Elektrischer Transport und remanentes Widerstandsschalten in $Pt - Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3 - Pt$ Sandwichstrukturen

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

---

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Malte Scherff

aus Göttingen

Göttingen, 2015

Betreuungsausschuss:

Prof. Dr. Christian Jooß, Institut für Materialphysik

Prof. Dr. Konrad Samwer, I. Physikalisches Institut

Mitglieder der Prüfungskommission:

Referent: Prof. Dr. Christian Jooß, Institut für Materialphysik

Korreferent: Prof. Dr. Konrad Samwer, I. Physikalisches Institut

weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Michael Seibt, IV. Physikalisches Institut

Prof. Dr. Angela Rizzi, IV. Physikalisches Institut

Prof. Dr. Hans Hofsäss, II. Physikalisches Institut

Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs, Institut für Materialphysik

Tag der mündlichen Prüfung: 2.9.2015

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **5**
2.1 PCMO Volumeneigenschaften . . . 6
2.1.1 Kristallstruktur . . . 6
2.1.2 Elektrischer Transport . . . 7
2.1.3 CMR-Effekt . . . 10
2.1.4 CER-Effekt . . . 10
2.2 Grenzflächen . . . 11
2.2.1 Vereinfachtes Bandschema von PCMO . . . 11
2.2.2 Modell mit Schottky-Barrieren . . . 12
2.2.3 Modell raumladungsbegrenzter Ströme . . . 13
2.3 Schalteffekt . . . 15
2.3.1 Schaltmechanismen . . . 16
2.3.2 Schaltmechanismen für PCMO . . . 17

3 Experimentelle Methoden **21**
3.1 Filmherstellung mittels Ionenstrahlsputtern . . . 21
3.2 Herstellung von Sandwichkontakten . . . 22
3.2.1 Flächenkontakte . . . 23
3.2.2 Säulenkontakte . . . 24
3.3 Filmwachstum . . . 26
3.3.1 Platin auf MgO-Substrat . . . 26
3.3.2 PCMO auf Platin . . . 26
3.4 Elektrische Messungen . . . 30
3.4.1 Widerstand unterhalb der Schaltschwelle . . . 30
3.4.2 Messmodus zur Charakterisierung des Schalteffektes . . . 31
3.4.3 Temperatur- und Magnetfeldvariation . . . 33
3.4.4 Temperaturabhängigkeit el. Transport im PCMO-Film . . . 33

4 Ergebnisse für elektrischen Transport **35**
4.1 Gesamtwiderstand von Pt-PCMO-Pt Sandwichstrukturen . . . 37
4.1.1 Vergleich Flächenkontakt und Säulenkontakt . . . 37
4.1.2 Flächenskalierung des Gesamtwiderstands . . . 38
4.1.3 Serienwiderstandsmodell . . . 39

4.2 Volumenanteil des elektrischen Widerstands . . . 40
4.2.1 R(T) mit Magnetfeldvariation . . . 41
4.2.2 Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen . . . 48
4.3 Grenzflächenanteil des elektrischen Widerstands . . . 52
4.3.1 Auftrennung der beiden Grenzflächen . . . 52
4.3.2 Kennlinien für verschiedene Oberelektroden . . . 53
4.3.3 R(T) für verschiedene Oberelektrodenmaterialien . . . 54

5 Diskussion für elektrischen Transport 59
5.1 Joulesche Wärme . . . 59
5.1.1 Thermischer Transport . . . 59
5.1.2 Thermische Devicezerstörung . . . 61
5.1.3 Finite Elemente Simulation . . . 62
5.1.4 Auswirkung auf PCMO-Schichtdickenvariation . . . 64
5.1.5 Einfluss der Probengeometrie . . . 65
5.1.6 Zuordnung von NDC und NDR zu Joulescher Erwärmung . . . 65
5.1.7 Zusammenfassung Joulesche Erwärmung . . . 67
5.2 Vergleich mit Volumenproben . . . 68
5.3 Vergleich mit Sandwichproben . . . 69
5.4 Auswahl Transportmodelle . . . 70
5.4.1 Thermisch aktivierter Polaronentransport . . . 70
5.4.2 Alternative Transportmodelle . . . 70
5.5 Anpassung des therm. aktivierten Polaronentransports . . . 72
5.6 Grenzflächenmodell . . . 74
5.7 Elektrischer Transport und Widerstandsschalten . . . 77

6 Ergebnisse für remanentes Widerstandsschalten 79
6.1 Schaltregime . . . 80
6.2 Nicht reversible Widerstandsänderungen . . . 84
6.3 Pulslängen . . . 86
6.4 Überlagerung der Regime . . . 88
6.5 Eigenschaften unterschiedlicher Schaltzustände . . . 92
6.5.1 PS-Schaltzustände . . . 92
6.5.2 NS-Schaltzustände . . . 94
6.6 Übersicht Relaxationseffekte der Zustände . . . 96
6.6.1 PS-Relaxation . . . 96
6.6.2 NS-Relaxation . . . 98

7 Diskussion für remanentes Widerstandsschalten 101
7.1 Lokalisierung der Effekte . . . 102
7.1.1 Widerstandsverteilung im Herstellungszustand . . . 102
7.1.2 Widerstandsschalten . . . 104
7.2 Einflussgrößen . . . 107
7.2.1 Elektrisches Feld, Stromdichte und Temperatur . . . 107
7.2.2 Herstellungsparameter . . . 108
7.2.3 Kontaktgeometrie . . . 115

7.2.4 Schalttemperatur . . . 115
7.3 Auswahl Schaltmodell . . . 116
7.4 Modellbildung mit Sauerstoffmigration . . . 117
7.4.1 Modellbildung NS . . . 117
7.4.2 Modellbildung PS . . . 119
7.5 Ionenmigration und Konzentrationsgradient . . . 121
7.6 Feldabhängigkeit des Schalthubs . . . 124
7.7 Zeitliche Entwicklung im elektrischen Feld . . . 125
7.7.1 Akkumulation und Sättigung für PS . . . 125
7.7.2 Akkumulation und Sättigung des NS . . . 128
7.7.3 Pulszahl-Gedächtnis-Effekt . . . 131
7.8 Modellbewertung und Alternativen . . . 133
7.8.1 Sauerstoffleerstellenmigration zwischen Grenzfläche und Reservoir . . . 133
7.8.2 Sauerstoffmigration zwischen Grenzfläche und Zwischengitter . . . 135
7.8.3 Strukturell elektronischer Phasenübergang . . . 137

8 Zusammenfassung 139

9 Anhang 143
9.1 Abkürzungen . . . 143
9.2 Auswirkung der Kontaktgeometrie . . . 144
9.2.1 Vergleich Säulen- und Flächenkontakte . . . 144
9.2.2 PCMO Schichtdicke . . . 148
9.3 Schalten bei verschiedenen Temperaturen . . . 150
9.4 Modelle für Schalten an einer Grenzfläche . . . 153
9.5 Modelle für Pulszahl-Gedächtnis-Effekt des NS . . . 154
9.5.1 Speicher im PS-HRS mit Kopplung über Spannung . . . 154
9.5.2 Speicher im NS-LRS . . . 155
9.5.3 Speicher im gemeinsamen Reservoir . . . 156
9.6 Relaxationseffekte nach dem Schalten . . . 158
9.6.1 Relaxation der PS-Zustände . . . 158
9.6.2 Relaxation der NS-Zustände (mit PS-Einfluss) . . . 162
9.6.3 Funktionsanpassung . . . 166
9.6.4 Einseitiges Schalten (Reine Zustände) . . . 168
9.6.5 Diskussion der Relaxationsprozesse für PS und NS . . . 170

„Never give up, never surrender!“
Cmdr. Peter Quincy Taggart (Galaxy Quest)

Kapitel 1

Einleitung

Das Manganat $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (im Folgenden PCMO) zeigt als dünner Film zwischen zwei Metallelektroden (Sandwichkontakt) einen remanenten Widerstandsschalteffekt[1]. Das bedeutet, dass ein angelegter Spannungspuls hinreichernder Stärke den Widerstand des Systems kontrolliert zwischen einem hochohmigen Widerstandszustand (high resistance state) HRS und einem niederohmigen Zustand (low resistance state) LRS verändern kann. Die Änderung ist dabei remanent, bleibt also nach dem Puls erhalten und wird erst durch einen Puls entgegengesetzter Spannungspolarität (bipolares Schalten) aufgehoben. Eine offensichtliche Anwendung dieses Effektes wären R-RAM-Strukturen[1] als Datenspeicher [2]. Schalteffekte lassen sich in zahlreichen Oxidsystemen finden (TiO_x [3],NiO_x [4] oder AlO_x[5]). Gerade bei einfachen Oxiden lassen sich oft durch direkte Beobachtungen mechanistische Ursachen wie z.B. leitfähige Filamente finden. Anhand der Bandbreite möglicher Oxide und Elektrodenmaterialien überrascht es daher nicht, dass unterschiedliche Mechanismen verantwortlich zu sein scheinen. Im Gegensatz zu den einfachen Oxidsystemen zeigt sich bei der Interpretation des Schalteffektes in PCMO-Kontakten ein uneinheitliches Bild der vorgeschlagenen Modelle: z.B. Einfangen von Ladungsträgern [6], Jahn- Teller-Effekt [7], Mott-Übergang [8], Sauerstoffmigration [9].

Häufig werden bei diesen Modellen die starken Korrelationseffekte im PCMO nur teilweise oder gar nicht berücksichtigt. So erfolgt der Transport im PCMO durch kleine Polaronen [10] und zeigt bei tiefen Temperaturen kolossale Widerstandseffekte im magnetischen Feld (CMR [11]) bzw. elektrischen Feld (CER [12, 13]), die sich durch Änderung des Widerstandes um Größenordnungen bemerkbar machen. Diese Effekte zeigen den enormen Einfluss der Ordnungsphänomäne aufgrund der starken Korrelation von Struktur, Magnetismus und Ladung auf den Widerstand. Unter direkter Beobachtung (durch In-situ-TEM[2]) konnten auch bei Raumtemperatur durch elektrische Stimulation Ordnungseffekte induziert werden [13]. Aufgrund dieser Befunde ergibt sich eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit: Welche Rolle spielen die Korrelationseffekte im PCMO für den elektrischen Transport und den Schalteffekt in Sandwichstrukturen?

[1] resistive-random access memory
[2] Transmissionselektronenmikroskop

In Sandwichstrukturen mit kleinen vertikalen und großen lateralen Abmessungen ist der Volumenwiderstand häufig klein im Verhältnis zu den Grenzflächenbeiträgen. In solchen durch die Grenzflächen dominierten Systemen müssen zumindest zwei Aspekte im Hinblick auf die Korrelationseffekte berücksichtigt werden: In den Grenzflächen treten hohe elektrische Felder auf, die die Mobilität der Ladungsträger stark vergrößern und im Grenzfall zu einer Dissoziation der Polaronen (Trennung von Ladung und Verzerrungsfeld) führen könnten. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass es sich im PCMO um Loch-Polaronen handelt, so dass es zu einer Elektron-Loch-Annihilation bei Elektronextraktion in das Metall bzw. einer Paarbildung bei Injektion aus dem Metall kommt. Durch Übertragung von Ergebnissen bei Ladungsübergängen an Metall/Polymer-Grenzflächen (mit polaronischer Leitfähigkeit im Polymer) auf die PCMO/Metallgrenzfläche wären Limitierung z.B. aufgrund einer Injektionsbarriere [14] oder durch den langsamen Abtransport der Polaronen aus dem unmittelbaren Bereich an der Grenzfläche [15] denkbar.

Daher muss vor dem eigentlichen Schalteffekt zunächst der elektrische Transport in der Metall-PCMO-Metall Sandwichgeometrie untersucht werden, da er sich aufgrund der Grenzflächen vom reinen Volumentransport unterscheiden sollte. Dies erfolgt im ersten Teil dieser Arbeit anhand elektrischer Transportmessungen mit Spannungen unterhalb der Schaltschwelle also ohne remanentes Widerstandsschalten. Da die Ausprägung von CMR und CER, aber auch die Aktivierungsenergie des Polaronentransportes als Sonde die Korrelationseigenschaften verwendet werden können, werden neben der Spannungsabhängigkeit des Raumtemperaturwiderstands auch seine Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit betrachtet. Um den Blick auf das PCMO zu fokussieren und den Einfluss der Elektrodenmaterialien z.B. durch Oxidationseffekte (z.B. Al [16] oder Ti [17]) zu reduzieren, wurden inerte Edelmetallelektroden (meist Platin) verwendet. Da diese Kontakte einen sehr geringen Widerstand aufweisen, ist die Verwendung kleiner, strukturierter (μm-Skala) Kontakte nötig. Aufgrund der in diesen Kontakten möglichen hohen Leistungsdichten muss auch Joulesche Erwärmung berücksichtig werden, die aufgrund der thermischen Aktivierung des Polaronentransportes einen deutlichen Einfluss auf den Probenwiderstand ausübt. Somit ist ein weiterer Schwerpunkt des Transportteils dieser Arbeit auch die Trennung der Einflüsse von Spannung und Joulescher Erwärmung, insbesondere bei tiefen Temperaturen im Bereich der kolossalen Widerstandseffekte.

Des Weiteren wurden die Herstellungsparameter für die Kontakte variiert, die sowohl Grenzflächen- und Volumeneigenschaften (unterschiedlich) beeinflussen als auch unterschiedliche Auswirkungen auf die sehr defektsensitiven Korrelationseffekte zeigen. In dieser Arbeit wurde daher variiert:

- Schichtdicke- und Fläche der Sandwichkontakte
- Das Oberelektrodenmaterial (Pt,Au und Ag)
- Die Dotierung von PCMO (Sauerstoff und/oder Kationendotierung)
- Die thermische Ankopplung des Kontaktes (Unterschiedlicher Einfluss von Joulescher Erwärmung)

Neben dem Einfluss dieser Parameter auf den elektrischen Transport liefern ihre Auswirkungen auf den Schalteffekt grundsätzliche Hinweise auf die Natur des Schalteffektes. Mit dieser Grundlage konnte der Schwerpunkt der Untersuchung der Schalteffekte im zweiten Teil nach einer allgemeinen Erläuterung der beobachteten Effekte auf eine systematische elektrische Charakterisierung gesetzt werden. Insbesondere die hierbei ermittelten zeitlichen Abhängigkeiten gestatten einen tieferen Einblick in die möglichen Mechanismen. Abschließend werden verschiedene Modelle diskutiert, wobei sich ein Leerstellenmigrationsmodell mit Metall-Isolatorübergang trotz offener Fragen als der plausibelste Erklärungsansatz erweist.

Kapitel 2

Grundlagen

Das in dieser Arbeit verwendete $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ mit $x = 0.3$ (im Folgenden PCMO) ist ein hochkorreliertes System mit einem kompexen elektronischen Phasendiagramm. Als Eigenschaften des PCMO (-Volumens) werden daher zunächst die Kristallstruktur bei unterschiedlichen Temperaturen, der elektrische Transport durch kleine Polaronen und die resultierenden kollosalen Widerstandseffekte vorgestellt. Da in dieser Arbeit das PCMO als dünner Film zwischen zwei Metallelektroden (Sandwichkontakt) vorliegt, müssen zusätzlich Grenzflächen (GF) zwischen Metall und PCMO berücksichtigt werden. Hierzu werden die in der Literatur für diese Geometrie meist verwendeten Halbleitermodelle (Schottky-Kontakt) bzw. Defektmodelle (raumladungsbegrenzte Ströme) vorgestellt. Abschließend wird der Widerstandsschalteffekt durch Spannungspulse zunächst allgemein für Oxide und schließlich speziell für das vorliegende PCMO vorgestellt.

2.1 PCMO Volumeneigenschaften

2.1.1 Kristallstruktur

Das schematische Phasendiagramm in Abbildung 2.2 (a) zeigt die auftretenden Phasen für den relevanten Dotierungsbereich des PCMOs (um $x = 0.3$). Für hohe Temperaturen weist das PCMO eine kubische Einheitszelle (Raumgruppe $R\bar{3}c$) auf, dargestellt in Abbildung 2.1(a). Die Einheitszelle besteht aus einem Würfel mit Praseodymatomen an den Ecken (A-Plätze). Die Sauerstoffatome besetzen flächenzentrierte Positionen und bilden mit dem raumzentrierten Manganatomen (B-Plätze) MnO_6-Oktaeder („Sauerstoffoktaeder“). Die anteilige Substitution von Pr^{3+} durch Ca^{2+} auf den A-Plätzen führt zu einer Loch-Dotierung des PCMO.

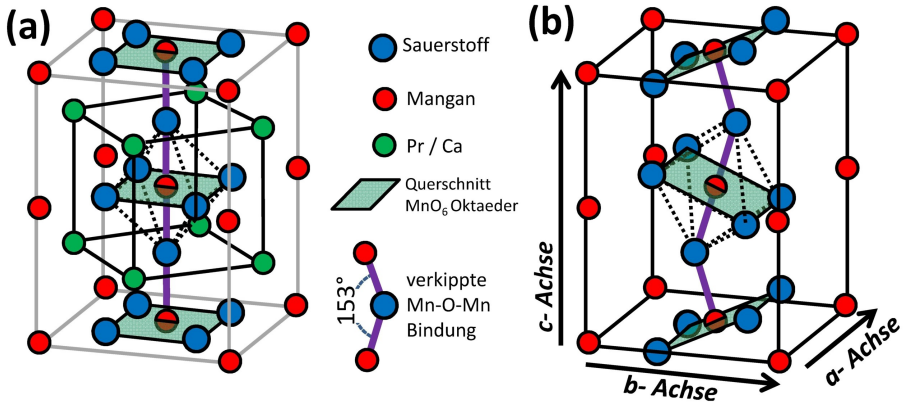

Abbildung 2.1: Struktur des PCMO für (a) die kubische Hochtemperaturphase ($T > 900°C$) mit Pr/Ca (grün) als Ecken der kubischen Einheitszelle und (b) die durch Verkippung der MnO_6-Oktaeder entstehende orthorhombische Phase (für Übersichtlichkeit Einheitszelle ohne Pr/Ca und Verkippung in a-Richtung).

Für Temperaturen $< 1100K$ [18] geht die kubische Kristallstruktur durch eine regelmäßige Verkippung der Sauerstoffoktaeder in eine paramagnetisch isolierende[1] (**PI**) Phase mit vergrößerter Einheitszelle über (Raumgruppe $Pbnm$, siehe Einheitszelle in Abb. 2.1(b)), die auch die Raumtemperaturphase bildet. Unterhalb einer kritischen Temperatur $T_{CO,PCMO}$ beginnen sich im PCMO neben der PI-Phase ladungs- und orbital geordnete [2] Bereiche zu bilden (Raumgruppe $P2_1mn$) [19]. Der Anteil an geordneter Phase nimmt kontinuierlich zu, so dass es sich von $T_{CO,PCMO} \approx 230K$ bis ca. $80K$ [20] um ein Phasenkoexistenzgebiet beider Phasen handelt. Unterhalb der Neel-Temperatur des PCMO ($T_{Neel,PCMO} \approx 140K$ [21]) zeigt die geordnete Phase einen Übergang in eine ferngeordnete, anti-ferromagnetisch isolierende Phase (**AFM-I-Phase**), bei der sich die Spins anti-ferromagnetisch in einer CE-Struktur ausrichten [22].

[1] im Vergleich zu einem metallischen Leiter
[2] engl. charge ordered/orbital ordered (**CO/OO-Phase**)

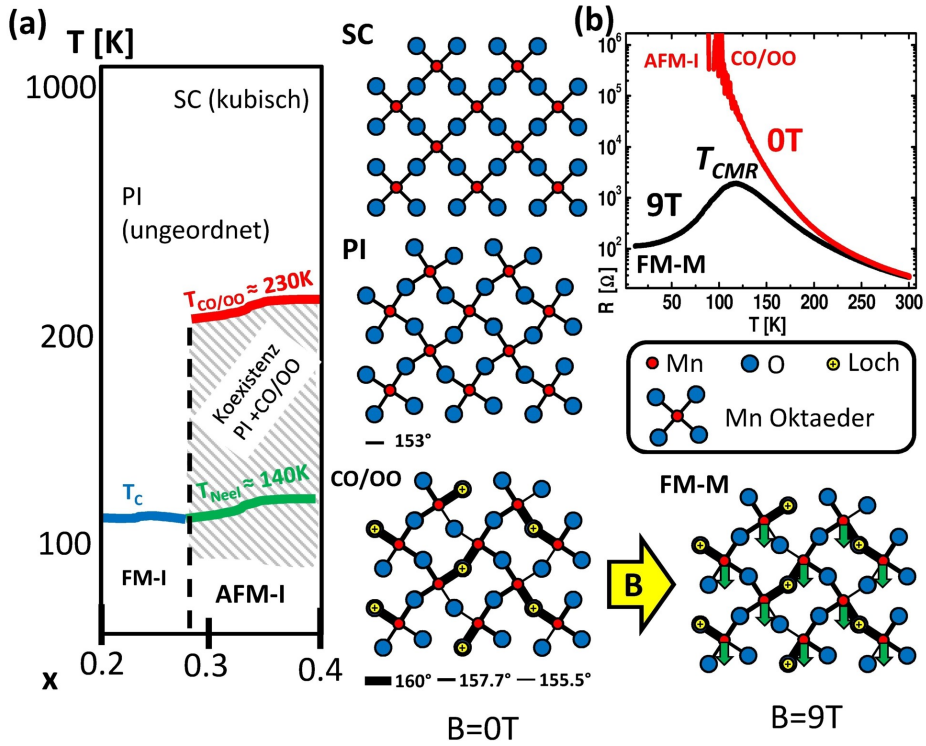

Abbildung 2.2: (a) Schematischer Ausschnitt des Phasendiagramms um den relevanten Dotierungsbereich $x = 0.3$ (nach *Tonogai et al. (2000)* [23] bzw. [21]) mit Skizzen der Phasen (Querschnitte durch das Zentrum der $Mn - O_6$-Oktaeder mit Löchern (Polaronen) lokalisiert auf O-Plätzen und geordnet für die CO/OO-Phase). (b) Auswirkungen auf den Widerstand (CMR-Effekt) anhand einer exemplarischen $R(T)$-Messung mit und ohne äußeres Magnetfeld.

2.1.2 Elektrischer Transport

Im PCMO erfolgt der elektrische Transport über die Bewegung kleiner Polaronen [10, 24], welche ein Quasiteilchen aus Ladung und durch Polarisation entstandenem Verzerrungsfeld im Kristallgitter darstellen. Im elektrischen Feld findet der Ladungstransport entlang der $Mn - O - Mn$-Bindungen statt. Dieser Bindungswinkel bestimmt den Überlapp J und damit den elektrischen Widerstand. Je nach betrachtetem Temperaturregime erfolgt die Beschreibung des Transports der kleinen Polaronen durch ein **thermisch aktiviertes Hüpfen** oder einen **kohärenten Bandtransport** [20].

Thermisch aktiviertes Hüpfen ($150K < T$)

Thermisch aktivierter Polaronentransport (TAP) erfolgt für kleine Polaronen nach *Holstein* [25] in einem einfachen Modell: Im sogenannten „Two-site-model“ springt ein Ladungsträger in einem Molekül zwischen zwei möglichen Plätzen, an denen er jeweils eine Verzerrung verursacht. Das Modell ist nur gültig oberhalb der halben Debye-Temperatur ($1/2\Theta_D \approx 163K$ für PCMO [26]) und kann bei Anwendung auf das PCMO

Details wie z.B. den zunehmenden Anteil der hochohmigen CO/OO-Phase zu tiefen Temperaturen nicht berücksichtigen. Es folgt:

$$\sigma_{hop,ohm}(T) = \frac{\sigma_0}{T^q} e^{\frac{-E_A}{k_B \cdot T}} \quad \sigma_0 = \frac{n_0 e^2 a^2 \omega_0}{2\pi k_B} \tag{2.1}$$

Wobei $q = 1$ für die im PCMO näherungsweise relevante adiabatische Bewegung gewählt wird [20] ($q = 1.5$ für den anti-adiabatischen Fall). Für eine Dotierung von $x = 0.3$ ergibt sich eine Ladungsträgerdichte von ca. $n_0 = 2.2 \cdot 10^{+27} 1/m^3$, eine Phononenfrequenz („Anklopffrequenz“) $\omega_0) = 1.4 \cdot 10^{13} \ 1/s$ und ein Mn-Abstand („Hüpfweite“) von $a = 3.86 \cdot 10^{-10} m$. Die typische Aktivierungsenergie E_a beträgt etwa $140 meV$ [20].

Große elektrische Felder In einer Sandwich-Geometrie mit dünnem PCMO-Film zwischen zwei Metallelektroden treten aufgrund der geringen Elektrodenabstände schon bei moderaten elektrischen Spannungen große elektrische Feldstärken auf. Für Felder $2k_BT/ea < E << 4E_a/ea$ muss ein Korrekturterm berücksichtigt werden (nach *Böttger und Bryskin* [27]):

$$\sigma_{hop}(E,T) = \sigma_{hop,ohm}(T) \cdot \frac{sinh\,(eEa/2k_BT)}{eEa/2k_BT} \cdot exp\left(-(eEa)^2/16E_a k_B T\right) \tag{2.2}$$

Der erste Term berücksichtigt die Verkippung der Potentiallandschaft durch das externe elektrische Feld, der zweite die Tunnelwahrscheinlichkeit. Es ergibt sich durch letzteren Term in der Feldabhängigkeit der Leitfähigkeit ein Maximum, wenn $eEa = 4E_a$. Spätestens dort endet die Gültigkeit der Formel, da durch die extreme Potentialverkippung zunehmend die Tunnelwahrscheinlichkeit unterdrückt wird. Für PCMO[3] gilt daher dieses Modell höchstens bis zu kritischen Feldgrößen von etwa $10^{+6} V/cm$.

Joulesche Erwärmung Aufgrund des relativ geringen Widerstandes des PCMO-Films kann es in einer Sandwichstruktur bereits bei kleinen Spannungen zu großen Strom- und damit Leistungsdichten kommen. Bei kleinen Kontaktdimensionen (μm) muss daher für den Transport eine Joulesche Erwärmung durch den Transport selber ($T = T(j,U)$) berücksichtigt werden. So können sich bei hohen Leistungsdichten aufgrund der thermischen Aktivierung negativ differentielle Widerstände (für zunehmende Stromstärke wird weniger Spannung benötigt) durch Widerstandsverringerung in den Kennlinien ergeben. [4]. Die Auswirkungen sind in Abbildung 2.3 skizziert.

[3] $E_A \approx 140 meV; a \approx 3.86 \cdot 10^{-10} m$

[4] Siehe hierzu z.B. *Balcells et al.* für analoges System [28] oder eine ausgiebige Diskussion für dieses System in der *Diplomarbeit von B.U.Meyer* [29]

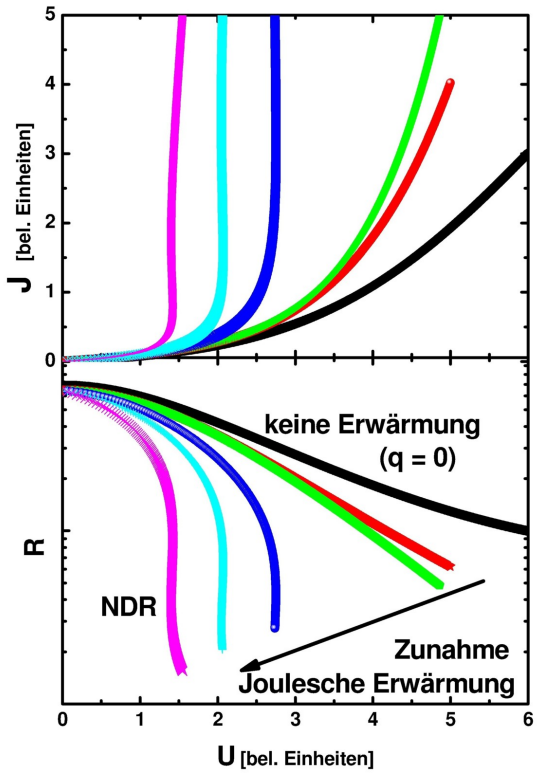

Abbildung 2.3: Schematischer Einfluss Joulescher Erwärmung auf die Krümmung einer Kennline nach Formel 2.2. Hierzu wurde die Joulesche Erwärmung mit der Proportionalität $T = q \cdot U \cdot J$ berücksichtigt. Dargestellt ist ausgehend von $q = 0$ (schwarz, keine Erwärmung) der Verlauf jeweils für sukzessiv erhöhte Proportionalitätsfaktoren bis zum Auftreten negativ differentieller Widerstände NDR).

Kohärenter Bandtransport ($T < 60K$)

Als kohärenter Bandtransport wird das gleichzeitige Tunneln von Ladung und Verzerrungsfeld zu einem benachbarten Platz bezeichnet. Dies geschieht nur bei tiefen Temperaturen und liefert einen bandartigen Transport. Es ergibt sich für den Widerstand eine Summe aus temperaturunabhängigem Restwiderstand (ρ_R) aufgrund von Defekten und einer Phononenstreuung ρ_{PhS} , womit nach [30] für die Leitfähigkeit folgt:

$$\sigma_{tunnel,ohm}(T) \approx [\rho_R + \rho_{PhS}]^{-1} = \left[4\rho_{LT}T^q e^{\frac{-E_{Ph}}{k_B \cdot T}} + \rho_R\right]^{-1} \tag{2.3}$$

Als besonders wichtiger Unterschied zum thermisch aktivierten Hopping in Formel 2.1 lässt sich das umgekehrte Vorzeichen in der Aktivierung erkennen, das einen Anstieg der Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur zur Folge hat (siehe z.B. [31]).

2.1.3 CMR-Effekt

Die hochohmigen, geordneten *CO/OO* (bzw. *AFM-I*)-Bereiche können durch Kopplung mit einem (hinreichend starken) externen Magnetfeld (siehe hierzu Feldvariation in Abbildung 4.4) durch einheitliches Ausrichten der Manganspins in eine ferromagnetische, metallisch (**FM-M-Phase**) (leitfähige) Phase umgeordnet werden. Durch die gemeinsame Spinausrichtung ergibt sich die Möglichkeit eines magnetischen Doppelaustausches zwischen benachbarten Mn-Spins und damit insgesamt eine deutlich höhere, bandartige Leitfähigkeit, die gut mit kohärenten Polaronentunneln beschrieben werden kann. Sind hinreichend viele Bereiche bei tiefen Temperaturen durch das angelegte Magnetfeld in die **FM-M**-Phase übergegangen, kann durch Perkolation [32] eine deutliche Widerstandsreduktion um Größenordnungen erreicht werden (engl.: *colossal magneto resistance* **CMR**-Effekt, siehe z.B. Zusammenfassungen in [33, 34]). Im Vergleich zur feldfreien Abkühlung ergibt sich damit eine deutliche Widerstandsreduktion (siehe Beispiel für $R(T)$ in Abbildung 2.2). Die Temperatur des Widerstandsmaximums wird in dieser Arbeit mit T_{CMR} bezeichnet und aufgrund der Hysterese für Abkühlkurven angegeben. Da die Ordnungseffekte und damit der CMR-Effekt sensitiv für Defekte sind (z.B. [20]), zeugt eine möglichst hohe T_{CMR} von einem defektarmen Kristall. Auch ein möglichst kleines Verhältnis $R(10K)/R(300K)$ (in defektarmen Filmen lateral auch deutlich < 1 [35]) kann für eine solche Bewertung herangezogen werden, da bei $10K$ im Idealfall nur noch der defektabhängige Restwiderstand aus Formel 2.3 zu finden ist.

2.1.4 CER-Effekt

Ein weiterer kolossaler Widerstandseffekt ist der *colossal electro resistance* **CER**-Effekt: Er beschreibt eine deutliche Widerstandsreduktion durch ein elektrisches Feld bei tiefen Temperaturen auch ohne Magnetfeld. Die Absenkung ist hierbei deutlich stärker als die normale Spannungsabhängigkeit des Widerstands erwarten ließe, ist jedoch im Vergleich zu Widerstandsschalteffekten unabhängig von der Feldpolarität (unipolar) und zeigt keine Remanenz. Als Ursache wird das Aufbrechen der bei tiefen Temperaturen auftretenden hochohmigen *CO/OO*-Phase in Verbindung mit einem getriebenen Polaronenzustand durch elektrisches Feld angesehen. Bei Abkühlung von PCMO-Filmen mit hinreichend großer (Dauer-)Stromdichte zeigen sich so z.B. aufgrund der gleichzeitig immer weiter zunehmenden Spannung immer größere Abweichungen von der ohmschen Spannungskennlinie. Unterhalb einer kritischen Temperatur bzw. oberhalb einer bestimmten Spannung kann es zu einer sprunghaften Widerstandsreduktion (CER-Effekt) kommen, die erst bei höheren Temperaturen kontinuierlich abgebaut wird (deutliche Hysterese im elektrischen Dauerfeld). Es handelt sich um ein typisches Kennzeichen polaronischen Transports im PCMO [12, 13, 35].

2.2 Grenzflächen

In der Literatur wird zur Beschreibung von PCMO-Sandwich-Geometrien aufgrund der erwarteten Grenzflächendominanz fast ausschließlich **gegensätzliche Schottky-Barrieren** mit großen oder dominierenden Widerstandsbeiträgen (z.B. [36, 37]) oder das Modell der **Raumladungsbegrenzten Ströme** (z.B. in [6, 38–40]) verwendet. Beide Modelle werden in der Regel zur Beschreibung des Gesamtkontaktes verwendet und werden daher im Folgenden kurz vorgestellt. Als Grundlage wird zunächst ein einfaches **Halbleiterbandschema für PCMO** erläutert.

2.2.1 Vereinfachtes Bandschema von PCMO

In der Betrachtung des PCMOs als Halbleiter in Abbildung 2.4 werden das besetzte Valenzband und ein leeres Leitungsband aus $Mn - 3d - e_g-$ Zuständen gebildet (die Hybridisierung mit Sauerstoff $2p-$Zuständen ist hier im Folgenden nicht dargestellt). Die Polaronen (Löcher) besetzen ein schmales „Polaronenband“ direkt über dem Valenzband, womit die Fermienergie hier direkt über dem Valenzband zu erwarten ist. Da sich die Löcher in diesem Band bewegen können, kann dieses System als klassischer Lochleiter (mit entsprechend geringer Beweglichkeit usw.) betrachtet werden.

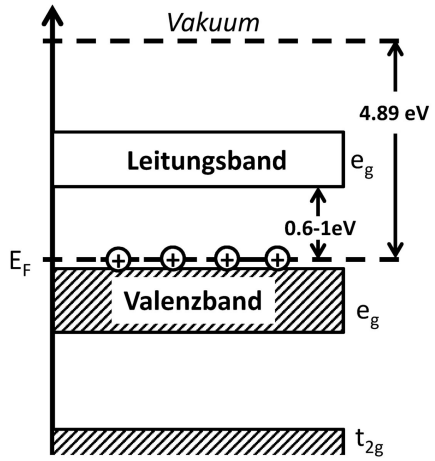

Abbildung 2.4: Schematisch vereinfachtes Bandmodell für PCMO mit $x = 0.3$. Löcher bilden ein schmales Polaronenband über dem letzten gefüllten $Mn-3d-e_g$ Valenzband (Hybridisiert mit Sauerstoff $2p-$ Zuständen), in dem sie sich bei thermischer Anregung auch bewegen. (nach [41])

2.2.2 Modell mit Schottky-Barrieren

Nach der klassischen Halbleitertheorie werden die Eigenschaften der Metall-HL-Grenzfläche durch die relative Lage der Fermienergien von Metall und HL zum Vakuumpotential bestimmt. Beim Kontakt werden durch Ausbildung einer Raumladungszone die Bänder des HL so verbogen, dass die Fermienergie in HL und Metall einheitlich werden. Ist die Austrittsarbeit des Halbleiters größer (kleiner) als die des beteiligten Metalls, ergibt sich eine Schottkybarriere (ohmscher Kontakt) durch positive (negative) Bandverbiegung (siehe Abb. (2.5)). Im Schottkyfall bildet die Raumladungszone eine gleichrichtende Diode (Sperrrichtung: positives Potential am Metall) für den skizzierten p-Halbleiter (PCMO).

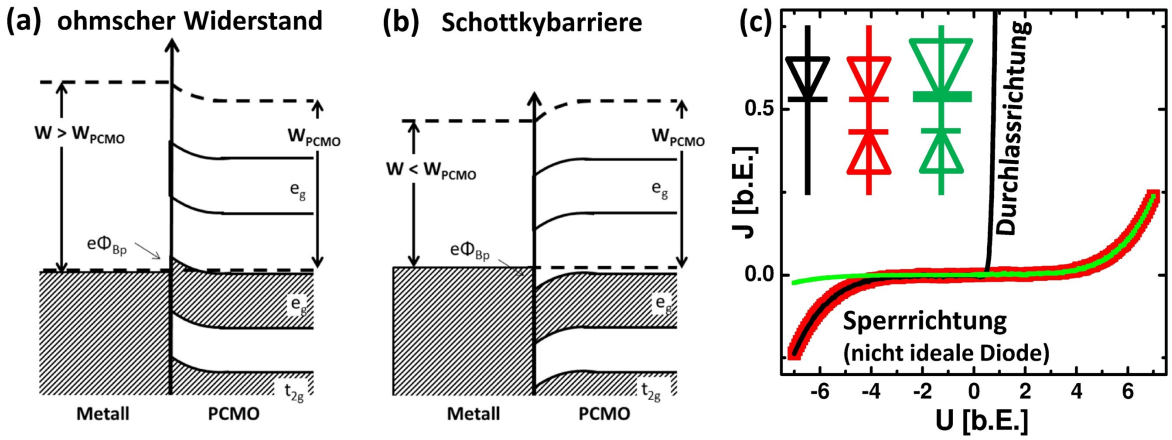

Abbildung 2.5: Bandschema Halbleiter-Metallkontakt (Betrachtung Lochtransport in p-Halbleiter) für (a) Austrittsarbeit $W_{Metall} > W_{PCMO}$ (**ohmscher Kontakt**) und (b) $W_{Metall} < W_{PCMO}$ (**Schottkykontakt**). Die Bandverbiegung im PCMO ist dargestellt unter der Annahme einer starren Bandnäherung. Ein korreliertes Elektronensystem sollte drastische Änderungen an der GF verursachen. (c) Schematische Kennlinien für eine einzelne Schottkybarriere (schwarz), zwei entgegensetzte identische Barrieren (rot) in Serie geschaltet und zwei entgegensetzte unterschiedliche Barrieren (grün) ebenfalls in Serie geschaltet (jeweils nicht-ideale Barrieren, siehe Text).

Es ergeben sich Werte von $W = 4.89eV$ [42] für $PCMO$ im Vergleich zu Pt $(5.32 - 5.66eV)$, Au $(4.8 - 5.4eV)$ und Ag $(4.1 - 4.6eV)$. Wie in Abbildung 2.5 zu erkennen ist, lässt dies für Au und Ag eine Schottky-Barriere und für Pt einen ohmschen Kontakt erwarten. Zur einfachen Beschreibung des Schottkykontaktes kann die *Schockly-Gleichung* verwendet werden, wodurch für eine einzelne, gleichrichtende Diode folgt:

$$j = J_s(T)\left(exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1\right) \tag{2.4}$$

mit J_s als Sättigungsstrom in Sperrichtung.

Bei einem Metall-Oxid-Metall-System sind zwei Kontakte entgegengesetzt in Serie geschaltet, wodurch jeweils eine Barriere in Sperr- und eine in Durchlassrichtung geschaltet ist. Da der Widerstand der Durchlassrichtung vernachlässigbar klein ist, bestimmt je nach Stromrichtung jeweils nur die Sperrrichtung einer der beiden Grenzflächen den Gesamtwiderstand. Bei einer idealen Diode nach Gleichung 2.4 würde hier nur ein spannungsunabhängiger Sättigungsstrom zu erwarten sein. Eine nicht-ideale Diode hingegen zeigt auch in Sperrichtung eine über den Sättigungsstrom hinausgehende, nicht lineare Kennlinie (Abbildung 2.5(c), schwarze Kennlinie). Bei sehr ähnlichen Barrieren könnten sich so auch stark nicht-lineare, aber insgesamt symmetrische Kennlinien ergeben (rote Kennlinie). Bei verschiedenen Elektrodenmaterialien dürften sich jedoch auch unterschiedliche Sperrrichtungsabhängigkeiten ergeben und damit insgesamt asymmetrische Kurven (grüne Kennlinie). Bei den meisten klassischen HL lassen sich jedoch bereits große Abweichungen von den theoretischen Vorhersagen durch die Schottky-Mott-Regel erwarteten GF-Eigenschaften finden, da Oxidoberflächen sich oft deutlich von Volumeneigenschaften unterschieden. Die Ursachen sind sowohl herstellungsbedingt als auch intrinsisch, z.B. erhöhte Defektdichten, inhomogene Dotierung, Oberflächenterminierungen oder starke Verspannungen mit jeweils unterschiedlichen elektronischen Auswirkungen. Allein durch hohe Dotierungen / Defektdichten können inbesondere die sperrenden Eigenschaften der Schottkybarriere durch Verringerung der Dicke (Tunnelmöglichkeit) bis hin zu einem ohmschen Verhalten verringert werden (siehe z.B. [43]).

2.2.3 Modell raumladungsbegrenzter Ströme

Liegen in einem Festkörper zwischen zwei metallischen Kontakten keine oder nur sehr wenige Ladungsträger vor (z.B. Isolator oder sehr schwach dotierter HL), so kann dennoch bei hinreichend großen elektrischen Feldern ein elektrischer Strom fließen, da Ladungsträger aus den Elektroden in den HL injiziert werden. Dies ist schematisch in Abbildung 2.6 (a) dargestellt (ohne Bandverbiegung an den Grenzflächen oder Feldverkippung). Der Einfachheit halber soll hier der Elektronentransport im Leitungsband (LB) diskutiert werden, ein Lochtransport im Valenzband (VB) funktioniert analog. Durch Streuprozesse ergibt sich beim Durchtritt der injizierten Ladungen durch den HL zunächst eine lineare Spannungsabhängigkeit ($J \propto U$). Die zusätzlichen, unkompensierten Ladungen bilden jedoch im HL ihr eigenes, das externe Feld abschirmende Feld (Raumladung) und verringern dadurch den fließenden Strom. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Raumladung und Strom ein. Mit der Poisson-Gleichung und der Näherung eines über den HL kontinuierlich durch die RL reduzierten elektrischen Feldes [5] ergibt sich das *Child Gesetz* für solch raumladungsbegrenzte Halbleiterströme (z.B. [44]):

$$J_{SCLC} \approx \epsilon\epsilon_0\mu\frac{U^2}{d^3} \tag{2.5}$$

[5] $E(0) = U/d$,$E(d) = 0$

mit den Parametern ϵ (Permittivität des HL),ϵ_0 (el. Feldkonstante), μ (Beweglichkeit im HL) und dem Abstand der Kontakte d (Dicke des HL). Die Grenzflächen selber haben in diesem Modell keinen Widerstandsbeitrag.

Freie (thermische) Ladungsträger Bei Raumtemperatur existieren im „realen“ HL aufgrund einfacher thermischer Anregung bereits Ladungsträger. Bei kleinen elektrischen Feldern sorgen sie zunächst für ein ohmsches Verhalten ($J \propto U$). Erst wenn oberhalb einer kritischen Spannung (U_x) vergleichbar viele Ladungsträger injiziert worden sind, beginnt der Stromverlauf dem SCLC-Modell ($J_{SCLC} \propto U^2$) zu folgen (schwarze Kurve in 2.6(b)). [6]

Ladungsträgerfallen Ungefüllte, zusätzliche Zustände (engl.: „traps“) in der Bandlücke des Halbleiters können injizierte Ladungsträger einfangen („trappen“). Für tiefe Traps (Niveau $E_1 < E_{F,0}$, rote KL in Abbildung 2.6) tragen die gefangenen, unkompensierten Ladungsträger nicht mehr zum Strom, aber immer noch zur Raumladung bei. Daher können im Gleichgewicht auch keine weiteren Ladungsträger mehr injiziert werden. [7] Es wird, proportional zur Spannung, daher immer nur eine bestimmte Menge an Traps gefüllt, die sich ohne äußeres Feld wieder entleeren. Zunächst können daher nur die thermisch aktivierten Ladungsträger (ohmsche KL) zum Strom beitragen. Sind alle Traps gefüllt (engl. „*trap fill limit*“ TFL), können bei weiterer Spannungserhöhung ($U > U_{TFL}$) injizierte Ladungsträger wieder am Transport teilnehmen. Da die Ladungsträgeranzahl schlagartig zunimmt, steigt der Strom sehr stark an: $J_{TFL} \propto U^x$ mit $x >> 1$. Irgendwann ist bei weiterer Erhöhung der Spannung (und damit der injizierten Ladungsträger) die Anzahl der getrappten Ladungsträger vernachlässigbar, wodurch sich der Verlauf dem $J_{SCLC} \propto U^2$ annähert. Diese drei Extremfälle (ohmsch, SCLC ohne traps und TFL) bilden in einer schematischen, doppeltlogarithmischen Darstellung ein Dreieck (grau schraffiert), in dem sich „reale“ KL befinden. Sind die Traps eher flach (Niveau $E_2 > E_{F,0}$, grüne KL in Abbildung 2.6), so können bereits vor Erreichen des TFL injizierte Ladungsträger am Ladungstransport teilnehmen (und damit dem $J_{SCLC}* \propto U^2$ folgen), indem sie thermisch von den Trapzuständen in das LB gehoben werden. Damit verzögert sich das Erreichen des TFL ($U_{TFL,2} > U_{TFL,1}$) je flacher die vorhandenen Traps sind. [8]. Gleichzeitig wird das Ende des ohmschen Bereiches früher erreicht (($U_{X,2} < U_{X,1}$)), da schneller injizierte Ladungsträger die bereits vorhandenen intrinsischen dominieren. Zu flache bzw. zu tiefe Traps haben daher keinen Einfluss auf den SCLC. [9]

[6] Poole-Frenkel Emission (feldverstärkte thermische Anregung) mit $j \propto U^2 \cdot exp(-\alpha/k_BT) \cdot exp(-\beta\sqrt{U})$ kann zusätzlich eine Rolle spielen.

