Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 55 (1982)
Heft: 6

Artikel: Magnetische Anisotropie im organischen Supraleiter (TMTSF)_2ClO_4
Autor: Andres, K. / Schwenk, H. / Wudl, F.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-115304

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Helvetica Physica Acta, Vol. 55 (1982) 675–687 0018–0238/82/060675–13$1.50 + 0.20/0
© Birkhäuser Verlag Basel, 1982

Magnetische Anisotropie im organischen Supraleiter $(TMTSF)_2ClO_4$

Von K. Andres und H. Schwenk, Walther-Meissuer-Institut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, D-8046 Garching
und F. Wudl, Bell Laboratories, Murray Hill, N.J. 07974, U.S.A.

(23. XI. 1982)

Zusammenfassung. Elektrochemisch gezüchtete Kristalle von $(TMTSF)_2ClO_4$ wachsen mit verschiedenen Morphologien, welche ungleiche mechanische Eigenschaften aufweisen. Die dünnsten, nadelförmigen Proben erweisen sich als besonders gute Einkristalle und zeigen typische Whiskereigenschaften. Messungen des Meissnereffekts im supraleitenden Zustand solcher Kristalle zeigen hohe Anisotropien sowohl der kritischen Felder wie auch der 'Pinning'-Kräfte.

I. Einführung

Voraussetzung für metallische Leitfähigkeit in Festkörpen ist das Vorhandensein von nicht abgesättigten Bindungsorbitalen, d.h. von Orbitalen, welche nicht alle bereits von zwei Elektronen besetzt sind. In Molekülen sind normalerweise alle Bindungsorbitale abgesättigt, jedoch unterscheidet man zwischen den lokalisierten σ-Orbitalen mit starker Bindungsenergie und den weniger lokalisierten ¶-Orbitalen mit weit schwächerer Bindungsenergie. In Molekülkristallen kann, durch Überlapp von ¶-Orbitalen benachbarter Moleküle, die intermolekulare Wechselwirkung größer werden als die intramolekulare. Dadurch entstehen neue ¶-Orbitale, welche entweder auf zwei benachbarte Moleküle lokalisiert (Dimerisation) oder aber (entlang einer Molekülkette) völlig delokalisiert sind. Mit einem Elektron pro ¶-Orbital entsteht im letzteren Fall ein halbgefülltes Leitungsband.

Beispiele sind Kristalle aus ebenen aromatischen Molekülen, welche, ähnlich wie beim Benzolring, ¶-Orbitale in Form von p_z-Wellenfunktionen besitzen, die beidseitig aus der Molekülebene herausragen, Eine weitere Charakteristik von solchen Molekülen mit relativ schwach gebundenen ¶-Elektronen ist ihre geringe Ionisationsenergie. In Anwesenheit von Akzeptormolekülen entstehen daher Kation- und Anionmoleküle, und entsprechende Kristalle können elektrochemisch aus einer Lösung gewonnen werden (Charge-Transfer Salze). Im Kristall stapeln sich die Moleküle leicht versetzt aufeinander, entweder fortlaufend gleichsinnig oder alternierend. Im ersteren Fall entsteht eine Verkippung der Molekülebene zur Stapelachse. Die Möglichkeit einer elektrischen Leitfähigkeit entlang der Stapelachse der Kationmoleküle hängt nun noch ab vom Ladungsübertrag zu den Anionmolekülen sowie davon, ob in Richtung der Stapelachse eine Peierls-Verzerrung stattfindet oder nicht. Die letztere führt, je

nach der Zahl der noch vorhandenen ¶-Elektronen pro Molekül, entweder zur bereits erwähnten Dimerisation oder zur Ausbildung von mit der Gitterkonstanten inkommensurablen Ladungsdichtewellen und Verzerrungen. Theoretische Überlegungen zeigen, daß ein mathematisch eindimensionales Leitungsband im Grundzustand ($T=0$) stets instabil ist gegenüber entweder einem Peierls-deformierten (halbleitenden), einem antiferromagnetischen (halbleitenden) oder möglicherweise auch einem supraleitenden Zustand. Im letzteren Fall erfolgt die Paarung der Elektronen im Impulsraum, entweder mit antiparallelen Spins (Singulett Paarung) oder parallelen Spins (Triplett Paarung).

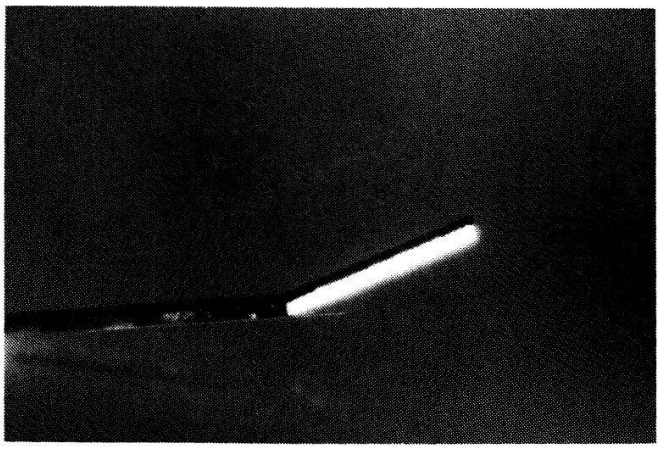
Beim Studium der Druckabhängigkeit von solchen Metall-Halbleiter Transformationen in organischen Molekülkristallen von Typ $(TMTSF)_2X$ (Di-Tetramethyltetraselenfulvalin-X) entdeckten Jérome et al. [1] 1980 erstmals einen supraleitenden Grundzustand für $X=PF_6$ bei Drucken oberhalb 6.5 kbar. Weitere Arbeiten von Bechgaard, Jérome et al. [2, 3] zeigten, daß im Fall des Anions ClO_4 Supraleitung bereits beim Druck null unterhalb der kritischen Temperatur von 1.1 K vorliegt. In dieser Arbeit berichten wir über Beobachtungen des mechanischen Verhaltens von $(TMTSF)_2ClO_4$ Kristallen sowie über Messungen ihrer magnetischen Anisotropie im Supraleitenden Zustand.

