbitals angenommene Wellenfunktion der Spitze nur eine grobe Näherung. Durch entsprechende Modifikationen kann die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment verbessert werden, was im Folgenden durch einige Beispiele kurz dargelegt werden soll.

Wie in Kapitel 2.1 diskutiert, hat die Vakuumbarriere zwischen Probe und Spitze eine z -abhängige Form, die durch die Annahme einer kastenförmigen Barriere nur unzureichend beschrieben wird. Eine Verbesserung kann durch die Einführung eines

effektiven Potentials

$$\Phi_{\text{eff}} = \frac{1}{2} (\Phi_S + \Phi_P - eU) = \bar{\Phi} - \frac{eU}{2}, \quad (2.16)$$

das die unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Probe Φ_P und Spitze Φ_S berücksichtigt, erzielt werden [Bin84]. Dieses effektive Potenzial liefert eine gute Beschreibung der Tunnelbarriere in einem kleinen Spannungsbereich rund um die Fermikante. Zur Bestimmung eines z -abhängigen Potentials, das auch für größere Spannungen gültig ist, muss die bereits angesprochene WKB-Näherung benutzt werden [Das87, Hua90].

Das hohe Auflösungsvermögen des STMs kann theoretisch erklärt werden, wenn man zur Berechnung des Tunnelmatrixelements den Radialteil eines d -Orbitals als Wellenfunktion der Spitze verwendet [Che90, Sbo95]. Dies ist gerechtfertigt, da als Spitzenmaterial häufig Übergangsmetalle verwendet werden, die unvollständig besetzte d -Orbitale besitzen. Für diese ist die Annahme einer konstanten Zustandsdichte an der Fermikante gut erfüllt und die elektronische Struktur der Spitze nimmt nur minimalen Einfluss auf den gemessenen Tunnelstrom.

Durch geeignete Modifikationen können gute Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment erzielt werden, was jedoch die Berechnung deutlich komplizierter macht. Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebene Theorie bietet eine gute Grundlage, die alle wesentlichen Aspekte des Tunnelstroms beinhaltet und damit die Funktionsweise und möglichen Messmethoden des STMs erklärt.

2.4 Rastertunnelspektroskopie und -mikroskopie

In den vorherigen Kapiteln 2.1 bis 2.3 wurde angefangen mit der Erklärung des quantenmechanischen Tunneleffekts, der die Grundlage zum theoretischen Verständnis des STMs liefert, mit (2.14) eine Formulierung für den Tunnelstrom gefunden, die im Wesentlichen nur noch von den gewünschten Messgrößen abhängt und mit der sich die Funktionsweise des STMs erklären lässt. Im Folgenden sollen die verschiedenen Messmodi der Spektroskopie und Mikroskopie erklärt werden.

2.4.1 Rastertunnelspektroskopie

Durch die Rastertunnelspektroskopie kann die Zustandsdichte einer Probe untersucht werden. Differenziert man den von Tersoff und Hamann hergeleiteten Ausdruck für den Tunnelstrom bei tiefen Temperaturen (2.14) nach der angelegten Spannung, erhält man für einen konstanten Abstand d zwischen Probe und Spitze:

$$\frac{dI(U)}{dU} \approx A e \rho_S(E_F) \rho_P(E_F + eU) \cdot e^{-2\kappa d} \propto \rho_P(E_F + eU). \quad (2.17)$$

Der differentielle Tunnelstrom ist bei konstantem Abstand d direkt proportional zur Zustandsdichte der Probe, wodurch man einen direkten experimentellen Zugang zu dieser Größe in Abhängigkeit der angelegten Spannung erhält. Dies ist in Abbildung 2.4 für verschiedene Konfigurationen dargestellt. Wenn eine negative Spannung zwischen Probe und Spitze anliegt, tunneln die Elektronen von besetzten Probenzuständen zur Fermikante der Spitze, während das Verhalten für positive

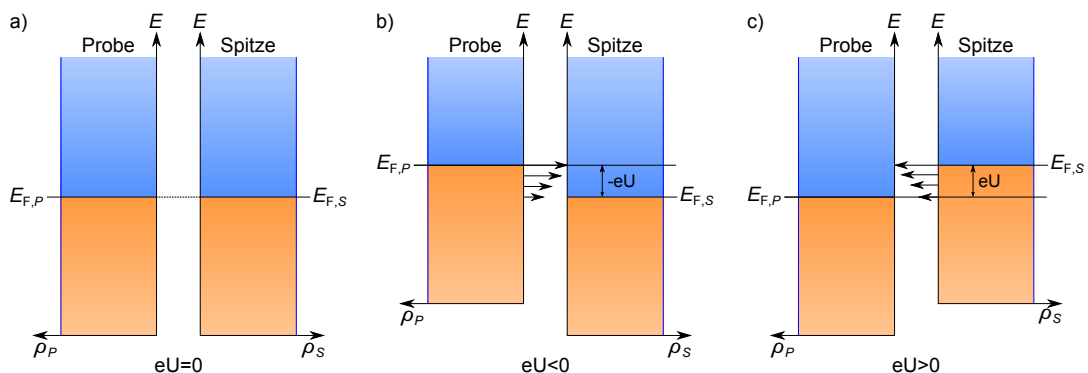


Abbildung 2.4 | Spektroskopie von Probenzuständen. Spitze und Probe sind durch eine Vakuumbarriere der Breite d voneinander getrennt. Elektronen können aus besetzten Zuständen (orange markiert) in unbesetzte Zustände (blau markiert) tunneln. a) Liegt keine Spannung zwischen Spitze und Probe an, sind die Fermienergie von Probe und Spitze auf demselben Niveau und es ist kein Tunnelstrom messbar. b) Für eine negative Spannung zwischen Probe und Spitze, ist die Fermienergie der Spitze um $|eU|$ nach unten verschoben und die Elektronen tunneln von der Probe in die Spitze. Es werden besetzte Probenzustände detektiert. c) Liegt eine positive Spannung an, ist die Fermienergie der Spitze um $|eU|$ nach oben verschoben und die Elektronen tunneln von der Spitze in die Probe, sodass unbesetzte Probenzustände detektiert werden.

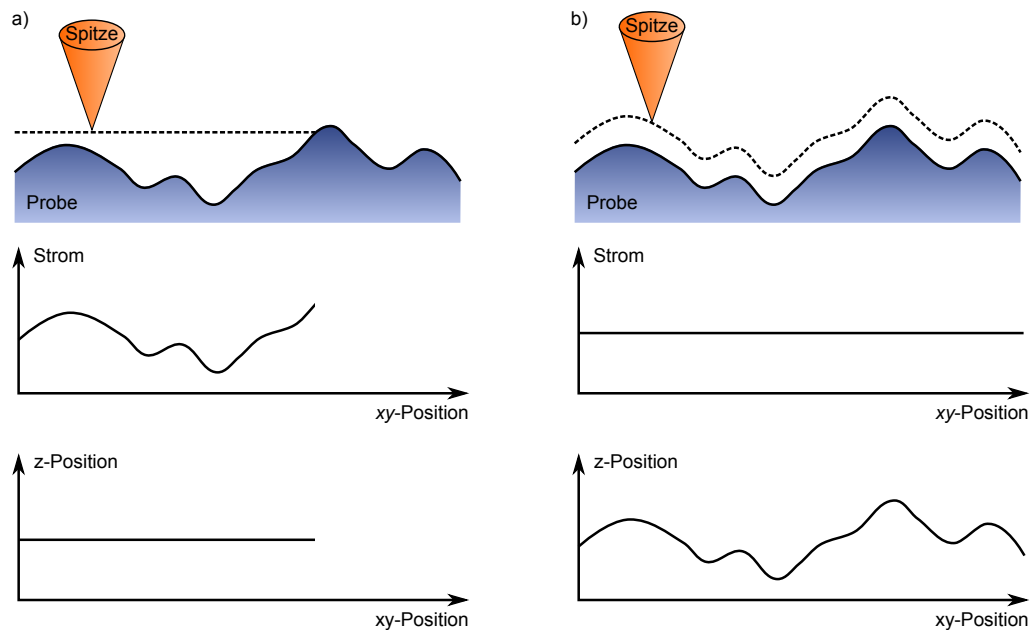


Abbildung 2.5 | Messmodi des STMs. Dargestellt sind die Scanline der Spitze (gestrichelt, oben), der entsprechend gemessene Strom (Mitte) und die z-Position der Spitze (unten). a) Im Konstanthöhenmodus wird die z-Position der Spitze konstant gehalten. Dies kann zu ungewollten Kollisionen von Spitze und Probe führen, wodurch das Messsignal unterbrochen werden kann. b) Im Konstantstrommodus wird der Strom und damit Abstand zwischen Probe und Spitze konstant gehalten, wodurch ein Kontakt verhindert werden kann.

Spannungen gerade umgekehrt ist und die Elektronen von der Fermikante der Spitze in unbesetzte elektronische Zustände der Probe. Je höher die lokale Zustandsdichte der Probe für eine entsprechende Spannung ist, desto größer ist der gemessene Tunnelstrom. In dieser stark vereinfachten Betrachtungsweise ist der differenzierte Tunnelstrom ein direktes Abbild der lokalen Zustandsdichte der Probe. Im Experiment muss jedoch beachtet werden, dass der Tunnelprozess von Zuständen nahe der Fermikante dominiert wird, da die Elektronen von dort aus die geringste Barriere überwinden müssen. Dies führt dazu, dass die Elektronen bei negativen Spannungen auch von der Fermikante der Probe in unbesetzte Spitzenzustände tunneln und der gemessene Tunnelstrom neben den besetzten Proben- auch von den unbesetzten Spitzenzuständen abhängig ist [Kli90]. Durch die Wahl eines Spitzenmaterials mit geeigneter elektronischer Struktur, d.h. einer hohen Zustandsdichte direkt an der Fermikante und einer geringen Zustandsdichte für andere Energien, kann dieser Einfluss minimiert werden.

2.4.2 Rastertunnelmikroskopie

Neben der elektronischen Struktur der Probe kann durch Ausnutzen der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms die Oberflächenstruktur einer Probe abgebildet werden. Um dies experimentell zu realisieren, gibt es prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten. Entweder man wählt eine konstante z -Position für die Spitze und misst einen variierenden Tunnelstrom (Konstanthöhenmodus) oder man stellt einen Sollwert für den Tunnelstrom ein und bestimmt die Änderung der z -Position der Spitze (Konstantstrommodus).

In Abbildung 2.5 sind die beiden möglichen Messmodi schematisch dargestellt. Im Konstanthöhenmodus variiert der Abstand zur Probenoberfläche durch die konstante z -Position der Spitze nicht, wodurch der Tunnelstrom die Oberflächenstruktur der Probe abbildet. Dies hat den Vorteil, dass die Probenoberfläche mit einer hohen Geschwindigkeit abgerastert werden kann, da kein mechanisches Nachregeln der Spitze notwendig ist. Es wird vor allem zur Aufnahme zeitaufgelöster Filme von Veränderungen der Probenoberflächen verwendet (Video-STM). Der Nachteil dieses Modus ist die mögliche Kollision von Spitze und Probe an starken Erhöhungen der Probenoberfläche oder das „Abreißen“ des Tunnelkontakts bei Vertiefungen. Daher kann dieser Modus nur für atomar glatte Oberflächen verwendet werden. Im Ge-

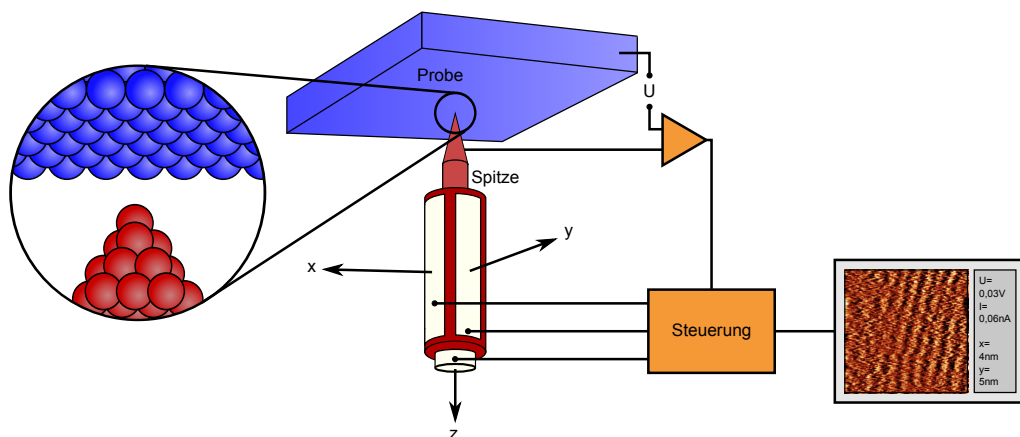


Abbildung 2.6 | Schematischer Aufbau des STMs. Tunnelstrom, Spannung, Scangeschwindigkeit und Bildgröße werden in der Software eingestellt. Über die Steuerelektronik wird die Spitzenposition entsprechend nachgeregelt.

gensatz dazu wird beim Konstantstrommodus ein fester Wert für den Tunnelstrom eingestellt, wodurch der Abstand zwischen Probe und Spitze konstant bleibt (siehe Abbildung 2.5 b)). Die z -Position der Spitze wird durch einen Piezokristall angepasst, der über einen elektronischen Regelkreis gesteuert wird (siehe Abbildung 2.6). Dadurch wird ein Zusammenstoßen von Spitze und Probe vermieden.

2.5 Coulomb-Blockade

Beim Tunneln einzelner Elektronen können Ladungseffekte auftreten, die zur Ausbildung einer Energielücke in den gemessenen Tunnelleitfähigkeitsspektren führen, was vor allem in Materialien mit einer geringen Ladungsträgerdichte relevant ist. Gibt es innerhalb der Probe zusätzliche Tunnelbarrieren, die beispielsweise durch eine granulare Struktur entstehen können, tunneln die Elektronen nicht nur von der STM-Spitze zur Probe, sondern auch innerhalb der Probe zwischen einzelnen Körnern [BS94, Ima99]. Obwohl der Tunnelstrom über sehr viele Partikel fließt und jeder Übergang durch eine eigene Barriere beschrieben werden müsste, liefert bereits die Annahme von zwei Tunnelbarrieren gute Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment [Amm91, Han91]. Die zugehörige Modellvorstellung, die von einem einzelnen Korn an der Oberfläche ausgeht, ist in Abbildung 2.7 a) skizziert. Dabei ist der Tunnelwiderstand zwischen Spitze und Probe deutlich größer als der innerhalb der Probe ($R_2 \gg R_1$), wodurch die angelegte Spannung U hauptsächlich über dem Tunnelkontakt T_2 abfällt. Da der Abstand benachbarter Energieniveaus proportional zu $1/V$ ist, besitzt das einzelne Korn diskrete Energieniveaus, während die gesamte Probe durch ihr größeres Volumen eine nahezu kontinuierliche Energieverteilung hat. Für das Tunneln der Elektronen von Probe zur Spitze muss die Barriere zwischen Volumenkristall und einzelner Korn sowie einzelner Korn und Spitze überwunden werden. Diese werden durch die jeweilige Barrierenhöhe $\Phi_{1,2}$ und die Breite $d_{1,2}$ charakterisiert, die den Widerstand $R_{1,2}$ und Kapazität $C_{1,2}$ des Tunnelkontakts bestimmen. Im Ersatzschaltbild lässt sich dieses Verhalten durch eine Reihenschaltung aus zwei Tunnelbarrieren darstellen (siehe Abbildung 2.7 b)), die nicht alleine durch den Widerstand $R_{1,2}$ beschrieben, sondern zusätzlich durch die Kapazität $C_{1,2}$ charakterisiert werden. Für diese ergibt sich aufgrund des größeren Tunnelwiderstands zur Spitze ein Verhältnis $C_1/C_2 \gg 1$.

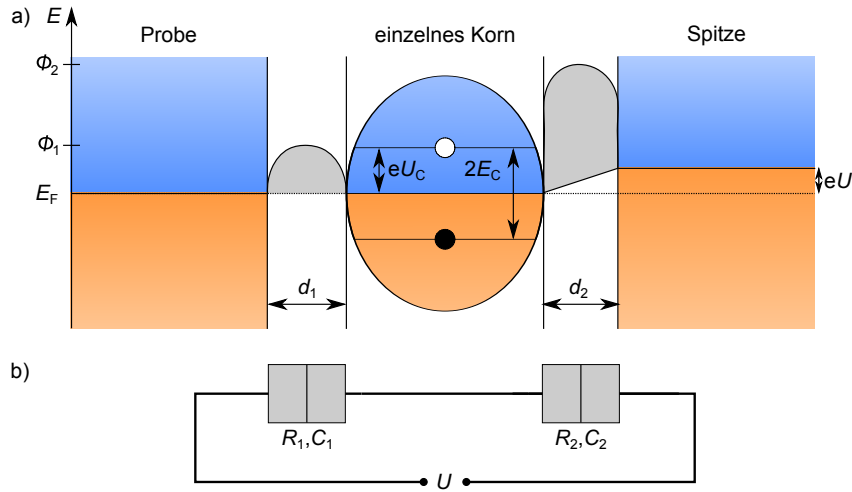


Abbildung 2.7 | Geometrie zum Auftreten einer Coulomb-Barriere. a) Durch die diskreten Energieniveaus des einzelnen Kornes wird erst für eine Spannung $U > U_C$ ein Tunnelstrom messbar. b) Im entsprechenden Ersatzschaltbild kann dies durch die Reihenschaltung von zwei Tunnelkontakten dargestellt werden, wobei $R_1 \ll R_2$ und $C_1 \gg C_2$ ist.

Das Tunneln eines Elektrons durch eine der Barrieren ändert die Gesamtenergie des Systems um

$$\Delta E_1^\pm = \frac{(Q \pm e)^2 - Q^2}{2(C_1 + C_2)} \pm \frac{eC_2}{C_1 + C_2} U = \frac{(Q \pm e)^2 - Q^2}{2(C_1 + C_2)} \pm \frac{C_{\text{ges}}}{C_1} eU \quad (2.18a)$$

$$\text{bzw. } \Delta E_2^\pm = \frac{(Q \pm e)^2 - Q^2}{2(C_1 + C_2)} \mp \frac{eC_1}{C_1 + C_2} U = \frac{(Q \pm e)^2 - Q^2}{2(C_1 + C_2)} \mp \frac{C_{\text{ges}}}{C_2} eU. \quad (2.18b)$$

Der jeweils erste Term formuliert die Änderung der Ladungsenergie, wenn ein Elektron auf (+) bzw. von dem einzelnen Korn (-) tunnelt, wobei Q die Ladung des Kornes vor dem Tunnelprozess bezeichnet, die sich aus der Differenz der auf beiden Kondensatoren gespeicherten Ladung Q_1 und Q_2 ergibt. Zusätzlich wird die Energieänderung von der zwischen Probe und Spitze angelegten Spannung bzw. der über dem jeweiligen Übergang abfallenden Spannungsdifferenz bestimmt. Die auf der mittleren Elektrode gespeicherte Energie ist durch

$$E = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} = \frac{e^2 n^2}{2(C_1 + C_2)} + \frac{C_1 \cdot C_2 \cdot U}{2(C_1 + C_2)} \quad (2.19)$$

gegeben. Befindet sich nur ein einzelnes Elektron auf dem Korn, beträgt die gespei-

cherte Ladungsenergie

$$E_C = \frac{e^2}{2(C_1 + C_2)} \approx \frac{e^2}{2C_1} \quad , \text{ da } C_1 \gg C_2 . \quad (2.20)$$

Alle weiteren Elektronen müssen nun diese Ladungsenergie als zusätzliche Barriere überwinden, um auf den einzelnen Kristallit tunneln zu können. Das Tunneln weiterer Elektronen ist damit erst einmal so lange blockiert, bis die zwischen Probe und Spitze angelegte Spannung $U > E_C/e$ ist und weitere Elektronen diese durch die Ladungsenergie des einzelnen Elektrons aufgebaute Barriere passieren können. Daraus ergibt sich ein Intervall $[-U_0, U_0]$, in dem für $T \approx 0$ K kein Tunnelstrom messbar ist. Diesen Bereich nennt man Coulomb-Lücke oder Coulomb-Blockade. Für kleine Temperaturen mit $k_B T < E_C$ bleibt diese Lücke weiterhin erhalten, jedoch wird aufgrund einer thermischen Aktivierung auch innerhalb der Lücke ein endlicher Strom messbar, der mit $\exp(-E_C/(k_B T))$ skaliert.

3

Experimenteller Aufbau und Messmethoden

Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie sind sehr oberflächensensitive Messmethoden und müssen unter Vakuum-Bedingungen durchgeführt werden, da die Oberfläche eines Materials an Luft von Fremdatomen oder Molekülen bedeckt ist. Diese aufgrund von Van-der-Waals-Kräften adsorbierte Schicht stellt eine zusätzliche Barriere für die tunnelnden Elektronen dar und kann verhindern, dass ein Tunnelstrom messbar ist. Nur sehr chemisch inerte Proben wie beispielsweise Graphit können auch unter Luftatmosphäre untersucht werden. Um ein atomares Auflösungsvermögen zu erreichen, sind UHV⁸-Bedingungen, d.h. ein Druck von $p = 10^{-10}$ mbar bis $p = 10^{-12}$ mbar, erforderlich. Nach der kinetischen Gastheorie ist die mittlere Anzahl der Stöße pro Sekunde und Quadratmeter durch $n = p/\sqrt{2\pi mk_B T}$ gegeben. Bis sich eine vollständige Adsorbatschicht aus etwa $3 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² Kohlenmonoxid ($m \approx 28$ u) gebildet hat, dauert es bei $p = 10^{-6}$ mbar eine Sekunde, während im UHV eine saubere Probenoberfläche mehrere Stunden oder Tage erhalten bleibt.

Alle Experimente wurden daher unter UHV-Bedingungen mit einem Tieftemperatur-STM der Firma Omicron durchgeführt. Im folgenden Kapitel soll der dazu verwendete Messaufbau beschrieben und die technische Realisierung des STMs erklärt werden.

⁸UHV: Ultra**h**och**v**akuum

3.1 UHV-Apparatur

Abbildung 3.1 zeigt ein Foto der UHV-Apparatur, an der die Experimente durchgeführt wurden. Insgesamt wird die Kammer von zwei Ionengetterpumpen gepumpt, die sich in verschiedenen Teilen der Kammer befinden. Dies ermöglicht eine Unterteilung der gesamten Apparatur in zwei kleinere Teilkammern und hat den Vorteil, dass beide unabhängig voneinander belüftet werden können, wenn Reparaturarbeiten im Vakuum durchzuführen sind. Zusätzlich sind drei Turbopumpen fest an der Kammer installiert. Diese werden nur zum erstmaligen Erzeugen des Vakuums benötigt. Im laufenden Messbetrieb wird das Ventil zwischen Kammer und Turbopumpen geschlossen und die Pumpen abgeschaltet, um störende Vibrationen zu vermeiden.

Im linken Bereich ist die STM-Kammer zu sehen, die durch ein Ventil von der restlichen Kammer abgetrennt werden kann. Dies gewährleistet einen sehr guten Basisdruck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Rechts ist die Hauptkammer zu erkennen. Sie bietet die Möglichkeit zur in-situ Probenpräparation und Charakterisierung durch eine LEED⁹-Optik. Ebenso können Proben und Spitzen durch „Flashen“ gereinigt werden, indem sie auf eine Temperatur von etwa 2200 K erhitzt werden. Dazu wird zwischen der Probe bzw. dem Transporthalter mit der Spitze und einem Filament eine Hochspannung von 700 V angelegt, wobei gleichzeitig der Stromfluss durch das Filament bis zu einem Maximalwert von 150 mA erhöht wird. Die so emittierten Elektronen werden zur Probe bzw. Spitze hin beschleunigt und heizen diese auf. Dadurch verdampft eine mögliche Wolframoxid-Schicht und man erhält eine reine Probenoberfläche bzw. Spitze. Die Temperatur wird indirekt über den Stromfluss zwischen Filament und Probe bzw. Spitze kontrolliert. Vor allem beim „Flashen“ der Spitze ist es wichtig, dass dieser nicht zu groß ist und die Spitze nur wenige Sekunden auf diese hohe Temperatur erhitzt wird. Ansonsten besteht die Gefahr, dass die Spitze lokal schmilzt und sich ihr Radius vergrößert, was das Auflösungsvermögen des STMs verschlechtern würde. Zur Restgasanalyse steht in der Hauptkammer ein Massenspektrometer (Pfeiffer Vacuum PrismaPlus QMG200) zur Verfügung. Im vorderen Bereich ist die im Rahmen dieser Arbeit neu entworfene Kammer mit der Schneidevorrichtung für die κ -Br Kristalle zu sehen, die in Kapitel 3.4 genauer beschrieben wird. Für den Transport von Probe und Spitze zwischen STM und Präparationsbereich wird ein Transferstab mit einer Halterung für den Probenkristall

⁹LEED: engl. **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction, Niederenergetische Elektronenbeugung

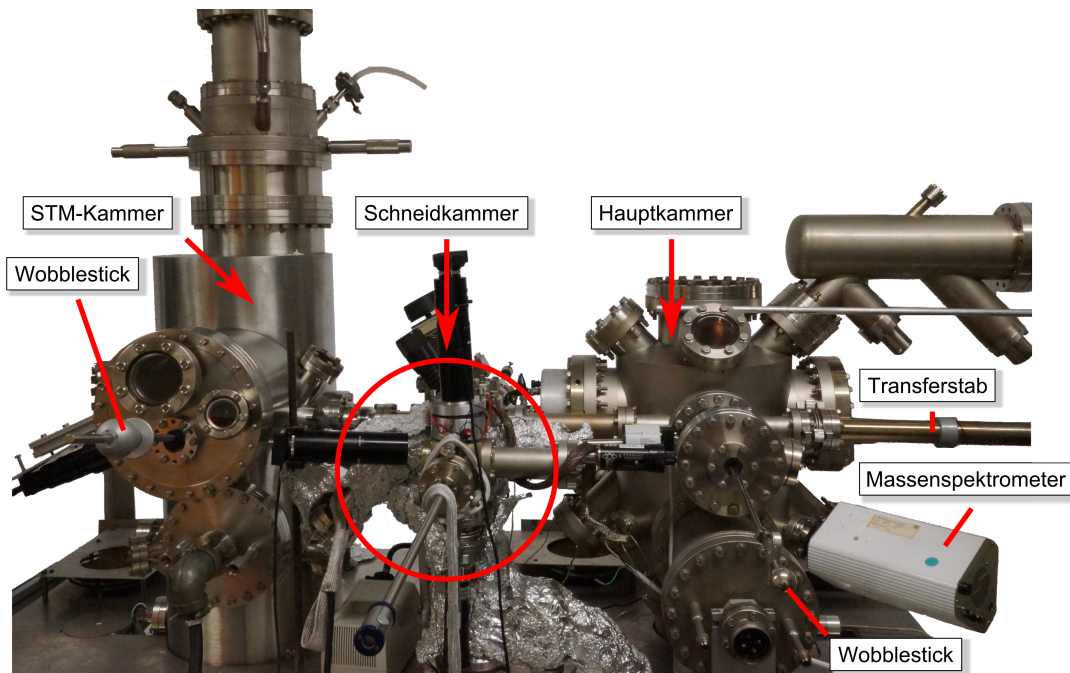


Abbildung 3.1 | Foto der UHV-Kammer. Die Apparatur besteht aus STM- (links) und Präparationskammer (rechts), die durch ein Ventil voneinander getrennt sind. Im vorderen Teil ist die selbst entworfene Schneidkammer zu sehen. Zum Transfer zwischen den einzelnen Kammern wird ein Transferstab verwendet.

und den Transporthalter der Spitze verwendet. In der jeweiligen Kammer kann die Probe mit einem „Wobblestick“ entnommen und in das STM bzw. in die Vorrichtung zum „Flashen“ eingesetzt werden. Um die Probe in die Schneidevorrichtung einzusetzen, wird ebenso wie zum Einschleusen der Probe ins UHV ein zweiter kleinerer Transferstab verwendet. Der „Wobblestick“ zum Einsetzen von Probe bzw. Spitze in das STM wird magnetisch betrieben und ermöglicht so eine Bewegung ohne viel Kraftaufwand. An der Spitze ist eine Pinzette angebracht, die speziell auf Omicron Probenplättchen angepasst ist. Sein Vorteil gegenüber anderen Wobblesticks ist der große zugängliche Winkelbereich von etwa 45° und die volle Rotation um seine Achse, was das Drehen der Probe vor dem Einsetzen ins STM ermöglicht.

3.2 STM

Bei dem verwendeten STM handelt es sich um ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (LT-STM¹⁰) der Firma Omicron (siehe Abbildung 3.2 a)). Um hochauflösende Messungen zu ermöglichen, ist es an drei elastischen Federn mit einer Resonanzfrequenz von etwa 2 Hz aufgehängt, deren Schwingungen mit einer Wirbelstrombremse unterdrückt werden. Zum Proben- oder Spitzenwechsel oder zum Kühlen des STMs kann die federnde Aufhängung festgestellt werden. Für Messungen bei tiefen Temperaturen bis zu 5 K verfügt das STM über zwei konzentrische Kryostate. Der innere Kryostat kann mit etwa vier Litern flüssigem Helium und der äußere mit etwa vier Litern flüssigem Stickstoff befüllt werden. An der Unterseite des Helium-Kryostat ist das Kernstück des STMs mit Probenstisch und STM-Spitze montiert (siehe Abbildung 3.2 b)). Rundherum befinden sich zwei Töpfe, einer auf Helium- und einer auf Stickstofftemperatur, die zur Temperaturabschirmung dienen. Um die thermische Stabilität aller für die Messung relevanten Bestandteile des STMs zu garantieren und thermische Einwirkungen zu minimieren, werden auch die Federn und Magnete der Wirbelstrombremse gekühlt und die meisten gekühlten Bauteile sind mit Gold beschichtet (siehe Abbildung 3.2 b) und c)). Für einen optischen Zugang zum Probenstisch haben die Kühltöpfe vier kleine Sichtfenster. Zusätzlich ist ein Drehtürmechanismus zum Öffnen der Kühlabschirmung installiert, um Proben und Spitzen austauschen zu können.

Das Omicron LT-STM benutzt einen Röhrenscanner mit auswechselbarem Spitzenhalter, der in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Das Piezo-Röhrchen steuert die Bewegung in alle Raumrichtungen mit einem maximalen z -Hub von etwa 1 μm und einer Scanweite von etwa 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Die Bewegung in x - und y -Richtung wird über insgesamt vier Elektroden (eine für positive und negative Bewegung in jede Richtungen) gesteuert. Am oberen Ende des Scanners befindet sich ein kleiner Magnet, der zur Fixierung des Spitzenhalters dient (siehe Abbildung 3.3 c)). Auf diese Weise kann der Spitzenhalter leicht entnommen und die Spitze ausgewechselt oder gereinigt werden. Dazu wird der in Abbildung 3.4 abgebildete Transporthalter an die Probenposition ins STM eingesetzt. Dieser besteht aus einem Omicron-Probenplättchen, an dem mit Abstandshaltern ein zweites Metallplättchen mit einer speziellen Öffnung für den Spitzenhalter angebracht ist. Durch einen kleinen Magneten am linken Rand wird der

¹⁰LT: engl. **L**ow **T**emperature, Tieftemperatur

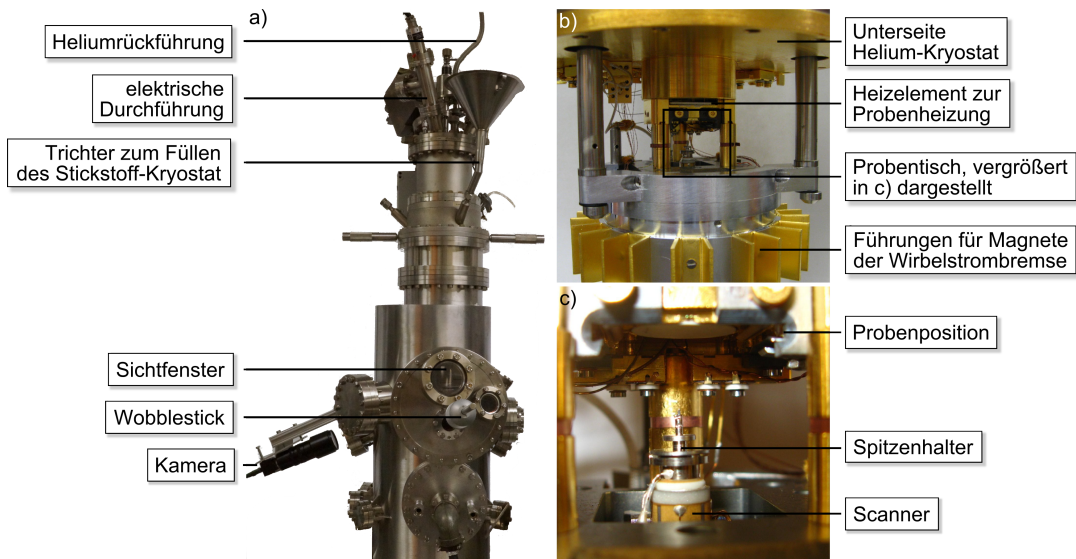


Abbildung 3.2 | Fotos des LT-STMs. a) Vakuummutter mit eingebautem STM. Von vorne und von der Seite besteht durch zwei Sichtfenster ein optischer Zugang zum STM, sodass Probe und Spitze aus zwei Richtungen betrachtet werden können. b) Aus der Vakuummutter ausgebautes STM. An der Unterseite des Helium Kryostats ist das STM befestigt, das im eingebauten Zustand von zwei Kühltopfen umgeben ist. c) Vergrößerte Ansicht von Scanner und Probenposition. Diese zeigt den im Experiment von außerhalb der Vakuummutter optisch zugänglichen Bereich.

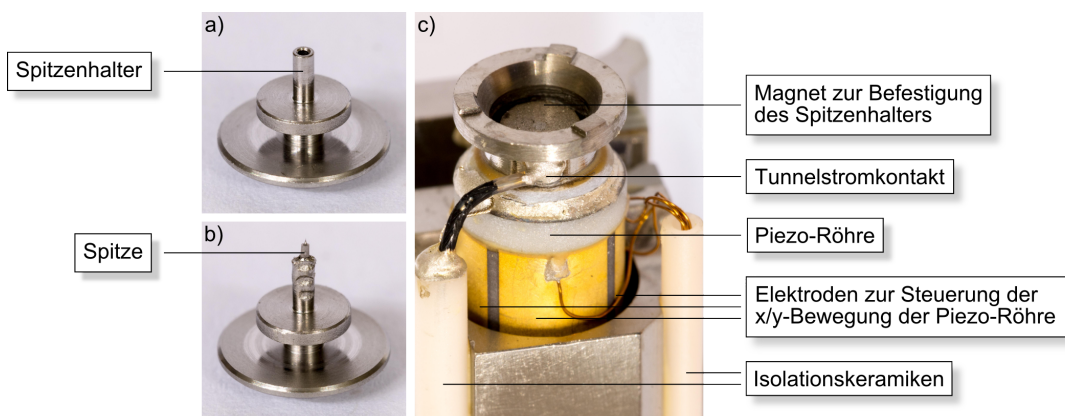


Abbildung 3.3 | Röhrenscanner mit auswechselbaren Spitzenhaltern. a) Leerer Spitzenhalter, b) Spitzenhalter mit Wolfram-Spitze. Die Spitze wird in den Spitzenhalter eingeklemmt. c) Röhrenscanner mit Magnet zur Befestigung des Spitzenhalters und Elektroden zur Steuerung der Piezoröhre.

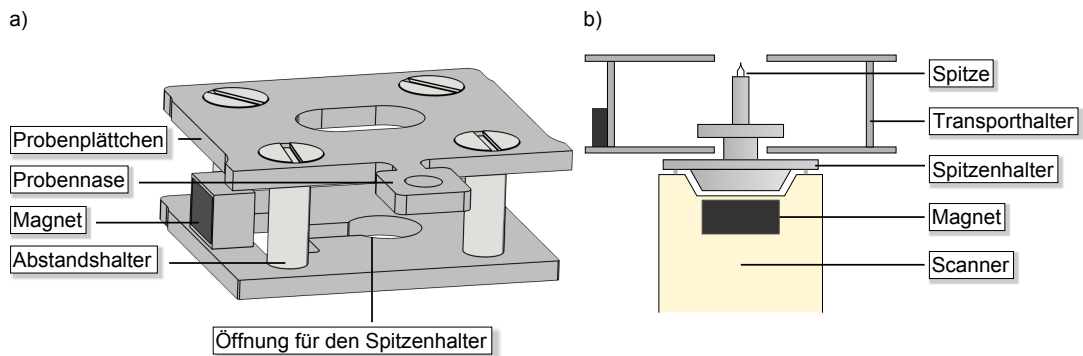


Abbildung 3.4 | Transporthalter zum Austausch der STM-Spitze. a) 3D-Skizze des leeren Transporthalters. b) Durch Einsetzen des Transporthalters in das STM kann die Spitze entnommen werden. Der Spitzenhalter sitzt fest im Transporthalter, sodass dieser beim Zurückziehen des Scanner im Transporthalter bleibt und so aus dem STM entnommen werden kann. Die STM-Spitze sitzt sicher zwischen den beiden Metallplättchen und kann nicht beschädigt werden.

Spitzenhalter zwischen den beiden Metallplatten festgehalten und kann transportiert werden. Zur Aufbewahrung des Transporthalters und weiterer Proben befindet sich in der STM-Kammer ein Probenkarussell mit sechs Steckplätzen.

Zur Positionierung des Scanners beim Spitzenwechsel oder dem Annähern der Spitze an die Probe vor dem Messen wird ein Piezomotor mit drei Scher-Piezokristallen verwendet, die durch eine Sägezahnspannung gesteuert werden. Scanner und Piezoeinheit sind magnetisch aneinander gekoppelt. Auf die Piezokristalle ist jeweils ein kleines Saphirkügelchen geklebt, das sich bei der Scherauslenkung des Piezokristalls mit in die entsprechende Richtung bewegt (siehe Abbildung 3.5). Auf dem Scanner befindet sich als Gegenstück eine Saphirplatte. Aufgrund der Haftreibung zwischen beiden Saphiroberflächen bewegt sich diese Platte bei der Scherauslenkung mit in die entsprechende Richtung. Dies passiert während der ansteigenden Flanken des Sägezahnsignals. Während der steil abfallenden Flanken ist die Scherbewegung des Piezos dagegen so schnell, dass der Scanner ihr aufgrund seiner Trägheit nicht folgt und in der oberen Position bleibt.

Die grobe Positionierung von Spitze und Probe zueinander kann mit Hilfe einer CCD¹¹-Kamera mit Makro-Zoom-Objektiv durch eines der kleinen Fenster in den Kühlschildern beobachtet werden. Der Scanner wird so nah an die Probe herange-

¹¹CCD: engl. Charge-Coupled Device, ladungsgekoppeltes Gerät

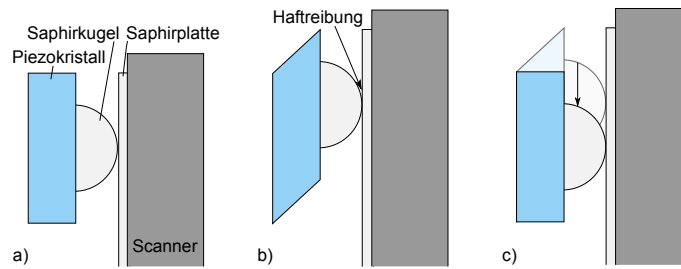


Abbildung 3.5 | Funktionsweise der Scher-Piezokristalle. a) Scanner und Piezokristall berühren sich nur an einer kleinen Kontaktfläche zwischen Saphirkugel und -platte. b) Aufgrund der Haftreibung zwischen den beiden Saphirflächen bewegt sich der Scanner bei der Scherbewegung des Piezokristalls nach oben. c) Der schnellen Relaxation des Piezokristalls kann der Scanner aufgrund seiner Trägheit jedoch nicht folgen und verbleibt in der oberen Position.

fahren, bis das Spiegelbild der Spitze in der Probe erkennbar ist und beide nur noch einen geringen Abstand zueinander haben. Zum Annähern von Spitze und Probe auf wenige Nanometer wird eine automatisierte Routine verwendet. Dabei wird der Scanner in kleinen Schritten an die Probe herangefahren und der entsprechende Tunnelstrom als Antwortsignal abgewartet. Sobald ein Tunnelstrom messbar ist, stoppt die automatische Annäherung. Die Spitze wird nun noch einmal manuell um ein bis zwei weitere Schritte an die Probe herangefahren, um einen stabilen Tunnelkontakt sicherzustellen.

Für temperaturabhängige Messungen kann die Proben temperatur über eine Gegenheizung variiert werden. Das dazu verwendete Heizelement ist direkt über dem Probenhalter befestigt (siehe Abbildung 3.2 b)). Zur Temperaturmessung wird eine am Proben tisch befestigte Silizium-Diode verwendet. Ist der innere Kryostat mit flüssigem Helium befüllt, lässt sich die Proben temperatur durch die Gegenheizung in einem Bereich von 5 K bis 60 K variieren. Dabei ist zu beachten, dass eine erhöhte Proben temperatur zu einer höheren Verdampfungsrate des flüssigen Heliums führt, wodurch sich die Messzeit an einer Probe verkürzt, da der Kryostat schneller nachgefüllt werden muss. Ebenso muss die thermische Ausdehnung des Scanners berücksichtigt werden. Dies führt zu einer Verringerung des Abstands zwischen Spitze und Probe, sodass der Scanner von Zeit zu Zeit manuell zurückgezogen werden muss, um einen direkten Kontakt zu vermeiden. Für eine präzise Temperatureinstellung

wird ein PID¹²-Regler (Lakeshore 331) verwendet, der die Silizium-Diode ausliest und gleichzeitig die Gegenheizung steuert. Dieser Controller kann über den Computer gesteuert werden und ermöglicht es, die Proben temperatur als Funktion der Zeit zu protokollieren.

3.3 Spitzenpräparation

Die verwendete Spitze hat einen großen Einfluss auf die Abbildungseigenschaften des STMs (vgl. Kapitel 2.4.2). Als Spitzenmaterialien eignen sich vor allem Metalle, die an der Fermikante ein *d*-Orbital besitzen, da so der Einfluss der elektronischen Spitzenzustände gering ist. In dieser Arbeit wurden Spitzen aus Wolfram und Niob verwendet.

Wolfram-Spitzen werden durch elektrochemisches Ätzen mit Natronlauge (NaOH) hergestellt. Als Gegenelektrode muss ein edleres Metall wie Gold oder Kupfer verwendet werden. Der Wolframdraht wird in das Ätzbad eingetaucht und eine Spannung zwischen ihm und der Gegenelektrode angelegt. An der Grenzfläche zwischen Luft und Natronlauge wird der Draht nun immer dünner bis der untere Teil abfällt. Das überbleibende Stück des Drahts bildet eine feine Spitze. Die in dieser Arbeit verwendeten Wolfram-Spitzen wurden nicht selber hergestellt, sondern bei der Firma Omicron fertig im Spitzenhalter montiert gekauft. Sie werden im Vakuum durch „Flashen“ gereinigt, wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Bei einer neu eingeschleusten Spitze muss dieser Vorgang mehrere Male wiederholt werden, bevor die Spitze für STM-Aufnahmen verwendet werden kann.

Die verwendeten Niob-Spitzen wurden aus einem Niob-Draht mit 250 µm Durchmesser hergestellt, indem dieser mit einem Skalpell leicht angeritzt und anschließend durchgerissen wurde. Dies ist mit bloßen Händen möglich, da Niob ein sehr weiches Metall ist. Durch diese Methode bleibt im Idealfall ein einzelnes Atom an der Spitze zurück, wodurch ein sehr definierter Tunnelkontakt zur Probe möglich ist. Die abgerissenen Drahtstücke werden gekürzt und in einen leeren STM-Spitzenhalter eingesetzt. Da die supraleitenden Eigenschaften der Niob-Spitze ausgenutzt werden sollen, wird eine hochreine Spitze ohne Oxidschicht benötigt. An Luft oxidiert die frische Niob-Oberfläche jedoch innerhalb weniger Minuten. Um eine saubere Niob-

¹²PID: Proportional-Integral-Differenzial

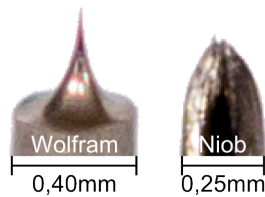


Abbildung 3.6 | Makro-Aufnahme der verwendeten STM-Spitzen. Bei der Wolfram-Spitze ist die spitz zulaufende Form, die durch das Ätzen entsteht, gut zu erkennen. Die Niob-Spitze sieht auf den ersten Blick sehr dick aus. Bei genauem Hinsehen erkennt man jedoch eine sehr feine Struktur.