[7] Im GG sind bei fester äußerer Spannung immer gleich viele injizierte Ladungsträger gleichzeitig im HL.

[8] Erst wenn das QuasiFermilevel $F(n_0 + n_{inj})$ den E_1 erreicht, sind all Traps gefüllt.

[9] siehe S24-25, *Lampert et al.* [45]

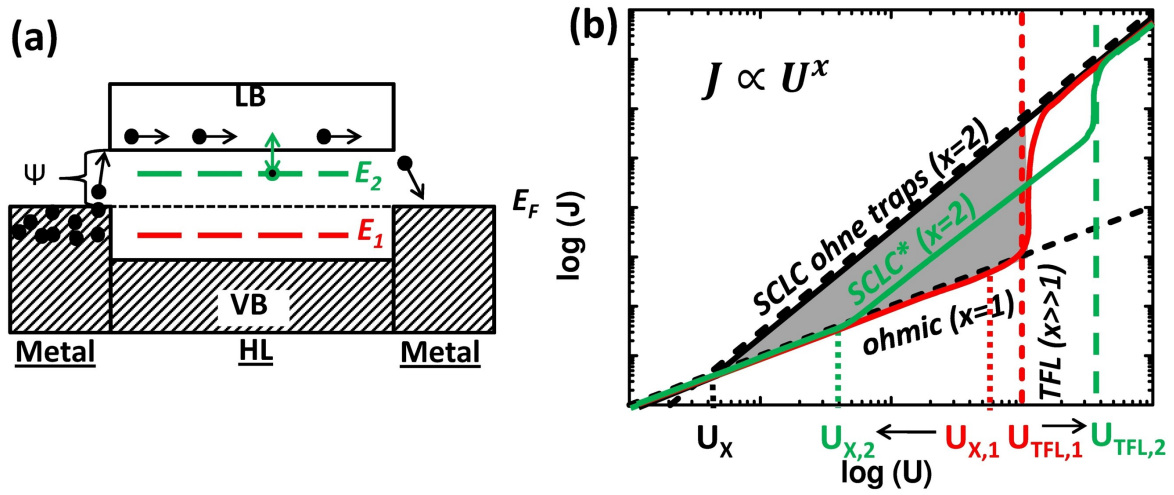

Abbildung 2.6: (a) SCLC-Bandmodell für Metall-HL-Metall-Kontakt (b) und zugehörige schematische Kennlinien ohne Traps (schwarz), mit *tiefen* Traps (rot, $E_1 < E_{F,0}$) und mit *flachen* Traps (grün, $E_{F,0} < E_2$). Je tiefer das Trapniveau, desto größer (kleiner) ist U_x (U_{TFL}).

Liegen mehrere verschiedene Trapniveaus vor, so ergeben sich durch jeweilige, verschiedene TFL-Regime sehr komplexe Kennlinien. Es überrascht daher auch nicht, dass in der Literatur eine große Bandbreite von Spannungsabhängigkeiten (Exponenten) des Stromes bei Metall-PCMO-Metall Kontakten den SCLC zugeordnet (z.B. $j \propto U^{1.4}$ [46] bis U^4 [47]) werden können, die oft fragwürdig erscheinen und recht allgemein [10] begründet sind. Das Füllen und Leeren von Traps ist ein dynamischer Vorgang, der in Verbindung mit strukturellen Änderungen zumindest zeitweise blockiert werden könnte, weshalb dieses Modell auch für Erklärungen des Widerstandsschaltens in PCMO herangezogen wird.

2.3 Schalteffekt

Als Schalteffekt bezeichnet man eine remanente, reversible Änderung des elektrischen Widerstandes vieler Oxid-Systeme[11] durch einen Spannungspuls, die auch nach Abschalten der Spannung erhalten bleibt. Die Änderung kann hierbei je nach Materialsystem einige Prozent bis zu vollständigem Wechsel zwischen Leiter und Isolator betragen. Der höhere Widerstand wird im Allgemeinen als **HRS** (engl.: high resistance state), der niederohmige als **LRS** (engl.: low resistance state) bezeichnet. In vielen Systemen können durch geeignete Pulswahl auch beliebige mittlere (Multi-level) Zustände erreicht werden, so dass die Zustände nicht allgemein eindeutig als HRS oder LRS definiert werden können. Wird die Widerstandsänderung jeweils mit entgegengesetzter Spannungspolarität rückgängig gemacht, liegt ein bi-polares Schalten vor. Zwar gibt es auch

[10] „deviation from HL“, „complex behaviour“, „different trap fill level“
[11] System aus Oxid mit Elektroden

Schalteffekte, bei denen die Pulspolarität keine Rolle spielt (uni-polar), diese sollen hier jedoch nicht weiter betrachtet werden.

Zur Charakterisierung der Schalteffekte muss zwischen dem Schaltmechanismus, also der (reversiblen) Änderung von Parametern im System, und der Auswirkung dieser Parameter auf den jeweiligen Transportmechanismus unterschieden werden. So ergeben sich viele Unterschiede in der Literatur zum Schalteffekt im PCMO nur durch die jeweils verwendeten Transportmodelle, welche die Verbindung von Mechanismus [12] und Widerstand liefern.

2.3.1 Schaltmechanismen

Als Mechanismus werden in der Literatur für Metal-Oxid-Metal Kontakte im Allgemeinen Veränderungen des Oxidmaterials angegenommen. Es ist nicht überraschend, dass bei der Bandbreite der möglichen Materialien nicht für alle Oxide ein universeller Mechanismus zu erwarten ist. Eine zunächst oft angewendete Kategorisierung der Schalteffekte betrifft die Geometrie der Änderung [2]:

- **Filamentäre Schalteffekte** sind besonders bei hochohmigen/ isolierenden Kontakten einfacher Oxide zu finden. Durch einen geeigneten ersten, meist stärkeren Spannungspuls werden leitfähige Filamente gebildet z.B. durch Eindiffusion der Elektrodenmaterialien ODER Migration von Ionen im Oxid (Formierung). Diese können im eigentlichen Schaltprozess reversibel unterbrochen (HRS) oder regeneriert (LRS) werden. Oft zeichnen sich diese Systeme durch sehr große Schaltamplituden mit scharfen Übergängen und die angesprochene, notwendige Formierung aus. Die eher makroskopischen, gut leitfähigen Filamente erlauben innerhalb der isolierenden Umgebung oft auch eine direkte Beobachtung z.B. [48, 49].

- **Flächenhafte, ausgedehnte Schalteffekte**, bei denen ganze Lagen des Oxides ihren Widerstand ändern, sind meist an den Grenzflächen zu den Elektroden zu finden. Die Änderung des Widerstandes erfolgt hier innerhalb einer ganzen Oxidlage (z.B. Einfluss von Defektdichten, strukturelle Änderungen (Ordnungsphänomäne)).

Überlappungen beider Konzepte ergeben sich bei großer Dichte/ Anzahl von Filamenten. Außerdem könnten beide Schaltgeometriekonzepte gleichzeitig innerhalb eines Oxidkontaktsystems vorkommen: So schlägt z.B. *Rubi et al. (2013)* [40] die Koexistenz von Filament- und Flächenschalten in $n - Si/LCMO/Ti$ Kontakten (für unterschiedliche Spannungsregime) vor.

Aktuelle Kategorisierungen ordnen Schalteffekte eher hinsichtlich ihrer Mechanismen bestimmten Gruppen zu [50]: **Thermische Effekte** bilden oder zerstören durch Joulesche Erwärmung leitfähige Pfade in isolierenden Medien. Sie sind meist unipolar. Zu den **elektronischen Effekten** gehören z.B. Ladungsinjektion und Trapping,

[12] z.B. Manipulation der Defektverteilung in der Nähe der Grenzfläche

elektrisch strukturelle Ordnungsphänomäne oder Mott-Metall-Isolatorübergänge. Bei **ionischen Effekten**, bei denen der Transport und elektrochemische Reaktionen von Kationen und Anionen innerhalb des Oxids im Vordergrund steht, werden je nach Beteiligung der Elektrodenmaterialien weitere Unterscheidungen getroffen (siehe z.B. [51]).

2.3.2 Schaltmechanismen für PCMO

Ergebnisse von *Baikalov et al. (2003)* [52] (Verwendung mehrerer Elektroden) und *Tsui et al. (2004)* [6] (mit Impedanzmessungen) zeigen für PCMO-Kontakte eher einen flächenhaften Schalteffekt anstelle von filamentären Mechanismen. In der hier betrachteten Sandwichgeometrie spielen daher die Grenzflächen zwischen Elektroden und PCMO eine wesentliche Rolle. Es konnte in lateraler Schaltgeometrie mit relativ großem Elektrodenabstand und damit dominierendem Volumenwiderstand ebenfalls gezeigt werden, dass auch Grenzflächen innerhalb des Oxids (Korngrenzen) an Widerstandsänderungen beteiligt sein können (Beobachtung für LCMO von *Kalkert et al.* [53]). Mechanistisch betrachtet verbleiben damit die beiden wesentlichen Bereiche der Manipulation der Defektverteilungen (**ionische Effekte**) und der elektronischen Ordnungsphänomäne (**elektronische Effekte**):

Ionische Effekte

Obwohl z.B. *Tsui et al.* [54] noch allgemein Defekt(um)verteilungen als Ursache folgern, werden im allgemeinen Sauerstoffleerstellenverteilungen als relevant betrachtet. Unabhängig vom verwendeten elektrischen Transportmodell wird eine Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration im PCMO einen Widerstandsanstieg verursachen:
Im Transportmodell der **raumladungsbegrenzten Ströme** können zusätzliche Leerstellen als Ladungsträgerfallen den Widerstand direkt erhöhen. Außerdem könnten Füllzustände vorhandener Fallen auch ohne das äußere elektrische Feld erhalten bleiben, falls sie durch strukturelle oder chemische Änderungen (Leerstellen) während des starken Stromflusses im Oxid „eingefroren“ werden.[13] Sind diese Änderungen reversibel (z.B. durch starken Stromfluss /Feld in umgekehrter Polarität), so ergibt sich die Möglichkeit damit remanente Widerstandsänderungen zu erklären. In einem Halbleiter können Sauerstoffleerstellen generell auch als Elektronen-Donatoren den elektrischen Widerstand über die Dotierung und damit die Ladungsträgeranzahl direkt beeinflussen. Dies gilt sowohl für die Volumenleitfähigkeit, als auch für dotierungsabhängige Grenzflächenwiderstände z.B. in **Schottky-Barrieren**. In (einfachen) undotierten bzw. n-dotierten Oxiden führt eine Leerstellenzunahme damit zu einer deutlichen Widerstandsabnahme. Im p-dotierten PCMO hingegen nimmt die Ladungsträgeranzahl mit zunehmender Leerstellenanzahl jedoch ab und der Widerstand damit zu. Unter Berücksichtigung der Korrelationseigenschaften des PCMOs (**polaronischer Transport**) kann die Dotierung neben Senkung der Ladungsträgeranzahl auch zu einem Phasenübergang mit

[13] z.B. *Odagawa et al.* [55] postulieren hier eine Erhaltung ohne auf konkrete Mechanismen einzugehen.

drastischer Erhöhung des Widerstands führen (siehe Phasendiagramm in Abb. 2.2). Ein solch defektinduzierter Metall-Isolatorübergang wird von *Lee et al. (2013)* [56] aufgrund von spektroskopischen Auswertungen an hochohmig geschaltetem PCMO gefolgert. Neben der dort angenommenen Auswirkung auf die Dotierung (also einer Auswirkung analog zu Ca-Dotierung) ist zusätzlich auch ein schwer abzuschätzender Einfluss der Defekte auf die Bandstruktur selbst zu erwarten. Eine weitere Verstärkung der Widerstandserhöhung ließe sich durch eine Ordnung der Sauerstoffleerstellen (in Lagen [57]) erreichen. Eine mit dieser Annahme kompatible Überstruktur wurde experimentell in einem in-situ TEM Experiment an PCMO von Liao et al. [58] beobachtet. Diese Mechnanismen könnten damit bei hinreichend großer Leerstellendichte insgesamt zu einem defektinduziertem Metall-Isolatorübergang im PCMO führen.
Unabhängig von Details sollten Bereiche im PCMO mit erhöhter Sauerstoffleerstellenkonzentration einen deutlich größeren elektrischen Widerstand zeigen. Um lokale Leerstellenakkumulationen zu erzeugen, müssen Sauerstoffionen umverteilt werden. Ein positives, elektrisches Feld zieht Sauerstoffionen an/stößt Leerstellen ab und kann bei hinreichender Stärke zu Elektromigration führen, was durch *Liao et al.* [58] indirekt über die Bewegung geordneter Bereiche (Leerstellenordnung) im elektrischen Feld in-situ im TEM beobachtet werden konnte. Um insgesamt Widerstandsänderungen zu erhalten, müssen die Leerstellen reversibel zwischen einem „aktiven“ Bereich mit starker Konzentrationsabhängigkeit des Widerstands und einem Reservoir ohne Widerstandsbeitrag ausgetauscht werden. Als Reservoir kann hierbei entweder die Elektrode oder das PCMO-Volumen (durch weiträumige Verteilung) dienen. Die relative Lage des Reservoirs zur relevanten Oxidschicht/GF bestimmt mit der Bewegungsrichtung die Schaltpolarität. Entscheidend für die Auswahl ist Oxidierbarkeit der Elektrodenmaterialien im Vergleich zum PCMO, ausgedrückt durch die relative Gibbs-Energie der jeweiligen Metalloxide im Vergleich zum PCMO („Edelmetall- bzw. Nicht-Edelmetallelektroden“). Bei systematischen Variationen verschiedener Metalle als Topelektroden (z.B. [38] *Metall / LCMO / Pt* bzw. [36, 59–62] *Metall / PCMO / Pt*)[14] wurden die gängigen Elektrodenmaterialien diesen zwei unterschiedlichen Gruppen zugeordnet.

Nicht-Edelmetallelektroden (reaktive Elektroden) wie z.B. *Al*, *Ti*, *Ta* oder *In* können durch reversible Oxidation als Reservoir dienen. Eine positive Spannung an der Elektrode zieht Sauerstoff aus dem angrenzenden PCMO und erhöht dort den Widerstand deutlich (HRS). Die „Einlagerung“ des Sauerstoffs in der Elektrode erfolgt durch Bildung einer Oxidschicht, die bei Spannungspolaritätsumkehr (teilweise) wieder abgebaut wird (LRS). Es handelt sich hierbei um eine reversible **chemische Redoxreaktion**. Die Bildung der Oxidschicht und die Änderung der *Mn*-Valenzen im PCMO aufgrund der erhöhten Sauerstoffleerstellendichte konnten z.B. an der *Al / PCMO* Grenzfläche durch XAS [63], Photoemissionsspektren [46] oder im TEM mit EELS Aufnahmen [60] (für *Ta/PCMO* [64]) gezeigt werden. [15]. An den als inert angenommenen

[14] [36, 60] beobachten aufgrund ohmscher Kontakte (großen Kontaktflächen) kein Schalten für „Edelmetalle“

[15] Für die Rückbildung der Oxidschicht siehe z.B. Shono et al. [17]

Pt/PCMO-Grenzflächen konnte im Vergleich dazu keine Oxidation beobachtet werden [60, 63]. Da die Oxidschicht meist beim ersten, positiven Spannungspuls gebildet wird [65], kommt es vor dem ersten reversiblen Schalten bei diesen Elektroden oft zu einer deutlichen Widerstandserhöhung im Vergleich zum Herstellungszustand, was wie ein umgekehrtes Formieren aussieht.

Edelmetallelektroden wie *Au*, *Ag* oder *Pt* werden in der Regel als inert betrachtet. Das Sauerstoffreservoir wird von einem Teil des PCMO-Volumens gebildet. Eine positive Spannung an der Elektrode zieht Sauerstoff aus dem Volumen bzw. treibt Leerstellen dort hin und erzeugt damit in der Grenzfläche eine Widerstandsreduktion (LRS). Die Leerstellen im Volumen können aufgrund ihrer Verteilung (zu geringe Konzentration) vernachlässigt werden. Der Schaltmechanismus wird hier im Wesentlichen durch die elektrisch getriebene **Sauerstoffleerstellenmigration** zwischen Volumen und Grenzfläche bestimmt (Modell nach z.B. *Quintero et al.* [66]). Bisher konnten nur indirekte Hinweise dieser langreichweitigen Migration gezeigt werden. Meist wird per Ausschluss einer Elektrodenoxidation, der umgekehrten Schaltpolarität und einem relativ geringen Schalthub im Vergleich mit Nicht-Edelmetallelektroden dieser Mechanismus angenommen (z.B. [60–62]). Aufgrund von Widerstandsrelaxationen von hochohmigen Zuständen nach Abschalten des Schaltpulses, insbesondere bei einer Sauerstoffverarmung des PCMOs in (*Ag/PCMO/Pt*)-Kontakten, schlossen *Nian et al.* [9] mit einem 1-d Diffusionsmodell auf Sauerstoff(leerstellen)migration als wesentliche Ursache für den Widerstandsschalteffekt. TEM-Aufnahmen von *Liao et al. (2012)* [58] zeigen indirekt Hinweise auf langreichweitige Bewegung von Leerstellen[16] im elektrischen Feld bzw. einer Relaxation nach Abschalten des Feldes. Es handelt sich jedoch hierbei um eine Bewegung um wenige nm innerhalb von ca. $300s$ bei geschätztem $9 \cdot 10^{+6} V/m$ lokalen elektrischem Dauerfeld. Dies zeigt die wesentlichen Probleme dieses Schaltmodells: Die insbesondere bei Raumtemperatur viel zu geringe Beweglichkeit von Sauerstoff(leerstellen) im PCMO steht im Kontrast zu den beobachteten Schaltzeiten von μs bis ms (z.B. [7, 67, 68]) bzw. den auf Minutenzeitskalen beobachtbaren Relaxationseffekten (z.B. [9, 67, 69]).

Elektronische Effekte

Die bei chemischer Änderung auftretenden Widersprüche bei der Reichweite von Migrationseffekten könnten durch Betrachtung rein elektrischer Effekte umgangen werden: Ohne chemische Änderung und damit unveränderter Dotierung werden allein schnell veränderliche Bindungswinkel (der Sauerstoffoktaeder) bzw. Ordnungsphänomäne als zentrale Ursache der Widerstandsänderungen angesehen.
So könnte z.B. der reversible Übergang zwischen einer ladungsgeordneten (HRS) und ungeordneten (LRS bzw. Ausgangszustand) Phase eine Widerstandsänderung verursachen. Bei In-situ-TEM-Untersuchungen an PCMO durch *Jooß et al. (2007)* [13] konnte gezeigt werden, dass sich durch ein äußeres elektrisches Feld im PCMO an den Grenzflächen eine bei Raumtemperatur stabile, ladungsgeordnete Phase bilden kann, die der

[16] indirekt über Bewegung von geordneten Bereichen

hochohmigen Tieftemperaturphase (CO/OO) des PCMOs ähnelt. Da diese Bildung reversibel ist, drängt sich die Vermutung auf, dass dieser Effekt zur Erklärung des Widerstandsschaltens beitragen könnte.
Ebenfalls eine strukturelle Änderung mit einer Phasenumwandlung wird von *Krisponeit et al. (2013)* [70] auf Grund von scharfen Widerstandsdomänen (HRS/LRS-Bereiche) in C-AFM-Messungen an LCMO vermutet: Hier wird ein feldinduzierter Übergang zwischen einer verkippten, hochohmigen Phase (HRS und Ausgangszustand mit Jahn-Teller-Verzerrung) und einer kubischen niederohmigen Phase (LRS) angenommen. Eine Übertragung auf das hier im Ausgangszustand vergleichsweise niederohmige PCMO System und die Unipolarität des vorgeschlagenen Mechanismus ist jedoch problematisch (siehe allgemeine Diskussion in Kapitel 7.8.3).

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Filmherstellung mittels Ionenstrahlsputtern

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben bestehen aus Filmstapeln einer leitfähigen Platinunterelektrode, dem funktionellen PCMO und einer abschließenden Edelmetall-Oberelektrode (meist ebenfalls Platin). Diese Filme wurden jeweils mit der Ionenstrahl-Sputter-Deposition hergestellt. Die verwendete Anlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

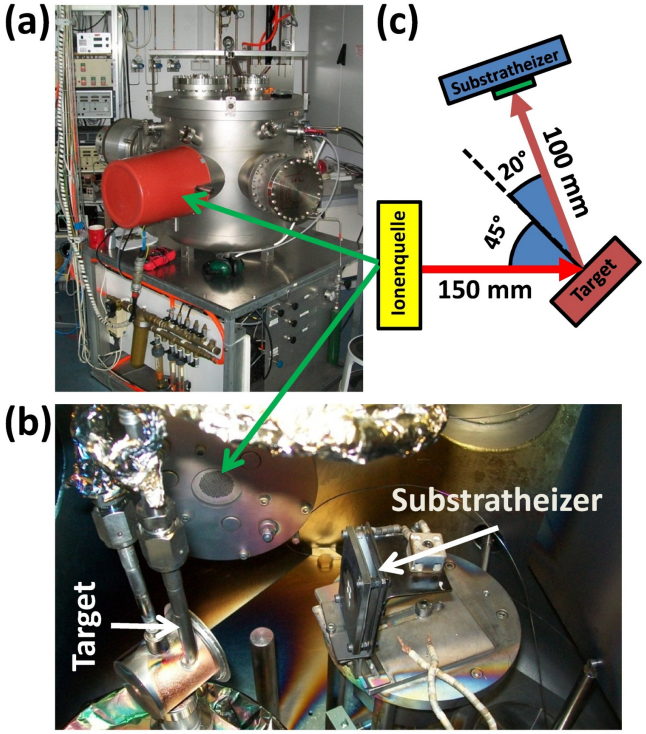

Abbildung 3.1: (a) Sputteranlage in Außensicht, (b) Innenansicht und (c) schematische Sputterkonfiguration.

Sputterprozess Für die Deposition wird ein neutralisierter Xe-Ionenstrahl (Hintergrunddruck $p_{Xe} = 1 \cdot 10^{-4} mbar$) aus einer Ionenquelle (Kaufmannquelle, Beschleunigungsspannung: $U = 1000V$) unter einem Einfallswinkel von 45° auf das zu deponierende Material (Target) gerichtet. Aus diesem werden Atome abgelöst (zerstäubt, engl. sputter). Das Material wird dann unter einem Ausfallswinkel von 20° zur Targetoberflächenorthogonale auf dem Substrat abgeschieden. Als zylindrische Targets ($\varnothing \approx 5cm$) kamen die jeweiligen Metalle bzw. verschiedene PCMO Sinterlinge zum Einsatz. Letztere wurden aus Pr_6O_{11}-, $CaCO_3$- und Mn_2O_3-Pulvern gesintert (siehe [71] für exemplarischen Herstellungsprozess von Target I) mit leichten Variationen in der Zusammensetzung[1] (siehe Tabelle 3.1) um die Filmkomposition anzupassen.

Target	Filmkomposition* x_{Ca} | $(Pr+Ca)/Mn$
I (Standard)	0.35 | 0.96
II	0.32 | 1.02
III	0.31 | 0.97

Tabelle 3.1: Verwendetes Sputtertarget und resultierender Film (Standard Target-Substrat-Winkel von 20° zur Targetoberflächensenkrechte, Zusammensetzung anhand EDX-Messungen).

Da die Winkelabhängigkeit des Materialabtrages elementabhängig ist, hängt die Filmzusammensetzung von der Substratposition ab und stimmt nicht automatisch mit der Targetzusammensetzung überein. Durch Verwendung unterschiedlicher Winkel zwischen Target und Probe konnten damit auch stark abweichende Stöchiometrieverhältnisse im PCMO realisiert werden (siehe Abschnitt „Dotierung“ in Kapitel 7.2.2). Wenn nicht anders vermerkt, werden PCMO-Filme aus Target I verwendet (siehe hierzu Probendetails im Abbildungsverzeichnis).

Probenhalter Das Substrat wurde mit Leitsilber auf einen heizbaren ($T_{dep} \approx 30 - 800^oC$) Edelstahlheizer geklebt, um einen homogenen thermischen Kontakt zu gewährleisten. Für grobe Vorstrukturierungen der Filme konnten dünne Edelstahlmasken auf die Substrate gedrückt werden.

3.2 Herstellung von Sandwichkontakten

Im Wesentlichen werden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Kontakttypen verwendet: Flächen- und Säulenkontakte. Aufgrund der Übersichtlichkeit sind weniger relevante Details der in dieser Arbeit gezeigten Kontakte jeweils im Abbildungsverzeichnis aufgeführt.

[1] Die EDX-Ergebnisse weisen vermutlich einen systematischen Fehler auf, so dass nach Vergleich mit anderen Methoden zumindest bei $(Pr+Ca)/Mn$ hier real eine Erhöhung um ca. +0.02 angenommen werden muss [72].

3.2.1 Flächenkontakte

Bei diesen Flächenkontakten werden die Oberelektroden als runde Kontakte ($\varnothing = 2 - 7\mu m$) auf einen flächigen Filmstapel aus Unterelektrode und PCMO deponiert. Das Verfahren basierend auf [73] ist in Abbildung 3.2 dargestellt: Als Substrat dient ein MgO-Substrat (10x10x1mm) mit (100)-Orientierung. Zunächst wird flächig die Pt-Unterelektrode (ca.500nm) deponiert. Nach einem Targetwechsel (Vakuumbruch) folgt der PCMO-Film (ca 300nm) (siehe (a)). Hierbei wird mit einer Metallmaske ein schmaler Streifen der Unterelektrode bedeckt, damit die Elektrode später leicht kontaktierbar ist. Mit optischer Lithographie (Photolack als Schutzfilm: $U4040$ von *Allresist*, Dicke ca. 1.4μm), einem anschließenden Sputterätzprozess (Argonionen) und Entfernen des Photolackschutzfilmes mit Aceton wird der $Pt-PCMO$-Schichtstapel in eine „U-Form“ gebracht (b). Nun wird eine neue Lackschicht aufgebracht und mit optischer Lithographie ein Lochmuster (siehe (c)) in den Lack entwickelt. Abschließend wird die Oberelektrode deponiert, wobei die Löcher im Lack die Kontaktstellen zum PCMO-Film liefern. Damit die Kontakte einzeln vermessen werden können, wird die Oberelektrode mit einer Maske in Streifenform (siehe (d)), die jeweils nur ein Loch kontaktiert, deponiert. Diese Streifen sind daher elektrisch vom PCMO bis auf jeweils einen Lochkontakt durch den Lack isoliert und können z.B. mit einem Drahtbonder einfach kontaktiert werden.

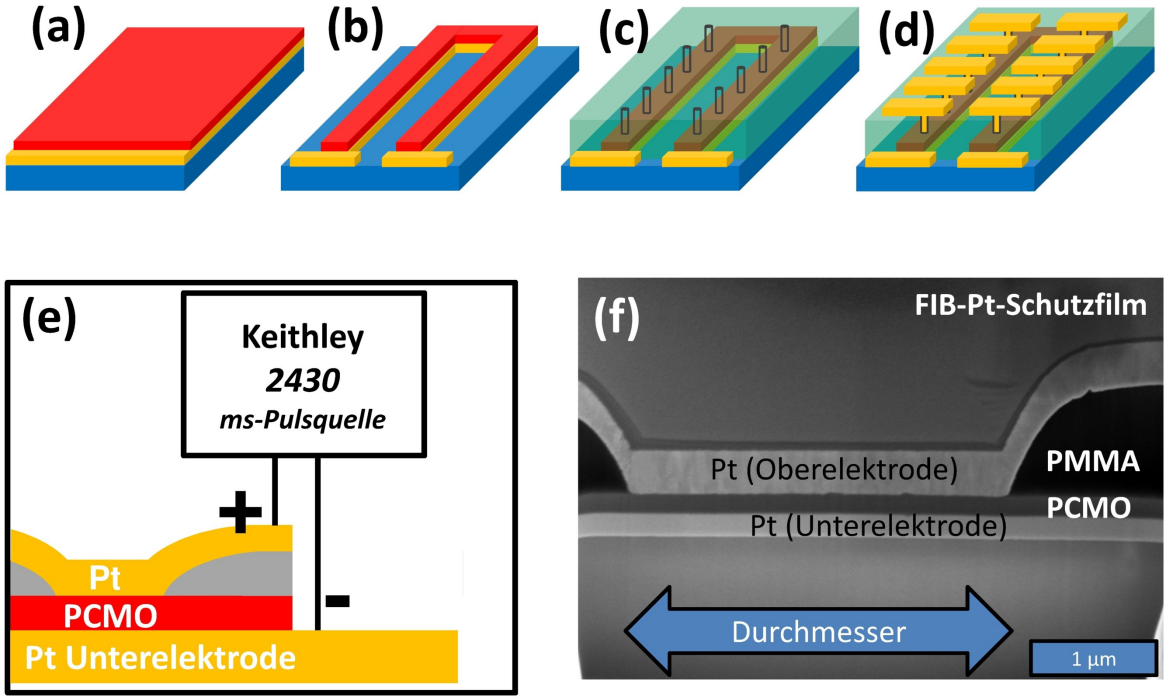

Abbildung 3.2: (a)-(d) Schematischer Herstellungsablauf für Flächenkontakte (siehe Text) (e) Elektrisches Kontaktierungsschema und (f) seitliche REM-Aufnahme vom Querschnitt eines 3μm-Kontaktes.

Als vorteilhaft hat sich die Stabilität der Proben (dauerhafte Versiegelung), ihre

gute Reproduzierbarkeit und die flexible Kontaktierung erwiesen. Nachteilig sind die begrenzte Anzahl vermessbarer Kontakte, eine stark begrenzte thermische Stabilität durch die Haftung des organischen Lacks (max. $T_{max} \approx +50^oC$) und die Begrenzungen bei der Deposition der Oberelektrode. Letzteres schließt den Kontakt des PCMOs mit organischen Lösungsmitteln und Wasser bei dem lithographischen Herstellungsprozess und die kalte Deposition der Oberelektrode mit all ihren Nachteilen ein. Außerdem ist eine Kontrolle der Grenzflächen z.B. durch REM nicht zerstörungsfrei möglich.

Funktion	Material	d_{Film}	T_{dep}	p_{O_2} $[10^{-4}mbar]$
Unterelektrode	Pt	$300 - 500nm$	750^oC	1.4
Oxid	PCMO	$300nm$	750^oC	1.4
Oberelektrode	Pt,Au,Ag	$200nm$	RT	-
Schutz bei Ag	Pt	$100nm$	RT	-

Tabelle 3.2: Herstellungsparameter für Flächenkontakte. Linien zwischen den Prozessen bedeuten jeweils Bruch des Vakuums

3.2.2 Säulenkontakte

Säulenkontakte werden mit einem fokussierten Ionenstrahl (focussed ion beam, FIB) aus einem flächigen Schichtstapel aus Unterelektrode, Oxid und Oberelektrode präpariert. Das in Abbildung 3.3 skizzierte Verfahren wurde im Rahmen der *Bachelorarbeit von Julius Scholz* [74] entwickelt und weitergeführt in der *Bachelorarbeit von Thomas Danz* [75][2]: Auf das MgO-Substrat ($10x10x1mm$) mit (100)-Orientierung wird flächig die Pt-Unterelektrode (ca.$500nm$) gesputtert. Es folgt der PCMO-Film (ca. $300nm$) und die Oberelektrode (ca. $200nm$), wobei ein schmaler Streifen der Unterelektrode geschützt wird und kontaktierbar bleibt. Zur Verbesserung der späteren Kontaktierung wird auf die Oberelektrode noch eine Au-Schicht (ca. $150nm$) deponiert, unabhängig vom eigentlichen Oberelektrodenmaterial. Der nun fertige Schichtstapel (Abb. 3.3(a)) wird im FIB (*FEI NovaNanolab600*) mit Ga-Ionen kreisförmig bis auf die Unterelektrode abgetragen wie in (b) durch Schraffur skizziert. Der Ionenstrahl wird dabei spiralförmig von außen nach innen bewegt, so dass die in der Mitte des Kreises stehenbleibende Säule möglichst saubere Kanten ohne re-deponiertes Sputtermaterial erhält. Es wurden Durchmesser von $0.5 - 5\mu m$ realisiert. Die freistehende Oberelektrode (TE) der Säulen wurde mit Mikromanipulatoren der Firma *Kleindiek* (Wolframnadeln, $\varnothing_{spitze} \approx 500nm$) innerhalb eines REMs (*FEI NovaNanoSEM650*) kontaktiert. Der relativ weiche Goldfilm auf den Kontakten sorgt für eine gute Reproduzierbarkeit und einen geringen Kontaktwiderstand ($< 4\Omega$). Durch diese Kontaktier- und Herstellungstechnik können sehr schnell viele Kontakte (Abstand $\approx 20\mu m$) aus nur einem Schichtstapel realisiert und vermessen werden. Das REM ermöglicht hierbei auch eine in-situ Beobachtung der Säulen auf Veränderungen (z.B. durch Schmelzvorgänge) während des Messvorganges. Ein weiterer

[2]Messungen die in Zusammenarbeit entstanden sind, werden mit dem Kürzel **JS** bzw. **TD** im Abbildungsverzeichnis gekennzeichnet.

Vorteil dieser Geometrie ist die Trennung von Schichtherstellung und Strukturierung: Mit einem geeigneten Targetwechsler kann ohne Vakuumbruch die Oberelektrode auch bei hohen Temperaturen abgeschieden werden. Da die Säulen jedoch nur im REM kontaktiert werden können, sind hier nur Experimente bei Raumtemperatur, im Vakuum ($p < 10^{-5} mbar$) und ohne externe magnetische Felder möglich.

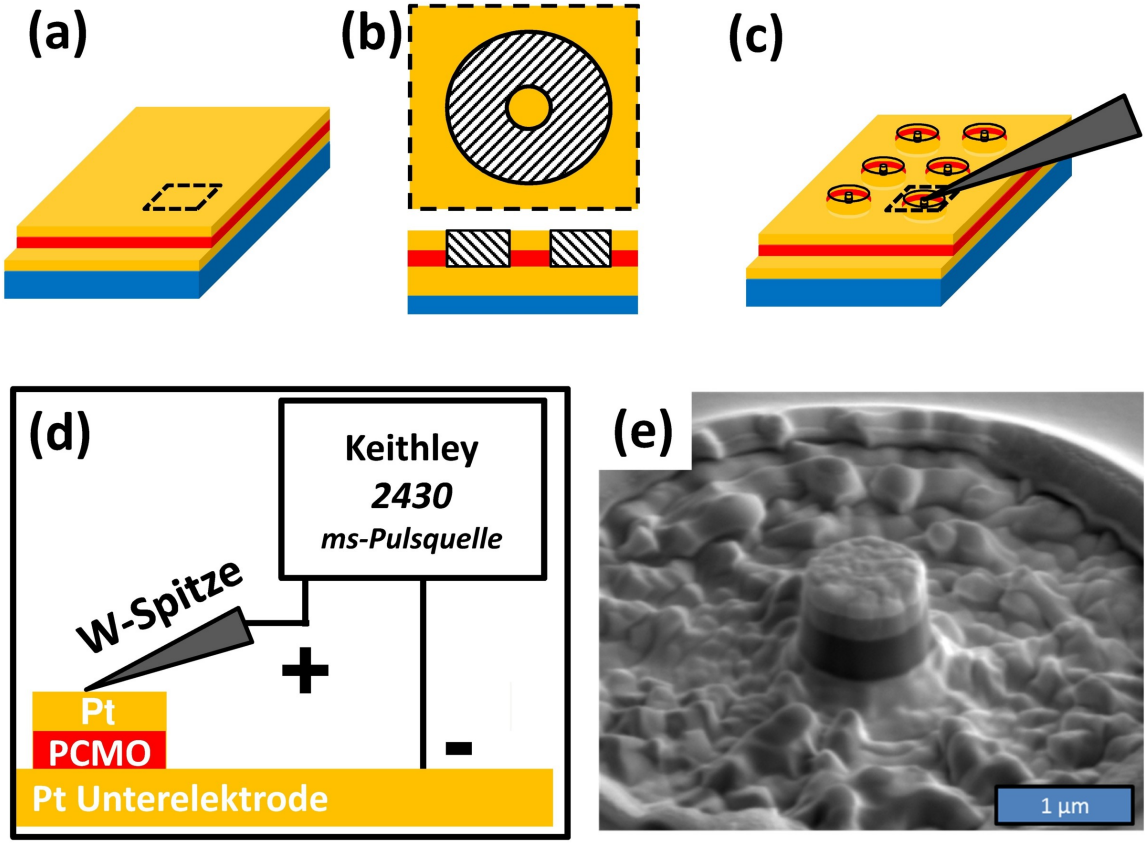

Abbildung 3.3: Schematischer Herstellungsablauf für Säulenkontakte: (a) Fertiger Schichtstapel mit freier Unterelektrode, (b) Schema für FIB-Strukturierung der Säule durch Entfernen der schraffierten Bereiche bis zur Unterelektrode in Draufsicht (oben) bzw. Querschnitt (unten). (c) fertiges Säulenfeld mit Kontaktierspitze. (d) Elektrisches Kontaktierungsschema und (e) seitliche REM-Aufnahme vom einer $1\mu m$-Säule.

Funktion	Material	d_{Film}	T_{dep}	p_{O_2} $[10^{-4} mbar]$
Unterelektrode	Pt	$500nm$	750^oC	1.4
Oxid	PCMO	$300nm$	750^oC	1.4
Oberelektrode	Pt,Au,Ag	$200nm$	$RT/200^oC$	- /1.4
Kontaktfläche	Au	$150nm$	$RT/200^oC$	- /1.4

Tabelle 3.3: Herstellungsparameter für Säulenkontakte. Linien zwischen den Prozessen bedeuten jeweils Bruch des Vakuums, Querstriche (/) verschiedene Proben

3.3 Filmwachstum

3.3.1 Platin auf MgO-Substrat

Platin kann auf einem (100)-MgO-Substrat in (100) aufwachsen [76], was für eine epitaktische Deposition der folgenden PCMO-Schicht benötigt wird (siehe unten). Dieses findet unter den oben genannten Depositionsbedingungen (750^oC und $p_{O_2} = 1,4 \cdot 10^{-4}\ mbar$) statt, wobei insbesondere der Sauerstoffhintergrunddruck für reines 100-Wachstum (ohne 111) notwendig[3] ist.

3.3.2 PCMO auf Platin

Auf (100) orientiertem Platin wächst PCMO trotz relativ großer Gitterfehlpassung bei den gegebenen Depositionsparametern wie in Abbildung 3.4 (b) skizziert epitaktisch in zwei Wachstumsrichtungen auf. In (001)-Wachstumsrichtung (Einheitszelle aufrecht stehend, um 45° verdreht) bzw. in (110)-Wachstumsrichtung (Einheitszelle „liegend“). Da die a- und b-Achsen der PCMO-Einheitszelle nicht identisch sind, kann durch Vertauschen der Achsen jeweils ein leicht anders verkippter Zwilling der beiden Strukturen gebildet werden. Durch zusätzliche Drehung der (110)-Orientierungen jeweils um 90° ergeben sich insgesamt 6 Zwillinge. Damit liegen jeweils in der Filmebene (110)-Richtungen des PCMOs parallel zu (100)-Richtungen des Platins. Aufgrund der ähnlichen Gitterabstände sind die unterschiedlichen Zwillingsdomänen in der Regel in Röntgenbeugungsexperimenten (XRD) nicht zu trennen und werden hier gemeinsam indiziert. Auf einem (111) orientierten Platin gibt es zwar keine einfache Gitteranpassung, jedoch wird dort generell eine $(112)_{PCMO}$-Wachstumsrichtung gefunden z.B. [71, 78, 79].

Im Röntgenspektrum für PCMO mit Depositionstemperaturen zwischen 600^oC und 700^oC sind bei reinem (100)-Platin üblicherweise nur vernachlässigbare Anteile einer (112)-Fehlorientierung zu finden. Der Anteil dieser Fehlorientierungen im PCMO Film nimmt jedoch deutlich mit der Depositionstemperatur zu, weshalb in Abb. 3.5 bei 800^oC eine Zunahme von (112) zu Lasten der 002/110-Orientierung trotz vernachlässigbarem (111)-Pt-Anteils auftritt. Es sollte beachtet werden, dass im PCMO das Strukturfaktorverhältnis von (112) zu (002/110) ca. 8 : 1 beträgt, was die realen Volumenanteile von der Fehlorientierung noch weiter reduzieren sollte.

Es ist jedoch umgekehrt ebenfalls möglich, dass die Anteile der Fehlorientierung mit XRD auch unterschätzt werden, da sich bei hohen Temperaturen eine signifikant andere Oberflächenmorphologie erkennen lässt. Die in Abb 3.5 (b) gezeigte bei 800^oC gewachsene Oberfläche zeigt eine deutliche lamellare Struktur mit Wachstum entlang der 001_{MgO}-Richtungen, die sich deutlich von der eher glatten, bei 600^oC deponierten Oberfläche mit dominierendem 002/110 unterscheidet. Es sollte hierbei beachtet werden, dass eine Zuordnung der Lamellen zu 112 nicht eindeutig ist, da möglicherweise auch allein die höheren Depositionstemperaturen zu einer deutlichereren Oberflä-

[3] Motiviert durch Ergebnisse für *PLD* von [77] und für die hier verwendeten Methoden in der *Diplomarbeit von J. Fladerer* [71] angepasst

chenstrukturierung geführt haben könnten. Die Ausrichtung der Lamellen entlang der (100)-MgO Richtungen spricht damit eher für (110)-PCMO-Wachstum, da in TEM-Beugungsbildern häufig eine in-plane Orientierung von PCMO-c-Achsen gefunden wird.