II. Morphologie und mechanisches Verhalten der Kristalle

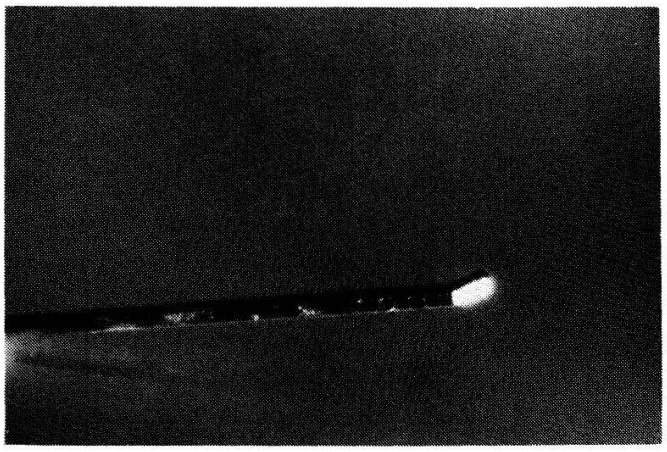
Kristalle von $(TMTSF)_2ClO_4$ können elektrochemisch aus einer Lösung der Kation- und Anionmoleküle in Chlorbenzol gewonnen werden. Verschiedene Methoden der Darstellung der Moleküle werden beschrieben von Bechgaard [4] und Wudl [5]. Die Kristalle wachsen an der Anode in Form von dünnen Nadeln in der Stapelrichtung der Moleküle (a-Achse), typisch bei konstantem Strom von etwa 10 μA über eine Zeit von etwa zwei Wochen. Zwei Morphologien mit stark verschiedenen mechanischen Eigenschaften lassen sich unterscheiden:

i) Kristalle mit unregelmäßig polyedrischem Querschnitt (mit meist 6 oder mehr Seiten), welche äußerst zerbrechlich sind. Sie enthalten oft Hohlräume und sind offensichtlich keine perfekten Einkristalle.
ii) Kristalle mit vierseitigem rhomboedrischen Querschnitt von geringer Dicke (typisch zwischen 10–100 μm), welche oft 1–2 cm lang sind. Sie sind von hoher Qualität und zeigen typische Whisker-Eigenschaften. Man kann sie z.B. beträchtlich verbiegen, ohne daß sie brechen oder bleibende Deformationen erleiden. Dies bedeutet, daß sie weitgehend frei von Versetzungen sein müssen.

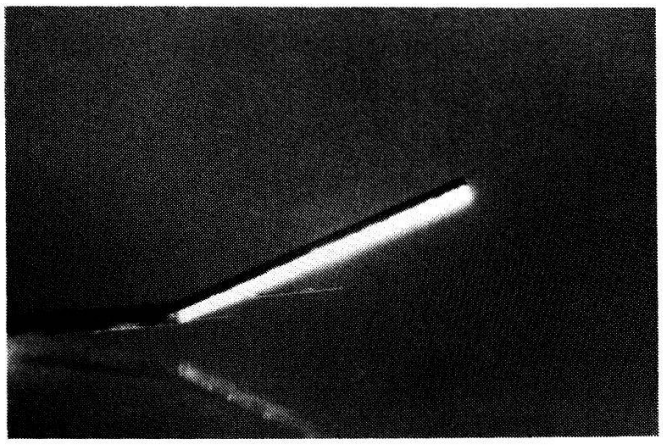
Setzt man andererseits diese Kristalle einer kritischen Schubbelastung in Richtung der Stapelachse aus, so knicken sie unter einem charakteristischen Winkel von ca. 21 Grad, ohne zu brechen, d.h. man kann auf diese Weise zwei Zwillingskristalle erzeugen. Noch bemerkenswerter ist die Tatsache, daß man mittels Kräften in der Knickebene (ungefähr normal zur ursprünglichen Stapelachse) die Zwillingsebene (d.h. den 'Knick') reversibel hin und her schieben kannn (Fig. 1a–1c). Die



a



b



c

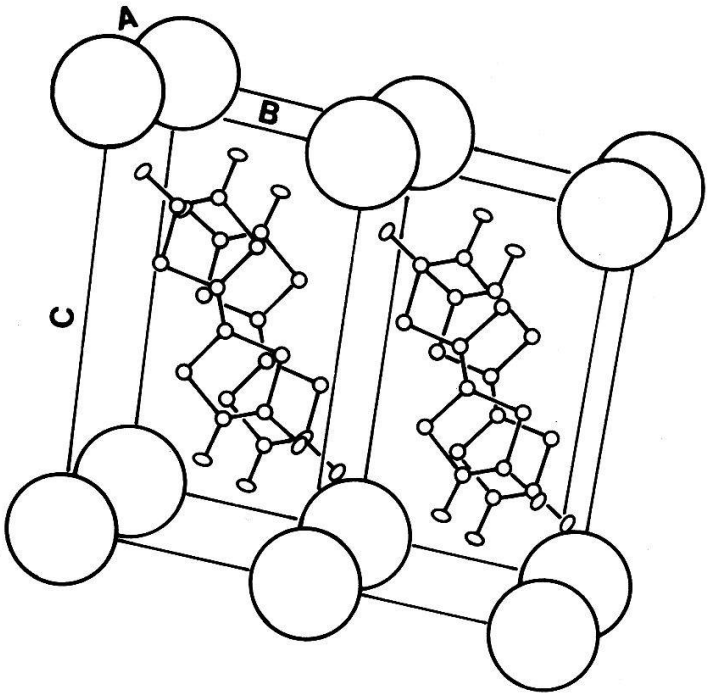
Figur 1a–c
Demonstration der Möglichkeit des reversiblen Verschiebens der Zwillingsebene eines Zwillingskristalls durch radiale Kräfte (s. Text).