Spitze ins Vakuum einzuschleusen, wird die Spitze kurz vor dem Einbau mit einem kleinen Tropfen Salzsäure benetzt, um die Oxidschicht noch einmal zu entfernen. Dabei darf die Menge an Salzsäure beim Einschleusen und Anpumpen nur minimal sein. Ist ihre Konzentration im Bezug auf das Restgasvolumen zu groß, ist es mit der verwendeten Turbopumpe nicht möglich schnell in einen ausreichend guten Druckbereich zu gelangen um eine erneute Oxidation zu verhindern. Die Niob-Spitze kann im Gegensatz zur Wolfram-Spitze nicht durch „Flashen“ gereinigt werden, da der Schmelzpunkt von Niob mit 2750 K deutlich niedriger als der von Wolfram mit 3700 K liegt, und damit die Gefahr, dass die Spitze lokal schmilzt, wesentlich größer ist. Daher ist diese aufwendige Vorgehensweise nötig.

Während der Messung auf Metalloberflächen kann die Spitzengeometrie durch das Anlegen von hohen elektrischen Feldpulsen modifiziert werden. Dazu wird der Abstand zwischen Probe und Spitze fixiert und die zwischen ihnen angelegte Spannung kurzzeitig um einen Faktor zehn erhöht. Dadurch fallen während des Scanvorgangs an die Spitze gelangte Adsorbate auf die Probenoberfläche. Die Position der Spitze muss danach geändert werden, um diese nicht wieder einzufangen. Auf vielen nicht-metallischen Materialien ist diese Methode der Spitzenreinigung nicht möglich, da durch zu hohe elektrische Feldstärken oder kurzzeitige lokale Wärmeentwicklung die Proben zerstört werden können. Durch vorsichtiges und gezieltes Hineinstoßen der Spitze in die Probenoberfläche kann ebenso eine neue Spitze geformt werden. Auch dies funktioniert in der Regel nur auf reinen Metalloberflächen, da viele organische Materialien an der Spitze selbst haften bleiben, anstatt diese zu verformen.

3.4 Schneidevorrichtung für die κ -[ET]₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle

Probenoberflächen, die mit dem STM untersucht werden sollen, werden normalerweise in-situ unter UHV-Bedingungen präpariert. Dazu kann unter anderem eine Knudsen-Zelle verwendet werden, mit deren Hilfe das zu untersuchende Material (z.B. ein Metall oder ein organisches Molekül) auf einen Einkristall aufgedampft wird. So lässt sich eine homogene und reine Schicht des Probenmaterials unter UHV-Bedingungen erzeugen. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten κ -[ET]₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle ist eine solche Probenpräparation aufgrund ihrer komplexen Schichtstruktur nicht möglich, sondern sie können nur in einem aufwändigen nasschemischen Verfahren hergestellt werden. Dadurch lässt es sich nicht vermeiden, dass die Kristalloberfläche an Luft verunreinigt wird. Erste STM-Messungen an den ohne Oberflächenbehandlung ins Vakuum eingeschleusten κ -[ET]₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristallen wiesen ein starkes Rauschen im gemessenen Tunnelstrom, was die Notwendigkeit einer in-situ Präparation der Probenoberfläche zeigte [Elm10]. Zur Untersuchung der Kristalle musste eine Methode gefunden werden, um im Vakuum eine saubere Oberfläche zu erhalten. Dazu wurde eine Schneidevorrichtung entwickelt, deren Aufbau in Abbildung 3.7 skizziert ist.

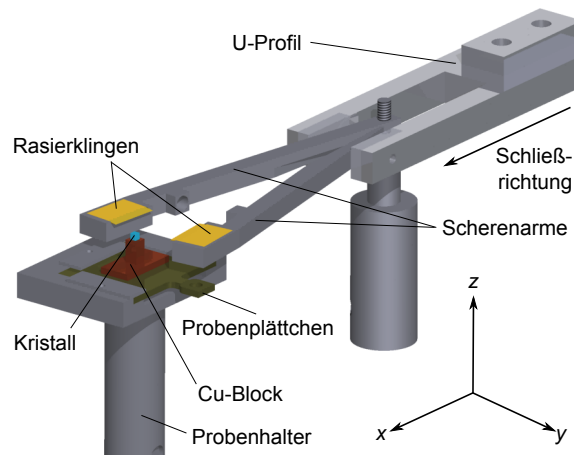


Abbildung 3.7 | Zeichnung der Schneidevorrichtung. Schiebt man das U-Profil in Pfeilrichtung, schließen sich die Scherenarme und schneiden den Kristall. Der Probenhalter kann in alle drei Raumrichtungen bewegt werden, sodass eine genaue Positionierung des Kristalls zwischen den Rasierklingen möglich ist.

3.4 Schneidevorrichtung für die κ -[ET]₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle

Im Wesentlichen besteht die Schneidevorrichtung aus zwei Scherenarmen mit darauf befestigten Rasierklingen, die mit Hilfe des U-Profiles geöffnet und geschlossen werden können. Das U-Profil ist auf einer Lineardurchführung befestigt, sodass es von außerhalb der UHV-Kammer in x -Richtung bewegt werden kann. Der κ -[ET]₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristall ist auf ein Probenplättchen aufgeklebt, das sich während dem Schneidevorgang in einem Probenhalter befindet, der in alle drei Raumrichtungen justiert werden kann. So kann der Kristall mittig zwischen den Rasierklingen positioniert und auf die richtige Höhe ausgerichtet werden.

Abbildung 3.8 a) zeigt den auf das Probenplättchen aufgeklebten Kristall und verdeutlicht die Dimension des κ -[ET]₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalls, der nur eine Größe von etwa $(1,0 \times 0,5 \times 0,2)$ mm³ hat. Der Kupfer-Block dient zum einen als Abstandshalter zwischen Probenplättchen und Kristall, damit sich die Scherenarme beim Schneidevorgang auf einen Abstand von wenigen Millimetern annähern können. Zum anderen garantiert er aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit dieses Materials eine gute thermische Stabilisierung des gesamten Probenplättchens. Er wurde mit EPO-TEK[®] H21D auf das Probenplättchen aufgeklebt, um eine gute thermische und elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Dieser muss im Ofen bei ca. 150 °C aushärten und ist daher für das Kleben des Kristalls ungeeignet, da er diese Temperatur nicht aushalten würde. Daher wurde für den κ -[ET]₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristall EPO-TEK[®] EE129-4 als Kleber verwendet, der schon bei Raumtemperatur aushärtet. Dieser

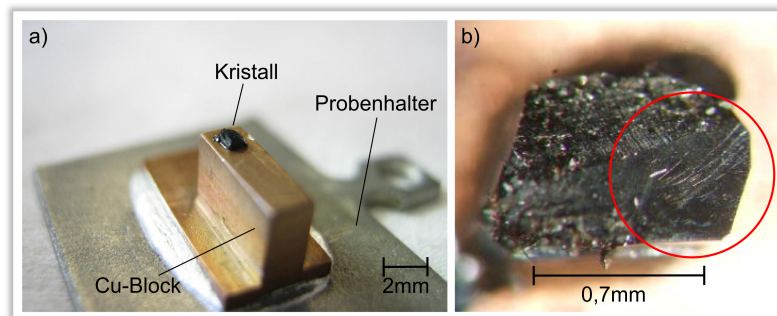


Abbildung 3.8 | Fotos des κ -Br-Kristalls auf dem Probenhalter. a) Kristall auf dem Probenplättchen. Der Cu-Block dient als Abstandshalter, damit die Scherenarme weit genug geschlossen werden können. b) Lichtmikroskopieaufnahme des geschnittenen Kristalls. Im rechten, rot markierten Bereich erkennt man ein relativ großes Gebiet mit glatter Oberfläche.

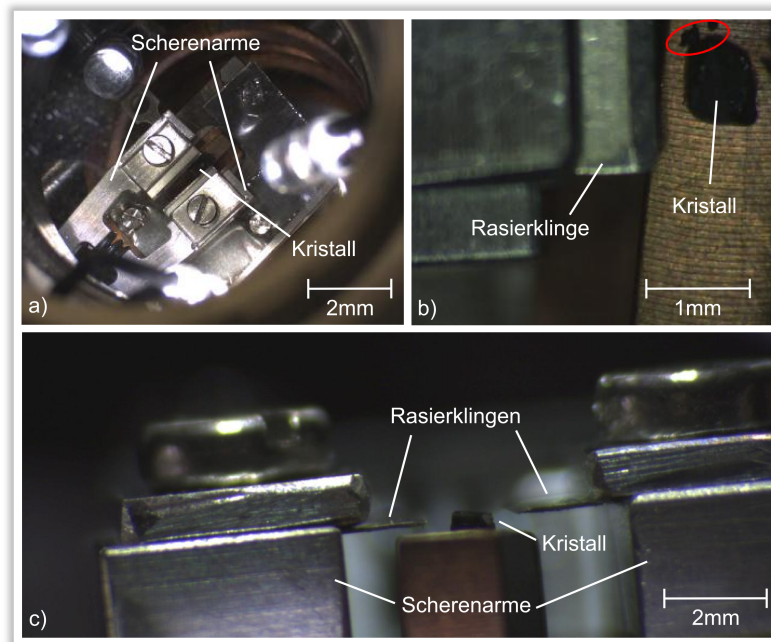


Abbildung 3.9 | Schneideprozess in der Vakuumkammer. a) Schneidevorrichtung von oben; b) Kristall unmittelbar nach dem Schneiden; in der oberen Ecke erkennt man rot eingekreiste kleine weggebrochene Stücke des Kristalls; c) Schneideprozess von der Seite.

hat ähnliche thermische und elektrische Leitfähigkeitswerte, ist allerdings schwerer zu verarbeiten, da das Mischungsverhältnis der beiden Kleberkomponenten sehr genau eingehalten werden muss, um die erforderlichen physikalischen Eigenschaften zu erreichen. In Abbildung 3.8 b) ist eine Lichtmikroskopieaufnahme des geschnittenen Kristalls gezeigt. Im rechten Teil des Fotos (rot eingekreist) erkennt man eine glatte Oberfläche, die sich gut für STM-Messungen eignet, während die Probe ansonsten uneben erscheint.

Der Schneidevorgang im Vakuum wird über zwei CCD-Kameras mit 30-facher Vergrößerung beobachtet, um den Kristall sehr genau zwischen den Rasierklingen zu positionieren. Abbildung 3.9 a) und b) zeigen den so aufgenommenen Schneideprozess von oben, c) eine seitliche Ansicht. Abbildung 3.9 b) wurde unmittelbar nach dem Schneideprozess gemacht, sodass man neben dem Kristall kleine weggebrochene Stücke erkennen kann (rot eingekreist).

4

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br

Organische Ladungstransfersalze zeigen vielfältige Elektronenkorrelationseffekte, die ihre physikalischen Eigenschaften beeinflussen. Dies führt bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ladungstransfersalz κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (kurz: κ -Br) zu einem supraleitenden Zustand unterhalb einer kritischen Temperatur von 11,6 K [Kin90], was die höchste Übergangstemperatur ist, die bisher für einen organischen Supraleiter unter Umgebungsdruck gefunden wurde. Das Molekül BEDT-TTF (kurz: ET) ist ein Donator mit hoher Funktionalität, der mit verschiedenen Anionen quasi-zweidimensionale Ladungstransfersalze bildet. Aufgrund seiner flachen Geometrie bilden sich dabei oft Schichten mit aufeinander liegenden ET-Molekülen aus, die durch Überlappung der Molekülorbitale eine zweidimensionale elektronische Struktur ausbilden und Korrelationseffekte erzeugen. Im Folgenden sollen einige Bezeichnungen erklärt und die untersuchten Proben genauer beschrieben werden.

4.1 Ladungstransfersalze

Durch geeignete Kombination von zwei unterschiedlichen organischen Molekülen in einen Molekülkristall können delokalisierte freie Ladungsträger erzeugt werden, was die Grundvoraussetzung für ein leitfähiges Material ist. Dabei wird ein Molekül mit einer geringen Ionisierungsenergie I_0 , der Donator D , von einem Molekül mit hoher

Elektronenaffinität A , dem Akzeptor X , oxidiert und es entsteht ein Ladungstransfersalz D_mX_n . Dies lässt sich über folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Dabei sind m und n ganze Zahlen, die die Anzahl benötigter Donator- und Akzeptor-Moleküle angeben und δ ist der relative Ladungstransfer bezogen auf eine Elementarladung. Häufig liegt das Verhältnis von $m:n$ bei 2:1, d.h. es wird eine Ladung von δe von zwei Donator-Molekülen zu einem Akzeptor übertragen, was nur bei einer positiven Energiebilanz

$$\Delta E_{CT} = A - I_0 + C > 0 \quad (4.2)$$

möglich ist. Dabei muss neben der Ionisierungsenergie I_0 des Donators und der Elektronenaffinität A des Akzeptors auch die Coulomb- und Austausch-Wechselwirkung berücksichtigt werden, die durch C zusammengefasst wird. Organische Ladungstransfersalze können durch die Ausbildung molekülübergreifender π -Strukturen eine metallische Leitfähigkeit ausbilden. Es ist jedoch zu beachten, dass die Ladungsträgerdichte sowie ihre Beweglichkeit in organischen Materialien wesentlich kleiner als in Metallen ist. Die Anzahl der freien Ladungsträger wird alleine durch den Ladungstransfer bestimmt und ist wie in Metallen temperaturunabhängig.

Die Bildung eines Ladungstransfersalzes ist meist an die Ausbildung bestimmter Kristallstrukturen oder Anordnungen der Moleküle zueinander gekoppelt, um die Delokalisation der Ladungsträger zu gewährleisten. Dies wird durch überlappende π -Orbitale der beteiligten Moleküle möglich, in denen die Elektronen schwach genug gebunden sind, um angeregt zu werden. Die Leitfähigkeit organischer Ladungstransfersalze wird stark vom Abstand benachbarter Moleküle und ihrer räumlichen Orientierung bestimmt, da dies die Überlappung der π -Orbitale und damit die Delokalisierung der Ladungsträger beeinflusst. Dabei ist auch die relative Orientierung der Donator-Moleküle zueinander ein wichtiger Faktor, der zur Ausbildung eines Leitungsbands beiträgt. Die π -Orbitale ragen bei dem eher planaren Molekül BEDT-TTF aus der Molekülebene heraus, sodass es bei einer gegenüberliegenden Molekülen zu einer maximalen und bei nebeneinanderliegenden Molekülen zu einer minimalen Überlappung der π -Orbitale kommt.

Bei der Suche nach neuen potenziellen Akzeptor- und Donatormolekülen wird daher

versucht das π -Elektronensystem der Moleküle zu vergrößern. Ausgehend von TTF wurde so auch der hier verwendete Donator BEDT-TTF synthetisiert, indem an das TTF-Gerüst an beiden Enden ein Ring aus Kohlenstoff- und Schwefelatomen substituiert wurde.

4.2 Kristallstruktur

Die ET-Moleküle bilden in Ladungstransfersalzen der Form $(\text{ET})_2\text{X}$ verschiedene charakteristische Anordnungen zueinander, die die Überlappung ihrer π -Orbitale und damit die elektronische Struktur beeinflussen (siehe Abbildung 4.1). Diese unterschiedlichen polymorphen Phasen werden durch griechische Buchstaben gekennzeichnet. Die κ -Phase ist dabei besonders auffällig, da keine Molekülstapel gebildet werden, sondern sich Dimere aus jeweils zwei gegenüberliegenden ET-Molekülen bilden. Benachbarte Dimere sind fast senkrecht zueinander ausgerichtet, wodurch eine quasi zweidimensionale Struktur mit geringer Anisotropie innerhalb der Ebene entsteht. In κ - $(\text{ET})_2\text{X}$ -Salzen mit Polymer-Anionen treten daher beispielsweise die größten kritischen Temperaturen für den Übergang zur Supraleitung auf.

Durch Elektrokristallisation können Einkristalle von κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ gezüchtet werden. Diese weisen eine orthorhombische Kristallstruktur mit den Git-

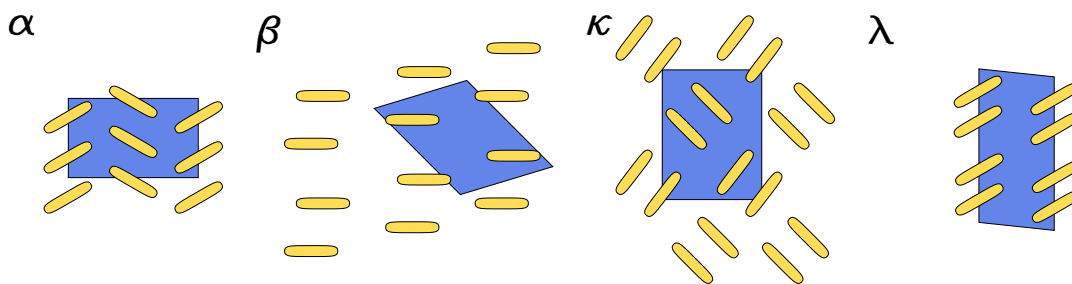


Abbildung 4.1 | Anordnungsmöglichkeiten der ET-Moleküle zueinander. Die ET-Moleküle können verschiedene Ausrichtungen zueinander annehmen, wodurch die Überlappung ihrer π -Orbitale und damit die mögliche Delokalisation der freien Ladungsträger beeinflusst wird. Die unterschiedlichen Strukturen werden durch griechische Buchstaben wie α , β , κ und λ unterschieden. Die gelben Ellipsen stellen die ET-Moleküle und die blauen Parallelogramme eine Einheitszelle in der entsprechenden Struktur dar.

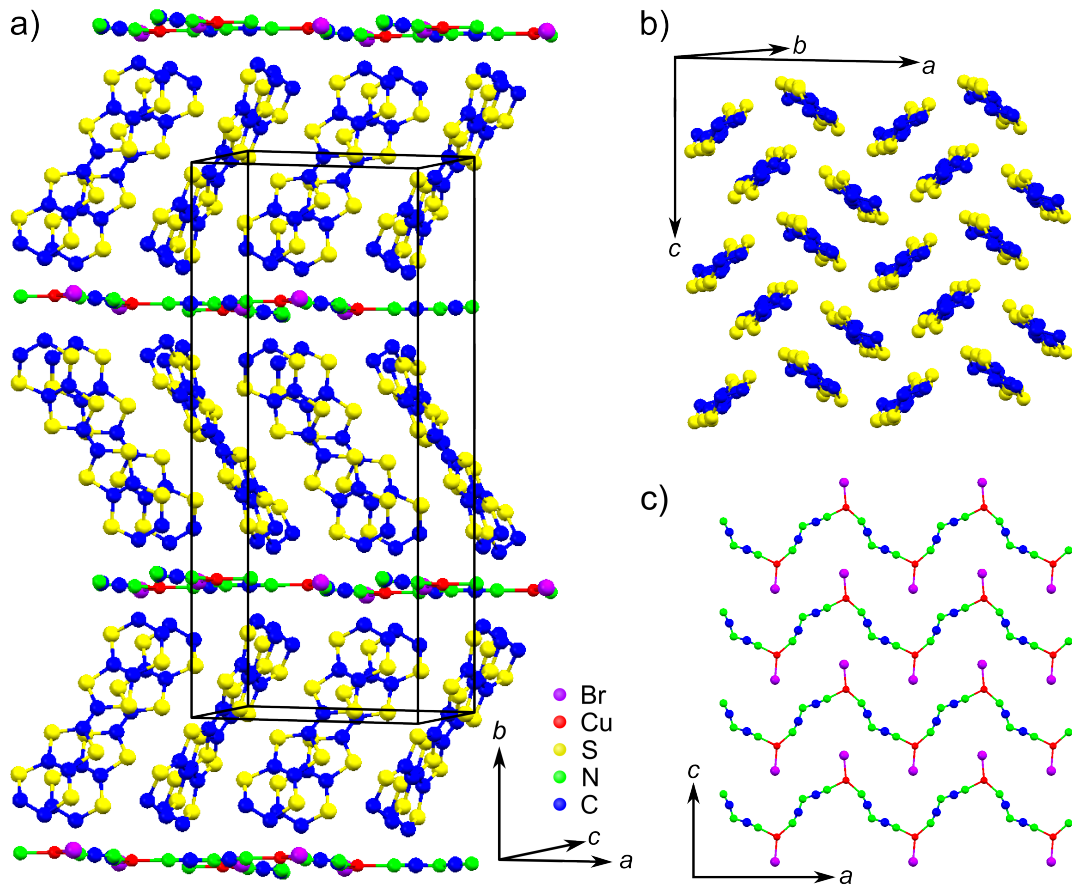


Abbildung 4.2 | Kristallstruktur von κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. a) Eine orthorhombische Elementarzelle besteht aus zwei leitfähigen ET-Schichten, die durch Anionenschichten voneinander getrennt sind. b) Anordnung der BEDT-TTF-Moleküle innerhalb ihrer Ebene. c) Struktur der Anionenschicht.

terparametern $a = 12,942 \text{ \AA}$, $b = 30,016 \text{ \AA}$ und $c = 8,539 \text{ \AA}$ auf [Kin90], die in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Entlang der b -Achse der Kristalle treten abwechselnd leitfähige BEDT-TTF-Schichten und isolierende Anionenschichten auf. Da die BEDT-TTF-Moleküle nicht in jeder Schicht gleich orientiert sind, sondern zwei unterschiedliche Winkel zur b -Achse bilden, befinden sich zwei (ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-Komplexe in einer Einheitszelle. Innerhalb der ET-Schichten ist die Leitfähigkeit aufgrund der überlappenden π -Orbitale hoch, während sie senkrecht dazu aufgrund der dazwischen liegenden isolierenden Anionenschicht deutlich geringer ist. Ohne die Anionenschicht wäre jedoch keine Leitfähigkeit möglich, da sie die freien Ladungsträger zur Verfügung stellt. Die zweidimensionale Leitfähigkeit wird durch die in Abbil-

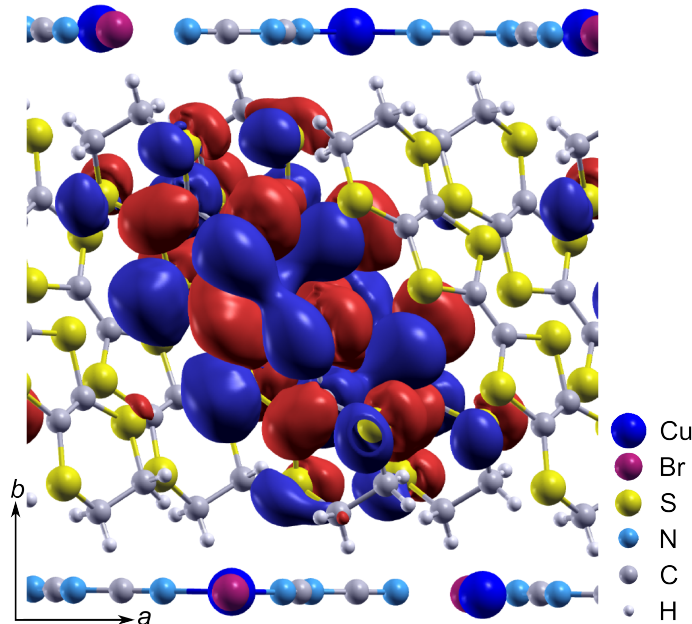


Abbildung 4.3 | Schematische Darstellung der Molekülorbitale eines BEDT-TTF-Dimers. Die roten und blauen Volumen stellen das höchste besetzte Molekülorbital eines BEDT-TTF-Dimers dar. Durch die Überlappung benachbarter Orbitale ist Leitfähigkeit innerhalb der BEDT-TTF-Schicht viel größer als in b -Richtung und es entsteht eine anisotrope elektronische Struktur. Die Abbildung ist aus [Fer14] entnommen.

Abbildung 4.3 gezeigte Darstellung der Molekülorbitale noch einmal deutlich. Aufgrund dieser Anisotropie werden $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ -Salze als sogenannte zweidimensionale Leiter bezeichnet.

4.3 Phasendiagramm

Für die verschiedenen κ -(ET) $_2\text{X}$ -Salze wird oft ein gemeinsames Phasendiagramm in der Temperatur-Druck-Darstellung verwendet, das in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Es beruht auf der Idee eines konzeptionellen Phasendiagramms von K. Kanoda, bei dem der Grundzustand ($T = 0 \text{ K}$) der verschiedenen Salze nur durch einen einzigen Parameter, dem Verhältnis von effektiver Dimer-Coulomb-Repulsion zur Breite des Leitungsbands, bestimmt wird [Kan97]. Dieser Parameter wird in dem vorliegenden Phasendiagramm, das in Anlehnung an Müller et al. erstellt wurde [Mül02, Toy07],

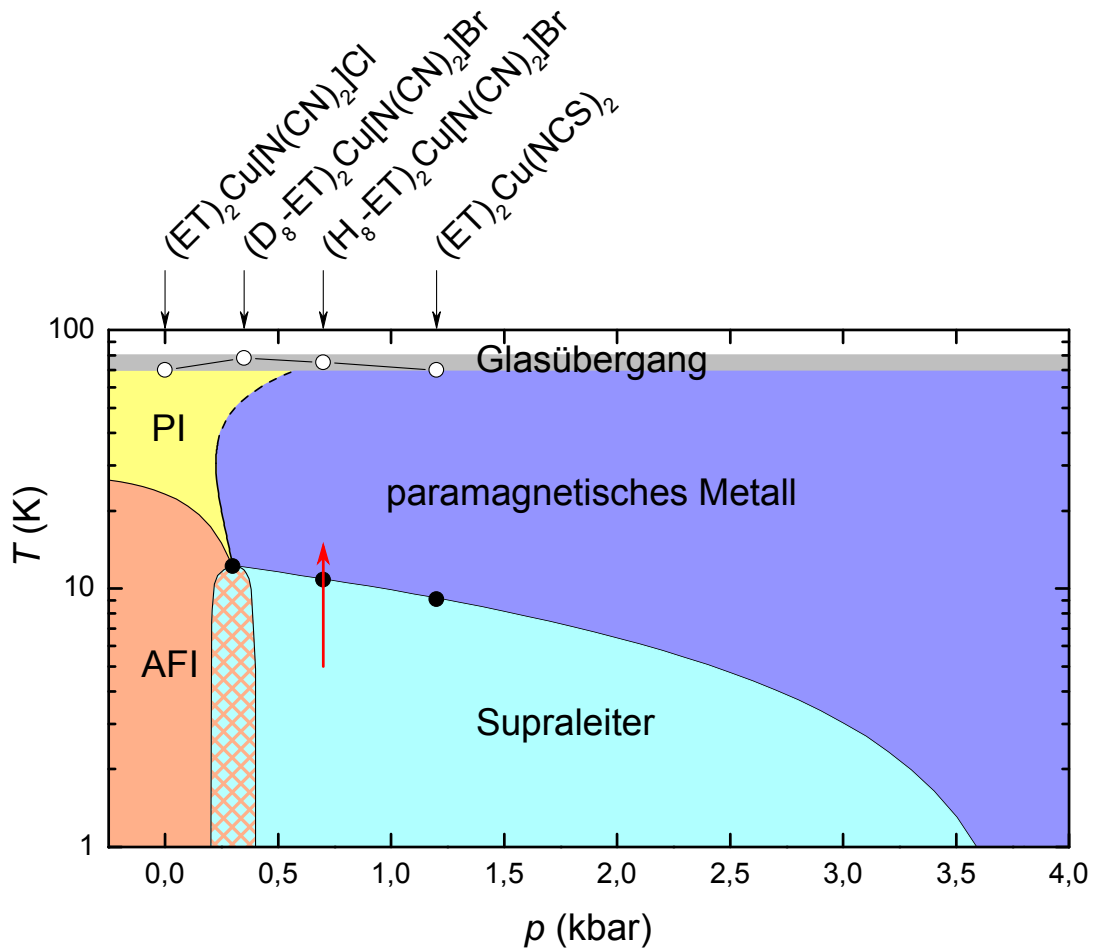


Abbildung 4.4 | Phasendiagramm der κ -(ET)₂X-Salze. Die κ -(ET)₂X-Salze können in einem gemeinsamen Phasendiagramm dargestellt werden, wobei die chemische Substitution der Akzeptoren einen ähnlichen Effekt wie das Aufbringen eines hydrostatischen Drucks erzeugt. Als Referenz wurde hier κ -Cl genommen und der Nullpunkt der Druckachse auf dieses System bezogen. Neben einer supraleitenden Phase und einer paramagnetisch metallischen Phase werden zwei verschiedene isolierende Phasen, ein antiferromagnetischer Isolator (AFI) und ein paramagnetischer Isolator (PI), beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der durch den roten Pfeil gekennzeichnete Übergang von der supraleitenden in die metallische Phase in κ -Br untersucht. Die Daten zum Erstellen des Phasendiagramms sind aus [Mül02, Sch88, Sch90, Sch91, Lef00] entnommen.

durch einen hydrostatischen Druck ersetzt, der auf zwei Arten variiert werden kann: zum einen durch tatsächliches Ausüben eines hydrostatischen Drucks auf ein bestimmtes Salz und zum anderen durch chemische Substitution der X-Komponente

des Salzes, was als chemischer Druck interpretiert werden kann. Dieser Austausch eines Elements entspricht einer Druckveränderung von 100 bar bis 1000 bar. Die Position der verschiedenen möglichen X-Komponenten $\text{Cu}(\text{NCS})_2$, $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ und $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ auf der Druck-Achse ist durch Pfeile gekennzeichnet. Dabei gibt es für κ -Br auch eine Variante, in der die Wasserstoffatome in den Ethylen-Endgruppen der BEDT-TTF Moleküle durch Deuterium ersetzt sind. Zur Unterscheidung der beiden Varianten wird im Folgenden die Nomenklatur κ - $(\text{H}_8\text{-BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ und κ - $(\text{D}_8\text{-BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ verwendet. Fehlt dieser Zusatz, ist das un-deuterierte κ -Br gemeint.

Die Temperaturen der Phasenübergänge lassen sich aus dem thermischen Verhalten bestimmter physikalischer Eigenschaften wie dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder dem spezifischen Widerstand bestimmen. Die eingezeichneten Datenpunkte wurden Messungen von Müller et al. und Schirber et al. entnommen [Mül02, Sch88, Sch90, Sch91].

Supraleitender Phasenübergang

Der Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand wird durch die kritische Temperatur T_c bestimmt. Der als durchgezogene schwarze Linie eingezeichnete Verlauf der kritischen Temperatur des supraleitenden Phasenübergangs ist aus druckabhängigen Messungen mittels Elektronenspinresonanz [Aze84] von Schirber et al. [Sch88, Sch90, Sch91] entnommen, die gut mit den aus anderen Messmethoden bestimmten Werten übereinstimmen (vgl. [Kin90, Ura88, Mül02]). Das LT-Salz κ - $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ kann erst durch Aufbringen eines hydrostatischen Drucks von 300 bar in den supraleitenden Zustand überführt werden, wodurch der entsprechende Wert für die kritische Temperatur entlang der Druckachse verschoben ist und mit dem Wert für κ - $(\text{D}_8\text{-ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ zusammenfällt.

Isolator-Metall/Supraleiter-Übergang

Der Phasenübergang von einem isolierenden in einen leitfähigen Zustand ist ein Phasenübergang erster Ordnung. Für die κ - $(\text{ET})_2\text{X}$ -Salze gibt es zum einen den Übergang vom paramagnetischen Isolator zum paramagnetischen Metall und zum anderen den Übergang vom antiferromagnetischen Isolator zum Supraleiter. Beide kön-

nen entweder durch das bereits erwähnte sukzessive Ersetzen der Wasserstoff- durch Deuteriumatome oder durch druckabhängige Messungen an κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl untersucht werden [Nak00, Lef00]. Für den Isolator-Supraleiter-Übergang wird in beiden Systemen ein inhomogener Koexistenz-Bereich gefunden, der eine makroskopische elektronische Phasenseparation zeigt [Sas04, Lef00] und von Limelette et al. [Lim03] auf starke räumliche Inhomogenitäten zurückgeführt wird. Der im gezeigten Phasendiagramm eingezeichnete Koexistenzbereich für den Isolator-Supraleiter-Übergang sowie der Metall-Isolator-Übergang sind aus den Messungen an κ -Cl von Lefebvre et al. [Lef00] entnommen, die das Phasendiagramm von κ -Cl in einem Bereich von 0 bis 35 K und 0 bis 600 bar sehr detailliert mittels ¹H-NMR¹³-Spektroskopie untersucht haben.

Glasartiger Übergang

In einem Temperaturbereich zwischen 70 K und 80 K findet ein glasartiger Übergang mit der Übergangstemperatur T_g statt, bei dem die bei hohen Temperaturen beweglichen Ethylen-Endgruppen der ET-Moleküle in einer von zwei möglichen Konfigurationen einfrieren. Im thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist der glasartige Übergang als deutlicher Sprung bei der entsprechenden Temperatur zu erkennen, der eine Hysterese aufweist. Die entsprechenden Übergangstemperaturen sind aus [Mül02] entnommen und durch offene Kreise im Phasendiagramm dargestellt. Der Glasübergang erzeugt ein zeitabhängiges Verhalten einiger elektronischer Eigenschaften der Salze, was zu Veränderungen der Grundzustandseigenschaften führen kann. Dies wird in Kapitel 4.4 genauer diskutiert.

Einordnung der vorliegenden Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird der organische Supraleiter κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br im Temperaturbereich von 5 K bis 13 K untersucht. Mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie ist es so möglich den Übergang von der supraleitenden in die normalleitende Phase zu untersuchen. Ebenso kann die Form und Breite der supraleitenden Energielücke temperaturabhängig gemessen werden.

¹³NMR: engl. Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz

4.4 Intermolekulare Orientierung der ET-Moleküle

Organische Materialien zeigen eine hohe Sensitivität auf Fehlorderungen in der Kristallstruktur, die zu Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften führen können. Man unterscheidet zwischen extrinsischen Störungen wie Unreinheiten und Kristall-Defekten, die während des Präparationsprozesses entstehen können, und intrinsischen Fehlstellen, die durch verschiedene strukturelle Anordnungen einzelner Moleküle auftreten. In κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br tritt eine solche intrinsische Fehlstellung der äußeren C-C-Bindungen der ET-Moleküle auf, die, wie in Abbildung 4.5 gezeigt ist, entweder parallel oder schräg zueinander ausgerichtet sein können. Diese beiden Stellungen entstehen durch intramolekulare Bewegungen der Ethylen-Endgruppen, die bei hohen Temperaturen durch thermische Vibrationen begünstigt werden, sodass beide Konfigurationen im Mittel gleich oft auftreten. Beim Kühlen des Kristalls werden die Endgruppen in einer der beiden Anordnungen eingefroren. Strukturbestimmungen mittels Röntgenbeugung [Str05] zeigen, dass sich die Endgruppen bei Raumtemperatur zu 69 % und bei 100 K zu 92 % in der parallelen Anordnung befinden. Dies belegt, dass die Ordnung der Kristallstruktur mit abnehmender Temperatur zunimmt.

Die Endgruppen frieren in einem glasartigen Übergang ein, was bedeutet, dass durch Verlangsamung der intramolekularen Bewegung das thermodynamische Gleichgewicht nicht mehr erreicht werden kann. Sind die Endgruppen einmal in einer Stellung eingefroren, ändert sich diese nicht mehr. Die dadurch entstehende Unordnung kann auch das Verhalten bei tieferen Temperaturen beeinflussen. Experimentell kann der Glasübergang unter anderem durch Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ nachgewiesen werden [Mül02], durch den sich Veränderungen der strukturellen Ordnung von Anregungen aufgrund von Gitterschwingungen unterscheiden lassen. Die Übergangstemperatur T_g ist von der Kühlrate $q = dT/dt$ abhängig und variiert zwischen 72 K für eine Kühlrate von 1 K/h und 78 K für 26 K/h [Mül02].

Die Unordnung im gekühlten System hängt von der Kühlrate im Bereich des Glasübergangs zwischen 70 K und 80 K ab. Temperaturabhängige Messungen des Widerstands von Su et al. zeigen unterhalb von 80 K einen von der Kühlrate abhängigen Kurvenverlauf. Die Kühlrate wurde dabei zwischen 0,5 K/min und 60 K/min variiert, was im Vergleich zu den Messungen des Ausdehnungskoeffizienten deutlich

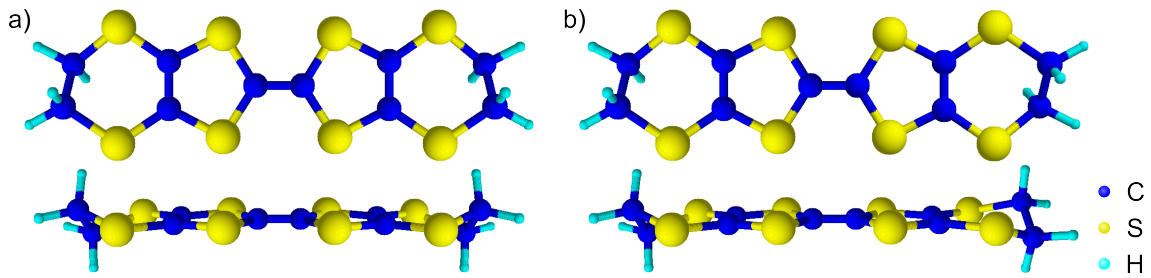


Abbildung 4.5 | Relative Orientierung der Ethylen-Endgruppen. Kugel-Stab-Modell der BEDT-TTF-Moleküle. Die Ethylen-Endgruppen können verschiedene Ausrichtungen relativ zueinander annehmen. a) In der parallelen Ausrichtung ist das Molekül spiegelsymmetrisch bezüglich der mittleren C-C-Doppelbindung. b) In der gekreuzten Anordnung liegt nur eine Punktsymmetrie vor. Bei tiefen Temperaturen wird die parallele Anordnung bevorzugt.

höheren Kühlraten entspricht [Su98]. Aus dem temperaturabhängigen Verhalten des elektrischen Widerstands bei tiefen Temperaturen lässt sich die kritische Temperatur T_c ablesen, die hier zwischen 11,2 K und 10,5 K variiert. Eine Verdopplung der Kühlrate von 0,5 K/min auf 1,0 K/min verändert die kritische Temperatur nur um 0,2 K.

Die Kühlrate der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente kann nicht exakt bestimmt werden. Allerdings kann man apparativ bedingt eine obere Grenze von ungefähr 1 K/min angeben. Es wird davon ausgegangen, dass die kritische Temperatur in den untersuchten Kristallen bei $(11,4 \pm 0,5)$ K liegt und durch den Kühlprozess nicht deutlich verändert wird. Dieser Wert wird außer durch die Kühlrate auch durch die anfangs erwähnten extrinsischen Störungen beeinflusst, auf die kein Einfluss genommen werden kann und die zwischen verschiedenen Kristallen variieren können.

4.5 Kristallwachstum

Die κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle werden durch elektrochemische Kristallisation von Dr. Harald Schubert aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Lang am Physikalischen Institut der Universität Frankfurt hergestellt und uns freundlicherweise für die Messungen mittels Rastertunnelmikroskopie zur Verfügung gestellt. Bevor

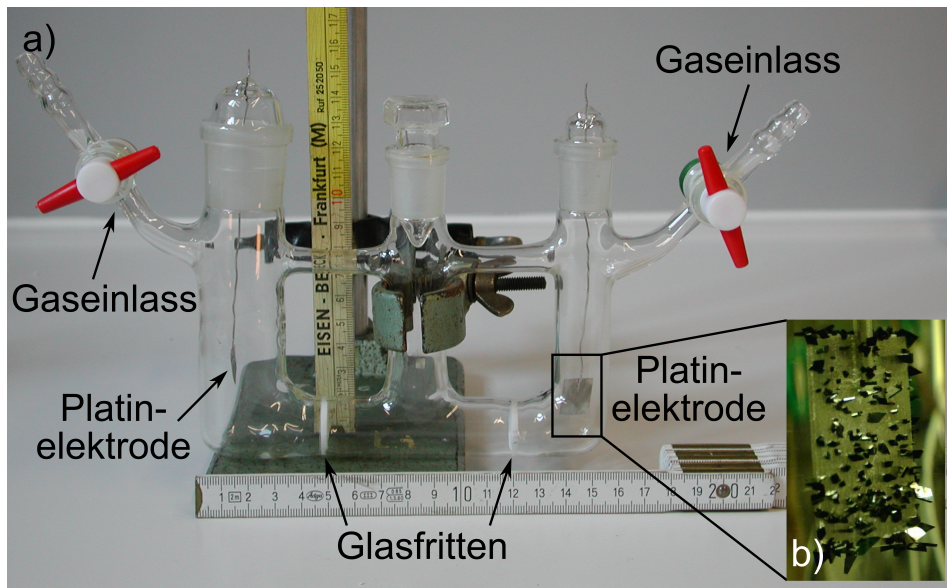


Abbildung 4.6 | Fotos des Versuchsaufbaus zur Elektrokristallisation. Die κ -Br-Kristalle werden durch einen elektrochemischen Kristallisationsprozess gezüchtet, der nur unter streng kontrollierten Bedingungen abläuft. a) Foto der leeren dreiteiligen Glaszelle. b) Kristallisation an der Platinelektrode. Die Fotos wurden freundlicherweise von Dr. Harald Schubert zur Verfügung gestellt.

mit der Kristallisation begonnen werden kann, muss zunächst das Donator-Molekül BEDT-TTF synthetisiert [Miz78, Mon94] und eine Elektrolytlösung mit den entsprechenden Anionen vorbereitet werden. Die Elektrokristallisation erfolgt in durch zwei Fritten zur Feinstfiltration voneinander getrennten Glaszellen, in denen jeweils eine Platinelektrode eingesetzt wird (siehe Abbildung 4.6 a)). Alle Zellen werden mit der Elektrolytlösung mit dem Akzeptormolekül befüllt, während das Donatormolekül nur auf der Anodenseite hinzugefügt wird bis die Lösung gesättigt ist. Die gesamte Zelle wird während der Kristallisation unter Argon-Atmosphäre abgedichtet. Durch Anschließen der Elektroden an ein Netzgerät bilden sich an der Oberfläche der Anode Radikal-Kationen des Donatormoleküls, die sich mit den in Lösung befindlichen Gegenionen verbinden und so anfangen, Kristalle zu bilden. Während der Kristallisation wird die Spannung konstant auf etwa 1,3 V gehalten. Die Kristallisation in Form von kleinen schwarzen Nadeln beginnt an der Anode (siehe Abbildung 4.6 b)). Die Kristalle können nach etwa zwei bis acht Wochen geerntet werden. Das Ende der Kristallisation erkennt man entweder daran, dass kein sichtbares Wachstum mehr zu beobachten ist oder sich die Lösung des Elektrolyten grün färbt.

Für die Kristallisation ist eine vibrationsfreie Umgebung mit konstanten Temperaturbedingungen und ohne Lichteinfall erforderlich. Zusätzlich muss auf sehr saubere Zellen und Elektroden und hochreines Argon geachtet werden, um Kristalle mit hoher Qualität zu züchten. Ebenso hat die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Kristallisation. Generell führen niedrige Temperaturen zu Kristallen höherer Qualität, bei zu niedrigen Temperaturen hingegen sind nicht genügend Donatormoleküle für die Kristallisation vorhanden. Zusätzlich beeinflusst die Temperatur die Nukleationsrate und damit die Anzahl und Größe der gezüchteten Kristalle.

5

Tunnelexperimente an Supraleitern

In diesem Kapitel soll zum Verständnis der durchgeführten STS-Experimente ein Überblick über Supraleitung im Allgemeinen und speziell über die supraleitenden Eigenschaften der untersuchten κ -(ET)₂Cu[N(NC)₂]Br-Kristalle gegeben werden. Dazu werden zunächst makroskopische Beobachtungen an supraleitenden Materialien diskutiert und eine Theorie zur vollständigen Beschreibung konventioneller Supraleiter erläutert. Abgesehen von diesen „klassischen“ Supraleitern, die häufig nur aus einem Element oder einer Legierung bestehen, gibt es auch eine Reihe von supraleitenden Verbindungen [Mes69, Jun07], für deren Beschreibung zusätzliche Aspekte berücksichtigt werden müssen, wie dies auch für die untersuchten κ -(ET)₂Cu[N(NC)₂]Br-Kristalle diskutiert wird. Abschließend werden einige Besonderheiten bei der Rastertunnelspektroskopie an Supraleitern diskutiert.