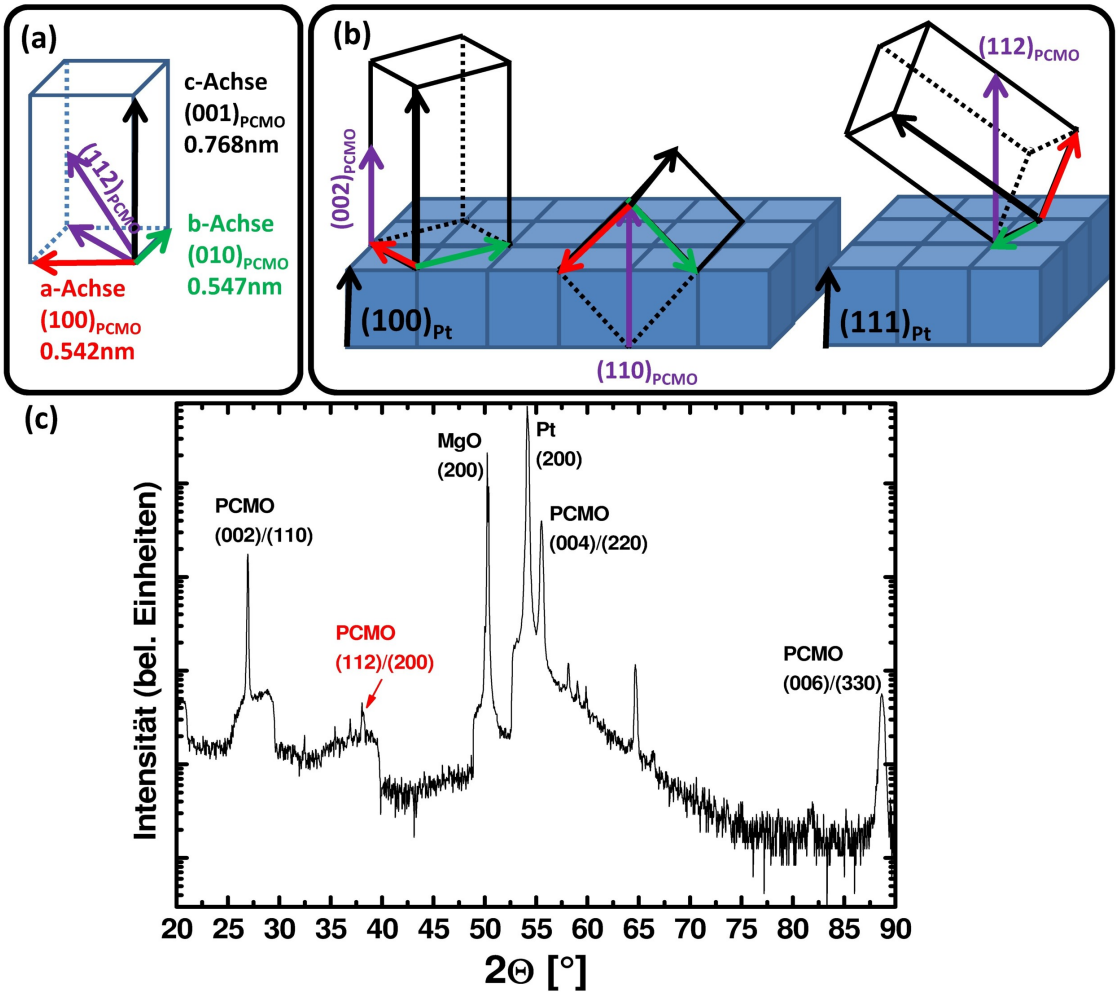

Abbildung 3.4: (a) Schematische Einheitszelle des PCMOs und (b) Darstellung des Wachstums auf Pt. (c) XRD Spektrum eines PCMO-Films mit $T_{dep} = 700^oC$ auf Pt (XRD mit Kobalt $K_\alpha = 1.79021\mathring{A}$)

Die in Abbildung 3.6 gezeigten TEM-Querschnittsaufnahmen eines lamellaren PCMO-Films ($T_{dep} = 750^oC$) deuten klar darauf hin, dass die Oberflächenstruktur mit columnaren Wachstumsstrukturen unterschiedlicher Orientierungen verbunden ist. Die hier gezeigten Filme weisen neben Zwillingsgrenzen also auch Korngrenzen auf. Eine mittlere Säulengröße beträgt etwa $200 - 300nm$ und schließt dabei sowohl Korn- als auch Zwillingsgrößen ein. Es wird neben der (112)-Fehlorientierung ein dominantes (002)- bzw. (110)-Wachstum im PCMO beobachtet, wobei die einzelnen Wachstumssäulen Verkippungen aufweisen, die die Oberflächennormale des PCMOs bestimmen.

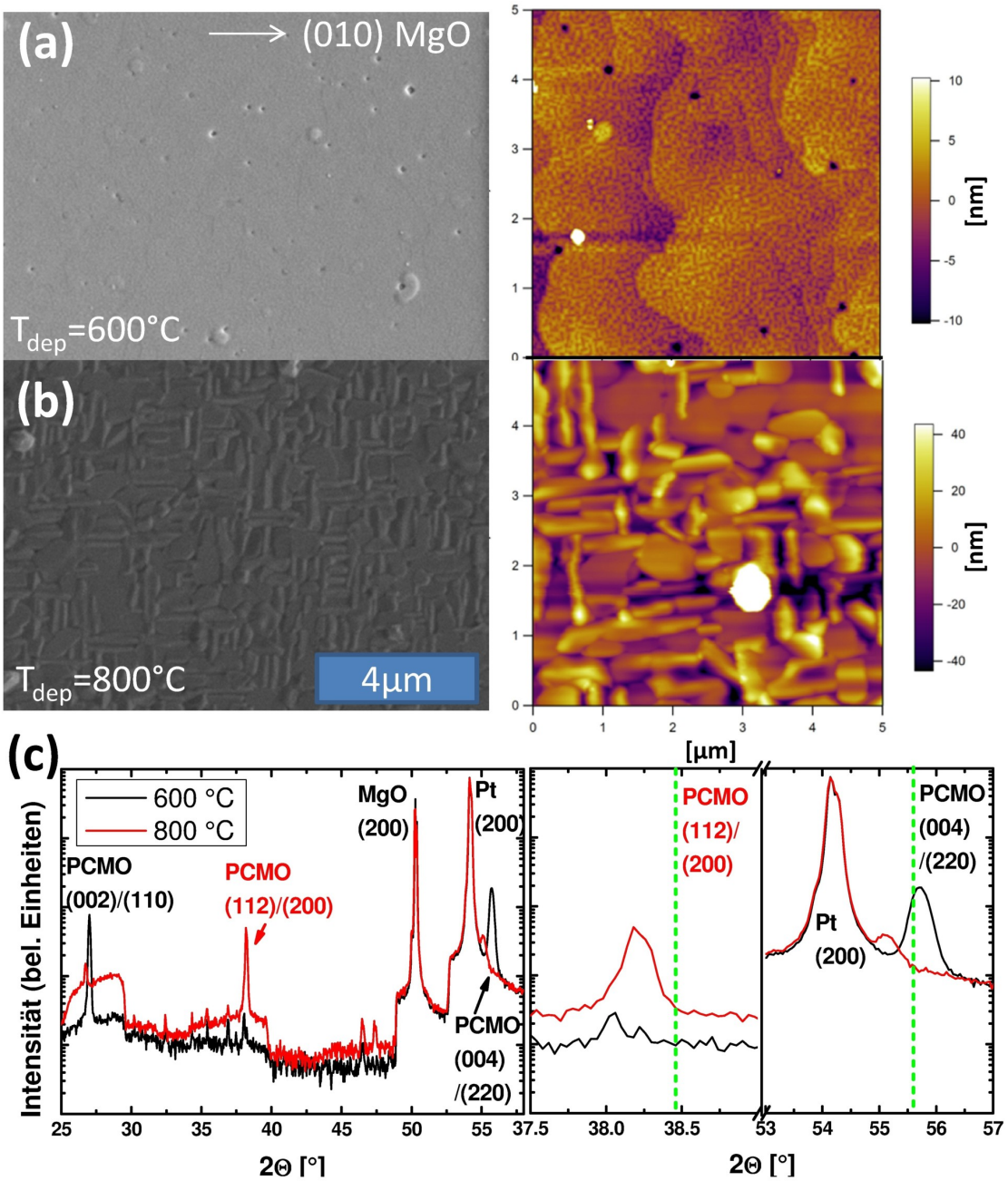

Abbildung 3.5: REM- und AFM-Aufnahmen unterschiedlich gewachsener PCMO-Filme, jeweils gleiche Orientierung des Substrats (a) $T_{dep} = 600^oC$ bzw. (b) $T_{dep} = 800^oC$ und (c) zugehöhrige XRD-Spektren mit (rechts) Vergrößerung der relevanten Bereiche .

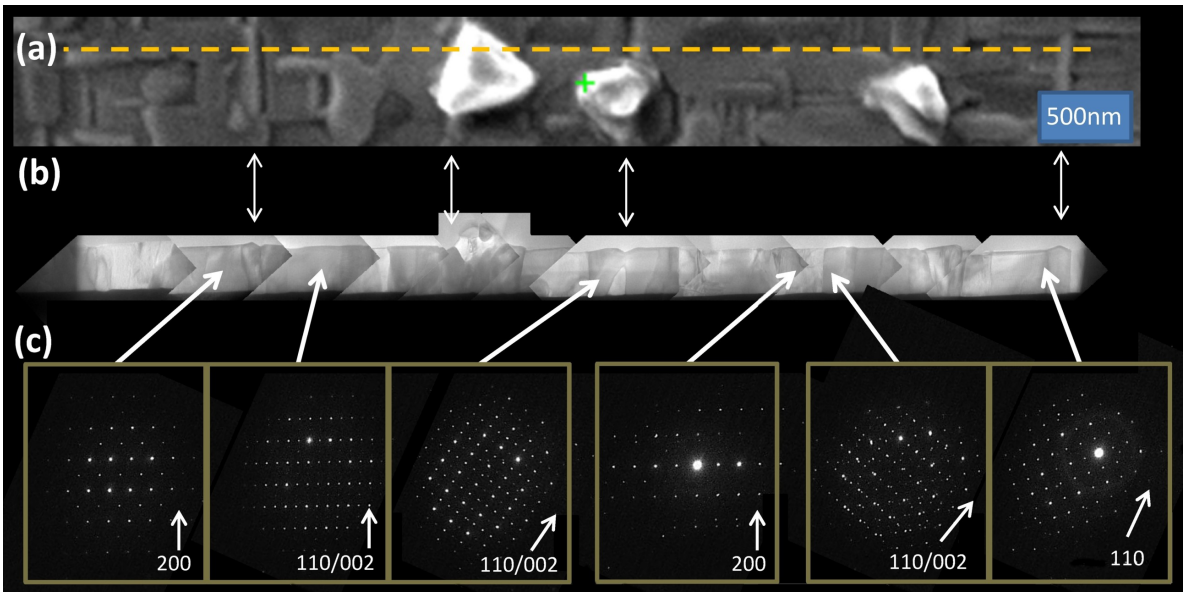

Abbildung 3.6: (a) REM-Aufnahme einer PCMO-Oberfläche mit Lamellenstrukturen und MnO_x-Ausscheidungen ($T_{dep} = 750^oC$) auf Pt/MgO. Die orangene Linie skizziert die Lage des in (b) gezeigten TEM-Querschnitts (Hellfeld) durch den Schichtstapel (Schnitt parallel zu einer 100-MgO-Richtung) (c) Feinbereichsbeugung von verschiedenen Positionen, passend zum gezeigten Querschnitt in (b) orientiert. (Indizierung in $Pbnm$)

Neben der Fehlorientierung findet sich ein kleiner Volumenanteil ($\approx 1\%$) an MnO- bzw. MnO_2-Ausscheidungen mit einer Größenordnung von $\approx 400nm$ (siehe Abbildung 3.7) auf Grund vermutlich spannungsinduzierter Entmischung [72].

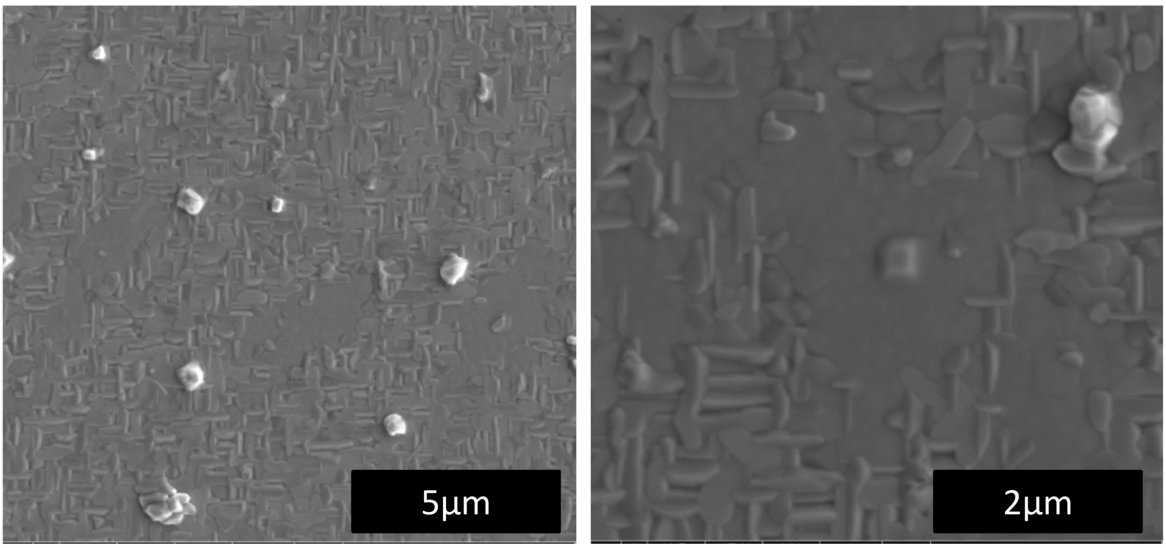

Abbildung 3.7: (a) REM-Aufnahme von PCMO $T_{dep} = 750^oC$ und (b) Vergrößerung.

Ein direkter Einfluss auf den Schalteffekt konnte nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der isolierenden Eigenschaften der Ausscheidungen wurden diese jedoch bei Herstellung der relativ kleinen Säulenkontakte gemieden. Obwohl sich sowohl Fehlorientierung (und damit Korngrenzen) als auch Ausscheidungen durch tiefere Depositionstemperaturen vermeiden lassen, führen dort andere präparationsbedingte Defekte zu einer Unterdrückung des CMR-Effektes [20]. Da in dieser Arbeit die Betrachtung der Korrellationseffekte besonders im Vordergrund steht, wurde in der Regel die relativ hohe Depositionstemperatur von 750^oC verwendet. Zugehörige Filmoberflächen mit Übergang von glatter zu lamellarer Oberfläche und vereinzelten MnO_x-Ausscheidungen sind in Abb. 3.7 gezeigt.

3.4 Elektrische Messungen

Elektrische Messungen wurden in dieser Arbeit mit Spannungs- und Strompulsen ($2ms$) in Zwei-Punkt-Geometrie durchgeführt. Die schematische Kontaktierung der Flächen- und Säulenproben ist in den Abbildungen 3.2 (e) bzw. 3.3 (d) skizziert. Als Stromquelle wurde ein Keithley 2430 mit einem PC zur Steuerung der Pulse verwendet (Steuerungsprogramm: *Labview*). Es wurden sowohl Strom- als auch Spannungspulse verwendet. Zwischen aufeinanderfolgenden Pulsen lagen jeweils ca. $200ms$, wodurch thermische Effekte (Joulesche Erwärmung) abklingen konnten (siehe Kapitel 5.1 für Erwärmung und 6.6/ 9.6 für Relaxationseffekte beim Schalten).

3.4.1 Widerstand unterhalb der Schaltschwelle

Der Widerstand R der hier verwendeten Proben ist für höhere Spannungen U oberhalb eines ohmschen Bereiches stark spannungsabhängig (siehe typische Kennlinie in Abbildung 3.8 (b)). Um dauerhafte Veränderungen des Gesamtwiderstandes ohne Einfluss der Messspannung messen zu können, wird nach jedem Spannungspuls U der Widerstand R_{ohm} mit kleinen Spannungspulsen ($U_{ohm} = 0.08V$) im ohmschen Bereich der Proben gemessen. Dieser nachfolgende Messpuls wird daher immer dem vorhergehenden Anregungspuls zugeordnet. Da Schalteffekte bei Spannungen $> 0.4V$ auftreten, wird eine Veränderung des Widerstandszustandes durch diese Messung ausgeschlossen.

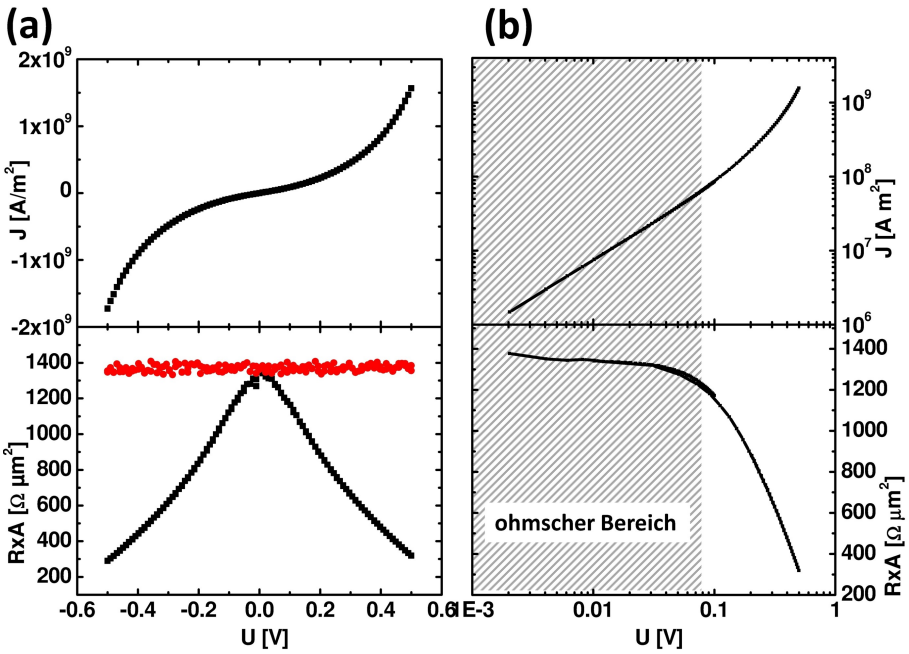

Abbildung 3.8: ((a) Kennlinie und Widerstandsverlauf eines typischen (Flächen-)Kontaktes (schwarz) mit jeweils ohmscher Widerstand R_{ohm} (rot) nach jedem Messpunkt bei $0.08V$ gemessen. Die logarithmische Auftragung (b) zeigt einen linearen (ohmschen) Bereich bei kleinen Spannungen.

3.4.2 Messmodus zur Charakterisierung des Schalteffektes

Tritt kein remanentes Widerstandsschalten auf (R_{ohm} konstant), so hat die Reihenfolge der Pulsmessungen keinen Einfluss auf die Kennlinie (wie in Abbildung 3.8 (a)). Da das Widerstandsschalten sehr vorgeschichtsabhängig ist, muss hierbei mit klar definierten Pulsfolgen gearbeitet werden. Im Wesentlichen gibt es daher zwei typische Pulsfolgen für Transport- und Schaltexperimente: Im **Rampenmodus** wird mit einer kontinuierlichen Spannungserhöhung nachfolgender Pulse der Art $U = 0\ V \rightarrow U_{max} \rightarrow 0 \rightarrow -U_{max} \rightarrow 0\ V$ gearbeitet, wie in Abbildung 3.9 (a, oben) zu sehen. Nachfolgende Pulse schalten bei diesem Modus immer in die selbe Richtung. Im **Flipmodus** wird hingegen mit einer alternierenden Spannungspolarität (a, unten) der Art $|U| = 0\ \rightarrow U_{max} \rightarrow 0\ V$ gemessen. Daher wird nach jedem Puls das System wieder in den entgegengesetzten Zustand geschaltet. Bei beiden Messmethoden wird jeweils nach dem Anregungspuls U (dynamischer, spannungsabhängiger Widerstand) mit einem kleinen Messpuls (rot) der ohmsche Widerstand gemessen. Oberhalb bestimmter Spannungen ändert dieser sich durch Schaltprozesse, was für beide Modi kurz erläutert wird:

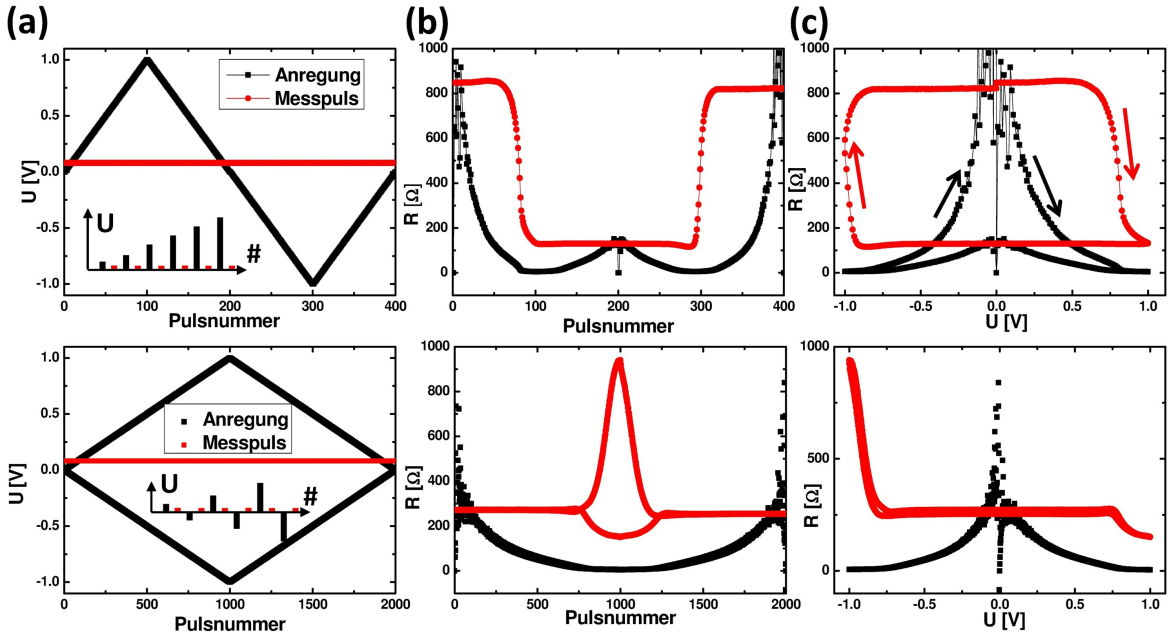

Abbildung 3.9: Darstellungen eines Schaltexperimentes mit $U_{max} = 1V$ im Rampenmodus (oben) im Vergleich zu einem im Flipmodus (unten): (a) zeigt die jeweiligen Spannungsverläufe der Anregungs- und Messpulse (dynamisch und ohmsch). Im Flipmodus ändert sich mit jedem Puls die Polarität von U. Die jeweiligen Pulse sind schematisch als Minibild dargestellt. In (b) sind die resultierenden Widerstandsverläufe gegenüber der Pulsnummer (chronologisch) und (c) gegenüber der Anregungsspannung U dargestellt. Es sollte beachtet werden, dass die Messung im Rampenmodus in einem HRS beginnt und endet, wohingegen die untere Flipmessung in einem mittleren Zustand beginnt und endet. Wegen des großen Messbereichs wird der dynamische Widerstand mit geringerer Messauflösung aufgenommen (starkes Rauschen bei U nahe Null)

Rampenmodus Da das Schalten nur bei hohen Spannungen erfolgt, ergeben sich für kleine Spannungen jeweils Plateaus (HRS und LRS) im R_{ohm}. Durch das periodische Durchfahren der Spannung ergibt sich eine Hysteresekurve in der Auftragung R_{ohm} gegen U (c, oben), weshalb dies die typische Darstellung für Messungen im Rampenmodus darstellt.

Flipmodus Im Flipmodus ändert sich bei kleinen Spannungen zunächst nichts (Plateau in (b, unten)). Da die Spannungspolarität von U und damit die Schaltrichtung sich nach jedem Puls ändert, springt R_{ohm} zwischen einem HRS- und LRS-Ast hin und her. Eine Auftragung gegen U (c, unten) ist daher im Vergleich zur chronologischen (Pulsnummer) weniger übersichtlich.

Vergleich der Modi :

Der **Rampenmodus** liefert zu einer Spannung U_{max} zwei Zustände (HRS und LRS) mit jeweils einer Kennlinie. Um eine Schalthubabhängigkeit $\Delta R_{ohm}(U)$ zu erhalten, müssen die Ergebnisse mehrerer Kennlinien bei verschiedenen U_{max} zusammengefasst werden. Das System wird nach einigen Durchläufen in der Regel in etwa im selben, definierten Zustand (z.B. HRS in Abbildung 3.9 (oben)) beginnen und enden.

Der **Flipmodus** liefert jeweils ein HRS und LRS für viele Spannungen (Schalthubabhängigkeit $\Delta R(U)$). Hierbei entsteht nur eine „effektive“ Kennlinie, nicht jedoch einzeln für die jeweiligen HRS und LRS. Das System endet in einem Gleichgewichtszustand, der meist zwischen dem größten HRS und LRS liegt (siehe Details in Kapitel 6.2) und als sehr komplexes Ergebniss aller vorherigen Schaltprozesse gesehen werden kann (siehe 3.9 (unten)).

3.4.3 Temperatur- und Magnetfeldvariation

Elektrische Messungen auf Flächenkontaktproben mit Magnetfeldvariation (out of plane, $B = 0 - 9T$) und Temperaturvariation zwischen $10K$ und $300K$ wurden in einem *Physical Property Measurement System* (PPMS) von *Quantum Design* durchgeführt.

3.4.4 Temperaturabhängigkeit elektrischer Transport im PCMO-Film

Es wurde eine 4-Pkt-Messung an einem lateralen PCMO-Film durchgeführt, um den Einfluss hoher Temperaturen ($> 300K$) auf den PCMO-Widerstand zu bestimmen. Für diese Überprüfung der Gültigkeit der Polaronenleitfähigkeit (Formel 2.1) konnte damit der ohmschen Widerstand ohne Grenzflächeneinflüsse verwendet werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.10 (a) gezeigt: Zunächst wurde ein PCMO-Film ($300nm$) unter Standardbedingungen flächig auf ein ($10x10x1mm$) MgO-Substrat aufgebracht. Auf diesem PCMO-Film wurden mittels eines Lithographie-Liftoff-Prozesses Platinkontakte (siehe obere, linke Skizze) bei RT deponiert. Mit einem weiteren Lithographie- und Ionenätzschritt (Ar-Ionen) wurden isolierte Stege mit jeweils 4 Kontakten gebildet (unten links bzw. rechts im Querschnitt). Diese wurden jeweils mit Au-Drähten in einer 4-Pkt-Geometrie mit Dauerstrom (Stromquelle Keithley 2430, Spannungsmessung Keithley 2000) gebondet. Der gemessene Widerstand war für alle getesteten Messströme ohmsch, jedoch konnten bei hohen Strömen und längeren Zeiten Widerstandsdriften beobachtet werden, welche auf Erwärmung zurückzuführen sind. Für die Aufnahme der Widerstandsverläufe konnte Erwärmung jeweils durch Überprüfung mit verschiedenen Messströmen ausgeschlossen werden. Abbildung 3.10 (b) zeigt den Widerstandsverlauf eines PCMO-Steges, wobei die Probe zunächst im PPMS ($300K \rightarrow 115K \rightarrow 300K$), dann in einem konventionellen Ofen an Luft ($300K \rightarrow 950K \rightarrow 300K$) und abschließend wieder im PPMS ($300K \rightarrow 115K \rightarrow 300K$) untersucht wurde. Durch diese Reihenfolge lassen sich permanente Auswirkungen der (relativ kurzen) Zeit im Ofen zeigen:

Im Wesentlichen bleibt die Probe unverändert, jedoch ist $R(115K)$ nach der Ofenbehandlung etwas verringert. Dies deutet auf leichte Verbesserung der im Vergleich zu PCMO-Filmen auf Pt geringeren Kristallqualität hin (siehe Ofenauslagerung im Abschnitt „Sauerstoffleerstellendichte“ in Kapitel 7.2.2). Leicht erhöhte Aktivierungsenergien untermauern diese Annahme: $E_a = 130meV$ (adiabatisch) bzw. $E_a = 152meV$ (nicht-adiabatisch). Die Auswertung zur Bestimmung der Aktivierungsenergien in (c) bzw. (d) zeigt, dass eine Unterscheidung zwischen einem adiabatischen bzw. nicht-adiabatischen Transportmodell durch einfache Auswertung von $R(T)$ nicht gemacht werden kann, jedoch offensichtlich ein rein thermisch aktivierter Polaronentransport über den gesamten Wirkungsbereich zu finden ist. Im Folgenden wird nur noch der adiabatische Fall aufgrund der Betrachtungen in [20] angenommen.

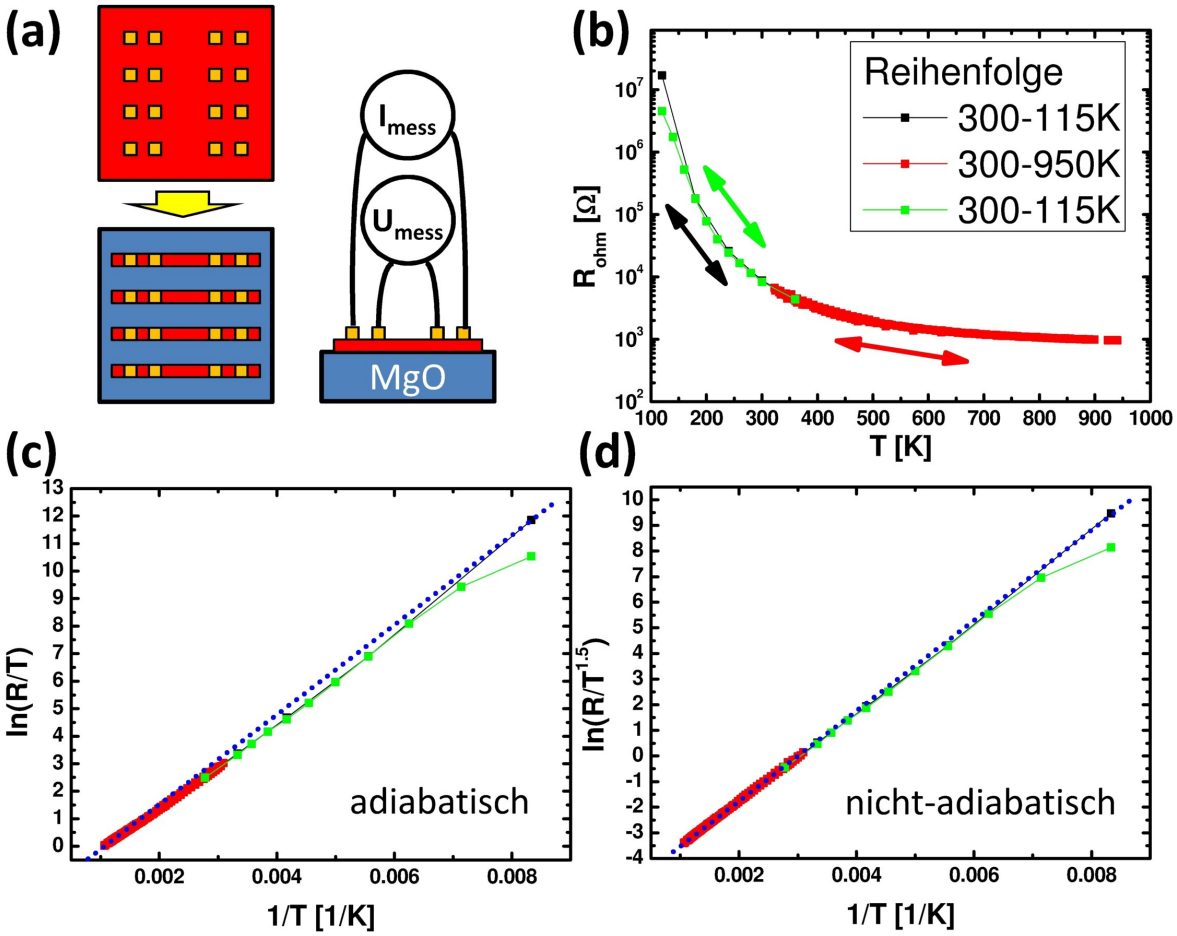

Abbildung 3.10: Laterale Vermessung $R(T)$ eines PCMO-Films: (a) Schematische Probengeometrie in Draufsicht (links) bzw. im Querschnitt mit elektrischer 4-Punkt-Kontaktierung. (b) $R(T)$, wobei der Temperaturverlauf $T = 300K \rightarrow 115K \rightarrow 300K \rightarrow 950K \rightarrow 115K$ mit $I_{mess} = 10\mu A$. (c) Adiabatische und (d) Nicht-adiabatische Auswertung des Temperaturverlaufs.

Kapitel 4

Ergebnisse für elektrischen Transport

Um den Einfluss von Korrelationseffekten auf remanente Widerstandsänderungen zu untersuchen, ist es zunächst notwendig, den elektrischen Transport im Metall-PCMO-Metall Kontakt unterhalb der Schaltschwelle, also ohne dauerhafte Änderung des ohmschen Widerstands, zu verstehen. Es sind hierbei durch die Sandwichgeometrie Unterschiede zu Transporteigenschaften von PCMO-Filmen (im Folgenden als „Volumeneigenschaften“ definiert) zu erwarten, die besonders berücksichtig werden müssen:

- Ein Einfluss der Grenzflächen ist in der Zweipunkt-Geometrie nicht vermeidbar. Diese können je nach Elektrodenmaterial den Gesamtwiderstand auf verschiedene Weise beeinflussen bzw. sogar dominieren (z.B. im Falle von Schottky-Kontakten, mit zwei entgegengesetzt gleichrichtenden Widerständen).

- Der geringe Elektrodenabstand sorgt bereits bei moderaten elektrischen Spannungen für große elektrische Felder mit Auswirkung auf den nichtlinearen Widerstand des PCMOs.

- Die allgemein geringe Kontaktabmessung in Verbindung mit hohen Leistungsdichten macht eine Berücksichtigung der Auswirkung von Joulescher Erwärmung auf den Transport notwendig.

Als Fazit der nun vorgestellten Experimente ergeben sich vier wesentliche Schlussfolgerungen für den elektrischen Transport:

- Der Gesamtwiderstand kann in einem seriellen Widerstandsbild in einen (Grenz)-Flächenanteil (Skalierung mit Kontaktfläche) und einen Volumenanteil (Skalierung mit Aspektverhältnis) zerlegt werden. Der Grenzflächenanteil lässt sich weiter in zwei einzelne Grenzflächenwiderstände unterschiedlicher Größe trennen.

- Alle drei Anteile sind jeweils spannungsabhängig und zeigen symmetrische, nichtlineare Kennlininen ohne Gleichrichtungseffekte.

- Volumen und Grenzflächen zeigen beide die typischen Charakteristika eines polaronischen Transports: thermisch aktivierter Transport (mit $E_a \approx 130meV$) und das Auftreten des kolossalen Magneto-Widerstandseffektes.

- Bei hohen Leistungen ist keine Vernachlässigung der Jouleschen Erwärmung möglich, was zu negativ differentiellen Widerstandseffekten bis zum Auftreten des CER-Effektes aufgrund des thermisch aktivierten Transportes führt. Außerdem begrenzt sie die Verwendung des einfachen seriellen Widerstandsbildes mit einem schichtdickenunabhängigen Grenzflächenwiderstand.

Zunächst wird in einer Übersicht über Eigenschaften des Gesamtwiderstandes gezeigt, dass dieser sich in einen Volumenwiderstandsanteil (reiner PCMO-Filmanteil) und einen Grenzflächenanteil zerlegen lässt. Diese beiden Anteile werden daraufhin jeweils auf ihre Eigenschaften untersucht.

4.1 Gesamtwiderstand von Pt-PCMO-Pt Sandwichstrukturen

Der Gesamtwiderstand von Flächen- und Säulenkontakt besteht aus einem auf die jeweilige Kontaktfläche normierbaren und damit homogenen Widerstand. Hierzu werden zunächst typische Kennlinien der beiden Geometrien verglichen und darauf die Flächenskalierbarkeit des Gesamtwiderstandes demonstriert. Abschließend wird durch eine Variation der PCMO-Schichtdicke gezeigt, dass der Gesamtwiderstand in einem Serienmodel aus Volumen- und Grenzflächenwiderstand zusammengesetzt werden kann.

4.1.1 Vergleich Flächenkontakt und Säulenkontakt

Grundsätzlich ist der elektrische Transport in Flächen- und Säulenkontakt vergleichbar (siehe Abbildung 4.1). Säulenproben weisen jedoch typischerweise für hohe Spannungen im nicht-linearen Bereich eine stärkere Widerstandsabnahme als Flächenkontakte auf.

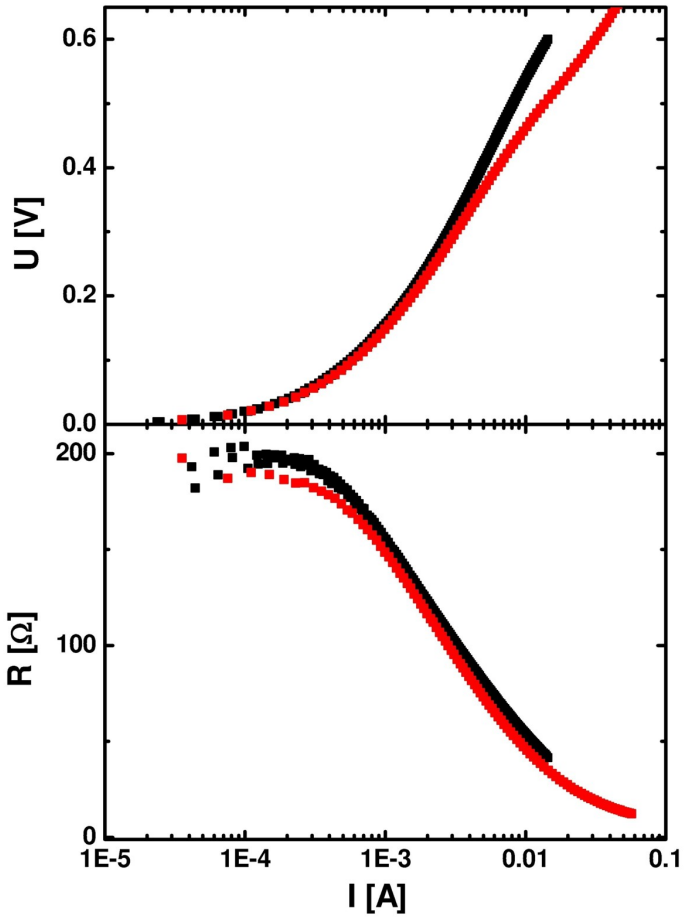

Abbildung 4.1: Kennlinie und Widerstandsverlauf eines Flächen- (schwarz) und eines Säulenkontaktes (rot) mit jeweils $\varnothing = 3\mu m$ zeigen ähnlichen Spannungsabhängigkeiten.

4.1.2 Flächenskalierung des Gesamtwiderstands

Der Widerstand von Flächen- und Säulenkontakten skaliert mit der jeweiligen Kontaktfläche und kann daher zumindest für die verwendeten Durchmesser $\varnothing > 0.5\mu m$ als homogen über die Kontaktfläche angesehen werden. Mit zunehmendem Durchmesser nimmt jedoch der Probenwiderstand so stark ab, dass der in Serie geschaltete Zuleitungswiderstand (Flächenkontakt: $R_{Leitung} \approx 2\Omega$, Säulenkontakt: $R_{Leitung} \approx 8\Omega$) das Widerstandsverhalten dominiert. In Abbildung 4.2 ist dies für einen Flächenkontakt mit $16\mu m$ Durchmesser mit vermeintlich vollständig ohmschem Verhalten zu erkennen. In diesem Fall fällt die angelegte Spannung fast vollständig über den Zuleitungswiderstand ab.

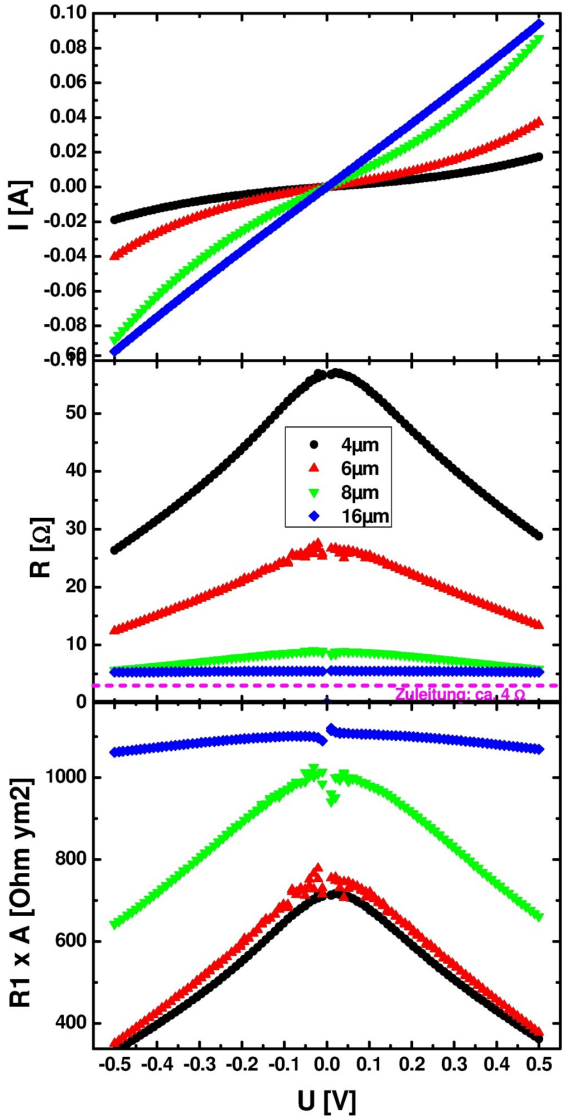

Abbildung 4.2: Flächenkontakte mit unterschiedlichen Durchmessern und nivellierender Effekt des Zuleitungswiderstandes: Die $16\mu m$-Probe hat einen Widerstand in Größenordnung der Zuleitung. Die Normierung auf die Probenfläche (unten) zeigt übereinstimmende Widerstandsverläufe für kleine Durchmesser $(4, 6\mu m)$ und den bereits einsetzenden Einfluss des Zuleitungswiderstandes auf die $8\mu m$-Probe.

Es ergeben sich daraus bei Flächenkontakten maximale Kontaktdurchmesser von etwa $7\mu m$, bei Säulenkontakten von etwa $4\mu m$. Innerhalb dieses Bereiches haben Flächenkontakte einen ohmschen Flächenwiderstand von etwa $R \cdot A = 1000 \cdot 10^{-12} \Omega m^2$ bei einer typischen PCMO-Dicke von $300nm$ und Pt-Elektroden. Für andere Oberelektrodenmaterialien und die Säulengeometrie werden auch deutlich andere Widerstände gefunden. Typische Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Der Einfluss einer Sauerstoffzugabe während der Deposition der Metall-Oberelektrode bei einigen Säulenproben kann bei RT im Wesentlichen vernachlässigt werden (siehe Ergebnisse zu Herstellungsbedingungen im Anhang in Abbildung 9.3), so dass solche Säulen am ehesten mit den Flächenproben vergleichbar sind. Generell zeigen Säulenproben einen geringeren Widerstand, was auf die kontrollierteren Herstellungsbedingungen der Oberelektrode zurückgeführt werden kann (siehe Kapitel 9.2.1, Anhang). Außerdem sollte bereits erwähnt werden, dass gerade *Au*-und *Ag*-Kontakte zu deutlichen Schwankungen zwischen verschiedenen Proben führen, was bei der Diskussion der Grenzflächen in Kapitel 5.6 aufgegriffen wird.

Material (Depositionsparameter)	*RxA* **Flächenkontakt** [$\Omega\mu m^2$] (RT)	*RxA* **Säule** [$\Omega\mu m^2$] ($RT + O_2$)	*RxA* **Säule** [$\Omega\mu m^2$] ($200^oC + O_2$)
Pt	909(130)	386(3)([1])	316(39)
Ag	$28k(13k)$	427(16)	713(53)
Au	$25k(8k)$	10555(818)	1272(280)

Tabelle 4.1: Mittlere Flächenwiderstände für verschiedene Proben mit $300nm$ dickem PCMO (Target I). ([1]) (Target II)

.

4.1.3 Serienwiderstandsmodell

Der Widerstand von Flächen- und Säulenkontakten wächst linear mit der PCMO-Schichtdicke an (Abb. 4.3). Dies erlaubt die einfache Annahme eines Serienschaltbildes aus Grenzflächenbeitrag und Volumenbeitrag zum Gesamtwiderstand:

$$R_{Gesamt} = R_{Volumen(PCMO)} + R_{Grenzflaechen} \tag{4.1}$$

Zum Grenzflächenbeitrag tragen hierbei die Grenzflächen zur Unter- und Oberelektrode bei. In der *Bachelorarbeit von Thomas Danz* [75] wurden dazu Kennlinien mit PCMO-Filmdicken von $d_{PCMO} = 30 - 300nm$ (Säulenproben) aufgenommen und der ohmsche Widerstand in Volumen- und Grenzflächenanteil aufgeteilt. Eine Auswertung des nicht-linearen Bereiches im Rahmen der Veröffentlichung *Scherff et. al.* [80] erlaubt auch dort eine Auftrennung der beiden Anteile: Dazu wurden Kennlinien (Abbildung 4.3 (a)) von verschiedenen Proben gleicher Schichtdicke gemittelt. Für verschiedene Stromdichten wurde dann jeweils die Dickenabhängigkeit ausgewertet (b). Die Steigung liefert hierbei den PCMO-Volumenanteil, der Achsenschnitt ($d_{PCMO} \rightarrow 0$) den Grenzflächenanteil. Die in Abbildung 4.3 (c) dargestellte Aufteilung zeigt deutliche Unterschiede im Verlauf von Grenzfläche und Volumenanteil. Letzterer zeigt zu hohen Strömen einen

negativ differentiellen Widerstand (NDR), welcher ebenfalls im Gesamtwiderstand bei tiefen Temperaturen (z.B. Abbildung 4.9) zu finden ist.