Struktur von $(TMTSF)_2ClO_4$ ist triklin, mit den Gitterkonstanten

$a = 7.226$ Å

$b = 7.678$ Å

$c = 13.275$ Å



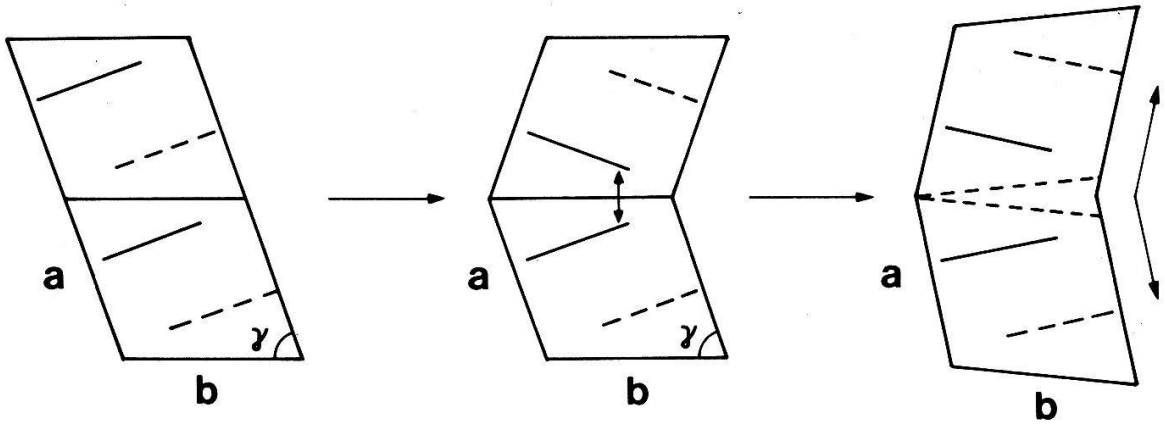
Figur 2
Zwei Einheitszellen des $(TMTSF)_2ClO_4$ Kristalls, ungefähr in a-Richtung gesehen. Die ClO_4 Anionen sind schematisch als Kreise gezeichnet.

und den zugehörigen Winkeln

$$\alpha = 84.58°$$
$$\beta = 86.73°$$
$$\gamma = 70.43°$$

$(\alpha = \sphericalangle \vec{b}, \vec{c},\ \beta = \sphericalangle \vec{a}, \vec{c},\ \gamma = \sphericalangle \vec{a}, \vec{b})$.

Figur 2 zeigt die Lage der Kation- und Anionmoleküle in zwei Einheitszellen (ungefähr in a-Richtung gesehen). Eine Ansicht in c-Richtung ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Diese Figur zeigt auch, daß die b/c Ebene eine mögliche Zwillingsebene bei der beobachteten Zwillingsbildung ist. Rein kristallographisch wäre dann der 'Knickwinkel' gegeben durch $2 \times (90° - \alpha) \cong 40°$. Wie in Fig. 3



Figur 3
Mögliche Erklärung der Zwillingsbildung. Durch gegenseitige Abstroßung der stark verkippten TMTSF Moleküle (deren Lage durch die ausgezogene und die gestrichelte Linie angedeutet ist) kann der rein kristallographische Knickwinkel verkleinert werden (s. Text).

veranschaulicht ist, kommen sich bei dieser Zwillingsbildung zwei verkippte Kationmoleküle recht nahe, was sicher zu der angedeuteten Deformation von Einheitszellen in der Nähe der Zwillingsebene führt. Dies könnte erklären warum der beobachtete Knickwinkel von 21° wesentlich geringer ist als der rein kristallographische.

Der Umstand, daß in diesem Kristall Zwillingsbildung mit einhergehenden Verschiebungen und Verkippungen von derart großen Molekülen überhaupt möglich ist, hängt offenbar eng mit der metallischen Bindung zwischen den Kationmolekülen zusammen. Durch die Kippbewegung gegeneinander werden zwar die quasi-eindimensionalen Leitungsbänder lokal stark verzerrt, die hierzu nötige Energie kann jedoch durch die Möglichkeit der Ladungsumverteilung wiederum stark reduziert werden. Die Deformation des Kristalls in der Zwillingsebene erzeugt mechanische Spannungsfelder über beträchtliche Distanzen. Dies erklärt wohl die Beobachtung, daß die Zwillingsebene oft die Tendenz hat, von selbst ans Ende des Kristalls zu wandern. Die leichte Verschiebbarkeit der Zwillingsebene im Kristall deutet auf eine geringe Dichte von Kristallfehlern hin, welche die kollektiven Verschiebungen und Kippbewegungen der Moleküle stören würden.

III. Supraleitende Eigenschaften

1. *Struktur und normalleitendes Verhalten*

Aus der Kristallstruktur (Fig. 2) geht u.a. hervor, daß die Se–Se Distanz von im Stapel aufeinanderfolgenden Molekülen praktisch gleich ist der kürzesten Se–Se Distanz von in *b*-Richtung benachbarten Molekülen [6]. Man könnte aus diesem Grund den Kristall auch als quasi-zweidimensional betrachten. Wären die ¶-Orbitale der Selenatome reine 4 p_z-Zustände (d.h. mit Ladungsdichtewolken nur in Richtung der Stapelachse), so wäre der Ueberlapp in der dazu normalen Richtung gering, und die Quasi-Eindimensionalität wäre trotzdem gewahrt. Kürzlich durchgeführte Analysen der Elektronendichte aus Röntgendaten an Einkristallen [14] sind jedoch damit nicht in Einklang und deuten im Gegenteil auf die Existenz von Bindungsorbitalen zwischen Selenatomen benachbarter Kationstapel (dafür sind vermutlich 4d-Beimischungen zu den Selenorbitalen verantwortlich). Solche Beimischungen sollten kleiner sein in den Schwefelsubstituierten Kristallen $(TMTTF)_2X$ und daher zu höherer Eindimensionalität führen. In keinem der letzteren Kristalle ist bis jetzt Supraleitung gefunden worden. Der Kristall $(TMTTF)_2PF_6$ zeigt bei 15 K eine direkte Peierls-Transformation.