5.1 Phänomenologie der Supraleitung

Die Supraleitung beschreibt das Phänomen, bei dem der elektrische Widerstand eines Materials unterhalb einer kritischen Temperatur T_c verschwindet. Dies wurde erstmalig 1911 von H. Kamerlingh Onnes an Quecksilber beobachtet [KO11], der dafür 1913 den Nobelpreis für Physik erhielt. Zusätzlich stellte er fest, dass das Anlegen eines äußeren Magnetfelds an das supraleitende Material die Supraleitung auch unterhalb der kritischen Temperatur zerstört. Dieses Verhalten wurde erst 1933 verstanden, als W. Meißner und R. Ochsenfeld zeigten, dass ein von außen angelegtes

magnetisches Feld unterhalb einer kritischen Feldstärke B_c vollständig aus dem Supraleiter verdrängt wird [Mei33]. Diese Eigenschaft supraleitender Materialien unterscheidet sie stark von idealen Leitern, die zwar auch keinen elektrischen Widerstand haben, jedoch keine idealen Diamagneten sind und sich daher im Magnetfeld anders verhalten. Die theoretische Erklärung des Meißner-Ochsenfeld-Effekts wurde von F. und H. London entwickelt [Lon35], die ein exponentielles Abklingen des Magnetfelds im Supraleiter herleiten konnten. Die zugehörige Abklinglänge

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_e}{4\mu_0 n_{SL} e^2}} \quad (5.1)$$

wird Londonsche Eindringtiefe genannt und ist von der Dichte supraleitender Elektronen n_{SL} abhängig. Dies brachte auch von theoretischer Seite die Bestätigung, dass der Übergang in den supraleitenden Zustand unabhängig vom gewählten Pfad im Phasenraum ist und der supraleitende Zustand ein echter thermodynamischer Zustand ist. Darauf aufbauend entwickelten V. L. Ginsburg und L. D. Landau die nach ihnen benannte Ginsburg-Landau-Theorie [Gin50], die eine thermodynamische Beschreibung des supraleitenden Zustands ermöglicht. Eine wichtige Größe ist dabei der komplexe Ordnungsparameter Ψ , dessen Betragsquadrat mit der Dichte supraleitender Ladungsträger n_s gleichgesetzt werden kann und damit den Phasenübergang in den supraleitenden Zustand charakterisiert. Ist Ψ gleich Null sind demnach keine supraleitenden Ladungsträger vorhanden und man befindet sich im normalleitenden Bereich. Aus der Ginsburg-Landau-Theorie ergibt sich eine weitere charakteristische Länge, die Kohärenzlänge

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}}, \quad (5.2)$$

die beschreibt, in welchem Bereich der Ordnungsparameter Ψ merklich variieren kann, wobei der Parameter α von rein phänomenologischer Natur ist. Aus dem Verhältnis $\kappa = \lambda/\xi$ dieser beiden charakteristischen Längen lassen sich zwei Klassen von Supraleitern unterscheiden [Jun07]:

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{Typ I}, \quad \kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{Typ II}. \quad (5.3)$$

Während für Typ I Supraleiter die Supraleitung bei Magnetfeldern in der Größenordnung 10-100 mT vollständig verschwindet, kann die Supraleitung für Typ II Su-

Supraleiter auch noch im Bereich einiger Tesla erhalten bleiben [Jun07]. Dabei ist zwischen einem unteren B_{c1} und oberem kritischen Magnetfeld B_{c2} zu unterscheiden. Für $B < B_{c1}$ ist ihr Verhalten analog zu Typ I Supraleiter, zwischen B_{c1} und B_{c2} bildet sich die sogenannte Shubnikovphase aus [Shu37], in der der magnetische Fluss in Form von quantisierten Flussschläuchen in den Supraleiter eindringt, wodurch normaleitende Bereiche innerhalb des Supraleiters entstehen. Für $B > B_{c2}$ verschwindet die Supraleitung auch für den Typ II komplett. Die Ginzburg-Landau-Theorie liefert eine makroskopische Beschreibung der Effekte der Supraleitung, erklärt jedoch nicht ihren Ursprung. Zum vollständigen Verständnis ist eine mikroskopische Theorie erforderlich, die im nächsten Kapitel diskutiert werden soll.

5.2 BCS-Theorie

Die BCS¹⁴-Theorie liefert eine mikroskopische Beschreibung der Supraleitung, die alle wesentlichen Eigenschaften des supraleitenden Zustands mit Hilfe der Quantenfeldtheorie erklärt [Bar57]. Sie basiert auf der Annahme der Ausbildung einer attraktiven Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen, die stärker als ihre gegenseitige Coulomb-Abstoßung ist. Diese attraktive Wechselwirkung kann durch den Austausch eines virtuellen Phonons erzeugt werden [Frö50, Bar50]. Anschaulich bedeutet dies, dass ein Elektron bei seiner Bewegung durch ein Atomgitter die positiv geladenen Atomrümpfe aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung anzieht, sie aus ihrer Ruhelage auslenkt und eine Gitterpolarisation erzeugt. Ein zweites Elektron kann von dieser Ladungsfluktuation angezogen werden, sodass es zu einer effektiven Anziehung der beiden Elektronen kommt und diese aneinander gebunden werden. Durch die Kopplung zweier Elektronen entsteht ein neues Teilchen mit ganzzahligem Spin, das sogenannte Cooper-Paar [Coo56]. Dieses unterliegt nicht mehr der Fermi-Dirac-Statistik, sondern kann näherungsweise mit der Bose-Einstein-Statistik beschrieben werden. Cooper-Paare unterliegen damit nicht mehr dem Pauli-Verbot und mehrere Cooper-Paare dürfen denselben quantenmechanischen Zustand besetzen. Dadurch können sie einen kohärenten Zustand ausbilden, der durch eine gemeinsame makroskopische Wellenfunktion beschrieben werden kann. Die Bewegung aller Cooper-Paare ist dadurch aneinander gekoppelt, was bedeutet, dass ein Cooper-Paar

¹⁴benannt nach: J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer

nur an einem Atomkern gestreut werden kann, wenn es den gemeinsamen Zustand verlässt, d.h. aufgebrochen wird. Effektiv können die Cooper-Paare daher nicht mit dem Atomgitter wechselwirken, wodurch ein widerstandsloser Ladungstransport entsteht. Zwar können Cooper-Paare durch inelastische Phononen-Stöße aufgebrochen werden, gleichzeitig können jedoch durch die Stöße der Phononen mit Quasiteilchen wieder neue Cooper-Paare entstehen, sodass der Ladungstransport davon insgesamt nicht beeinflusst wird.

Im Folgenden werden die wichtigsten Aspekte der BCS-Theorie in Anlehnung an die entsprechende Literatur dargestellt [Czy07]. Dazu wird zunächst der zur Beschreibung benötigte Hamiltonoperator formuliert und im Anschluss daraus die Zustandsdichte der Supraleitung in der BCS-Theorie hergeleitet.

5.2.1 BCS-Hamiltonian

Zur theoretischen Beschreibung des Problems wird ein passender Hamiltonoperator benötigt, der neben freien Elektronen auch die beiden attraktiv wechselwirkenden Elektronen beschreibt. Dieser BCS-Hamiltonoperator ist gegeben durch:

$$H = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma} - V \sum_{\vec{k},\vec{l}} c_{\vec{l}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{l}\downarrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \quad . \quad (5.4)$$

Der Operator $c_{\vec{k},\sigma}^\dagger$ erzeugt ein Elektron mit Impuls \vec{k} und Spin σ ; $c_{\vec{k},\sigma}$ ist der entsprechende Vernichtungsoperator. Der erste Term stellt die kinetische Energie des Systems dar, wobei $\varepsilon_{\vec{k}}$ die kinetische Energie der Elektronen in Bezug zur Fermienergie beschreibt. Die Summation über die möglichen Spinausrichtungen σ berücksichtigt, dass jede Energie $\varepsilon_{\vec{k}}$ zweifach entartet ist. Die Wechselwirkungsenergie wird durch den zweiten Term charakterisiert, der die Streuung des Zweiteilchenzustands $(\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow)$ in den Zustand $(\vec{l}\uparrow, -\vec{l}\downarrow)$ beschreibt. In dieser Formulierung werden nur Streuprozesse zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und Spin betrachtet. Da alle Zustände unterhalb der Fermienergie besetzt sind, muss der Zustand $(\vec{l}\uparrow, -\vec{l}\downarrow)$ oberhalb der Fermienergie liegen, ist jedoch auf einen Energiebereich $[E_F, E_F + \hbar\omega_c]$ begrenzt, wobei $\hbar\omega_c$ die maximale Energie des Wechselwirkungspartners beschreibt. Das Einsetzen des BCS-Hamiltonoperators (5.4) in die Schrödingergleichung führt zu gekoppelten linearen Differenzialgleichungen. Um die-

se zu entkoppeln, wird ein effektiver Hamiltonoperator eingeführt, bei dem man den Wechselwirkungsterm nach anomalen Erwartungswerten entwickelt, wodurch man

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}, \sigma} - \Delta^* \sum_{\vec{k}} c_{-\vec{k}, \downarrow} c_{\vec{k}, \uparrow} - \Delta \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \uparrow}^{\dagger} c_{-\vec{k}, \downarrow}^{\dagger} + \frac{|\Delta|^2}{V} \quad (5.5)$$

mit $\Delta = V \sum_{\vec{l}} \langle c_{-\vec{l}, \downarrow} c_{\vec{l}, \uparrow} \rangle$ und $\Delta^* = V \sum_{\vec{l}} \langle c_{\vec{l}, \uparrow}^{\dagger} c_{-\vec{l}, \downarrow}^{\dagger} \rangle$

erhält. Dieser effektive Hamiltonoperator hat nicht die übliche Einteilchen-Form, in der ein Erzeugungs- und ein Vernichtungsoperator eines Teilchens bilinear verknüpft werden. Stattdessen treten immer zwei Fermion-Operatoren mit entgegengesetztem Spin zusammen auf, was bedeutet, dass ihre Dynamik nicht entkoppelt werden kann und gerade der Annahme des Cooper-Paar-Modells entspricht. Daher vertauscht der Hamiltonoperator (5.5) nicht mit dem Gesamtteilchenzahloperator, was bedeutet, dass die Gesamtteilchenzahl nicht erhalten ist. Dieses zunächst unphysikalisch erscheinende Verhalten wird im thermodynamischen Limes irrelevant. Um den effektiven Hamiltonoperator in eine Einteilchen-Form zu bringen, muss eine sogenannte Bogoliubov-Transformation durchgeführt werden [Bog58], durch die sich der Hamiltonoperator diagonalisieren lässt. Dazu werden folgende Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eingeführt:

$$\begin{aligned} \alpha_{\vec{k}} &= u_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \uparrow} - v_{\vec{k}} c_{-\vec{k}, \downarrow}^{\dagger}, & \alpha_{\vec{k}}^{\dagger} &= u_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}, \uparrow}^{\dagger} - v_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k}, \downarrow}, \\ \beta_{\vec{k}} &= u_{\vec{k}} c_{-\vec{k}, \downarrow} - v_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \uparrow}^{\dagger}, & \beta_{\vec{k}}^{\dagger} &= u_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k}, \downarrow}^{\dagger} - v_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}, \uparrow}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Auffällig daran ist die Linearkombination von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Fermionen mit entgegengesetztem Spin, die damit aneinander gekoppelt werden. Diese erfüllen unter der Annahme einer erhaltenen Teilchenzahl die folgenden Antikommutator-Relationen:

$$\begin{aligned} \{\alpha_{\vec{k}}, \beta_{\vec{l}}^{\dagger}\} &= \{\alpha_{\vec{k}}^{\dagger}, \beta_{\vec{l}}\} = \{\alpha_{\vec{k}}, \beta_{\vec{l}}\} = \{\alpha_{\vec{k}}^{\dagger}, \beta_{\vec{l}}^{\dagger}\} = 0, \\ \{\alpha_{\vec{k}}, \alpha_{\vec{l}}^{\dagger}\} &= \{\beta_{\vec{k}}, \beta_{\vec{l}}^{\dagger}\} = \delta_{\vec{k}\vec{l}}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Damit diese Annahme erfüllt ist, muss die folgende Normierungsbedingung

$$|u_{\vec{k}}|^2 + |v_{\vec{k}}|^2 = 1 \quad (5.8)$$

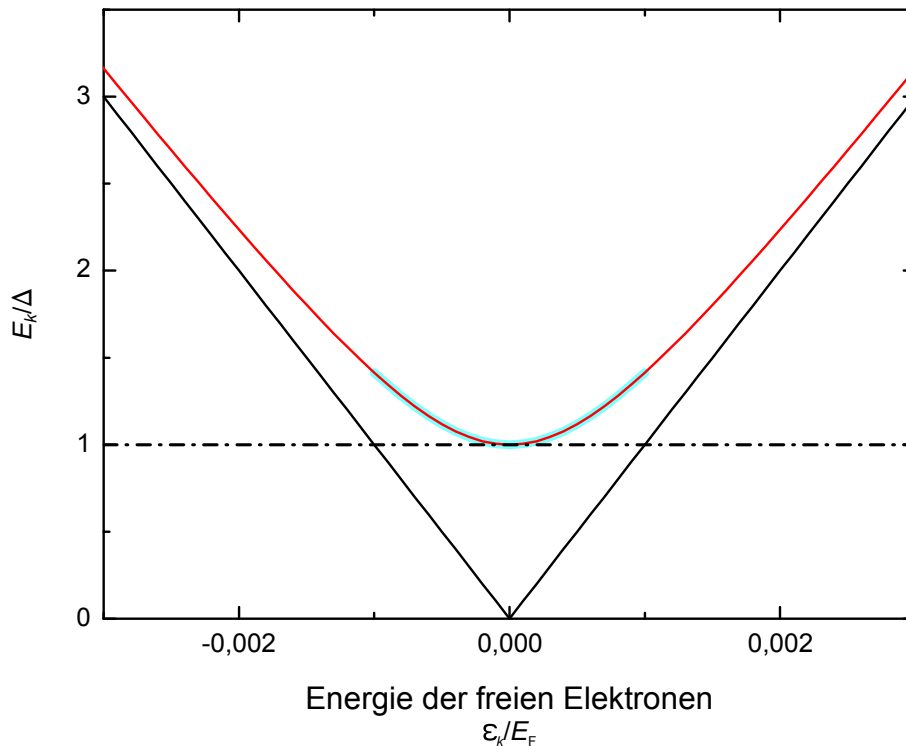


Abbildung 5.1 | Dispersionsrelation der Quasiteilchen. Um ein freies Elektron an der Fermikante in einen Quasiteilchenzustand (rote Linie) anzuregen, muss mindestens die Energie Δ aufgebracht werden, die durch die gestrichelte Linie markiert ist. Bei endlichen Temperaturen können freie Elektronen durch ihre thermische Energie $k_B T$ die Energielücke Δ überwinden und an der Fermikante gibt es besetzte Quasiteilchenzustände (blau markierter Bereich bei einer Temperatur von $T = 15$ K). Zum Vergleich ist die Dispersionsrelation der freien Elektronen als schwarze Linie eingezeichnet. Für Energien $E \gg E_F$ geht die Energie der Quasiteilchen in die Energie der freien Elektronen über.

eingehalten werden. Dabei beschreiben $|v_{\vec{k}}|^2$ und $|u_{\vec{k}}|^2$ die Wahrscheinlichkeit, dass der Paarzustand aus Fermionen mit entgegengesetztem Spin besetzt bzw. unbesetzt ist. Dies ist beispielsweise für

$$u_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{\sqrt{\epsilon_{\vec{k}}^2 + |\Delta|^2}} \right) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right)$$

$$\text{und } v_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{\sqrt{\epsilon_{\vec{k}}^2 + |\Delta|^2}} \right) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right) \quad (5.9)$$

$$\text{mit } E_{\vec{k}} = \sqrt{\epsilon_{\vec{k}}^2 + |\Delta|^2} \quad (5.10)$$

erfüllt. Setzt man die Operatoren aus (5.6) mit der entsprechenden Normierung (5.9) in den effektiven Hamiltonoperator (5.5) ein, erhält man

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} (\alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} + \beta_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}}) + \sum_{\vec{k}} (\varepsilon_{\vec{k}} - E_{\vec{k}}) + \frac{|\Delta|^2}{V}. \quad (5.11)$$

Dieser diagonalisierte Hamiltonoperator (5.11) beschreibt ein wechselwirkungsfreies Fermionensystem, dessen Teilchenzahl erhalten ist. Die zugehörigen Fermionen werden als Quasiteilchen bezeichnet, worunter man im Allgemeinen Anregungszustände eines Festkörpers versteht, die nicht als freie Teilchen existieren können. Der erste Term in (5.11) erzeugt unabhängige Quasiteilchen mit der Anregungsenergie $E_{\vec{k}}$ und der zweite Term beschreibt die Grundzustandsenergie, die sich zum einen aus der Summe der Energiedifferenzen zwischen der Elektronenenergie $\varepsilon_{\vec{k}}$ und der Quasiteilchenenergie $E_{\vec{k}}$ als kinetischem und zum anderen aus einem Anteil der Bindungsenergie eines Cooper-Paars als potenziellem Anteil zusammensetzt. Die Energie eines Quasiteilchens mit Impuls \vec{k} ist nach der Dispersionsrelation in (5.10) größer als die Energie eines Elektrons mit gleichem Impuls. Dieser Zusammenhang ist graphisch in Abbildung 5.1 skizziert und stellt das Anregungsspektrum eines einzelnen Elektrons dar. Anhand dieser Darstellung wird deutlich, dass man mindestens die Energie Δ aufbringen muss, um ein Elektron vom Grundzustand, in dem es nur als Cooper-Paar existieren kann, in einen Quasiteilchenzustand anzuregen.

5.2.2 BCS-Zustandsdichte

Die Quasiteilchen-Zustandsdichte eines Supraleiters ist durch die Anzahl der entsprechenden Quasiteilchenzustände gegeben und ergibt sich durch Summation aller Zustände der entsprechenden Energie:

$$n_{SL}(E) = 2 \sum_{\vec{k}} \delta(E - E_{\vec{k}}). \quad (5.12)$$

Der Faktor 2 berücksichtigt die Energieentartung für entgegengesetzte Spinrichtungen. Setzt man in diesen Ausdruck die Dispersionsrelation (5.10) ein und überführt die Summe in ein Integral, erhält man:

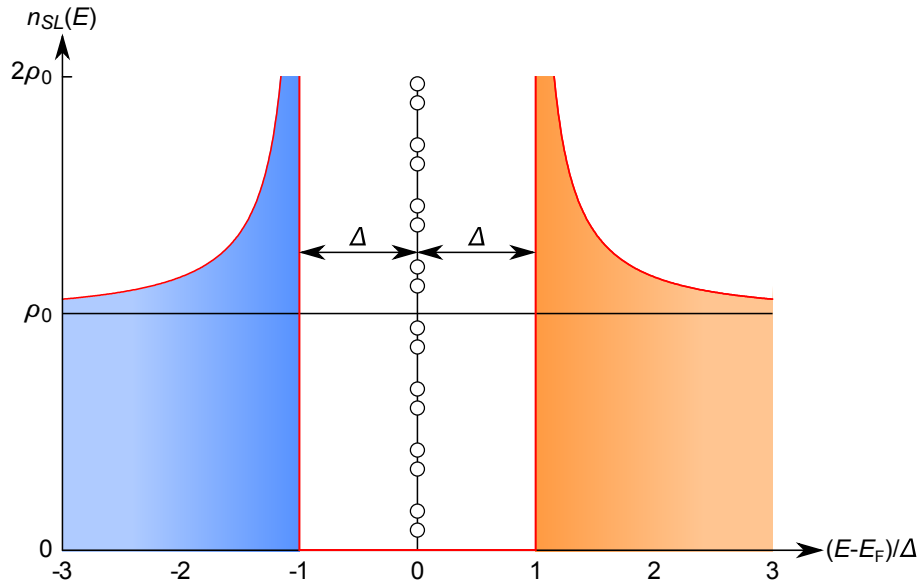


Abbildung 5.2 | Zustandsdichte eines Supraleiters. Die Einteilchen-Zustandsdichte des Supraleiters weist eine Energielücke der Breite 2Δ auf. Die Kohärenzmaxima entstehen durch Zustände, die aus der Energielücke verdrängt wurden. An der Fermikante können die Elektronen nur in Form von Cooper-Paaren existieren, die durch die offenen Kreise angedeutet sind.

$$\begin{aligned}
 n_{SL}(E) &= 2n_0 \int d\varepsilon \delta(E - \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}) \\
 &= 2n_0 \int dx \frac{E}{\sqrt{x^2 - \Delta^2}} \delta(E - x) \\
 &= \begin{cases} 2n_0 \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & \text{für } |E| > \Delta, \\ 0 & \text{für } |E| \leq \Delta. \end{cases} \quad (5.13)
 \end{aligned}$$

Dabei ist n_0 die Zustandsdichte im normalleitenden Zustand. In Abbildung 5.2 ist die Zustandsdichte des supraleitenden Zustands normiert auf n_0 für eine Temperatur von $T = 0\text{K}$ in der sogenannten Halbleiterdarstellung gezeigt. Man erkennt an der Fermienergie eine Energielücke der Breite 2Δ , die durch zwei Kohärenzmaxima begrenzt wird.

In diesem Bereich sind die Elektronen in Form von Cooper-Paaren aneinander gebunden, sodass es keine fermionischen Zustände gibt. Erst für Energien $|E| > \Delta$ existieren Quasiteilchenzustände. Für endliche Temperaturen werden die Kohärenzmaxima kleiner und es gibt auch innerhalb der Energielücke eine geringe Anzahl

an Zuständen. Dies wird in Kapitel 5.3 zusammen mit anderen Verbreiterungsmechanismen erklärt. Es soll hier jedoch schon erwähnt werden, dass die Breite der Energielücke temperaturabhängig ist und über die BCS-Selbstkonsistenzgleichung mit der Temperatur in Verbindung steht. Im Grenzfall schwacher Kopplung ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur und Breite der Energielücke bei $T = 0$ K:

$$\frac{2\Delta}{k_{\text{B}}T_c} = 3,52. \quad (5.14)$$

Dieser Wert wird näherungsweise für einige rein metallische Supraleiter wie Aluminium, Indium, Cadmium oder Zink erreicht [Mes69], weicht jedoch für eine starke Kopplung signifikant nach oben ab. Der Wert von $2\Delta/(k_{\text{B}}T_c)$ kann daher als Maß für die Kopplungsstärke interpretiert werden. Viele physikalische Eigenschaften von Supraleitern hängen mit der Quasiteilchenzustandsdichte zusammen. Mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie kann sie direkt gemessen werden, was in Kapitel 5.6 genauer erläutert wird.

5.3 Verbreiterungsmechanismen

Experimente können nur bei endlichen Temperaturen durchgeführt werden, sodass Theorie und Experiment nur durch Berücksichtigung einer von Null verschiedenen Temperatur miteinander verglichen werden können. Dies kann in der Theorie durch die Faltung der Zustandsdichte (5.13) mit der Fermifunktion, die die temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit beschreibt, berücksichtigt werden:

$$\rho_{SL}(eU, T) \approx - \int_{-\infty}^{\infty} dE n_{\text{SL}}(E + eU) \frac{df(E + eU, T)}{dU}. \quad (5.15)$$

Der Einfluss einer endlichen Temperatur auf die Zustandsdichte ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Mit steigender Temperatur flachen die Kohärenzmaxima und die Tiefe der Energielücke deutlich ab und die Energielücke erscheint weniger ausgeprägt. In vielen Fällen sagt die Theorie jedoch sehr viel schärfere Strukturen voraus, als im Experiment gemessen werden. Dies zeigt, dass es neben der Temperatur noch einen weiteren Verbreiterungsmechanismus geben muss, der Einfluss auf Breite und Form

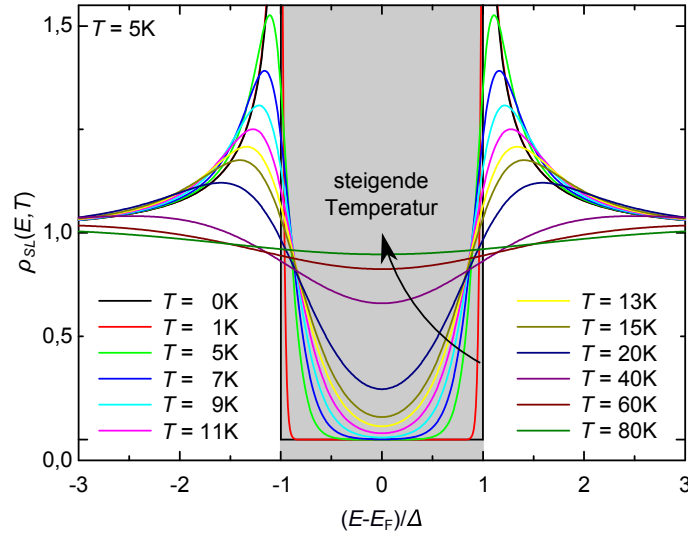


Abbildung 5.3 | Einfluss der Temperatur auf die differentielle Tunnelleitfähigkeit. Die Kurven sind nach (5.15) für eine temperaturunabhängige Energielücke von $\Delta = 5$ meV berechnet. Der grau hinterlegte Bereich stellt die Energielücke dar.

der Energielücke hat.

Dynes et al. berücksichtigen dies durch Einführung einer endlichen Lebensdauer $\tau = \hbar/\Gamma$ der Quasiteilchen und ersetzen in der BCS-Quasiteilchendichte E durch $E + i\Gamma$ [Dyn78]. Allgemein wird der Parameter Γ auch zur Berücksichtigung weiterer Verbreiterungsmechanismen benutzt, da alleine durch die endliche Lebensdauer der Quasiteilchen nur sehr kleine Werte für die Verbreiterung Γ erklärt werden können. Für die Zustandsdichte des Supraleiter erhält man damit:

$$\begin{aligned} \rho_{SL}(eU, T, \Gamma) &\approx - \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_{SL}(E + eU) \frac{df(E + eU, T)}{dU} \\ &\approx - \int_{-\infty}^{\infty} dE \left| \operatorname{Re} \left\{ \frac{E + i\Gamma}{\sqrt{(E + i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right\} \right| f'(E + eU, T). \end{aligned} \quad (5.16)$$

Der Einfluss der Quasiteilchen-Lebensdauer auf die Form der Energielücke ist im linken Graph in Abbildung 5.4 gezeigt. Dabei werden die Kohärenzmaxima und die Energielücke mit steigendem Γ -Wert immer flacher. Für einen festen Wert von Γ und eine variierende Temperatur erhält man das rechte Bild in Abbildung 5.4. Auch hier ist mit steigender Temperatur eine deutlich flacher werdende Kurve zu erkennen. Im

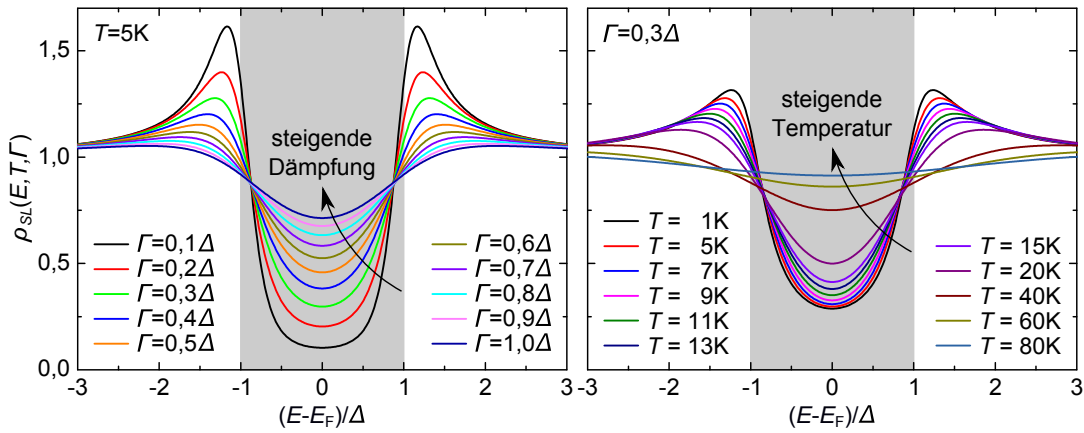


Abbildung 5.4 | Einfluss der verschiedenen Verbreiterungsmechanismen auf die supraleitende Zustandsdichte. Die Kurven sind nach (5.16) für eine Energielücke von $\Delta = 5$ meV berechnet. Der grau hinterlegte Bereich stellt die Energielücke dar. Links: Variation des Dämpfungsparameters Γ bei einer Temperatur von 5K. Rechts: Variation der Temperatur bei $\Gamma = 0,3 \Delta$.

Vergleich der beiden Bilder fällt auf, dass Temperatur- und Lebenszeitverbreiterung einen sehr ähnlichen Einfluss auf Tiefe und Form der Energielücke haben. So sind die Kurven für $T=5$ K und $\Gamma=0,4 \Delta$ im linken und $T=13$ K und $\Gamma=0,3 \Delta$ im rechten Graph kaum zu unterscheiden. Dies zeigt, dass sich die einzelnen Verbreiterungsmechanismen nicht immer klar voneinander abgrenzen lassen, sondern unterschiedliche Effekte zu demselben Ergebnis führen können.

5.4 Ordnungsparameter

Bisher wurden konventionelle Supraleiter diskutiert, die im Rahmen der BCS-Theorie vollständig beschrieben werden können. Es gibt jedoch auch Supraleiter, für deren Verständnis die BCS-Theorie erweitert werden muss. Bei diesen unkonventionellen Supraleitern entstehen die Cooper-Paare entweder nicht durch eine Elektron-Phonon-Kopplung und/oder die Symmetrie des Ordnungsparameters ist geringer als die Kristallsymmetrie. Der Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung und lässt sich durch einen komplexen Ordnungsparameter Ψ beschreiben [Lan56], der als effektive Wellenfunktion der supraleitenden Ladungsträger interpretiert werden kann. Die Dichte der Ladungsträger

$n_{SL} = |\Psi|^2$ ist für $T = 0$ K maximal und verschwindet oberhalb der kritischen Temperatur T_c . Dies entspricht dem Verhalten der Energielücke und es konnte gezeigt werden, dass die Energielückenfunktion $\Delta(k)$ und der Ordnungsparameter $\Psi(k)$ die gleiche Symmetrie im reziproken Raum aufweisen [Gor59].

Nach dem Pauli-Prinzip ist die Gesamtwellenfunktion eines Systems aus Fermionen antisymmetrisch unter der Vertauschung zweier Teilchen und setzt sich aus einem Orts- und einem Spinanteil zusammen:

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(s_1, s_2) . \quad (5.17)$$

In einem Cooper-Paar koppeln die Spins der beiden beteiligten Elektronen in der Regel zu einem Gesamtspin von $S = 0$, was einer antiparallelen Ausrichtung der beiden Spins zueinander entspricht. Die zugehörige Singulett-Wellenfunktion

$$\chi(\uparrow, \downarrow) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (5.18)$$

ist antisymmetrisch, weshalb die Ortswellenfunktion der Elektronen, die das Cooper-Paar bilden, symmetrisch sein muss, d.h. $\Phi(\vec{r}) = \Phi(-\vec{r})$, was für eine gerade Drehimpulsquantenzahl ($L = 0, 2, 4, \dots$) erfüllt ist. Zur Benennung der entsprechenden Symmetrie wird analog zur Klassifikation atomarer Wellenfunktionen die Bezeichnung s -, p - und d -wellenartig für einen Gesamtdrehimpuls von $L = 0, 1, 2$ verwendet. Für einen festen Wert von L gibt es dementsprechend immer $2L + 1$ mögliche Zustände. Für $S = 0$ erhält man einen isotropen Ordnungsparameter Ψ wie in Abbildung 5.5 a) gezeigt ist, während für $L = 2$ Nullstellen entlang bestimmter Richtungen im k -Raum auftreten. In Abbildung 5.5 b) ist als Beispiel der Ordnungsparameter $\Psi(\vec{k})$ für eine $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie gezeigt, die häufig in Hochtemperatursupraleitern beobachtet wird [Tsu00]. Dabei erhält man für die Symmetrie der Energielücke folgenden Zusammenhang:

$$\Delta(k_x, k_y) = \Delta_0 (k_x^2 - k_y^2) = \Delta_0 (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) = \Delta_0 \cos(2\theta) , \quad (5.19)$$

wobei θ den Azimutwinkel zur x -Achse beschreibt. Für die zugehörige Zustandsdichte ergibt sich unter der Annahme, dass alle \vec{k} -Zustände den gleichen Beitrag

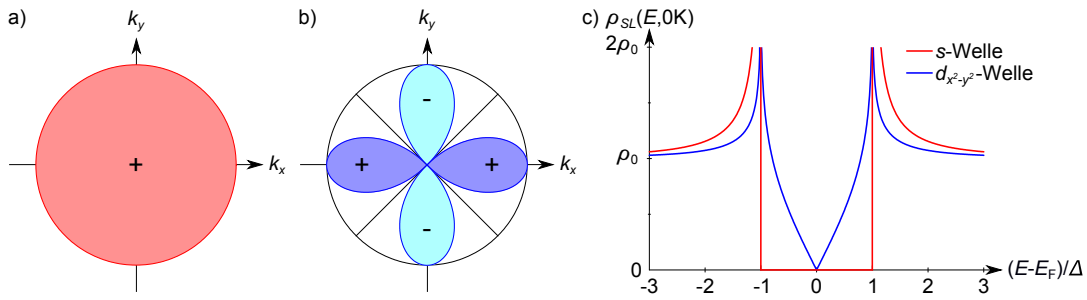


Abbildung 5.5 | Symmetrie des Ordnungsparameters. a) Realteil des Ordnungsparameters $\Psi(\vec{k})$ in der k_x - k_y -Ebene für eine s - und b) eine $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie. c) Einfluss der Symmetrie des Ordnungsparameters auf die Form der Energielücke. Die Kurven sind für eine Temperatur von 0 K berechnet.

liefern:

$$\rho_{SL}(E, 0 \text{ K}) = \frac{\rho_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2 \cos^2(2\theta)}}. \quad (5.20)$$

In Abbildung 5.5 c) sind die Zustandsdichten für eine s - und eine $d_{x^2-y^2}$ -wellenartige Symmetrie für eine Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ dargestellt. Auffällig ist die deutlich spitzere Form der Energielücke für den Fall der d -wellenartigen-Symmetrie, sodass im Gegensatz zur s -Welle auch für $T = 0 \text{ K}$ Zustände für $|E| < \Delta_0$ vorhanden sind. Dies liegt an den verschwindenden Beiträgen der Energielücke in manchen Richtungen im k -Raum. Ebenso sind die Kohärenzmaxima deutlich schmaler und weniger stark ausgeprägt, da nun auch für Energien kleiner Δ_0 Zustände besetzt werden können. Eine d -wellenartige Symmetrie des Ordnungsparameters kann nicht im Rahmen einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklärt werden, sondern es gibt einen anderen Mechanismus, der zur Kopplung der Elektronen zu einem Cooper-Paar führt. Für Hochtemperatur-Supraleiter wird beispielsweise eine magnetische Wechselwirkung als Ursache der Supraleitung diskutiert. Im Grenzfall schwacher Kopplung ergibt sich für eine d -Welle als Zusammenhang zwischen Energielücke und kritischer Temperatur im Vergleich zur klassischen BCS-Theorie ein leicht höherer Wert [D601]:

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 4,28. \quad (5.21)$$

Analog zur s -Welle verändern die in Kapitel 5.3 genannten Verbreiterungsmecha-

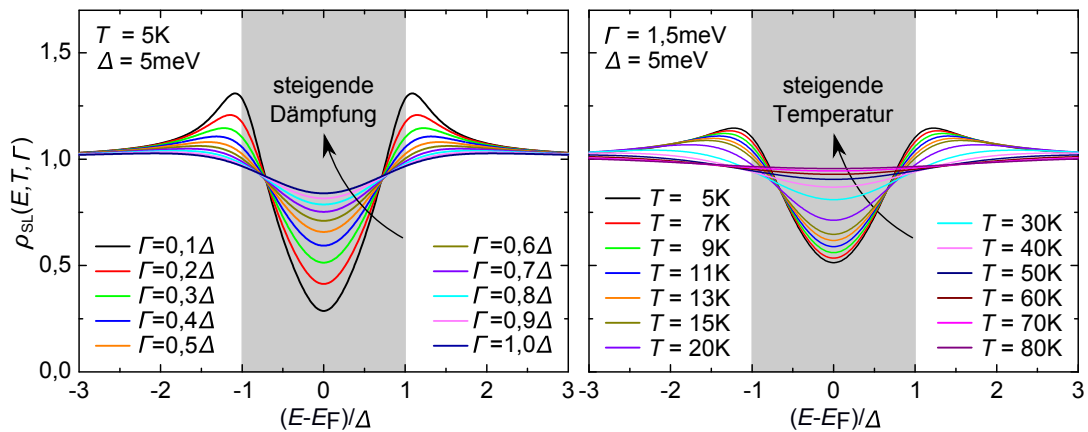


Abbildung 5.6 | Einfluss der verschiedenen Verbreiterungsmechanismen auf die supraleitende Zustandsdichte. Die Kurven sind unter der Annahme einer $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie für eine Energielücke von $\Delta = 5\text{meV}$ berechnet. Der grau hinterlegte Bereich stellt die Energielücke dar. Links: Variation des Dämpfungsparameters Γ bei einer Temperatur von 5K . Rechts: Variation der Temperatur bei $\Gamma = 1,5\text{meV}$.

nismen auch im Fall einer d -Wellen-Symmetrie die Zustandsdichte des Supraleiters, was in Abbildung 5.6 dargestellt ist. Auch hier erkennt man mit steigender Temperatur und steigender Verbreiterung Γ eine „Verflachung“ der Energielücke. Dadurch rundet die charakteristische spitze Form der d -Welle immer weiter ab und ähnelt immer mehr der s -Welle.

Während konventionelle Supraleiter meist eine s -wellenartige-Symmetrie zeigen, lassen sich unkonventionelle Supraleiter häufig durch eine d -wellenartige-Symmetrie beschreiben. Die Symmetrie des Ordnungsparameters alleine reicht jedoch nicht aus, um zwischen konventionellen und unkonventionellen Supraleitern zu unterscheiden, da es auch s -wellenartige Supraleiter ohne Elektron-Phonon-Kopplung gibt. Nur bei der Beobachtung einer d -wellenartigen Symmetrie kann eindeutig auf einen unkonventionellen Kopplungsmechanismus geschlossen werden.

5.5 Supraleitende Eigenschaften von κ -Br

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln das Phänomen der Supraleitung im Allgemeinen diskutiert und verschiedene Theorien vorgestellt wurden, soll hier der bisherige Erkenntnisstand zur Supraleitung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten κ -

(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle eingeordnet werden. Dabei ist insbesondere die Frage nach dem Kopplungsmechanismus, der zur Supraleitung führt, ungeklärt. Aufschluss darüber können die Symmetrie des Ordnungsparameters und die Kopplungsstärke geben. Experimentell gibt es mehrere Methoden dies zu untersuchen.

Durch NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass sich die Elektronenspins eines Cooper-Paars antiparallel aneinander koppeln und einen antisymmetrischen Spin-Singulett-Zustand bilden [DS95, Kan96, Wzi97]. Die zugehörige Ortswellenfunktion muss dementsprechend symmetrisch sein und eine *s*- oder *d*-wellenartige Symmetrie haben (vgl. Kapitel 5.4). Diese kann durch das temperaturabhängige Verhalten der spezifischen Wärmekapazität, der magnetischen Eindringtiefe oder der thermischen Leitfähigkeit untersucht werden. Allerdings führen die verschiedenen Messmethoden zu kontroversen Ergebnissen, was durch ihre unterschiedliche Sensitivität auf extrinsische Effekte, wie Defekte in der Kristallstruktur oder Oberflächenbeiträge, erklärt wird [Toy07]. Die spezifische Wärme ist weniger sensitiv auf solche Effekte und ermöglicht daher eine relativ zuverlässige Bestimmung der Symmetrie der Energielücke. Eine exponentielle Temperaturabhängigkeit des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme schließt Nullstellen des Ordnungsparameters im *k*-Raum aus. Treten dagegen Knotenpunkte im Ordnungsparameter auf, wie beispielsweise für eine *d*-wellenartige Symmetrie, lässt sich die Temperaturabhängigkeit durch ein Potenzgesetz beschreiben. Da es durch äußere Einflüsse wie normalleitende Regionen innerhalb der supraleitenden Phase zu einer Unterdrückung der exponentiellen Abhängigkeit kommen kann, lässt sich eine *s*-Wellensymmetrie auch bei der Beobachtung eines Potenzgesetzes nicht endgültig ausschließen. Messungen der spezifischen Wärme an κ -Br von Elsinger et al. [Els00] zeigen ein exponentielles Verhalten, dass sich sehr gut mit einer semi-empirischen Erweiterung der BCS-Theorie für stark koppelnde Systeme [Pad73] erklären und auf eine *s*-wellenartige Symmetrie des Ordnungsparameters schließen lässt. Andere, neuere Ergebnisse aus Messungen der spezifischen Wärme weisen jedoch eine quadratische Temperaturabhängigkeit auf, was auf eine *d*-wellenartige Symmetrie hindeutet [Tay07]. Gleichzeitig zeigen die Autoren, dass sich auch die Ergebnisse von Elsinger et al. durch die Annahme einer *d*-wellenartigen Symmetrie beschreiben lassen. Solche Widersprüche treten für κ -Br in vielen verschiedenen Experimenten auf. Bislang fehlt ein eindeutiger Hinweis auf die Symmetrie des Ordnungsparameters, der allgemein akzeptiert ist.

Das Verhältnis $2\Delta/(k_B T_c)$ ermöglicht es die Kopplungsstärke eines Supraleiters ein-

zuordnen. Es kann beispielsweise durch Rastertunnelspektroskopie, mit der die Quasiteilchenzustandsdichte und damit die Form der Energielücke direkt gemessen werden kann, bestimmt werden. Dadurch können sowohl die Breite der Energielücke als auch die kritische Temperatur im selben Experiment bestimmt und ein Wert für die Kopplungsstärke angegeben werden. STS-Messungen an den organischen Supraleitern κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ [Ara01a] und κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br [Ich03] weisen auf eine anisotrope Energielücke mit einer $d_{x^2-y^2}$ -wellenartigen Symmetrie hin. Diese Interpretation beruht hauptsächlich auf der winkelabhängigen Messung der Energielücke parallel zu den leitfähigen Ebenen, die allerdings auch für eine anisotrope s -Welle auftreten würde. Zusätzlich kann das Fehlen der normalerweise stark ausgeprägten Kohärenzmaxima in der gemessenen Zustandsdichte nicht erklärt werden. Aus diesen Messungen ergeben sich Werte von $2\Delta_0/k_B T_c$ zwischen 4 und 11, was für eine starke Kopplung der Cooper-Paare spricht. Abschließend kann man festhalten, dass die Symmetrie des Ordnungsparameters nicht eindeutig bestimmt werden kann und kontrovers diskutiert wird. Ebenso kann der Ursprung des supraleitenden Kopplungsmechanismus durch die bisherigen Messungen nicht abschließend geklärt werden.

5.6 Tunneln in Supraleitern

Der Tunnelprozess zwischen Probe und Spitze im STM wurde in Kapitel 2 ausführlich beschrieben. Dort wurden allerdings nur metallische Materialien betrachtet, deren Zustandsdichten im Bereich der Fermikante als konstant angenommen werden können, sodass man für kleine Spannungen ein Ohmsches Verhalten für den Tunnelstrom erhält, wie in Abbildung 5.7 durch die grüne Linie dargestellt. Für einen Metall-Supraleiter-Kontakt ist dies nicht mehr gültig. Der Supraleiter hat an der Fermikante für $T = 0$ K aufgrund der Energielücke keine Zustände, in die getunnelt werden kann (siehe Abbildung 5.8). Erst wenn eine Spannung $|U| > \Delta/e$ anliegt, kann ein Tunnelstrom fließen. Zur Berechnung des Tunnelstroms muss die Zustandsdichte des Supraleiters (5.13) berücksichtigt werden:

$$I(U) \approx A e^{-\kappa d} \rho_M(E_F) \int_{-eU}^0 dE \rho_{SL}(E) = A e^{-\kappa d} \rho_M(E_F) \sqrt{(eU)^2 - \Delta^2}. \quad (5.22)$$

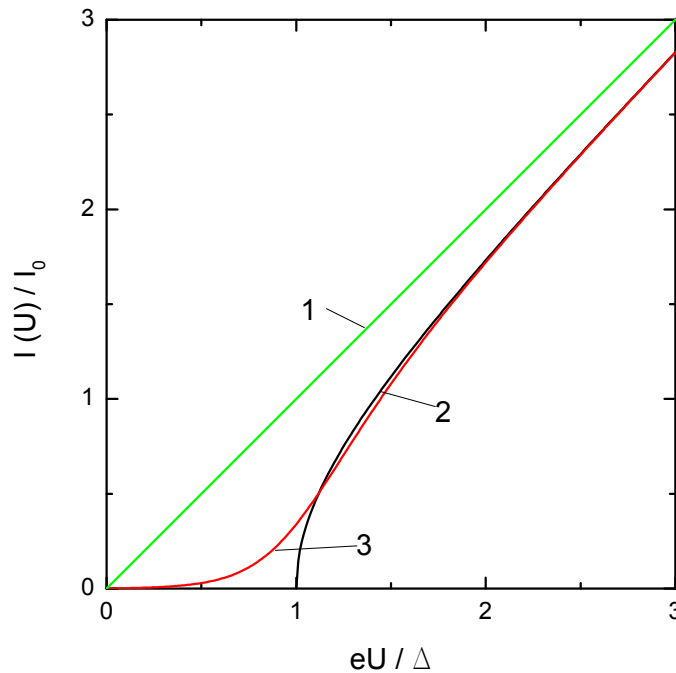


Abbildung 5.7 | Strom-Spannungs-Kennlinien. Die grüne Linie (1) stellt die $I(U)$ -Kennlinie für einen Tunnelkontakt zwischen zwei Normalleitern für einen Tunnelwiderstand von $R = 1 \text{ M}\Omega$ dar, die ein Ohmsches Verhalten zeigt. Für den Tunnelkontakt zwischen einem Normal- und einem Supraleiter bei $T = 0 \text{ K}$ (2) ist für $eU < \Delta$ kein Strom messbar. Erst ab $eU = \Delta$ steigt der Strom aufgrund der plötzlich hohen Zustandsdichte des Supraleiters stark an, bis er sich für $eU \gg \Delta$ dem Ohmschen Verhalten nähert. Für endliche Temperaturen (3) ist auch für den Supraleiter für $eU < \Delta$ ein geringer Tunnelstrom messbar. Dieser steigt zunächst langsam und ab $eU \approx \Delta$ steil an und geht in das Verhalten des entsprechenden Kontakts für $T = 0 \text{ K}$ über.

