

# Fluktuationsspektroskopie mittels schneller Datenerfassung und softwaregestützter Datenanalyse

-

## Anwendung auf den Ladungsordnungsübergang in Nickelaten

Masterarbeit



am Fachbereich Physik  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

vorgelegt von

Sarah Ottersbach

Frankfurt am Main, 23. Mai 2013

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Müller

Zweitgutachter: Prof. Dr. C. Krellner

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Elektronische Fluktuationen im Festkörper</b>	<b>3</b>
1.1 Fluktuationen im Zeitraum . . . . .	3
1.2 Autokorrelationsfunktion . . . . .	6
1.3 Spektrale Leistungsdichte . . . . .	7
1.4 Verschiedene Rauscharten . . . . .	11
1.4.1 Thermisches Rauschen . . . . .	11
1.4.2 Schrotrauschen . . . . .	11
1.4.3 $1/f$ -Rauschen . . . . .	12
1.4.4 Telegraphenrauschen . . . . .	17
<b>2 Zweites Spektrum</b>	<b>19</b>
2.1 Berechnung . . . . .	20
2.2 Spingläser . . . . .	23
2.2.1 Droplet-Modell . . . . .	24
2.2.2 Hierarchisches Modell . . . . .	24
2.2.3 Unterscheidung zwischen hierarchischem Modell und Droplet-Modell . . . . .	25
<b>3 Signalverarbeitung</b>	<b>27</b>
3.1 Zeitdiskrete Signale . . . . .	27
3.1.1 Abtasttheorem . . . . .	28
3.1.2 Alias-Effekt . . . . .	30
3.2 Zeitdiskrete Systeme . . . . .	32
3.3 Fouriertransformation . . . . .	33
3.3.1 Diskrete Fouriertransformation . . . . .	34
3.3.2 Fast-Fouriertransformation (FFT) . . . . .	35
3.4 Spektrenberechnung . . . . .	37
<b>4 Experimentelle Durchführung</b>	<b>44</b>
4.1 Fluktuationsspektroskopie . . . . .	44
4.1.1 Externe Rauschquellen . . . . .	45

4.2	Messaufbau . . . . .	47
4.2.1	Kalibrierung des Rauschniveaus . . . . .	47
4.2.2	Vierletermessung . . . . .	48
4.2.3	Automatisierte Messung . . . . .	50
4.3	Kryostatentechnik . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Anwendungssystem</b>	<b>54</b>
5.1	Nickelate . . . . .	54
5.1.1	Ladungsordnung . . . . .	54
5.1.2	Kristallstruktur . . . . .	57
5.1.3	Inkommensurabilität . . . . .	59
5.2	Ergebnisse . . . . .	64
5.2.1	Erstes Spektrum . . . . .	67
5.2.1.1	$\text{La}_{1.67}\text{Ba}_{0.33}\text{NiO}_4$ (LBNO) . . . . .	70
5.2.1.2	$\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$ (LSNO) . . . . .	78
5.2.1.3	$\text{La}_{1.67}\text{Ca}_{0.33}\text{NiO}_4$ (LCNO) . . . . .	81
5.2.2	Zusammenfassung der Messergebnisse . . . . .	83
5.2.3	Zweites Spektrum . . . . .	85
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>101</b>

# Einleitung

In der Festkörperphysik spielen in einer Vielzahl verschiedener Materialien Elektron-Elektron-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle, um die elektronischen Eigenschaften der Systeme beschreiben zu können. So können beispielsweise elektronische Korrelationen zu isolierendem Verhalten in Festkörpern führen, deren Bandstruktur metallisch ist. Dieser Mott-Metall-Isolator-Übergang ist in verschiedenen Übergangsmetalloxiden, wie beispielsweise Kuperaten und Nickelaten, zu beobachten.