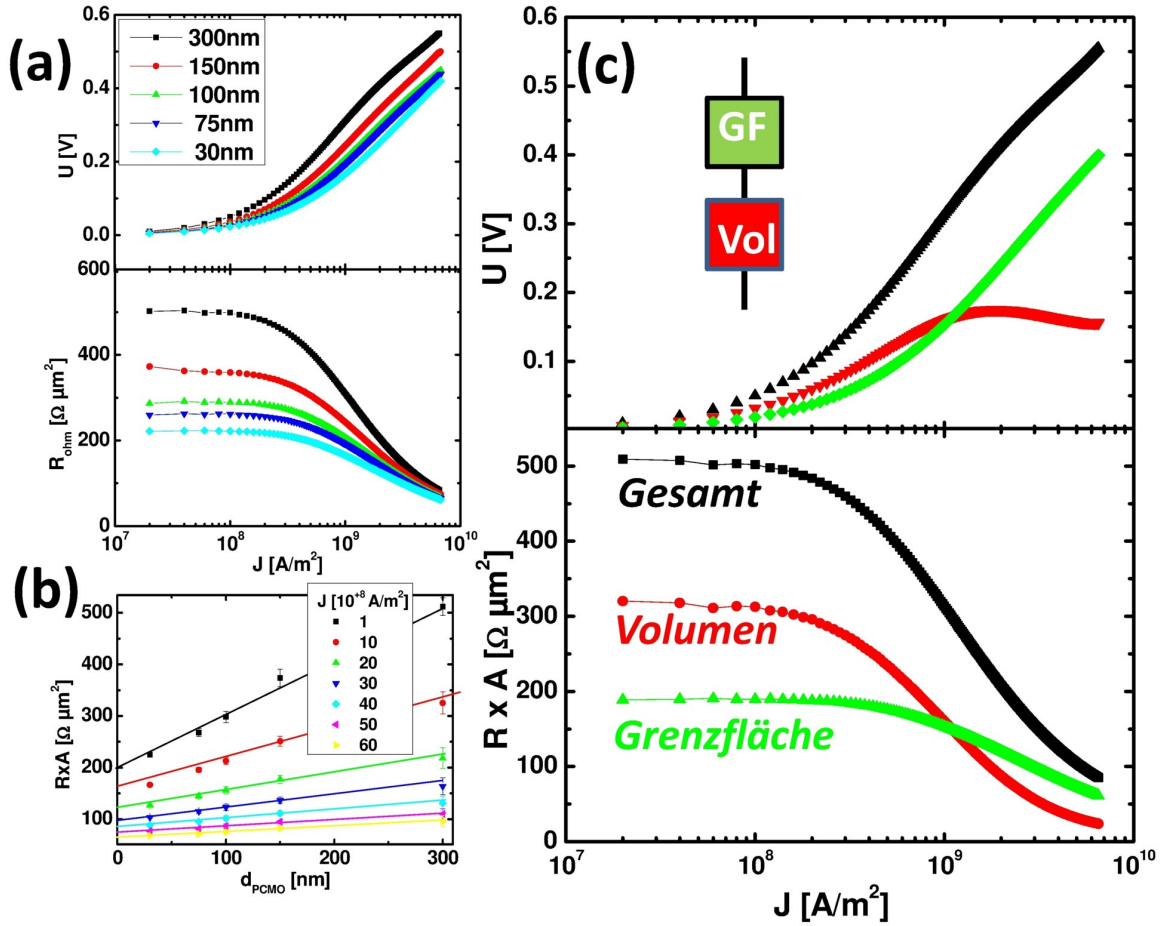

Abbildung 4.3: (a) Kennlinien und Widerstandsverläufe von Pt-Säulenproben für verschiedene d_{PCMO} (b) Widerstandsabhängigkeit von d_{PCMO} für verschiedene Stromdichten (Auswahl). Die linearen Anpassungen ergeben Volumenanteil (Steigung) und Grenzflächenanteil ($d_{PCMO} \rightarrow 0$) des Probenwiderstandes, dargestellt in (c) für eine PCMO-Schichtdicke von $300nm$ (aus *Scherff et. al.* [80]). Der Einschub zeigt das schematische Serienschaltbild aus Volumen-und Grenzflächenwiderstand.

4.2 Volumenanteil des elektrischen Widerstands

Aufgrund des Serienwiderstandsmodells (Kapitel 4.1.3) kann man einen spezifischen Volumenwiderstand bestimmen und annehmen, dass der Beitrag des PCMO-Volumens (bei 300 nm Schichtdicke) im ohmschen Bereich mit ca. 300 $\Omega\mu m^2$ zum Gesamtwiderstand beiträgt. Bei Proben mit einem Gesamtwiderstand bis ca. 1000 $\Omega\mu m^2$ kann daher von einem signifikanten Beitrag des PCMO-Volumens ausgegangen werden.

4.2.1 R(T) mit Magnetfeldvariation

Ohmscher Bereich der Kennlinie

In Abbildung 4.4 wird der Einfluss eines Magnetfeldes auf einen Flächenkontakt[1] dargestellt. Schon bei Raumtemperatur wird der ohmsche Gesamtwiderstand durch das Magnetfeld nicht-linear verringert. Bei verschiedenen Feldern (Kreise in (b)) wurde in (a) jeweils der temperaturabhängige Widerstand $R(T)$ bei fester Spannung (0.08V, ohmscher Bereich) bestimmt.

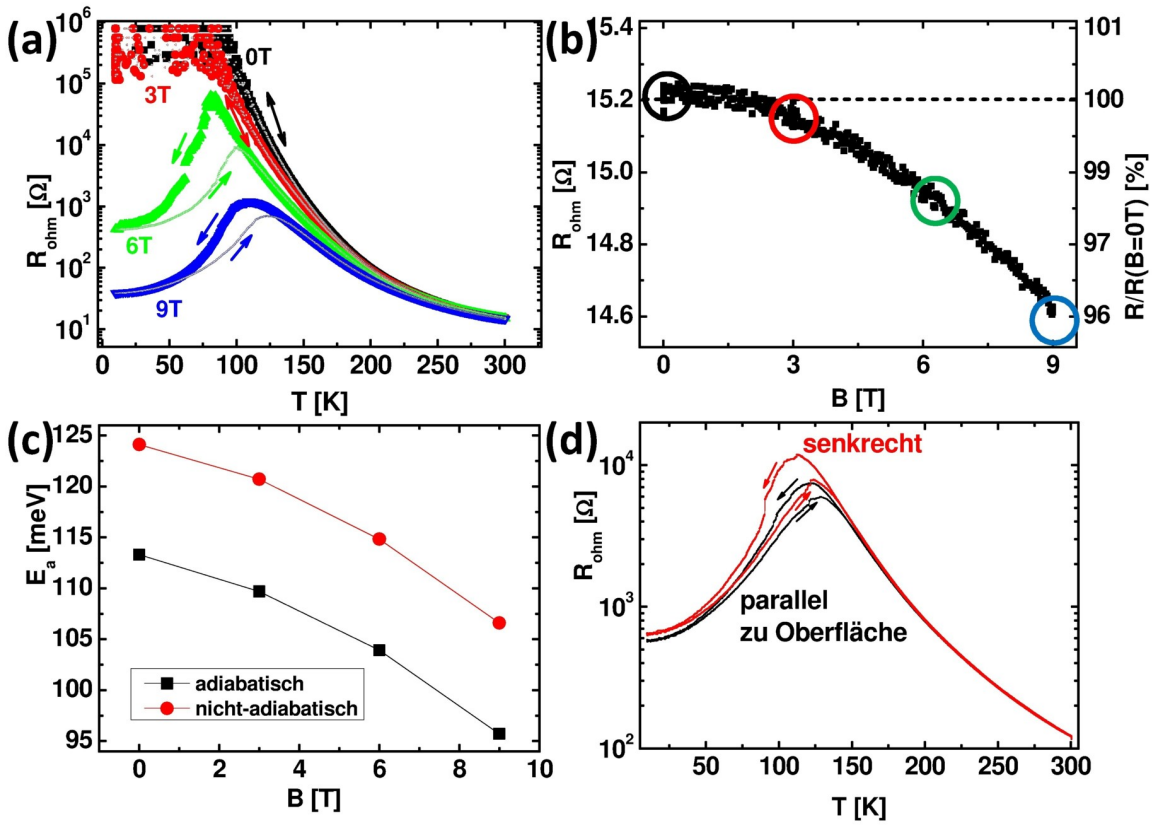

Abbildung 4.4: (a) Temperaturverlauf ($R_{ohm}(T)$ für $T = 300K \rightarrow 10K \rightarrow 300K$) und (b) $R_{ohm}(RT)$ eines Pt-Flächenkontaktes ($\varnothing = 7\mu m$) für verschiedene Magentfeldstärken. (c) Magnetfeldabhängigkeit der Aktivierungsenergie aus (a) zwischen $200K$ und $300K$ für adiabatischen und nicht-adiabatischen Fall des TAP-Modells. (d) $R_{ohm}(T)$ für ein Magnetfeld ($B = 9T$) mit einer Orientierung parallel bzw. senkrecht zur Substratoberfläche (Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 3\mu m$)

[1]Die Probe in dieser Abbildung wurde vor dem Aufbringen von TE für 12 Stunden bei 650^oC (mit 12 Stunden Abkühlrampe) in einem Ofen an Luft ausgelagert um die Defektdichte im PCMO zu verringern (Verbesserung der CMR-Eigenschaften, siehe z.B. [20]). Der Einfluss dieses Schrittes wird in Kapitel 7.2.2 genauer erläutert, die hier beobachteten Effekte sind jedoch auch ohne die Auslagerung vorhanden.

Mit abnehmender Temperatur nimmt der Widerstand für alle Magnetfeldstärken zunächst zu. Für hohe Magnetfelder sind Maxima bei ca. $75K(6T)$ bzw. $100K(9T)$ mit anschließender Widerstandsreduktion zu tieferen Temperaturen erkennbar. Felder kleiner als $3T$ führen zu keinem messbaren CMR-Effekt, d.h. der Tieftemperaturwiderstand ist größer als obere Messgrenze von ca. $2 \cdot 10^5 \Omega$. Die klar erkennbaren Hysteresen zwischen Abkühl- und Aufwärmverlauf für $6T$ und $9T$ sind charakteristisch für den magnetfeldabhängigen Widerstandsverlauf in diesem System auf Grund der nanoskaligen Phasenseparation (z.B.[20]). Das Magnetfeld verringert ebenfalls die Steigung von $R(T)$ zwischen $300K$ und $100K$. Letzteres entspricht einer Reduktion der Aktivierungsenergie mit zunehmendem Magnetfeld (siehe Abb. 4.4 (c)). Es zeigt sich, dass die Betrachtung des nicht-adiabatischen Falls im Wesentlichen nur eine Verschiebung der Aktivierungsenergie verursacht, weshalb sie im Folgenden weggelassen wird. Die Orientierung des Magnetfeldes parallel zur Filmoberfläche (d) anstelle der ansonsten verwendeten senkrechten Orientierung hat nur einen relativ geringen Einfluss auf den CMR. Eine leichte Erhöhung von T_{CMR} von $112K$ (senkrecht) auf etwa $120K$ (parallel) bzw. Verringerung von $R(10K)/R(300K)$ ist zu erkennen.

Nicht linearer Bereich der Kennlinie (bis Erreichen des CER)

Um die Temperaturabhängigkeit für den nicht-linearen Widerstandsbereich $R(U > 0.08V)$ und den Einfluss des Magnetfeldes zu messen, muss zwischen Messungen bei konstantem Strom und konstanter Spannung unterschieden werden. Da der Gesamtwiderstand ohne Feld zu tiefen Temperaturen zunimmt, ergeben sich bei fester Spannung und hohen Temperaturen die größten Ströme. Beim Abkühlen kann der Strom nur abnehmen, was eine Vergrößerung des Messrauschens bis zum Erreichen der Messgrenze zur Folge hat, wenn kein Magnetfeld (CMR-Effekt) angelegt wird. Umgekehrt kann bei einer Vermessung von $R(T)$ mit konstanten Strömen bei hohen Temperaturen aufgrund der geringen Messspannung ein starkes Rauschen beobachtet werden, welches beim Abkühlen abnimmt, da die Messspannung erhöht wird. Der Einsatz einer Spannungsbegrenzung (hier: $2.1V$) ist daher notwendig, um Schäden (oder remanentes Widerstandsschalten) an den Kontakten zu verhindern. In Abbildung 4.5 werden sowohl Abkühl- als auch Aufwärmverläufe gezeigt, wodurch permanente Kontaktveränderungen ausgeschlossen werden können.

R(T) für feste Spannungen (Abb. 4.5 (a) und (b))
Die Spannungsabhängigkeit des Widerstandes führt bei allen Temperaturen zu einer Absenkung des Widerstandes im Vergleich zum ohmschen Widerstand bei Messungen mit Spannungen $U > 0.08V$. Dies wird ebenfalls in (b) im Magnetfeld ($B = 9T$) beobachtet, zudem verschiebt sich die Übergangstemperatur T_{CMR} zu höheren Temperaturen. In diesem Übergangsbereich sind auch deutlich Hysteresen zu erkennen.

R(T) für feste Ströme (Abb. 4.5 (c) und (d))
Bei kleinen Strömen und hohen Temperaturen ist der Widerstand zunächst unabhängig vom Messstrom. Es ist anzunehmen, daß es sich um den ohmschen Bereich handelt. Aufgrund des starken Messrauschens bei kleinen Strömen und hohen Temperaturen ist dies schwierig zu erkennen. Mit sinkender Temperatur weichen die $R(T)$-Verläufe sukzessive vom ohmschen Verlauf (kleinster Strom, höchster Widerstand) ab. Die bei tiefen Temperaturen auftretenden Abweichungen vom ohmschen Verhalten sollen hier durch eine stromabhängige, charakteristische Temperatur T_J beschrieben werden. Im Vergleich zur Messung mit konstanten Spannungen nimmt die Widerstandsabsenkung durch höhere Messströme mit fallender Temperatur stärker zu. Die Spannungslimitierung begrenzt hier die $R(T)$ für höhere Ströme. Auch hier ist im Magnetfeld in (d) der CMR-Effekt gut sichtbar und das resultierende Maximum bei T_{CMR} wandert mit steigendem Messstrom zu höheren Temperaturen.

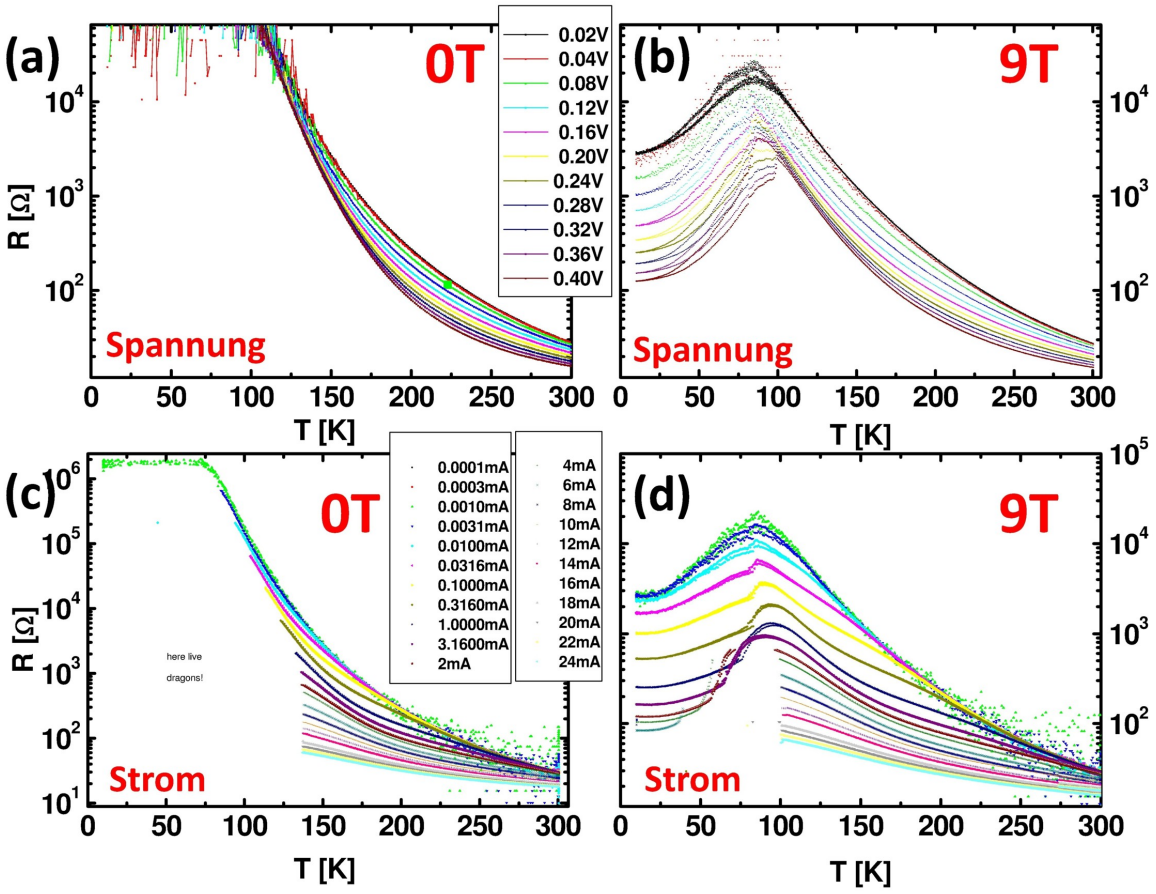

Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit des Nicht-linearen Bereiches für $B = 0T$ und $9T$ eines Pt-Flächenkontaktes für (a)+(b) feste Spannungen und (c)+(d) feste Ströme. Unterbrochene oder beendete Kurven in (c) und (d) zeigen das Erreichen der Spannungsbegrenzung ($2.1V$) an. Pt-Flächenkontakt ($\varnothing = 7\mu m$)

Die sukzessive Abweichung vom ohmschen Verlauf wirft zunächst die Frage auf, ob strom- und spannungsbegrenzte Widerstandsmessungen äquivalent sind oder ob ggf. leistungsabhängige Erwärmungseffekte zu berücksichtigen sind. Aus den Abkühlkurven in (d) (feste Ströme,$9T$) können jeweils Widerstandsverläufe für Strom und Spannung bei verschiedenen Temperaturen gewonnen werden (Abbildung 4.6). Es zeigt sich, dass der stromunabhängige Widerstandsbereich für kleine Ströme tatsächlich der ohmsche Bereich der Kennlinie ist. Bei einer Normierung auf diesen ohmschen Bereich (Abbildung 4.6) wird bereits deutlich, dass die Kennlinien temperaturunabhängig eher von einer elektrischen Spannung (a) als einem Strom beeinflusst werden. Damit wäre eine kritische Spannung für das Verlassen des ohmschen Bereiches verantwortlich (analog zu Volumenproben z.B. [24]) anstelle eines kritschen Stromes bzw. einer Leistungsgrenze.

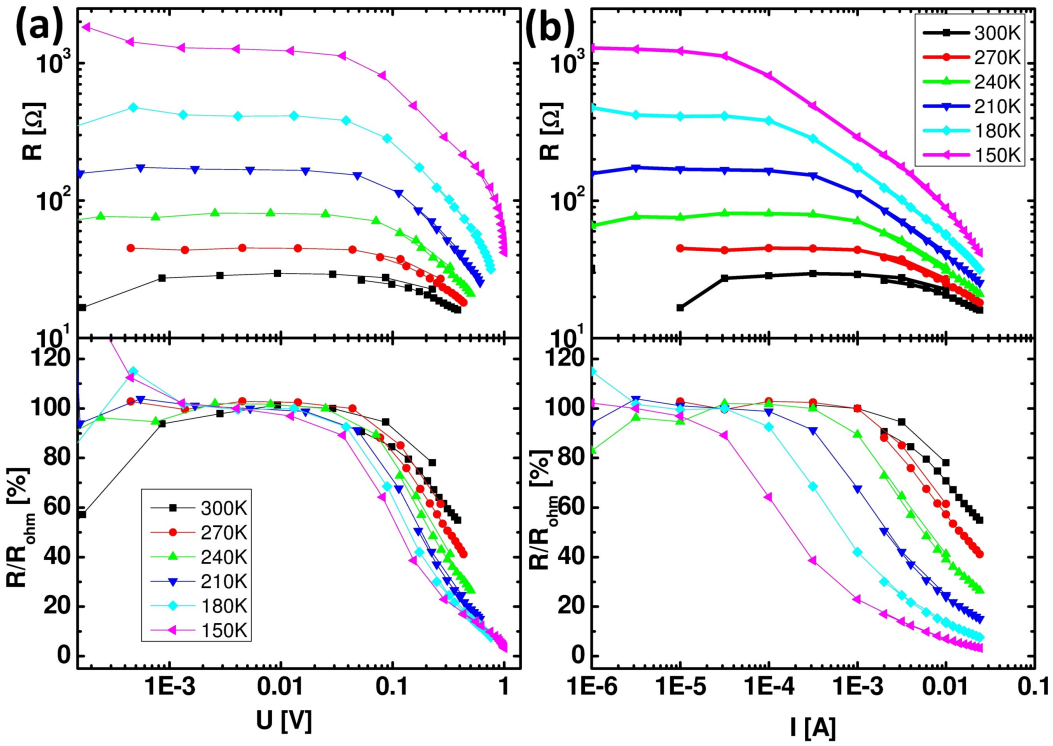

Abbildung 4.6: Widerstandsverlauf (a) für Spannung und (b) Strom bei verschiedenen Temperaturen gemeinsam mit jeweils Normierung auf den ohmschen Bereich (unten). (aus $R(T)$ in Abbildung 4.5 (d) bestimmt)

Noch deutlicher lässt sich dies durch eine vergleichende Betrachtung von $R(T)$, $U(T)$,$I(T)$ und $P(T) = U \cdot I$ in Abbildung 4.7 erkennen: In den $R(T)$-Verläufen bei festen Strömen wurde jeweils die charakteristische Temperatur T_J markiert (roter Kasten), bei denen der ohmsche Bereich verlassen wird. Werden diese Temperaturen in den zu den $R(T)$-Verläufen gehörigen U-,I- und P- Verläufen eingetragen (gestrichelte Linien), wird deutlich, dass jeweils bei ca. $U = 0.05V$ der ohmsche Bereich (temperaturunabhängig) verlassen wird. Sowohl Strom als auch die effektive Leistung nehmen hingegen mit sinkender Temperatur ab. In einem Modell, in dem Joulesche Wärme und damit elektrische Leistung als Ursache für diese Abweichung dient, müssten wegen der tieferen Temperaturen diese Werte hingegen eher ansteigen.

Es sollte beachtet werden, dass in den $R(T)$-Verläufen in Abbildung 4.7 bei hohen Strömen deutliche Unstetigkeiten (gefolgt von $R(T) \approx konstant$) unterhalb von $140K$ auftreten. Diese vollständig reversiblen Effekte (siehe hierzu auch Hysterese in Abbildung 4.8 für $10mA$ Messstrom) können dem für PCMO typischen CER-Effekt bei hohen elektrischen Feldern zugeordnet werden [81]. Die komplexe Systematik dieses Effektes ist jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit.

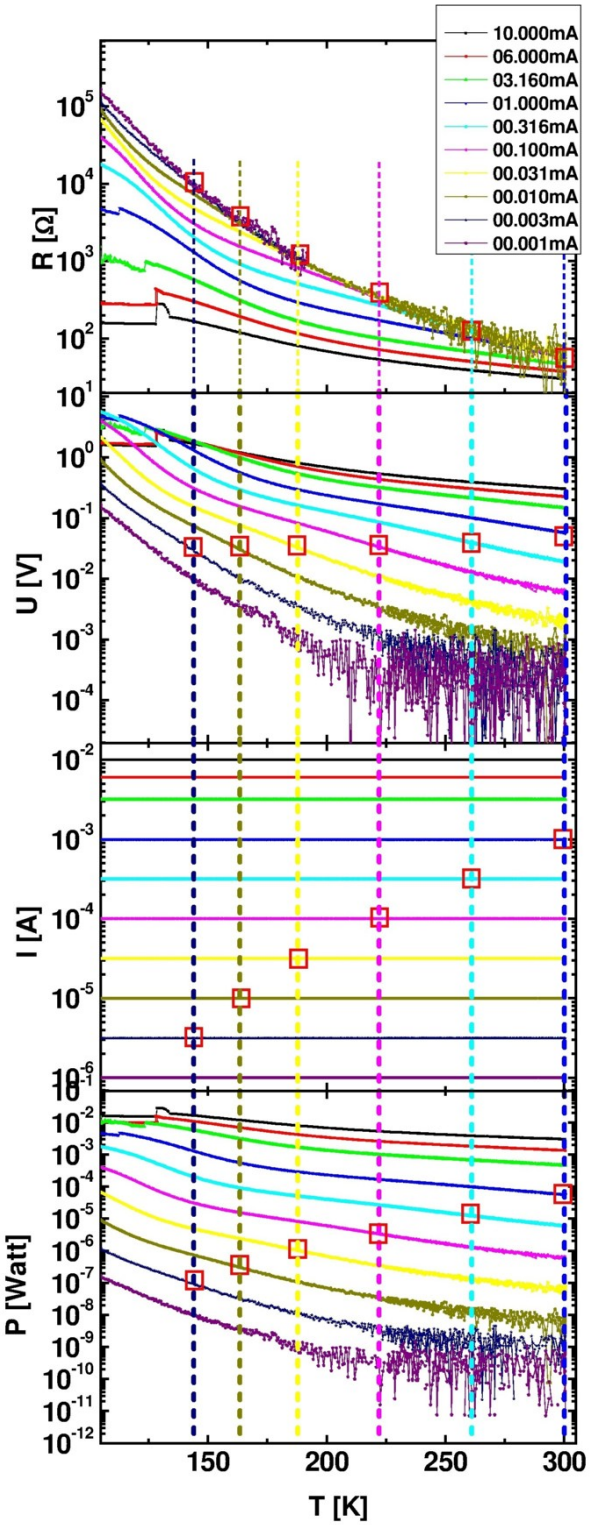

Abbildung 4.7: Temperaturverlauf von $R(T)$ für verschiedene feste Ströme mit zugehörigem Verlauf von U,I und $P(= U \cdot I)$. Eingezeichnet sind die jeweiligen Temperaturen (gestrichelte Linien/rote Kästen), bei denen sich die $R(T)$ der jeweiligen Ströme aufspalten (Verlassen des ohmschen Bereiches, charakteristische Temperatur $T_J(I)$). Unstetigkeiten für große Ströme bei $T < 140K$ können dem CER-Effekt zugeordnet werden. Pt-Flächenkontakt ($\varnothing = 7\mu m$) für $B = 0T$, nur Abkühlverläufe

Puls- und Dauerstrommessung im Vergleich

Im Hinblick auf mögliche Erwärmungseffekte stellt sich die Frage, ob z.B. größere Pulslängen oder kleinere Abstände zwischen den Pulsen zu einer deutlicheren Erwärmung und damit einer Widerstandsreduktion führen können. Um zu prüfen, ob die verwendete Pulslänge von üblicherweise $2ms$ (hier speziell $1ms$) bereits einen stationären Zustand bildet, wurden einige $R(T)$ mit Dauerstrom unterschiedlicher Stärke aufgenommen und mit gepulsten Messungen gleicher Amplituden verglichen (Abbildung 4.8). Es ist bei gleicher Stromstärke kein signifikanter Unterschied zwischen gepulster Messung und Dauerstrommessung zu erkennen, so dass dynamische Effekte z.B. durch Erwärmungen oder weitere nicht lineare Widerstandsabsenkungen für Zeiten $> 1ms$ ausgeschlossen werden können. Zeitabhängigkeiten des Widerstandes können daher nur deutlich unterhalb der verwendeten Pulslänge von $1ms$ auftreten. Die Auswirkungen von kürzeren Pulslängen auf den Probenwiderstand werden in der Veröffentlichung von *Scherff et al.* ([82]) bzw. der *Diplomarbeit von B. Meyer* [29] dargestellt.

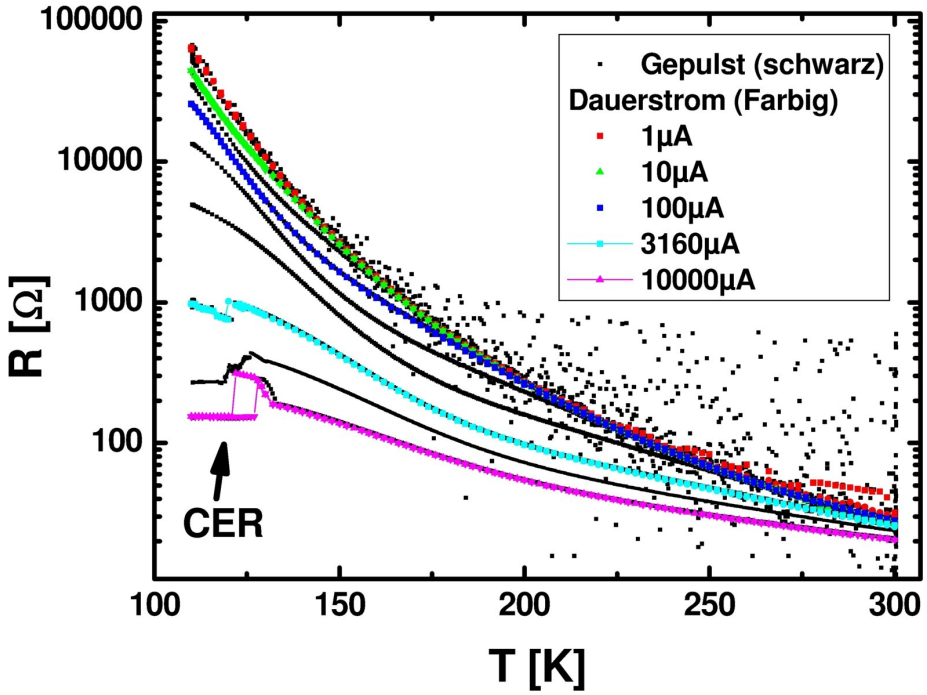

Abbildung 4.8: Temperaturverläufe von $R(T)$ für 12 verschiedene feste Ströme im Standardpulsmodus mit $t_{Puls} = 1ms$ (schwarze Kurven) zeigen im Vergleich zu Messungen mit 5 verschiedenen Dauerströmen (farbig) identische Verläufe bei jeweils übereinstimmender Stromstärke. Die reversiblen Unstetigkeiten für große Ströme bei $T < 140K$ können dem CER-Effekt zugeordnet werden. Flächenkontakt ($\varnothing = 7\mu m$) für $B = 0T$

4.2.2 Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen

Bei tiefen Temperaturen müssen zusätzliche Effekte berücksichtigt werden. Es wird nun gezeigt, wie diese Effekte sich auf Abkühlkurven ($R(T)$) bei festen Strömen bzw. Spannungen bzw. Kennlinien bei tiefen Temperaturen auswirken. Die Effekte lassen sich in den $R(T)$- Verläufen für feste Ströme in Abbildung 4.5 im nicht-linearen Regime bei tiefen Temperaturen bereits erahnen. Sie zeigen sich zwischen $150K$ und $100K$ bzw. (bei $9T$) unterhalb von $100K$ als negative differentielle Widerstände bzw. negativ differentielle Leitfähigkeiten, je nachdem, ob Messstrom (**stromgetrieben**) oder Spannung (**spannungsgetrieben**) vorgegeben werden.

Strom- und Spannungsvorgabe

Die Abbildung 4.9 zeigt stromgetriebene Kennlinien[2] bei verschiedenen Temperaturen. Unterhalb von $150K$ zeigen diese einen negativen differentiellen Widerstand $dU/dI < 0$ (eng. negative differential resistance NDR) oberhalb einer kritischen Spannung $U_{NDR}(T)$.

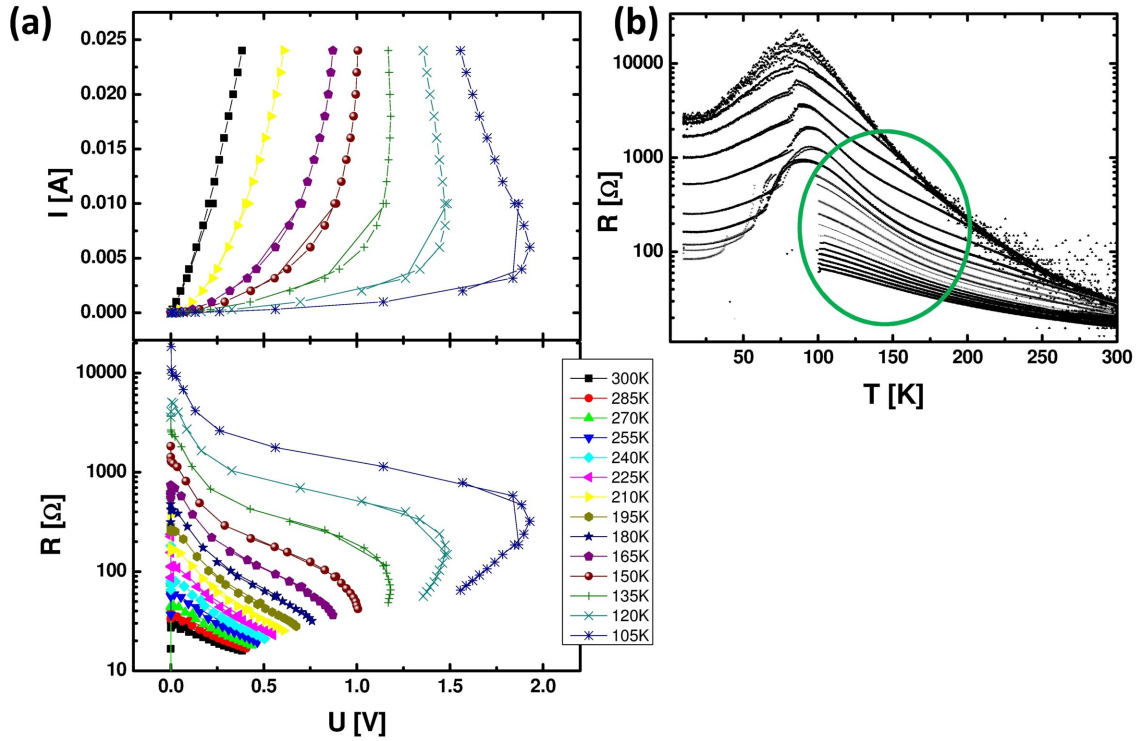

Abbildung 4.9: (a) Kennlinien und Widerstandsverläufe für $100K < T < 300K$ (aus $R(T)$ für feste Ströme bei $9T$ in Abbildung 4.5 (d) gewonnen). Die damit **stromgetriebenen** Kurven zeigen für $T < 150K$ einen NDR-Effekt. (b) In den zugehörigen $R(T)$-Verläufen (aus 4.5 (d)) zeigt sich der NDR kaum (grüner Kreis).

[2] aus Abbildung 4.5 (unten, rechts))

Werden diese Kennlinien mit Spannungsvorgabe gemessen, so springt der Strom oberhalb $U_{NDR}(T)$ in das eingestellte Stromlimit (siehe hierzu z.B. Abbildungen 5.5, 4.11). In 4.9 (b) ist unterhalb von $100K$ (CMR-Regime) bereits der zweite negativ differentielle Effekt durch eine Überschneidung verschiedener Kurven zu erkennen. Kennlinien mit Spannungsvorgabe aus diesem Regime sind in Abbildung 4.10 (a) zu sehen. Unterhalb von $80K$ zeigen diese eine negative differentielle Leitfähigkeit $dI/dU < 0$ (engl. negative differential conductivity NDC) oberhalb einer kritischen Stromstärke $I_{NDC}(T)$. Eine Vermessung des NDC-Bereiches wäre mit einer Strommessung nicht möglich. Alle Kennlinien zeigen ebenfalls für $U > U_{NDR} \approx 1.5V$ einen Sprung in die Strombegrenzung aufgrund des NDR-Effektes.

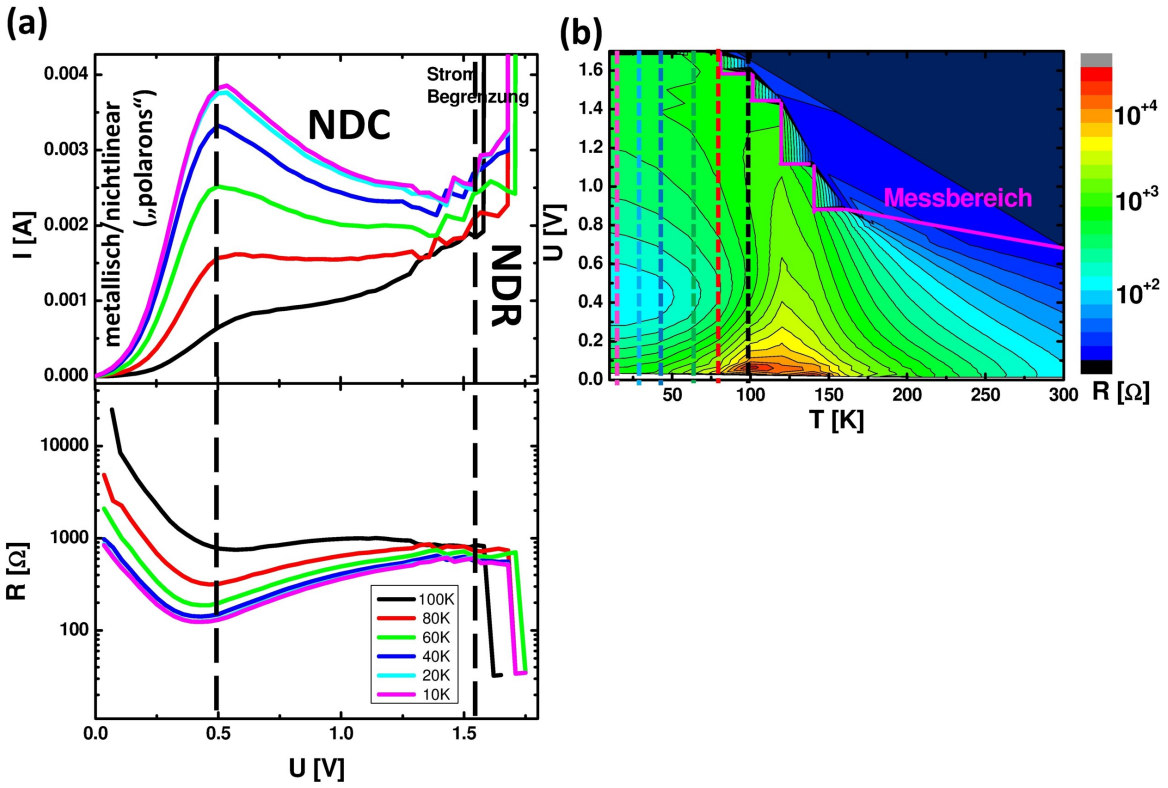

Abbildung 4.10: (a) Kennlinien und Widerstandsverläufe für $T < 100K$ und $B = 9T$. Die **spannungsgetriebenen** Kurven zeigen für $T < 80K$ mit steigender Spannung zunächst eine nicht lineare Widerstandsabnahme, gefolgt von einem NDC-Effekt. (b) Die Darstellung von $R(T, U)$ (logarithmischer Konturplot) zeigt deutlich das Widerstandsmaximum bei $T_{CMR} \approx 110K$ und ein lokales Widerstandsminimum bei etwa $0.45V$ und $10K$. Für höhere Spannungen zeigt sich in diesem Gebiet damit der NDC. Die gestrichelten Linien markieren die Positionen der Kennlinien aus (a) Pt-Flächenkontakt ($\varnothing 3\mu m$).

Die verschiedenen Effekte (CMR, NDR und NDC) und die sich ergebenden Einschränkungen bei strom- bzw. spannungsgetriebenen Messungen sind in Abbildung 4.11 schematisch (a) dargestellt.

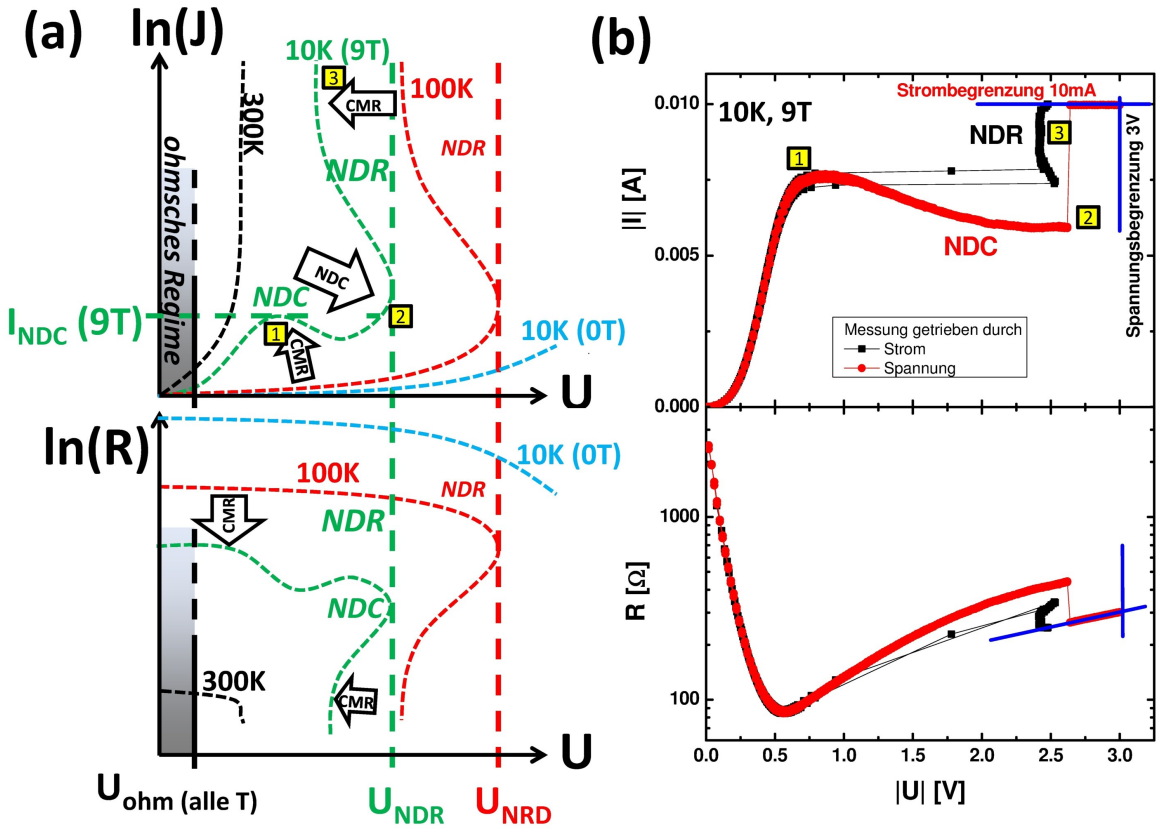

Abbildung 4.11: (a) Schematische Kennlinien und Widerstandsverläufe für $300K$ (schwarz), $100K$ (rot) und $10K/9T$ (grün) und $10K/0T$ (blau). (b) Experimenteller Kennlinien- und Widerstandsverlauf bei $10K/9T$ für stromgetriebene (schwarz) und spannungsgetriebene (rot) Messungen an einem Flächenkontakt ($\varnothing = 7\mu m$). Beide Messmodi sind einzeln nicht geeignet, den Verlauf bis $3V$ bzw. $10mA$ ohne Sprünge zu vermessen. Ihre Kombination entspricht grob dem in (a) skizzierten Verlauf für $10K/9T$. Markante Punkte sind durch nummerierte Kästchen markiert. (ohmscher Bereich wegen $U_{ohm} < 0.05V$ in der Messung nicht erkennbar) Siehe auch Abbildung 4.12 für Leistungsabhängigkeit. (Abb. aus *Scherff et al. (2013)* [80])

Bei $300K$ ist die Kennlinie (schwarz) nach einem kleinen ohmschen Bereich nichtlinear, U und J sind eindeutig definiert. Bei $100K$ (rote Kurve) ist der ohmsche Widerstand bereits deutlich höher. Nach Überschreiten einer Grenzspannung U_{NDR} sinkt bei weiterer Stromerhöhung die notwendige Spannung ab (NDR-Effekt). Diese Kurve ist daher nur eindeutig in einer stromgetriebenen Messung aufnehmbar [3]. Weitere Abkühlung auf $10K$ im Nullfeld ($0T$) erhöht den ohmschen Widerstand weiter drastisch (blaue Kurve). Ist hingegen ein Magnetfeld vorhanden (grüne Kurve), so ist der Widerstand bei $10K$ durch den CMR deutlich gegenüber den $100K$ und erst recht gegenüber den $10K$ im Nullfeld verringert. Hier tritt jedoch oberhalb einer bestimmten Stromstärke (I_{NDC}) eine Widerstandserhöhung auf, wodurch bei gegebener Spannung

[3] analog zu $T < 150K$ in Abbildung 4.9 (a)

wieder weniger Strom fließt. Dieser NDC-Bereich kann daher nur eindeutig mit einer vorgegebenen Spannung vermessen werden. Weitere Spannungserhöhung lässt jedoch den NDR auftreten, so dass die vollständige Kennlinie bei $10K/9T$ weder durch eine spannungsgetriebene noch durch eine stromgetriebene Messung bestimmbar ist. Dieser Umstand ist experimentell in (b) dargestellt, wo strom- und spannungsgetriebene Messungen übereinandergelegt werden. Nur durch Verwendung beider Methoden lassen sich NDC- und NDR-Bereiche vermessen.