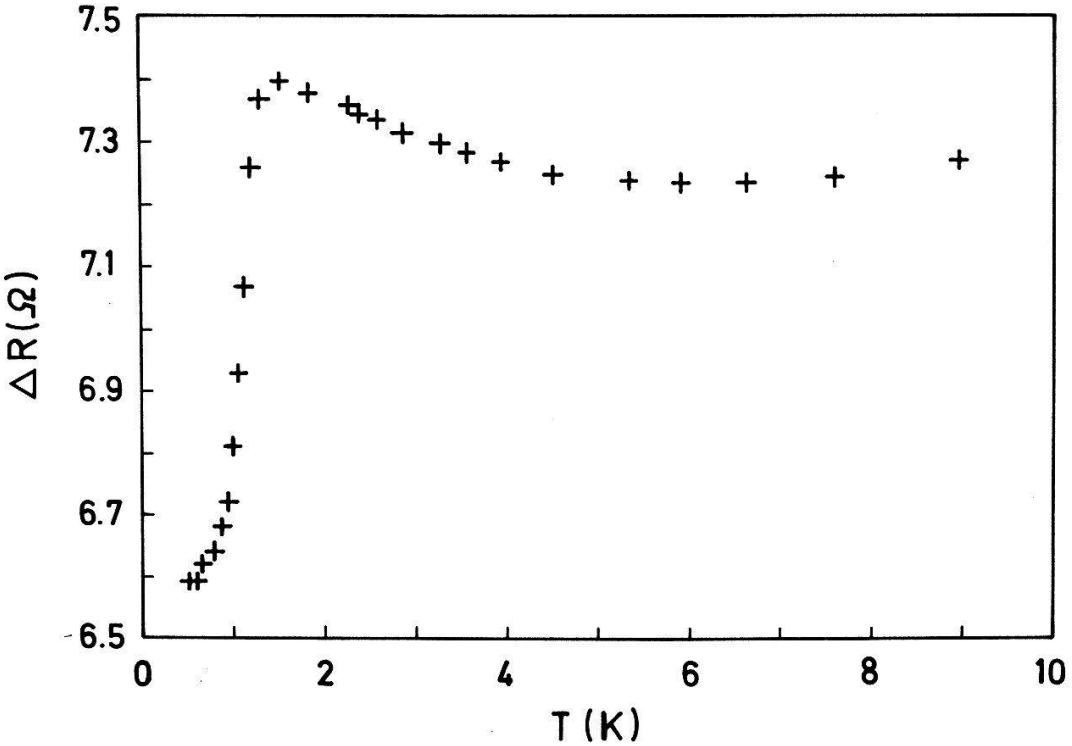
Die Kationen in den $(TMTSF)_2X$-Kristallen sind nach ihrer Struktur bereits bei Zimmertemperatur leicht dimersiert, d.h. eine Peierls-Transformation hat schon stattgefunden. Daß sie in diesem Zustand trotzdem noch leitend sind, verdanken sie ihrer Stöchiometrie, nach welcher pro Kationenpaar nur ein Elektron an ein Anion transferiert wird, so daß auch im dimerisierten Zustand ein halbgefülltes Löcherband entsteht. Bei tieferer Temperatur könnte nun nochmals eine Peierls-Transformation stattfinden. Statt dessen beobachtet man, je nach Druck, Uebergänge in einen antiferromagnetischen (Spindichtwellen-) oder in den supraleitenden Zustand. In $(TMTSF)_2ClO_4$ kann man beim Druck null sogar

beide Übergänge beobachten: Beim Abkühlen zeigen sich zunächst Anzeichen eines antiferromagnetischen und halbleitenden Zustands, beobachtbar durch einen Anstieg des elektrischen Widerstand (Fig. 4), und, kürzlich, auch durch Spin-Resonanz-Messungen (Walsh et al. [7]). Unterhalb 1.1 K wird der Kristall supraleitend. Die Frage, ob im supraleitenden Zustand der antiferromagnetische noch in gewisser Weise koexistiert, ist noch ungeklärt. Die im Folgenden beschriebenen Messungen zeigen jedenfalls, daß der Kristall in allen drei Richtungen supraleitend ist, wobei allerdings Parameter wie kritische Felder und Eindringtiefen stark anisotrop sind. Die Messungen wurden fast alle an deuterierten Kristallen durchgeführt, in welchen die vier Methylgruppen CH_3 durch DH_3 ersetzt waren. Diese Kristalle standen uns für Isotopeneffekt-Messungen [11] zur Verfügung.

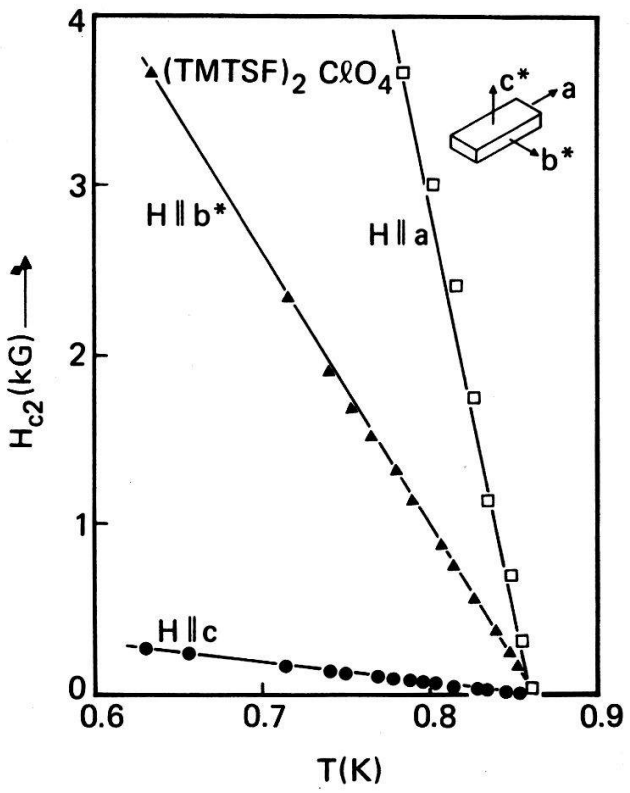
2. *Magnetische Anisotropie im supraleitenden Zustand*

Die ersten Anisotropiemessungen stammen von Greene et al. [8] und zeigen, daß das obere kritische Feld H_{c2} für das Verschwinden des Suprastroms in der Stapelachse (a-Achse) sehr stark von der Richtung des Feldes abhängt (Fig. 5). In der Theorie der Typ II Supraleitung ist H_{c2} (bei Vernachlässigung des sog. Pauli-Paarbrechungseffekts) durch die Ausdehnung der Flussquanten und damit durch die Kohärenzlängen bestimmt. Aus den Daten von Greene lassen sich mit Hilfe der drei Beziehungen

$$\left(\frac{\partial H_{c2,i}}{\partial T}\right)_{T_c} = \frac{\phi_0}{2\pi T_c \xi_j(0) \cdot \xi_k(0)} \tag{1}$$



Figur 4
Beobachtete elektrische Widerstandsänderung mit der Temperatur entlang der a-Achse von $(TMTSF)_2ClO_4$. (Für $T < 0.5$ K existieren neben der supraleitenden Phase auch serielle resistive Bereiche, die durch Mikrocracks in den Ketten beim Abkühlen entstanden sind. Dies erklärt den vermeintlichen Restwiderstand von 6.6 Ω.)