Vereinfachend wurde hierbei angenommen, dass die inverse Abklinglänge κ energieunabhängig und konstant für kleine Spannungen ist. Damit erhält man für $T = 0 \text{ K}$ die in Abbildung 5.7 skizzierte schwarze Linie (2). Für $|eU| < \Delta$ ist kein Tunnelstrom messbar, da im Supraleiter keine Zustände vorhanden sind. Wird diese Grenze überschritten, steigt der Tunnelstrom aufgrund der hohen Zustandsdichte unmittelbar außerhalb der Energielücke stark an und nähert sich für $|eU| \gg \Delta$ dem Ohmschen Verhalten des Tunnelkontakts zwischen zwei Normalleitern an.

Für Temperaturen $T > 0 \text{ K}$ kann die Fermi-Verteilungsfunktion wie bereits diskutiert nicht mehr als Stufenfunktion genähert werden, wodurch sich das Energieschema der Zustandsdichten, wie in Abbildung 5.9 gezeigt, verändert. Innerhalb der

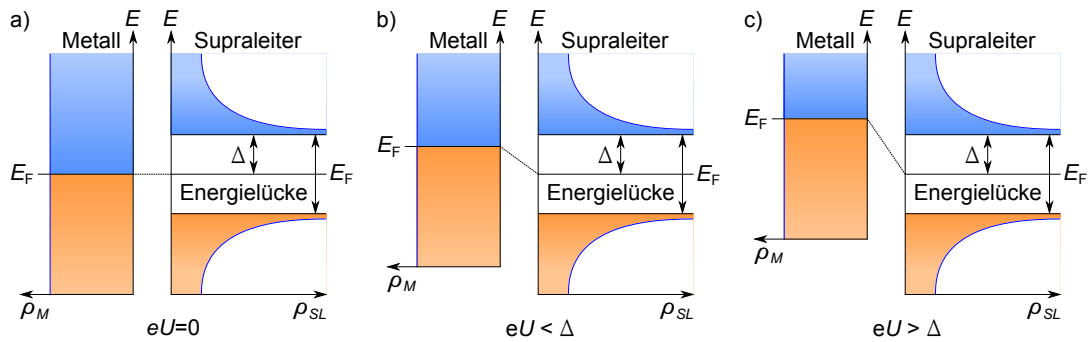


Abbildung 5.8 | Tunnelkontakt zwischen einem Normal- und einem Supraleiter für $T = 0 \text{ K}$. In der Nähe der Fermienergie ist die Zustandsdichte ρ_M der Elektronen im Normalleiter konstant, während die Zustandsdichte ρ_{SL} der Quasiteilchen im Supraleiter eine Energielücke aufweist. Besetzte Zustände sind orange und unbesetzte blau dargestellt. a),b) Für Energien $|eU| < \Delta$ sind im Supraleiter keine Zustände vorhanden und es kann kein Tunnelstrom fließen. c) Für Energien $|eU| > \Delta$ gibt es bei der entsprechenden Energie unbesetzte Zustände im Supraleiter und ein Tunnelstrom wird messbar.

Energielücke gibt es nun Quasiteilchenzustände, sodass für Spannungen $|eU| < \Delta$ ein Tunnelstrom messbar wird:

$$I(U) = A e^{-\kappa d} \rho_M(E_F) \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_{SL}(E) (f(E) - f(E - eU)). \quad (5.23)$$

Dieses Integral (5.23) lässt sich nur numerisch lösen und man erhält für die Strom-Spannungs-Kennlinie Kurve (3) in Abbildung 5.7. Im Bereich $|eU| < \Delta$ tritt ein geringer Stromfluss auf, der langsam ansteigt. Ab einer Spannung von $|eU| \approx \Delta$ wird der Anstieg steiler, da analog zum Fall mit $T = 0 \text{ K}$ oberhalb dieser Spannung die Zustandsdichte der Quasiteilchen im Supraleiter stark ansteigt. Für noch größere Werte der Spannung U nähert sich der Verlauf zunächst dem Fall für $T = 0 \text{ K}$ an und geht für $|eU| \gg \Delta$ in das Ohmsche Verhalten über.

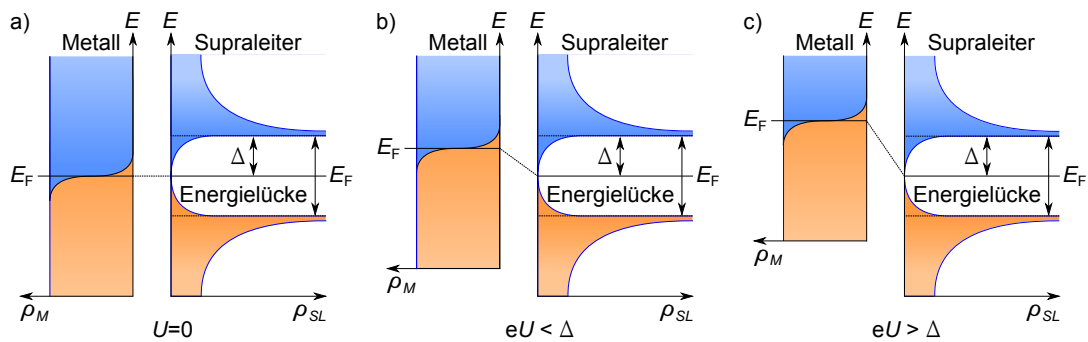


Abbildung 5.9 | Tunnelkontakt zwischen einem Normal- und einem Supraleiter für

$T > 0$ K. Bei endlichen Temperaturen hat die Fermifunktion bei der Fermienergie keine scharfe Kante, sondern ist in einem Bereich der Breite $\sim k_B T$ abgerundet. Dies wirkt sich auf die Zustandsdichten aus. Für $T > 0$ K gibt es auch oberhalb der Fermikante besetzte Zustände, aus denen getunnelt werden kann und umgekehrt unbesetzte Zustände unterhalb.

a) Liegt keine Spannung an den Kontakten an, ist aufgrund der Energielücke auch in diesem Fall kein Tunnelstrom messbar. b) Für Energien $|eU| < \Delta$ ist ein Tunnelstrom messbar, da die Elektronen von oberhalb der Fermikante in unbesetzte Zustände im Supraleiter tunneln können. c) Für $|eU| > \Delta$ gibt es viele freie Zustände auf der Seite des Supraleiters und der Tunnelstrom steigt analog zum Fall $T=0$ K steil an.

6

Spektroskopie an κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br

In den vorangegangenen Kapiteln wurde durch Erklärung der verwendeten Messmethode der Rastertunnelspektroskopie und die Charakterisierung der κ -Br-Kristalle die Grundlage zum Verständnis der gemessenen Spektren gegeben, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Die differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren wurden in zwei verschiedenen Kristallausrichtungen gemessen, zum einen parallel und zum anderen senkrecht zu den leitfähigen BEDT-TTF-Ebenen. Alle Spektren zeigen einen U-förmigen Untergrund, der auf den Beitrag der Tunneltransmissionsfunktion zurückzuführen ist. Normiert man die Spektren auf diesen Untergrundbeitrag, erhält man die Zustandsdichte der κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle, die sich durch zwei multiplikative Beiträge erklären lässt. Am Beispiel eines ausgewählten Spektrums werden diese verschiedenen Komponenten diskutiert und die zugrundeliegenden Mechanismen erklärt. Anschließend wird die Temperaturabhängigkeit der supraleitenden Energielücke betrachtet und die Bedeutung der Ergebnisse für das Verständnis der elektronischen Struktur der κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle diskutiert.

6.1 Tunneltransmissionsfunktion

In Kapitel 2 wurde die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der inversen Abklinglänge κ hergeleitet. Dort wurde κ als konstant angenommen und die

Energieabhängigkeit vernachlässigt, was ausreichend ist, um die Funktionsweise des STMs zu erklären. Aus der Energieabhängigkeit der inversen Abklinglänge ergibt sich jedoch ein U-förmiger Untergrund, der im Experiment sichtbar wird (siehe Abbildung 6.1 a)). Um diesen Untergrundbeitrag theoretisch zu beschreiben, wird im Folgenden das in Gleichung (2.16) eingeführte effektive Potenzial $\Phi_{\text{eff}} = \bar{\Phi} - eU/2$ verwendet [Bin84]. Damit lässt sich der Tunnelstrom aus Gleichung (2.13) folgendermaßen formulieren:

$$I(U) \approx A \int_{-eU}^0 dE \rho_S(E) \rho_P(E + eU) \cdot \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\bar{\Phi} - \frac{eU}{2} - E\right)}\right). \quad (6.1)$$

Die exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms kann durch die Tunneltransmissionswahrscheinlichkeit $T(U, E, d)$ zusammengefasst werden:

$$T(U, E, d) = \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\bar{\Phi} - \frac{eU}{2} - E\right)}\right). \quad (6.2)$$

Um die Zustandsdichten von Probe und Spitze dabei gleichermaßen zu berücksichtigen, wird die Fermienergie des Tunnelkontakts mittig zwischen ihre jeweiligen Fermienergien gesetzt, indem man E durch $\xi - eU/2$ substituiert. Die Tunneltransmissionswahrscheinlichkeit lässt sich nach dieser Substitution unabhängig von der angelegten Spannung U ausdrücken [Ukr96]:

$$\begin{aligned} \tilde{T}(\xi, d) = T\left(U, \xi - \frac{eU}{2}, d\right) &= \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\bar{\Phi} - \xi\right)}\right) \\ &\approx \underbrace{\exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \bar{\Phi}}\right)}_a \underbrace{\exp\left(d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \bar{\Phi}} \xi\right)}_{e^{b \cdot \xi}}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

In der letzten Zeile wurde ausgenutzt, dass $\sqrt{\bar{\Phi} - \xi}$ für kleine ξ entwickelt werden kann. Damit erhält man eine exponentielle Abhängigkeit der Tunneltransmissionsfunktion von der Energie ξ sowie einen konstanten Vorfaktor a , der von der Geometrie der Tunnelbarriere bestimmt wird. Der Tunnelstrom lässt sich in der

symmetrisierten Form $\tilde{T}(\xi, d)$ als

$$I(U) \approx A \int_{-\frac{eU}{2}}^{\frac{eU}{2}} d\xi \rho_S \left(\xi - \frac{eU}{2} \right) \rho_P \left(\xi + \frac{eU}{2} \right) \tilde{T}(\xi, d) \quad (6.4)$$

formulieren. Da im Experiment meist Interesse an der Zustandsdichte der Probe besteht und diese durch den differenzierten Tunnelstrom zugänglich ist, muss das totale Differenzial des Tunnelstroms nach der angelegten Spannung U betrachtet werden:

$$\begin{aligned} \frac{dI(U)}{dU} &\cong A \left(\frac{e}{2} \left[\tilde{T}(\xi, d) \rho_S \left(\xi - \frac{eU}{2} \right) \rho_P \left(\xi + \frac{eU}{2} \right) \frac{|U|}{U} \right]_{-\frac{eU}{2}}^{\frac{eU}{2}} \right. \\ &\quad + \int_{-\frac{eU}{2}}^{\frac{eU}{2}} d\xi \tilde{T}(\xi, d) \cdot \frac{d\rho_S \left(\xi - \frac{eU}{2} \right)}{dU} \cdot \rho_P \left(\xi + \frac{eU}{2} \right) \\ &\quad \left. + \int_{-\frac{eU}{2}}^{\frac{eU}{2}} d\xi \tilde{T}(\xi, d) \cdot \rho_S \left(\xi - \frac{eU}{2} \right) \cdot \frac{d\rho_P \left(\xi + \frac{eU}{2} \right)}{dU} \right). \quad (6.5) \end{aligned}$$

Der symmetrisierte Ausdruck der Tunneltransmissionsfunktion (6.3) ist unabhängig von der angelegten Spannung, wodurch dieser Term verschwindet und in (6.5) nicht auftritt. Für das Intervall $\pm eU/2$ um die Fermikante herum kann die effektive Änderung der Zustandsdichte $d\rho_{S,P}(\xi \pm eU/2)/dU$ als klein betrachtet und vernachlässigt werden, sodass man

$$\begin{aligned} \frac{dI(U)}{dU} &\cong A \frac{e}{2} \left(\tilde{T}\left(\frac{eU}{2}, d\right) \rho_S(0) \rho_P(eU) + \tilde{T}\left(-\frac{eU}{2}, d\right) \rho_S(-eU) \rho_P(0) \right) \\ &= A_S \tilde{T}\left(\frac{eU}{2}, d\right) \rho_P(eU) + A_P \tilde{T}\left(-\frac{eU}{2}, d\right) \rho_S(-eU) \\ &\approx a \left(A_S e^{b \cdot eU/2} \rho_P(eU) + A_P e^{-b \cdot eU/2} \rho_S(-eU) \right) \quad (6.6) \end{aligned}$$

erhält. In den Proportionalitätskonstanten A_P und A_S sind die effektive Proben-Spitzen-Kontakt Fläche A , der Faktor $e/2$ und die Zustandsdichte der Probe bzw. Spitze an der Fermikante zusammengefasst.

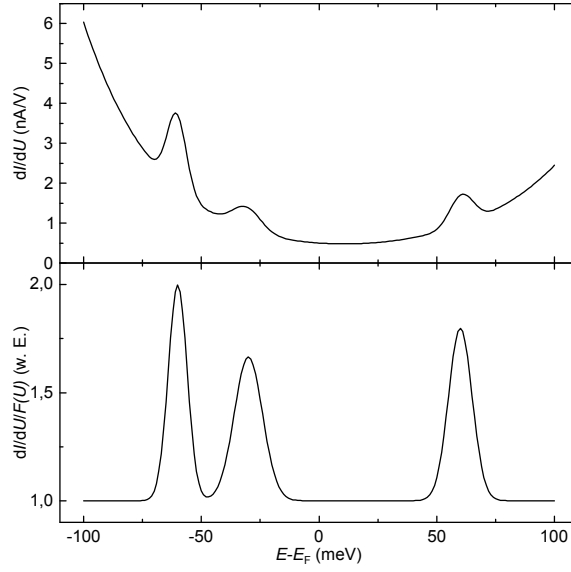


Abbildung 6.1 | Normierung der Messdaten auf $F(U, d)$. a) Die Tunneltransmissionsfunktion $F(U, d)$ führt zu einem asymmetrischen Untergrundbeitrag in den gemessenen Spektren. b) Durch Normierung auf $F(U, d)$ erhält man die Zustandsdichte der Probe.

Für positive Spannungen ist $\tilde{T}(eU/2, d) \gg \tilde{T}(-eU/2, d)$. Dadurch trägt hauptsächlich der erste Summand, der das Tunneln der Elektronen von der Fermikante der Spitze in unbesetzte Probenzustände beschreibt, zum differentiellen Tunnelstrom bei, während der zweite Summand vernachlässigt werden kann. Die Zustandsdichten von Probe und Spitze liegen in derselben Größenordnung, wodurch sie den Einfluss von $\tilde{T}(eU/2, d)$ nicht kompensieren können. Für negative Spannungen ist dagegen der Beitrag von $\tilde{T}(-eU/2, d)$ viel größer, sodass man nach Gleichung (6.6) Tunnelprozesse von der Fermikante der Probe in unbesetzte Spitzenzustände betrachtet.

Im Experiment will man jedoch besetzte Proben- und nicht unbesetzte Spitzenzustände untersuchen, was durch die Verwendung geeigneter Spitzenmaterialien erreicht werden kann (siehe Kapitel 2.4.2). In diesem Fall tunneln die Elektronen von besetzten Probenzuständen zur Fermikante der Spitze, wodurch auch der zweite Term in Gleichung (6.6) proportional zur Zustandsdichte der Probe bei der angelegten Spannung ist:

$$\begin{aligned} \frac{dI(U)}{dU} &\approx A_S \tilde{T}\left(\frac{eU}{2}, d\right) \rho_P(eU) + A_S \tilde{T}\left(-\frac{eU}{2}, d\right) \rho_P(eU) \\ &\approx a A_S (e^{b \cdot eU/2} + e^{-b \cdot eU/2}) \rho_P(eU) = S(U, d) \rho_P(eU). \end{aligned} \quad (6.7)$$

Dabei ist $S(U, d)$ die symmetrische Tunneltransmissionsfunktion. Im Experiment wird jedoch häufig ein asymmetrischer Untergrund beobachtet, wie dies in Abbildung 6.1 a) skizziert ist. Das liegt daran, dass die Parameter a und b vom Potenzial $\bar{\Phi}$ abhängen, das in den bisherigen Überlegungen als konstant angenommen wurde. Für ein spannungsabhängiges Potenzial ergeben sich in Abhängigkeit der Tunnelrichtung unterschiedliche Parameter $a_{S,P}$ und $b_{S,P}$. Dadurch ergibt sich eine asymmetrische Tunneltransmissionsfunktion $F(U, d)$, die sich folgendermaßen schreiben lässt:

$$F(U, d) \approx a_S \cdot \exp(b_S \cdot eU) + a_P \cdot \exp(-b_P \cdot eU). \quad (6.8)$$

Dabei wurden alle Proportionalitätskonstanten in $a_{S,P}$ und alle Faktoren im Exponenten in $b_{S,P}$ zusammengefasst. Diese asymmetrische Tunneltransmissionsfunktion $F(U, d)$ beschreibt den Beitrag der spannungsabhängigen Transmissionswahrscheinlichkeit gut und wird daher oft verwendet, um experimentelle Daten zu normieren [Ukr96, Ger10, Mäd13]. Um die Zustandsdichte der Probe zu erhalten, werden die gemessenen differenziellen Tunnelleitfähigkeitsspektren auf $F(U, d)$ aus Gleichung (6.8) normiert. Dazu wird $F(U, d)$ an die experimentellen Daten angepasst, wobei alle Beiträge, die nicht auf den U-förmigen Untergrund zurückzuführen sind, übrig bleiben (siehe Abbildung 6.1 b)).

6.2 Niob-Spitze

Eine korrekte Temperaturbestimmung der Probe ist für die Auswertung der gemessenen STS-Spektren sehr wichtig, da die Temperatur sowohl die Bestimmung der kritischen Temperatur T_c als auch der Breite Δ der Energielücke für $T = 0$ K und damit die Kopplungsstärke $2\Delta(T = 0 \text{ K})/k_B T_c$ beeinflusst. Die minimal mögliche Temperatur für die Durchführung von STS-Messungen am benutzten LT-STM der Firma Omicron liegt bei 5 K, wobei die Temperaturmessung nicht direkt an der Probe erfolgt (siehe Kapitel 3). Zur Überprüfung, ob eine in das STM eingesetzte Probe diese minimale Temperatur erreichen kann, bietet sich die Untersuchung der Zustandsdichte eines bekannten und gut untersuchten supraleitenden Materials an. Es wurde das supraleitende Element Niob mit einer für klassische BCS-Supraleiter hohen Sprungtemperatur von $T_c = 9,3$ K und einer Energielücke von $\Delta = 1,5$ meV für $T = 0$ K gewählt [Mes69]. Niob gilt als konventioneller Supraleiter mit starker

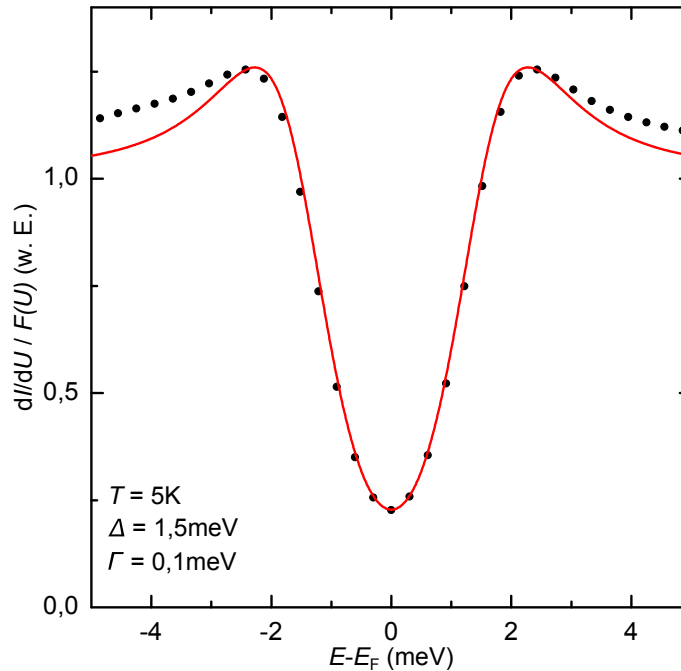


Abbildung 6.2 | Differenzielles Tunnelleitfähigkeitsspektrum der Niob-Spitze auf Mo(110). Aufgetragen ist die durch Normierung der gemessenen differentiellen Tunnelleitfähigkeit auf die Tunneltransmissionsfunktion erhaltene Zustandsdichte von Niob gegen die Energie der Elektronen im Bezug zur Fermienergie bei einer Temperatur von 5 K. Die STM-Spitze wurde zur Aufnahme des Spektrums bei einem Strom von $I = 1$ nA und einer Spannung von $V = 50$ mV stabilisiert. Die schwarzen Punkte zeigen die Messwerte und die rote Linie den mit der Dynes-Funktion mit den Fitparametern $\Delta = 1,5$ meV und $\Gamma = 0,1$ meV.

Kopplung ($2\Delta/(k_B T_c) = 3,74 > (2\Delta/(k_B T_c))_{\text{BCS}} = 3,52$), der im Rahmen der BCS-Theorie gut beschrieben werden kann.

Es wurden Spektren einer Niob-Spitze auf einem Molybdän-Einkristall mit (110)-Orientierung aufgenommen. In dem für die supraleitende Energielücke relevanten Energiebereich von etwa 10 meV rund um die Fermikante hat Mo(110) eine nahezu konstante Zustandsdichte und beeinflusst den gemessenen Tunnelstrom nur durch einen konstanten Beitrag [Nog78]. Die auf die Tunneltransmissionsfunktion (6.8) normierte differentielle Tunnelleitfähigkeit kann damit als Zustandsdichte der Niob-Spitze interpretiert werden und ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Hierbei wurde die Konvention, dass positive Energien unbesetzten und negative Energien besetzten Zuständen entsprechen, beibehalten. Die gezeigte Zustandsdichte lässt sich sehr gut durch einen Fit mit der Dynes-Funktion (5.16) mit den Fitparametern $\Delta = 1,5$ meV

und $\Gamma = 0,1 \text{ meV}$ beschreiben, was mit den aus anderen STS-Experimenten erhaltenen Werten übereinstimmt [Shi10]. Dies zeigt, dass die Spitzentemperatur nicht signifikant nach oben abweicht, da ansonsten die gemessene supraleitende Energielücke deutlich kleiner sein müsste. Da die zur Temperaturmessung verwendete Silizium-Diode am Probenstisch befestigt ist und sich räumlich näher an der Probe als an der Spitze befindet, wird auf eine gute thermische Stabilität der an der Messung beteiligten Komponenten geschlossen. Dies erlaubt es zwar nicht einen absoluten Fehler für die Temperaturmessung der Probe anzugeben, zeigt jedoch, dass die in den folgenden Kapiteln angegebene, gemessene Temperatur nicht deutlich von der realen Probentemperatur abweichen und eine minimale Probentemperatur von 5 K erreicht werden kann.

6.3 Beiträge zur Zustandsdichte der Spektren

Zur Bestimmung der Zustandsdichte der κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle wurden mit einer Wolfram-Spitze $I(U)$ -Kennlinien der Kristalle gemessen. Zur Stabilisierung des Abstands zwischen Probe und Spitze wurde ein Tunnelstrom von $I = 100 \text{ pA}$ und eine Spannung von $U = 30 \text{ mV}$ verwendet. Es wurden jeweils etwa 100 $I(U)$ -Kennlinien an derselben Probenstelle aufgenommen, die gemittelt und numerisch differenziert wurden. Um lokal variierende Zustandsdichten ausschließen zu können, wurden die Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probenoberfläche sowie an verschiedenen Kristallen wiederholt, wobei jedoch keine signifikante Abweichung zu den im Folgenden gezeigten Messdaten zu erkennen war. In Abbildung 6.3 a) ist exemplarisch ein bei einer Temperatur von 5 K gemessenes differenzielles Tunnelleitfähigkeitsspektrum von κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br gezeigt, das senkrecht zu den leitfähigen Ebenen aufgenommen wurde. Die auffällige Asymmetrie ist auf die exponentielle Spannungsabhängigkeit der Tunneltransmissionswahrscheinlichkeit zurückzuführen, die zusammen mit anderen proben- und spitzenmaterialabhängigen Größen in der Tunneltransmissionsfunktion $F(U)$ zusammengefasst werden kann (siehe Kapitel 6.1). Für den Kontakt zwischen einem Supra- und einem Normalleiter ist dieser asymmetrische Untergrundbeitrag besonders ausgeprägt, da die elektronische Struktur von Proben- und Spitzenmaterial an der Fermikante sehr unterschiedlich ist. Sie beeinflusst das differenzielle Tunnelleitfähigkeitsspektrum im gesamten Messbereich. Abgesehen von dieser Asymmetrie ist das spitze Zulaufen des

Spektrums an der Fermikante sehr markant. Es lässt sich durch zwei verschiedene Beiträge zur Zustandsdichte der κ -Br-Kristalle erklären: zum einen durch die supraleitende Energielücke, die in dem in Abbildung 6.3 hellgrau hinterlegten Bereich von etwa ± 15 meV um die Fermienergie einen Beitrag zum gemessenen Spektrum liefert, und zum anderen durch ein intermolekulares „Elektronenhüpfen“, welches das Spektrum im gesamten Spannungsbereich beeinflusst. Insgesamt werden die gemessenen dI/dU -Spektren durch das Produkt aus drei Funktionen angepasst:

$$\frac{dI(U)}{dU} = F(U) \cdot C(U) \cdot D(U), \quad (6.9)$$

wobei das Produkt aus $C(U)$ und $D(U)$ die Zustandsdichte der κ -Br-Kristalle beschreibt. Die in Abbildung 6.3 a) rot eingezeichnete Fitfunktion $F(U) \cdot C(U) \cdot D(U)$ zeigt die gute Übereinstimmung der Daten mit dem Produkt dieser drei Funktionen. Normiert man das differenzielle Tunnelleitfähigkeitsspektrum auf die Tunneltransmissionsfunktion $F(U)$ aus Gleichung (6.8) (blaue Linie in Abbildung 6.3 a)), erhält man die in Abbildung 6.3 b) dargestellte Zustandsdichte der Probe. Der Vergleich der Graphen aus Abbildung 6.3 a) und b) zeigt, dass die Normierung auf die Tunneltransmissionsfunktion im hier betrachteten Spannungsbereich zu einer Symmetrisierung der Daten führt und den restlichen Verlauf des Spektrums nicht verändert.

Für klassische Supraleiter ist zu erwarten, dass die Zustandsdichte im Bereich der Fermikante nur durch die supraleitenden Eigenschaften beeinflusst wird und man außerhalb des Energiebereichs der supraleitenden Energielücke einen konstanten Beitrag zur Zustandsdichte erhält, wie dies für Niob (Kapitel 6.2) beobachtet wurde. Die Zustandsdichte der κ -Br-Kristalle muss jedoch zusätzlich auf die Funktion $C(U)$ (blaue Linie in Abbildung 6.3 b)) normiert werden, um für $eU > 15$ meV einen konstanten Beitrag zu erhalten und die Dynes-Funktion zur Charakterisierung verwenden zu können (Abbildung 6.3c)).

Ein ähnliches Verhalten wird auch in anderen Supraleitern beobachtet. Ein bekanntes Beispiel hierfür sind Kuprate, in denen eine Energielücke in der Zustandsdichte gemessen wird, die auch oberhalb der kritischen Temperatur existiert und damit nicht alleine auf die Supraleitung zurückzuführen ist [Pan01, How01, Lan02, Boy07]. Zur Erklärung dieses Sachverhalts gibt es zwei verschiedene widersprüchliche Theo-

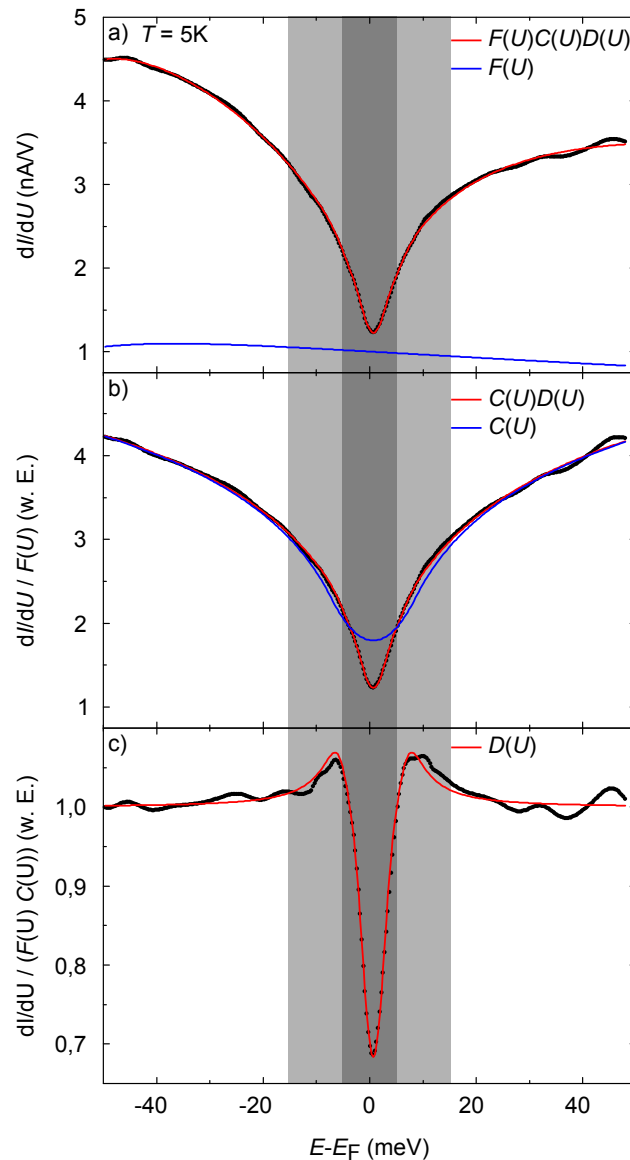


Abbildung 6.3 | Differenzielles Tunnelleitfähigkeitsspektrum der κ -Br-Kristalle für $T = 5$ K. Zur Stabilisierung des Abstands zwischen Probe und Spitze wurde ein Strom von $I = 100$ pA und eine Spannung von $U = 30$ mV verwendet. Der dunkelgrau hinterlegte Bereich markiert die supraleitende Energielücke, während der hellgrau hinterlegte Bereich den Einflussbereich der supraleitenden Eigenschaften auf das Spektrum markiert. a) Die numerisch differenzierte $I(U)$ -Messdaten lassen sich sehr gut durch einen Fit mit $F(U)C(U)D(U)$ beschreiben (rote Linie). Die Asymmetrie des Spektrums entsteht durch die Tunneltransmissionsfunktion (blaue Linie). b) Die auf $F(U)$ normierten Messdaten ergeben die Zustandsdichte, die sich durch $C(U)D(U)$ beschreiben lässt (rote Linie). Außerhalb des supraleitenden Einflussbereichs kann der spannungsabhängige Verlauf durch $C(U)$ beschrieben werden (blaue Linie). c) Die auf $F(U)C(U)$ normierten Messdaten zeigen den supraleitenden Beitrag zur Zustandsdichte, der sich mit der Dynes-Formel $D(U)$ aus Gleichung (5.16) beschreiben lässt (rote Linie).

rien. Einmal wird über das Auftreten einer Pseudolücke diskutiert, die als Vorstufe der Supraleitung zu sehen ist und unterhalb der kritischen Temperatur in die supraleitende Energielücke übergeht [Deu99]. Andererseits wird über zwei zueinander konkurrierende Mechanismen geredet, die zu zwei unterschiedlichen Energielücken führen, die unabhängig voneinander betrachtet werden können [Lor04]. Boyer et al. zeigen durch STS-Messungen, dass die zweite Energielücke nicht von der Temperatur abhängig ist und räumlich variiert, während die supraleitende Energielücke ortsunabhängig gleich breit bleibt [Boy07]. Die räumlichen Fluktuationen werden in diesem Fall auf Inhomogenitäten und Unordnung in der Kristallstruktur zurückgeführt [Fis07]. In beiden Theorien gibt es jedoch keinen Ansatz zur quantitativen Analyse des Verhaltens. Auch in NbSe₂ wird eine zweite Energielücke beobachtet. Sie wird auf von Ladungsdichtewellen zurückgeführt und bleibt auch oberhalb der kritischen Temperatur erhalten [Gui08].

Im Folgenden werden die beiden Beträge $C(U)$ und $D(U)$ zur Zustandsdichte der κ -Br-Kristalle genauer diskutiert, wobei auch für $C(U)$ ein analytischer Ausdruck gefunden wird, der eine quantitative Beschreibung der zweiten Energielücke ermöglicht.

6.3.1 Ungeordnete elektronische Struktur

Die zunächst ungewöhnliche Energieabhängigkeit der Zustandsdichte kann für Energien größer 4 meV durch ein logarithmisches Verhalten beschrieben werden, was gut anhand der Darstellung in Abbildung 6.4 zu erkennen ist. Ausgehend von Überlegungen zur Coulomb-Wechselwirkung in einem freien Elektronengas wurde von B. L. Altshuler und A. G. Aronov eine logarithmische Korrektur zur Zustandsdichte für ungeordnete metallische Systeme hergeleitet [Alt80]. Ihre Berechnungen beruhen auf der Annahme einer abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und sie erhalten für ein zweidimensionales Metall folgenden Korrekturterm:

$$\frac{\delta\rho(E)}{\rho_0} = -\frac{\hbar}{2\pi E_F \tau} \ln\left(|E| \frac{\tau}{\hbar}\right) \ln\left(\left|\frac{E}{\hbar D \kappa^2}\right|\right). \quad (6.10)$$

Dabei ist ρ_0 die ungestörte Zustandsdichte, τ die mittlere Zeit zwischen zwei Elektronenstößen, $D = \tau \cdot E_F / m_e$ die Diffusionskonstante und κ die inverse Abschirmlänge der Coulomb-Wechselwirkung. In Abbildung 6.5 ist die Zustandsdichte von κ -Br

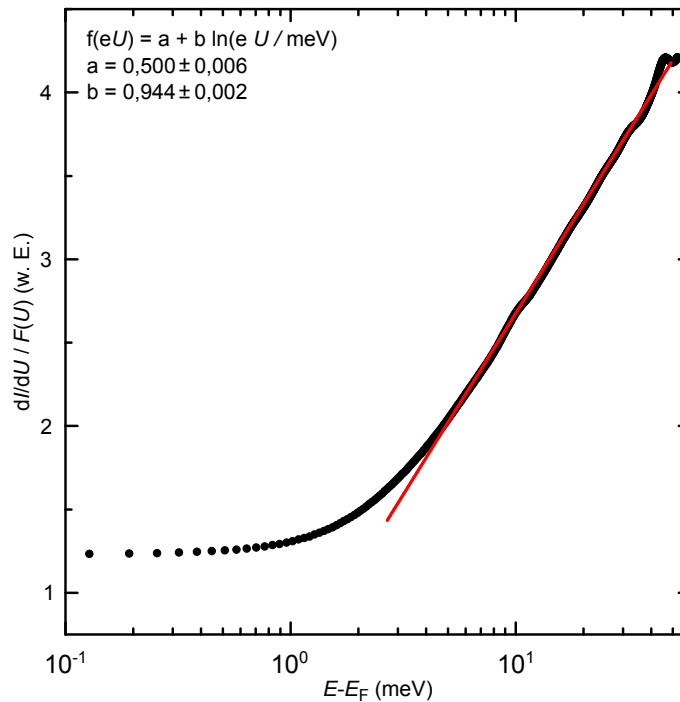


Abbildung 6.4 | Zustandsdichte der κ -Br-Kristalle. In dieser Darstellung ist die Zustandsdichte über einer logarithmischen Energieskala aufgetragen. Für Energien $eU \gtrsim 3$ meV ist ein Fit mit der Funktion $a + b \ln(eU)$ als rote Linie eingezeichnet, um das logarithmische Verhalten zu verdeutlichen.

zusammen mit der Kurvenanpassung durch $\rho_0 + \delta\rho(E)$ aus Gleichung (6.10) dargestellt. Qualitativ lassen sich die Messdaten durch diesen Funktionsverlauf für Energien größer als 10 meV gut beschreiben, die erhaltenen Fitparameter weichen jedoch stark von einer physikalisch sinnvollen Größenordnung ab. Dies wird durch den Vergleich der durch den Fit erhaltenen Werte mit einer Abschätzung der Größen ersichtlich. In Tabelle 6.1 sind die Fitparameter und die abgeschätzten Werte aufgelistet, die ausgehend von einer Fermienergie von $E_F \approx 8$ eV berechnet wurden [Gei91]. Grundsätzlich führt die Annahme eines ungeordneten Systems mit einer Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu einer qualitativ richtigen Beschreibung; eine quantitative Analyse ist allerdings nicht möglich. Zum Verständnis der Zustandsdichte der κ -Br-Kristalle muss ein anderer Ansatz verwendet werden, der zusätzlich zur ungeordneten Struktur und der Coulomb-Wechselwirkung weitere Aspekte berücksichtigt.

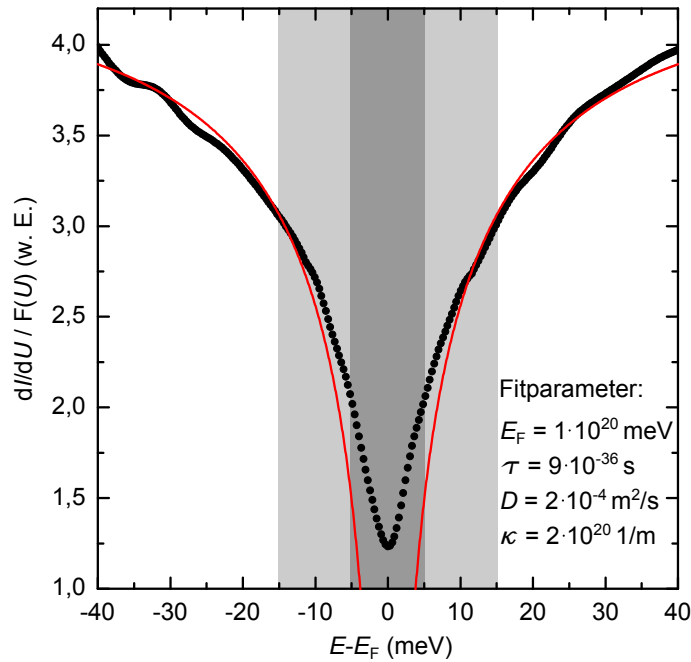


Abbildung 6.5 | Anpassung von Gleichung (6.10) an die Zustandsdichte der κ -Br-Kristalle. Im Bereich $|eU| > 10 \text{ meV}$ lassen sich die Messdaten unter Berücksichtigung der logarithmischen Korrektur zur Zustandsdichte gut beschreiben. Die zugehörigen Fitparameter liegen jedoch nicht in einer physikalisch sinnvollen Größenordnung (vergleiche Tabelle 6.1).

Allgemein können granulare Metalle als Modellsystem für elektronisch ungeordnete Materialien betrachtet werden [Efe03]. Unter granularen Metallen versteht man Systeme, die aus einzelnen Körnern oder Partikeln bestehen, die durch isolierende Barrieren voneinander getrennt sind. Dabei muss nicht zwangsweise eine granulare Kristallstruktur vorliegen, sondern nur eine granulare elektronische Struktur, die beispielsweise durch Ladungsfluktuationen entstehen kann. Im Folgenden ist der Begriff „Korn“ oder „Partikel“ dementsprechend im übertragenen Sinn als Bereich, in dem ein Elektron kurzzeitig „gefangen“ sein kann, zu verstehen. Das Transportverhalten eines granularen Systems wird durch die intergranulare Tunnelleitfähigkeit $g_T(T)$ zwischen den einzelnen Körnern bestimmt. Diese wird unter anderem von der Kopplungsstärke g_T^0 zwischen den Partikeln beeinflusst, die als Maß für die Größe der Tunnelbarriere interpretiert werden kann. Je größer die Kopplung zwischen den Körnern ist, desto kleiner ist die Tunnelbarriere und desto mehr ähnelt das Verhalten des granularen Systems dem eines Metalls (siehe Abbildung 6.6). Die inter-

Tabelle 6.1 | Fitparameter aus der Anpassung von Gleichung (6.10) an die Messdaten.

	E_F (eV)	τ (s)	D (m ² /s)	κ (1/m)
Fit	$1 \cdot 10^{20}$	$9 \cdot 10^{-36}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{20}$
Abschätzung	8	$3 \cdot 10^{-15}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^8$

granulare Tunnelleitfähigkeit $g_T(T)$ kann jedoch nicht größer als die intragranulare Leitfähigkeit g_0 innerhalb der Körner werden, die durch die diffusive intergranulare Elektronenbewegung bestimmt wird. Zusätzlich wird das Transportverhalten granularer elektronischer Systeme durch die Coulomb-Wechselwirkung beeinflusst [Efe03]. Sie führt dazu, dass immer nur ein Elektron von Korn zu Korn tunneln kann, da dieses durch seine Ladungsenergie $E_C = e^2/(2C)$ für eine zusätzliche Energiebarriere sorgt, die jedes weitere Elektron überwinden muss (siehe Abbildung 6.7).

Der Stromfluss durch das granulare System ist so lange blockiert, bis ein zweites Elektron die Coulomb-Barriere überwinden kann oder das erste Elektron weiter tunnelt. Was zuerst eintritt, ist von der Kopplungsstärke g_T^0 zwischen den Partikeln abhängig. Für eine schwache Kopplung, d.h. eine große Tunnelbarriere, tunnelt das erste Elektron erst einmal nicht weiter und ein zweites Elektron muss die durch die Ladungsenergie des ersten Elektrons erzeugte Coulomb-Barriere überwinden, damit ein Tunnelstrom messbar wird, was erst für eine zwischen Probe und Spitze angelegte Spannung $U > E_C/e$ möglich ist. Für kleinere Spannungen ist der Stromfluss durch das granulare System blockiert, weshalb dieser Effekt als Coulomb-Blockade bezeichnet wird. Im Intervall $[-E_C/e, E_C/e]$ ist kein Tunnelstrom messbar, was zum Auftreten einer Energielücke im gemessenen differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektrum führt [Han91].

Für eine starke Kopplung der Körner sind die Tunnelbarrieren zwischen ihnen sehr klein, sodass ein Elektron, welches das Tunneln anderer Elektronen verhindert, weitertunnelt, wodurch auch für $U < E_C/e$ ein Tunnelstrom messbar wird. Das für eine reine Coulomb-Wechselwirkung zu erwartende isolierende Verhalten kann durch die intergranulare Wechselwirkung aufgehoben werden und für eine starke Kopplung sogar in ein metallisches Verhalten übergehen [Alt80, Bel04]. Das Transportverhalten eines granularen Systems wird durch das Wechselspiel zwischen Coulomb-Wechselwirkung und intergranularer Wechselwirkung bestimmt.

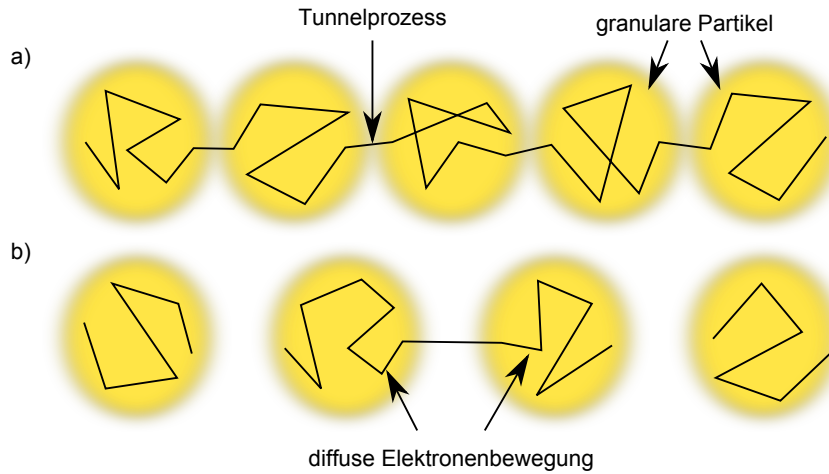


Abbildung 6.6 | Modellvorstellung der granularen elektronischen Struktur. Dargestellt ist die Elektronenbewegung durch eine Kette granularer Partikel, die sich innerhalb der Körner diffusiv bewegen und zwischen den Körnern tunneln. a) Eine starke Kopplung mit entsprechend kleinen Tunnelbarrieren ist hier über einen geringen Abstand zwischen den einzelnen Körnern dargestellt. Die Elektronen bleiben nur kurzzeitig in einer Ladungsfluktuation „gefangen“, bevor sie weitertunneln können. b) Für eine schwache Kopplung bleibt das Elektron länger „gefangen“, da die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen den Körnern für eine größere Tunnelbarriere geringer ist. Dadurch verringert sich die Energie des Elektrons und die Tunnelwahrscheinlichkeit wird kleiner. In einer langen granularen Kette kann das Elektron das andere Ende nicht mehr erreichen und es ist kein Stromfluss messbar.