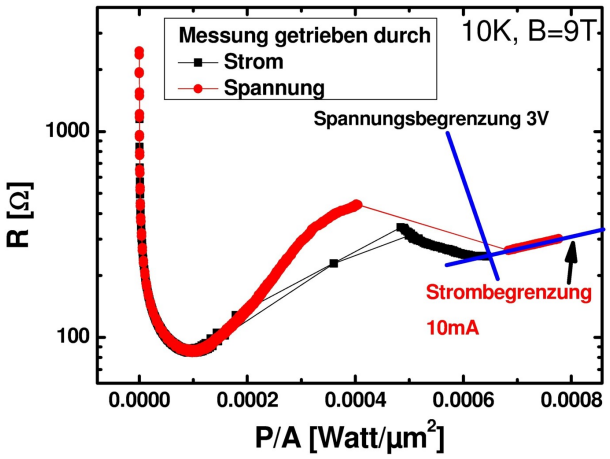

Abbildung 4.12: Widerstandsverlauf der Überlagerung von strom- und spannungsgetriebenen Messungen bei $10K, 9T$ aus Abbildung 4.11 (b) gegen Leistung. Der elektrische Widerstand in den verschiedenen Regimen des NDC gefolgt vom NDR-Effekt kann gegenüber der Leistung eindeutig dargestellt werde.

4.3 Grenzflächenanteil des elektrischen Widerstands

Proben mit Au oder Ag als Oberelektrode (TE) zeigen im Vergleich zu Pt ($R_{ohm} \approx 1000\Omega\mu m^2$) einen um bis zu zwei Größenordnungen höheren Widerstand. Da der Widerstandsanteil des PCMO-Volumens und die Grenzfläche zur Unterelektrode jeweils relativ unverändert bleibt, ist es plausibel anzunehmen, dass ein Großteil dieses hohen Widerstandes im Grenzflächenanteil zur Oberelektrode zu finden ist.

4.3.1 Auftrennung der beiden Grenzflächen

Wie bereits in den Grundlagen geäußert, existieren Interpretationen zum GF-Widerstand, bei denen die einzelnen GF jeweils eine asymmetrische Kennlinie haben. In Serie geschaltet liefern sie zusammen wieder eine symmetrische Kennlinie. Unter dieser Annahme müsste je nach Stromrichtung nur eine der beiden GF einen deutlichen Widerstand (und damit Spannungsabfall) zeigen. Umgekehrt müsste ein Kontakt mit nur einer dominierenden GF in diesem Modell eine asymmetrische Kennlinie aufweisen. Bei sehr hochohmigen Sandwichstrukturen ist es sehr plausibel, dass es nur eine dominierende GF (an der TE) gibt. Da diese GF symmetrische Kennlinien zeigt (siehe Beispiele in Abb. 4.14 (a)), muss die dominierende GF in diesen Kontakten eine symmetrische Kennlinie aufweisen. Für typische Pt-PCMO-Pt-Kontakte mit geringen Widerständen (Gesamtwiderstand $R \cdot A \approx 1000\Omega\mu m^2$) kann dieses ebenfalls mittels einer weiteren Elektrode (Referenzelektrode **C**) gezeigt werden. Der spezielle Kontaktaufbau ist in Abbildung 4.13 dargestellt: Im Wesentlichen kann die 3. Elektrode über eine „Brücke“ aus PCMO ohne Unterelektrode mittig mit einem $Pt-PCMO-Pt$-Kontakt verbunden werden. Wird durch diesen ein Strom geleitet, so können über die Referenzelektrode die Spannungsabfälle an Unter- und Oberelektrode mit dem Gesamtspannungsabfall verglichen werden. In (c) ist ein einfaches Ersatzschaltbild skizziert. Die in diesem einfachen Modell angenommenen Verhältnisse ($U_{TB} \approx U_{TC} + U_{BC}$) können näherungsweise in den tatsächlichen Messergebnissen in (d) gefunden werden. Ebenfalls lassen sich dort klar ein sehr geringer GF-Widerstand der Unterelektrode und eine symmetrische Kennlinie für beide GF-Widerstände nachweisen. Es sollte beachtet werden, dass beide GF-Kennlinien jeweils einen Volumenanteil des PCMOs beinhalten. Diese 3-Elektroden-Geometrie wird ebenfalls für die Lokalisierung der Schalteffekte in Kapitel 7.1 weiter verwendet und gemeinsam mit weiteren Ergebnissen genauer vorgestellt.

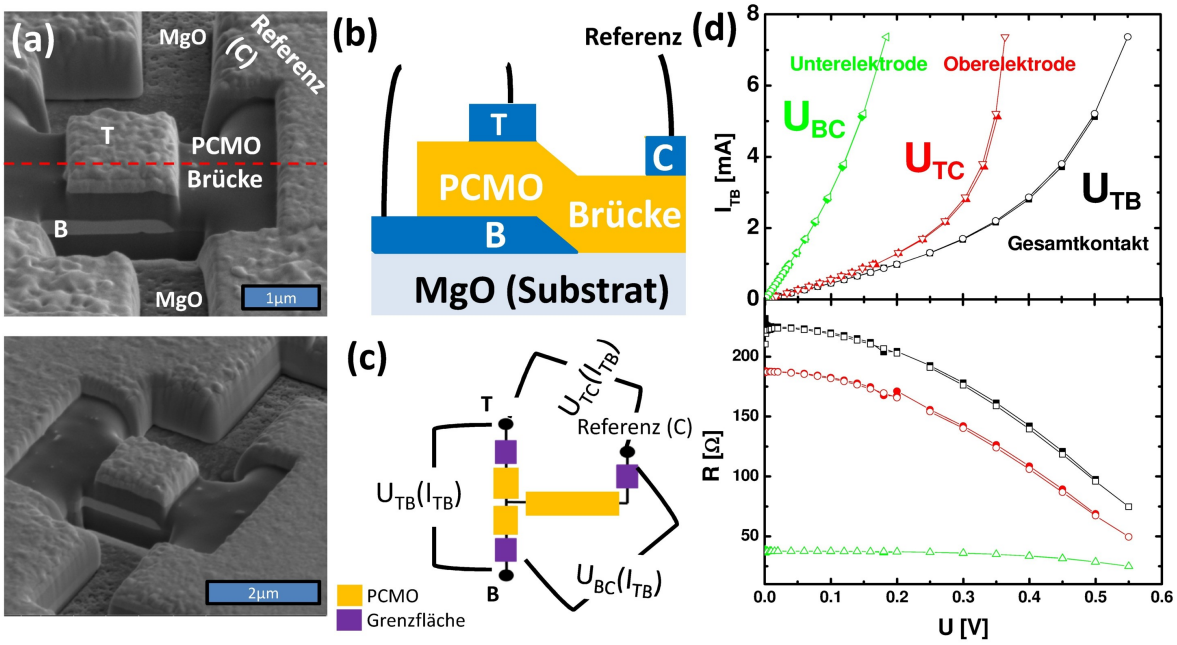

Abbildung 4.13: Probengeometrie mit 3 Elektroden: Eine zusätzliche Elektrode fungiert als Referenz **C** gegenüber Unter- und Oberelektrode. (a) Seitliche (52° zu Normale) REM-Aufnahmen einer Probe aus unterschiedlichen Winkeln, wobei das Schema in (b) den Kontaktquerschnitt (gestrichelte, rote Linie in (a,oben)) zeigt. (c) Einfaches Modell der Beiträge der jeweiligen Grenzflächen und PCMO-Volumenwiderstände. Ein vorgegebener (Dauer-)Strom I_{TB} zwischen Ober- und Unterelektrode verursacht Spannungsabfälle zwischen den Elektroden U_{TB},U_{TC} und U_{BC}. Sie sind zur Darstellung ihrer Symmetrie als Betrag in (d) dargestellt, wobei offene Symbole negative Ströme/Spannungen darstellen. Die jeweiligen $R(U)$ (unten) sind für die Gesamtspannung U_{TB} dargestellt. (Oberelektrode **T**, Unterelektrode **B** und Referenzelektrode **C**)

4.3.2 Kennlinien für verschiedene Oberelektroden

Abbildung 4.14 (a) zeigt sowohl Kennlinien als auch Widerstandsverläufe diverser Kontakte auf verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialen. Die KL sind im Wesentlichen symmetrisch, weshalb im Folgenden nur noch der positive Spannungsast betrachtet wird. Grundsätzlich sind die Spannungsabhängigkeiten vergleichbar, jedoch zeigt sich bei einer Normierung auf den ohmschen Widerstand in (c) eine deutlich geringere Absenkung bzw. Krümmung für die (niederohmigen) Pt-Kontakte. Vergleicht man diese Widerstandsverläufe mit Messungen der selben Kontakte nach einer trockenen Lagerung für ca. 3 Jahre, so erkennt man für alle Kontakte eine Erhöhung der Widerstände um etwa eine Größenordnung (b). Die gealterten Pt-Kontakte weisen in der Normierung (c) nun ebenfalls eine stärkere Absenkung auf. Allgemein ist das Krümmungsverhalten nur vom Widerstand des Kontaktes abhängig (Vergleiche Farbsortierung in (b) und (c)). *Ag*- oder *Au*- Kontakte mit hohem Widerstand haben also ähnliche Strom-Spannungs-Kennlinien wie gealterte Pt-Oberelektroden und ihr Trans-

portverhalten ist nicht von intrinsischen Materialparametern der Elektrode bestimmt. Dies stimmt mit einem Ausschluss von materialsensitiven Modellen (z.B. Schottky Barrieren) aufgrund der symmetrschen Kennlinien überein.

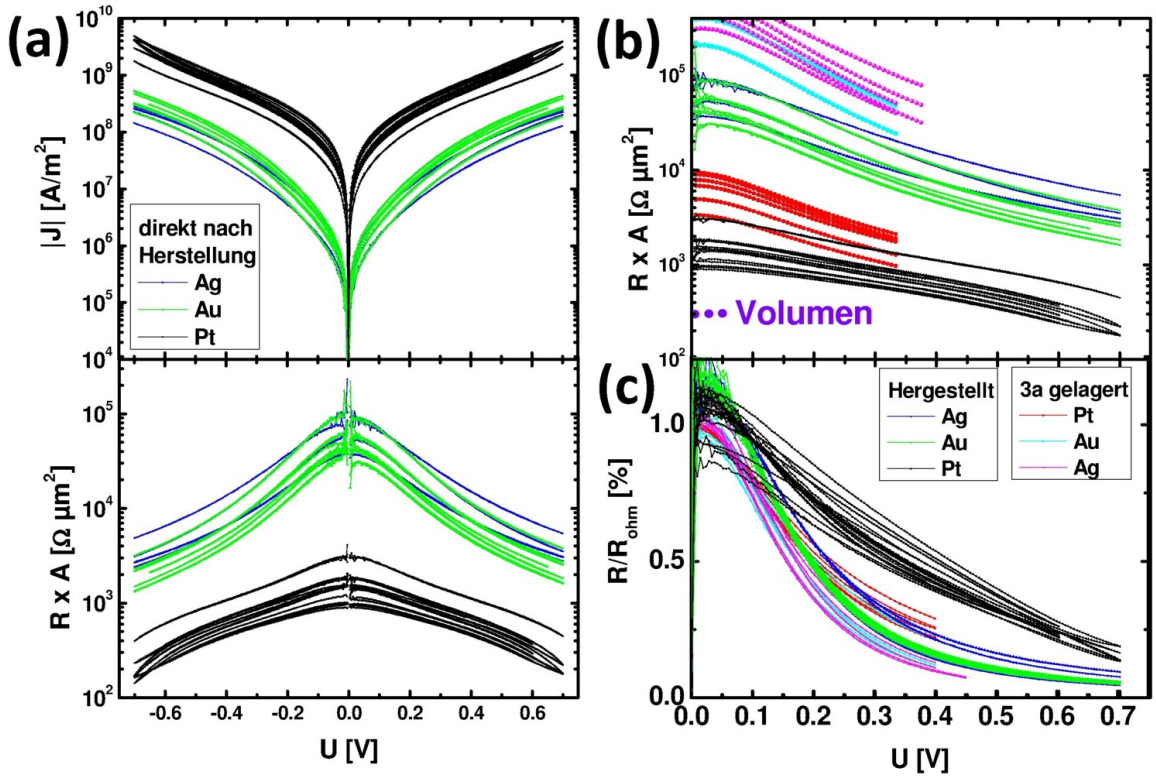

Abbildung 4.14: (a) Kennlinien und Widerstandsverläufe für Flächenkontakte mit verschiedenen Oberelektrodenmaterialien direkt nach Herstellung (jeweils diverse Kontakte). Sowohl *Au* (grün) als auch *Ag* (blau) zeigen deutlich höhere Widerstände, aber ähnliche symmetrische Kennlinien bzw. Widerstandsverläufe wie *Pt* (schwarz). (b) Vergleich frisch hergestellter Proben aus (a) mit weiteren Messung nach ca. 3 Jahren (siehe Text). Alle Widerstände sind um etwa eine Größenordnung gestiegen. Die farbliche Sortierung erfolgt nach (ohmschem) Widerstand der Gruppen (c) Normierung aller Widerstandsverläufe aus (b) auf ihren ohmschen Bereich. Die farbliche Widerstandssortierung aus (b) lässt sich erahnen.

4.3.3 R(T) für verschiedene Oberelektrodenmaterialien

Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt, kann ein sehr hoher Gesamtwiderstand einem Grenzflächenzustand zugeordnet werden. Dieser ist nicht durch das Elektrodenmaterial bestimmt und besitzt wie der Volumenwiderstand sowohl ohmsche als auch nichtlineare Widerstandsregime, die von der angelegten Spannung bestimmt werden. Es kann im Folgenden gezeigt werden, dass auch die GF-Widerstände deutliche polaronische Signaturen (Aktivierungsenergie) und Korrelationseffekte wie den CMR-Effekt analog zum PCMO-Volumen aufweisen.

Ohmscher Bereich

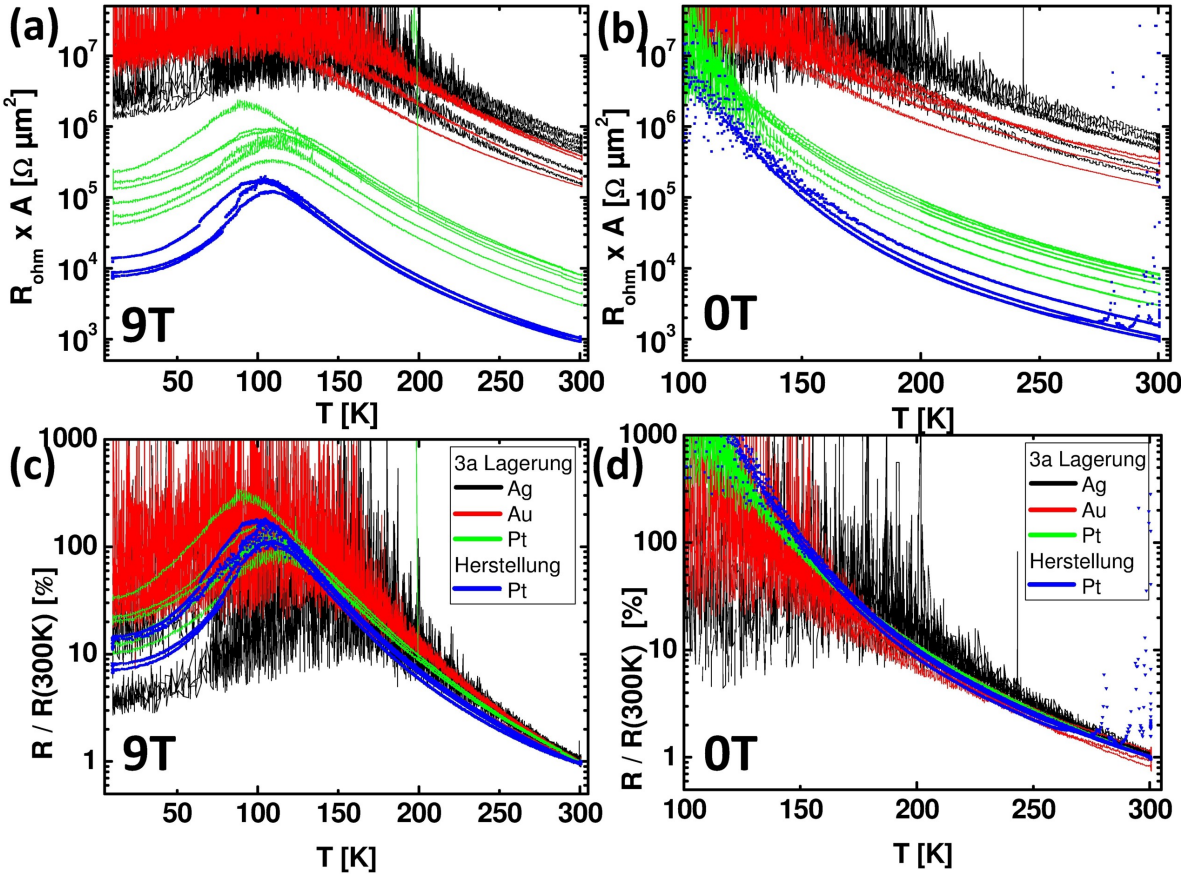

Abbildung 4.15: (a) $R_{ohm}(T)\cdot A$ für Probengruppen mit verschiedenen Oberelektrodenmatieralien bzw. Probenalter für $B = 9T$ und (b) $0T$ (jeweils verschiedene Kontakte mit variablem Durchmesser). In (c) und (d) sind die jeweils oberen Verläufe auf $R_{ohm}(300K)$ normiert. Man beachte die Streuung bei $300K$ in (a) und (b), die trotz Berücksichtigung der Kontaktflächen durch RxA erst durch die Normierung in (c) bzw. (d) verschwindet. (siehe Tabelle 4.2 für zugehörige E_a)

Um die Korrelationseffekte der GF darzustellen, zeigt Abbildung 4.15 die ohmschen $R(T)$ Verläufe für vier verschiedene Probengruppen: Flächenkontakte mit Ag (schwarz), Au (rot) und Pt (grün) Oberelektroden gealterter[4] Proben. Im Vergleich hierzu werden die Pt-Kontakte direkt nach der Herstellung (blau) gezeigt. Es ist sowohl eine Widerstandserhöhung bei $300K$ durch Alterung (Vergleiche zwischen den Pt-Gruppen) als auch eine durch die verschiedenen Materialien zu erkennen. Für alle Gruppen zeigt sich auch trotz Flächennormierung eine relativ große Streuung. Die wesentlichen Merkmale

[4]trockene Lagerung für ca. 3 Jahre

wie CMR-Effekt[5] (bei 9T) und die Aktivierungsenergie (siehe Tabelle 4.2) sind für alle Proben jedoch in etwa vergleichbar. Dies wird umso deutlicher, wenn die $R(T)$-Verläufe auf den ohmschen Widerstand bei $300K$ normiert werden. Diese $R(T)/R(300K)$-Verläufe in Abbildung 4.15 (c) bzw. (d) zeigen ebenfalls die deutlich verringerte Streuung der Kurven. Dies kann als Hinweis auf eine effektive Kontaktfläche (die bei der Normierung herausfällt) als bestimmendes Merkmal des Grenzflächenwiderstandes gesehen werden. Da außerdem die Widerstandsverläufe der niedrigohmigen Pt-Proben einen großen Volumenanteil besitzen, kann hiermit die große Volumenähnlichkeit des Grenzflächenwiderstandes gezeigt werden.

Oberlektrode	$E_{a,9T}$ [meV]	$E_{a,0T}$ [meV]
Pt (wie hergestellt)	126(3)	142(3)
Pt (gelagert)	138(3)	139(1)
Au (gelagert)	137(8)	152(3)
Ag (gelagert)	145(3)	162(6)

Tabelle 4.2: Aktivierungsenergien ($200K$ bis $300K$, adiabatisch) aus Abb. 4.15

Nicht-linearer Bereich

Auch der nicht-lineare Bereich des Grenzflächenwiderstands verhält sich wie ein Volumenwiderstand. Die $R(T)$-Verläufe für verschiedene feste Spannungen einer Au-Probe (hoher Flächenwiderstand) sind in Abbildung 4.16 für $0T$ (a) und $9T$ (b) gezeigt. Deutlich sind der CMR-Effekt bei $9T$ und die Verringerung der Steigung der Widerstandszunahme zu tieferen Temperaturen zu erkennen. Diese ergeben bei typischer Auswertung (hier adiabatisch) in (c) ebenfalls typische Aktivierungsenergien in (d). Auffällig ist der Einfluss des Magnetfeldes, welches nur einen festen Offset generiert. Dies deutet darauf hin, dass der elektrische Transport über die Metall-PCMO-Grenzflächen unabhängig vom Grenzflächenwiderstand durch einen einzelnen Prozess bestimmt wird, der die Aktivierungsenergie zu allen Spannungen dominiert. Dieser Prozess zeigt dabei PCMO-Volumeneigenschaften.

[5] Der CMR-Effekt bei Au und Ag ist aufgrund des Messlimits (starkes Messrauschen) hier schlecht zu erkennen, siehe z.B. Abbildung 4.16

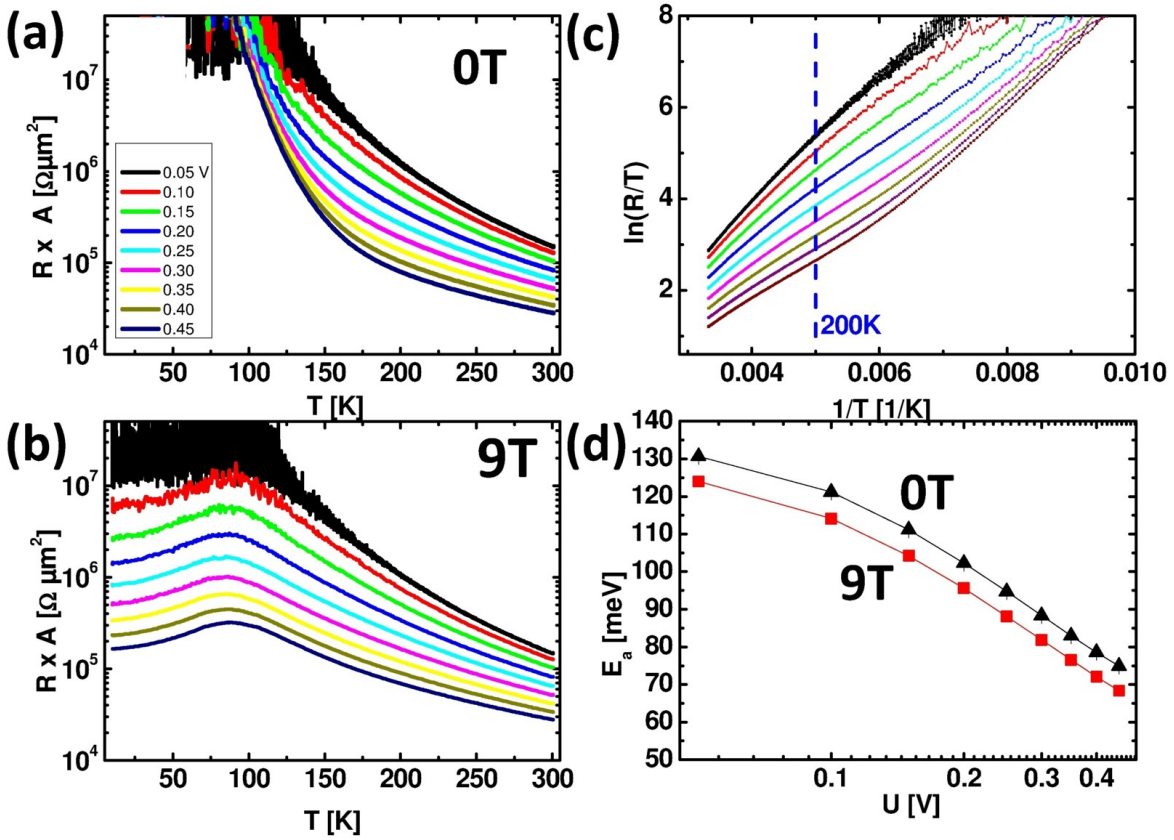

Abbildung 4.16: (b) $R(T)xA$ an hochohmiger Probe für verschiedene feste Spannungen bei $B = 0T$ (b) und $9T$ für Au-Flächenkontakt ($R_{ohm}xA \approx 150\ 000\Omega\mu m^2$, Dominanz der GF). Adiabatische Auswertung (c) der einzelnen Kurven durch lineare Anpassung im Bereich zwischen $300K$ und $200K$ (gezeigt nur für $B = 0T$) ergibt spannungsabhängige Aktivierungsenergien (d) für $B = 0$ und $B = 9T$.

Kapitel 5

Diskussion für elektrischen Transport

In diesem ersten Diskussionsteil wird dargelegt, dass sowohl Volumen- als auch Grenzflächenanteil des Widerstandes mit dem Modell des thermisch aktivierten Hüpfens von kleinen Polaronen beschrieben werden kann, wobei die Erwärmung durch Joulesche Wärme einen signifikanten Beitrag liefert. Dieser Beitrag wird zunächst diskutiert.

5.1 Joulesche Wärme

Die direkte Messung der Jouleschen Wärme in Kontakten war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, weshalb nur Abschätzungen erfolgen können. Zunächst wird mit einem einfachen Modell des thermischen Transportes eine obere Abschätzung der Erwärmung geliefert. Diese wird anhand von Schmelzeffekten bei sehr großem Leistungseintrag (thermische Kontaktzerstörung) und einer Betrachtung mit einer Finite-Element-Simulation aus *Scherff et al. (2015)* [82] bzw. der *Dissertation von M. Feuchter (2014)* [83] korrigiert und abschließend mit Ergebnissen der Anpassung von Polaronenmodellen mit thermischem Einfluss im Kapitel 5.5 verglichen.

5.1.1 Thermischer Transport

In einem stationären Zustand aus erzeugter Joulescher Wärme (aus der Leistungsdichte P/A) und Wärme(ab)fluss J_q hängt die Temperaturverteilung nur von den Wärmeleitfähigkeiten der beteiligten Materialien ab. Dass dieser stationäre Fall für alle hier diskutierten Messungen realisiert ist, zeigt die vergleichende Messung von Dauerstrom und Pulsmessungen in Kapitel 4.2.1: Der thermisch induzierte NDR und die Widerstände allgemein sind identisch für beide Messmethoden. Die Jouleschen Erwärmungsprozesse müssen also nach der Pulslänge von $1ms$ bereits abgeschlossen sein, das System befindet sich im stationären Zustand.

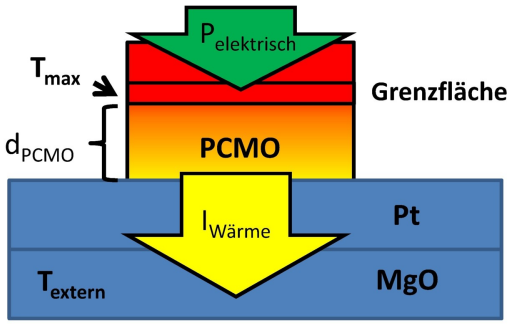

Abbildung 5.1: Schematischer Wärmeabfluss für ein einfaches Säulenmodell. Näherungsweise wirkt die elektrische Leistung nur in der oberen Grenzfläche und nur der PCMO-Film stellt eine Barriere für den Wärme(ab)fluss dar.

Material	PCMO	Pt	MgO	PMMA
λ $[W/m \cdot K]$	1.58 [84]	71.6 [85]	56.975	0.2 [86]

Tabelle 5.1: Wärmeleitfähigkeiten der Kontaktmaterialien

Für eine einfache Betrachtung des Wärmetransportes in einem Kontakt bedarf es einiger Annahmen und Vereinfachungen, die in Abbildung 5.1 dargestellt sind: Tabelle 5.1 zeigt die thermischen Leitfähigkeiten der Materialien eines typischen Kontaktes. Es zeigt sich, dass das PCMO eine Größenordnung unter den Leitfähigkeiten der Unterlagenmaterialien Pt und MgO liegt. Das PMMA (Isolator im Flächenkontakt) ist offensichtlich vernachlässigbar. Im einfachen Modell wird daher angenommen, dass die Kontaktunterlage (MgO- und Pt-Unterelektrode) in gutem thermischen Kontakt mit der externen Temperatur T_{ext} ist (isotherme Randbedingung), die Oberelektrode jedoch weder durch einen Zuleitungsfilm (Flächenkontakt) oder die Nadel (Säulenkontakt) Wärme verliert. So findet sich dort die maximal erreichbare Temperatur T_{max}. Die Joulesche Wärme wird aufgrund des dort vorherrschenden hohen Widerstandes nur in der Grenzfläche der Oberelektrode erzeugt und liefert T_{max}. Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Oberelektrode T_{max} und der Unterlage T_{ext} wird in diesem Modell nur über die Wärmestromdichte J_q durch die $d_{PCMO} = 300nm$ dicke PCMO-Schicht bestimmt (bei temperaturunabhängiger Wärmeleitfähigkeit λ). Im stationären Zustand mit Wärmefluss J_q und Joulescher Wärmeleistung pro Fläche P/A gilt daher:

$$J_q = \frac{\lambda}{d_{PCMO}} (T_{max} - T_{ext}) = P/A \tag{5.1}$$

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{d_{PCMO}}{\lambda} \cdot P/A \tag{5.2}$$

Für das Modellsystem ergibt sich damit ein Proportionalitätsfaktor $q = d/\lambda \approx 190\,000 \mu m^2 K/W$. Die wichtigsten Vereinfachungen in diesem Modell sind: Die Vernachlässigung der Wärmeableitungen durch die Oberelektrode und die Vernachlässigung

der Wärmeerzeugung durch den Volumenwiderstand (d_{PCMO} wird effektiv verringert) liefern eher eine geringere Temperaturerhöhung. Ebenfalls werden thermische Grenzflächenwiderstände und die endliche Leitfähigkeit des Substrates nicht berücksichtigt. Insgesamt liefert dieses Modell jedoch eine obere Grenze für die Temperaturerhöhung ΔT.

5.1.2 Thermische Devicezerstörung

Zu den direkten Hinweisen auf eine massive Joulesche Erwärmung gehören die Schmelzeffekte an Oberelektroden von Säulenproben (Abbildung 5.2 (a) und (b)) beim Überschreiten kritischer Leistungsdichten (siehe hierzu auch *Bachelorarbeit von Thomas Danz* [75] für weitere Beispiele). Auch unter der Oberelektrode von Flächenkontakten zeigen sich im thermisch instabileren PMMA ($T_{Zersetzung} \approx 200^oC$ (*Herstellerangabe*)) Schädigungen (Bild (c)) nach starkem Leistungseintrag. Da Säulenproben geometrisch wohldefiniert sind und eine große Anzahl von Messungen bis zur Zerstörschwelle vorhanden ist, lassen sich kritischen Leistungsdichten P_{krit}/A gut abschätzen. Gemeinsam mit den Schmelzpunkten T_S der verschiedenen Oberelektrodenmaterialien (Pt und Au) ergeben sich jeweils Temperatur-Leistungs-Paare und damit Proportionalitätsfaktoren q. Dies ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

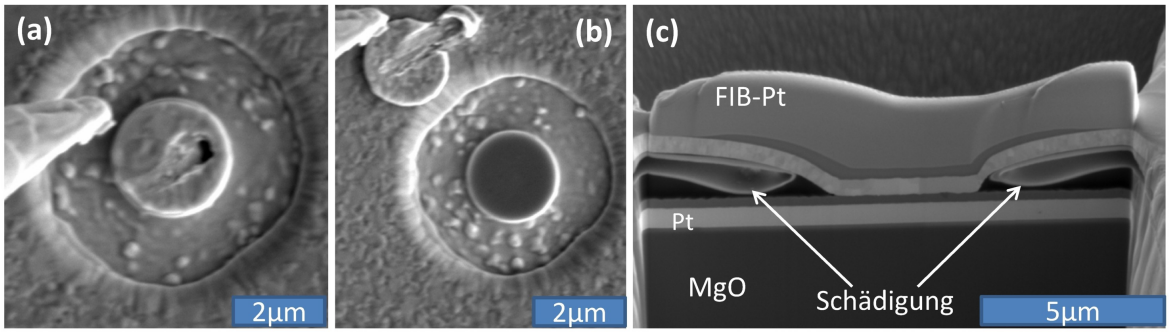

Abbildung 5.2: Thermische Zerstörung von Au-Säulenkontakten durch (a) Einsinken (b) oder Ablösen der Oberelektrode nach Überschreiten einer kritischen Leistung. Die Effekte werden von plötzlichem elektrischen Kurzschluss oder Kontaktverlust begleitet. Es ergibt sich je nach Elektrodenmaterial $P_{Au,krit}/A \approx 0.01 Watt/\mu m^2$ und $P_{Pt,krit}/A \approx 0.02 Watt/\mu m^2$. (c) zeigt REM-Aufnahme (FIB-Querschnitt) einer Pt-Flächenkontaktprobe mit einer thermische Schädigung der isolierenden PMMA-Schicht (Löcher) nach Belastung mit etwa $P/A = 0.01 Watt/\mu m^2$. Die Schädigung hatte keinen Einfluss auf den Kontaktwiderstand (z.B. Widerstandserhöhung).

Diese Ergebnisse für den Faktor q sind um ca. 50% geringer als das einfache Modell im vorherigen Kapitel. Es sollte beachtet werden, dass Schmelzeffekte der polykristallinen Oberelektroden auch unterhalb des tatsächlichen Volumenschmelzpunktes der beiden Materialien auftreten könnten, wodurch sich das reale q und damit die Erwärmung nochmals verringern würde.

	T_S[K]	P_{krit}/A $[W/\mu m^2]$	ΔT $[K]$	q $[\mu m^2 K/W]$
Pt	2041	0.02	1745	87 000
Au	1337	0.01	1041	104 000

Tabelle 5.2: Abschätzung des Proportionalitätsfaktors q aufgrund thermischer Oberelektrodenzerstörung

5.1.3 Finite Elemente Simulation

Im Rahmen der *Dissertation von M. Feuchter* [83] wurden auf Grundlage experimenteller Flächen- und Säulenkontaktdaten Finite Elemente Simulationen zur zeitlichen und räumlichen Temperaturentwicklung der Kontakte unter verschiedenen Stromdichten durchgeführt. In den Simulationen wurde die Heizleistung im gesamten, stromdurchflossenen PCMO berücksichtigt. Der wirksame Widerstand wurde hierbei temperaturabhängig auf Basis der Fitfunktion einer experimentellen $R(T)$-Kurve bestimmt. Da $R(T)$ mit der Erwärmung sinkt, sinkt auch jeweils die Heizleistung, was zu einer Selbststabilisierung der Temperaturentwicklung führt. Für weitere Details siehe die Zusammenfassung in *Scherff et. al (2015)* [82] oder die ausführliche Beschreibung in [83]. Ergebnisse dieser Simulationen sind:

- Zeitlicher Verlauf der Erwärmung, insbesondere die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustandes
- Zusammenhang Temperaturerhöhung und Leistung
- Räumliche Verteilung der Erwärmung und Lokalisierung der größten Erwärmung

In den Simulationen, welche in Abbildung 5.3 dargestellt sind, wurden jeweils feste Stromdichten für $1s$ vorgegeben. Die Temperaturentwicklungen $T(t)$ für verschiedene Stomdichten und Orte (Grenzfläche TE, Mitte PCMO und Grenzfläche BE) sind in (a) dargestellt. Abbildungen (b)-(e) zeigen ortsaufgelöste Temperaturverteilungen zu festen Zeitpunkten für eine feste Stromdichte ($10^{+10}A/m^2$). Nur Stromdichten $\geq 10^{+9}A/m^2$ führen zu einer nennenswerten Erwärmung, die jedoch einen großen Einfluss auf den elektrischen Transport haben kann. Es lassen sich unabhängig von der jeweiligen Stromdichte folgende Eigenschaften erkennen: Zu Beginn des Pulses erwärmt sich zunächst das PCMO-Volumen am stärksten (siehe (c)), die Grenzbereiche zur Unter- bzw. Oberelektrode erwärmen sich erst später, wobei sich die bessere Wärmeableitung der Unterelektrode und die große thermische Masse in einer deutlich geringeren Grenzflächentemperatur bemerkbar machen. Nach ca. $1\mu s$ hat die Grenzfläche zur Oberelektrode bereits fast die Volumentemperatur erreicht. Nach dieser Zeit haben bereits alle drei Ortsverläufe ca. 3/4 der Endtemperatur erreicht. Sättigung tritt nach $1s$ auf.

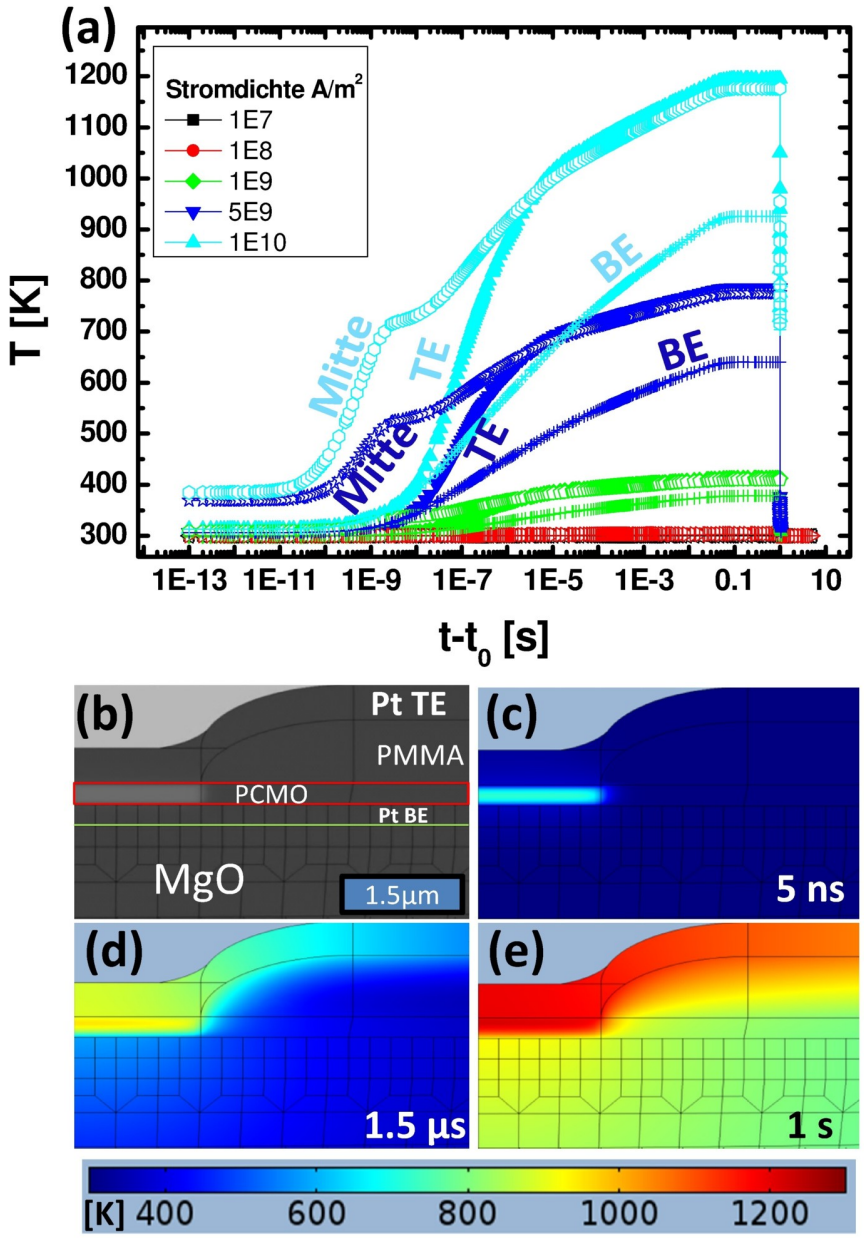

Abbildung 5.3: Ergebnisse der Finite Element Simulation aus [82] bzw. [83] für einen $3\mu m$ Flächenkontakt: (a) Zeitlicher Verlauf der Temperatur für verschiedene Ströme (Farben), jeweils an der Grenzfläche zur Oberelektrode (TE), im PCMO-Volumen (Mitte) und an der Unterelektrode (BE). (b) Querschnitt des simulierten (axialsymmetrischen) Flächenkontaktes. (c)-(e) Temperaturverteilungen nach verschiedenen Zeitpunkten während eines $10^{+10} A/m^2$ Strompulses ($1s$ Länge).

Es sollte angemerkt werden, dass die bereits in Kapitel 3.4.1 gezeigte Spannungsabhängigkeit des Widerstands der Kontakte in den Simulationen nicht berücksichtigt wurde. Ein Einbruch des Widerstandes bei angelegter Spannung würde im realen Kon-

takt eher zu einer schnelleren Reduktion der Heizleistung und damit zum früheren Erreichen des stationären Zustandes führen, was gut zur experimentellen Beobachtung passt, dass Messungen mit Pulslängen mit $t \geq 1ms$ sich nicht von Dauerstrommessungen unterscheiden (Kapitel 4.2.1). Betrachtet man nur die am Kontakt verwendete Leistung, so ist die Vernachlässigung der Spannungsabhängigkeit für den stationären Zustand unerheblich, so dass für verschiedene Zeiten die Leistungsparameter q bestimmt werden können: Abbildung 5.4 zeigt $\Delta T(P/A)$ für verschiedene Pulszeiten im Vergleich mit den experimentellen Schmelzpunktparametern aus 5.1.2 und dem einfachen Grenzflächenheizmodell aus Abb. 5.1. Der lineare Zusammenhang für $\Delta T(P/A)$ ist nicht überraschend, da die Wärmeleitung in den Simulationen temperaturunabhängig angenommen wurde, was für PCMO eine gute Näherung ist. Es zeigt sich ebenfalls eine überraschende Ähnlichkeit der Erwärmung für $t = 1s$ mit dem einfachen Grenzflächenerwärmungsmodell (Formel 5.2). Obwohl der in Kapitel 4.1.3 erläuterte signifikante Anteil der Grenzflächen am Gesamtwiderstand in der Simulation nicht berücksichtigt wurde, kann man in Abbildung 5.3 (e) näherungsweise eine sehr heiße Grenzfläche zur Oberelektrode (größte Erwärmung) gegenüber einer kälteren Unterelektrode erkennen.

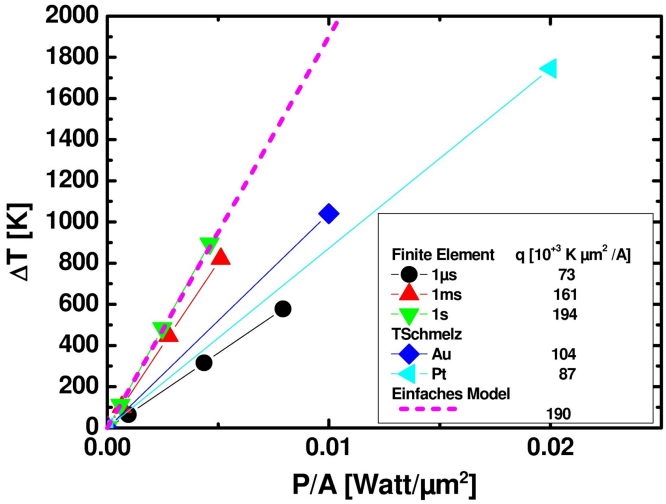

Abbildung 5.4: Relative Temperaturerhöhung gegenüber verschiedenen Leistungen für den Bereich der Oberelektrode aus Abbildung 5.3 (a) im Vergleich mit den experimentellen erreichten Zerstörschwellen der Au- und Pt-Kontakte (Schmelzpunkte definieren den Temperaturanstieg bei Erreichen der Zerstörschwelle, siehe Kapitel 5.1.2) und der Erwärmung im einfachen Grenzflächenheizmodell. Die jeweilige Steigung ergibt den Heizparameter q (siehe Legende).

5.1.4 Auswirkung auf PCMO-Schichtdickenvariation

Die in Abbildung 4.3 gezeigte Auswertung von Kennlinien einer PCMO-Schichtdickenvariation trennt den Gesamtwiderstand von Säulenkontakten für unterschiedliche Stromdichten in einen schichtdickenabhängigen und -unabghängigen Anteil auf. Die plausible Zuordnung dieser Anteile in jeweils einen Volumen- und einen Grenzflächenanteil auf

Basis des Serienschaltbildes erfolgt unter der Annahme, dass der Grenzflächenwiderstand unabhängig vom Volumen ist. Diese Annahme kann für hohe Stromdichten mit relevanter joulescher Erwärmung jedoch nicht aufrecht erhalten werden. Gerade die Erwärmung der Oberelektrode (Ort des größten Spannungsabfalls und damit größter Heizeffekt) hängt bei konstanter elektrischer Leistung fast linear von der Schichtdicke d_{PCMO} des PCMO-Films ab, da dieser als thermischer Isolator den Wärmeabfluss begrenzt. Diese schichtdickenabhängige Erwärmung wird bei der Auswertung in Kapitel 4.1.3 gemachten Separation automatisch dem Volumenanteil zugerechnet, wo es somit zu einer Überschätzung der Erwärmungseffekte kommt. Spätestens für Stromdichten $J > 10^{+9} A/m^2$, also in etwa Beginn des NDRs im schichtdickenabhängigen Anteil, ist bei relevanter Erwärmung damit die Zuordnung des schichtdickenunabhängigen Anteils zu einem reinen Grenzflächenwiderstand nicht mehr möglich, analoges gilt für den schichtdickenabhängigen Teil und den Volumenwiderstand.