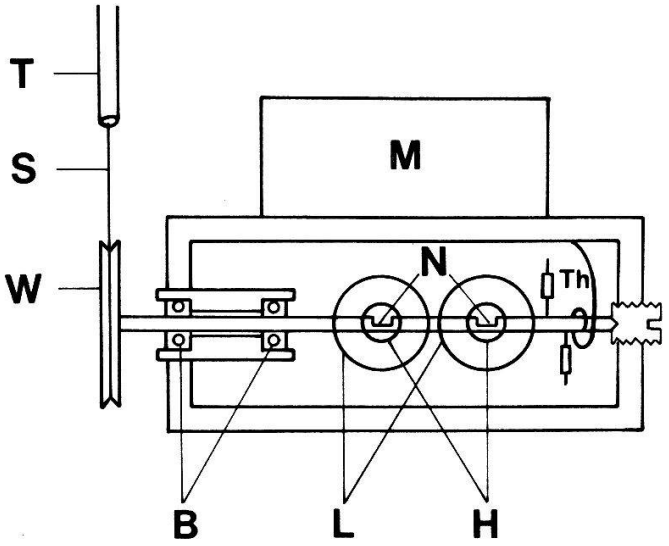
Figur 5
Messung von H_{c2} in den drei Hauptachsenrichtungen (Greene et al. [8]).

die drei Kohärenzlängen bestimmen zu

$$\xi_a = 880\ \text{Å}, \qquad \xi_b = 290\ \text{Å}, \qquad \xi_c = 30\ \text{Å} \tag{2}$$

Diese Werte wiederspiegeln die hohe Bandstrukturanisotropie, denn eine kleine Kohärenzlänge kommt zustande durch eine hohe effektive Masse in der betreffenden Richtung. Dieser Zusammenhang rührt davon her, daß der zum Bereich der Energielücke zugehörige Bereich der Impulskomponenten der Cooperpaare in dieser Richtung am größten ist, was zu kurzen Paarwellenfunktionen führt.

Wir haben uns zum Ziel gesetzt, die Anisotropie des unteren kritischen Feldes H_{c1} zu messen, um daraus nach Möglichkeit einen konsistenten Wert des thermodynamischen kritischen Feldes zu erhalten. Gleichzeitig beobachten wir auch die Anisotropien des Meissnereffekts und der diamagnetischen Suszeptibilität. Die verwendete experimentelle Anordnung besteht aus einem He^3–He^4 Entmischerkryostaten mit eingebautem SQUID Magnetometer. Die mechanische Anordnung, welche das Drehen des Kristalls im Magnetometer bei tiefen Temperaturen gestattet, ist in Fig. 6 schematisch skizziert. Der in Ref. 9 beschriebene supraleitende Meßkreis benützt dieselbe Spule zur Erzeugung des Meßfeldes und zum Detektieren der supraleitenden Abschirmsignale. Das erdmagnetische Feld wird durch ein äußeres Mumetallschild auf ca. 10^{-3} Oe reduziert. Die Messungen geschehen derart, daß der Kristall zunächst in einer bestimmten Orientierung im Nullfeld auf etwa 0.08 K gekühlt wird. Dann wird das Meßfeld angelegt und der Kristall wieder langsam über die Sprungtemperatur erwärmt, wobei das Verschwinden des diamagnetischen Abschirmsignals beobachtet werden kann. Danach wird der Kristall wieder gekühlt, wobei man den Meissnereffekt (Ausstoßen des magnetischen Flusses) verfolgen kann. Die Kalibrierung geschieht mit einer Zinnprobe von gleichen Abmessungen.



Figur 6
Apparatur zur Messung der supraleitenden Abschirmsignale für verschiedene Kristallorientierungen (schematisch). Die Achsen der Helmholtz-Detektorspulen und der Bleischirme stehen normal zur Zeichenebene. M = Mischkammer des Entmischerkryostaten, N = Nuten für Probe und Eichprobe auf Kupfer Drehachse, H-Helmoltz-Feld- und Detektorspulen, L = Bleischirme, Th-flexibler thermischer Kontakt, Heizer und Thermometer, B = Kugellager, W = Drehrad, S = Stahldraht, T = Führungskapillare zum Kryostatkopf.

Generell beobachten wir rein diamagnetisches Verhalten nur im Feldbereich unterhalb von einigen Oe, d.h. die Kristalle zeigen extremes Typ II Verhalten. Sog. Flux-Pinning-Effekte (hartes Typ II Verhalten) erschweren die eindeutige Bestimmung von H_{c1}. Nimmt man das erste Abweichen von der anfänglich linearen Magnetisierungskurve als Indiz für H_{c1} (erstes Eindringen von Flußquanten, Fig. 7), so finden wir für Felder entlang der drei Kristallachsen a, b^* und c^* die in Tabelle I aufgeführten Werte (die Achsen b^* und c^* unterscheiden sich von den triklinen Achsen b und c dadurch, daß sie senkrecht zueinander sowie auch zu a stehen). Ebenfalls aufgeführt in Tabelle I sind die (nach $T=0$ extrapolierten) Werte für H_{c2} von Greene et al. Aus den Relationen

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{H_{c2}}{H_c}, \qquad \kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{H_c}{H_{c1}} \quad (\ln \kappa + 0.497) \tag{3}$$

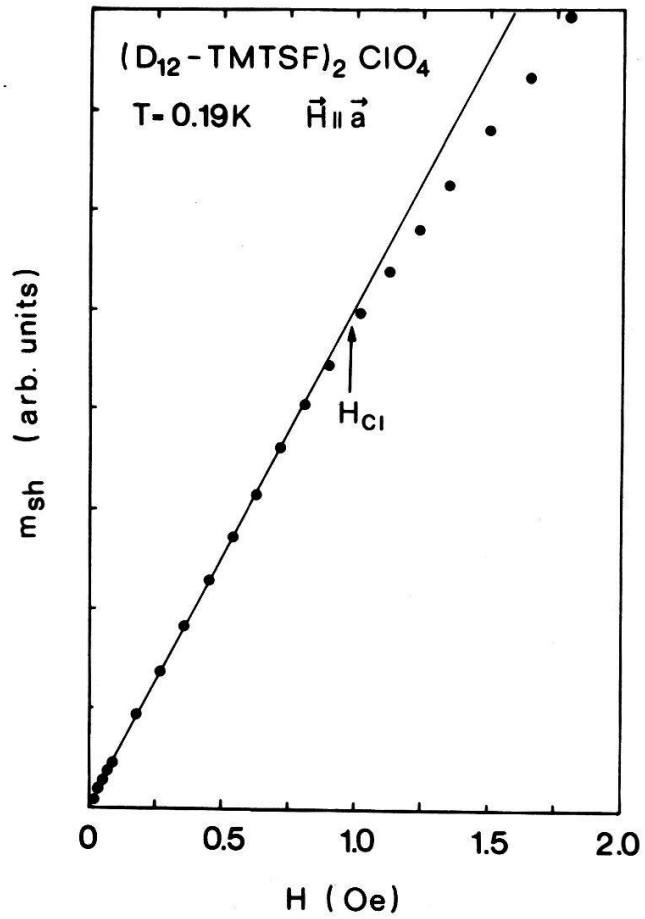
der Typ II Theorie lassen sich daraus Werte des κ-Parameters und des thermodynamischen kritischen Feldes H_c bestimmen, sie sind ebenfalls in Tabelle I angegeben. Das extremste Typ II-Verhalten wird für Felder entlang der Stapelachse beobachtet, $\kappa_a = 336$ zählt zu den höchsten je gemessenen Werten. Die Beziehung