Durch Einführung einer kritischen Tunnelleitfähigkeit

$$g_T^c = \frac{1}{4\pi} \ln \left(\frac{E_C}{\delta} \right) \quad (6.11)$$

wird eine Grenze zwischen isolierendem und metallischem Verhalten festgelegt [Efe03]. In dieser für zweidimensionale Systeme gültigen Formel ist δ der Energieabstand einzelner Energieniveaus innerhalb der granularen Partikel und E_C die Ladungsenergie eines Kornes mit einem zusätzlichen Elektron. Die kritische Tunnelleitfähigkeit g_T^c ist in dieser Notation eine dimensionslose Größe, die auf die Quantenleitfähigkeit $2e^2/\hbar$ normiert ist. Ist die Kopplungsstärke g_T^0 kleiner als die kritische Tunnelleitfähigkeit g_T^c , findet man für $T \rightarrow 0$ K ein isolierendes Verhalten, ist g_T^0 dagegen größer als g_T^c , liegt eine metallische Phase vor. An der Stelle $g_T^0 = g_T^c$ findet dementsprechend ein Metall-Isolator-Übergang statt. Betrachtet man nur die thermische Energie eines granularen Systems, ist die Temperaturabhängigkeit der Tunnelleitfähigkeit $g_T(T)$ zwischen den Partikeln nach K. B. Efetov und A. Tschersich

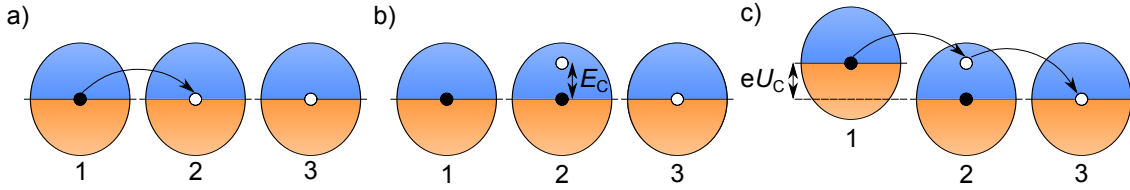


Abbildung 6.7 | Schematische Darstellung zum Verständnis der Coulomb-Barriere. a) Ein einzelnes Elektron kann die Tunnelbarriere zwischen den Partikeln 1 und 2 überwinden. Nach dem Tunnelprozess ist seine verbleibende Energie nicht ausreichend, um weiter zu Partikel 3 zu tunnelt. b) Ein weiteres Elektron muss die aufgrund der Ladungsenergie des ersten Elektrons erzeugte zusätzliche Energiebarriere E_C überwinden, um in einen freien Zustand tunnelt zu können. c) Ist die Energie des zweiten Elektrons durch die von außen angelegte Spannung eU_C groß genug um die Barriere zu überwinden, tunnelt es in Partikel 2. Seine verbleibende Energie ist ausreichend, um weiter zu tunnelt und ein Strom wird messbar.

durch

$$g_T(T) = \begin{cases} g_T^0 - \frac{1}{4\pi} \ln \left(\frac{g_T^0 E_C}{k_B T} \right) & \text{für } T > T^* \\ 0 & \text{für } T \leq T^* \end{cases} \quad \text{mit } T^* = \frac{E_C g_T^0}{k_B} e^{-4\pi g_T^0} \quad (6.12)$$

gegeben, wobei sich T^* aus der Bedingung $g_T(T^*) = 0$ ergibt und negative Werte von $g_T(T)$ ausgeschlossen werden [Efe03]. Ohne Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung entspricht die Tunnelleitfähigkeit $g_T(T)$ gerade der Kopplungsstärke g_T^0 . Für $T \leq T^*$ bildet sich eine Energielücke aus, da die Coulomb-Barriere nicht überwunden werden kann. Oberhalb dieser Temperatur steigt die Tunnelleitfähigkeit proportional zu $\ln(T)$ an. Die Tunnelleitfähigkeit $g_T(T)$ ist im Experiment nicht direkt messbar, sie beeinflusst jedoch experimentell zugängliche Größen wie die Zustandsdichte [Efe03, Bel03]. Diese lässt sich in einem System mit zweidimensionaler elektronischer Struktur wie den κ -Br-Kristallen folgendermaßen schreiben [Bel04]:

$$\rho(T) = \rho_0 \left(\frac{g_T^0 E_C}{k_B T} \right)^{\frac{1}{\pi}} \left(1 - \frac{1}{4\pi g_T^0} \ln \left(\frac{g_T^0 E_C}{k_B T} \right) \right)^{4g_T^0} \quad \text{für } eU > \delta_C = k_B T^*. \quad (6.13)$$

Dabei ist ρ_0 die Zustandsdichte nicht-wechselwirkender Elektronen. Analog zur Tunnelleitfähigkeit zeigt die Zustandsdichte ebenfalls die Ausbildung einer Energielücke unterhalb der Temperatur T^* , während oberhalb ein logarithmisches Verhalten zu

beobachten ist.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf die thermische Energie der Elektronen. In Tunnelexperimenten wird die Energie der Elektronen jedoch zusätzlich durch die zwischen Probe und Spitze angelegte Spannung U beeinflusst. Um dies zu berücksichtigen, ersetzt man für Spannungen $|U| > k_B T/e$ die thermische Energie $k_B T$ in Formel (6.13) durch die elektrische Energie $|eU|$. Im betrachteten Temperaturbereich von 5 bis 11 K unterhalb der supraleitenden Sprungtemperatur T_c gilt damit für $|eU| \gtrsim 1$ meV:

$$\rho(U) = \rho_0 \left(\frac{g_T^0 E_C}{|eU|} \right)^{\frac{1}{\pi}} \left(1 - \frac{1}{4\pi g_T^0} \ln \left(\frac{g_T^0 E_C}{|eU|} \right) \right)^{4g_T^0} \quad \text{für } eU > \delta_C. \quad (6.14)$$

Dies ermöglicht es für Energien $eU > \delta_C$, das Verhalten für $T \rightarrow 0$ K zu untersuchen. Für Energien kleiner δ_C ist Formel (6.14) nicht mehr gültig, was im Fall einer schwachen Kopplung $g_T^0 < g_T^c$ zu einer Energielücke $2\delta_C$ in der Zustandsdichte führt.

Für eine starke Kopplung $g_T^0 > g_T^c$ wird dagegen ein metallisches Verhalten erwartet, was nicht zum Auftreten einer harten Energielücke passt. Für $|eU| \leq \delta_C$ muss es daher einen zusätzlichen Beitrag zur Zustandsdichte geben, der die Ausbildung der Energielücke für $g_T^0 > g_T^c$ verhindert und für $g_T^0 < g_T^c$ sehr klein ist. Dies ist durch ein energieaktiviertes Überwinden der Coulomb-Barriere denkbar. Beloborodov schlägt zur Beschreibung eines thermisch aktivierten Verhaltens folgenden Zusammenhang vor [Bel04]:

$$\rho(T) \propto \rho_0 e^{-\delta_C/(k_B T)}. \quad (6.15)$$

Dabei wird auf eine mögliche Energieabhängigkeit aufgrund der angelegten Spannung nicht weiter eingegangen. Für $|eU| > k_B T$ scheint jedoch zusätzlich die Einführung eines spannungsabhängigen Aktivierungsverhaltens sinnvoll. Mit der Vorstellung, dass die Elektronen von Korn zu Korn tunneln, kann dieses durch einen Term in Analogie zur Tunneltransmissionsfunktion beschrieben werden:

$$\xi(U) \propto e^{eU/\varepsilon_T} + e^{-eU/\varepsilon_T} = 2 \cosh \left(\frac{eU}{\varepsilon_T} \right). \quad (6.16)$$

Da hier das Tunneln der Elektronen zwischen zwei gleichen Partikeln betrachtet wird, erhält man in diesem Fall einen symmetrischen Verlauf und ε_T kann als ef-

fektive Energie der Tunnelbarriere interpretiert werden. Diese ist proportional zum Verhältnis $\sqrt{\Phi}/d$, wobei d den Abstand zwischen den Partikeln und Φ die Höhe der Tunnelbarriere angibt. Insgesamt ist die Energie- und Temperaturabhängigkeit im Bereich $eU < \delta_C$ bzw. $T < T^*$ durch $\rho(T, U) = c_1 \cdot \rho(T) \cdot \xi(U)$ gegeben. Zur Beschreibung der spannungsabhängigen Zustandsdichte im gesamten Energiebereich erhält man:

$$C(U) = \begin{cases} c_0 \cdot \left(\frac{g_T^0 E_C}{|eU|} \right)^{\frac{1}{\pi}} \left(1 - \frac{1}{4\pi g_T^0} \ln \left(\frac{g_T^0 E_C}{|eU|} \right) \right)^{4g_T^0} & , |U| > U_0, \quad (6.17a) \\ c_1 \cdot e^{-\delta_C/(k_B T)} \cosh \left(\frac{eU}{\varepsilon_T} \right) & , |U| \leq U_0. \quad (6.17b) \end{cases}$$

Für $|eU| \leq eU_0$ dominiert das Aktivierungsverhalten, während für $|eU| > eU_0$ die logarithmische Korrektur stärker ist. Der Wert von U_0 ergibt sich aus der Bedingung der stetigen Differenzierbarkeit der gesamten Funktion $C(U)$, die aufgrund der unterschiedlichen Krümmung des Kurvenverlaufs für $U > U_0$ und $U < U_0$ gerade den Wendepunkt von $C(U)$ darstellt.

In Abbildung 6.8 sind die auf die Tunneltransmissionsfunktion normierten differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren gezeigt. Diese stellen die Zustandsdichte der Probe dar und lassen sich gut durch das als rote Linie eingezeichnete Produkt der Funktionen $C(U)$ und $D(U)$ beschreiben. Als grüne Linie ist der Verlauf von $C(U)$ eingezeichnet, der für eine Temperatur von 13 K mit der roten Kurve übereinstimmt, da für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur $T_c \approx 11$ K die Supraleitung und damit auch der Einfluss supraleitender Eigenschaften auf die Zustandsdichte verschwindet. Für Temperaturen kleiner als T_c beeinflusst die supraleitende Energielücke die gemessene Zustandsdichte, wodurch $C(U)$ alleine nicht ausreichend zur Beschreibung der Messdaten ist. Für eine Temperatur von 5 K ist der Beitrag von $D(U)$ am größten, wodurch $C(U)$ im gesamten Energiebereich deutlich von den Messdaten abweicht. Es ist auffällig, dass die Zustandsdichte an der Fermikante mit zunehmender Temperatur zwischen 5 K und 7 K zunächst abnimmt. Dies ist auf einen zum Aktivierungsverhalten konkurrierenden Mechanismus zurückzuführen, dessen Ursache nicht vollständig geklärt werden kann.

Um die energieabhängige Zustandsdichte unabhängig von der supraleitenden Energielücke betrachten zu können, sind in Abbildung 6.9 die auf die Dynes-Funktion

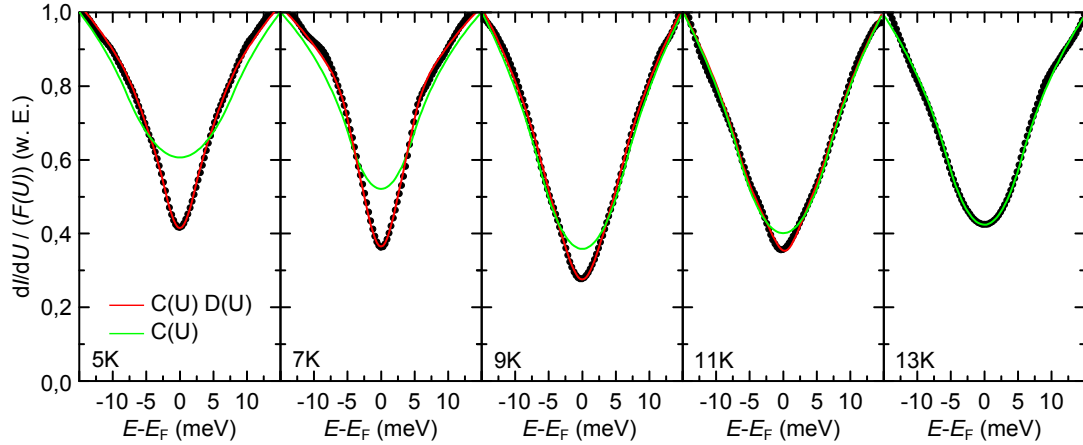


Abbildung 6.8 | Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichte der κ -Br-Kristalle. Durch Normierung der gemessenen differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren auf die Tunneltransmissionsfunktion $F(U)$ erhält man die Zustandsdichte der Probe. Die Normierung wurde so gewählt, dass $(dI/dU)/F(U) = 1$ in willkürlichen Einheiten an der Stelle $E - E_F = -15$ meV ist. Die Abnahme von $C(U)$ an der Fermikante von 5 K bis 9 K ist auf einen Mechanismus zurückzuführen, der dem thermischen Aktivierungsverhalten entgegenwirkt. Dieses alleine würde eine Zunahme der Zustandsdichte an der Fermikante verursachen, wie er zwischen 9 K und 13 K beobachtet wird. Der Fit mit $C(U) \cdot D(U)$ ist als rote Linie eingezeichnet, während die grüne Linie nur $C(U)$ darstellt. Mit zunehmender Temperatur kann $C(U)$ alleine die Daten immer besser beschreiben bis für $T = 13$ K die Zustandsdichte nicht mehr von $D(U)$ beeinflusst wird. Die zugehörigen Fitparameter für die Kurvenanpassung mit $C(U)$ sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

$D(U)$ normierten Zustandsdichten gezeigt. Zusätzlich ist der logarithmische Beitrag zu $C(U)$ aus Gleichung (6.17a) bis zu seiner Nullstelle δ_C als grüne Linie eingezeichnet. Daraus ergibt sich ein Wert von $2\delta_C = 0,2 \pm 0,1$ meV für die im Grenzfall schwacher Kopplung erwartete Energielücke. Die zugehörigen Fitparameter sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Da die auf $F(U)$ normierten Zustandsdichten nur in beliebigen Einheiten angegeben werden können, haben die Proportionalitätskonstanten c_0 und c_1 keine physikalische Bedeutung und werden daher nicht weiter diskutiert.

Da im Energiebereich der Fermikante ein aktiviertes Verhalten und keine „harte“ Lücke beobachtet wird, liegt man auf der metallischen Seite des Metall-Isolator-Übergangs und die kritische Leitfähigkeit g_T^c ist kleiner als $g_T^0 = (0,98 \pm 0,08)$. Daraus lässt sich eine untere Grenze für den Abstand der Energieniveaus abschätzen:

$$\delta = E_C e^{-4\pi g_T^c} \geq E_C e^{-4\pi g_T^0} \approx (0,06 \pm 0,02) \text{ meV}. \quad (6.18)$$

Tabelle 6.2 | Fitparameter aus der Anpassung von Gleichung (6.17) an die Messdaten.

T (K)	g_T^0	eV_0 (meV)	E_C (eV)	ϵ_T (meV)
5	1,02(1)	8(1)	12(1)	0,10(1)
7	1,11(1)	5(1)	12(1)	0,16(1)
9	0,89(1)	6(1)	19(1)	0,18(1)
11	0,92(1)	7(1)	21(1)	0,15(1)
13	0,94(1)	6(1)	13(1)	0,17(1)
\emptyset	0,98(8)	7(1)	16(4)	0,15(3)

Dieser Wert scheint als untere Grenze in einer sinnvollen Größenordnung zu liegen. Zusätzlich lässt sich aus den Fitparametern die Größe der granularen Struktur abschätzen. Aus der Ladungsenergie E_C erhält man für die Kapazität C einen Wert von $C = (1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-20}$ F. Unter der Annahme eines Plattenkondensators ergibt sich damit ein Verhältnis $A/d = 11,3 \text{ \AA}$, wobei A die Fläche und d der Abstand zwischen den Kondensatorflächen ist. Nimmt man als Kondensatorfläche A ein einzelnes BEDT-TTF-Molekül an, erhält man einen Wert von $d = 3,7 \text{ \AA}$, was gut mit dem Abstand zwischen zwei Dimeren übereinstimmt. Im Rahmen dieser Abschätzungen liegt die granuläre Struktur in der Größenordnung eines Dimers, was in Abbildung 6.10 verdeutlicht wird. Für das zugrundeliegende Modell einer granularen elektronischen Struktur bedeutet dies, dass sich die Elektronen innerhalb eines Dimers frei bewegen können, da die entsprechenden BEDT-TTF-Moleküle stark aneinander gebunden sind und eine elektronische Einheit bilden, während sie zwischen den einzelnen Dimeren eine Tunnelbarriere überwinden müssen. Es ist jedoch zu beachten, dass die Annahme eines Plattenkondensators nur eine sehr grobe Näherung darstellt und daher nur zur Abschätzung der Größenordnung dienen kann.

Das temperaturunabhängige Verhalten der durch die von $C(U)$ beschriebenen Energielücke stimmt mit den bereits erwähnten Ergebnissen von Boyer et al. überein, die in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ eine temperaturunabhängige Energielücke messen, die auch oberhalb von T_c erhalten bleibt [Boy07]. Diese Analogie deutet darauf hin, dass die in Kupraten diskutierte Pseudolücke auch in $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ auftritt und durch einen ähnlichen Mechanismus entstehen könnte.

Auch in anderen Experimenten werden Hinweise auf eine zweite Energielücke ober-

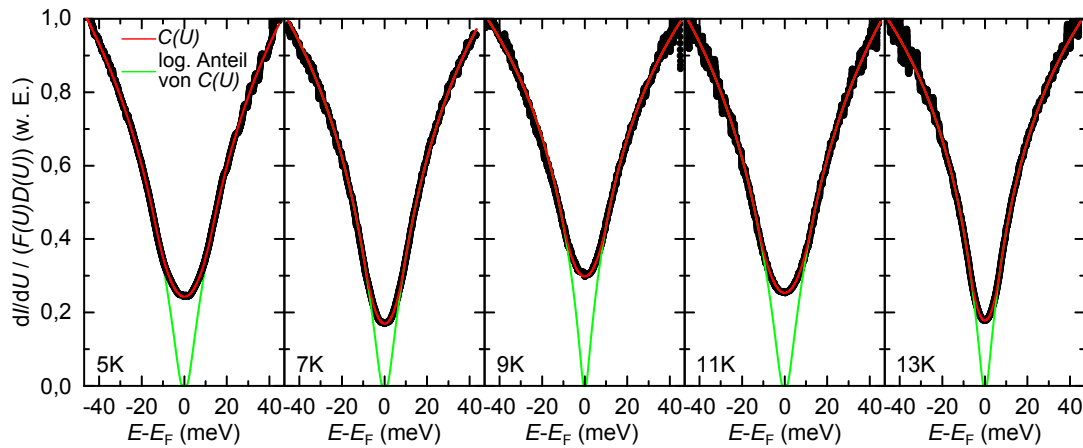


Abbildung 6.9 | Beitrag von $C(U)$ zur Zustandsdichte. Die rote Linie zeigt die Funktion $C(U)$ und die grüne den logarithmischen Beitrag (6.17a) von $C(U)$ für $U < U_0$, der bei Temperaturen $T > 0\text{ K}$ durch das Aktivierungsverhalten (6.17b) überdeckt wird. Durch das thermisch aktivierte Verhalten nimmt die Zustandsdichte an der Fermikante zu. Die zu beobachtende Abnahme zwischen 5 K und 7 K ist auf einen konkurrierenden Mechanismus zurückzuführen, der für kleine Temperaturen überwiegt. $C(U)$ zeigt ein nahezu temperaturunabhängiges Verhalten. Die zugehörigen Fitparameter sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

halb der kritischen Temperatur in $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ -Kristallen gefunden, die jedoch nur rein qualitativ beschrieben werden [Wzi97, Ara00]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch die Annahme einer granularen elektronische Struktur ein Ansatz zur quantitativen Beschreibung dieser Energielücke gefunden werden. Da auch in Kupraten eine granulare Struktur diskutiert wird [Lan02], könnte dies auch einen Ansatz zur Beschreibung der Pseudolücke in Hochtemperatur-Supraleitern liefern. Für oxidische Hochtemperatur-Supraleiter wird eine antiferromagnetische Kopplung der Cooper-Paare diskutiert, die zu einer d -wellenartigen Symmetrie des Ordnungsparameters führt [Sca95, Mor00]. Da ^{13}C -NMR-Experimente auch in $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ Hinweise auf starke antiferromagnetische Spinfluktuationen zeigen [May94, Kaw95], wird dies auch in $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ als Hinweis auf eine mögliche antiferromagnetische Kopplung der Cooper-Paare betrachtet [Kan97, Nak00]. Dies wird durch theoretische Rechnungen unterstützt, die unter der Annahme antiferromagnetischer Spinfluktuationen eine d -wellenartige Symmetrie des Ordnungsparameters voraussagen [Sch98, Kur02]. Im Folgenden wird das Auftreten einer d -wellenartigen Symmetrie des Ordnungsparameters und das damit in Verbindung stehende Kopplungsverhalten der Cooper-Paare genauer untersucht.

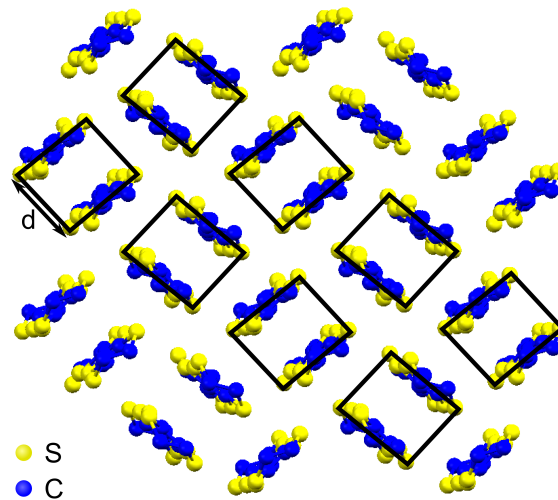


Abbildung 6.10 | Abschätzung der Größe der granularen Struktur. Unter der Annahme eines Plattenkondensators ergibt sich aus der Kapazität C , dass die granulare Struktur in der Größenordnung eines Dimers liegt. Dabei ist die Kondensatorfläche A durch ein BEDT-TTF-Molekül und der Abstand d durch den Abstand zwischen den beiden Molekülen in einem Dimer gegeben.

6.3.2 Beitrag der Supraleitung

Die supraleitende Energielücke wird durch die in Kapitel 5.3 diskutierte Dynes-Funktion beschrieben. Für die Anpassung dieser numerischen Funktion an die Messdaten kann keine vorgefertigte Fitroutine verwendet werden, sodass sie über einen in *Mathematica*[®] programmierten Code erfolgt (siehe Anhang A.1). Im Folgenden wird zunächst exemplarisch für eine Temperatur von 5 K die Form der supraleitenden Energielücke diskutiert, bevor im Anschluss daran ihre Temperaturabhängigkeit analysiert wird.

Charakterisierung der supraleitenden Energielücke

Durch Normierung der gemessenen differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren auf die Tunneltransmissionsfunktion $F(U)$ aus Gleichung (6.8) und den Beitrag $C(U)$ zur Zustandsdichte aus Gleichung (6.17) erhält man den supraleitenden Beitrag zur Zustandsdichte. Die zugehörige Kurvenanpassung der Dynes-Funktion (5.16) an die Messdaten wurde für eine s - und eine $d_{x^2-y^2}$ -wellenartige Symmetrie des Ord-

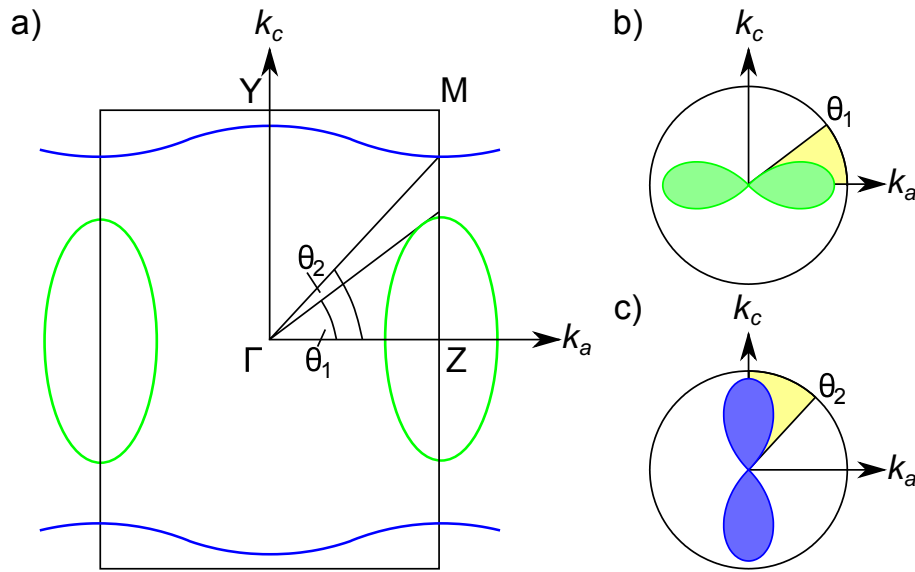


Abbildung 6.11 | Fermioberfläche der κ -Br-Kristalle und daraus resultierende Geometrie des Ordnungsparameters. a) Die Fermifläche der κ -(ET)₂X-Kristalle besteht aus einem geschlossenen Orbit (grün) und einem quasi-eindimensionalen Band (blau), auf denen sich jeweils eine supraleitende Energielücke ausbildet. Γ , Z, Y und M markieren die entsprechenden Punkte im reziproken Raum. b) Die Geometrie der Fermifläche muss für die Winkelintegration berücksichtigt werden. Für den Beitrag des Orbits muss im ersten Quadranten über den Winkelbereich zwischen 0 und θ_1 integriert werden. c) Für den Beitrag des quasi-eindimensionalen Bands wird von θ_2 bis $\pi/2$ integriert.

nungsparameters durchgeführt. Dabei können aufgrund der zweigeteilten Fermifläche der κ -Br-Kristalle zwei unterschiedlich stark ausgeprägte supraleitende Energielücken auftreten, wie dies beispielsweise auch in dem Supraleiter MgB₂ beobachtet wird [Cho02].

Die Fermioberfläche der κ -Br-Kristalle, die in Abbildung 6.11 a) dargestellt ist, besteht aus zwei Teilen, einem geschlossenen Orbit (grün) und einem quasi-eindimensionalen Band (blau), die beide zur gemessenen supraleitenden Energielücke beitragen [Osh88, Mie97]. Man spricht von einem quasi-eindimensionalen Band, da der senkrecht zu den Fermiflächen stattfindende Ladungstransport aufgrund der wellenartigen Struktur hauptsächlich auf eine Richtung begrenzt ist und daher eher einem eindimensionalen als einem zweidimensionalen Ladungstransport entspricht. Für die s -Welle können die beiden Fermiflächen durch zwei Dynes-Funktionen mit unterschiedlichen Breiten Δ berücksichtigt werden, während für die $d_{x^2-y^2}$ -Welle

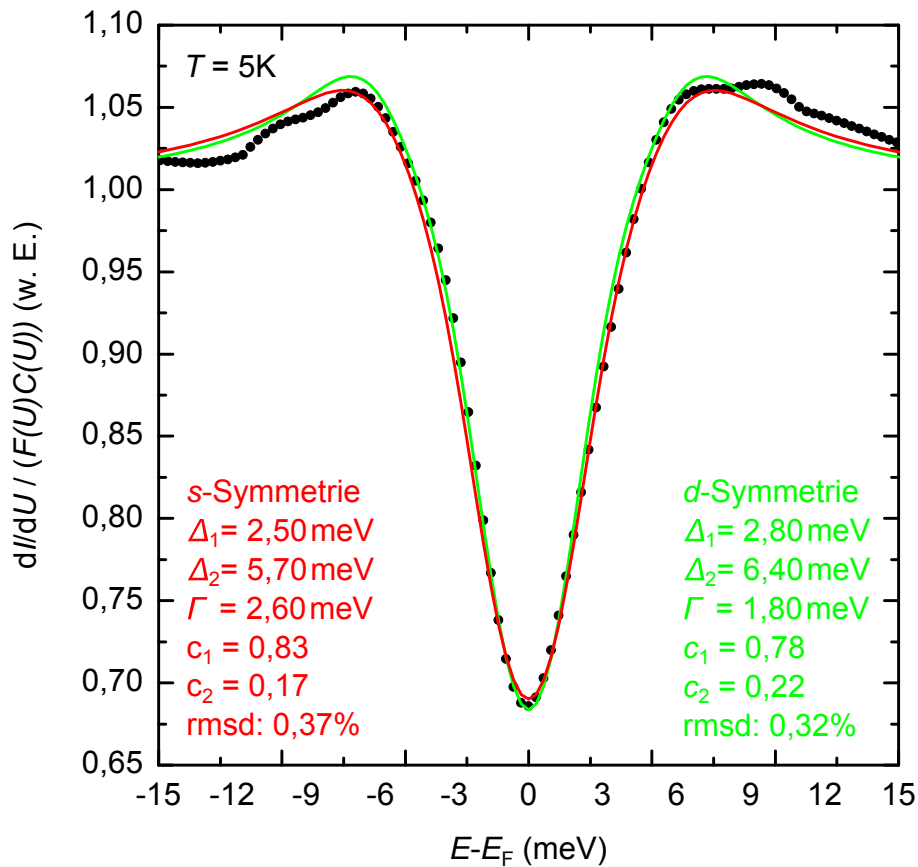


Abbildung 6.12 | Ordnungsparameter der supraleitenden Energielücke der κ -Br-Kristalle. Durch Normierung der gemessenen differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren auf $F(U)$ und $C(U)$ erhält man den dargestellten supraleitenden Beitrag zur Zustandsdichte. Die Messdaten sind als schwarze Punkte dargestellt, die Kurvenanpassung mit einem s-wellenartigen Ordnungsparameter als rote und die mit einem d-wellenartigen Ordnungsparameter als grüne Linie eingezeichnet. Unter Berücksichtigung der Beiträge der beiden Fermiflächen erhält man jeweils zwei unterschiedliche Werte für die Breite $\Delta_{1,2}$ der Energielücke.

zusätzlich die Winkelintegration angepasst werden muss.

Der für die κ -Br-Kristalle zu berücksichtigende Bereich ist in Abbildung 6.11 b) und c) jeweils gelb gekennzeichnet und ergibt sich aus dem jeweiligen Winkelbereich der Fermiflächen. Aus Messungen und theoretischen Berechnungen lassen sich die Winkel $\theta_1 = 49,32^\circ$ und $\theta_2 = 55,82^\circ$ bestimmen [Osh88, Mie97]. Aufgrund der

zweizähligen Rotationssymmetrie des Ordnungsparameters und der Spiegelsymmetrie bezüglich der k_x bzw. k_y -Achse ist eine Integration über den ersten Quadranten ausreichend. Zur Bestimmung der supraleitenden Energielücke müssen die beiden Beiträge addiert werden, sodass man insgesamt folgende Winkelintegration erhält:

$$\frac{c_1}{\theta_1} \int_0^{\theta_1} d\theta \frac{E + i\Gamma}{\sqrt{(E + i\Gamma)^2 - (\Delta_1(\theta))^2}} + \frac{c_2}{\pi/2 - \theta_2} \int_{\theta_2}^{\pi/2} d\theta \frac{E + i\Gamma}{\sqrt{(E + i\Gamma)^2 - (\Delta_2(\theta))^2}}.$$

Dabei berücksichtigt der Parameter $c_{1,2}$, dass die Beiträge der beiden Teile der Fermioberfläche unterschiedlich sein können und $\Delta_{1,2}$ berücksichtigt unterschiedlich stark ausgeprägte Energielücken. Die Annahme einer $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie erscheint aufgrund der Gemeinsamkeiten zu Kupraten sinnvoll [McK97], für die häufig diese Symmetrie vorgefunden wird [Tsu00]. Ebenso ergeben theoretische Rechnungen unter der Annahme einer kurzreichweitigen antiferromagnetischen Wechselwirkung eine $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie [Sch98, Kur02]. In Abbildung 6.12 sind die entsprechenden Fitkurven für eine s -wellenartige (rote Linie) und eine $d_{x^2-y^2}$ -wellenartige Symmetrie des Ordnungsparameters (grüne Linie) in die Messdaten eingezeichnet.

Die Messdaten werden sowohl durch die Kurvenanpassung mit einer s - als auch einer $d_{x^2-y^2}$ -wellenartigen Symmetrie des Ordnungsparameters unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Energielücken auf den beiden Fermiflächen gut beschrieben, was durch die kleinen Werte der Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung (rmsd¹⁵-Wert) zwischen Messdaten und jeweiliger Fitkurve bestätigt wird. In beiden Fällen sind die großen Werte der Verbreiterung Γ auffällig, die nicht im Rahmen der von Dynes eingeführten Lebenszeitverbreiterung der Quasiteilchen beschrieben werden können [Dyn78]. Durch diese starke Verbreiterung wird die charakteristische spitze Form der Energielücke für eine d -wellenartige Symmetrie des Ordnungsparameters so stark unterdrückt, dass sie kaum von der s -Welle zu unterscheiden ist und eine Differenzierung zwischen s - und d -Welle im Rahmen der Messgenauigkeit unmöglich macht. Zusätzlich trägt der Winkelbereich von $\theta_1 = 49,32^\circ$ bis $\theta_2 = 55,82^\circ$, in dem der Ordnungsparameter sehr klein ist, nicht bei, sodass die Knotenlinien der d -wellenartigen Symmetrie kaum ins Gewicht fallen. Daher ist nicht zu erwarten, dass anhand der Energielückenform zwischen s - und d -Welle unterschieden werden kann. Betrachtet man jedoch die beiden Werte für die Verbreiterung Γ ,

¹⁵rmsd: engl. **R**oot **M**ean **S**quared **D**eviation, Wurzel aus den mittleren quadratischen Abweichungen

fällt auf, dass der Wert von $\Gamma_s = 2,6 \text{ meV}$ größer als die Breite $\Delta_{1,s} = 2,5 \text{ meV}$ der Energielücke ist. Dies erscheint unphysikalisch und kann durch keinen bekannten Verbreiterungsmechanismus erklärt werden. Außerdem ist die mittlere quadratische Abweichung zwischen Kurvenanpassung und Messdaten für die d -wellenartige Symmetrie geringfügig kleiner. Im Folgenden wird daher für die temperaturabhängigen Messungen nur die Kurvenanpassung mit einer $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie des Ordnungsparameters betrachtet.

Temperaturabhängigkeit der supraleitenden Energielücke

Die Temperaturabhängigkeit der supraleitenden Energielücke der κ -Br-Kristalle wurde in einem Bereich zwischen 5 K und 13 K untersucht, um sowohl die kritische Temperatur T_c als auch die Breite der supraleitenden Energielücke für $T = 0 \text{ K}$ bestimmen und einen Wert für die Kopplungsstärke angeben zu können. An alle Spektren wurde die Dynes-Funktion (5.16) unter der Annahme einer $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie mit zwei unterschiedlich stark ausgeprägten Energielücken angepasst und die entsprechenden Werte für die Breite der Energielücke und die Verbreiterung bestimmt (siehe Abbildung 6.13). Die zugehörigen Fitparameter sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die kleinen rmsd-Werte unterstützen die gute Übereinstimmung von Fitfunktion und Messdaten. Mit zunehmender Temperatur werden die beiden Energielücken schmaler und verschwinden oberhalb von 11 K vollständig. Ebenso wird die Verbreiterung Γ kleiner und $\tau = \hbar/\Gamma$ entsprechend größer. Für alle Temperaturen ist der Beitrag der sich auf dem Orbit ausbildenden Energielücke zur gemessenen Quasiteilchendichte größer als der des quasi-eindimensionalen Bands ($c_1 > c_2$).

Auffällig sind die großen Werte für die Verbreiterung Γ , die zwischen 0,80 meV und 2,00 meV liegen und deren Verhältnis zu $\Delta_{1,2}$ für alle Temperaturen etwa gleich groß ist ($\Gamma/\Delta_1 = 0,62 \pm 0,02$, $\Gamma/\Delta_2 = 0,27 \pm 0,01$). In Tunnelexperimenten an anderen Supraleitern wird häufig eine deutlich kleinere Verbreiterung ($\Gamma \leq 0,1 \text{ meV}$) beobachtet, die nicht von der Temperatur abhängt [Jou99]. Es sind mehrere Erklärungen denkbar, die diese Diskrepanz verursachen können. Eine Verbreiterung, die alleine auf die endliche Lebensdauer der Quasiteilchen zurückzuführen ist, wie dies von Dynes ursprünglich eingeführt wurde, ist proportional zur inversen Rekombinationszeit τ_R . Diese beschreibt die Zeit, die zwei Quasiteilchen an oder in der Nähe der Fermikante zur Rekombination in den Cooper-Paar-Zustand benötigen [Dyn78]. Für

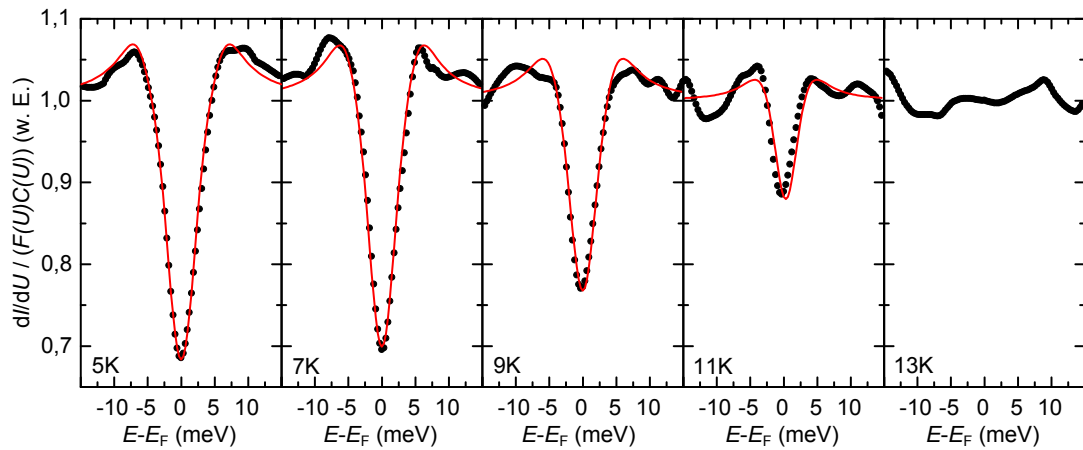


Abbildung 6.13 | Temperaturabhängigkeit der supraleitenden Energielücke der κ -Br-Kristalle. Aufgetragen sind die auf $F(U)$ und $C(U)$ normierten differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren, die den supraleitenden Beitrag zur Zustandsdichte darstellen. Die Messdaten sind als schwarze Punkte und die zugehörige Kurvenanpassung mit der Dynes-Funktion unter der Annahme einer $d_{x^2-y^2}$ -wellenartigen Symmetrie mit zwei Energielücken als rote Linie eingezeichnet. Die supraleitende Energielücke wird mit zunehmender Temperatur immer schmaler und die Zustandsdichte an der Fermikante zunehmend größer. Bei 13 K ist kein supraleitender Beitrag zur Zustandsdichte mehr vorhanden.

Temperaturen kleiner als die Sprungtemperatur ergibt sich [Dyn78]:

$$\Gamma(T) \propto \sqrt{\frac{k_B T}{\Delta}} e^{-\Delta/k_B T}. \quad (6.19)$$

Berechnet man daraus das Verhältnis der Γ -Werte bei verschiedenen Temperaturen erhält man für $\Gamma(7\text{ K})$ zu $\Gamma(5\text{ K})$ einen Wert von 20 und für $\Gamma(9\text{ K})$ zu $\Gamma(5\text{ K})$ sogar einen Wert von 100. Die reine Lebenszeitverbreiterung steigt bei den betrachteten Werten deutlich mit der Temperatur an, wohingegen das aus den Messdaten bestimmte Γ mit zunehmender Temperatur abnimmt. Das zeigt, dass dies nicht der einzige Verbreiterungsmechanismus sein kann und es noch einen Mechanismus mit stärkerem Einfluss geben muss. Eine starke Dämpfung kann im Allgemeinen auch auf elektronisches Rauschen im Messaufbau zurückzuführen sein. Da für die Niob-Spitze in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [Shi10] jedoch ein Wert von $\Gamma = 0,1\text{ meV}$ gemessen wird ($\Gamma_{\text{Niob}}/\Delta_{\text{Niob}} = 0,07$), was sehr viel kleiner als der für die κ -Br-Kristalle bestimmte Wert ist, kann die Elektronik des STMs als Ursache ausgeschlossen werden.

Tabelle 6.3 | Fitparameter aus der Kurvenanpassung der Dynes-Funktion an die Messdaten unter der Annahme einer $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie des Ordnungsparameters mit zwei unterschiedlich stark ausgeprägten Energielücken auf beiden Teilen der Fermifläche.

T (K)	Δ_1 (meV)	Δ_2 (meV)	Γ (meV)	τ (ps)	c_1	c_2	rmsd (%)
5	2,80	6,4	1,80	0,4	0,78	0,22	0,37
7	2,40	5,4	1,45	0,5	0,77	0,23	0,95
9	2,05	4,8	1,35	0,5	0,80	0,20	0,43
11	1,35	3,2	0,80	0,8	0,91	0,09	0,46

Der Grund für die Verbreiterung ist damit speziell in dem Tunnelkontakt zwischen den κ -Br-Kristallen und der STM-Spitze oder in den organischen Supraleitern selbst zu suchen. Eine mögliche Ursache ist ein schlechter Tunnelkontakt, der durch Verunreinigungen der Probenoberfläche oder eine unsaubere Spitze entstehen kann. Dies wird bei Messungen auf der unbehandelten Probenoberfläche beobachtet [Elm10], kann jedoch bei den hier gezeigten Messergebnissen aufgrund der in-situ geschnittenen Probenoberfläche ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 3.4). Eine verunreinigte Spitze führt zu einer Variation der Verbreiterung in unterschiedlichen Messreihen, was jedoch nicht beobachtet wurde. Durch den Kleber, der zum Befestigen der Kristalle auf dem Probenträger benutzt wird, entsteht ein zusätzlicher Widerstand, der in Reihe zum Tunnelwiderstand des STMs geschaltet ist. Da der Volumenwiderstand des verwendeten Klebers (Epo-Tek[®] EE129-4) jedoch für eine Temperatur von 23 °C mit $3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ angegeben ist [EE1], was in der Größenordnung des spezifischen Widerstands von Metallen liegt, und auch für tiefe Temperaturen eine gute Leitfähigkeit angegeben wird, ist dieser Widerstand gegenüber dem Tunnelwiderstand von 300 M Ω zu vernachlässigen und wirkt sich nicht auf die gemessenen Tunnelleitfähigkeitsspektren aus.

Eine andere mögliche Ursache könnte die elektronische Struktur der Probe selbst sein. Durch die elektronische Granularität, die im vorangegangenen Kapitel 6.3.1 diskutiert wurde, können lokale Ladungszonen entstehen, die den Tunnelstrom kurzzeitig blockieren und somit einen ähnlichen Effekt wie eine Lebenszeitverbreiterung haben. Die granulare elektronische Struktur könnte somit die gesamte Zustandsdichte beeinflussen.

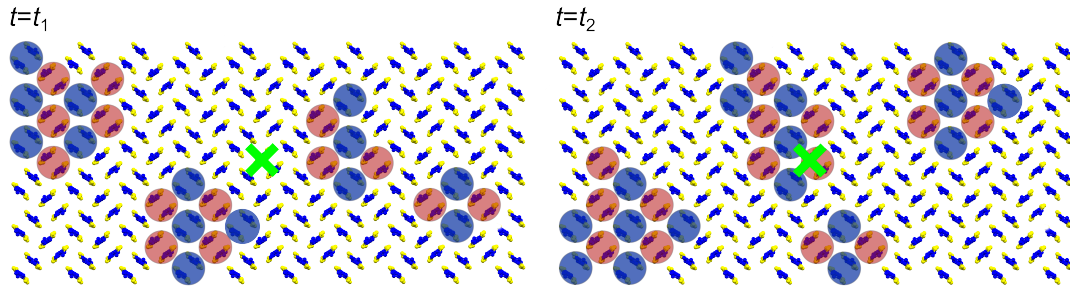


Abbildung 6.14 | Zeitliche Fluktuation der supraleitenden Gebiete. Durch Ladungsfluktuationen entstehen ladungsreiche (blau) und ladungsarme (rot) Dimere, die die Supraleitung lokal unterdrücken können. Da die Messzeit zur Aufnahme eines Spektrums viel größer als die Zeitskala τ der Fluktuationen ist, tragen sowohl supraleitende als auch normalleitende Gebiete zum Tunnelstrom bei. Dadurch erscheint die gemessene supraleitende Energielücke verbreitert und aus der Kurvenanpassung der Dynes-Funktion an die gemessenen supraleitende Energielücke resultiert ein großer Wert für die Verbreiterung Γ . Das grüne Kreuz markiert die Position der Spitze, die sich zur Zeit t_1 über einem supraleitenden und zur Zeit t_2 über einem normalleitenden Bereich befindet.