Eine Möglichkeit, die dynamischen Auswirkungen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu untersuchen, bietet die Fluktuationsspektroskopie. Bei dieser werden die Fluktuationen in einem Festkörper mit Hilfe von zeitlich aufgelösten Leitfähigkeits- oder Widerstandsmessungen untersucht. Genauer gesagt, wird die spektrale Leistungsdichte z.B. der Widerstandsfluktuation betrachtet. Abhängig von deren Form wird zwischen unterschiedlichen Rauscharten unterschieden: weißes Rauschen,  $1/f$ -Rauschen, etc. Bei einer Vielzahl von Materialien, in denen Korrelationen innerhalb des Elektronensystems eine Rolle spielen, ist ein  $1/f$ -artiges Verhalten der spektralen Leistungsdichte zu beobachten. Zur Beschreibung der dem  $1/f$ -Rauschen zugrunde liegenden intrinsischen Prozesse ist in vielen Fällen eine temperaturabhängige Betrachtung dieser Spektren hilfreich. Die Grundlagen elektronischer Fluktuationen in Festkörpern werden in Kapitel 1 beschrieben. Ziel dieser Arbeit ist es, eine Alternative zu der bereits bestehenden Messmethodik einzuführen. Bei dieser alternativen Messmethodik wird in dem bestehenden Messaufbau der üblicherweise verwendete Signalanalysator (SR785) durch eine schnelle Datenerfassungskarte (NI PCI-6281) ersetzt. Eine Beschreibung dieses Messaufbaus ist in Kapitel 4 zu finden. Neu an dieser Messmethodik ist, dass im Gegensatz zu Messungen mit dem Signalanalysator das von der Probe kommende zeitlich aufgelöste Messsignal direkt gemessen wird. Aus diesem Messsignal wird mit der Hilfe von in *Python* geschriebenen Programmen die spektrale Leistungsdichte berechnet. Hierfür werden sukzessive aus dem Zeitsignal die Spektren verschiedener Frequenzbreiten berechnet. Im Gegensatz dazu müssen bei Messungen mit dem Signalanalysator die einzelnen Frequenzspektren hintereinander gemessen werden. Damit ist die neue Messmethode gegenüber der bisherigen wesentlich zeiteffizienter. Besonders in Verbindung mit

automatisierten Messungen führt diese Zeiteffizienz zu einer wesentlich geringeren Messdauer gegenüber der üblicherweise verwendeten Methode mit Signalanalysator. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei einer vergleichsweise kurzen Messdauer ebenfalls die niedrigen Frequenzen betrachtet werden können. Die Grundlagen, die bei solch einer Signalverarbeitung berücksichtigt werden sollten, sind in Kapitel 3 beschrieben. Zudem erlaubt diese direkte Messung des von der Probe kommenden Zeitsignals weitere Auswertungen, wie das in Kapitel 2 beschriebene sogenannte Zweite Spektrum.

Zur Einführung dieser alternativen Messmethodik wurden Messungen zur Untersuchung der Ladungsordnung in Nickelaten durchgeführt. In den letzten Jahren ist das Interesse an alternativen Konzepten zur Energiespeicherung in elektrischen Bauteilen gestiegen. Hierfür ist es denkbar, Materialien mit sehr großer Dielektrizitätskonstante (sogenannter kolossaler Dielektrizitätskonstante) in Form von Kondensatoren zu verwenden. Dielektrizitätsmessungen an Nickelaten haben gezeigt, dass diese eine große Dielektrizitätskonstante besitzen [1], was diese zu möglichen Kandidaten für alternative Energiespeicher macht. Jedoch ist noch unklar, inwieweit intrinsische Änderungen der elektronischen Struktur der Nickelate, wie beispielsweise Ladungs- und Spinordnung, in Verbindung mit Veränderungen der Dielektrizitätskonstante stehen. Die Fluktuationsspektroskopie bietet eine gute Möglichkeit, um solche intrinsischen Prozesse zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im 5. Kapitel diskutiert.