5.1.5 Einfluss der Probengeometrie

Es muss angemerkt werden, dass sämtliche Abschätzungen für den Wärmeproportionalitätsfaktor q in diesem Kapitel auf Säulenkontakten basieren. Finite Element Simulationen zeigen nur vernachlässigbare Unterschiede zwischen den Geometrien (nur die Unterelektrode bestimmt dort die Wärmeableitung, siehe Details in [83]). Dennoch sind deutliche Unterschiede zwischen Flächen- und Säulenkontaktkennlinien in der Spannungs- bzw. Leistungsabhängigkeit des Widerstandes zu erkennen (siehe auch Abb. 5.8). Dass diese Unterschiede sehr wahrscheinlich auf Joulesche Erwärmung zurückzuführen sind, kann in Abbildung 5.7 beobachtet werden, wo die Säulenkennlinien bei Erreichen höherer Leistungsbereiche abknicken, vergleichbare Flächenkontakte jedoch nicht. Es ist plausibel anzunehmen, dass sich Flächen- und Säulenkontakte hinsichtlich Wärmeableitung unterscheiden. Die im Durchschnitt deutlich größeren Flächenkontakte sollten aufgrund der Finite Element Simulationen sogar bei gleicher Leistungsdichte deutlich wärmer werden (größeres q), was nicht zur experimentellen Beobachtung passt.

5.1.6 Zuordnung von NDC und NDR zu Joulescher Erwärmung

NDR

Um den NDR einer Temperaturerhöhung durch Joulesche Wärme im Kontakt zuordnen zu können, wurden die NDR-Effekte für Proben mit sehr verschiedenen Ausgangswiderständen bei $10K$ durch unterschiedliche Ausprägung des jeweiligen CMR-Effektes verglichen. Es zeigt sich in Abbildung 5.5, dass im Gegensatz zu U und J eher eine kritische Leistung (und damit Temperatur) unabhängig von Art der Probe zum Beginn des NDR-Regimes führt. Dafür spricht ebenfalls eine Polaritätsunabhängigkeit des Effektes. Eine Abschätzung der Jouleschen Erwärmung ergibt eine Größenordnung von etwa $\Delta T = 50K$.

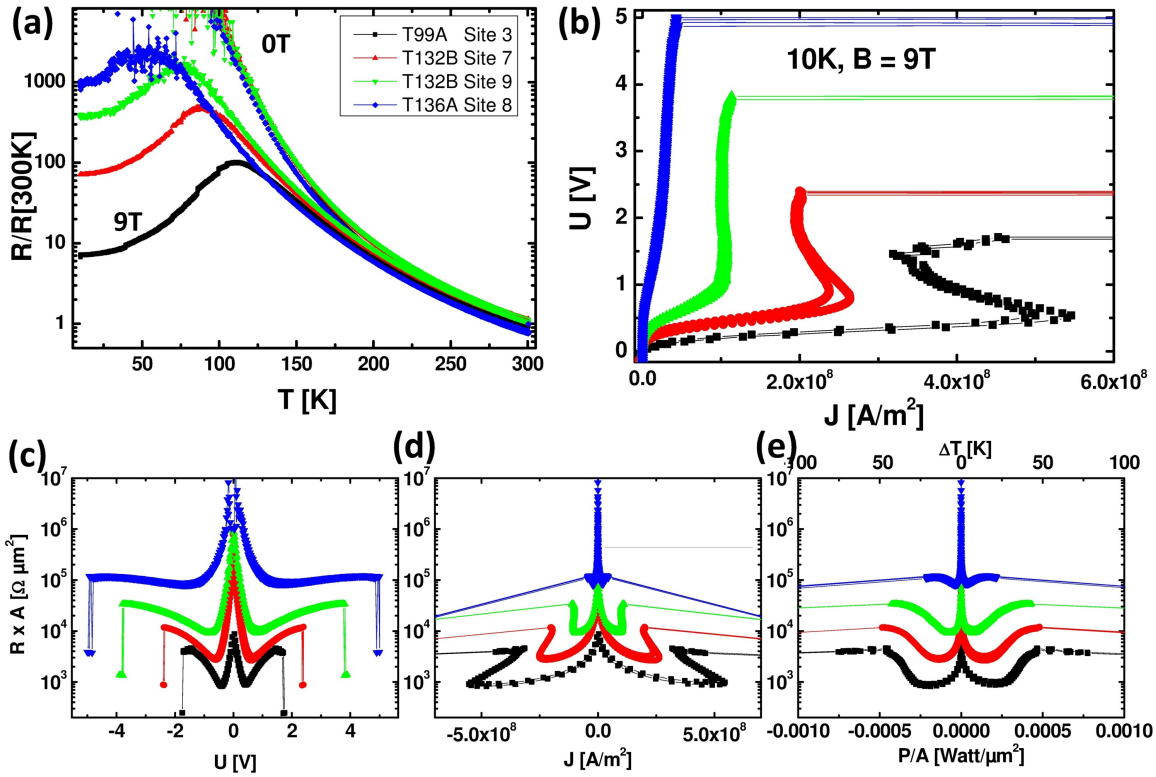

Abbildung 5.5: NDR-Bereich bei $10K$ für Proben mit unterschiedlichem $R(10K)$. In (a) ist $R_{ohm}(T)/R_{ohm}(300K)$ von vier Proben mit abnehmender Ausprägung des CMR-Effektes dargestellt: Die Verschlechterung im Vergleich zu einem Kontakt mit ausgeprägtem CMR (schwarz) (aus Abb. 4.4) ergibt sich aufgrund vieler Messungen bei hohen Strömen (rot) bzw. (grün) und leicht abweichender Dotierung (blau). Als Folge sind bei $10K/9T$ jeweils andere Widerstände zu finden. (b) Die Messspannung wurde jeweils erhöht, bis ein NDR-typischer Sprung in Strombegrenzung erfolgt. In (c), (d) und (e) sind die resultierenden Widerstandsverläufe bei $T = 10K$ gegen Spannung, Strom und Leistung aufgetragen, wobei für alle Proben am ehesten die Leistung eine kritische Grenze für Beginn des NDRs darstellt. Die Widerstandserhöhung vor dem NDR stellt jeweils einen NDC dar. Die Skala für Joulesche Erwärmung basiert auf $\Delta T = q \cdot P/A$ mit einem angenommenen $q = 100\,000 K\mu m^2/Watt$.

NDC

Es lässt sich bereits in Abbildung 5.5 (c-e) erkennen, dass der NDC für verschiedene Proben eher gemeinsamen Leistungsdichten als Spannungen oder Strömen folgt. Auch ist die Ausprägung des NDC grob korreliert mit dem in (a) gezeigten CMR-Effekt. Die Joulesche Wärme sorgt hier (vor dem NDR) zunächst für eine Temperaturerhöhung und ein Verlassen der metallischen Phase mit einhergehender Widerstandserhöhung. Die Verbindung von NDC und magnetfeldabhängigem CMR ist daher in Abbildung 5.6 durch spannungsgetriebene Kennlinien (unterhalb es NDR) für verschiedene Magnetfelder bei $10K$ dargestellt. Je größer das Magnetfeld und damit die Auswirkung des

CMRs, desto ausgeprägter ist der NDC. Die Form des Widerstandsverlaufs ist jedoch in 5.6(d) für unterschiedliche Feldstärken in etwa vergleichbar, so dass analog zum NDR die Leistung und damit Joulesche Erwärmung als treibende Kraft angenommen werden muss.

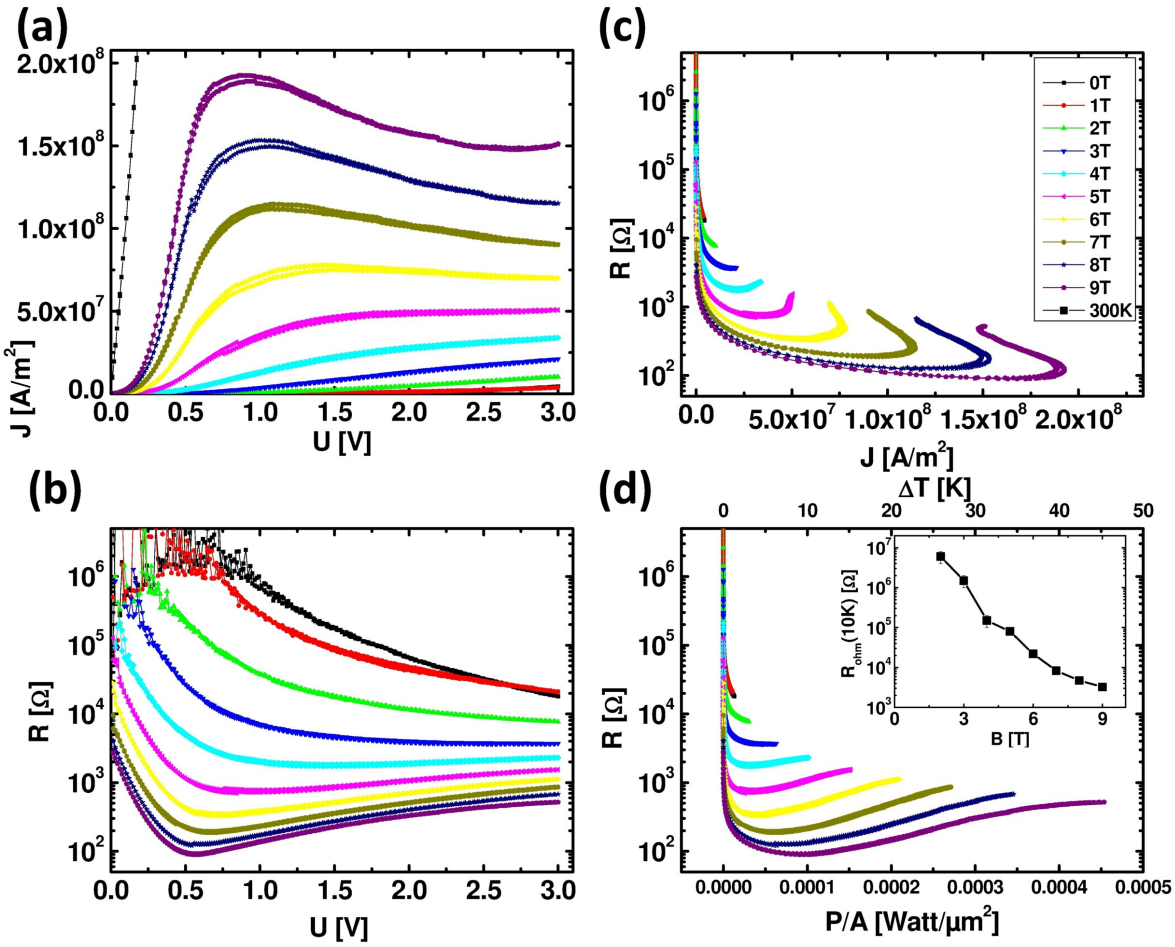

Abbildung 5.6: (a) Kennlinie einer spannungsgetriebenen Messung bei $10K$ für verschiedene Magnetfelder unterhalb der Schwelle zum NDR. Der Abhängigkeiten des zugehörigen Widerstands über U,J und P/A sind in (b-c) dargestellt. Es zeigt sich eine Zunahme von NDC mit dem zunehmenden CMR. Die Skala für Joulesche Erwärmung in (d) basiert auf $\Delta T = q * P/A$ mit einem angenommenen $q = 100\ 000 K\mu m^2/Watt$. Das Minibild zeigt $R_{ohm,10K}(B)$ und damit die direkte Auswirkung des CMR-Effektes.

5.1.7 Zusammenfassung Joulesche Erwärmung

Bei den verwendeten ms-Pulslängen kann in einem statischen Zustand die Erwärmung mit einem linearen Proportionalitätsfaktor q aus der Leistung bestimmt werden. Aufgrund einer einfachen Abschätzung, beobachteten Schmelzeffekten und den Ergebnissen der Finite Elemente Simulation kann in etwa von einer Größenordnung

$q = 100\,000 K\mu m^2/Watt$ ausgegangen werden. Im Regime des ohmschen Widerstandes und zu Beginn des nicht-linearen Regimes können Erwärmungseffekte generell vernachlässigt werden. Erst bei hohen Spannungen und damit exponentiell erhöhten Stromdichten wird die Erwärmung aufgrund der Leistungsabhängigkeit relevant und kann mehrere $100K$ betragen. Bei tiefen Temperaturen macht sich die Erwärmung durch einen NDR und NDC bemerkbar. Säulenkontakte scheinen aufgrund ihrer Kontaktierung bei gleicher Leistung stärkere Effekte zu zeigen als Flächenkontakte.

5.2 Vergleich mit Volumenproben

Für einen Vergleich der Kontakteigenschaften mit den reinen PCMO-Volumeneigenschaften bieten sich sowohl Einkristalle als auch lateral vermessene Filmproben ohne Zuleitungswiderstände (aus *Hoffmann et. al 2014* [20]) ähnlicher Herstellung an. Als leicht zugängliche Größe für die Korrelationseigenschaften/ Kristallqualitäten wird der CMR-Effekt mit seinen Parametern T_{CMR} und $R(10K)/R(300K)$ in Tabelle 5.3 und die Aktivierungsenergie für einen (adiabatischen) thermisch aktivierten Polaronentransport dargestellt:

Typ	Substrat	Herstellung	T_{CMR} $[K]$	$R(10K)/R(300K)$	$E_a[meV]$
Einkristall [12]	–	Zonenschmelz.	120*	0.021*	125*
Film [20]	STO	PLD+Auslag.	190	0.025	135
Film [20]	STO	IBS	–	–	140
Film [20]	MgO	IBS	64	?	140
Sandwichkontakt	$Pt/MgO/Pt$	IBS	101	≈ 15	135

Tabelle 5.3: CMR-Parameter bei $9T$ für verschiedene Probenarten, IBS-Filme mit ähnlichen Herstellungsparametern wie Sandwichkontakt (z.B. ohne Auslagerung). Aktivierungsenergie gemittelt zwischen $250K - 300K$ bei $0T$, * Aus Abbildung bestimmt/gemittelt

Der deutlich höhere relative Restwiderstand ($R(10K)/R(300K)$) und die tiefere Übergangstemperatur T_{CMR} bei den Sandwichkontakten im Vergleich zum Einkristall bzw. gut ausgelagertem PCMO-Film könnte auf höhere Defektdichten hindeuten [20]. Da es sich hier um Zweipunktmessungen einer Sandwichgeometrie handelt, kann bei tiefen Temperaturen auch ein signifikanter Einfluss der Grenzflächenwiderstände bestehen. Im direkten Vergleich zu (unbehandelten) IBS-Filmen zeigen sich sogar vergleichsweise gute CMR-Eigenschaften der Sandwichkontakte : T_{CMR} ist größer und der Restwiderstand ist kleiner. Dies könnte eine direkte Folge der deutlich kürzeren Abstände zwischen den Elektroden der Sandwichgeometrie sein, was bei perkolativen Effekten während des CMRs deutliche Vorteile bringt. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass die lateralen Filme auf anderen Substraten (MgO und STO) deponiert wurden und damit z.B. auch deutlich unterschiedlich verspannt sein könnten, was wiederum den CMR-Effekt beeinflussen kann (siehe z.B. [31]). Auch wenn ein quantitativer Vergleich somit hier nicht möglich ist, lässt sich generell in der Sandwichgeometrie trotz Kontaktwiderständen der

Zweipunktgeometrie ein für PCMO „typischer“ CMR-Effekt mit erhöhtem Restwiderstand ($R(10K)$) und eine ebenfalls „typische“ Aktivierungsenergie finden. Details wie eine leichte Anisotropie[1] (siehe Abb. 4.4 (c)) in der CMR-Magnetfeldwinkelabhängigkeit analog zu Ergebnissen an lateralen Filmproben von *Westhaeuser et al. (2006)* [81] können trotz unterschiedlicher Herstellungsmethoden ebenfalls beobachtet werden. Durch nachträgliches Auslagern der PCMO-Filme lässt sich auch der CMR-Effekt in der Sandwichgeometrie analog zu Ergebnissen an lateralen Filmen in [20] verbessern (siehe „Sauerstoffleerstellen“ in Kapitel 7.2.2), was mit einer zu den Volumeneffekten konsistenten Vorstellung des Ausheilens von herstellungsbedingten Defekten kompatibel ist.

5.3 Vergleich mit Sandwichproben

Zum Vergleich der Widerstandsgrößenordnung der hier verwendeten Sandwichproben mit Kontakten in der Literatur bietet es sich an, den Gesamtwiderstand mit den jeweiligen Kontaktdimensionen (PCMO-Filmdicke und Oberelektrodenfläche) zu einem effektiven (quasi spezifischen) Widerstand $\rho_{eff} = R \cdot A_{TE}/d_{PCMO}$ zu kombinieren. Es zeigt sich, dass die hier verwendeten Kontakte einen vergleichsweise sehr geringen effektiven Widerstand in der Größenordnung des (spezifischen) PCMO-Volumenwiderstands aufweisen (siehe Tabelle 5.4). Bereits *Liu et al.* [1] vermuten als Ursache für hohe Widerstände eine sehr hohe Defektdichte in der Grenzfläche. Es stellt sich zunächst die Frage, ob eine erhöhte Defektdichte wie z.B. Sauerstoffleerstellendichte im vorliegenden System zu einer deutlichen Widerstandserhöhung führt. Im Falle z.B. einer Schottkybarriere könnte eine hohe Defektdichte zu einem ohmschen Kontakt führen (auch als Erklärung für symmetrische Kennlinie). Sauerstoffleerstellen können als Defekte in anderen Oxiden (z.B. $SrTiO$ [87]) zu einer deutlich erhöhten Leitfähigkeit beitragen. Dies kann jedoch durch Depositionen von PCMO ohne Sauerstoff (siehe Abschnitt „Sauerstoffleerstellendichte“ in Kapitel 7.2.2) und einer dabei beobachteten deutlichen Erhöhung des Widerstands trotz zu erwartender hoher Defektdichte für Proben dieser Arbeit ausgeschlossen werden (siehe auch Defektabhängigkeiten des Systems in [35]). Damit ist es plausibel anzunehmen, dass insgesamt im Vergleich zur Literatur hier tatsächlich relativ geringe Defektdichten an den GF vorliegen. Die hier vorgestellten Proben sind daher gut geeignet für die Untersuchung von Korrelationseffekten sowohl im Volumen als auch an den GF, eine direkte Vergleichbarkeit mit der Literatur ist jedoch nur eingeschränkt möglich.

[1] leichte Erhöhung von T_{CMR} und Absenkung von $R(10K)/R(300K)$ durch Magnetfeldorientierung parallel zur Filmoberfläche

Autor	Methode	System	$\varnothing_{TE}/d_{PCMO}$ [μm]	ρ_{eff} [$Ohm \cdot m$]
PCMO-lateral [88]		PCMO		0.001
Diese Arbeit	IBS	Pt/PCMO/Pt	5 / 0.300	0.0033
Liao (2009) [60]	SS	Pt/PCMO/Pt	10x10 / 0.125	0.034
Li (2008) [79]	PLD	Ag/PCMO/Pt	50 / 0.400	0.8 – 0.1*
Nian (2007) [9]	Rf-S	Ag/PCMO/Pt	300 /0.400	58*
Fujimoto (2007)[89]	Rf-S	Pt/PCMO/Pt	1000 /0.100	63
Wang (2009) [90]	PLD	Ag**/PCMO/Pt	300 /0.510	124
Odagawa (2005) [55]	Rf-S	Ag/PCMO/Pt	250 / 0.150	130
Liu (2000) [1]	PLD	Ag/PCMO/Pt	800 / 0.800	200*

Tabelle 5.4: Herstellungswiderstände verschiedener Sandwichkontakte mit Edelmetallelektroden aus der Literatur (* Nur R_{LRS},** Leitsilberkontakt). Abkürzungen der Herstellungsmethoden: IBS (*ion beam sputtering*), SS (*„special“ sputtering process*), Rf-S (*radio frequency sputtering*), PLD (*pulsed laser deposition*)

5.4 Auswahl Transportmodelle

5.4.1 Thermisch aktivierter Polaronentransport

Generell kann der thermisch aktivierte Widerstand sowohl durch Halbleitermodelle (thermische Anregung in das Leitungsband) als auch den für das PCMO-Volumen bekannten polaronischen Transport (thermisch aktivierte Hüpfprozesse) beschrieben werden. Insbesondere der charakteristische CMR-Effekt kann jedoch nur in einem polaronischen Bild verstanden werden. Auch erlauben die relativ geringen Grenzflächenwiderstände einen deutlich sichtbaren Filmvolumenanteil, dessen polaronische Eigenschaften hinreichend belegt sind (siehe z.B. [10, 20]). Da umgekehrt keine wesentlichen Unterschiede in den Korrelationseigenschaften zwischen diesem Volumen- und dem Grenzflächenwiderstand (Aktivierungsenergien, CMR) auftreten, kann damit auf eine dominierende Rolle des Polaronentransports auch in den Grenzflächen geschlossen werden. Die dennoch häufig verwendeten Alternativbeschreibungen werden daher im Folgenden nur kurz diskutiert:

5.4.2 Alternative Transportmodelle

Die verbreitesten Transportmodelle für den Transport in Metall-PCMO-Metall Kontakten sind das Modell der Raumladungsbegrenzten Ströme (SCLC) (z.B. in [38, 40, 47, 59, 89] oder detailliert in [90]) und das Modell der Schottkybarrieren (z.B. [36, 37]). Die Zuordnung erfolgt jedoch in der Regel ausschließlich aufgrund der nichtlinearen Kennlinie bei RT, die sich näherungsweise immer über begrenzte Spannungsbereiche mit Formeln der Art $j \propto U^b$ beschreiben lässt. Außerdem ist die Verwendung beider Modelle meist offensichtlich eng verknüpft mit den jeweils vorgeschlagenen Schaltmodellen (Anzahl der Traps bei SCLC bzw. Raumladungszonengröße bei Schottky in Verbindung mit Änderungen von Defektdichten). Es ergeben sich jedoch diverse experi-

mentelle Widersprüche zu diesen Modellen: In erster Linie zeigen die Spannungsmessungen an den Drei-Elektroden-Kontakten (Kapitel 4.3.1) die Symmetrie beider einzelner Grenzflächen für beide Strompolaritäten. Dies schließt das SCLC und insbesondere zwei gegenüberliegende Schottkybarrieren aus, da die jeweils notwendigen Raumladungszonen polaritätsabhängig wären. [91] schließt auf Basis von Impedanzmessungen und der Temperaturabhängigkeit des Transportes sowohl SCLC als auch Schottky als Transportmechanismus aus und folgert einen thermisch aktiverten Hüpftransport. Allgemein zeigen die hier gemachten Messungen und Veröffentlichungen, die die Temperaturabhängigkeit des Widerstands berücksichtigen (z.B. [54, 92, 93]), deutlich den thermisch aktivierten Hüpfmechanismus des Transportes und damit die dominierende Rolle der Polaronen. Zur Beschreibung wird in der Literatur meist **VRH** (*variable range hopping* [94]) angewendet, oft jedoch mit dem einschränkenden Hinweis auf einen eher kleinen betrachteten Temperaturbereich (z.B. $150-300K$ in [54]). Das TAP-Modell scheint insbesonders unter Berücksichtung des großen, betrachteten Temperaturbereichs in dieser Arbeit zwischen 100 und $950K$ deutlich besser zur Beschreibung geeignet. Es sollte angemerkt werden, dass die große Verbreitung des VRH (bzw. dessen Anwendung) mit den oft deutlich höheren Widerständen (Bei Normierung auf Fläche und Filmdicke, siehe Kapitel 5.3) in der Literatur zusammenhängt, da dies mit höheren Defektdichten als in den hier verwendeten Proben einhergehen könnte. Dies konnte jedoch von [20] bei Untersuchungen von defektreichen/hochohmigen Proben nicht bestätigt werden, da die aus quantitativen Anpassungen folgenden Hüpfenergien um Größenordnungen zu groß sind. Dies schließt eine Anwendung des VRH im PCMO aus.

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung insbesondere der komplexen Grenzflächenwiderstände ergibt sich durch die Kombination von Polaronen- und Halbleitermodellen in Form von Parallel- oder Serienschaltungen: Die in dieser Arbeit beobachtete lineare Abhängigkeit zwischen PCMO-Dicke und Widerstand steht ebenfalls im Widerspruch zur im SCLC erwarteten deutlich größeren, kubischen Abhängigkeit ($R_{SCLC} \propto d^3_{PCMO}$) für den Gesamtwiderstand. Denkbar ist jedoch ein SCLC-Transport nur in der Grenzfläche (Schichtdickeunabhängigkeit). Durch den polaronischen Parallelwiderstand wären Korrelationseffekte wie der CMR erklärbar (im reinen SCLC nicht möglich), jedoch zeigen in dieser Arbeit die $R(T)$-Kurven von grenzflächendominierten (hochohmigen) Proben deutlich den thermisch aktivierten Charakter mit typischen Aktivierungsenergien und Korrelationseffekten. Damit erscheint nur ein einzelner (damit der polaronische) Transportmechanismus plausibel, bei dem jedoch der Grenzflächenwiderstand durch Defekte erhöht werden kann, ohne die Aktivierungsenergie zu beeinflussen.

5.5 Anpassung des thermisch aktivierten Polaronentransports

Die vorigen Kapitel haben gezeigt, dass sowohl der Grenzflächen- als auch der Volumenwiderstand (hoch- bzw. niederohmige Kontakte) mit einem thermisch aktivierten Polaronentransportmodell beschreibbar sind. Diese Beschreibung wird nun anhand der Anpassung der Formel für Polaronentransport in elektrischen Feldern (2.2) an unterschiedliche Kennlinien diskutiert. Um die Relevanz der Jouleschen Erwärmung hierbei abzuschätzen wird unter der Annahme eines Erwärmungsfaktors von $q = 100\,000\mu^2 K/Watt$ in Abbildung 5.7 zunächst der Bereich möglicher Auswirkung (Wirkungsbereich) der Jouleschen Erwärmung auf verschiedene Kennlinien dargestellt.

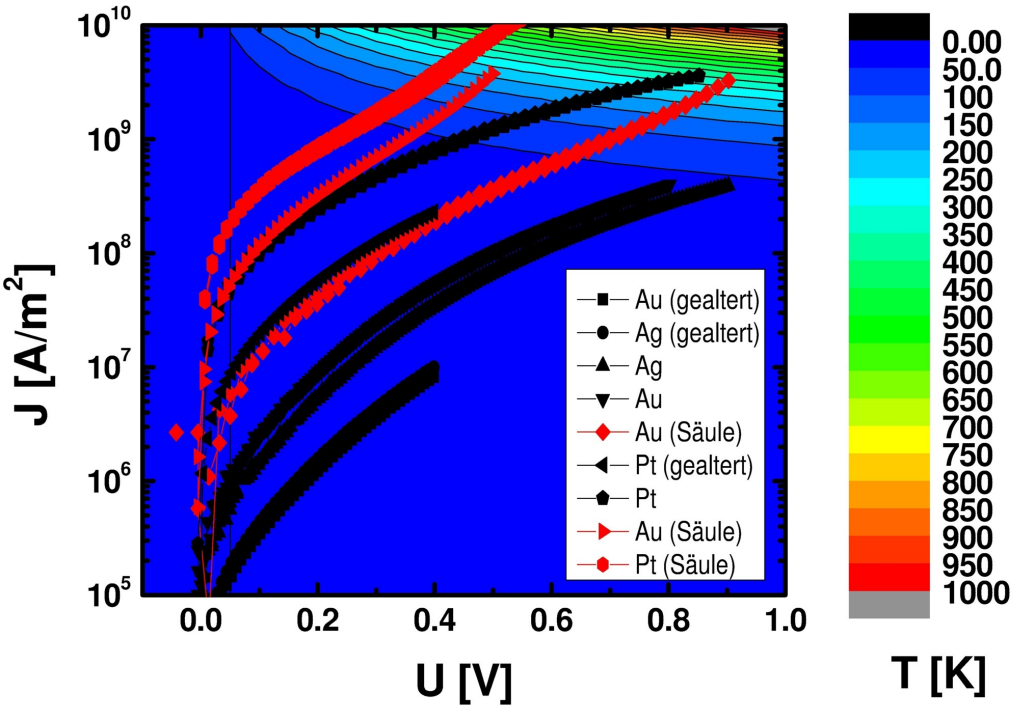

Abbildung 5.7: Wirkungsbereich der Jouleschen Erwärmung für verschiedene (exemplarische) Kennlinien von Flächen-(schwarz) und Säulenkontakten (rot). Die Sortiertung der Legende beginnt mit den hoch-ohmigsten Kontakten. „gealtert“ beschreibt trockene Lagerung für 3 Jahre. Hintergrund: Kontourplot der geschätzten Jouleschen Erwärmung $\Delta T = q \cdot J \cdot U$ ($q = 100\,000\mu^2 K/Watt$).

In der Auftragung J über U wird im Hintergrund ein Konturplot mit der abgeschätzten Erwärmung gezeigt. Nur Kennlininen von niederohmigen Proben (z.B. Pt-Säulenkontakte) kommen bei hohen Spannungen zu hinreichenden Stromdichten bzw. Leistungsbereiche mit relevanter Erwärmung. Dabei zeigen Säulenkontakte eine Änderung der Krümmung, wohingegen der niederohmige Pt-Flächenkontakt dies nicht tut.

Dies lässt vermuten, dass Flächenkontakte eine geringere Erwärmung und damit ein kleineres q durch bessere Kühlungsleistung der Oberelektrode aufweisen.

Generell sollten sich besonders die hochohmigen Proben unter Vernachlässigung einer Jouleschen Erwämung anpassen lassen. Da in diesen Proben der Spannungsabfall praktisch vollständig an der GF der Oberelektrode erfolgt, ist unter Annahme einer dünnen Grenzschicht eine große Feldstärke zu erwarten. Bei einer Dicke von $d_{grenz} = 1nm$ bis $10nm$ ergäben sich bei typischen Spannungen von $U = 0.1V$ bereits Feldstärken von 10^{+7} bis $10^{+8}V/m$.

Damit muss die Funktion für Polaronentransport in hohen elektrischen Feldern (2.2) verwendet werden. Es ergibt sich hieraus die Anpassungsfunktion:

$$j = a \cdot sinh\left(\frac{c \cdot U}{T_{ext}}\right) \cdot exp\left(-\frac{d \cdot U^2}{T_{ext}}\right) \tag{5.3}$$

Diese besitzt drei Parameter (a, b, c) und die feste Umgebungstemperatur $T_{ext} = 300K$. Die in Abbildung 5.7 vorgestellten typischen Kennlinien aus verschiedenen Widerstandsgrößenordnungen werden exemplarisch in Abbildung 5.8 angepasst: Die sich ergebenden Parameter sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

Kennlinie	$R_{ohm} \cdot A$ [$\Omega\mu m^2$]	a (Vorfaktor)	c	d	c (0.8V)	d (0.8V)
Theorie	—	—	2900	1813	2900	1813
Au(gealtert)	388000	1.71E-7	4505	2700	—	—
Ag(gealtert)	316000	2.04E-7	4656	3045	—	—
Ag	92000	7.06E-7	4608	2988	3726	1788
Au	57000	1.12E-6	4728	3336	3567	1698
Au (Säule)	10630	6.20E-6	4551	3543	2802	987
Pt(gealtert)	6477	1.13E-5	4074	3273	—	—
Pt	1000	1.10E-4	2703	1704	2238	1011
Au (Säule)	988	1.14E-4	2640	600	—	—
Pt (Säule)	321	4.43E-4	2106	0	—	—

Tabelle 5.5: Anpassungsparameter der Kennlinien aus Abbildung 5.8 mit der Funktion $j = a \cdot sinh(b \cdot U/300K) \cdot exp(-c \cdot U^2/300K)$ 5.3 im Vergleich mit Modellvorhersage für $d_{grenz} \approx 2 \cdot a_0 \approx 1\ nm$. Die Anpassungsparameter wurden bis $0.4V$ bzw. wo verfügbar zusätzlich bis $0.8V$ bestimmt.

Generell lassen sich alle Kennlinien grob mit Polaronentransport in hohen elektrischen Feldern ohne Joulesche Erwärmung beschreiben, jedoch wird die Anpassung schlechter, je niederohmiger die ohmschen Widerstände der Kontakte sind (mehr Erwärmung durch höherer Leistungen und Volumenwiderstand als zweiter relevanter Widerstand). In Abbildung (b) ist für einige Kennlinien ebenfalls der Einfluss der Anpassungsbereiche dargestellt. Obwohl diese einen deutlichen Einfluss auf die Anpassungsparameter haben, bleibt die Größenordnung erhalten. Eine Anpassung mit 5.3 unter Berücksichtigung Joulescher Erwärmung (z.B. bei niederohmigen Kontakten) müsste den Erwärmungsparamters q als vierten, unbekannten Parameter einschließen. Da zusätzlich neben dem GF-Widerstand ein Einfluss des Volumenwiderstands zu erwarten

ist, ist diese Anpassung an die gegebenen Kennlinien nicht sinnvoll.

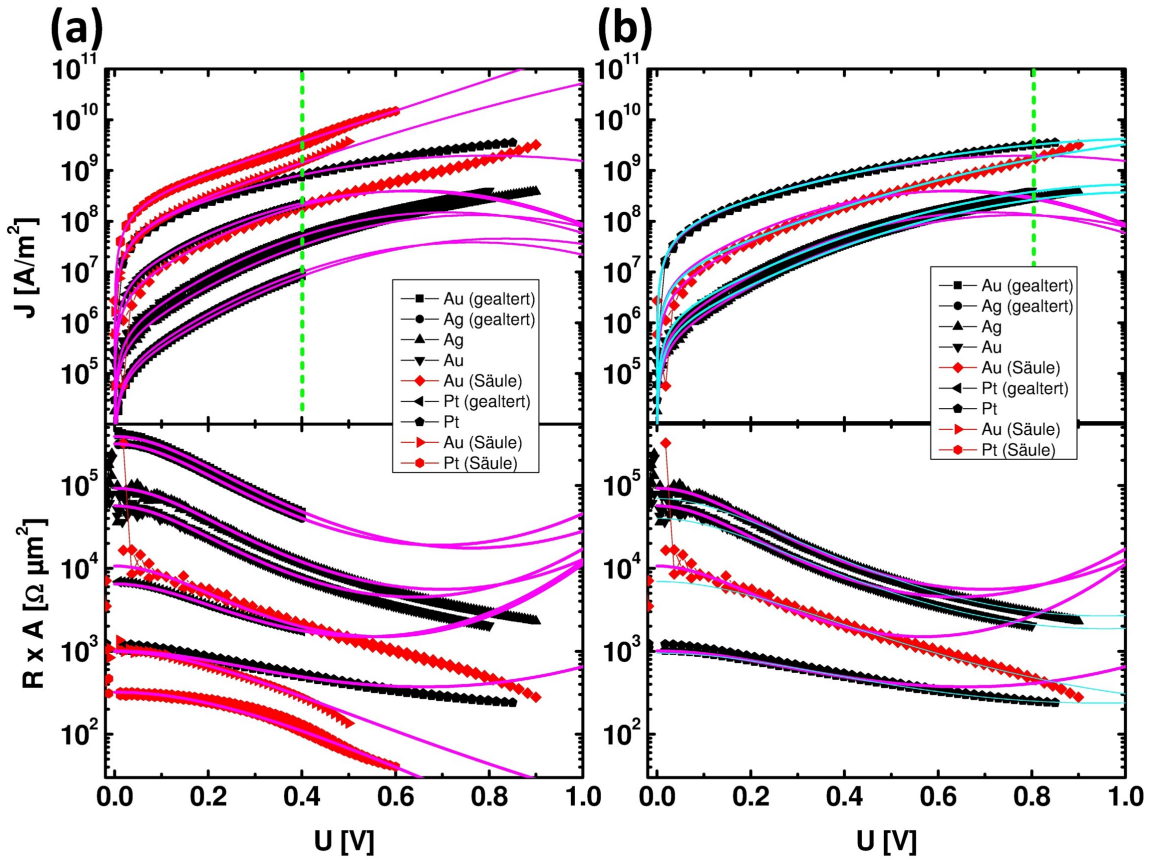

Abbildung 5.8: Anpassung des TAP-Modells an exemplarische Kennlinien (aus Abbildung 5.7) aus verschiedenen Widerstandsregimen (schwarz: Flächenkontakt, rot: Säulenkontakt). Es wurde jeweils die Funktion 5.3 (keine Joulesche Erwärmung) angepasst, wobei in (a) der Spannungsbereich bis $0.4V$ (magenta) bzw. in (b) für einige Kennlinien zusätzlich der Bereich bis $0.8V$ (türkis) verwendet wurde. Parameter der Anpassungen, siehe Tabelle 5.5.

5.6 Grenzflächenmodell

Da sich bei Proben mit offensichtlicher Grenzflächendominanz typische Polaronentransporteigenschaften des PCMO-Films finden lassen, ist es plausibel anzunehmen, dass für den Ladungstransport über die Grenzfläche (Injektion bzw. Extraktion) allein der Transport im PCMO-Grenzflächenbereich der begrenzende, geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist. Wenn der Widerstand der GF somit nur durch den Polaronentransport bestimmt ist, stellt sich die Frage nach der Ursache der hohen Grenzflächenwiderstände. Im ohmschen Bereich lassen sich fast alle Widerstände verschiedenster Proben unabhängig von der Größenordnung und Streuung auch bei verschiedenen Temperaturen gemäß $R_{ohm}(T)/R_{ohm}(300K)$ normieren (siehe Abbildung 4.15).

Es ist daher plausibel anzunehmen, dass ein effektiv leitfähiger Anteil der Grenzfläche eine entscheidende Größe für den Grenzflächenwiderstand ist. Der erhöhte Grenzflächenwiderstand kommt damit allein durch eine reduzierte effektive Kontaktfläche zu Stande. Bei Betrachtung der Größenverhältnisse zeigt es sich, dass hierbei eher eine große Zahl leitfähiger Filamente in einer isolierenden Matrix vorhanden sein muss. Dies ist schematisch in Abb. 5.9 (a) dargestellt: Der Grenzflächenwiderstand besteht aus einer ca. 1 bis $10nm$ dicken Grenzschicht der Fläche A_0, von der nur der Anteil A_{eff} über die typische, thermisch aktivierte Polaronenleitfähigkeit (spez. Widerstand $\rho_{GF} \approx \rho_{vol}$) verfügt. Die restliche Fläche ist näherungsweise, z.B. auf Grund sehr hoher Defektdichten isolierend und nimmt daher nicht am elektrischen Transport teil. Eine homogene Grenzfläche aus sehr geschädigtem PCMO mit schlechter Leitfähigkeit ist aufgrund der gefundenen Eigenschaften (CMR und geringe Aktivierungsenergien) sehr unwahrscheinlich. Andere Grenzflächenmodelle, die eine Raumladungszone voraussetzen, konnten aufgrund der symmetrischen Kennlinien einer einzelnen Grenzfläche (siehe 3-Elektroden-Experiment in Kap. 4.3.1) bereits ausgeschlossen werden.

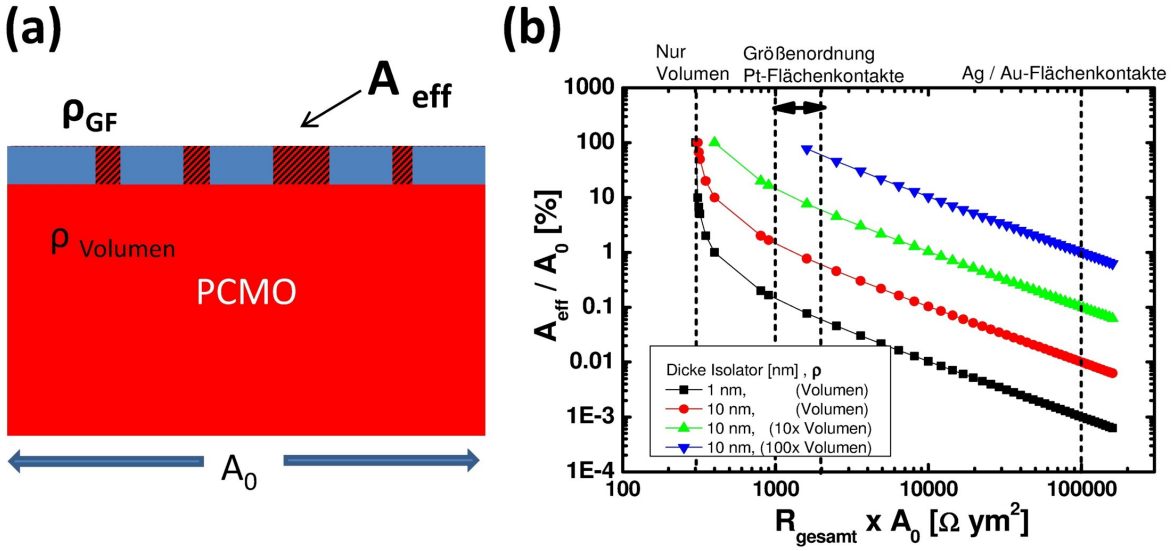

Abbildung 5.9: (a) Schema einer effektiven Grenzflächengröße: Nur ein kleiner Teil der Grenzfläche (A_{eff}) kann zur Leitfähigkeit beitragen. In diesem Teil befindet sich PCMO mit Volumeneigenschaften. (b) Relativer leitfähiger Anteil von A_{eff} an einer Gesamtgrenzfläche A_0 für Gesamtwiderstände nach Formel 5.4 im Vergleich mit experimentellen Flächenwiderständen verschiedener, typischer Proben (Auswahl oberhalb des Diagramms). Variiert wurden hierbei Grenzschichtdicke (1 oder $10nm$) und der spezifische Widerstand des grenzflächennahen PCMOs in den leitfähigen Bereichen im Verhältnis zum Volumenwiderstand ($1 - 100 \cdot \rho_{Volumen}$).

Abbildung 5.9 (b) skizziert den leitfähigen Anteil einer Grenzfläche A_{eff} zur Gesamtfläche A_0 nach Formel 5.4 für verschiedene Gesamtwiderstände, welche jeweils eine Summe aus Grenzflächenwiderstand $R_{GF} = \rho_{GF} \cdot d_{GF}/A_{eff}$ und $300nm$-PCMO-

Volumenwiderstand ($R_{Volumen} \cdot A_0 = 300\Omega\mu m^2$) darstellen.

$$R_{gesamt} \cdot A_0 = R_{GF} \cdot A_0 + R_{Volumen} \cdot A_0 = \rho \cdot d_{GF}/A_{eff} \cdot A_0 + 300\Omega\mu m^2 \tag{5.4}$$

Es zeigt sich, dass für eine $1nm$ dicke Grenzfläche mit Volumenleitfähigkeit (schwarze Kurve) bereits für normale Pt-Flächenproben mit $R_{gesamt}xA \approx 1000\Omega\mu m^2$ nur 0.1% der Gesamtfläche A_0 leitfähig sein könnten. Für dickere Grenzflächen ($10nm$) kann zusammen mit einem erhöhten spezifischen Widerstand die leitfähige Fläche vergrößert werden, jedoch bleibt es z.B. für die Au / Ag Flächenproben ($RxA \approx 100\ 000\Omega\mu m^2$) bei ca. 1% leitfähiger Fläche.

Eine solche extreme Verringerung kann nicht auf makroskopische Effekte, z.B. durch teilweises Ablösen der Oberelektroden, erklärt werden. Dies und auch die Existenz größerer Löcher an der Grenzfläche (voids) konnte durch TEM-Aufnahmen ausgeschlossen werden. Denkbar wäre eine lokal stark erhöhte Defektdichte im grenzflächennahen PCMO (z.B. aufgrund der Sputterdeposition der Oberelektrode (z.B. [95]) welche von einer Vielzahl kleinster Leitungsbereiche durchstoßen werden. Die grobe Flächenskalierung der Kontaktwiderstände mit A_0 kann solche Filamente nur oberhalb der Größenordnung von $0.5\mu m$ (Abständen) ausschließen. Hierbei muss jedoch angenommen werden, dass sich durch Defekte lokal vollständig isolierende Bereiche bilden, was z.B. mit Dotierungseffekten von Sauerstoffleerstellen nicht einfach verständlich ist. Vielmehr müssen komplexere Mechanismen wie ein Metall-Isolatorübergang [96] aufgrund des korrelierten Elektronensystems in Verbindung mit Defekten als Ursache angesehen werden. Die Existenz von leitfähigen Bereichen mit ausgeprägten Korrelationseigenschaften zeigt hierbei, dass dieses auch an der GF relevant ist.