Sie führt zu einer Verbreiterung der supraleitenden Energielücke von:

$$\Gamma \approx \hbar \cdot \frac{I}{CU}. \quad (6.20)$$

Setzt man die zur Stabilisierung des Abstands zwischen Probe und Spitze verwendeten Parameter ($I = 100 \text{ pA}$ und $U = 30 \text{ mV}$) sowie den für die Kapazität berechneten Wert $C \approx 10^{-20} \text{ F}$ ein (siehe Kapitel 6.3.1), erhält man einen von der Temperatur unabhängigen Wert von $\Gamma \approx 0,2 \text{ meV}$, was bis zu eine Größenordnung kleiner als die aus den Messdaten bestimmte Verbreiterung ist.

Da die bisherigen Betrachtungen die starke Verbreiterung Γ nicht erklären können, müssen zusätzliche Aspekte berücksichtigt werden. Eine Verbreiterung der Energielücke kann durch Fluktuationen innerhalb des supraleitenden Zustands entstehen, die auf einer Zeitskala $\tau = \hbar/\Gamma$ auftreten. Solche Fluktuationen können in Supraleitern mit geringer Ladungsträgerkonzentration entstehen und die Supraleitung unter Umständen sogar vollständig unterdrücken [Eme95]. Die zur kritischen Temperatur hin kleiner werdenden Werte für die Verbreiterung Γ führen zu entsprechend größer werdenden Zeiten τ , die zwischen $0,4 \text{ ps}$ und $0,8 \text{ ps}$ liegen (siehe Tabelle 6.3). Diese Werte stimmen mit Fluktuationszeiten überein, die für Ladungsdichtewellen in Kupraten gemessen wurden und liegen damit in einer physikalisch sinnvollen Grö-

Benordnung [Tor13]. Eine Zunahme der Fluktuationszeit zur kritischen Temperatur hin wird auch für einen im Rahmen des Ising-Modells beschriebenen ferromagnetischen Phasenübergang beobachtet, bei dem sich die zunehmende Relaxationszeit durch die Divergenz der Korrelationslänge erklären lässt [Sch72]. Durch Fluktuationen der supraleitenden Phase kann damit sowohl der große Wert von Γ als auch ihr Temperaturverlauf erklärt werden. Da durch die Rastertunnelspektroskopie die lokale Zustandsdichte bestimmt wird, sind die Fluktuationen auf lokale Änderungen der supraleitenden Zustandsdichte und nicht auf eine feste räumliche Phasenseparation zurückzuführen. Anschaulich bedeutet dies, dass es innerhalb der Probe supraleitende und normaleitende Bereiche gibt, die zeitlich fluktuieren, sodass während der Messung eines Spektrums unter der Spitze abwechselnd supra- und normaleitende Bereiche auftreten, wie dies schematisch in Abbildung 6.14 skizziert ist. In dieser Zeichnung ist ein Ausschnitt Probenoberfläche dargestellt, wobei durch Ladungsfluktuationen rot markierte ladungsarme und blau markierte ladungsreiche Dimere entstehen können, die in lokalen Probenbereichen zu einer Unterdrückung der Supraleitung führen können. Während einer Messung bleibt die Spitze, deren Position durch das grüne Kreuz gekennzeichnet ist, an derselben Probenstelle und man misst dort die lokale Zustandsdichte. Für $t = t_1$ befindet sich ein supraleitender Bereich unterhalb der Spitze und es wird entsprechend ein Spektrum mit supraleitender Energielücke gemessen; für $t = t_2$ befindet sich dagegen ein Bereich mit lokaler Ladungsunordnung unterhalb der Spitze und man misst keine supraleitende Energielücke. Da die Zeitskala der Fluktuationen in der Größenordnung von Pikosekunden liegt und die Messzeit für einen Datenpunkt mit 10,24 ms deutlich größer ist, mittelt man während einer Messung über supraleitende und normaleitende Beiträge, was zu einer Verbreiterung der gemessenen Spektren führt. Auch in anderen Experimenten gibt es Hinweise auf fluktuierende Supraleitung in κ -(ET)₂X-Kristallen [Nam07]. Das Auftreten von Fluktuationen erscheint auch im Zusammenhang mit der im vorangegangenen Unterkapitel 6.3.1 diskutierten Unordnung sinnvoll.

Der Zusammenhang zwischen der Breite der Energielücke und der Temperatur kann für schwach koppelnde BCS-Supraleiter durch die BCS-Selbstkonsistenzgleichung

$$1 = V\rho(0) \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{dE}{\sqrt{E^2 + \Delta^2(T)}} \tanh\left(\frac{\sqrt{E^2 + \Delta^2(T)}}{2k_B T}\right) \quad (6.21)$$

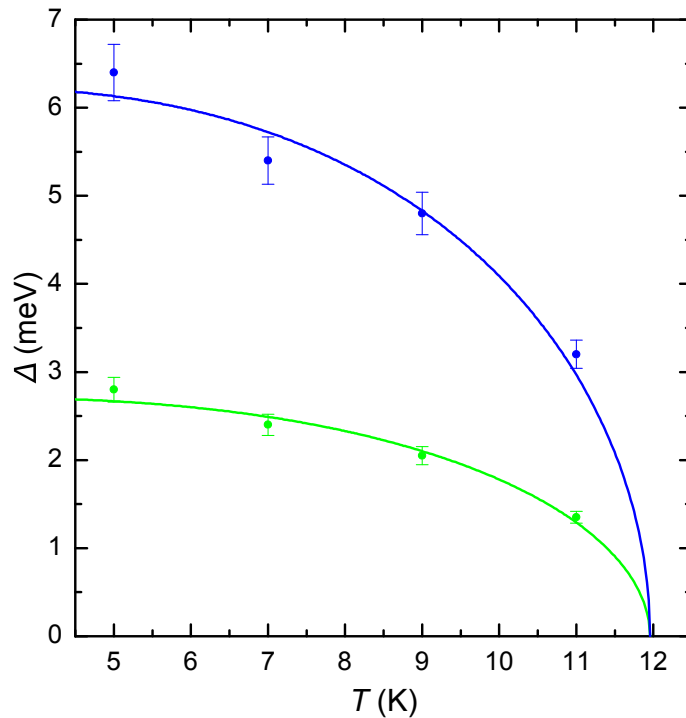


Abbildung 6.15 | Breite Δ der supraleitenden Energielücke der κ -Br-Kristalle in Abhängigkeit der Temperatur. Durch Anpassen der BCS-Selbstkonsistenzgleichung an die erhaltenen Werte von Δ ergibt sich eine kritische Temperatur von $T_c = (12,0 \pm 0,2)$ K und Breiten der Energielücken von $\Delta_1(0 \text{ K}) = (2,72 \pm 0,05)$ meV und $\Delta_2(0 \text{ K}) = (6,25 \pm 0,10)$ meV .

beschrieben werden [Bar57]. Dabei ist $\rho(0)$ die Zustandsdichte an der Fermikante, V ein Maß für die Kopplungsstärke und ω_c eine Abschneidefrequenz, oberhalb derer keine Elektronenstreuung mehr zu erwarten ist. Die BCS-Selbstkonsistenzgleichung liefert einen universellen Zusammenhang für $\Delta(T)/\Delta(0 \text{ K})$ in Abhängigkeit von T/T_c . Sie wird zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Energielücke der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten κ -Br-Kristalle verwendet, da auch stark koppelnde Supraleiter wie Blei und unkonventionelle Schwere-Fermionen-Supraleiter nur eine geringe Abweichung von diesem Zusammenhang zeigen [Gas66, Jou99]. Die BCS-Selbstkonsistenzgleichung kann nur numerisch berechnet werden, wozu der im Anhang A.2 gezeigte *Mathematica*[®]-Code verwendet wurde. Dieser beruht auf einem Code von M. Jourdan [Jou99], der dahingehend modifiziert wurde, dass nun auch eine automatisierte Anpassung dieser numerischen Funktion an die Messdaten möglich ist. Für die Energielücke des Orbits erhält man aus dieser Fitroutine für die kritische

Temperatur einen Wert von $T_c = (12,0 \pm 0,2)$ K und $\Delta_1(0\text{ K}) = (2,72 \pm 0,05)$ meV mit einem rmsd-Wert von 12,40%. Auch der Beitrag des quasi-eindimensionalen Bands lässt sich durch die BCS-Selbstkonsistenzgleichung beschreiben und man erhält einen Wert von $\Delta_2(0\text{ K}) = (6,25 \pm 0,10)$ meV mit einer mittleren quadratischen Abweichung von 7,12%. Die kleinere Energielücke trägt im Mittel zu 81,5% und die größere zu 18,5% zum gemessenen Spektrum bei. In Abbildung 6.15 sind die zugehörigen Kurvenverläufe gezeigt. Die eingezeichneten Fehlerbalken resultieren aus der Annahme eines relativen Fehlers von 5%, um neben dem Fehler der Kurvenanpassung, der deutlich kleiner ist, auch die Ungenauigkeiten in den gemessenen Daten und der Bestimmung der Breite Δ zu berücksichtigen. Daraus ergibt sich eine Kopplungsstärke von $2\Delta_1(0\text{ K})/(k_B T_c) = 5,28 \pm 0,13$. Für die Energielücke der Breite Δ_2 erhält man einen Wert $2\Delta_2(0\text{ K})/(k_B T_c) = 12,09 \pm 0,28$. Diese, sich auf dem quasi-eindimensionalen Band der Fermifläche ausbildende Energielücke, ist für $T = 0\text{ K}$ etwa 2,7 mal so groß wie die auf dem Orbit, trägt jedoch deutlich weniger zum gemessenen Tunnelspektrum bei.

6.3.3 Verhalten für $T \rightarrow 0$

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurden zwei verschiedene Transportmechanismen innerhalb der κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle diskutiert, die beide zur Zustandsdichte beitragen. Betrachtet man diese getrennt voneinander, ergeben sich für $T \rightarrow 0$ unterschiedliche Phasen. Aufgrund der Supraleitung sollte sich eine beinahe kastenförmige Energielücke der Breite Δ mit ausgeprägten Kohärenzmaxima ausbilden. Das granulare Verhalten führt ebenfalls zu einer Energielücke, jedoch sollte diese mit einer Breite von $2\delta_C \approx 0,2$ meV deutlich kleiner sein. Um zu klären, welcher Transportmechanismus für $T \rightarrow 0\text{ K}$ dominiert und welche Phase man bei sehr tiefen Temperaturen zu erwarten hat, definiert Beloborodov eine weitere charakteristische Leitfähigkeit [Bel06]:

$$g_T^* \approx \frac{A}{\pi} \left(\ln \left(\frac{E_C}{k_B T_c^0} \right) \right)^2. \quad (6.22)$$

Dabei ist A eine numerische Konstante mit dem Wert 0,253 und T_c^0 die kritische Temperatur eines einzelnen Kornes. Aus dem Verhältnis $\gamma = g_T^*/g_T^c$ lassen sich granulare Supraleiter in zwei verschiedene Klassen einteilen. Für $\gamma < 1$ tritt für $T \rightarrow 0\text{ K}$

entweder ein supraleitender oder isolierender Grundzustand auf, während für $\gamma > 1$ zusätzlich eine metallische Phase möglich ist. Berechnet man diesen kritischen Wert für die erhaltenen Fitparameter, erhält man $g_T^* = 7,5$, was deutlich größer als der Wert von g_T^c ist ($g_T^c \leq 1$). Damit zählen die κ -Br-Kristalle zur zweiten Klasse. Die Unterscheidung, welcher Zustand für $T \rightarrow 0$ K vorhanden ist, erfolgt nach folgender Einteilung:

$$\begin{aligned} g_T > g_T^* &: \quad \text{Supraleiter} \\ g_T^* > g_T > g_T^c &: \quad \text{Metall} \\ g_T < g_T^c &: \quad \text{Isolator} \end{aligned}$$

Für die κ -Br-Kristalle ist $g_T^* > g_T > g_T^c$, sodass nach Beloborodov für $T \rightarrow 0$ K ein metallischer Grundzustand auftreten sollte. Unterhalb einer Temperatur T_c^* sollte die Supraleitung demnach verschwinden und in ein metallisches Verhalten übergehen. Dies kann mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht bestätigt werden, was auf eine Übergangstemperatur T_c^* kleiner als 5 K hindeutet. Um dieses theoretisch vorhergesagte Verhalten zu überprüfen sind weitere Experimente bei noch sehr viel tieferen Temperaturen notwendig.

6.4 Spektroskopie parallel zur Schichtstruktur

Die senkrecht zu den leitfähigen Ebenen stehende Kristallachse ist an den vorliegenden Proben gut zu erkennen, da die Kristalle in dieser Richtung deutlich kleiner sind und die Ebenen senkrecht dazu eine makroskopisch glatte Oberfläche zeigen (siehe Abbildung 6.16). Dies ermöglicht es, die Kristalle sowohl senkrecht als auch parallel zu den leitfähigen Ebenen auf den Probenhalter aufzukleben und die Anisotropie ihrer elektronischen Struktur zu untersuchen. Für die Messungen, die in diesem Kapitel gezeigt werden, wurde der κ -Br-Kristall parallel zur b -Achse auf den Probenhalter aufgeklebt und Wolfram als Spitzenmaterial verwendet. Sowohl im STM-Bild als auch in der elektronischen Struktur ist der Unterschied zwischen den leitfähigen BEDT-TTF und den isolierenden Anionenschichten deutlich erkennbar.

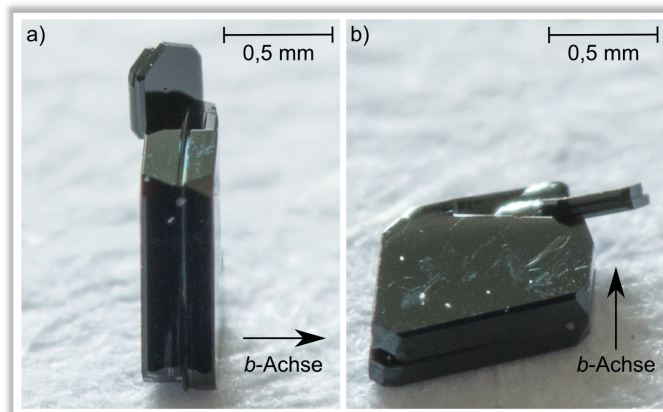


Abbildung 6.16 | Fotos eines κ -Br-Kristalls zur Illustration der beiden Ausrichtungsmöglichkeiten. Die Kristalle sind in b -Richtung deutlich kleiner als in den anderen beiden Kristallrichtungen. Zusätzlich zeigt die ac -Ebene eine makroskopisch glatte Oberfläche, während die Ebenen senkrecht dazu uneben erscheinen. Am Rand hat sich zusätzlich ein kleinerer Kristall gebildet. a) Ausrichtung des Kristalls senkrecht zur Schichtstruktur. b) Ausrichtung desselben Kristalls parallel zur Schichtstruktur.

6.4.1 Mikroskopiebilder der Schichtstruktur

Die Geometrie für die Ausrichtung der leitfähigen Ebenen des Kristalls parallel zur z -Achse der STM-Spitze ist in Abbildung 6.17 skizziert. Der Winkel zwischen z -Achse des STMs und b -Achse des Kristalls beträgt 90° . Eine exakte Positionierung der b -Achse innerhalb der xy -Ebene ist beim Aufkleben des Kristalls nur schwer möglich; der zugehörige Winkel φ_b zwischen b - und x -Achse lässt sich jedoch aus den STM-Bildern bestimmen. Ebenso ist der Winkel φ_{ac} , der die Verkipfung des Kristalls um die b -Achse angibt, unbekannt und wird im Folgenden aus der Oberflächenstruktur bestimmt.

Abbildung 6.18 a) zeigt ein $(30 \times 30) \text{ nm}^2$ großes STM-Bild der Kristalloberfläche, bei dem die STM-Spitze mit einem Strom von 60 pA und einer Spannung von 30 mV stabilisiert wurde. Über die gesamte Bildgröße ist ein regelmäßiges Streifenmuster zu erkennen. Der $(12,9 \times 3,0) \text{ nm}^2$ große, weiß hinterlegte Bereich kennzeichnet, welches Gebiet der Probenoberfläche für das in Abbildung 6.18 b) gezeigte Höhenprofil berücksichtigt wurde. Die Abstandsachse verläuft dabei in b -Richtung und zur Bestimmung der Höhe wurde jeweils der Mittelwert der zugehörigen z -

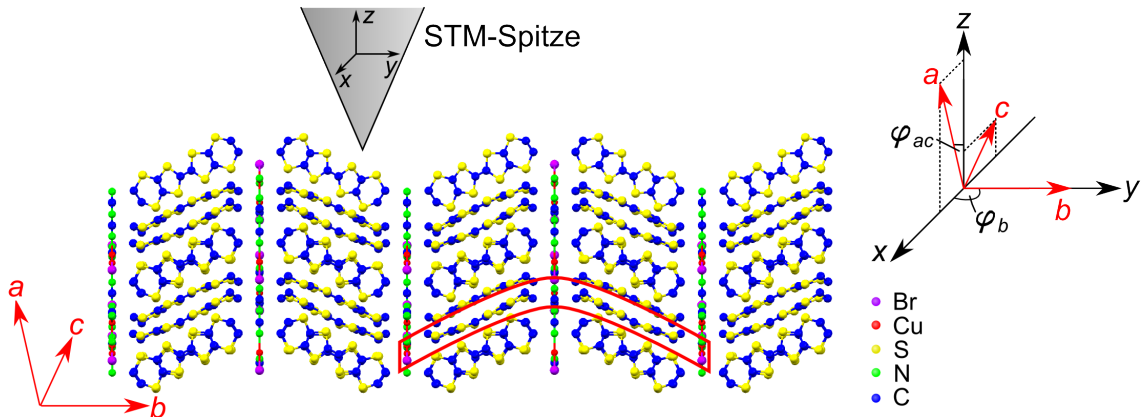


Abbildung 6.17 | Ausrichtung des Kristalls in Bezug zum STM. Das Koordinatensystem des Kristalls (rot) stimmt nicht mit dem des STMs (schwarz) überein. Beim Aufkleben des Kristalls auf den Probenhalter kann lediglich die Orientierung von b - und z -Achse zueinander bestimmt werden, die hier 90° beträgt. Der Winkel φ_b zwischen x - und b -Achse bestimmt die Ausrichtung des Kristalls in der xy -Ebene. Um die Darstellung übersichtlicher zu gestalten wurde hier ein Winkel von $\varphi_b = 90^\circ$ gewählt, wodurch b - und y -Achse parallel zueinander sind. Die Verkippung um die b -Achse wird durch den Winkel φ_{ac} bestimmt, wobei für $\varphi_{ac} = 0^\circ$ die a - mit der z -Richtung übereinstimmt. Die Winkel φ_b und φ_{ac} lassen sich aus den gemessenen STM-Bildern bestimmen. Zur Bestimmung des Winkels φ_{ac} wird im Folgenden der rot markierte Bereich der Kristallstruktur verwendet.

Werte entlang des 3 nm breiten Streifens bestimmt. Anhand des Höhenprofils ergibt sich für den mittleren Abstand zwischen zwei Maxima ein Wert von $(29,9 \pm 0,1) \text{ \AA}$. Dies stimmt gut mit der durch Röntgenstrukturanalyse in b -Richtung bestimmten Gitterkonstante $b = 30,0 \text{ \AA}$ überein [Kin90]. Das Streifenmuster verläuft senkrecht zur b -Achse des Kristalls, wodurch sich ein Winkel von $\varphi_b = (13,8 \pm 0,2)^\circ$ zur x -Achse des STM-Koordinatensystems ergibt. Innerhalb einer Elementarzelle befinden sich in b -Richtung jeweils zwei Lagen der BEDT-TTF-Moleküle und der isolierenden Cu[N(CN)₂]Br-Anionen (siehe Abbildung 6.17). Da der gemessene Tunnelstrom in den isolierenden Anionen-Schichten sehr klein bzw. ein sehr geringer Abstand zwischen Probe und Spitze erforderlich ist, erscheinen diese als Minimum im Höhenprofil, was in Abbildung 6.18 durch die rot hinterlegten Bereiche markiert ist. Es fällt auf, dass das Streifenmuster nicht durch das alternierende Auftreten von Anionen- und BEDT-TTF-Schicht entsteht, sondern vielmehr durch die Orientierung der BEDT-TTF-Moleküle bezüglich der Kristalloberfläche bestimmt wird, die durch den Winkel φ_{ac} gegeben ist.

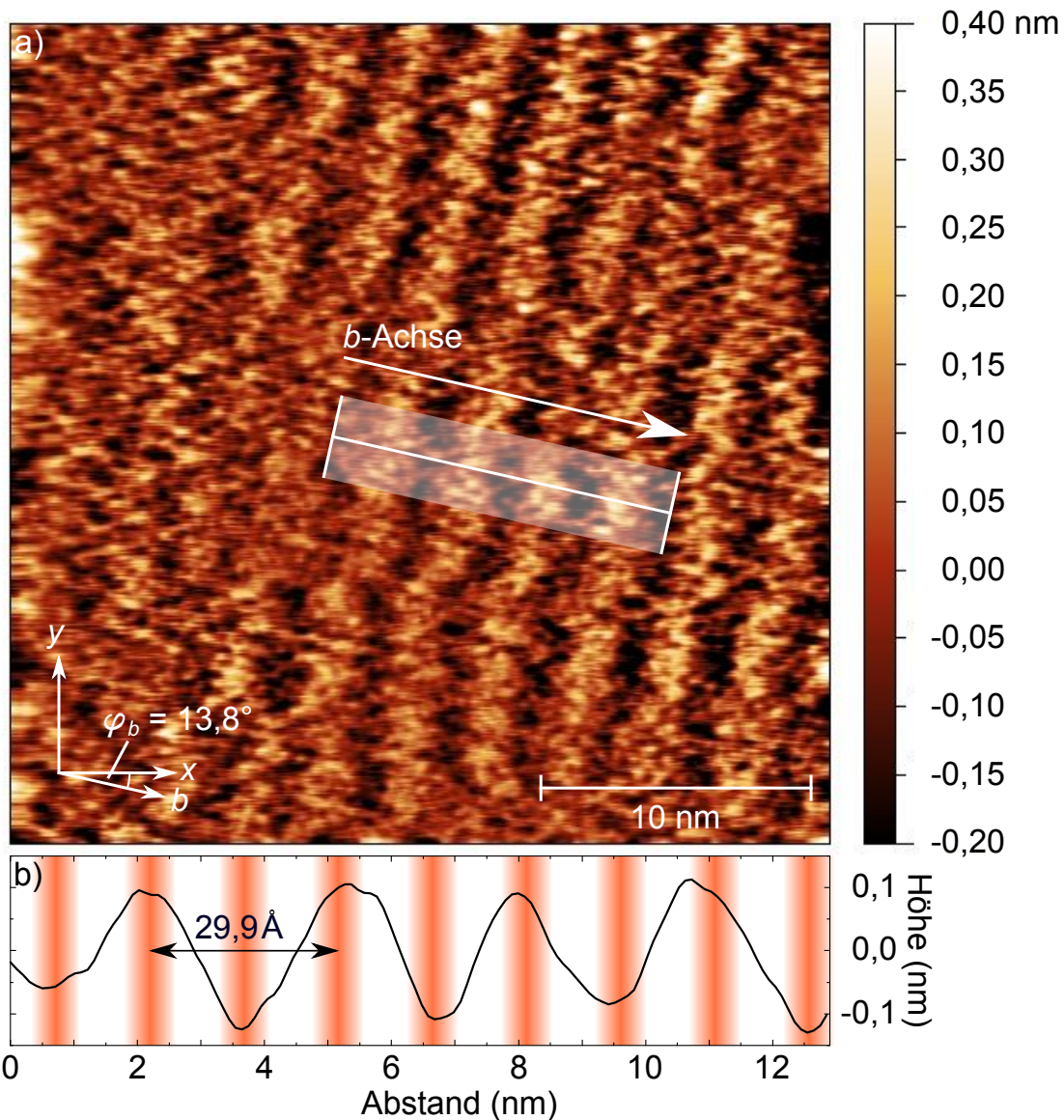


Abbildung 6.18 | STM-Bild parallel zur Schichtstruktur der κ -Kristalle. a) $(30 \times 30) \text{ nm}^2$ STM-Bild des κ -Br-Kristalls parallel zur ac -Ebene aufgenommen. Die Spitze wurde mit einem Strom von 60 pA und einer Spannung von 30 mV stabilisiert. Die b -Achse des Kristalls verläuft senkrecht zur Streifenstruktur, woraus sich ein Winkel $\varphi_b = (13,8 \pm 0,2)^\circ$ zur x -Achse des STM-Bilds ergibt. b) Durch das Höhenprofil entlang des in a) eingezeichneten Streifens lässt sich der Abstand zwischen zwei Maxima zu $(29,9 \pm 0,1) \text{ \AA}$ bestimmen. Die rot hinterlegten Bereiche stellen jeweils die Position einer Anionenschicht dar, die aufgrund ihrer geringeren Leitfähigkeit im Höhenprofil niedriger erscheinen.

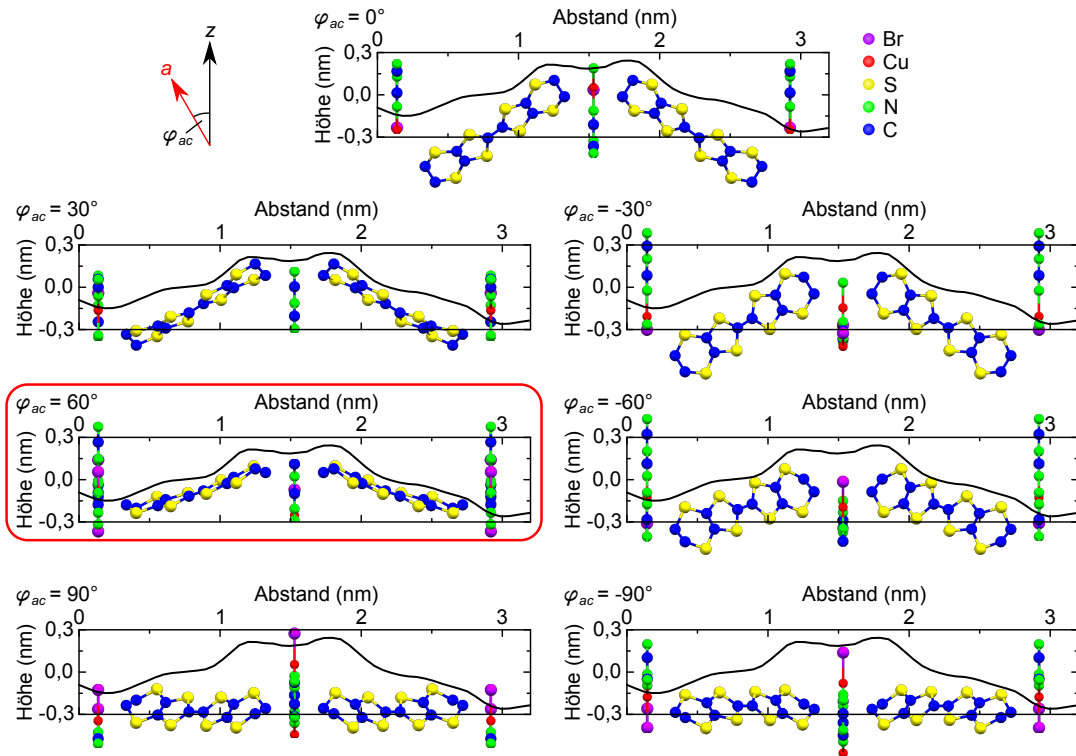


Abbildung 6.19 | Bestimmung des Winkels φ_{ac} der Verkipfung um die b -Achse des Kristalls. In das gemessene Höhenprofil über die Länge einer Elementarzelle ist die Kristallstruktur für verschiedene Rotationswinkel um die b -Achse eingezeichnet. In dieser Übersicht wird die beste Übereinstimmung für die rot umrandete Darstellung für einen Winkel von $\varphi_{ac}=60^\circ$ gefunden, sodass der Winkelbereich von 55° bis $62,5^\circ$ noch einmal genauer betrachtet wird.

Abbildung 6.19 zeigt das Höhenprofil über die Breite einer Scanlinie von 6 \AA entlang einer Einheitszelle zusammen mit verschiedenen Kristallausrichtungen. In dieser Darstellung ist in der Mitte des Maximums ein zusätzliches Minimum zu erkennen, das durch die mittlere Anionenschicht entsteht. Um den Winkel φ_{ac} zwischen der a -Achse des Kristalls und der z -Achse des STMs zu bestimmen, wurde die Kristallstruktur um die b -Achse rotiert und jeweils in das Höhenprofil eingezeichnet. Für einen Winkel von $\varphi_{ac} = 0^\circ$ fallen die a -Achse des Kristalls und die z -Achse des STMs zusammen. Dabei muss nur eine Rotation um $\pm 90^\circ$ betrachtet werden, da für größere Winkel am Rand des betrachteten Kristallausschnitts ein Maximum entstehen würde, was nicht beobachtet wird. Um die Abbildung übersichtlicher zu gestalten, wurde in jeder BEDT-TTF-Schicht jeweils nur ein Molekül dargestellt und die Was-

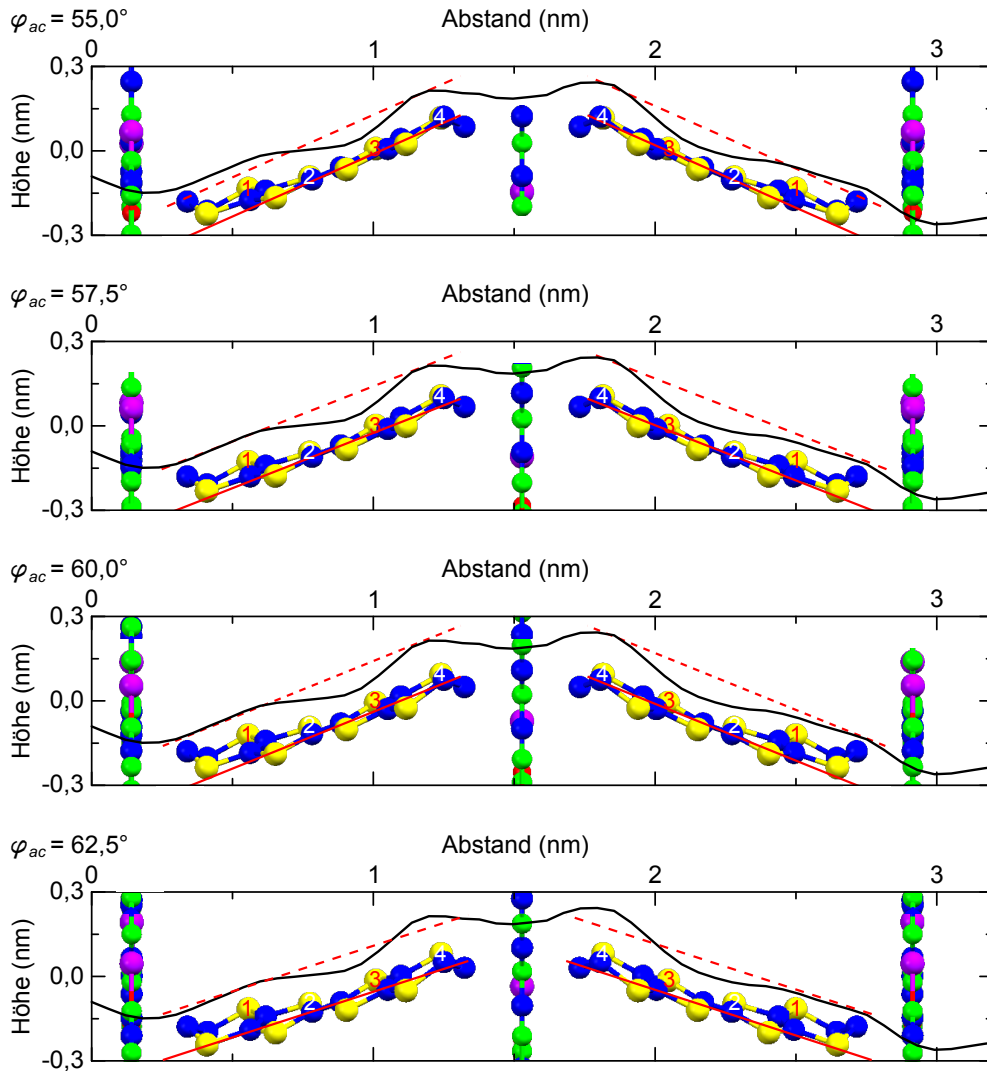


Abbildung 6.20 | Kristallorientierung für einen Winkel von φ_{ac} zwischen $55,0^\circ$ und $62,5^\circ$. Für $\varphi_{ac} = 60,0^\circ$ stimmt sowohl die Steigung der Kristallachse (rote Linie) als auch die relative Orientierung der Schwefelatome 1 und 4 zu 2 und 3 gut mit dem Höhenprofil überein. Die farbliche Kennzeichnung der Atomsorten ist identisch mit Abbildung 6.19.

serstoffatome der Ethylen-Endgruppen nicht mit eingezeichnet. Zur genauen Bestimmung des Winkels ist in Abbildung 6.20 die Darstellung für die Winkel $55,0^\circ$, $57,5^\circ$, $60,0^\circ$ und $62,5^\circ$ noch einmal vergrößert dargestellt. Die beste Übereinstimmung wird für einen Winkel von $(60,0 \pm 2,5)^\circ$ gefunden.

Für eine gute Übereinstimmung der Kristallstruktur muss zum einen die Steigung der Molekülachse mit der Steigung des Höhenprofils übereinstimmen und zum anderen die Position der einzelnen Schwefelatome zu den lokalen Maxima im Höhenprofil passen. Die Steigung der in Abbildung 6.20 rot eingezeichneten Molekülachse, die sich an den mittleren beiden Kohlenstoffatomen orientiert, stimmt für einen Winkel $\varphi_{ac} = 57,5^\circ$ und $\varphi_{ac} = 60^\circ$ gut mit dem Höhenprofil überein. Für $\varphi_{ac} = 62,5^\circ$ ist der Verlauf dagegen zu flach und für $\varphi_{ac} = 55^\circ$ zu steil. Die lokalen Maxima im Höhenprofil lassen sich dadurch erklären, dass die Schwefelatome 1 und 4 im Vergleich zu den Atomen 2 und 3 deutlich über der Molekülachse liegen und daher vergleichsweise höher dargestellt werden, wenn der richtige Winkel betrachtet wird. Dies passt für $\varphi_{ac} \geq 60^\circ$ gut zur Geometrie des Moleküls, da die äußeren Schwefel-Atome deutlich aus der Molekülachse hervortreten. Für $\varphi_{ac} = 55^\circ$ liegt das BEDT-TTF-Molekül dagegen fast komplett seitlich und erscheint planar, wodurch nicht erklärt werden kann, warum die Atome 1 und 4 im STM-Bild höher erscheinen. Insgesamt stimmt die Kristallstruktur für eine Drehung um einen Winkel $\varphi_{ac} = (60,0 \pm 2,5)^\circ$ am besten mit dem Höhenprofil überein.

6.4.2 Spektroskopie parallel zu den leitfähigen Ebenen

Anhand der aufgenommenen STM-Bilder lassen sich orts aufgelöste STS-Spektren messen. Dabei ist insbesondere die Unterscheidung zwischen den leitfähigen BEDT-TTF-Schichten und den isolierenden Cu[N(CN)₂]Br-Anionenschichten interessant. In Abbildung 6.21 sind die bei einer Temperatur von $T = 5$ K gemessenen differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren dargestellt, wobei die entsprechende Spitzenposition zur Messung der Spektren im zugehörigen Höhenprofil gekennzeichnet ist. Die Messdaten innerhalb der BEDT-TTF-Schicht (Abbildung 6.21 b)) lassen sich analog zur Zustandsdichte senkrecht zu den Ebenen durch das Produkt der Funktionen $F(U)$, $C(U)$ und $D(U)$ beschreiben (vgl. Kapitel 6.3). Die Zustandsdichte der Anionenschicht (Abbildung 6.21 a)) ist im gesamten Energiebereich deutlich kleiner als die der BEDT-TTF-Schicht und es fehlt das charakteristische, spitze Zulaufen zur Fermikante hin. Stattdessen ist die Zustandsdichte in einem kleinen Bereich (≈ 5 meV) um die Fermikante herum nahezu null ($< 0,2$ nA/V in den unnormierten dI/dU -Daten) und es ist eine Energielücke zu erkennen, was typisch für einen Isolator bzw. Halbleiter ist. Das Ansteigen der Zustandsdichte außerhalb

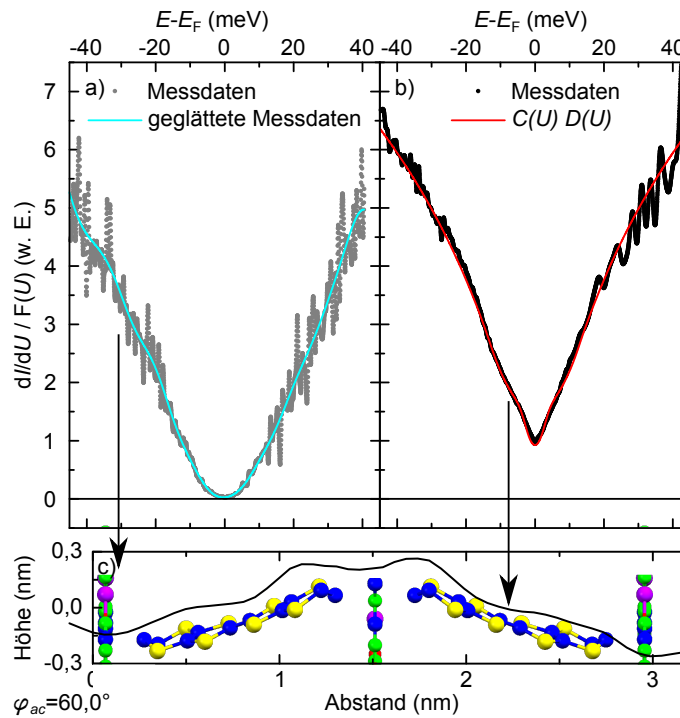


Abbildung 6.21 | Ortsabhängige Zustandsdichte der κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br-Kristalle für $T = 5$ K. Zur Stabilisierung des Abstands zwischen Probe und Spitze wurde ein Strom von $I = 100$ pA und eine Spannung von $U = 30$ mV verwendet. Im gezeigten Höhenprofil ist die Spitzenposition für die jeweilige Messung eingezeichnet. Die auf der Anionenschicht gemessene Zustandsdichte (graue Punkte) zeigt eine vollständig ausgeprägte Energielücke in der Zustandsdichte. Die auf der BEDT-TTF-Schicht gemessenen Daten (schwarze Punkte) können analog zu den senkrecht zur Schichtstruktur gemessenen Spektren durch den granularen Beitrag $C(U)$ und die Dynes-Funktion $D(U)$ beschrieben werden.

dieses Energiebereichs kann auf einen Ladungstransportmechanismus ähnlich der Störstellenleitung in Halbleitern zurückgeführt werden, die einen ähnlichen Verlauf der Zustandsdichte verursacht [Wol88]. Dieses Verhalten hängt nicht von der Temperatur ab und soll daher hier nicht weiter diskutiert werden. Die Zustandsdichte der BEDT-TTF-Schicht ist dagegen temperaturabhängig und die Auswertung der Spektren erfolgt analog zu Kapitel 6.3.

Beitrag der ungeordneten elektronischen Struktur

Abbildung 6.22 zeigt die auf $F(U)$ normierten differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren bei verschiedenen Temperaturen. Analog zu den Messungen senkrecht zur Schichtstruktur lassen sich die Daten vollständig durch das Produkt der Funktionen $C(U)$ und $D(U)$ beschreiben (rote Linie), wobei für eine Temperatur von $T = 13\text{ K}$ der Beitrag von $C(U)$ zur Beschreibung ausreichend ist, da keine Supraleitung mehr vorhanden ist. Um die Zustandsdichte unabhängig von der supraleitenden Energielücke betrachten zu können, sind in Abbildung 6.23 die auf die Dynes-Funktion $D(U)$ normierten Zustandsdichten für die verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die Kurvenanpassung mit der Funktion $C(U)$ ist als rote Linie und ihr logarithmischer Anteil bis zur Nullstelle $\delta_{C,\parallel} = (0,6 \pm 0,2)\text{ meV}$ als grüne Linie in die Messdaten eingezeichnet. Die zugehörigen Fitparameter sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Analog zu den Spektren senkrecht zur Schichtstruktur ist ein temperaturunabhängiges Verhalten von $C(U)$ zu beobachten.

Im Vergleich zu den Fitparametern senkrecht zur Schichtstruktur ist der kleinere Wert der Kopplungskonstanten $g_{T,\parallel}^0 = 0,84$ sowie der größere Wert $E_{C,\parallel} = 32\text{ eV}$ der

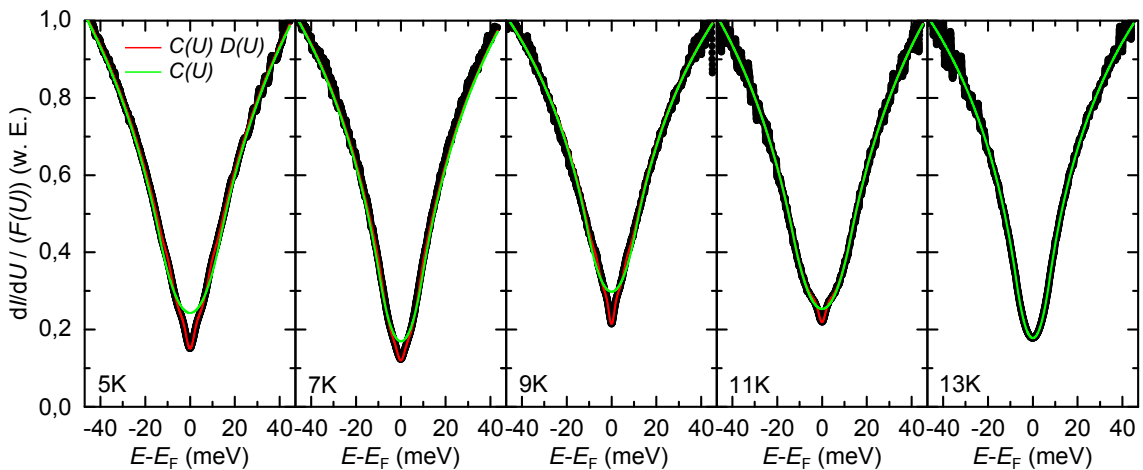


Abbildung 6.22 | Temperaturabhängige Zustandsdichte der κ -Br-Kristalle parallel zur Schichtstruktur gemessen. Als rote Linie ist der Fit mit $C(U) \cdot D(U)$ eingezeichnet, die grüne Linie stellt die Funktion $C(U)$ dar. Analog zu den Messungen senkrecht zur Schichtstruktur wird die Zustandsdichte mit zunehmender Temperatur immer besser alleine durch $C(U)$ beschrieben, da der supraleitende Beitrag $D(U)$ geringer wird, bis er bei $T = 13\text{ K}$ vollständig verschwindet und $C(U)$ alleine die Messdaten beschreibt.