$$\kappa = \lambda/\xi$$

(λ = London'sche Eindringtiefe, ξ = Ginzburg-Landau Kohärenzlänge) der Typ-II-Theorie muß in anisotropen Supraleitern durch die Beziehung

$$\kappa_i = \left(\frac{\lambda_j \lambda_k}{\xi_j \xi_k}\right)^{1/2} \tag{4}$$

ersetzt werden, welche zum Ausdruck bringt, daß das Eindringverhalten eines Feldes in Richtung i durch Abschirmströme und Kohärenzlängen normal zu



Figur 7
Magnetisierungskurve von $(TMTSF)_2ClO_4$ entlang der a-Achse. Das erste Eindringen von Flußquanten bei H_{c1}^a ist durch einen Pfeil markiert.

dieser Richtung bestimmt wird. Liegt z.B. das Feld in der a-Richtung, so ist das Eindringen dieses Feldes in der b-Richtung abhängig von der Kohärenzlänge und Eindringtiefe in dieser Richtung. Letztere hängt jedoch wiederum ab von der effektiven Masse in der *c-Richtung*:

$$\lambda_b^a = \left(\frac{m_c^*}{4\pi n e^2}\right)^{1/2} \tag{5}$$

Durch Bilden des Verhältnisses κ_a/κ_b z.B. erhält man aus den Gleichungen 4 und 5

$$\frac{\kappa_a}{\kappa_b} = \left(\frac{\lambda_b \xi_a}{\lambda_a \xi_b}\right)^{1/2} = \left(\frac{m_b^*}{m_a^*}\right)^{1/4} \left(\frac{\xi_a}{\xi_b}\right)^{1/2} \tag{6}$$

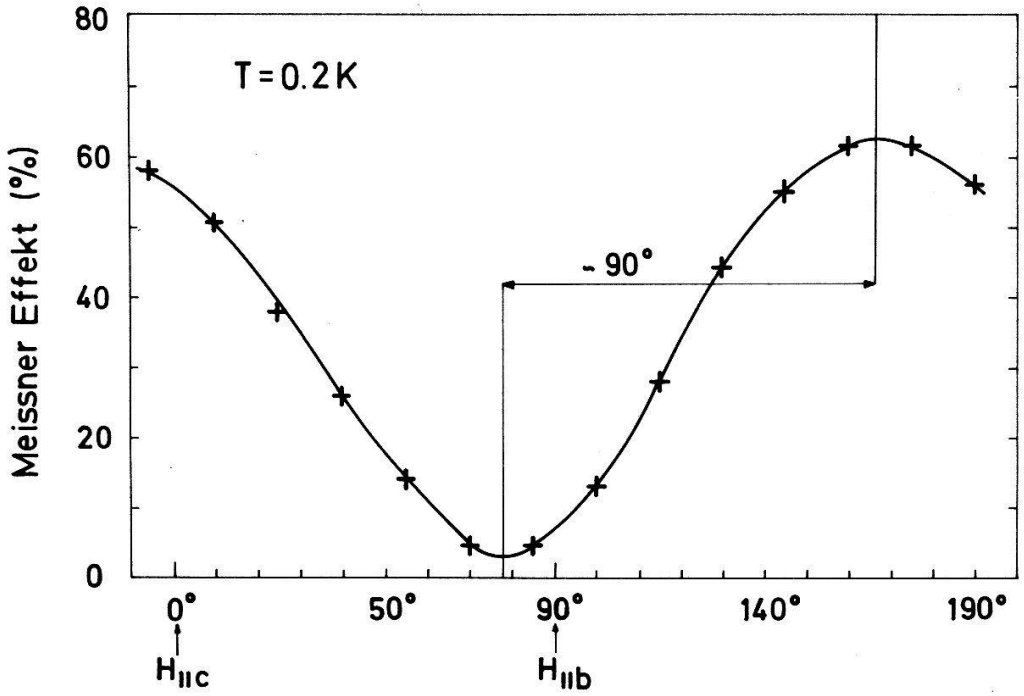
Tabelle I

Orientierung	H_{c1}(Oe)	H_{c2}(kOe)	κ	H_c(Oe)
a	0.7	25	336	53
b^*	0.7	8	180	31
c^*	3.0	0.5	17	21

Mit Hilfe der beobachteten Werte von κ_i (Tabelle I) und den Kohärenzlängen ξ_i (Gl. 2) ist es daher möglich, die Verhältnisse der effektiven Masse der Ladungsträger in den drei Hauptrichtungen zu bestimmen:

$$\begin{aligned} \frac{m_b^*}{m_a^*} &= \left(\frac{\xi_b}{\xi_a}\right)^2 \cdot \left(\frac{\kappa_a}{\kappa_b}\right)^4 = 1.62 \\ \frac{m_c^*}{m_a^*} &= \left(\frac{\xi_c}{\xi_a}\right)^2 \cdot \left(\frac{\kappa_a}{\kappa_c}\right)^4 = 195 \\ \frac{m_c^*}{m_b^*} &= \left(\frac{\xi_c}{\xi_b}\right)^2 \cdot \left(\frac{\kappa_b}{\kappa_c}\right)^4 = 120 \end{aligned} \tag{7}$$

Dieses Resultat zeigt, daß die Bandstrukturanisotropie weitgehend zweidimensional ist. Wir müssen allerdings darauf hinweisen, daß die beobachteten (zum Teil extrapolierten) kritischen Felder in Tabelle I nicht ganz miteinander konsistent sind, da sie kein einheitliches thermodynamisches kritisches Feld liefern. Kürzliche spezifische Wärmemessungen von Garoche et al. [10] sind verträglich mit einem thermodynamischen kritischen Feld von 44 ± 2 Oe. Unsicher in Tabelle I sind vor allem die kritischen Felder in der a-Richtung. Das extrapolierte obere kritische Feld ist gerade von der Größenordnung des Pauli-Spin-paarbrecheden Feldes $18.4 \times T_c$ (kOe), was die Möglichkeit offen läßt, daß das orbitale paarbrechende Feld noch höher sein könnte. Das untere kritische Feld kann andererseits überschätzt werden, weil die 'Pinning'-Kräfte das erste Eindringen von Flußquanten verzögern können (s. auch letzter Abschnitt). Der wahre (und thermodynamisch konsistentere) Wert von κ_a dürfte daher etwas größer sein, was die Bandstrukturanisotropie in der a/b-Ebene doch wieder etwas vergrößern würde.