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde eine Neuerung der bestehenden Fluktuationsspektroskopiemessung eingeführt. Bei der Fluktuationsspektroskopie wird aus einer zeitlich aufgelösten Widerstandsmessung die spektrale Leistungsdichte berechnet, das sogenannte Erste Spektrum  $S_1(f_1)$ . Abhängig von dem Verlauf der Spektren wird zwischen verschiedenen Rauscharten unterschieden: weißes Rauschen (thermisches Rauschen, Schrotrauschen),  $1/f$ -Rauschen, etc. Die Betrachtungen in dieser Arbeit beschränken sich auf das  $1/f$ -Rauschen, d.h. auf Rauschprozesse, deren Spektren proportional zu  $1/f^\alpha$  verlaufen mit  $0.8 < \alpha < 1.4$ . Zur Beschreibung dieser Rauschprozesse wird der temperaturabhängige Verlauf der Amplitude der Spektren bei einem Hertz  $S_1(1\text{ Hz})$ , sowie des Frequenzexponenten  $\alpha$ , welcher der Steigung der Spektren in doppellogarithmischer Darstellung entspricht, betrachtet. Bisher wurden die Fluktuationsspektroskopiemessungen mit Hilfe eines Signalanalysators durchgeführt, wobei die unterschiedlichen Frequenzspektren einzeln (hintereinander) gemessen wurden. Im Gegensatz dazu wird bei der hier eingeführten Messmethode der Signalanalysator (SR785) durch eine schnelle Datenerfassungskarte (NI PCI-6281) ersetzt und das von der Probe kommende, zeitlich aufgelöste Messsignal direkt gemessen. Anschließend werden aus diesem Zeitsignal sukzessiv die einzelnen Frequenzspektren berechnet. Dadurch ist diese Messmethodik zeiteffizienter als die Messung mit dem Signalanalysator. Zudem wird abhängig von der Messdauer und der betrachteten Frequenz eine wesentlich höhere Statistik der einzelnen Frequenzspektren erreicht. Werden beispielsweise mit dem Signalanalysator 64 100 Hz-Spektren, 64 50 Hz-Spektren und 64 25 Hz-Spektren gemessen, so entspricht dies einer Messzeit von  $t_{Mess} = t_{100\text{ Hz}} + t_{50\text{ Hz}} + t_{25\text{ Hz}} = 256\text{ s} + 512\text{ s} + 1024\text{ s} \approx 30\text{ min}$ . Wird mit der Datenerfassungskarte eine  $t_{Mess} = 1024\text{ s} \approx 17\text{ min}$  lange Messung durchgeführt, so können aus dem Zeitsignal dieser Messung 64 25 Hz-Spektren, 128 50 Hz-Spektren und 256 100 Hz-Spektren abgeleitet werden. Dies entspricht ungefähr der Hälfte der benötigten Messdauer des Signalanalysators bei gleichzeitig (teilweise) höherer Statistik der Spektren. Da die kleinstmögliche Frequenz durch die Dauer der Messung festgelegt ist, sind zudem Spektren niedrigerer Frequenzen zugänglich (hier:  $f_{min} = 0.39\text{ Hz}$ ). Die Messungen dieser Masterarbeit wurden zudem automatisiert durchgeführt. Dies ermöglichte in Verbindung mit der Zeitersparnis bei den Messungen eine hohe Punktdichte im betrachteten Temperaturbereich.

Zur Überprüfung der mit der Karte gemessenen Spektren wurden Vergleichsmessungen mit dem Signalanalysator durchgeführt. Dieser Vergleich zeigt, dass die mit der Karte gemessenen Verläufe der spektralen Leistungsdichte bis auf einen konstanten, von der verwendeten Filterfunktion abhängigen, Kalibrierungsfaktor mit den Messergebnissen des Signalanalysators quasi identisch sind.