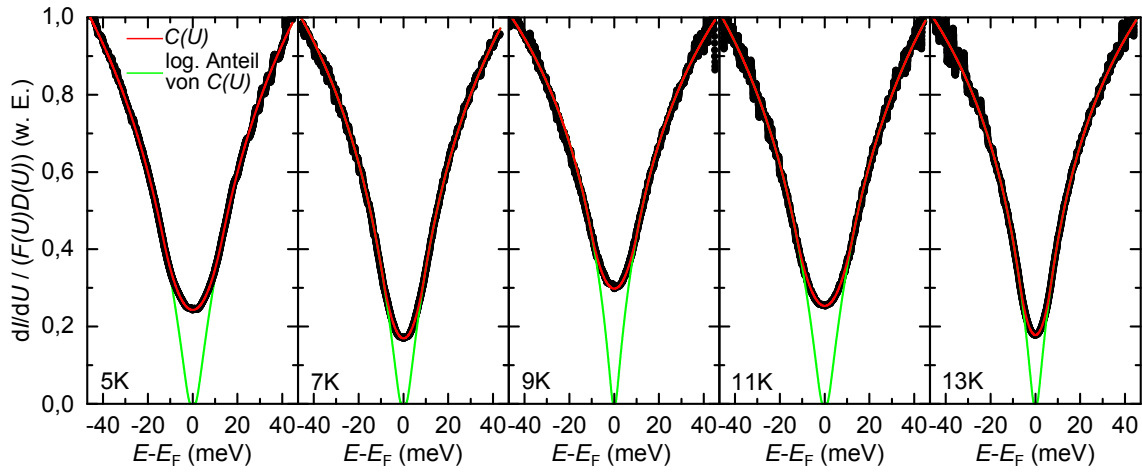


Abbildung 6.23 | Beitrag von $C(U)$ zur Zustandsdichte parallel zur Schichtstruktur gemessen. Die als rote Linie eingezeichnete Fitfunktion $C(U)$ beschreibt die Messdaten vollständig. Die grüne Linie ist der logarithmische Beitrag (6.17a) zu $C(U)$, der bis zur Nullstelle $\delta_{C,\parallel}$ hin eingezeichnet ist. $C(U)$ zeigt ein nahezu temperaturunabhängiges Verhalten. Die zugehörigen Fitparameter sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Tabelle 6.4 | Fitparameter aus der Anpassung von Gleichung (6.17) an die Messdaten parallel zur Schichtstruktur. Der Fehler des Mittelwerts entspricht der Standardabweichung.

T (K)	g_T^0	eV_0 (meV)	E_C (eV)	ϵ_T (meV)
5	0,85(1)	13(1)	40(1)	0,10(1)
7	0,79(1)	10(1)	23(1)	0,15(1)
9	0,92(1)	11(1)	32(1)	0,10(1)
11	0,82(1)	13(1)	28(1)	0,10(1)
13	0,83(1)	7(1)	19(1)	0,18(1)
\varnothing_{\parallel}	0,84(4)	11(2)	32(7)	0,12(3)
\varnothing_{\perp}	0,98(8)	7(1)	16(4)	0,15(3)

Ladungsenergie auffällig. Die Kopplung innerhalb der BEDT-TTF-Schicht ist damit leicht schwächer als senkrecht zu ihr und die Ladungseffekte sind stärker ausgeprägt.

Mit diesen Werten lässt sich die für einen isolierenden Grundzustand erwartete Energielücke zu $2\delta_{C,\parallel} = (1,2 \pm 0,4)$ meV bestimmen, was auch aus dem Nulldurchgang des

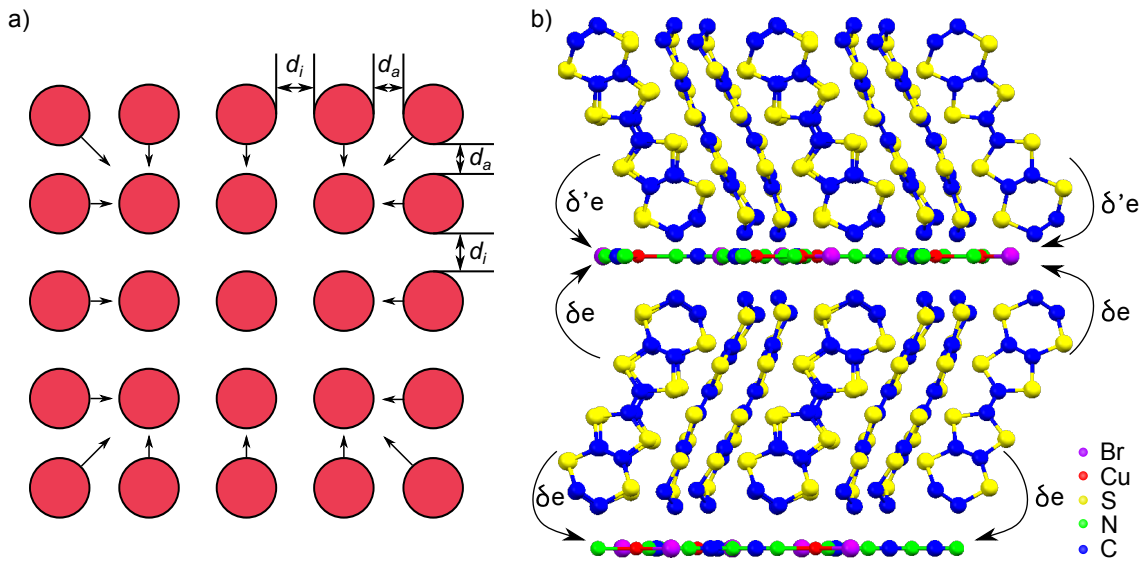


Abbildung 6.24 | Einfluss von Oberflächeneffekten auf den Ladungstransfer. a) Durch einen fehlenden Wechselwirkungspartner wirkt auf Atome an der Oberfläche eines Kristalls eine effektive Kraft, deren Richtung durch die schwarzen Pfeile angedeutet ist. Dadurch verringert sich der Abstand der äußeren Atomlage d_a im Vergleich zu den Abständen d_i innerhalb des Kristalls. b) Der geringere Abstand der obersten Schicht erhöht den Ladungstransfer δ' zwischen den oberen beiden Schichten, wodurch in der obersten BEDT-TTF-Schicht mehr Ladungsträger zur Verfügung stehen. Die Pfeile kennzeichnen den Ladungstransfer von der BEDT-TTF- zur Anionenschicht.

grün eingezeichneten Verlauf des logarithmischen Anteils von $C(U)$ bestimmt werden kann. Dieser Wert ist etwa sechsmal so groß wie senkrecht zur Schichtstruktur ($2\delta_{C,\perp} = (0,2 \pm 0,1)$ meV).

Eigentlich ist zu erwarten, dass die Leitfähigkeit parallel der BEDT-TTF-Schicht größer als senkrecht zu ihr ist, woraus sich ein größerer Wert von g_T^0 in paralleler Richtung ergeben müsste. Dieser Widerspruch kann durch Oberflächeneffekte erklärt werden, die dazu führen können, dass die oberste Atomlage eines Kristalls einen geringeren Schichtabstand hat als die Atomlagen innerhalb des Kristalls, was in Abbildung 6.24 schematisch verdeutlicht wird. Innerhalb eines Kristalls wirken auf ein Atom durch die Wechselwirkung mit benachbarten Atomen in alle Richtungen gleich große Kräfte, die sich im Mittel aufheben. An der Oberfläche fehlt ein benachbartes Atom, wodurch effektiv eine Kraft in Richtung des Kristallvolumens entsteht, was durch die schwarzen Pfeile gekennzeichnet ist. Der Abstand der obersten Atomlage d_a ist dadurch kleiner als der Abstand zwischen zwei Atom-

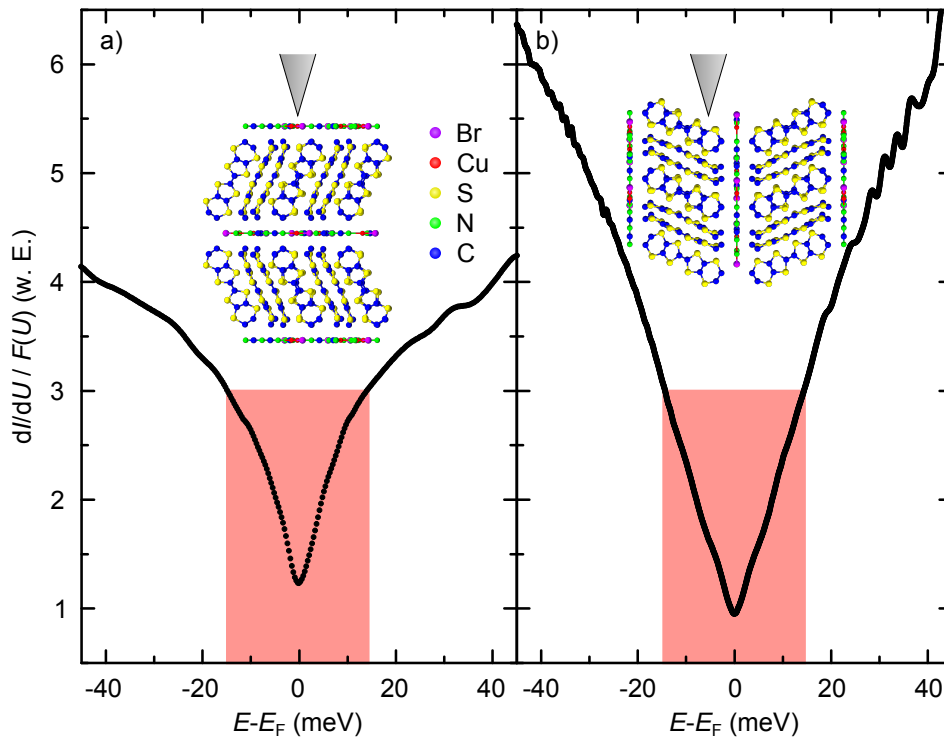


Abbildung 6.25 | Vergleich der Zustandsdichten senkrecht und parallel zur Schichtstruktur gemessen. Dargestellt ist das auf $F(U)$ normierte differentielle Tunnelleitfähigkeitsspektrum. a) Messung senkrecht zur Schichtstruktur. b) Messung parallel zur Schichtstruktur.

schichten innerhalb des Kristalls d_i . Dies führt auch in den κ -Br-Kristalle zu einem geringeren Schichtabstand der obersten Lage, wodurch der Ladungstransfer begünstigt wird. Dadurch stehen in der obersten BEDT-TTF-Schicht mehr Ladungsträger zur Verfügung, was die Leitfähigkeit erhöht. Misst man senkrecht zur Schichtstruktur, trägt hauptsächlich die oberste BEDT-TTF-Schicht zum Tunnelstrom bei, während man bei einer Messung parallel zur Schichtstruktur eine mittlere Schicht mit „normalem“ Ladungstransfer untersucht. Durch diesen Oberflächeneffekt erklärt sich, warum die intergranulare Tunnelleitfähigkeit parallel zur Schichtstruktur kleiner als senkrecht zur ihr ist. Mit derselben Argumentation lassen sich auch die größeren Werte für die Ladungsenergie E_C und die Energielücke $2\delta_C$ parallel zur Schichtstruktur erklären, die ebenso auf eine schlechtere Leitfähigkeit hindeuten. Aus der doppelt so großen Ladungsenergie E_C ergibt sich eine halb so große Kapazität $C = 5 \cdot 10^{-21}$ F und daraus unter der Annahme eines Plattenkondensators ein

halb so großes Verhältnis von $A/d = 5,6 \text{ \AA}$. Wird in Analogie zur Auswertung dieses Verhältnisses senkrecht zur Schichtstruktur ein einzelnes BEDT-TTF-Molekül als Kondensatorfläche A angenommen, muss sich der Abstand d verdoppeln. Dies vergrößert die Dimension der granularen Struktur, die sich in diesem Fall über zwei Dimere erstreckt.

Für einen besseren Vergleich sind in Abbildung 6.25 die auf $F(U)$ normierten differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren bei einer Temperatur von 5 K für beide Kristallausrichtungen gezeigt. Im senkrecht zur Schichtstruktur gemessenen Spektrum in Abbildung 6.25 a) ist die durch das logarithmische Verhalten beschriebene Energielücke der granularen Struktur deutlich zu erkennen, während das Spektrum parallel zu den leitfähigen Ebenen deutlich spitzer zuläuft und einen eher V-förmigen Verlauf zeigt. Innerhalb des rot markierten Bereichs, im Intervall $\pm 15 \text{ meV}$ um die Fermikante, ist die Zustandsdichte parallel zur Schichtstruktur geringer als diejenige senkrecht zur Schichtstruktur, während sie außerhalb dieses Bereichs stark ansteigt und einen deutlich höheren Wert annimmt. Dies veranschaulicht die höhere Leitfähigkeit innerhalb der BEDT-TTF-Schicht, was auf ein anisotropes elektronisches Verhalten hindeutet.

Beitrag der Supraleitung

Zur Auswertung des supraleitenden Beitrags zur Zustandsdichte, den man durch Normierung der gemessenen differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren auf $F(U)$ und $C(U)$ erhält, wird analog zu Kapitel 6.3.2 verfahren. Die Kurvenanpassung der Dynes-Funktion an die Messdaten erfolgt unter der Annahme einer $d_{x^2-y^2}$ -wellenartigen Symmetrie des Ordnungsparameters, wobei die unterschiedlichen Beiträge der beiden Fermiflächen durch die angepasste Winkelintegration und zwei verschiedene Breiten $\Delta_{1,2}$ der Energielückeberücksichtigt werden. Abbildung 6.26 zeigt die Messdaten zusammen mit der zugehörigen Kurvenanpassung durch die Dynes-Funktion (5.16). Die zugehörigen Fitparameter stehen in Tabelle 6.5, wobei zum Vergleich zusätzlich noch einmal die aus den Messungen senkrecht zur Schichtstruktur erhaltenen Fitparameter aufgeführt sind. In Übereinstimmung mit den Messdaten, die senkrecht zur Schichtstruktur aufgenommen wurden, ist die Energielücke auf dem quasi-eindimensionalen Band der Fermifläche deutlich größer als auf dem

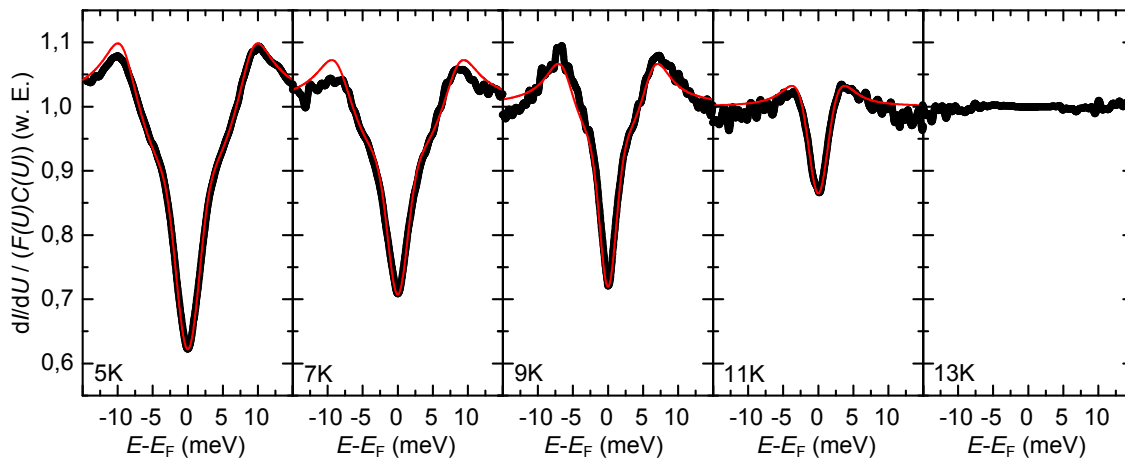


Abbildung 6.26 | Beitrag der Supraleitung zur Zustandsdichte parallel zur Schichtstruktur. Die supraleitende Energielücke wird mit zunehmender Temperatur kleiner, bis sie bei 13 K vollständig verschwunden ist. Die Messdaten (schwarze Punkte) lassen sich gut durch die Kurvenanpassung (rote Linie) mit der Dynes-Funktion unter der Annahme einer d -wellenartigen Symmetrie des Ordnungsparameters und den Beiträgen Δ_1 und Δ_2 aufgrund der zweigeteilten Fermifläche beschreiben.

Tabelle 6.5 | Fitparameter aus der Kurvenanpassung der Dynes-Funktion mit zwei Energielücken und einer $d_{x^2-y^2}$ -wellenartigen Symmetrie des Ordnungsparameters für beide Kristallorientierungen.

	T (K)	Δ_1 (meV)	Δ_2 (meV)	Γ (meV)	τ (ps)	c_1	c_2	rmsd (%)
parallel	5	2,50	9,4	1,40	0,5	0,77	0,23	0,31
	7	1,90	8,8	1,10	0,6	0,83	0,17	0,42
	9	1,40	6,6	0,25	2,6	0,87	0,13	0,62
	11	0,75	2,3	0,07	9,4	0,80	0,20	0,09
senkrecht	5	2,80	6,4	1,80	0,4	0,78	0,22	0,37
	7	2,40	5,4	1,45	0,5	0,77	0,23	0,95
	9	2,05	4,8	1,35	0,5	0,80	0,20	0,43
	11	1,35	3,2	0,80	0,8	0,91	0,09	0,46

Orbit und trägt weniger stark zur gemessenen Zustandsdichte bei. Ebenso wird die Verbreiterung Γ mit zunehmender Temperatur kleiner und die zugehörigen Fluktuationszeiten τ entsprechend größer. Dabei ist auffällig, dass die Werte von Γ für die Messungen parallel zur Schichtstruktur etwas kleiner als senkrecht zu ihr sind. Ebenso fällt auf, dass für die parallel zur Schichtstruktur gemessenen Daten die Breite der Energielücke Δ_1 kleiner und Δ_2 größer ist als für die senkrecht zur Schichtstruktur gemessenen Daten. Eine mögliche Erklärung hierfür könnten zum einen die bereits diskutierten Oberflächeneffekte sein, die die Messungen senkrecht zur Schichtstruktur beeinflussen. Zum anderen ist für die Messungen parallel zur Schichtstruktur eine geringe Abhängigkeit vom Winkel φ_{ac} zu erwarten, wie dies bereits von Arai et al. an κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ gemessen wurde [Ara01b]. Zusätzlich sind die differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren parallel und senkrecht zur Schichtstruktur an unterschiedlichen Kristallen gemessen worden, was zu einer Abweichung der bestimmten Breiten Δ der supraleitenden Energielücke führen kann.

In Abbildung 6.27 ist die Temperaturabhängigkeit der Breite der supraleitenden Energielücke dargestellt, die sich jeweils durch die BCS-Selbstkonsistenzgleichung beschreiben lässt. Für die supraleitende Energielücke des Orbits erhält man für die kritischen Temperatur $T_c = (11,3 \pm 0,2)$ K und für $T = 0$ K einen Wert von $\Delta_1(0 \text{ K}) = (2,27 \pm 0,10)$ meV mit einem rmsd-Wert von 28,28%. Für die breitere Energielücke ergibt sich $\Delta_2(0 \text{ K}) = (9,51 \pm 0,17)$ meV mit einer mittleren quadratischen Abweichung von 15,70%. Daraus resultiert für die Kopplungsstärke ein Wert von $2\Delta_1(0 \text{ K})/(k_B T_c) = 4,66 \pm 0,22$. Für die Energielücke der Breite Δ_2 erhält man einen Wert $2\Delta_1(0 \text{ K})/(k_B T_c) = 18,52$. Tabelle 6.6 fasst diese Werte noch einmal zusammen. Die unterschiedlichen Werte von T_c parallel und senkrecht zur Schichtstruktur können zum einen dadurch erklärt werden, dass die Messungen an unterschiedlichen Kristallen durchgeführt wurden. Um die Ausrichtung des Kristalls zu vereinfachen wurde für die Messungen parallel zur Schichtstruktur ein Kristall mit relativ großer Ausdehnung entlang der b -Achse gewählt. Solche „dicken“ Kristalle weisen oft einige Fehlordnungen in der Kristallstruktur auf, die zu einer Unterdrückung der Supraleitung führen können und die kritische Temperatur verringern. Zusätzlich ist es denkbar, dass es durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten des verwendeten Klebers und des Kristalls zu Spannungen in der Kristallstruktur kommt. Dies führt im Phasendiagramm zu einer Verschiebung zu höheren Drücken, was die kritische Temperatur verkleinert. Für das Aufkleben

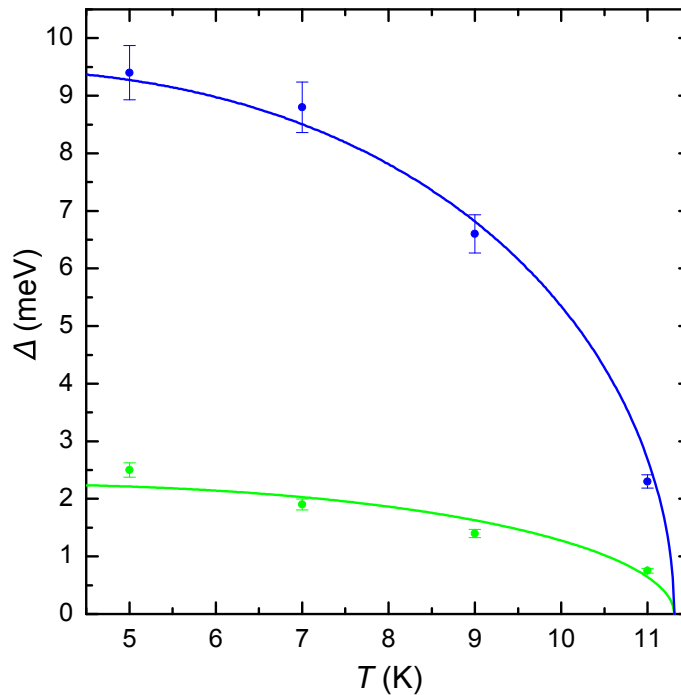


Abbildung 6.27 | Temperaturabhängigkeit der Breite Δ der supraleitenden Energielücke der κ -Kristalle parallel zur Schichtstruktur gemessen. Durch Anpassen der BCS-Selbstkonsistenzgleichung an die Messdaten ergeben sich Werte von $T_c = (11,3 \pm 0,2)$ K, $\Delta_1 = (2,27 \pm 0,10)$ meV und $\Delta_2 = (9,51 \pm 0,17)$ meV.

Tabelle 6.6 | Fitparameter aus der Bestimmung der kritischen Temperatur und der Breite $\Delta(0\text{ K})$ der Energielücke für $T = 0\text{ K}$.

	parallel	senkrecht
T_c (K)	11,3(2)	12,0(2)
$\Delta_1(0\text{ K})$ (meV)	2,27(10)	2,72(05)
$2\Delta_1(0\text{ K})/(k_B T_c)$	4,66(22)	5,28(13)
$\Delta_2(0\text{ K})$ (meV)	9,51(17)	6,25(10)
$2\Delta_2(0\text{ K})/(k_B T_c)$	18,52(49)	12,09(28)

der Kristalle senkrecht zur Schichtstruktur ist dieser Einfluss zu vernachlässigen, da der Druck hauptsächlich innerhalb der unteren Schichten des Kristalls entsteht und nicht auf den gesamten Kristall wirkt. Die für die STM-Messungen relevanten obersten Schichten werden jedoch kaum beeinflusst. Im Gegensatz dazu, entsteht beim Aufkleben des Kristalls parallel zur Schichtstruktur ein Druck senkrecht zu den Schichten, der sich auf den gesamten Kristall auswirkt und somit zu einer Reduzierung der gemessenen kritischen Temperatur führen kann.

Die Werte von $2\Delta_1(0\text{ K})/(k_{\text{B}}T_c)$ von 5,28 bzw. 4,66 liegen in der Größenordnung wie sie auch für Kuprate gemessen werden [Has91]. Da dieser Wert höher als der im Grenzfall schwacher Kopplung für eine d -Welle vorausgesagte Wert von 4,28 ist [Dó01], deutet dies auf eine starke Kopplung der Cooper-Paare hin. Die gefundenen d -wellenartige Symmetrie des Ordnungsparameters kann nicht durch eine Elektron-Phonon-Kopplung erklärt werden. In Analogie zu Kupraten scheint die Annahme einer antiferromagnetischen Spinwechselwirkung als Kopplungsmechanismus der Supraleitung sinnvoll. Die auch oberhalb der kritischen Temperatur existierende zweite Energielücke unterstützt diese Behauptung.

7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zustandsdichte des organischen Supraleiters κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br mit Rastertunnelspektroskopie bei tiefen Temperaturen untersucht. Zusätzlich zur Supraleitung wird auch oberhalb der kritischen Temperatur T_c eine Energielücke beobachtet, die ein temperaturunabhängiges Verhalten zeigt und auf eine ungeordnete elektronische Struktur zurückzuführen ist. Die supraleitende Energielücke bildet sich in einem Energiebereich von wenigen Milli-elektronenvolt um die Fermikante herum aus und wird mit zunehmender Temperatur kleiner, bis sie oberhalb der kritischen Temperatur T_c verschwindet. Außerhalb dieses kleinen Energiebereichs beeinflusst sie die gemessene Zustandsdichte nur minimal. Die zweite Energielücke zeigt ein logarithmisches Verhalten, das die Zustandsdichte im gesamten Energiebereich beeinflusst. Qualitativ kann diese sowohl durch ein freies Elektronengas mit Coulomb-Wechselwirkung als auch durch eine granulare elektronische Struktur beschrieben werden, wobei beide Modelle auf der Annahme einer ungeordneten Struktur basieren. Eine quantitative Analyse ist jedoch nur mit einem von Beloborodov formulierten Ansatz zur theoretischen Beschreibung von granularen Metallen möglich, bei dem zusätzlich zur Coulomb-Wechselwirkung das Kopplungsverhalten zwischen granularen Partikeln berücksichtigt wird [Bel04]. Damit kann abgeschätzt werden, dass die Ausdehnung der granularen Struktur in der Größenordnung eines BEDT-TTF-Dimers liegt. Es muss jedoch beachtet werden, dass dies nur eine Modellvorstellung ist und es keinen Hinweis darauf gibt, dass in der Kristallstruktur eine Granularität vorliegt. Die ungeordnete Struktur führt zu Ladungsdichtefluktuationen, die sich auf den supraleitenden Beitrag zur Zustands-

dichte auswirken und zu einer variierenden Breite der supraleitenden Energielücke führen. Die durch Tunnelspektroskopie gemessene supraleitende Energielücke erscheint dadurch verbreitert, wobei die Verbreiterung Γ von der Zeitskala, auf der diese Fluktuationen auftreten, abhängig ist. Die supraleitende Energielücke lässt sich gut durch die Dynes-Funktion unter der Annahme einer $d_{x^2-y^2}$ -wellenartigen Symmetrie des Ordnungsparameters beschreiben. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass aufgrund einer zweigeteilten Fermifläche zwei verschiedene Energielücken zum gemessenen Spektrum beitragen. Aus der BCS-Selbstkonsistenzgleichung, die das Temperaturverhalten der Breite $\Delta(T)$ der Energielücke beschreibt, lässt sich die kritische Temperatur und die Breite $\Delta(0\text{ K})$ bestimmen [Bar57]. Auch wenn diese Gleichung genau genommen nur für konventionelle BCS-Supraleiter gültig ist, wird auch für andere unkonventionelle Supraleiter eine gute Übereinstimmung gefunden, sodass sie auch hier verwendet wurde. Daraus ergibt sich eine Kopplungsstärke $2\Delta(0\text{ K})/(k_{\text{B}}T_c)$ zwischen 4,66 und 5,28, die für eine starke Kopplung der Cooper-Paare spricht. Eine d -wellenartige Symmetrie des Ordnungsparameters kann nicht durch die Elektron-Phonon-Kopplung erklärt werden, sondern es muss ein anderer Mechanismus zur Bildung von Cooper-Paaren führen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br eine Energielücke oberhalb der kritischen Temperatur auftritt, sodass in Analogie zu Kupraten auf eine antiferromagnetische Kopplung der Elektronen in einem Cooper-Paar geschlossen werden kann. Dies wird zusätzlich dadurch unterstützt, dass die bestimmte Kopplungsstärke der κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle in einer ähnlichen Größenordnung wie die von Kupraten liegt [Has91].

Die Messungen wurden in zwei verschiedenen Kristallorientierungen durchgeführt, sowohl senkrecht als auch parallel zur Schichtstruktur. In beiden Fällen ist die gemessene Zustandsdichte sehr ähnlich und lässt sich auf die gleiche Weise beschreiben. Bei den Messungen parallel zur Schichtstruktur kann zusätzlich zwischen differenziellen Tunnelleitfähigkeitsspektren, die auf der BEDT-TTF-Schicht und auf der Anionenschicht gemessen wurden, unterschieden werden. Die Zustandsdichte der Anionenschicht zeigt an der Fermikante ein isolierendes Verhalten und keine supraleitende Energielücke, während die der BEDT-TTF-Schicht die bereits beschriebene Struktur aus zwei Energielücken zeigt. Dies bestätigt, dass die Leitfähigkeit der κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br-Kristalle innerhalb der BEDT-TTF-Schichten auftritt. Die Ähnlichkeit zwischen der auf der BEDT-TTF-Schicht gemessenen und senk-

recht zur Schichtstruktur gemessenen Zustandsdichte zeigt dabei, dass die isolierende Anionenschicht die Leitfähigkeit senkrecht zur Schichtstruktur nicht vollständig blockiert, sondern von den Elektronen überwunden werden kann, was durch einen Tunnelprozess denkbar ist. Die orts aufgelöste Messung der Zustandsdichte ist nur durch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte in-situ-Schneidevorrichtung möglich, durch die man im Vakuum eine saubere Probenoberfläche erhält. Im Vergleich zu den unbehandelten Kristallen erhält man so ein besseres Tunnelstrom-Signal, das die Qualität der Spektren deutlich verbessert. Zusätzlich kann so auch eine atomar glatte Oberfläche parallel zur Schichtstruktur erzeugt werden, die sowohl in den aufgenommenen STM-Bildern als auch in den gemessenen differentiellen Tunnelleitfähigkeitsspektren eine Unterscheidung zwischen Anionen- und BEDT-TTF-Schicht ermöglicht.

Auf Grundlage dieser Arbeit könnte in weiteren Experimenten untersucht werden, ob auch in anderen Supraleitern eine granulare elektronische Struktur gefunden werden kann. Die Untersuchung anderer κ -(ET)₂X-Salze ist dabei naheliegend, da alle ein gemeinsames Phasendiagramm haben. Speziell bietet sich κ -(D₈-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br an, das nur um 300 bar entlang der Druckachse verschoben ist und bei Temperaturen oberhalb von 15 K metallisches Verhalten zeigt. Da die durch die granulare Struktur induzierte Energielücke auch oberhalb der kritischen Temperatur auftritt, sollte sie unabhängig von der Supraleitung und auch in κ -(ET)₂X-Salzen ohne supraleitenden Phasenübergang messbar sein. Dadurch könnte eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich um zwei unabhängige Mechanismen handelt und die Energielücke oberhalb von T_c keine Vorstufe zur Supraleitung ist, wie dies beispielsweise für Hochtemperatur-Supraleiter diskutiert wird [Deu99]. Ebenfalls wäre es interessant zu überprüfen, ob es auch in anderen κ -(ET)₂X-Salzen Hinweise auf eine erhöhte Leitfähigkeit innerhalb der obersten BEDT-TTF-Lage und eine Anisotropie in der Zustandsdichte gibt. Außerdem könnte durch den Aufbau einer Druckzelle der Übergang von der antiferromagnetischen in die supraleitende Phase an κ -D₈-Br und κ -Cl untersucht werden, wobei der auftretende Koexistenzbereich von besonderem Interesse ist. Einerseits ist es vorstellbar, dass es zur Ausbildung makroskopischer supraleitender Bereiche kommt, andererseits könnte die Supraleitung zunächst auch nur lokal auftreten. Eine solche Druckzelle könnte durch zwei Piezokristalle realisiert werden, zwischen denen der Kristall eingeklemmt wird. Eine entsprechende Vorrichtung zur elektrischen Kontaktierung der Probe im STM ist

vorhanden; die genaue Geometrie dieses Aufbaus muss noch entwickelt werden, wobei das kleine Volumen der Kristalle sicherlich eine Herausforderung darstellen wird.

Zusätzlich gibt es eine Reihe weiterer organischer LT-Salze mit auf anderen TTF-Derivaten basierenden Donatoren, die ebenso eine geschichtete Struktur ausbilden. Als Beispiel hierfür kann $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4]\text{TCE}^{16}$ genannt werden [Bar06], das ein mit den $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$ -Kristallen vergleichbares Phasendiagramm zeigt und bei dem über eine mögliche supraleitende Phase diskutiert wird [Che13]. Die kritische Temperatur kann dabei ebenfalls durch Anwenden eines hydrostatischen Drucks verändert werden und liegt mit einem Wert von $T_c = 8 \text{ K}$ in einem Temperaturbereich, der mit dem verwendeten LT-STM zugänglich ist. Damit stellt dieses LT-Salz einen interessanten Kandidat für weitere Messungen dar.

¹⁶DOEO: **D**ioxandiyl**dithio**ethylendithio**tetrathia**fulvalen, TCE: **T**richlorethan

A

Anhang

A.1 Quellcode zur Kurvenanpassung der Dynes-Funktion

Zur Kurvenanpassung der Dynes-Funktion an die Messdaten wird ein in *Mathematica*[®] geschriebener Code verwendet. Um den hier aufgeführten Code benutzen zu können, müssen die Messdaten in Form einer Excel Tabelle vorliegen, wobei in der ersten Spalte jeweils die Energie in meV und in der zweiten Spalte der supraleitende Beitrag zur Zustandsdichte, der im Randbereich auf Eins normiert ist, stehen muss. Zunächst werden alle benötigten Variablen und Funktionen definiert, bevor die Messdaten eingelesen und die entsprechenden Module ausgeführt werden.

Definition von Variablen und Modulen

```
1 (* --- Definition von Konstanten und Variablen --- *)  
  
kB=1.3806503 10^-23;  
(*Boltzmann-Konstante in SI Einheiten*)  
e=1.602 10^-19; (*Elementarladung in SI Einheiten*)  
6 et[tmp_]:= (kB tmp)/e;(*thermische Energie in eV*)  
g[gamma_]:=gamma /1000 ;(*g in eV wenn gamma in meV*)  
d[Delta_]:=Delta /1000;(*d in eV wenn Delta in meV*)  
ddwave[theta_,delta_]:=delta/1000 Cos[2theta]; (*winkelabhaengige Breite d fuer d-  
Welle*)  
path=SetDirectory[NotebookDirectory[]]; (*setzen des Pfads, in dem Notebook liegt*)
```

11

Anhang A

```
(* --- Module, die zur Berechnung der Fitkurven benoetigt werden --- *)

(* -- Bestimmung der besten Fitparameter -- *)
16
(* - Bestimmung von gamma, delta1, delta2 und c2 (c1 wird o.B.d.A. 1 gesetzt)
fuer s-Welle mit 2 Energieluecken, sodass Abweichung in Mitte von gap < als
epsilon - *)
paraswavetwogaps[gammastart_, gammaende_, gammasteps_, delta1start_, delta1ende_,
  delta1steps_, delta2start_, delta2ende_, delta2steps_, c2start_, c2ende_, c2steps_,
  wert_, epsilon_, tmp_] := Module[{dIdU, dIdU1, dIdU2, n, Integrand1, Integrand2, list={},
  msgDelta, Fermi, DFermi},
  Clear[outlist];
  Fermi[eng_] := 1/(E^(eng/et[tmp])+1);
  DFermi[en_] := D[Fermi[eng], eng]/.eng->en;
  msgDelta = CreateDialog[ProgressIndicator[Dynamic[gamma], {gammastart, gammaende}],
    WindowTitle->"Berechnung laeuft ...", Modal->False];
  For[gamma=gammastart, gamma<=gammaende, gamma=gamma+gammasteps,
  For[delta1=delta1start, delta1<=delta1ende, delta1=delta1+delta1steps,
  For[delta2=delta2start, delta2<=delta2ende, delta2=delta2+delta2steps,
26 For[c2=c2start, c2<=c2ende, c2=c2+c2steps,
  n[en_, delta_] := Abs[Re[(en+I g[gamma])/Sqrt[(en+I g[gamma])^2-(d[delta])^2]]];
  Integrand1[en_, ev_] := -n[en, delta1]*DFermi[en+ev];
  Integrand2[en_, ev_] := -n[en, delta2]*DFermi[en+ev];
  dIdU1[ev_] := Re[NIntegrate[Integrand1[en, ev], {en, -0.1, 0.1}, Exclusions->{-d[delta1], d
    [delta1], 0}]];
31 dIdU2[ev_] := Re[NIntegrate[Integrand2[en, ev], {en, -0.1, 0.1}, Exclusions->{-d[delta2], d
    [delta2], 0}]];
  dIdU[ev_] := 1/(1+c2) ( dIdU1[ev]+c2 dIdU2[ev]);
  If[Abs[dIdU[0]-wert]<=epsilon,
  AppendTo[list, {gamma, delta1, delta2, c2, (1000*Abs[dIdU[0]-wert])/wert}];
  Clear[dIdU, dIdU1, dIdU2, Integrand1, Integrand2, n],
36 Clear[dIdU, dIdU1, dIdU2, Integrand1, Integrand2, n]
  ]
  ]
  ]
  ]
41 ];
  outlist=list;
  Print[" Anzahl Ergebnisse: ", Length[list]];
  date=DateString[{"Year", "_", "Month", "_", "Day", "__", "Hour", "-", "Minute", "_"}];
  NotebookClose[msgDelta];
46 Print ["Done"];
  Clear[gamma, delta1, delta2, c2]
  ]//Quiet

(* - Bestimmung von gamma, delta1, delta2 und c2 (c1 wird o.B.d.A. 1 gesetzt)
fuer d-Welle mit 2 Energieluecken, sodass Abweichung in Mitte von gap < als
epsilon - *)
51 paradwave[gammastart_, gammaende_, gammasteps_, delta1start_, delta1ende_, delta1steps_,
  delta2start_, delta2ende_, delta2steps_, c2start_, c2ende_, c2steps_, wert_, epsilon_,
  tmp_] := Module[{dIdU, dIdU1, dIdU2, n, Integrand1, Integrand2, list={}, msgDelta, Fermi,
  DFermi},
```

```

Clear[outlist];
Fermi[eng_]:=1/(E^(eng/et[tmp])+1);
DFermi[en_]:=D[Fermi[eng],eng]/.eng->en;
msgDelta=CreateDialog[ProgressIndicator[Dynamic[gamma],{gammastart,gammaende}],
  WindowTitle->"Berechnung laeuft ...",Modal->False];
56 For[gamma=gammastart,gamma<=gammaende,gamma=gamma+gammasteps,
  For[delta1=delta1start,delta1<=delta1ende,delta1=delta1+delta1steps,
  For[delta2=delta2start,delta2<=delta2ende,delta2=delta2+delta2steps,
  For[c2=c2start,c2<=c2ende,c2=c2+c2steps,
  n[en_,theta_,delta_]:=Abs[Re[(en+I g[gamma])/Sqrt[(en+I g[gamma])^2-(ddwave[theta,
    delta])^2]]];
61 Integrand1[en_,ev_,theta_]:=-n[en,theta,delta1]*DFermi[en+ev];
  Integrand2[en_,ev_,theta_]:=-n[en,theta,delta2]*DFermi[en+ev];
  dIdU1[ev_]:=Re[180/(49.32 Pi) NIntegrate[Integrand1[En,ev,theta1],{theta1
    ,0,49.32/180 Pi},{En,-0.1,0.1},Exclusions->{-d[delta1],d[delta1],0}]];
  dIdU2[ev_]:=Re[180/((90-55.82) Pi) NIntegrate[Integrand2[En,ev,theta2],{theta2
    ,55.82/180 Pi,Pi/2},{En,-0.1,0.1},Exclusions->{-d[delta2],d[delta2],0}]];
  dIdU[ev_]:=1/(1+c2) ( dIdU1[ev]+c2 dIdU2[ev]);
66 If[Abs[dIdU[0]-wert]<=epsilon,
  AppendTo[list,{gamma,delta1,delta2,c2,(1000*Abs[dIdU[0]-wert])/wert}];
  Clear[dIdU,dIdU1,dIdU2,Integrand1,Integrand2,n],
  Clear[dIdU,dIdU1,dIdU2,Integrand1,Integrand2,n]
  ]
71 ]
  ]
  ]
];
outlist=list;
76 Print[" Anzahl Ergebnisse: ",Length[list]];
  date=DateString[{"Year","_","Month","_","Day","__","Hour","-","Minute","_"}];
  NotebookClose[msgDelta];
  Print ["Done"];
  Clear[gamma,delta1,delta2,c2]
81 ]//Quiet

(* -- Berechnung einzelner Fitkurven -- *)

(* - Berechnung einer Fitkurve mit Parametern gamma, delta1, delta2 und c2 fuer
  eine s-Welle mit 2 Energieluecken - *)
86 fitcurveswawetwogaps[ gamma_,delta1_,delta2_,c2_,tmp_,data_]:=Module[{list={}},
  n[en_,delta_]:=Abs[Re[(en+I g[gamma])/Sqrt[(en+I g[gamma])^2-(d[delta])^2]]];
  Fermi[eng_]:=1/(E^(eng/et[tmp])+1);
  DFermi[en_]:=D[Fermi[eng],eng]/.eng->en;
  Integrand[en_,ev_,delta_]:=-n[en,delta]*DFermi[en+ev];
91 dIdU1[ev_]:=Re[NIntegrate[Integrand[En,ev,delta1],{En,-0.1,0.1},Exclusions->{-d[
  delta1],d[delta1],0}]];
  dIdU2[ev_]:=Re[NIntegrate[Integrand[En,ev,delta2],{En,-0.1,0.1},Exclusions->{-d[
  delta2],d[delta2],0}]];
  dIdU[ev_]:=1/(1+c2) (dIdU1[ev]+c2 dIdU2[ev]);
  list=Table[{1000*ev,dIdU[ev]},{ev,d[Transpose[data][[1,1]]],d[Transpose[data]
    ][[1,-1]]],d[(Transpose[data][[1,-1]]-Transpose[data][[1,1]])/(Length[data]-1)
    ]}]]//Quiet;

```

Anhang A

```
Export[path<>"\\s-wave\\twogaps\\">>ToString[tmp]<>"K\\s-wave gamma=">>ToString[
  gamma]<>"meV delta1=">>ToString[delta1]<>" delta2=">>ToString[delta2]<>"c2=">>
  ToString[c2]<>" T=">>ToString[tmp]<>"K_twogaps.csv",list]
96 ]

(* - Berechnung einer Fitkurve mit Parametern gamma, delta1, delta2 und c2 fuer
  eine d-Welle mit 2 Energieluecken - *)
fitcurvedwave[ gamma_, delta1_, delta2_, c2_, tmp_, data_]:=Module[{list={}},
n[en_, theta_, delta_]:=Abs[Re[(en+I g[gamma])/Sqrt[(en+I g[gamma])^2-(ddwave[theta,
  delta])^2]]];
101 Fermi[en_]:=1/(E^(eng/et[tmp])+1);
DFermi[en_]:=D[Fermi[eng],eng]/.eng->en;
Integrand[en_, ev_, theta_, delta_]:=-n[en,theta,delta]*DFermi[en+ev];
dIdU1[ev_]:=Re[180/(49.32 Pi) NIntegrate[Integrand[en, ev, theta1, delta1],{theta1
  ,0,49.32/180 Pi},{en,-0.1,0.1},Exclusions->{-d[delta1],d[delta1],0}]];
dIdU2[ev_]:=Re[180/((90-55.82) Pi) NIntegrate[Integrand[en, ev, theta2, delta2],{
  theta2,55.82/180 Pi,Pi/2},{en,-0.1,0.1},Exclusions->{-d[delta2],d[delta2],0}]];
106 dIdU[ev_]:=1/(1+c2) (dIdU1[ev]+c2 dIdU2[ev]);
list=Table[{1000*ev,dIdU[ev]},{ev,d[Transpose[data][[1,1]]],d[Transpose[data]
  ][[1,-1]]],d[(Transpose[data][[1,-1]]-Transpose[data][[1,1]])/(Length[data]-1)
  ]}]/Quiet;
Export[path<>"\\">>ToString[tmp]<>"K\\d-wave gamma=">>ToString[gamma]<>"meV delta1=
  ">>ToString[delta1]<>" delta2=">>ToString[delta2]<>"c2=">>ToString[c2]<>" T=">>
  ToString[tmp]<>"K.csv",list]
]

111 (* -- Bestimmung der rmsd-Werte -- *)

(* - Bestimmung der rmsd-Werte fuer Fitkurven - *)
rmsd[fit_, data_, nfp_, Delta_]:=Module[{inter, xdatalist, ydatalist, mse, dof, lenfit,
  lendat, distdat, kbegin, kend},
inter=Interpolation[fit];
116 xdatalist=Transpose[Partition[Flatten[data],2]][[1]];
ydatalist=Transpose[Partition[Flatten[data],2]][[2]];
lendat=Length[xdatalist];
distdat=(Max[data]-Min[data])/lendat;
kbegin=Round[(-Delta-Min[data])/distdat+1];
121 kend=Round[(Delta-Max[data])/distdat+lendat];
dof=Length[Partition[Flatten[data],2]]-nfp; (*nfp:number of fitparameters; dof:
  degree of freedom*)
mse=1/dof Sum[(ydatalist[[k]]-inter[xdatalist[[k]])^2,{k,kbegin,kend}];
out=mse;
rmse=Sqrt[out];
126 ]//Quiet

(* -- Erzeugung aller Fitkurven aus der gesamten Parameterliste mit
  anschliessender Bestimmung der rmsd-Werte -- *)

(* - Erzeugung aller Fitkurven aus der Parameterliste fuer eine s-Welle mit 2
  Energieluecken - *)
131 wholelistswavetwogaps[datatempK_, listtempK_]:=Module[{errorlisttempK, gammamod,
  delta1mod, delta2mod, c2mod, fitdatamod, msgDelta},
```

```

errorlisttempK={{ "gamma in meV", "delta1 in meV", "delta2 in meV", "c2", "root mean
    squared"}};
msgDelta=CreateDialog[ProgressIndicator[Dynamic[i],{2,Length[listtempK]}],
    WindowTitle->"Berechnung laeuft ...",Modal->False];
For[i=2,i<=Length[listtempK],i++,
    gammamod=listtempK[[i,1]];
136 delta1mod=listtempK[[i,2]];
    delta2mod=listtempK[[i,3]];
    c2mod=listtempK[[i,4]];
    fitcurveswavetwogaps[gammamod,delta1mod,delta2mod,c2,temp,datatempK];
    fitdatamod=Import[path<>"\\s-wave\\twogaps\\"<>ToString[temp]<>"K\\s-wave gamma="<>
        ToString[gammamod]<>"meV delta1="<>ToString[delta1mod]<>" delta2="<>ToString[
            delta2mod]<>"c2="<>ToString[c2mod]<>" T="<>ToString[temp]<>"K_twogaps.csv"];
141 rmsd[fitdatamod,datatempK,4,delta2mod];
    AppendTo[errorlisttempK,{gammamod,delta1mod,delta2mod,c2mod,rmse}];
    ];
    NotebookClose[msgDelta];
    Export[path<>"\\s-wave\\twogaps\\"<>ToString[temp]<>"K\\errorlist_s-wave_twogaps.
        dat",errorlisttempK];
146 outlist=errorlisttempK;
    Print["Done"]
    ]

(* - Erzeugung aller Fitkurven aus der Parameterliste fuer eine d-Welle mit 2
    Energieluecken - *)
151 wholelistdwave[datatempK_,listtempK_]:=Module[{errorlisttempK,gammamod,delta1mod,
    delta2mod,c2mod,fitdatamod,msgDelta},
    errorlisttempK={{ "gamma in meV", "delta1 in meV", "delta2 in meV", "c2", "root mean
        squared"}};
    msgDelta=CreateDialog[ProgressIndicator[Dynamic[i],{2,Length[listtempK]}],
        WindowTitle->"Berechnung laeuft ...",Modal->False];
    For[i=2,i<=Length[listtempK],i++,
        gammamod=listtempK[[i,1]];
156 delta1mod=listtempK[[i,2]];
        delta2mod=listtempK[[i,3]];
        c2mod=listtempK[[i,4]];
        fitcurvedwave[gammamod,delta1mod,delta2mod,c2mod,temp,datatempK];
        fitdatamod=Import[path<>"\\"<>ToString[temp]<>"K\\d-wave gamma="<>ToString[gammamod
            ]<>"meV delta1="<>ToString[delta1mod]<>" delta2="<>ToString[delta2mod]<>"c2="<>
                ToString[c2mod]<>" T="<>ToString[temp]<>"K.csv"];
161 rmsd[fitdatamod,datatempK,4,delta2mod];
        AppendTo[errorlisttempK,{gammamod,delta1mod,delta2mod,c2mod,rmse}];
        ];
        NotebookClose[msgDelta];
        Export[path<>"\\"<>ToString[temp]<>"K\\errorlist_d-wave.dat",errorlisttempK];
166 outlist=errorlisttempK;
        Print["Done"]
        ]

(* - Bestimmung der Fitkurve mit der geringsten Abweichung von den Messdaten bei
    einer s-Welle mit 2 Energieluecken - *)
171 findbestvalueesswavetwogaps[tmp_]:=Module[{errorlist,bvlist,pos,bv},