Figur 8
Beobachtete Anisotropie des Meissner-Effekts in der b^*/c^*-Ebene.

Daß die Pinningkräfte ebenfalls anisotrop sind, zeigen die Messungen des Meissnereffekts. Er ist am größten (bis 60%) für Felder in der c-Richtung und wesentlich kleiner für Felder in der a/b^*-Ebene (Fig. 8). Qualitativ kann man dieses Resultat so verstehen, daß die Flußquanten in der c-Richtung (mit Querschnitt $\sim\xi_a \times \xi_b$) wesentlich größer sind als in den beiden anderen Hauptrichtungen und daß ihre Wechselwirkung mit Kristallfehlern daher kleiner ist. Für Felder in der a-Richtung beobachtet man in sehr kleinen Feldstärken noch einen beträchtlichen Anstieg des Meissnereffekts (Fig. 9). Für diese Feldrichtung ist der Querschnitt der Flußquanten $(\sim\xi_b \times \xi_c)$ am kleinsten. Man könnte den Anstieg so deuten, daß die Flußquanten bei geringer Dichte die 'Pinning'-Zentren umgehen können, was bei höherer Dichte infolge ihrer Wechselwirkung schwieriger wird.

Die Eindringtiefe entlang der b-Richtung für Felder parallel zur a-Achse ist infolge der hohen effektiven Masse in der c-Richtung besonders groß. Unsere Experimente zeigen, daß sie in den dünnsten Kristallen tatsächlich vergleichbar wird mit den Probenquerschnitten. Dies äußert sich in einer Reduktion des diamagnetischen Abschirmsignals in Feldern unterhalb H_{c1}. Die Daten in Fig. 10 zeigen, daß die Reduktion systematisch von der mittleren Probendicke abhängt. Die Analyse mit Hilfe der London Theorie ergibt eine mittlere Eindringtiefe von 0.04 mm [11].

IV. Diskussion

Unsere Beobachtungen zeigen, daß der $(TMTSF)_2(ClO_4$ Kristall unterhalb 1 K die Eigenschaften eines 'harten' Typ II Supraleiters aufweist, wobei sowohl der kritische Parameter wie auch die Pinning Kräfte für Flußquanten stark anisotrop sind. Die Anwendbarkeit der Theorie der Typ II Supraleitung auf einen derart anisotropen Fall ist theoretisch noch nicht gut fundiert. Unsere einfache

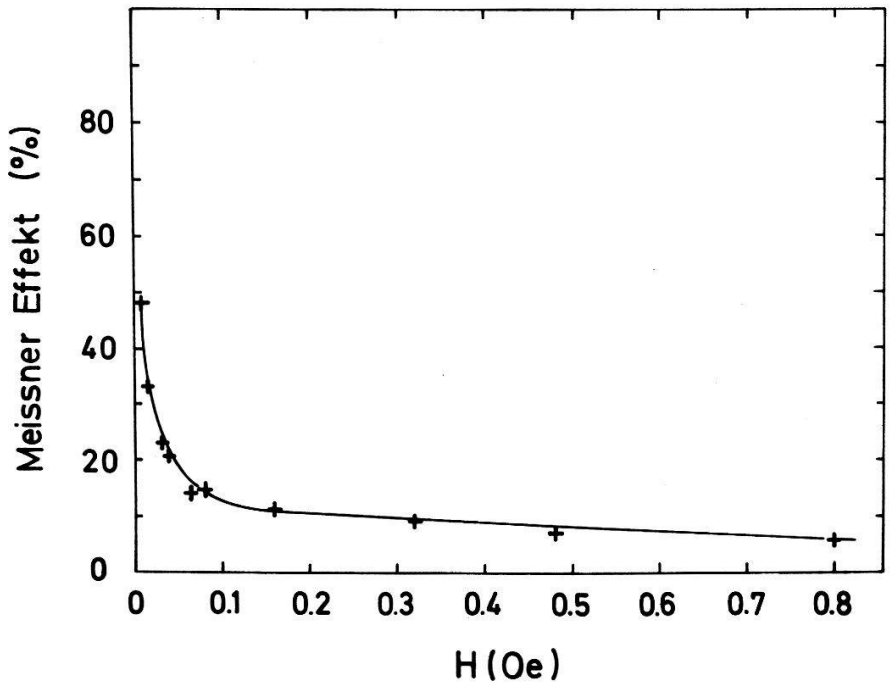


Fig. 9
Meissner-Effekt in kleinen Feldern entlang der a-Achse.

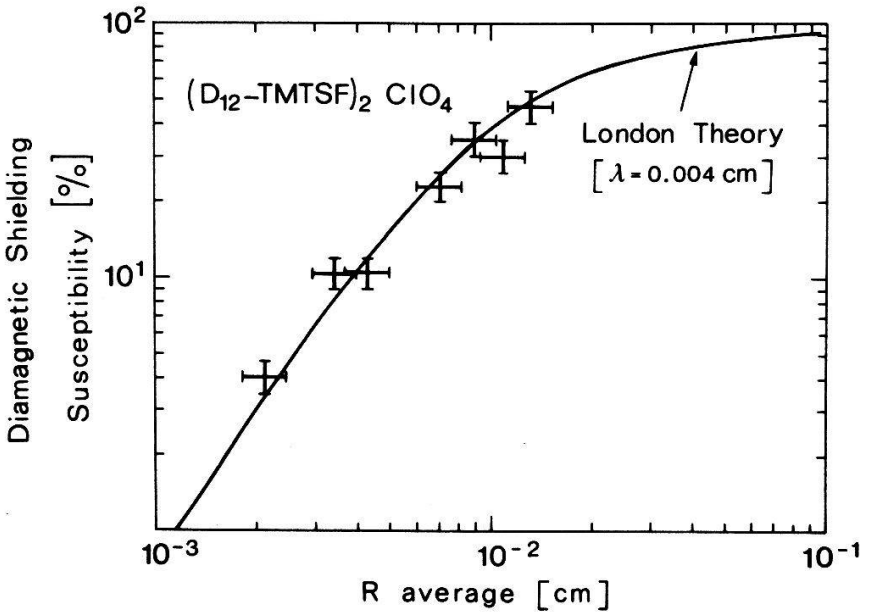


Fig. 10
Beobachtete Reduktion der diamagnetischen Suszeptibilität in dünnen Proben infolge der makroskopisch großen London'schen Eindringtiefe (Feldrichtung = a-Richtung, r = mittlerer Radius der Proben in der b^*/c^*-Ebene).