5.7 Elektrischer Transport und remanentes Widerstandsschalten

Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse haben gezeigt, dass der Widerstand in Sandwich-Kontakten trotz der großen Grenzflächenwiderstände analog zum Polaronentransport in Volumenproben beschrieben werden kann. Dies schließt auch z.B. das Auftreten des sehr defektsensitiven CMR-Effektes mit ein.
Die Größe der Kontaktwiderstände kann damit jedoch nur verstanden werden, wenn der leitfähige Anteil der Kontaktfläche durch eine sehr kleine effektive Fläche beschrieben wird. Dies wäre verständlich durch die Annahme eines isolierenden Grenzflächenvolumens aus einer sehr dünnen Schicht an der Grenzfläche zu den Metallelektroden, die nur von wenigen leitfähigen Bereichen durchsetzt ist. Ein möglicher Erklärungsansatz für diese isolierenden Bereiche wäre ein defektgetriebener Metall-Isolatorübergang, der schon in wie-hergestellten Sandwich-Kontakten zu sehr kleinen effektiven Kontaktflächen führt.
Es ist daher sehr plausibel, dass diese heterogene Grenzflächenstruktur bei höheren Spannungen verändert werden kann und bei den dort beobachteten Schalteffekten eine kritische Rolle spielt. Gerade an den Grenzflächen sollten sehr große elektrische Felder auftreten, die, in Kombination mit der ebenfalls auftretenen Jouleschen Erwärmumg, thermisch aktivierte Migrationsprozesse antreiben könnten. Die resultierende Modifikation der leitfähigen Bereiche an der Grenzfläche sollte sich dabei in einer deutlichen Veränderung des polaronischen Transportes widerspiegeln.

Kapitel 6

Ergebnisse für remanentes Widerstandsschalten

Dieses Kapitel liefert eine Übersicht über das remanente Widerstandsschalten in PCMO-Sandwich Kontakten. Es zeigt sich hierbei, dass die Widerstandsänderungen durch zwei Schalteffekte mit unterschiedlicher Schaltpolarität erfolgen. Neben der allgemeinen Vorstellung dieser Effekte (z.B. Abhängigkeit von Pulsamplitude und -länge) ergeben sich aus dem Gezeigten folgende zentrale Schlussfolgerungen:

- Beide Schalteffekte überlagern sich und scheinen unabhängig von einander, da ihr Auftreten jeweils unterschiedlich von Herstellungsparametern und der Schalthistorie abhängt.
- Durch das Schalten geänderte Widerstandszustände zeigen (neben dem Widerstandsunterschied) nicht triviale Ausprägungen der elektronischen Korrelationseigenschaften.
- Es gibt für alle Zustände eine der Schaltrichtung entgegenwirkende zeitliche Relaxation.

6.1 Schaltregime

Bei elektrischen Spannungen $U > 0.5V$ wird in den vorgestellten Kontakten das Widerstandsschaltregime erreicht. Der Widerstand eines Kontaktes kann sich hierbei reversibel um bis zu zwei Größenordnungen ändern. Es zeigen sich hierbei zwei verschiedene, entgegengesetzte Schaltregime, deren Schaltamplituden (Hübe) deutlich von Feldpolarität und -stärke abhängen.

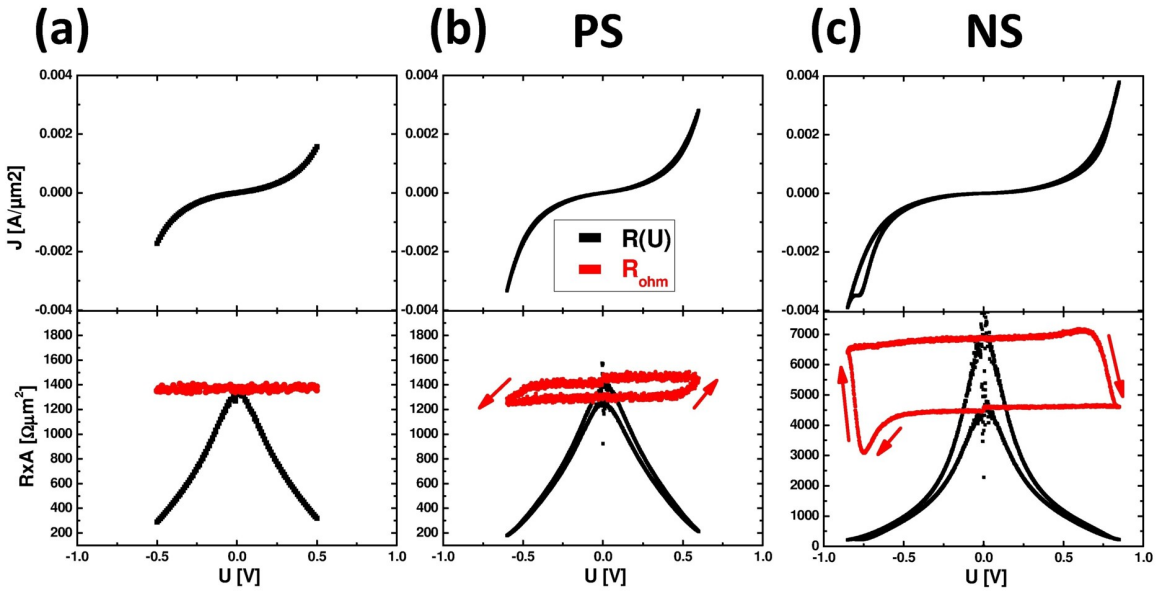

Abbildung 6.1: Kennlinien und Widerstandsverläufe (schwarz) für Messungen im Rampenmodus für verschiedene Schaltregime. Der remanente ohmsche Widerstand (rot) wurde nach jedem Puls bei $0.08V$ gemessen, wobei er sich unterhalb der Schaltgrenze (a) nicht ändert. Oberhalb von etwa $0.5V$ ist in (b) positives Schalten (PS) mit einer Widerstandserhöhung bei positiver Spannung zu erkennen. Weitere Erhöhung (c) wechselt die Schaltpolarität der Änderung zu negativem Schalten (NS).

Abbildung 6.1 fasst diese Effekte für verschiedene U_{max} zusammen: In 6.1(a) sind Kennlinie und Widerstandsverlauf eines typischen Flächenkontaktes dargestellt. Zusätzlich wurde nach jedem Spannungspuls ein kleiner Messpuls ($0.08V$) zum Messen des ohmschen Widerstandes angelegt (rote Kurve) um mögliche Änderungen durch den vorhergehenden Spannungspuls zu dokumentieren. Ohne Änderungen zeigt sich nur ein festes Widerstandsniveau. Unterhalb einer Spannung von ca. $-0.5V$ in Abbildung (b) verringert sich der ohmsche Widerstand bis zum Erreichen von $-U_{max}$ (runterschalten). Beim Rückfahren der Rampe bleibt dieses tiefere Widerstandsniveau erhalten, bis es oberhalb von ca. $0.5V$ wieder auf das ursprüngliche Niveau ansteigt (hochschalten). Da die Widerstandserhöhung bei positiven Spannungen (an der TE) auftritt, wird dieses Schalten hier als **positives Schalten (PS)** bezeichnet. Der Unterschied zwischen den beiden Widerstandsniveaus wird als Schalthub $\Delta R = R^+ - R^-$ bezeichnet, wobei R^+

(R^-) den ohmschen Widerstand nach dem positiven (negativen) Rampenteil für Messungen im Rampenmodus darstellt. Der Schalthub ist daher im PS immer positiv. Für höhere Spannungen ändert sich die Schaltpolarität, so dass bei negativer Spannung die Widerstandserhöhung stattfindet. Dieses **negative Schalten (NS)** ist in Abbildung 6.1(c) dargestellt: Unterhalb von ca. $0.7V$ steigt der ohmsche Widerstand deutlich über das Startniveau. Dieses Niveau wird erst nach einer Widerstandsverringerung während eines positiven Spannungsasts erreicht. Daher ist der Schalthub ΔR im NS auch negativ. Der deutlich erkennbare Widerstandseinbruch (zwischen -0.5V und -0.7V) zeigt bereits, dass das PS immer noch stattfindet, vom NS jedoch überwogen wird. So ist es möglich nach NS bei kleineren Spannungen wieder reines PS zu beobachten (siehe hierzu auch Abbildung 6.4 (c) oder 6.9). Die Übergänge zwischen PS und NS sind im Rampenmodus durch komplexe Schleifenmerkmale gekennzeichnet (siehe hierzu Abbildungen in *Scherff et al. (2011)* [97]), da sich dort beide Effekte in etwa aufheben.

Weil beide Effekte gemeinsam auftreten können und jeweils umgekehrt einen HRS bzw. LRS erzeugen, muss zum Widerstandsniveau auch jeweils der verursachende dominierende Schalteffekt genannt werden (z.B. NS-HRS). In der Literatur wird bei einem Schalteffekt häufig der Drehsinn des Kurvenverlaufs zur Charakterisierung der Schaltpolarität verwendet. Da dies nur bei Rampenmessungen bzw. nur bei einem einzelnen Effekt sinnvoll ist, wird in dieser Arbeit darauf verzichtet. Generell würde PS einem „gegen-den-Uhrzeigersinn“ und NS „im-Uhrzeiger-Sinn“ entsprechen.

In Abbildung 6.1 ist ebenfalls erkennbar, dass das reversible Schalten hauptsächlich den ohmschen Widerstand betrifft, der Schalthub und damit der Unterschied zwischen den Widerstandsniveaus also mit höherer Messspannung abnimmt. Dies ändert sich erst bei deutlich höheren Schaltamplituden im NS (Details siehe Kapitel 6.5), welches meist LRS als auch HRS deutlich oberhalb des ursprünglichen Kontaktwiderstandes (Herstellungswiderstand) erzeugt. Das PS hat in der Regel deutlich kleinere Schaltamplituden und die HRS und LRS liegen näher am Herstellungswiderstand, jedoch ist dieser keine bestimmende Größe für die Schaltniveaus. Die geschlossenen Kurven zwischen den Schaltzuständen in Abb. 6.1 (b) und (c) entstehen erst aufgrund eines mehrfachen Durchlaufens vollständiger Spannungszyklen und repräsentieren eine Art Sättigung bezüglich des jeweiligen U_{max}. Der Verlauf dieser Anpassung HRS und LRS ist besonders gut im Flipmodus (Abbildung 6.2) zu beobachten, wo jeder Spannungspuls (alternierende Polarität) ein vollständiges Schalten erzeugt und R^+ und R^- jeweils die neuen Zustände ergeben.

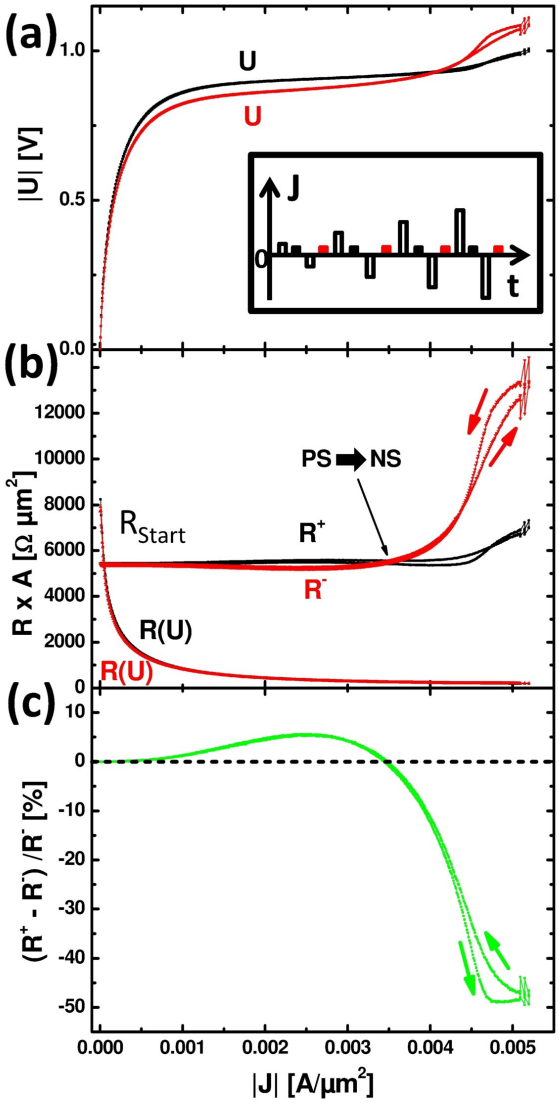

Abbildung 6.2: Schaltverlauf für eine Flipmessung (alternierende Pulspolarität) für Stromdichten $j = 0\ A/m^2 \rightarrow 0.52 \cdot 10^{+10} A/m^2 \rightarrow 0\ A/m^2$. Die zugehörigen Spannungen sind in (a), der Verlauf der Widerstände getrennt nach Polarität in (b) dargestellt. Für die Messung wurden Strompulse vorgegeben, da dies eine bessere Betrachtung des fürs Schalten relevanten Spannungsbereiches oberhalb $0.5V$ erlaubt. Die Effekte finden bei spannungsgetriebenen Messungen analog statt. Zu vorangegangenen Messungen an diesem Kontakt, siehe auch Abbildung 6.4 (a). (aus *Scherff et al. 2015* [82])

Bei kleinen Spannungen tritt noch keine Veränderung des ohmschen Widerstandes auf, weshalb die beiden Widerstände R^+ und R^- (ohmscher Widerstand nach positivem bzw. negativem Puls) zunächst übereinanderliegen ($\approx R_{Start}$) und sich für den Schalthub $\Delta R = 0$ ergibt. Oberhalb von etwa $0.5V$ beginnt das PS mit einer Zunahme des Schalthubes $\Delta R = R^+ - R^-$. Der PS-HRS (R^+) nimmt hierbei zu, der PS-LRS (R^-) nimmt ab. Der Schalthub steigt mit zunehmender Spannung bis zu einem Maximum bei etwa $0.88V$ ($0.0025A/m^2$) und fällt dann ab. Auch R^+ und R^- nähern sich wieder und kreuzen etwa bei und $0.93V$ ($0.0040A/m^2$). An diesem Punkt heben sich PS und NS genau auf, es gibt keinen erkennbaren (Netto-)Schalthub. Weitere Erhöhung der Spannung lässt R^+ und R^- wieder aufspalten, wobei nun R^- der NS-HRS und R^+ ein NS-LRS darstellt. Beide steigen insgesamt an, so dass es zu einer Verschiebung des NS-LRS oberhalb von R_{start} kommt. Diese Verschiebung ist z.B. auch im NS-Regime in Abbildung 6.1 (c) im Vergleich zu (a) zu erkennen und wird näher in Kapitel 6.2 be-

handelt. Wird nach Erreichen des Maximalstroms die Pulsamplitude sukzessive wieder verringert, so passen sich R^+ und R^- wieder neu an und folgen dem Hinweg, so dass am Ende der Messung in etwa wieder ein ohmscher Widerstand R_{Start} vorliegt. Dies ist nur möglich, wenn sich durch eine hinreichend große Pulsanzahl (hier: 2000 Punkte insgesamt) sich nur eine langsame Veränderung der Pulsspannung ergibt, so dass sich R^+ und R^- anpassen („sättigen“) können. Wird mit konstanten Spannungen im Flipmodus gemessen, können nach kurzem „Einpendeln“ feste Plateaus für R^+ und R^- gefunden werden. In Abbildung 6.3 ist dies für verschiedene Spannungen mit je 30 Pulsen alternierender Polarität gezeigt. Die Spannungen wurden so gewählt, dass sowohl Bereiche mit NS als auch mit PS dargestellt sind. Deutlich ist auch die Verschiebung zu höheren Widerständen beim NS gezeigt, die beim nachfolgenden PS wieder verringert wurde. Das Minibild zeigt den „Einpendelvorgang“ zwischen zwei Spannungen mit unterschiedlichen Schaltregimen (NS für $U = \pm 1.2V$ gefolgt von PS mit $U = \pm 1.1V$).

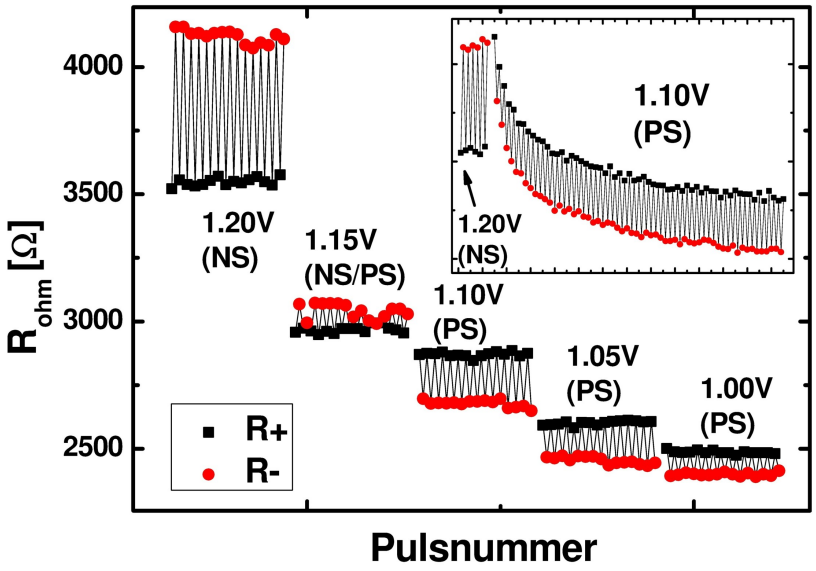

Abbildung 6.3: Schalten mit alternierenden Spannungspulsen bei verschiedenen Spannungen. Zwischen den gezeigten Gruppen liegen jeweils ca. 100 Pulse zur Stabilisierung der R^+ und R^-. Das Minibild zeigt eine solche Stabilisierung (Einpendelvorgang) der R^+ und R^- zwischen zwei Spannungsgruppen (bzw. Schaltregimen) durch ca. 100 Pulse.

Die stabilisierten Werte für R^+ und R^- sind in etwa mit denen bei einer Rampenmessung vergleichbar, obwohl der Schalthub bei letzterer Methode aufgrund leicht akkumulativer Effekte (siehe Kapitel 7.7 in Diskussion) mehrerer gleichgerichteter Pulse um U_{max} etwas höher ausfällt. Für einen direkten Vergleich von Rampen- und Flipmessungen siehe Abbildung 3.9 (Experimentelle Methoden).

6.2 Nicht reversible Widerstandsänderungen

Eine besonders im NS zu beobachtende Eigenschaft stabiler Schaltzyklen ist eine systematische Verschiebung der Widerstandsniveaus R^+ und R^-. In der Regel ist diese Verschiebung z.B. in der Flipmessung aus Abb. 6.2 durch Verwendung der Sequenz $U = 0V \rightarrow \pm U_{max} \rightarrow 0V$ reversibel, so dass wieder der Ausgangswiderstand vor der Messung erreicht wird. Die Abbildungen 6.4 (a) und (b) zeigen nun beispielhafte Messungen im Flipmodus, die mit nicht-reversiblen (permanenten) Änderungen verbunden sind. Im Gegensatz zur Darstellung in Abbildung 6.2 sind hier die Verläufe der ohmschen Widerstände aneinandergereihter jeweils vollständiger Flipsequenzen gezeigt. Das erste Durchlaufen einer „wie-hergestellten“ Probe in (a) führt zu einer Verschiebung des Widerstandsniveaus[1]. Dieses verändert sich auch bei erneutem Durchfahren der Flipsequenz kaum noch. Die Verschiebung ist im Wesentlichen durch die maximale Spannung bestimmt, d.h. das Durchlaufen einer Sequenz mit größerem U_{max} führt zu einer weiteren Verschiebung (b). Die partielle Reversibilität dieser Verschiebung zeigt Abbildung 6.4 (c) am Beispiel einer Rampenmessung: Hier wurde zunächst ein stabiler PS-Zyklus (schwarz, $U_{max} = 0.9V$) gemessen. Im NS (rot, $U_{max} = 1.15V$) liegen die Widerstandsniveaus deutlich höher. Eine Wiederherstellung des PS durch Verringerung auf $U_{max} = 0.9V$ (grün) reduziert die Verschiebung, die ursprünglichen Widerstandsniveaus werden jedoch nicht mehr erreicht, so dass es auch hier zu einer permanenten Verschiebung kommt.

[1] Endwert nach der Sequenz

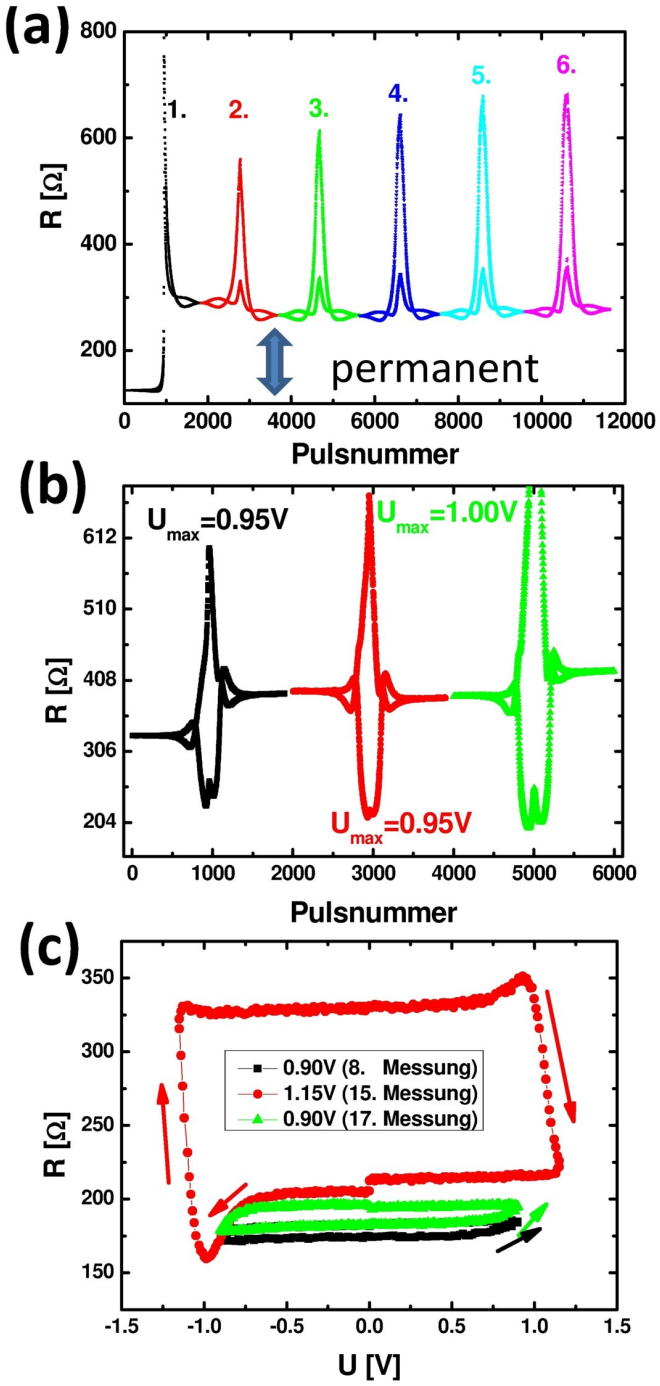

Abbildung 6.4: (a) Ohmsche Widerstände (R^+ und R^- in identischer Farbe) für aufeinander folgende Flipmode-Messungen ($1-6$) mit identischem $U_{max} \approx 1.00V$. Nur die erste Messung zeigt eine deutliche (permanente) Widerstandserhöhung. Messung Nr. 7 ist in Abbildung 6.2 gezeigt.(b) Ohmscher Widerstand für aufeinander folgende Flipmode-Messungen mit unterschiedlichem U_{max} nach vorhergehenden Messungen mit $U_{max} < 0.95V$ (nicht gezeigt). Nach (erstmaliger) Erhöhung von U_{max} liegt der Endwert der Messungen oberhalb des jeweiligen Startwiderstandes R_{start} (c) Ohmscher Widerstand im Rampenmodus für PS, NS und wieder PS bei verringertem U_{max}. ((a) aus *Scherff et al. 2015* [82]), (c) aus *Scherff et al. (2011)* [97])

6.3 Pulslängen

Um die verschiedenen Schaltregime PS und NS zu erreichen, kann anstelle der Pulsspannung auch deren Länge variiert werden. Abbildung 6.5 vergleicht hierzu Messungen an zwei Flächenkontakten (auf der selben Probe[2]). In (a) wurde bei fester Pulslänge ($t_p = 2ms$) die Spannung sukzessive erhöht, wodurch beide Schaltregime erreicht werden. Hingegen wurde in (b) bei fester Pulsspannung ($U_{Generator} = 1.5V \rightarrow U \approx 1.3V$)[3] die Pulslänge sukzessive erhöht. Hierzu wurde im Rahmen der *Diplomarbeit von B.U.Meyer* [29] ein besonderer Messaufbau mit einem Pulsgenerator (*Agilent* 81101*A*)) verwendet (Details siehe auch *Scherff et al. 2015* [82]). Es zeigt sich, dass bei fester Pulsspannung allein durch längere Pulse die unterschiedlichen Regime erreicht werden können. Dabei zeigt sich eine unerwartet gute Übereinstimmung mit der Spannungsvariation, wenn die Verläufe von R^+ und R^- bzw. $\Delta R/R^-$ gegen $log(t_p)$ aufgetragen werden. Pulslängenvariationen mit höheren Spannungen zeigen eine Verschiebung zu kürzeren Zeitskalen, was eine plausible Kombination der Schaltverläufe zu einem 2-d-Diagramm ($\Delta R/R^-$ vs. U und $log(t_p)$) erlaubt. (hier nicht gezeigt, siehe *Scherff et al. 2015* [82]).

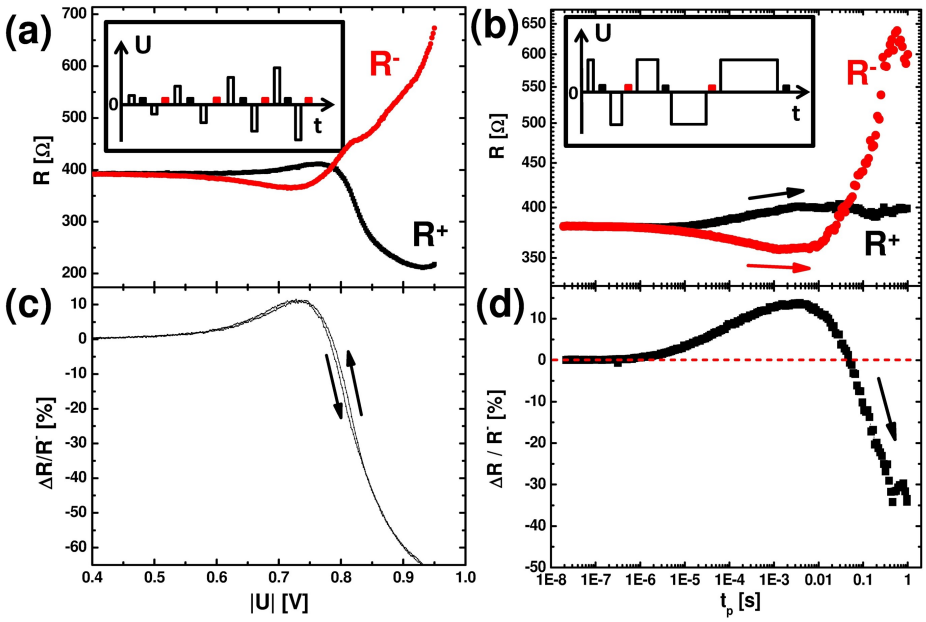

Abbildung 6.5: Einfluss Pulslänge auf Schaltverhalten: (a) Schalten im Flipmodus mit fester Pulslänge ($2ms$) und variabler Spannung bzw. (b) feste Pulsspannung ($U \approx 1.3V$) mit variabler Pulslänge. (c) und (d) zeigen den zugehörigen normierten Schalthub ((b,d) aus *Scherff et al. 2015* [82])

[2]Beide Messungen wurden bereits vorher einmal gefahren, um keine weitere permanente Verschiebung zu zeigen.

[3]Die Reihenschaltung von Probe mit festem 50Ω-Vorwiderstand ermöglicht nur eine Abschätzung, da der exakte Probenwiderstand während der Anregung unbekannt ist.

Durch die Messung im Flipmodus mit unterschiedlichen Pulslängen kann auch ein Rückschluss auf die Änderung des ohmschen Widerstandes während eines langen Pulses erhalten werden. In jedem längeren Puls müssen alle vorhergehenden Pulslängeneffekte erneut passieren, da jede Spannungsumkehr die vorherigen Effekte (näherungsweise) aufgehoben hat. So wird während eines langen Pulses, der in ein NS resultiert, zunächst ein PS stattgefunden haben. Einen allgemeinen Rückschluss auf die relativen Geschwindigkeiten der Prozesse von NS und PS lässt sich aus diesen Messungen jedoch nicht ziehen, da die Position von PS und NS im Spannungsregime und damit auch im zeitlichen Verlauf nicht für alle Proben identisch ist. Leichte Veränderungen der Probenherstellung bzw. Messmethode können zu deutlichen Veränderungen im Schaltverhalten führen, so dass z.B. kein PS mehr sichtbar ist (siehe hierzu folgendes Kapitel 6.4).

6.4 Überlagerung der Regime

Die bisher gezeigten Regime gelten für Flächenkontakte auf Proben mit vergleichbaren Herstellungsparametern. Säulenproben zeigen zwar grundsätzlich ebenfalls beide Regime, jedoch kann durch leichte Veränderungen in Herstellung bzw. Messmethode das PS Regime quasi unterdrückt werden. In Abbildung 6.6 sind Messungen an zwei Säulenkontakten auf unterschiedlichen Proben als Extremfälle gegenübergestellt. Probe **A** in (a-c) zeigt hierbei ausgeprägtes PS vor dem NS, wohingegen **B** in (d-f) fast ausschließlich NS aufweist[4]. Deutlich unterscheiden sich die ohmschen Verläufe in aufeinanderfolgenden Rampenmessungen. So zeigt **B** für NS typische Kurven mit zunehmendem Schalthub, wobei der NS-LRS sogar unter dem Herstellungswiderstand bleibt. Es tritt keine bzw. sogar eine negative permanente Verschiebung auf. Erst für große Spannungen kann man einen leichten Anstieg des LRS zusammen mit kleinen Schlaufeneffekten erkennen. Letzteres kann als kleines PS interpretiert werden, dass jedoch nur im NS-LRS auftritt und damit in keiner zeitlichen Reihenfolge mit dem NS steht (siehe hierzu auch Minibild in (a)). Bei Kontakt **A** hingegen kann man selbst bei großem NS-Schalten (Minibild in (a) bzw. (c)) die mögliche Reihenfolge (PS vor NS) klar erkennen. Beim sukzessiven Erhöhen von U_{max} zeigt sich jedoch eine jeweils sehr ausgeprägte permanente Verschiebung zu hohen Widerständen, so dass das gezeigte Schalten für $U_{max} = 0.85V$ in (c) insgesamt deutlich oberhalb des Herstellungswiderstandes stattfindet. Der Verlauf des ohmschen Widerstandes für aufeinanderfolgende Rampen in (b) zeigt komplexe Schleifenformen mit sukzessiver Widerstandserhöhung, deren Resultat die permanente Verschiebung ist. Es nicht zu erkennen, ob z.B. KL 23 (pink), die eine Wiederstanderhöhung sowohl im positiven als auch in negativen Rampenast zeigt, jeweils den Anstieg aufgrund der verschiedenen Schalteffekte zeigt, da diese nur aufgrund der Polarität definiert werden können. Für beide Proben ist zu erkennen, dass es offensichtlich keine feste kritische Spannung für das Einsetzen von NS bzw. PS gibt, da die jeweiligen Anstiege bzw. Abstiege des ohmschen Widerstands mit zunehmendem Schalthub bei höheren Spannungen erfolgen. Zumindest für Probe **A** könnte man dies mit dem erhöhten Probenwiderstand aufgrund der permanenten Verschiebung in Verbindung bringen, was jedoch für **B** nicht sinnvoll erscheint, da zumindest dort im LRS keine Widerstandserhöhung durch permanente Verschiebung sichtbar ist. Allgemein zeigt sich deutlich die Vorgeschichtsabhängigkeit des Systems, besonders für Proben mit ausgeprägter permanenter Verschiebung.

[4]Im konkreten Fall wurde bei Probe **A** eine Au-Oberelektrode mit Sauerstoff, das PCMO bei 600^oC deponiert bei Probe **B** hingegen die Au-TE ohne Sauerstoff und das PCMO bei 750^oC deponiert. In weiteren Experimenten konnten beide Parameter für sich genommen als Ursache für den beobachteten Unterschied im Schaltverhalten ausgeschlossen werden.

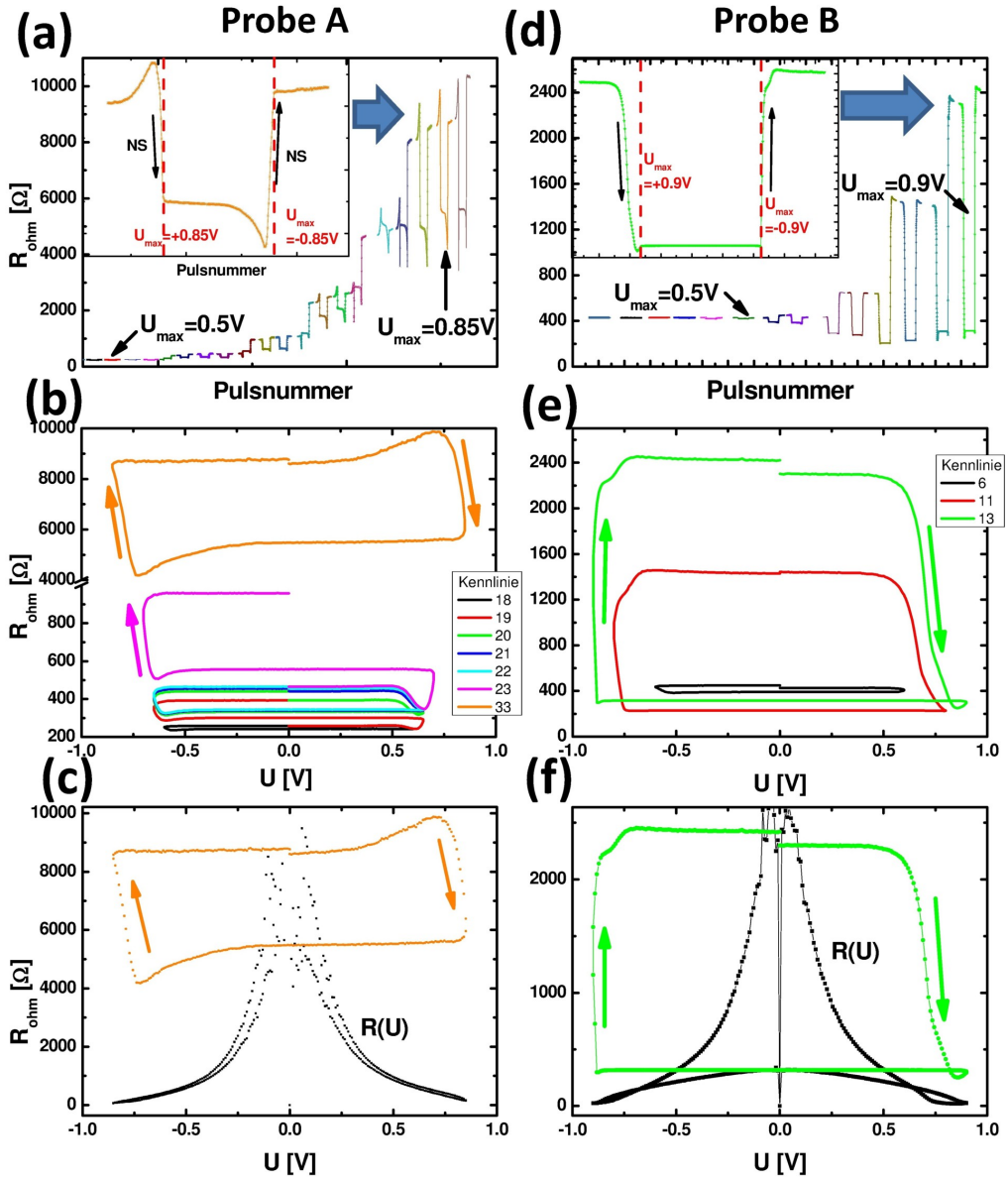

Abbildung 6.6: Unterschiedliche Ausprägungen (jeweils Extremfälle) von PS und NS an Säulenkontakten (auf verschiedenen Proben*) **A** und **B**. (a) In zeitlicher Reihenfolge dargestellte Rampenmessungen (jeweils erst positiver Ast, siehe Minibild) mit zunehmendem U_{max} zeigen eine ausgeprägte permanente Verschiebung zu hohen Widerständen mit zunehmendem U_{max}. Im Minibild ist deutlich jeweils ein ausgeprägtes PS vor dem NS zu erkennen. (b) Verlauf des ohmschen Widerstandes für einige Rampen. (c) Der ohmsche (und spannungsabhängige) Widerstand für $U_{max} = 0.85V$ liegt deutlich über dem Herstellungswiderstand. (d) Probe **B** zeigt hingegen eine quasi nicht existente permanente Verschiebung. (e) Der Verlauf des ohmschen Widerstandes für verschiedene U_{max} zeigt geschlossene Kurven. (f) Widerstand und ohmscher Widerstand für $U_{max} = 0.9V$ zeigen ausgeprägtes NS, jedoch nur geringes PS.

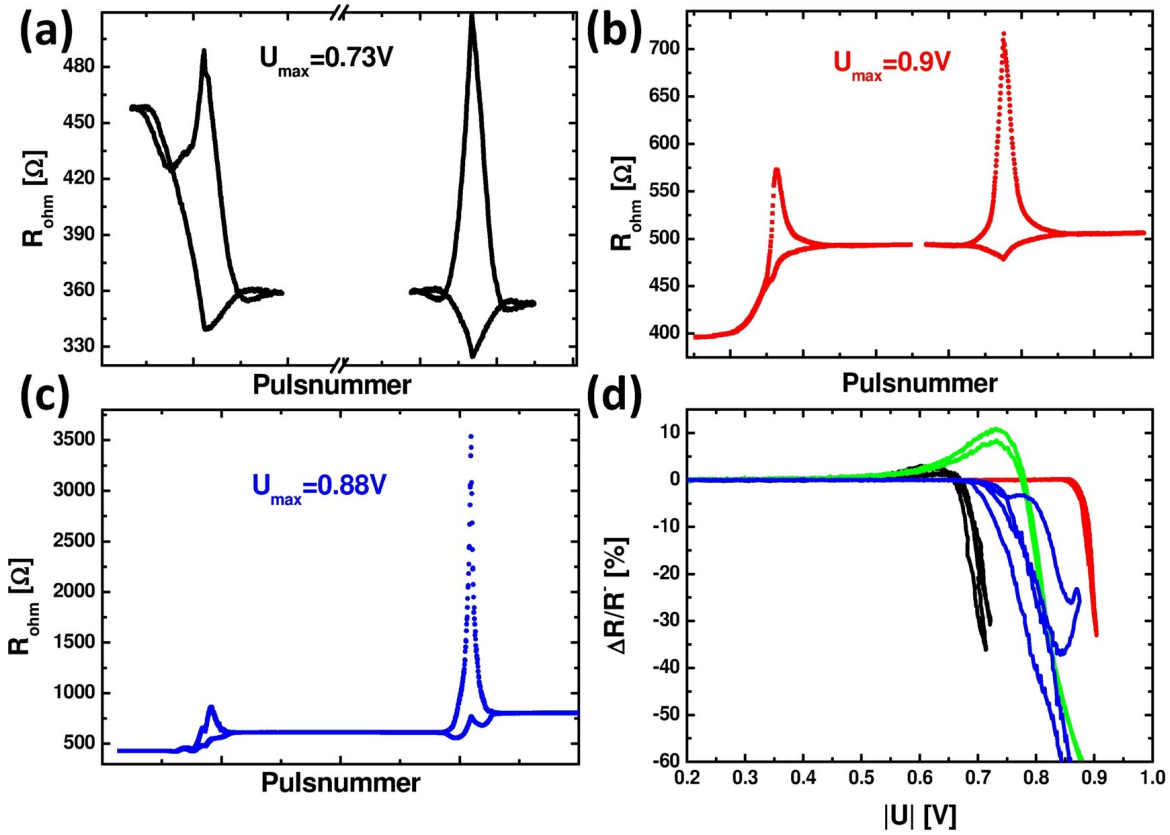

Abbildung 6.7: Verlauf des ohmschen Widerstandes für verschiedene exemplarische Proben im Flipmodus. Jeweils die ersten zwei KL (nach Herstellung) mit jeweils gleichem U_{max} zeigen die Schaltregime und permanenten Verschiebungen. (a) Probe wie 6.6 (d-f) im Vergleich mit jeweils leicht unterschiedlichen Proben in (b) und (c) (Details: Abbildungsverzeichnis) Die zugehörigen Schalthübe sind in (d) zusammengefasst. Der zusätzliche Verlauf (grün) ist der $\Delta R/R^{-}$-Verlauf des Flächenkontaktes aus Abbildung 6.4 (b), dort ebenfalls grün

Alle anderen Säulenproben[5] liegen zwischen den beiden Extremfällen, wobei Säulenproben in der Regel zu deutlich verstärktem NS mit weniger permanenter Verschiebung, Flächenproben hingegen zum PS und größerer Verschiebung neigen. Um PS zu untersuchen sind daher Flächenkontakte besser geeignet, wohingegen für NS Säulenkontakte verwendet werden. Abbildung 6.7 zeigt weitere Beispiele für Schalten mit Säulenkontakten im Flipmodus: Gerade die in (a) gezeigte Messung ist ein gutes Beispiel für das subtile Zusammenspiel von Pulsdauer, Spannung und Geometrie beim Auftreten von PS und NS. Während ein völlig äquivalenter Kontakt auf der selben Probe im Rampenmodus nur die NS-Charakteristika zeigt (Abb. 6.6 Probe **B** (d-f)), ist im Flipmodus in 6.7(a) ein schwacher PS erkennbar. In diesem Sinne wurde der PS nicht unterdrückt, sondern vom NS überlagert. Die permanente Verschiebung ist dennoch unabhängig da-

[5]mit Variation von TE (Material, Depositionstemperatur und Sauerstoffhintergrunddruck) bzw. PCMO (Depositionstemperatur, Target bzw. exakte Dotierung)

von und sinkt ebenfalls sogar unter den Herstellungszustand. Andere Proben (z.B. in 6.7(b) bzw. (c)) zeigen nur NS und dennoch eine permanente Verschiebung zu höheren Widerständen. Daher ist die Sichtbarkeit von PS kein eindeutiges Merkmal für das Auftreten permanente Verschiebung. Auch zeigt sich bei der Betrachtung von $\Delta R(U)$ der verschiedenen Proben in (d), dass die Dominanz des NS unterschiedliche Ursachen haben kann: Der NS kann den PS überlagern, indem der NS entweder bei deutlich kleineren Spannungen einsetzt (schwarze Kurve) oder der PS erst bei deutlich höheren Spannungen beginnt (rote Kurve). Komplexe $\Delta R(U)$-Verläufe beim „Einpendeln“ deuten auf gemeinsames, sehr instabiles Auftreten von NS und PS in etwa im selben Spannungsbereich hin (blaue Kurve). Eine Betrachtung der zahlreichen Variationen in Herstellung bzw. Messung erfolgt daher in der Diskussion anhand konkreter Modelle. Dies ist notwendig, da z.B. allgemein allein durch Änderungen der Oberelektrode eine starke Änderung der elektrischen Spannungsverteilung innerhalb des Kontaktes zu erwarten ist, wohingegen sich die Messmethode (Flip- oder Rampenmodus) auf die sensible Vorgeschichtsabhängigkeit der Schalteffekte auswirkt. Ein PS-Effekt, der jeweils nur innerhalb des NS-LRS stattfindet, sollte so anderen Spannungen ausgesetzt sein, als wenn er einmal im NS-HRS und einmal im NS-LRS stattfindet.

6.5 Eigenschaften unterschiedlicher Schaltzustände

Ungeachtet der Details beim Einsetzten von PS bzw. NS lassen sich generelle Eigenschaften der resultierenden jeweiligen Zustände HRS und LRS finden. Hierzu wurde ein einzelner Flächenkontakt bei RT durch Schalten mit geeigneten Rampensequenzen sukzessive in verschiedene, definierte Zustände (VS, PS-HRS, PS-LRS, NS-HRS, usw.) gesetzt und jeweils eine Kennlinie bei RT aufgenommen bzw. eine $R(T)$ Messung bei $B = 0T$ und $9T$ durchgeführt. Letzteres ist vom Standpunkt der Korrelationseffekte besonders interessant, da sich hierbei Unterschiede in den feld- und temperaturabhängigen Widerstandsverläufen der Zustände zeigen.