Ein weiterer Vorteil dieser neuen Messmethodik ist, dass das sogenannte Zweite Spektrum  $S_2(f_2, f_1)$  berechnet werden kann, da im Gegensatz zu den Messungen mit dem Signalanalysator das gesamte von der Probe kommende Zeitsignal ( $R(t)$ ) zur Verfügung steht. Das Zweite Spektrum ist die spektrale Leistungsdichte des Ersten Spektrums und somit ein Maß für die zeitliche Entwicklung der Fluktuationen. Im Fall von sogenanntem gaußverteilterm Rauschen<sup>11</sup> wird davon ausgegangen, dass das  $1/f$ -Rauschen durch eine Vielzahl voneinander unabhängiger Fluktuatoren (Zwei-Niveau-Prozesse) hervorgerufen wird. Für solches gaußverteilte Rauschen ist jegliche Information im ersten (Mittelwert) und zweiten (Varianz) zentralen Moment enthalten und die Betrachtung höherer Momente ist nicht notwendig. Es ist ein frequenzunabhängiger („weißer“) Verlauf des Zweiten Spektrums zu erwarten. Für den Fall, dass die Fluktuatoren miteinander in Wechselwirkung stehen, kann dies dazu führen, dass der Rauschprozess nicht mehr gaußverteilt ist. Bei solchem nicht-gaußverteiltem Rauschen ist die ausschließliche Betrachtung des Ersten Spektrums für eine vollständige Beschreibung des Rauschvorganges nicht mehr ausreichend. Das Zweite Spektrum ist in diesem Fall nicht mehr weiß, sondern zeigt ebenfalls  $1/f$ -artiges Verhalten:  $S_2(f_2, f_1) \propto 1/f^\beta$ . Die Betrachtung des Zweiten Spektrums ist beispielsweise bei der Beschreibung von Spingläsern hilfreich. Hier ist es möglich, mit Hilfe des Zweiten Spektrums zwischen dem Droplet-Modell und dem hierarchischen Modell zu unterscheiden. Um Fehler bei der Signalverarbeitung zu verhindern, wurde in dem hier verwendeten Messaufbau der in den Messgeräten integrierte Tiefpassfilter verwendet. Es wäre jedoch sinnvoll, in Zukunft den Messaufbau durch einen eigenständigen Tiefpassfilter zu erweitern, um eine bessere Verarbeitung des Signals zu gewährleisten. Zur Auswertung des Messsignals wurden in *Python 2.7* geschriebene Programme verwendet. Bei dieser Version von *Python* handelt es sich um eine 32-Bit-Anwendung. Der Nachteil von 32-Bit-Anwendungen ist, dass diese unter den Betriebssystemen von Microsoft maximal 2 GB des Arbeitsspeichers nutzen können. Um dieses Problem zu umgehen, wäre es sinnvoll, auf eine 64-Bit-Version von *Python* umzusteigen (*Python 3.xx*).

Zur Einführung und zum Testen dieser neuen Messmethode wurden Messungen an Nickelatproben durchgeführt. Bei undotiertem  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  handelt es sich um einen antiferromagnetischen Isolator. Im dotierten Fall  $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Y}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) kommt es zu einem Ladungsordnungs- sowie einem Spinordnungsüber-

---

<sup>11</sup>Mit gaußverteilterm Rauschen sind Rauschprozesse gemeint, deren Wahrscheinlichkeitsdichte gaußverteilt ist.