Analyse (Gl. 5) ist bestenfalls eine Näherung für Felder in den Hauptachsenrichtungen. In der Tat ist eine der Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Typ II Theorie, nämlich daß die Probenabmessungen groß sowohl gegen ξ als auch gegen λ sein sollen, für Felder insbesondere in der a-Richtung schlecht erfüllt. Die zu einem Flußquant gehörenden supraleitenden Abschirmströme, welche über die Distanz der (mikroskopisch großen) London-Eindringtiefe abklingen, werden bereits durch die Probenoberfläche begrenzt. Dies führt zu einer Verringerung der supraleitenden Oberflächenenergie und damit zu einer Reduktion von κ und ist ein weiterer Grund, warum der reale Werte von κ_a etwas größer sein dürfte, in Übereinstimmung mit der thermodynamischen Inkonsistenz der Daten in Tabelle I.

Es ist nun von Interesse, die in Gl. 7 gefundene Bandstrukturanisotropie mit der Leitfähigkeitsanisotropie im Normalzustand zu vergleichen. In sorgfältig (d.h. langsam) gekühlten Kristallen kann die Leitfähigkeit entlang der Kristallachse bis 10^5 $(\Omega\,\mathrm{cm})^{-1}$ betragen. Gemäß der Beziehung

$$\sigma_a = \frac{e^2 l}{\pi A h} \tag{8}$$

welche für ein halbvolles eindimensionales Leitungsband gilt (A = Querschnittsfläche des Kationstapels), würde das eine mittlere freie Weglänge l von etwa 1800 Å bedingen (~250 Gitterperioden), was eine extrem hohe Kristallqualität voraussetzt. Eine alternative Erklärung dieser hohen Leitfähigkeit ist die Existenz von eindimensionalen supraleitenden Fluktuationen oberhalb der Temperatur des dreidimensionalen supraleitenden Zustands (Schulz und Jerome, [12]). Bei Zimmertemperatur beträgt die beobachtete Leitfähigkeitsanisotropie in $(TMTSF)_2ClO_4$, $\sigma_a:\sigma_b:\sigma_c$, etwa 900:56:1 (Murata et al. [13]). Messungen bei tiefen Temperaturen liegen noch nicht vor. Jérome et al. [3] beobachten, daß sich in $(TMTSF)_2PF_6$ bei tiefen Temperaturen die Anisotropien σ_a/σ_b und σ_a/σ_c um

etwa einen Faktor 3 verringern. Nimmt man dasselbe an für $(TMTSF)_2ClO_4$, so wäre die nach tiefen Temperaturen extrapolierte Leitfähigkeitsanisotropie gegeben durch

$$\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 300 : 56 : 1. \tag{9}$$

Vergrößern wir den Wert von κ_a aus den oben erwähnten Gründen um 20%, so erhalten wir aus Gl. 7 ein Verhältnis der inversen effektiven Massen von

$$\frac{1}{m_a^*} : \frac{1}{m_b^*} : \frac{1}{m_c^*} = 400 : 120 : 1 \tag{10}$$

Wegen der Relation

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \tag{11}$$

würde dies bedeuten, daß die Leitfähigkeitsanisotropie im wesentlichen bereits durch die Bandstrukturanisotropie, ohne die Notwendigkeit von supraleitenden Fluktuationen, erklärt werden kann. Es ist zu hoffen, daß künftige präzisere derartige Messungen der effektiven Massen- und Leitfähigkeitsanisotropie dazu beitragen werden, die Frage der Realität der postulierten eindimensionalen supraleitenden Fluktuationen zu klären.

REFERENZEN

[1] D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, J. Physique Lett. *41*, L-95 (1980).
[2] K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen and C. S. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. *46*, 852 (1981).
[3] For a review see, D. Jérome, Mol. Cryst. Liq. Cryst. *79*, 155 (1982).
[4] K. Bechgaard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. *79*, 1 (1982) and references therein.
[5] F. Wudl, D. Nalewajek, A. Chiang, T. O. Poehler, A. N. Bloch and D. O. Cowan, J. C. S. Chem. Commun. 866 (1980).
[6] F. Wudl, Mol. Cryst. Liq. Cryst. *79*, 67 (1982).
[7] W. N. Walsh, Jr., F. Wudl, E. Aharon-Shalom, L. W. Rupp. Jr., J. M. Vandenberg, K. Andres and J. B. Torrance, Phys. Rev. Lett. *49*, 885 (1982).
[8] R. L. Greene, P. Haen, S. Z. Huang, E. M. Engler, M. Y. Choi and P. M. Chaikin, Mol. Cryst. Liq. Cryst. *79*, 183 (1982).
[9] K. Andres, F. Wudl, D. B. McWhan, G. A. Thomas, D. Nalewajek and A. L. Stevens, Phys. Rev. Lett. *45*, 1449 (1980).
[10] P. Garoche, R. Brusetti, D. Jérome and K. Bechgaard, J. Phys. Lett. *43*, L-147 (1982).
[11] H. Schwenk, K. Andres, F. Wudl and E. Aharon-Shalom, Sol. State Comm., to be published.
[12] D. Jérome and H. J. Schulz, *Physics in One Dimension*, p. 239 edited by J. Bernasconi and T. Schneider, Springer Verlag, Berlin 1981.
[13] K. Murata, H. Anzai, G. Saito, K. Kagimuro and T. Ishiguro, J. Phys. Soc. Jpn. *50*, 3529 (1981).
[14] F. Wudl, private communication and to be published.

Anmerkung nach Drucklegung:

Kürzlich konnten T. Ishiguro et al. (to be published in J. Phys. Soc. Japan) roentgenographisch zeigen, dass nicht die (100)-, sondern die (210) Ebene die Zwillingsebene bei der Zwillingsbildung ist. Die TMTSF Moleküle sind gegen diese Ebene weniger verkippt als gegen die (100) Ebene.