```

Anhang A

```
errorlist=Import[path<>"\\s-wave\\twogaps\\"<>ToString[tmp]<>"K\\wholedata\\
    errorlist_s-wave_twogaps.dat", "TSV"];
bv={{ "T in K" , "gamma in meV" , "delta1 in meV" , "delta2 in meV" , "c2" , "rmsd"
    }};
bvlist=Drop[Partition[Flatten[errorlist],5],1];
pos=Flatten[Position[Transpose[bvlist][[5]],Min[Transpose[bvlist][[5]]]];
176 bv=AppendTo[bv,Flatten[{tmp,Transpose[bvlist][[1,pos]],Transpose[bvlist][[2,pos]],
    Transpose[bvlist][[3,pos]],Transpose[bvlist][[4,pos]],Transpose[bvlist][[5,pos]]}]];
outlist=bv;
Export[path<>"\\s-wave\\twogaps\\"<>ToString[tmp]<>"K\\
    bestfitparameters_swave_twogaps.dat",bv];
Print["Done"]
]

181
(* - Bestimmung der Fitkurve mit der geringsten Abweichung von den Messdaten bei
    einer d-Welle mit 2 Energieluecken - *)
findbestvaluesdwave[tmp_]:=Module[{errorlist,bvlist,pos,bv},
errorlist=Import[path<>"\\"<>ToString[tmp]<>"K\\wholedata\\errorlist_d-wave.dat",
    TSV"];
bv={{ "T in K" , "gamma in meV" , "delta1 in meV" , "delta2 in meV" , "c2" , "rmsd"
    }};
186 bvlist=Drop[Partition[Flatten[errorlist],5],1];
pos=Flatten[Position[Transpose[bvlist][[5]],Min[Transpose[bvlist][[5]]]];
bv=AppendTo[bv,Flatten[{tmp,Transpose[bvlist][[1,pos]],Transpose[bvlist][[2,pos]],
    Transpose[bvlist][[3,pos]],Transpose[bvlist][[4,pos]],Transpose[bvlist][[5,pos]]}]];
outlist=bv;
Export[path<>"\\"<>ToString[tmp]<>"K\\bestfitparameters_dwave.dat",bv];
191 Print["Done"]
]

(* - Erstellen der Liste der Fitparameter fuer BCS-Selebstkonsistenzgleichung -
    *)

196 (* s-Welle mit zwei Energieluecken *)
BCSfitdataswavetwogaps:=Module[{tempdeltalistdelta1={},tempdeltalistdelta2={},
    valuelistdelta1={},valuelistdelta2={},importdata,tmpmod},
For[tmpmod=5,tmpmod<=11,tmpmod=tmpmod+2,
importdata=Import[path<>"\\s-wave\\twogaps\\"<>ToString[tmpmod]<>"K\\
    bestfitparameters_swave_twogaps.dat"];
valuelistdelta1=Flatten[Transpose[Drop[Drop[Transpose[Drop[importdata
    ,1]],-3],[2]]]];
201 tempdeltalistdelta1=AppendTo[tempdeltalistdelta1,valuelistdelta1];
valuelistdelta2=Flatten[Transpose[Drop[Drop[Transpose[Drop[importdata
    ,1]],-2],[2,3]]]];
tempdeltalistdelta2=AppendTo[tempdeltalistdelta2,valuelistdelta2]
];
outdelta1=tempdeltalistdelta1;
206 delta1max=Max[Transpose[tempdeltalistdelta1][[2]]];
Export[path<>"\\s-wave\\twogaps\\BCSfitdata_swave_twogaps_delta1.dat",
    tempdeltalistdelta1];
outdelta2=tempdeltalistdelta2;
```

```

delta2max=Max[Transpose[tempdeltalistdelta2][[2]]];
Export[path<>"\\s-wave\\twogaps\\BCSfitdata_swave_twogaps_delta2.dat",
tempdeltalistdelta2];
211 Print["Done"]
]

(* d-Welle mit zwei Energieluecken *)
BCSfitdatadwave:=Module[{tempdeltalistdelta1={},tempdeltalistdelta2={},
valuelistdelta1={},valuelistdelta2={},importdata,tmpmod},
216 For[tmpmod=5,tmpmod<=11,tmpmod=tmpmod+2,
importdata=Import[path<>"\\"<>ToString[tmpmod]<>"K\\bestfitparameters_dwave.dat"];
valuelistdelta1=Flatten[Transpose[Drop[Drop[Transpose[Drop[importdata
,1]],-3],{2}]]];
tempdeltalistdelta1=AppendTo[tempdeltalistdelta1,valuelistdelta1];
valuelistdelta2=Flatten[Transpose[Drop[Drop[Transpose[Drop[importdata
,1]],-2],{2,3}]]];
221 tempdeltalistdelta2=AppendTo[tempdeltalistdelta2,valuelistdelta2]
];
outdelta1=tempdeltalistdelta1;
delta1max=Max[Transpose[tempdeltalistdelta1][[2]]];
Export[path<>"\\BCSfitdata_dwave_delta1.dat",tempdeltalistdelta1];
226 outdelta2=tempdeltalistdelta2;
delta2max=Max[Transpose[tempdeltalistdelta2][[2]]];
Export[path<>"\\BCSfitdata_dwave_delta2.dat",tempdeltalistdelta2];
Print["Done"]
]

```

A.2 Quellcode zur Kurvenanpassung der BCS-Selbstkonsistenzgleichung

Der zur Berechnung der BCS-Selbstkonsistenzgleichung verwendete *Mathematica*[®] Code wurde von M. Jourdan zur Verfügung gestellt [Jou99]. Die Kurvenanpassung an die BCS-Selbstkonsistenzgleichung wird mit den zuvor bestimmten Werten für die Breite Δ der supraleitenden Energielücke durchgeführt.

Numerische Berechnung der BCS-Selbstkonsistenzgleichung

```

BCSlist={};
nv[te_,de_]:=NIntegrate[1/Sqrt[x^2+de^2]*Tanh[Sqrt[x^2+de^2]/(2*te)],{x,0,300}];
BCSdelta=1;
4 t=0.001;
nov=nv[t,BCSdelta];
While[BCSdelta>0,
t=t+0.001;
AppendTo[BCSlist,{t,BCSdelta}]

```

```

9 While[ nv[t,BCSdelta]<nov &&BCSdelta >0,
    BCSdelta=BCSdelta-0.001];
Export["BCS_Selbstkonsistenz.csv",BCSlist];

```

Kurvenanpassung der BCS-Selbstkonsistenzgleichung

```

(* -- Bestimmung und Anpassung der besten Fitparameter an die BCS-
Selbstkonsistenzgleichung -- *)
(* - Bestimmung des rmsd-Werts fuer Anpassung an BCS-Selbstkonsistenzgleichung -
*)
rmsdBCS[fitcurve_, fitdata_, data_, nfp_] := Module[{inter, xdatalist, ydatalist, mse, dof,
    lenfit, lendat, kbegin, kend},
4 xdatalist = Transpose[Partition[Flatten[data], 2]][[1]];
  ydatalist = Transpose[Partition[Flatten[data], 2]][[2]];
  lendat = Length[xdatalist];
  kbegin = 1;
  kend = lendat;
9 dof = Length[Partition[Flatten[data], 2]] - nfp; (*nfp: number of fitparameters; dof:
    degree of freedom*)
  mse = 1/dof Sum[(ydatalist[[k]] - fitcurve[xdatalist[[k]]])^2, {k, kbegin, kend}];
  out = mse;
  rmse = Sqrt[out];
]//Quiet
14

(* - Anpassung an BCS-Selbstkonsistenzgleichung s-Welle mit zwei gaps fuer delta1
- *)
fittingBCSswavetwogapsdelta1[dat_, Tcmean_, Deltamax_] := Module[{fitcurvemod,
    fitdatamod, daten, datafit, paralist, Tc, Delta0, errorlistvalues, bvlist, pos, bv,
    bvcurve},
Clear[i];
19 errorlistvalues = {"Tc in K", "Delta0 in meV", "root mean squared"};
  daten = Import[path <> "\\BCS_Selbstkonsistenz.csv"];
  datafit[x0_, y0_] := Transpose[{x0 (1000 Transpose[daten][[1]])/Length[Transpose[daten
    ]][[1]], y0 Transpose[daten][[2]]}];
  paralist = Partition[Flatten[Table[{Tc, Delta0}, {Tc, Tcmean-1, Tcmean+1, 0.01}, {Delta0,
    Deltamax-1, Deltamax+1, 0.01}]], 2];
  For[i=1, i<=Length[paralist], i++,
24 fitdatamod = datafit[paralist[[i, 1]], paralist[[i, 2]];
    fitcurvemod = Interpolation[datafit[paralist[[i, 1]], paralist[[i, 2]]];
    rmsdBCS[fitcurvemod, fitdatamod, dat, 2];
    AppendTo[errorlistvalues, {paralist[[i, 1]], paralist[[i, 2]], rmse}];
    ];
29 Export[path <> "\\s-wave\\twogaps\\errorlistBCS_swave_twogaps_delta1.dat",
    errorlistvalues];
  bvlist = Drop[Partition[Flatten[errorlistvalues], 3], 1];
  pos = Flatten[Position[Transpose[bvlist][[3]], Min[Transpose[bvlist][[3]]]];
  bv = Flatten[{Transpose[bvlist][[1, pos]], Transpose[bvlist][[2, pos]]};
  bvcurve = Interpolation[datafit[bv[[1]], bv[[2]]];
34 outcurve = bvcurve;
  outlist = errorlistvalues;
  Export[path <> "\\s-wave\\twogaps\\bvBCS_swave_twogaps_delta1.dat", bv];

```

```

Print["Done"]
]

39 (* - Anpassung an BCS-Selbstkonsistenzgleichung s-Welle mit zwei gaps fuer delta2
    mit Tc bestimmt aus delta1 - *)
fittingBCSswavetwogapsdelta2[dat_, Tcdelta1_, Deltamax_] := Module[{fitcurvemod,
    fitdatamod, daten, datafit, paralist, Delta0, errorlistvalues, bvlist, pos, bv, bvcurve
    },
Clear[i];
errorlistvalues = {"Tc in K", "Delta0 in meV", "root mean squared"};
44 daten = Import[path <> "\\BCS_Selbstkonsistenz.csv"];
datafit[x0_, y0_] := Transpose[{x0 (1000 Transpose[daten][[1]])/Length[Transpose[daten
    ][[1]]], y0 Transpose[daten][[2]]}];
paralist = Partition[Flatten[Table[{Tcdelta1, Delta0}, {Delta0, Deltamax-1, Deltamax
    +1, 0.01}], 2], 2];
For[i=1, i<=Length[paralist], i++,
    fitdatamod = datafit[paralist[[i,1]], paralist[[i,2]]];
49 fitcurvemod = Interpolation[datafit[paralist[[i,1]], paralist[[i,2]]]];
rmsdBCS[fitcurvemod, fitdatamod, dat, 1];
AppendTo[errorlistvalues, {paralist[[i,1]], paralist[[i,2]], rmse}];
];
Export[path <> "\\s-wave\\twogaps\\errorlistBCS_swave_twogaps_delta2.dat",
    errorlistvalues];
54 bvlist = Drop[Partition[Flatten[errorlistvalues], 3], 1];
pos = Flatten[Position[Transpose[bvlist][[3]], Min[Transpose[bvlist][[3]]]];
bv = Flatten[{Transpose[bvlist][[1, pos]], Transpose[bvlist][[2, pos]]};
bvcurve = Interpolation[datafit[bv[[1]], bv[[2]]]];
outcurve = bvcurve;
59 outlist = errorlistvalues;
Export[path <> "\\s-wave\\twogaps\\bvBCS_swave_twogaps_delta2.dat", bv];
Print["Done"]
]

64 (* - Anpassung an BCS-Selbstkonsistenzgleichung d-Welle fuer delta1 - *)
fittingBCSdwavedelta1[dat_, Tcmean_, Deltamax_] := Module[{fitcurvemod, fitdatamod, daten
    , datafit, paralist, Tc, Delta0, errorlistvalues, bvlist, pos, bv, bvcurve},
Clear[i];
errorlistvalues = {"Tc in K", "Delta0 in meV", "root mean squared"};
daten = Import[path <> "\\BCS_Selbstkonsistenz.csv"];
69 datafit[x0_, y0_] := Transpose[{x0 (1000 Transpose[daten][[1]])/Length[Transpose[daten
    ][[1]]], y0 Transpose[daten][[2]]}];
paralist = Partition[Flatten[Table[{Tc, Delta0}, {Tc, Tcmean-1, Tcmean+1, 0.01}, {Delta0,
    Deltamax-1, Deltamax+1, 0.01}], 2], 2];
For[i=1, i<=Length[paralist], i++,
    fitdatamod = datafit[paralist[[i,1]], paralist[[i,2]]];
    fitcurvemod = Interpolation[datafit[paralist[[i,1]], paralist[[i,2]]]];
74 rmsdBCS[fitcurvemod, fitdatamod, dat, 2];
AppendTo[errorlistvalues, {paralist[[i,1]], paralist[[i,2]], rmse}];
];
Export[path <> "\\errorlistBCS_dwavedelta1.dat", errorlistvalues];
bvlist = Drop[Partition[Flatten[errorlistvalues], 3], 1];
79 pos = Flatten[Position[Transpose[bvlist][[3]], Min[Transpose[bvlist][[3]]]];
bv = Flatten[{Transpose[bvlist][[1, pos]], Transpose[bvlist][[2, pos]]};

```

```

bvcurve=Interpolation[datafit[bv[[1]],bv[[2]]]];
outcurve=bvcurve;
outlist=errorlistvalues;
84 Export[path<>"\\bvBCS_dwavedelta1.dat",bv];
Print["Done"]
]

(* - Anpassung an BCS-Selbstkonsistenzgleichung d-Welle fuer delta2 mit Tc
bestimmt aus delta1 - *)
89 fittingBCSdwavedelta2[dat_,Tcdelta1_,Deltamax_]:=Module[{fitcurvemod,fitdatamod,
daten,datafit,paralist,Delta0,errorlistvalues,bvlist,pos,bv,bvcurve},
Clear[i];
errorlistvalues={{ "Tc in K", "Delta0 in meV", "root mean squared"}};
daten=Import[path<>"\\BCS_Selbstkonsistenz.csv"];
datafit[x0_,y0_]:=Transpose[{x0 (1000Transpose[daten][[1]])/Length[Transpose[daten
][[1]]],y0 Transpose[daten][[2]]}];
94 paralist=Partition[Flatten[Table[{Tcdelta1,Delta0},{Delta0,Deltamax-1,Deltamax
+1,0.01}],2];
For[i=1,i<=Length[paralist],i++,
fitdatamod=datafit[paralist[[i,1]],paralist[[i,2]]];
fitcurvemod=Interpolation[datafit[paralist[[i,1]],paralist[[i,2]]]];
rmsdBCS[fitcurvemod,fitdatamod,dat,1];
99 AppendTo[errorlistvalues,{paralist[[i,1]],paralist[[i,2]],rmse}];
];
Export[path<>"\\errorlistBCS_dwavedelta2.dat",errorlistvalues];
bvlist=Drop[Partition[Flatten[errorlistvalues],3],1];
pos=Flatten[Position[Transpose[bvlist][[3]],Min[Transpose[bvlist][[3]]]];
104 bv=Flatten[{Transpose[bvlist][[1,pos]],Transpose[bvlist][[2,pos]]}];
bvcurve=Interpolation[datafit[bv[[1]],bv[[2]]]];
outcurve=bvcurve;
outlist=errorlistvalues;
Export[path<>"\\bvBCS_dwavedelta2.dat",bv];
109 Print["Done"]
]

(* --- Fit der besten Paramter an BCS-Selbstkonsistenzgleichung --- *)

114 (* -- s-Welle -- *)
BCSfitdataswawetwogaps
fittingBCSswawetwogapsdelta1[outdelta1,12,delta1max]
fittingBCSswawetwogapsdelta2[outdelta2,12,delta2max]

119 (* -- d-Welle -- *)
BCSfitdatadwave
fittingBCSdwavedelta1[outdelta1,12,delta1max]
fittingBCSdwavedelta2[outdelta2,12,delta2max]

```

Daten einlesen und Module ausführen

```

(* --- Einlesen der Messdaten und Ausfuehrung der Fitmodule --- *)

3 (* -- Einlesen der Messdaten -- *)

```

```

messdata=Import[path<>"\\5K.xlsx"]; (*Daten muessen in Ordner mit Notebook liegen;
gegebenenfalls Datennamen anpassen, z.B. 5Ksenkrecht.xlsx oder 5Kparallel.xlsx
*)
messdaten=Drop[Partition[Flatten[messdata],2],0] (*Eliminieren von Datenpunkten
ohne Eintrag*)
span=Transpose[messdaten][[1,-1]]-Transpose[messdaten][[1,1]];
length=Length[messdaten];
8 down=Round[-(Transpose[messdaten][[1,1]]+15) length/span,1];
up=Round[(Transpose[messdaten][[1,-1]]-15) length/span,1];
newminlist=Drop[Drop[messdaten,down],-up];
min=Min[Transpose[newminlist][[2]]]
temp=5;
13
(* -- Ausfuehren und Exportieren der Parameterliste, Erzeugung aller Fitkurven
aus Parameterliste und Bestimmung der besten Fitparameter -- *)

(* - s-Welle - *)
paraswavetwogaps[gammastart,gammaende,gammasteps,delta1start,delta1ende,delta1steps
,delta2start,delta2ende,delta2steps,c2start,c2ende,c2steps,wert,epsilon,temp]
18 liste=PrependTo[outlist,{"gamma in meV","delta1 in meV","delta2 in meV","c2","
Abweichung in promille"}];
Export[path<>"\\s-wave\\twogaps\\"<>ToString[temp]<>"K\\"<>date<>"paraswavetwogaps.
dat",liste];
liste//TableForm
wholelistswavetwogaps[messdaten,liste]
findbestvalueswavetwogaps[temp]
23
(* - d-Welle - *)
paradwave[gammastart,gammaende,gammasteps,delta1start,delta1ende,delta1steps,
delta2start,delta2ende,delta2steps,c2start,c2ende,c2steps,wert,epsilon,temp]
liste=PrependTo[outlist,{"gamma in meV","delta1 in meV","delta2 in meV","c2","
Abweichung in promille"}];
Export[path<>"\\"<>ToString[temp]<>"K\\"<>date<>"paradwave.dat",liste];
28 liste//TableForm
wholelistdwave[messdaten,liste]
findbestvaluesdwave[temp]

```


Literaturverzeichnis

- [Abb73] E. Abbe: „Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung“, *Archiv für mikroskopische Anatomie* **9**, 413 (1873).
- [Aka54] H. Akamatu, H. Inokuchi, und Y. Matsunaga: „Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex“, *Nature* **173**, 168 (1954).
- [Alt80] B. L. Altshuler, A. G. Aronov, und P. A. Lee: „Interaction Effects in Disordered Fermi Systems in Two Dimensions“, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1288 (1980).
- [Amm91] M. Amman, R. Wilkins, E. Ben-Jacob, P. D. Maker, und R. C. Jaklevic: „Analytic solution for the current-voltage characteristic of two mesoscopic tunnel junctions coupled in series“, *Phys. Rev. B* **43**, 1146 (1991).
- [Ara00] T. Arai, K. Ichimura, K. Nomura, S. Takasaki, J. Yamada, S. Nakatsuji, und H. Anzai: „Superconducting and normal-state gaps in κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ studied by STM spectroscopy“, *Solid State Communications* **116**, 679 (2000).
- [Ara01a] T. Arai, K. Ichimura, K. Nomura, S. Takasaki, J. Yamada, S. Nakatsuji, und H. Anzai: „STM spectroscopy on κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂“, *Synthetic Metals* **120**, 707 (2001).
- [Ara01b] T. Arai, K. Ichimura, K. Nomura, S. Takasaki, J. Yamada, S. Nakatsuji, und H. Anzai: „Tunneling spectroscopy on the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ using STM“, *Phys. Rev. B* **63**, 104518 (2001).
- [Aze84] L. J. Azevedo, J. E. Schirber, J. M. Williams, M. A. Beno, und D. R. Stephens: „Competition between superconductivity and spin-density waves in an organic conductor, bis-tetramethyltetraselenafulvalenium hexafluorophosphate“, *Phys. Rev. B* **30**, 1570 (1984).

- [Bar50] J. Bardeen: „Wave Functions for Superconducting Electrons“, *Phys. Rev.* **80**, 567 (1950).
- [Bar57] J. Bardeen, L. N. Cooper, und J. R. Schrieffer: „Theory of Superconductivity“, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [Bar61] J. Bardeen: „Tunnelling From A Many-particle Point of View“, *Physical Review Letters* **6**, 57 (1961).
- [Bar06] A. Bardin, A. Kotov, S. Khasanov, G. Shilov, L. Buravov, L. Ochab, und E. Yagubskii: „The radical-cation salt (DOEO)₄[HgBr₄]·TCE: Synthesis, structure and conductivity“, *Russian Journal of Coordination Chemistry* **32**, 82 (2006).
- [Bay14] D. Bayer, S. Diehl, M. Baumgarten, K. Muellen, T. Methfessel, und H. J. Elmers: „Tuning the hole injection barrier in the intermolecular charge-transfer compound DTBBDT-F₄TCNQ at metal interfaces“, *Phys. Rev. B* **89**, 075435 (2014).
- [Bec81] K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen, und C. S. Jacobsen: „Zero-Pressure Organic Superconductor: Di-(Tetramethyltetraselenafulvalenium)-Perchlorate[(TMTSF)₂ClO₄]“, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 852 (1981).
- [Bel03] I. S. Beloborodov, K. B. Efetov, A. V. Lopatin, und V. M. Vinokur: „Transport Properties of Granular Metals at Low Temperatures“, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 246801 (2003).
- [Bel04] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, G. Schwiete, und V. M. Vinokur: „Tunneling density of states of granular metals“, *Phys. Rev. B* **70**, 073404 (2004).
- [Bel06] I. S. Beloborodov, Y. V. Fominov, A. V. Lopatin, und V. M. Vinokur: „Insulating state of granular superconductors in a strong-coupling regime“, *Phys. Rev. B* **74**, 014502 (2006).
- [Bin82] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, und E. Weibel: „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).

- [Bin84] G. Binnig, N. Garcia, H. Rohrer, J. M. Soler, und F. Flores: „Electron metal-surface interaction potential with vacuum tunneling: Observation of the image force“, *Phys. Rev. B* **30**, 4816 (1984).
- [Blo29] F. Bloch: „Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern“, *Zeitschrift für Physik A* **52**, 555 (1929).
- [Bog58] N. Bogoljubov: „On a New Method in the Theory of Superconductivity“, *Il Nuovo Cimento* **7**, 794 (1958).
- [Boy07] M. C. Boyer, W. D. Wise, K. Chatterjee, M. Yi, T. Kondo, T. Takeuchi, H. Ikuta, und E. W. Hudson: „Imaging the two gaps of the high-temperature superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ “, *Nature Physics* **3**, 802 (2007).
- [Bro24] L. de Broglie: „Ondes et quanta“, *Comptes Rendus* **177**, 507 (1924).
- [BS94] E. Bar-Sadeh, Y. Goldstein, C. Zhang, H. Deng, B. Abeles, und O. Millo: „Single-electron tunneling effects in granular metal films“, *Phys. Rev. B* **50**, 8961 (1994).
- [Che90] C. J. Chen: „Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule“, *Phys. Rev. B* **42**, 8841 (1990).
- [Che13] A. Chernenkaya: „Phase Diagram of $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4]\text{TCE}$ “, To be published (2013).
- [Cho02] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, und S. G. Louie: „The origin of the anomalous superconducting properties of MgB_2 “, *Nature* **418**, 758 (2002).
- [Col73] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. Yamagish, A. F. Garito, und A. J. Heeger: „Superconducting Fluctuations and Peierls Instability in an Organic Solid“, *Solid State Communications* **12**, 1125 (1973).
- [Coo56] L. N. Cooper: „Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas“, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).
- [Czy07] G. Czycholl: *Theoretische Festkörperphysik*, Springer (2007).
- [Dó01] B. Dóra und A. Virosztek: „Thermodynamics and optical conductivity of unconventional spin density waves“, *Eur. Phys. J. B* **22**, 167 (2001).

- [Das87] B. Das und J. Mahanty: „Spatial-distribution of tunnel current and application to scanning-tunneling microscopy: A semiclassical treatment“, *Phys. Rev. B* **36**, 898 (1987).
- [Deu99] G. Deutscher: „Coherence and single-particle excitations in the high-temperature superconductors“, *Nature* **397**, 410 (1999).
- [DS95] S. M. De Soto, C. P. Slichter, A. M. Kini, H. H. Wang, U. Geiser, und J. M. Williams: „ ^{13}C NMR studies of the normal and superconducting states of the organic superconductor $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ “, *Phys. Rev. B* **52**, 10364 (1995).
- [Dyn78] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, und J. P. Garno: „Direct Measurement of Quasiparticle-Lifetime Broadening in a Strong-Coupled Superconductor“, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1509 (1978).
- [EE1] Technical Data Sheet[®] EPO-TEK EE129-4.
- [Efe03] K. B. Efetov und A. Tschersich: „Coulomb effects in granular materials at not very low temperatures“, *Phys. Rev. B* **67**, 174205 (2003).
- [Elm10] H. J. Elmers: „STS-Messungen an $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ ohne in-situ Oberflächenbehandlung“, Messungen um die vorliegende Arbeit zu motivieren (2010).
- [Els00] H. Elsinger, J. Wosnitza, S. Wanka, J. Hagel, D. Schweitzer, und W. Strunz: „ $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$: A Fully Gapped Strong-Coupling Superconductor“, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6098 (2000).
- [Eme95] V. J. Emery und S. A. Kivelson: „Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density“, *Nature* **374**, 434 (1995).
- [Fer50] E. Fermi: Nuclear Physics, University of Chicago Press (1950).
- [Fer73] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, und J. H. Perlstein: „Electron-transfer in A New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex“, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973).
- [Fer14] J. Ferber, K. Foyevtsova, H. O. Jeschke, und R. Valenti: „Unveiling the microscopic nature of correlated organic conductors: the case of $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(VN)}_2\text{]Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ “, *ArXiv*: **129.4466v2** (2014).

- [Fis07] Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, und C. Renner: „Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors“, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 353 (2007).
- [Frö50] H. Fröhlich: „Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature“, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950).
- [Gas66] R. Gasparovic, B. Taylor, und R. Eck: „Temperature dependence of the superconducting energy gap of Pb“, *Solid State Communications* **4**, 59 (1966).
- [Gei91] U. Geiser, A. J. Schults, H. H. Wang, D. M. Watkins, D. L. Stupka, J. M. Williams, J. Schirber, D. Overmyer, D. Jung, J. Novoa, und M.-H. Whangbo: „Strain index, lattice softness and superconductivity of organic donor-molecule salts: Crystal and electronic structures of three isostructural salts κ -(BEDT- TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X=Cl, Br, I)“, *Physica C: Superconductivity* **174**, 475 (1991).
- [Ger10] L. Gerhard, T. Yamada, T. Balashov, A. F. Takacs, R. J. H. Wesselink, M. Dane, M. Fechner, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig, und W. Wulfhekel: „Magnetoelectric coupling at metal surfaces“, *Nature Nanotechnology* **5**, 792 (2010).
- [Gin50] V. L. Ginzburg und L. D. Landau: „On the theory of superconductivity“, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [GL08] N. Gonzalez-Lakunza, I. Fernandez-Torrente, K. J. Franke, N. Lorente, A. Arnau, und J. I. Pascual: „Formation of Dispersive Hybrid Bands at an Organic-Metal Interface“, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 156805 (2008).
- [Gor59] L. Gor’kov: „Microscopic Derivation of the Ginzburg-Landau Equations in the Theory of Superconductivity“, *Soviet Physics JETP* **36(9)**, 1364 (1959).
- [Gui08] I. Guillamon, H. Suderow, F. Guinea, und S. Vieira: „Intrinsic atomic-scale modulations of the superconducting gap of 2H-Nbse₂“, *Phys. Rev. B* **77**, 134505 (2008).

- [Han91] A. E. Hanna und M. Tinkham: „Variation of the Coulomb staircase in a two-junction system by fractional electron charge“, *Phys. Rev. B* **44**, 5919 (1991).
- [Has91] S. Hasegawa, T. Matsuda, J. Endo, N. Osakabe, M. Igarashi, T. Kobayashi, M. Naito, A. Tonomura, und R. Aoki: „Magnetic-flux quanta in superconducting thin films observed by electron holography and digital phase analysis“, *Phys. Rev. B* **43**, 7631 (1991).
- [Hei27] W. Heisenberg: „Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik“, **43**, 172 (1927).
- [How01] C. Howald, P. Fournier, und A. Kapitulnik: „Inherent inhomogeneities in tunneling spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ crystals in the superconducting state“, *Phys. Rev. B* **64**, 100504 (2001).
- [Hua90] Z. H. Huang, T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler, und E. Kazes: „The Wentzel-Kramers-Brillouin method in multidimensional tunneling: Application to scanning tunneling microscopy“, *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **8**, 177 (1990).
- [Ich03] K. Ichimura, K. Suzuki, K. Nomura, und A. Kawamoto: „STM spectroscopy on partially deuterated κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br“, *Synthetic Metals* **137**, 1229 (2003).
- [Ima99] Y. Imamura, S. Ten-no, K. Yonemitsu, und Y. Tanimura: „Structures and electronic phases of the bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) clusters and κ -(BEDT-TTF) salts: A theoretical study based on ab initio molecular orbital methods“, *Journal of Chemical Physics* **111**, 5986 (1999).
- [Jé80] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, und K. Bechgaard: „Superconductivity In A Synthetic Organic Conductor (TMTSF) $_2$ PF $_6$ “, *Journal De Physique Lettres* **41**, L95 (1980).
- [Jou99] M. Jourdan: „Tunneling spectroscopy on the heavy-fermion superconductor UPd $_2$ Al $_3$ “, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1999).

- [Jun07] C. P. P. Junior, H. A. Farach, R. J. Creswick, und R. Prozorov: Superconductivity, Academic Press (2007).
- [Kan96] K. Kanoda, K. Miyagawa, A. Kawamoto, und Y. Nakazawa: „NMR relaxation rate in the superconducting state of the organic conductor κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br“, *Phys. Rev. B* **54**, 76 (1996).
- [Kan97] K. Kanoda: „Electron correlation, metal-insulator transition and superconductivity in quasi-2D organic systems, (ET)₂X“, *Physica C: Superconductivity* **282-287, Part 1**, 299 (1997).
- [Kat96] N. A. Kato, M. Hara, H. Sasabe, und W. Knoll: „An interpretation for the STM imaging of an organic molecule, tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)“, *Nanotechnology* **7**, 122 (1996).
- [Kaw95] A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa, und K. Kanoda: „¹³C NMR Study of Layered Organic Superconductors Based on BEDT-TTF Molecules“, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3455 (1995).
- [Kek66] A. Kekulé: „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **137**, 129 (1866).
- [Kin90] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung, und M. H. Whangbo: „A New Ambient-pressure Organic Superconductor, κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, with the Highest Transition-temperature Yet Observed (inductive onset $T_c = 11.6$ K, resistive onset = 12.5 K)“, *Inorganic Chemistry* **29**, 2555 (1990).
- [Kli90] T. Klitsner, R. S. Becker, und J. S. Vickers: „Observation of the effect of tip electronic states on tunnel spectra acquired with the scanning tunneling microscope“, *Phys. Rev. B* **41**, 3837 (1990).
- [KO11] H. Kamerlingh Onnes: „The Superconductivity of Mercury“, *Leiden Comm.* **120b, 122b, 124c** (1911).
- [Kob86] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, und W. Sasaki: „A new molecular superconductor, (BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(AuI₂)_x($x < 0.02$)“, *Chemistry Letters* **15**, 789 (1986).

- [Kur02] K. Kuroki, T. Kimura, R. Arita, Y. Tanaka, und Y. Matsuda: „ $d_{x^2-y^2}$ - versus d_{xy} -like pairings in organic superconductors BEDT-TTF₂X“, *Phys. Rev. B* **65**, 100516 (2002).
- [Lan56] L. Landau: „Collected Papers“, *Oxford Pergamon Press* S. 546 (1956).
- [Lan02] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, und J. C. Davis: „Imaging the granular structure of high-Tc superconductivity in underdoped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}“, *Nature* **415**, 412 (2002).
- [Lef00] S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérôme, C. Mézière, M. Fourmigué, und P. Batail: „Mott Transition, Antiferromagnetism, and Unconventional Superconductivity in Layered Organic Superconductors“, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5420 (2000).
- [Let62] H. Letheby: „XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline“, *J. Chem. Soc.* **15**, 161 (1862).
- [Lim03] P. Limelette, P. Wzietek, S. Florens, A. Georges, T. A. Costi, C. Pasquier, D. Jérôme, C. Mézière, und P. Batail: „Mott Transition and Transport Crossovers in the Organic Compound κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl“, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 016401 (2003).
- [Lit64] W. A. Little: „Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor“, *Phys. Rev.* **134**, A1416 (1964).
- [Lon35] F. London und H. London: „The Electromagnetic Equations of the Superconductor“, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* **149**, 71 (1935).
- [Lor04] J. W. Loram, J. L. Tallon, und W. Y. Liang: „Absence of gross static inhomogeneity in cuprate superconductors“, *Phys. Rev. B* **69**, 060502 (2004).
- [Mäd13] R. Mäder, R. Widmer, P. Gröning, W. Steurer, und O. Gröning: „Correlating scanning tunneling spectroscopy with the electrical resistivity of Al-based quasicrystals and approximants“, *Phys. Rev. B* **87**, 075425 (2013).

- [May94] H. Mayaffre, P. Wzietek, C. Lenoir, D. Jérôme, und P. Batail: „ ^{13}C NMR Study of a Quasi-Two-Dimensional Organic Superconductor κ -(ET) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ “, *Europhys. Lett.* **28**, 205 (1994).
- [McK97] R. H. McKenzie: „Similarities Between Organic and Cuprate Superconductors“, *Science* **278**, 820 (1997).
- [Mei33] W. Meissner und R. Ochsenfeld: „Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit“, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [Mes69] R. Meservey und B. B. Schwartz: *Superconductivity*, Band 1, CRC Press (, 1969).
- [Mie97] C. H. Mielke, N. Harrison, D. G. Rickel, A. H. Lacerda, R. M. Vestal, und L. K. Montgomery: „Fermi-surface topology of κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ at ambient pressure“, *Phys. Rev. B* **56**, R4309 (1997).
- [Miz78] M. Mizuno, A. F. Garito, und M. P. Cava: „Organic metals: alkylthio substitution effects in tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane charge-transfer complexes“, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1**, 18 (1978).
- [Mon94] L. K. Montgomery: *Organic Conductors - Fundamentals and Applications*, M. Dekker (1994).
- [Mor00] T. Moriya und K. Ueda: „Spin fluctuations and high temperature superconductivity“, *Advances in Physics* **49**, 555 (2000).
- [Mül02] J. Müller, M. Lang, F. Steglich, J. A. Schlueter, A. M. Kini, und T. Sasaki: „Evidence for structural and electronic instabilities at intermediate temperatures in κ -(BEDT-TTF) $_2\text{X}$ for $\text{X}=\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$, $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ and $\text{Cu}(\text{NCS})_2$: Implications for the phase diagram of these quasi-two-dimensional organic superconductors“, *Phys. Rev. B* **65**, 144521 (2002).
- [Nak00] Y. Nakazawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto, und K. Kanoda: „Electronic specific heat at the boundary region of the metal-insulator transition in the two-dimensional electronic system of κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ “, *Phys. Rev. B* **61**, R16295 (2000).

- [Nam07] M.-S. Nam, A. Ardavan, S. J. Blundell, and J. A. Schlueter: „Fluctuating superconductivity in organic molecular metals close to the Mott transition“, *Nature* **449**, 584 (2007).
- [Nog78] C. Noguera, D. Spanjaard, and D. W. Jepsen: „Calculation of the density of states at the (100) and the (110) surfaces of molybdenum“, *Phys. Rev. B* **17**, 607 (1978).
- [Osh88] K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi, and G. Saito: „Shubnikov-de Haas effect and the fermi surface in an ambient-pressure organic superconductor [bis(ethylenedithiolo)tetrathiafulvalene]₂Cu(NCS)₂“, *Phys. Rev. B* **38**, 938 (1988).
- [Pad73] H. Padamsee, J. Neighbor, and C. Shiffman: „Quasiparticle phenomenology for thermodynamics of strong-coupling superconductors“, *Journal of Low Temperature Physics* **12**, 387 (1973).
- [Pan01] S. H. Pan, J. P. O’Neal, R. L. Badzey, C. Chamon, H. Ding, J. R. Engelbrecht, Z. Wang, H. Eisaki, S. Uchida, A. K. Gupta, K.-W. Ng, E. W. Hudson, K. M. Lang, and J. C. Davis: „Microscopic electronic inhomogeneity in the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ “, *Nature* **413**, 282 (2001).
- [Sas04] T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura: „Imaging Phase Separation near the Mott Boundary of the Correlated Organic Superconductors $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ “, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 227001 (2004).
- [Sbo95] H. Sbosny, L. Koenders, and M. Hietschold: „Calculation of STM profiles for nanometrology“, *Thin Solid Films* **264**, 273 (1995).
- [Sca95] D. Scalapino: „The case for $d_{x^2-y^2}$ pairing in the cuprate superconductors“, *Physics Reports* **250**, 329 (1995).
- [Sch72] T. Schneider, E. Stoll, and K. Binder: „Critical Slowing Down in the Kinetic Ising Model; Evidence for the Failure of the Dynamical Scaling Hypothesis“, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1080 (1972).
- [Sch88] J. Schirber, E. Venturini, A. Kini, H. Wang, J. Whitworth, and J. Williams: „Effect of pressure on the superconducting transition temperature

- of κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂“, *Physica C: Superconductivity* **152**, 157 (1988).
- [Sch90] J. Schirber, D. Overmyer, J. Williams, A. Kini, und H. Wang: „Pressure dependence of Tc in the highest Tc organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CS)₂]Br“, *Physica C: Superconductivity* **170**, 231 (1990).
- [Sch91] J. E. Schirber, D. L. Overmyer, K. D. Carlson, J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, H. A. Charlier, B. J. Love, D. M. Watkins, und G. A. Yaconi: „Pressure-temperature phase diagram, inverse isotope effect, and superconductivity in excess of 13 K in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CS)₂]Cl , where BEDT-TTF is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene“, *Phys. Rev. B* **44**, 4666 (1991).
- [Sch98] J. Schmalian: „Pairing due to Spin Fluctuations in Layered Organic Superconductors“, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4232 (1998).
- [Shi10] R. Shimizu, T. Hashizume, N. Fukuo, und T. Hasegawa: „Preparation of Superconducting Niobium Tips for Atomic-Resolution Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy“, *Japanese Journal of Applied Physics* **49**, 028004 (2010).
- [Shu37] L. V. Shubnikov, V. I. Khotkevich, Y. D. Shepelev, und Y. N. Ryabiniin: „Magnetic properties of superconducting metals and alloys“, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **7**, 221 (1937).
- [Str05] C. Strack, C. Akinci, V. Pashchenko, B. Wolf, E. Uhrig, W. Assmus, M. Lang, J. Schreuer, L. Wiehl, J. A. Schlueter, J. Wosnitzer, D. Schweitzer, J. Müller, und J. Wykhoff: „Resistivity studies under hydrostatic pressure on a low-resistance variant of the quasi-two-dimensional organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CS)₂]Br: Search for intrinsic scattering contributions“, *Phys. Rev. B* **72**, 054511 (2005).
- [Su98] X. Su, F. Zuo, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, und J. M. Williams: „Structural disorder and its effect on the superconducting transition temperature in the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CS)₂]Br“, *Phys. Rev. B* **57**, R14056 (1998).

- [Tay07] O. J. Taylor, A. Carrington, und J. A. Schlueter: „Specific-Heat Measurements of the Gap Structure of the Organic Superconductors κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂Br and κ -(ET)₂Cu(NCNS)₂“, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 057001 (2007).
- [Ter83] J. Tersoff und D. R. Hamann: „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope“, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [Ter85] J. Tersoff und D. R. Hamann: „Theory of the scanning tunneling microscope“, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [Tor13] D. H. Torchinsky, F. Mahmood, A. T. Bollinger, I. Bozovic, und N. Gedik: „Fluctuating charge-density waves in a cuprate superconductor“, *Nature Materials* **12**, 387 (2013).
- [Toy07] N. Toyota, M. Lang, und J. Müller: *Low-Dimensional Molecular Metals*, Springer Berlin Heidelberg (2007).
- [Tsu00] C. Tsuei und J. Kirtley: „Pairing Symmetry in Cuprate Superconductors“, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- [Ukr96] V. A. Ukraintsev: „Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy“, *Phys. Rev. B* **53**, 11176 (1996).
- [Ura88] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, und J. Tanaka: „A New Ambient Pressure Organic Superconductor Based on BEDT-TTF with T_c Higher than 10 K ($T_c=10.4$ K):“, *Chemistry Letters* **17**, 55 (1988).
- [Wol88] R. Wolkow und P. Avouris: „Atom-resolved surface chemistry using scanning tunneling microscopy“, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1049 (1988).
- [Wos99] J. Wosnitza: „Superconducting properties of quasi-two-dimensional organic metals“, *Physica C: Superconductivity* **317-318**, 98 (1999).
- [Wzi97] P. Wzietek, H. Mayaffre, D. Jérôme, und S. Brazovskii: „NMR in the (BEDT)₂X organic superconductors“, *Synthetic Metals* **85**, 1511 (1997).