gang bei den dotierungsabhängigen Übergangstemperaturen  $T_{CO}$  und  $T_{SO}$ . Die Kristallstruktur der Nickelate ist die gleiche wie bei den supraleitenden Kuperaten und besteht abwechselnd aus einer leitenden und einer isolierenden Schicht. Die Ladungs- und Spinordnung findet innerhalb der leitenden Schichten statt, was zu einem quasi zweidimensionalen Verhalten führt. Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden drei unterschiedliche Nickelatproben in dem Temperaturbereich  $T = 180 - 280$  K untersucht:  $\text{La}_{1.67}\text{Ba}_{0.33}\text{NiO}_4$  (kurz: LBNO),  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_4$  (kurz: LSNO) und  $\text{La}_{1.67}\text{Ca}_{0.33}\text{NiO}_4$  (kurz: LCNO). Hierbei ist bei der LSNO- und der LCNO-Probe ein ähnliches Verhalten zu beobachten. In beiden ist in dem temperaturabhängigen Verlauf der normierten spektralen Leistungsdichte bei einem Hertz  $S_R/R^2(1\text{ Hz})$  (auch Rauschamplitude genannt) eine Anomalie zu erkennen, welche vermutlich mit dem Ladungsordnungsübergang zusammenhängt. Im Gegensatz dazu ist im temperaturabhängigen Verlauf der normierten spektralen Leistungsdichte  $S_R/R^2(1\text{ Hz})$  im Falle der LBNO-Probe kein Hinweis auf den Ladungsordnungsübergang zu beobachten. Dieses unterschiedliche Verhalten der Nickelatproben könnte verschiedene Gründe haben. Da es sich um polykristalline Proben handelt, genauer gesagt, um aus einem Pulver geformte Pellets, entspricht eine Messung einer Mittelung über die verschiedenen Orientierungen ( $c$ -Richtung,  $ab$ -Ebene) entlang des Strompfades. Es ist möglich, dass im Falle eines Einkristalles, abhängig von der Orientierung ( $c$ -Richtung,  $ab$ -Ebene), unterschiedliches Rauschverhalten zu beobachten ist. Um diesen Erklärungsansatz zu überprüfen, wäre es sinnvoll, richtungsabhängige Messungen an einem Einkristall durchzuführen.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass das unterschiedliche Verhalten in Verbindung mit der kommensurablen Anordnung für  $x = 1/3$  bzw. inkommensurablen Anordnung für  $x \leq 1/3$  der Löcher zum zugrunde liegenden Kristallgitter steht. Im Falle einer kommensurablen Anordnung der Löcher kommt es zu einem halbgefüllten Elektronenband, welches sich aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in ein leeres oberes und ein gefülltes unteres Hubbard-Band aufspaltet, was ein isolierendes Verhalten des ladungsgeordneten Zustandes zur Folge hat. Aufgrund dessen ist der Ladungsordnungsübergang mit einem Metall-Isolator-Übergang vergleichbar. In der Regel ist die Fluktuationsspektroskopie sensitiv auf Metall-Isolator-Übergänge. Deshalb ist es möglich, dass die bei der LSNO- und LCNO-Probe beobachteten Anomalien im Verlauf der normierten Rauschamplitude

$S_R/R^2(1\text{ Hz})$  aus solch einem Metall-Isolator-Übergang im Falle einer kommensurablen Anordnung der Löcher resultieren. Messungen der Hall-Konstante haben gezeigt, dass die inkommensurable Anordnung der Löcher als eine Art Dotierung des kommensurablen Falls interpretiert werden kann, wodurch freie Ladungsträger in den Hubbard-Bändern bestehen bleiben. Es ist somit möglich, dass ein scharfer Metall-Isolator-Übergang bei inkommensurabler Ordnung (teilweise) unterdrückt wird. Somit ist es möglich, dass es im Fall der LBNO-Probe zu einer inkommensurablen Anordnung der Löcher kommt mit (teilweise) unterdrücktem



Metall-Isolator-Übergang. Allerdings ist eigentlich aufgrund der Dotierungen bei der LBNO- und LCNO-Probe ( $x = 0.33$ ) eine kommensurable und bei der der LSNO-Probe ( $x = 0.3$ ) eine inkommensurable Anordnung der Löcher zu erwarten. Damit würde dies gleichzeitig bedeuten, dass es bei der Herstellung der Proben zu Abweichungen der Dotierungen gekommen ist. Um diesen Erklärungsansatz zu überprüfen, könnten Messungen an monokristallinen Nickelatproben mit unterschiedlichen Dotierungen ( $0.2 < x < 0.5$ ) durchgeführt werden.