6.5.1 PS-Schaltzustände

Die beim PS auftretenden eher kleinen ohmschen Widerstandsänderungen ($\Delta R/R^{-} \leq 25\%$) verändern die jeweiligen Kennlinien kaum. Abbildung 6.8 (a) zeigt Kennlinien für einen PS-HRS und PS-LRS eines Flächenkontaktes. Insbesondere bei höheren Spannungen nähern sich die Widerstände deutlich an. Im HRS ist die Spannungsabhängigkeit des Widerstandes stärker, analog zu den nicht geschalteten Proben, die unterschiedliche Grenzflächenwiderstände aufweisen (Abb. 4.14).

In Abbildung 6.8 (b) sind in den jeweiligen Zuständen aufgenommenen $R(T)$-Kurven mit und ohne Magnetfeld verglichen. Als weiterer Vergleichspunkt werden die $R(T)$-Verläufe direkt nach der Herstellung (VS) gezeigt, welche oberhalb des LRS liegen. Die für die Bestimmung der Aktivierungsenergie relevanten Temperaturbereiche $200K - 300K$ zeigen für alle Zustände kleine, aber klar erkennbare[6] Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Schaltzustände. Die ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 6.1 aufgeführt und zeigen eine Zunahme (Abnahme) der Aktivierungsenergie für den HRS (LRS) im Vergleich zum Herstellungszustand. Die Unterschiede werden durch Anlegen eines Magnetfeldes verstärkt.

Im Bereich von $300K - 200K$ ist der Schalthub $\Delta R/R_{ohm,LRS}$ (Abb. 6.8 (c)) zunächst relativ klein, was auch durch die nahe beieinander liegenden $R(T)$ der Zustände ersichtlich ist. Durch Einwirkung des Magnetfeldes und des resultierenden CMR-Effektes unterhalb etwa $100K$ zeigt sich jedoch eine deutliche Aufsplittung zwischen HRS und LRS (und Herstellungswiderstandsverlauf), die zu einem starken Anstieg des normiertem Schalthubes $\Delta R/R_{ohm,LRS}$ von ca. 22% bei $300K$ auf ein Plateau mit ca. 150% für $T < 100K$ führt. Es sei hier explizit angemerkt, dass sich der Anstieg ziemlich genau bei T_{CMR} befindet. Im Nullfeld kann dieser Bereich aufgrund der hohen Widerstände nicht untersucht werden.

[6] Reproduzierbarkeit an vielen weiteren Proben und Kontakten

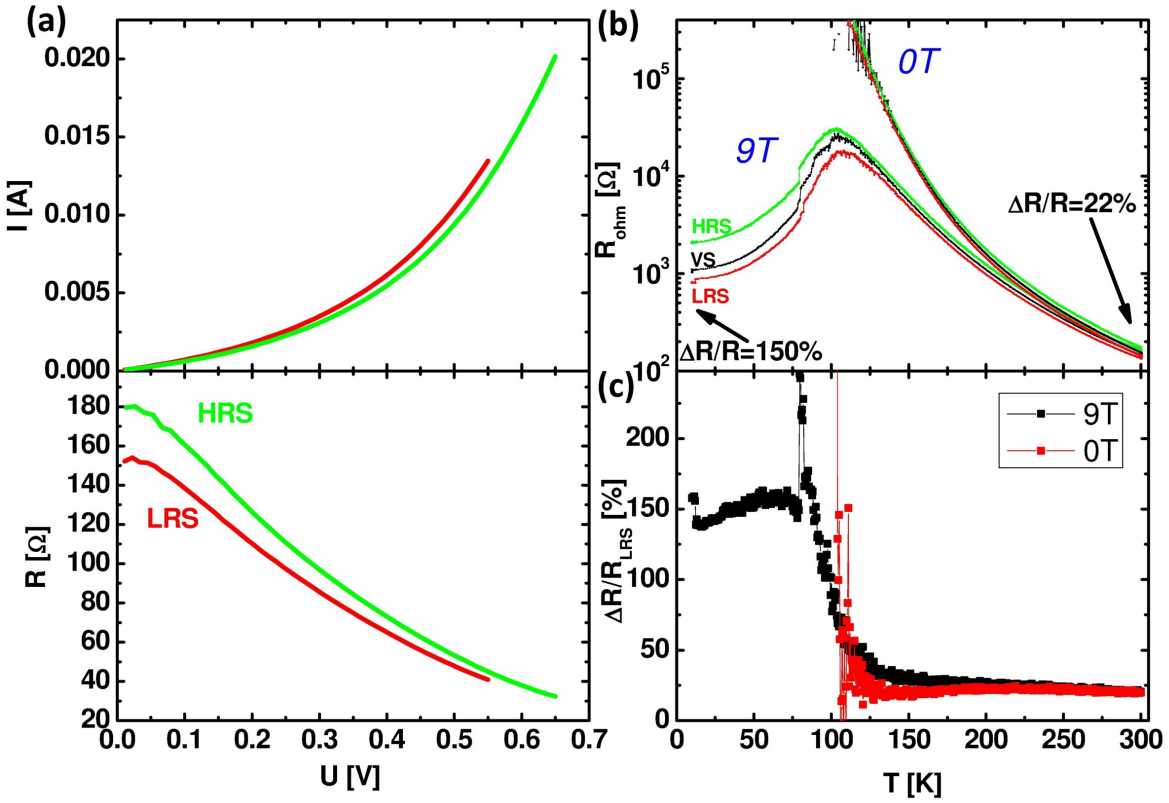

Abbildung 6.8: Eigenschaften PS-Zustände (bei RT eingestellt): (a) Kennlinie und Widerstandsverlauf für jeweils einen PS-HRS- und PS-LRS-Zustand. (b) Zugehörige $R_{ohm}(T)$-Verläufe mit $B = 9T$ bzw. $0T$. Zum Vergleich ist die $R_{ohm}(T)$ (schwarz) direkt nach der Herstellung (VS) gezeigt. (c) Temperaturabhängigkeit des relativen Widerstandshubes $\Delta R/R_{ohm,LRS}$ aus (b) (Abbildung (b) z.T. aus *Scherff et al. 2013* [80]

Zustand	$E_{a,9T}$ [meV]	$E_{a,0T}$ [meV]	R(10K)/R(300K)
VS	126.3(4)	140.9(6)	7.0
PS-LRS	124.9(3)	140.1(6)	12.2
PS-HRS	127.3(4)	141.2(6)	5.9

Tabelle 6.1: Aktivierungsenergien ($200K$ bis $300K$, adiabatisch) und Restwiderstände aus Abb. 6.8

6.5.2 NS-Schaltzustände

Zur Untersuchung der NS-Zustände wurde die ebenfalls in Abbildung 6.8 verwendete Probe in Abbildung 6.9 nach verschiedenen Schaltzyklen (b) jeweils durch $R(T)$-Messungen in (c) charakterisiert, um die Änderungen auf die polaronischen Transporteigenschaften zu bestimmen. Das mit $U_{max} = 0.7V$ bereits in Abbildung 6.8 gezeigte PS ist hier zum Vergleich mit aufgenommen (schwarz). Bei höheren Spannungen zeigte sich ein NS (rot) mit einer deutlichen, permanenten Verschiebung. Eine folgende Verringerung U_{max} ließ wieder das reine PS erkennen („restored“, als R-PS abgekürzt, grün), wobei der ohmsche Widerstand dort aufgrund der permanenten Verschiebung deutlich oberhalb des Herstellungswiderstandes bzw. dem ersten PS liegt. Die Verschiebung ist ebenfalls deutlich im Abstand zwischen den $R(T)$-Verläufen von PS und R-PS zu erkennen. Ansonsten scheinen keine deutlichen Unterschiede zwischen beiden Systemen aufzutreten. Nach Rampen mit $U_{max} = 1.5V$ zeigt sich ein sehr ausgeprägtes NS (blau Bildung NS*-HRS/lila: Bildung NS*-NRS) mit großer Amplitude (1000%). Die zugehörigen Kennlinien bzw. Widerstandsverläufe in (a) zeigen einen typischen Effekt für großes NS mit nicht zu großer, permanenter Verschiebung. Obwohl der NS-LRS in etwa den gleichen Widerstand hat, wie die vorher beobachteten Kennlinien (NS und R-PS), so ist der Verlauf mit U deutlich flacher, der hochohmige HRS hingen ähnelt[7] eher den niederohmigen KL. Dieser signifikante Unterschied zwischen NS*-HRS und NS*-LRS ist auch klar in den zugehörigen $R(T)$-Verläufen in (c) zu erkennen, wo der NS*-LRS deutlich steiler ansteigt (hohe Aktivierungsenergie) und weniger/kein CMR Effekt im Vergleich zum NS*-HRS, welcher sich hinsichtlich CMR und Aktivierungsenergie eher wie die niederohmigen Verläufe von R-PS und PS verhält. Die sich ergebenen Aktivierungsenergien sind in Tabelle 6.2 in der Reihenfolge der Messungen zusammengefasst. Das erneute Rückschalten vom NS*-LRS in den NS*-HRS (nicht gezeigt) reproduziert die für den NS*-HRS gemachten $R(T)$-Beobachtungen. Die dortigen hohen Widerstände bei tiefen Temperaturen verhindern einen direkten Vergleich von NS*-HRS und NS*-LRS im CMR-Regime.

[7] abgesehen von der bei hochohmigen Proben typisch leicht erhöhten Krümmung, siehe Abbildung 4.14

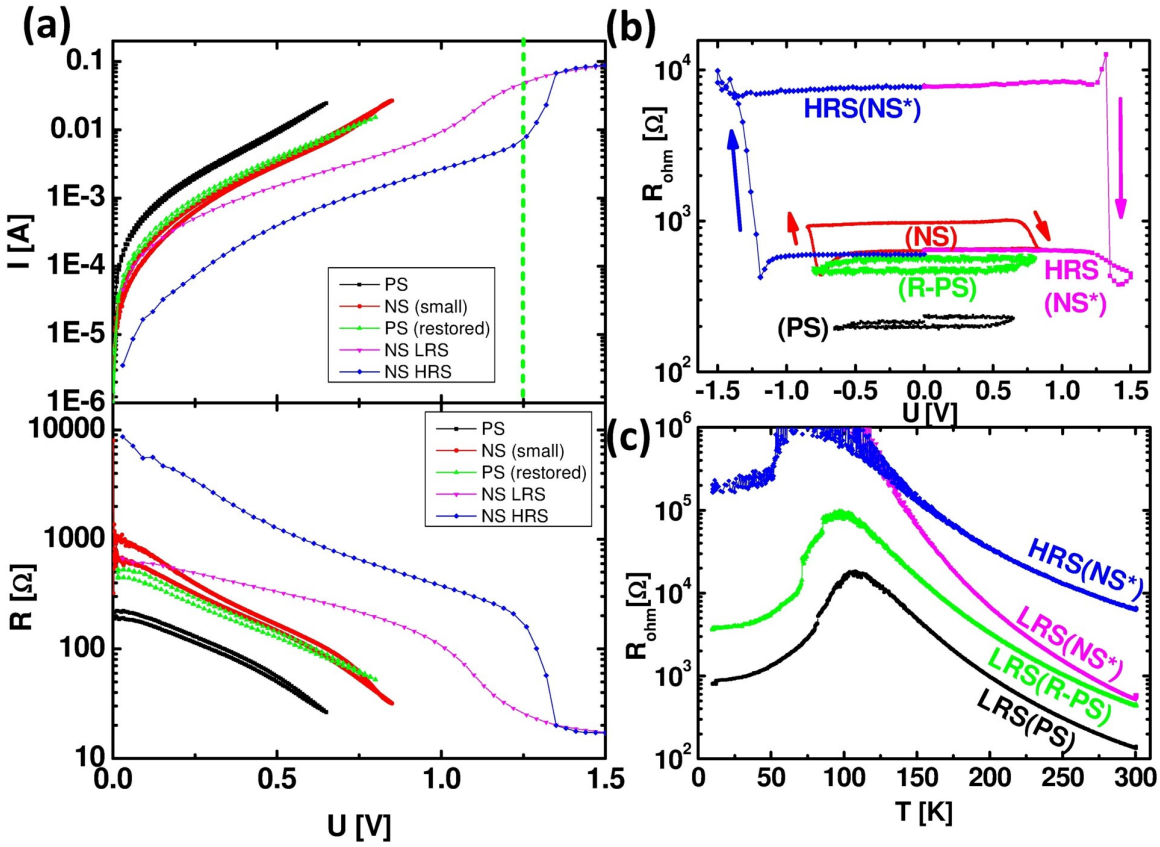

Abbildung 6.9: Eigenschaften NS-Zustände: (a) Kennlinien und Widerstandsverläufe verschiedener Zustände und (b) ohmsche Widerstandsverläufe während verschiedener Schaltregime bei RT. (c) $R(T)$-Messungen ($B = 9T$) für die verschiedenen Zustände.
Abfolge der Messungen: Im Rampenmodus wurde zunächst bei $U_{max} = 0.7V$ ein **PS** (schwarz) beobachtet (siehe Abbildung 6.8 für PS). Weitere Spannungserhöhung von U_{max} lieferte ein **NS** (rot). Eine folgende Verringerung U_{max} ließ wieder das reine PS erkennen (*R-PS*) (grün), wobei es aufgrund der permanenten Verschiebung deutlich oberhalb des Herstellungswiderstandes liegt. Schließlich wurde U_{max} auf $1.5V$ deutlich erhöht, so dass sich ein sehr ausgeprägtes *NS** (blau: NS*-HRS/lila: NS*-NRS) mit großer Amplitude zeigt. (Abbildungen (b-c) aus *Scherff et al. 2013* [80])

Zustand	$E_{a,9T}$ [meV]	$E_{a,0T}$ [meV]	R(10K)/R(300K)
VS	126.3(4)	140.9(6)	7.0
NS*-HRS	109.7(4)	114.4	30.2
NS*-LRS	154.9(4)	164.8	>2000

Tabelle 6.2: Aktivierungsenergien ($200K$ bis $300K$, adiabatisch) und Restwiderstände aus Abb. 6.9

6.6 Übersicht Relaxationseffekte der Zustände

Betrachtet man die zeitliche Stabilität von eingestellten Zuständen, so zeigt sich sowohl für PS als auch für NS eine Relaxation der Zustände. Im Folgenden werden zunächst die Auswirkungen dieser Effekte auf kurzen Zeitskalen (einige s) dargestellt und Systematiken erläutert. Eine genauere Betrachtung erfolgt anhand deutlich größerer Zeitskalen im Anhang (Kapitel 9.6).

6.6.1 PS-Relaxation

Für das PS lassen sich dem Schalten entgegenwirkende Relaxiationseffekte im Verlauf des ohmschen Widerstandes finden. Hierzu wurde in Abbildung 6.10 ein Flächenkontakt in einer Rampenmessung vermessen, wobei anstelle eines einzelnen Messpulses für ca. $40s$ viele schnell folgende Messpulse für den ohmschen Widerstand nach jedem Anregungspuls angelegt wurden (siehe Schema in der Mitte). Die Rampenmessung in Abbildung 6.10 (a) bzw. die Abfolge in (b) zeigen sowohl den ohmschen Widerstand direkt nach der Anregung ($0s$, schwarz) als auch den ohmschen Widerstand nach einem festen Zeitabstand vom Anregungspuls ($25s$, magenta). Beim Schalten vom HRS in den LRS relaxiert der ohmsche Widerstand entgegen dem Schalttrend zurück zu höheren Widerständen (siehe Verlauf in Minibild **I**). Dies geschieht bereits unmittelbar bei Beginn des Herunterschaltens, der HRS spielt hier die Rolle des Gleichgewichtszustandes, zu dem der jeweils neu geschaltete Zustand nach der Anregung strebt. Bei $U = -1V$ ist dieser Effekt maximal. Die Messpulse dieses Bereiches sind in Ausschnitt **III** hintereinander dargestellt. Jeder Anregungspuls drückt den Widerstand aus dem relaxierenden Zustand wieder nach unten, lange bevor die gegenläufige Relaxation abgeschlossen ist[8]. Mit abnehmender Spannung erfolgt dies offensichtlich immer weniger, da kein Schalteffekt mehr auftritt. Damit läuft bei kleinen Spannungen der Relaxation des vorher erreichten LRS während der weiteren Messungen bis zum Beginn des Hochschaltens vom LRS in den HRS mit $U > 0V$ langsam weiter. Insgesamt ergibt sich damit ein Relaxationsartefakt[9] (siehe auch ersten grünen Kreis in der zeitlichen Abfolge (b)), welches sich aus dem dynamischen Gleichgewicht aus Relaxation und Schalten bildet. Umgekehrtes spielt sich beim Schalten vom LRS in den HRS mit positiven Spannungen ab (siehe zweiten Kreis in (b)). Diese Umkehr schließt ebenfalls aus, dass es sich generell bei der Relaxation um einen Abkühlungsvorgang nach dem Schaltpuls handelt. Es sollte beachtet werden, dass auch hier die Relaxation unmittelbar mit dem Einsetzen des Schaltens beginnt und damit nun der LRS die Rolle des Gleichgewichtszustandes spielt. Es ist daher anzunehmen, dass der angestrebte Endwiderstand des Relaxierens je nach Schalthistorie veränderbar ist. Im Folgenden wird generell eine Relaxationsdrift zu höheren (niedrigeren) Widerständen nach vorherigem Schalten zum LRS (HRS) mit negativer (positiver) Spannung als „PS-artig“ bezeichnet.

[8] damit ist der jeweils angestrebte, genaue Endwert unklar

[9] scheinbare Zunahme des LRS-Widerstandes mit der Spannungsreduktion von $-1V \rightarrow 0V$

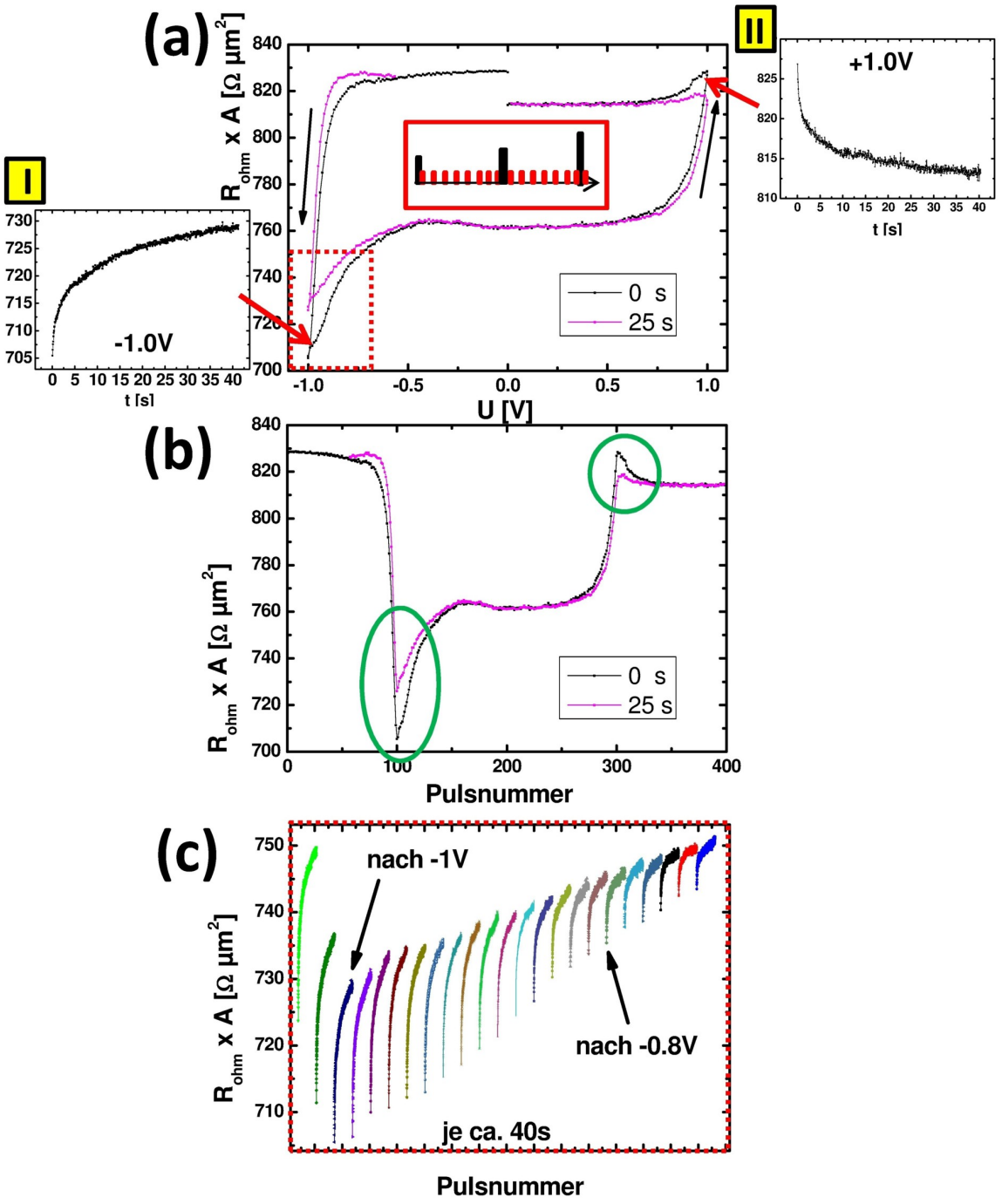

Abbildung 6.10: (a) und (b): Verlauf des ohmschen Widerstandes innerhalb einer PS-Rampenmessung direkt nach dem Schalten (schwarz) bzw. nach einer Relaxationszeit von $25s$ (magenta) nach dem jeweiligen Schaltpuls (Pulsschema in der Mitte: Eine Anregung jeweils gefolgt von kleinen roten Messpulsen). Beim Schalten vom HRS in den LRS zeigt sich eine dem Schaltvorgang entgegengesetzte Relaxation des ohmschen Widerstandes (**I**). In umgekehrter Schaltrichtung (LRS zu HRS) zeigt sich eine umgekehrte Relaxation (**II**). Das Wechselspiel aus Schalten und Relaxation zeigt die Hintereinanderreihung der zeitlichen Verläufe (c) für Messungen der Rampe um $U = -1V$ herum (roter Kasten in (a)). Beide Relaxationsrichtungen führen zu Artefakten jeweils nach der signifikanten Widerstandsänderung und nach Überschreiten von U_{max}. (grüne Kreise im zeitlichen Ablauf (b)).

6.6.2 NS-Relaxation

Für das NS lassen sich ebenfalls dem Schalten entgegenwirkende Relaxiationseffekte im Verlauf des ohmschen Widerstandes finden. Da diese jedoch von PS-artigen Relaxationseffekten beeinflusst bzw. überlagert werden können, wurde ein Säulenkontakt (analog Probe B in Abb. 6.6 (d)) mit ausgeprägtem NS in Abbildung 6.11 mit einer Rampenmessung vermessen, wobei analog zu Abbildung 6.10 jeweils der ohmsche Widerstand nach jedem Puls für ca. $60s$ durch viele Messpulse verfolgt wurde. Abbildung (a) und der Verlauf in (b) zeigen sowohl den ohmschen Widerstand direkt nach der Anregung ($0s$, schwarz) als auch den Widerstand nach einem festen Zeitabstand vom Anregungspuls ($50s$, magenta). Die Messung beginnt in einem NS-LRS. Bei Verringerung der Spannung zeigt sich zunächst eine kleine Widerstandsverringerung (PS-Logik, erster roter Kreis im Ablauf, siehe (b)). Die Relaxation wirkt diesem Effekt entgegen (ebenfalls PS-artig, Bild **I**). Weitere Verringerung der Spannung führt zu einem starken Anstieg des ohmschen Widerstandes (NS). Während des Anstiegs ist immer noch ein zunächst zunehmender PS-artiger Relaxationseffekt (**II-III**) zu erkennen. Mit zunehmendem Widerstand (also weiterem NS) taucht für größere Zeiten eine Widerstandsabnahme auf, welche den kurzzeitigen PS-artigen Relaxationeffekt zunehmend überlagert (**III-IV**). Da diese Relaxation dem NS entgegenwirkt, soll dieser Effekt als NS-artig bezeichnet werden. Beim Erreichen des maximalen Widerstands zeigt sich, analog zum Relaxationsartefakt beim PS, dass der Anregungspuls der Relaxation entgegenwirkt. Mit fallender Spannung geschieht dies nicht mehr vollständig (siehe Vergrößerung), so dass es zu einer Abnahme des Widerstands bis zum Erreichen eines quasi stabilen[10] NS-HRS bei $U = 0$ und damit insgesamt zu einem Relaxationsschaltartefakt nach dem eigentlichen großen Schalten (grüner Kreis im Verlauf) kommt. Analog zum PS zeigt sich das Artefakt nach dem zugehörigen Widerstandsschalten und nach Überschreiten von U_{max}. Beim Einstellen von positiven Spannungen und Einsetzen des NS zeigt sich sofort eine dem NS entgegengesetzte Relaxation (Bild **V**, damit NS-artig). Da der Widerstand nun in Richtung NS-HRS strebt, wird auch hier auf den zumindest temporären Gleichgewichtscharakter dieses Ausgangszustandes hingedeutet. Nach Erreichen eines lokalen Widerstandsminimums steigt der Widerstand bis zum Erreichen von U_{max} erneut an, was der PS-Logik entsprechen würde. Es scheint sich nicht um ein Relaxationsartefakt des NS zu handeln, da es vor Erreichen von U_{max} auftritt und die beobachtete Relaxation umgekehrt (also PS-artig in dieser Polarität) verläuft. Der Schlaufeneffekt im Widerstand kann daher eher einem PS zugeordnet werden. Allgemein wird im Folgenden eine Relaxationsdrift zu höheren (niedrigeren) Widerständen beim Schalten zum LRS (HRS) mit positiver (negativer) Spannung als „NS-artig“ bezeichnet.

[10] auf der Zeitskala dieser Messung

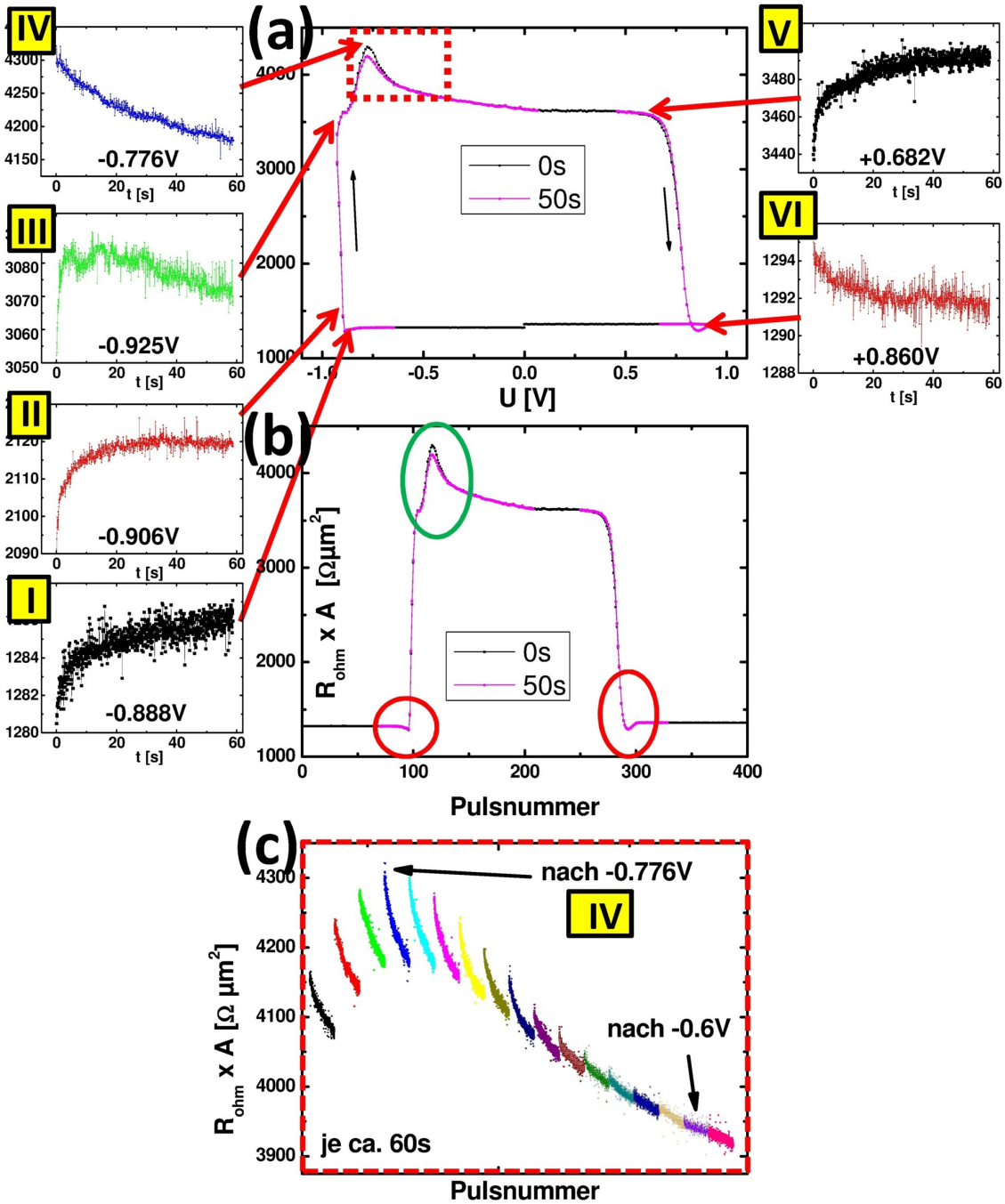

Abbildung 6.11: (a) und (b): Verlauf des ohmschen Widerstandes innerhalb einer NS-Rampenmessung direkt nach dem Schalten (schwarz) bzw. nach einer Relaxationszeit von 50s (magenta) nach dem jeweiligen Schaltpuls (Pulsschema analog Abbildung 6.10). Ausschnitte **I-VI** zeigen den zeitlichen Verlauf des ohmschen Widerstandes nach jeweiligen Schaltspannungen und damit zu verschiedenen Schaltzuständen. (c) Verlauf des ohmschen Widerstandes mehrerer aufeinanderfolgenden Relaxationsmessungen in chronologischer Reihenfolge (jeweils beginnend mit einem Schaltpuls, roter Kasten in (a)).

Kapitel 7

Diskussion für remanentes Widerstandsschalten

NS und PS treten grundsätzlich in allen Proben auf, sind also Bestandteil des Systems PCMO-Edelmetall. Ihre relative Ausprägung (Einsetzen bzw. Größe) kann jedoch durch Herstellungs- und Messparameter beeinflusst werden, so dass zumindest der PS durch den NS vollständig verdeckt werden kann. Da offensichtlich keine direkte Verbindung z.B. notwendige Abfolge zwischen PS und NS besteht (siehe Abbildung 6.6), können beide Effekte getrennt betrachtet werden. Grundsätzliches Problem ist hierbei, dass die beiden Effekte nur aufgrund der allgemeinen Spannungspolarität bei Widerstandsänderung sowie durch ihr Relaxationsverhalten unterschieden werden können. Letzteres erlaubt teilweise auch die Identifikation von PS obwohl es vom NS überdeckt wurde. Daher wurde mit einer zusätzlichen Elektrode als Referenz zunächst die Lokalisierung der beiden Effekte innerhalb des Kontaktes bestimmt, um die Feldpolarität eindeutig in Relation zum Ort des Schaltens zuzuordnen. Diese grundlegende Messung wird zu Beginn vorgestellt und diskutiert. Es zeigt sich, dass das NS eindeutig der Oberelektrode und das PS sehr wahrscheinlich der Unterelektrode zugeordnet werden kann (bzw. dem PCMO nahe der jeweiligen Grenzflächen). Im Anschluss erfolgt eine Diskussion allgemeiner Einflussgrößen auf die Schalteffekte. Neben einer Betrachtung von Spannung, Stromdichte und Joulescher Erwärmung wird auch der Einfluss von Herstellungsparametern und Temperatur auf das Schalten vorgestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier nur Zusammenfassungen der Ergebnisse der beiden letzten Punkte präsentiert (Detaillierte Ergebnisse im Anhang). Die Auswirkungen der Einflussgrößen und insbesondere die Polaritätsabhängigkeit sind kompatibel mit ionischen Migrationsmodellen für beide Schalteffekte. Die Umverteilung bzw. Generation und Annihilation von Sauerstoffleerstellen ist hierbei ein Kandidat für drastische remanente Widerstandsänderungen im PCMO, ähnlich den von Metall-Isolator-Übergängen. Dieses wird jeweils für die unterschiedlichen Schaltzustände diskutiert und anhand weiterer Messergebnisse zur Zeitabhängigkeit (Akkumulationen- und Relaxationsmessungen) im Anschluss auf Plausibilität geprüft und abschließend mit alternativen Schaltmechnismen verglichen bzw. bewertet.

7.1 Lokalisierung der Effekte

7.1.1 Widerstandsverteilung im Herstellungszustand

Die in Kapitel 4.3.1 vorgestellte Drei-Elektrodenkontakte sind ebenfalls für eine Lokalisierung der Schalteffekte innerhalb des Kontaktes geeignet. Aufgrund der eindeutigen Polaritäten der Schalteffekte kann angenommen werden, dass die jeweiligen Grenzflächen zur Ober- bzw. Unterelektrode als symmetriebrechendes Element jeweils auch ein potentieller Ort für die Schalteffekte sind. Es ist plausibel anzunehmen, dass die Referenzelektrode nicht durch die Schalteffekte verändert wird, weshalb sich Änderungen getrennt an Ober- oder Unterelektrode untersuchen lassen. Abbildung 7.1 (a) zeigt typische ohmsche Widerstände zwischen jeweils zwei der drei Elektroden. Im Gegensatz zur stromlosen Spannungsmessung in Kapitel 4.3.1 muss hier jedoch der reale Weg des Messstroms zur Referenzelektrode berücksichtigt werden. In einem idealen Ersatzschaltbild wäre der PCMO-Volumenwiderstand gegenüber den Grenzflächenwiderständen vernachlässigbar. Eine Widerstandsmessung zwischen Ober- und Referenzelektrode wäre vollständig unabhängig von der Unterelektrode (und umgekehrt). Dieses Idealersatzschaltbild ist in Abbildung 7.1 (c) skizziert. Zumindest qualitativ müssten alle Änderungen in R_{TC} der Oberelektrode und alle Änderungen in R_{BC} der Unterelektrode eindeutig zugeordnet werden können. Wie sich schon an dem hohen Zuleitungswiderstand der PCMO-Brücke des Referenzwiderstandes erkennen lässt, ist der PCMO-Volumenwiderstand jedoch nicht unerheblich[1]. Der deutlich geringere Widerstand der Unterelektrode könnte bei hinreichend kleinem Grenzflächenwiderstand das PCMO durch seine große Fläche quasi kurzschließen und bei Messungen zwischen Ober- und Referenzelektrode einen wesentlichen Beitrag liefern. Dieser als Überlagerung bezeichnete, stark vereinfachte Extremfall und seine Konsequenzen sind in Abbildung (d) skizziert. Der hohe Zuleitungswiderstand der PCMO-Brücke und das zu große Messrauschen verhindert eine eindeutige Überprüfung beider Modelle durch gezieltes Kurzschließen von Elektrodenpaaren (siehe Vergleiche in Tabelle 7.1), die in beiden Modellen unterschiedliche Widerstände ergeben sollten. Generell wären jedoch auch im Fall der Überlagerung die Änderungen an R_{BC} der Unterelektrode zuzuordnen. Die Oberelektrode könnte nur durch Ausschlussprinzip beobachtet werden: Änderungen an R_{TB}, die nicht an R_{BC} auftreten, wären der Oberelektrode zuzuordnen. Allgemein sollten auch in diesem Modell nur qualitative Trends bewertet werden.

[1] Abschätzung der Brücke: $R_{BC} = 3000\Omega$ für $1.5\mu m$ Länge und $1.5\mu m x 300 nm$ Querschnitt und $\sigma_{PCMO} \approx 10^{-3}\Omega m$ + evtl. Schädigung der Oberfläche durch Präparation

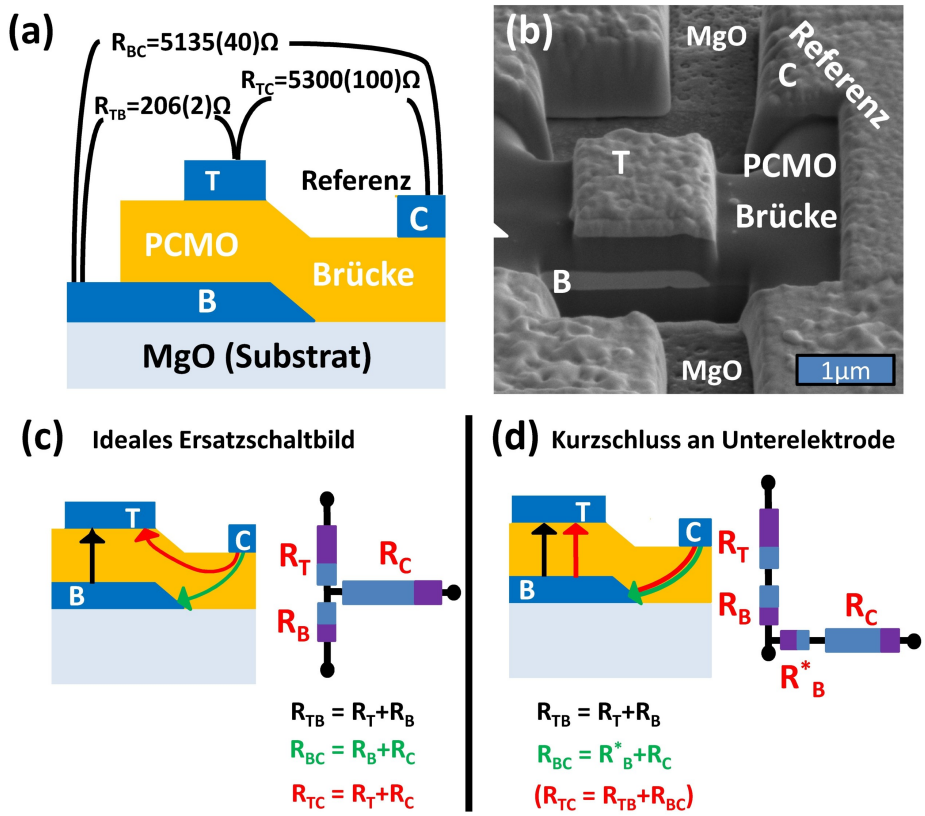

Abbildung 7.1: (a) Schematischer Aufbau und gemessene ohmsche Widerstände zwischen den jeweiligen Elektroden. (b) REM-Aufnahme eines Säulenkontaktes mit Referenzelektrode (analog Abbildung 4.13) (c) „Ideales“ Ersatzschaltbild im Kontrast zum (d) Extremfall der starken „Überlagerung“ (Kurzschlusseffekt) von Ober- und Unterelektrode durch alternativen Messstromverlauf bei R_{TC}. (Oberelektrode **T**, Unterelektrode **B** und Referenzelektrode **C**)

Standard	Kurzschlussexperiment			
Experiment		Ideal (Modell):	Überlagerung (Modell):	Experiment
$R_{TB} = 206(2)\Omega$	$R_{T(B+C)}$	206Ω	$206\Omega(= R_{TB})$	$206(3)\Omega$
$R_{BC} = 5135(40)\Omega$	$R_{B(T+C)}$	200Ω	198Ω (mit $R_B \approx R_B^*$)	$200(1)\Omega$
$R_{TC} = 5300(100)\Omega$	$R_{C(B+T)}$	5133Ω	$5135\Omega(= R_{BC})$	$5132(25)\Omega$
$(R_{TB} + R_{BC} = 5341\Omega)$				

Tabelle 7.1: Beispieldaten für einen 3-Elektroden-Kontakt mit Auswertung für beide Modelle (siehe Abbildung 7.1). Für Kurzschlussexperimente wurden jeweils zwei Elektroden verbunden und gegen die verbliebene Elektrode gemessen. (z.B. $R_{T(B+C)}$ steht für Elektrode B und C kurzgeschlossen). Die Messauflösung ist zu gering für eine Unterscheidung der Modelle.

7.1.2 Widerstandsschalten

Für die Untersuchung des Schaltverhaltens wurden Spannungsrampenmessungen gefahren. Nach jedem Anregungspuls zwischen Ober- und Unterelektrode wird jeweils der ohmsche Widerstand zwischen diesen, aber auch jeweils zu der Referenzelektrode gemessen. Hierzu wurde eine computergesteuerte Relaisschaltung verwendet (Abstand der Messpulse ca. 300 ms). Dieses Pulsschema und der schematische Messaufbau ist in Abbildung 7.2 (a) gezeigt. Der Verlauf der ohmschen Widerstände für aufeinanderfolgende Rampenmessungen (mit wachsendem U_{max}) ist in (b) dargestellt. Im Hintergrund (blau) ist der Spannungsverlauf gezeigt. Aufgrund des Widerstandes der PCMO-Brücke liegen die Widerstände R_{TC} und R_{BC} deutlich über dem eigentlichen Kontaktwiderstand R_{TB}. Deutlich sind große Widerstandsänderungen in R_{TC} bzw. R_{TB} und ein genereller Widerstandsanstieg insgesamt zu erkennen (permanente Verschiebung). Der Verlauf ist gut vergleichbar mit einem typischen Säulenkontakt (siehe Verläufe in Abbildung 6.6). Für bessere Vergleichbarkeit sind in (c) und (d) bzw. (e) und (f) jeweils einzelne Rampenmessungen gezeigt, bei denen die Widerstände durch Abzug der jeweiligen Startwiderstände auf ein Niveau gesetzt werden. Bei Erreichen von $-U_{max}$ erhöhen sich (NS) sowohl R_{TC} als auch R_{TB} deutlich, wohingegen R_{BC} kaum zunimmt (c) bzw. sogar abnimmt (d). Auch der weitere Verlauf von R_{TC} und R_{TB} zeigt typische NS-Eigenschaften, wie ein ausgeprägtes Relaxationsartefakt nach Überschreiten von $-U_{max}$ (vergleiche Abbildung 6.11) und ein schneller Widerstandsabfall kurz vor Erreichen von $+U_{max}$. Das dort folgende lokale Widerstandsminimum (bzw. die Schlaufe in der U-Abhängigkeit), welches dem PS zugeordnet werden kann, ist hingegen in allen drei Elektrodenkombinationen sichtbar. Dies gilt ebenfalls für das kleine Minimum vor $-U_{max}$ in (d)[2]. Geht man davon aus, dass PS nicht im gesamten Kontakt auftritt, ist es sehr wahrscheinlich, dass das Überlagerungsersatzschaltbild die realistischere Beschreibung liefert und in etwa gilt: $R_{TC} \approx R_{TB} + R_{BC}$. Dies ist kompatibel mit der quasi identischen Amplitude für R_{TC} und R_{TB} und der Tatsache, dass der berechnete, ideale Widerstandsanteil R_B sogar für einige Zustandskombinationen negativ wird. Unabhängig von Details kann jedoch der NS eindeutig der Oberelektrode zugeordnet werden, da er nicht im Verlauf von R_{BC} auftaucht. Der PS-artige Widerstandsanstieg während der Schlaufe kurz vor $+U_{max}$ in R_{TC} kann nicht eindeutig der Oberelektrode zugeordnet werden, da er auch in R_{BC} vorkommt und sehr wahrscheinlich aufgrund der Überlagerung überhaupt in R_{TC} auftaucht. Die Eigenschaften von R_{BC} können hingegen modellunabhängig direkt als Widerstandsverlauf der Unterelektrode betrachtet werden. In Abbildung (d) und besonders in der zugehörigen Spannungsabhängigkeit (f) würde eindeutig ein (leicht unsymmetrisches) PS erkennbar sein, in (c) hingegen steigt der Widerstand für beide Polaritäten nur an. Beide Effekte (PS und doppelter Anstieg) sind eine typische Eigenart der Unterelektrode (Abbildung 7.3 zeigt einen weiteren 3-Elektroden-Kontakt mit ähnlichen Eigenschaften). Wird der bei jedem Spannungsmaximum auftretende Widerstandsanstieg als eigener Effekt betrachtet (also ein eigener Effekt für die permanente Verschiebung), so könnte er das PS teilweise verdecken. Letzteres wäre dann eindeutig

[2] Da wo man einen Dip im TB sieht, gibt es bei B auch ein schönes PS

an der Unterelektrode lokalisiert und hätte eine mit dem NS identische Schaltlogik. Die permanente Verschiebung könnte, als möglicher unipolarer Effekt, ebenfalls eher an der Unterelektrode, jedoch auch im PCMO-Volumen stattfinden. Abbildung 7.3 (b) zeigt die Widerstandsverläufe der Elektrodenkombinationen jeweils mit Abzug des Startwiderstandes der ersten Messung in (a). Die permanente Verschiebung ist deutlich unterschiedlich für die drei Widerstandskombinationen, ist also hier nicht eindeutig nur der Unterelektrode zuordbar.

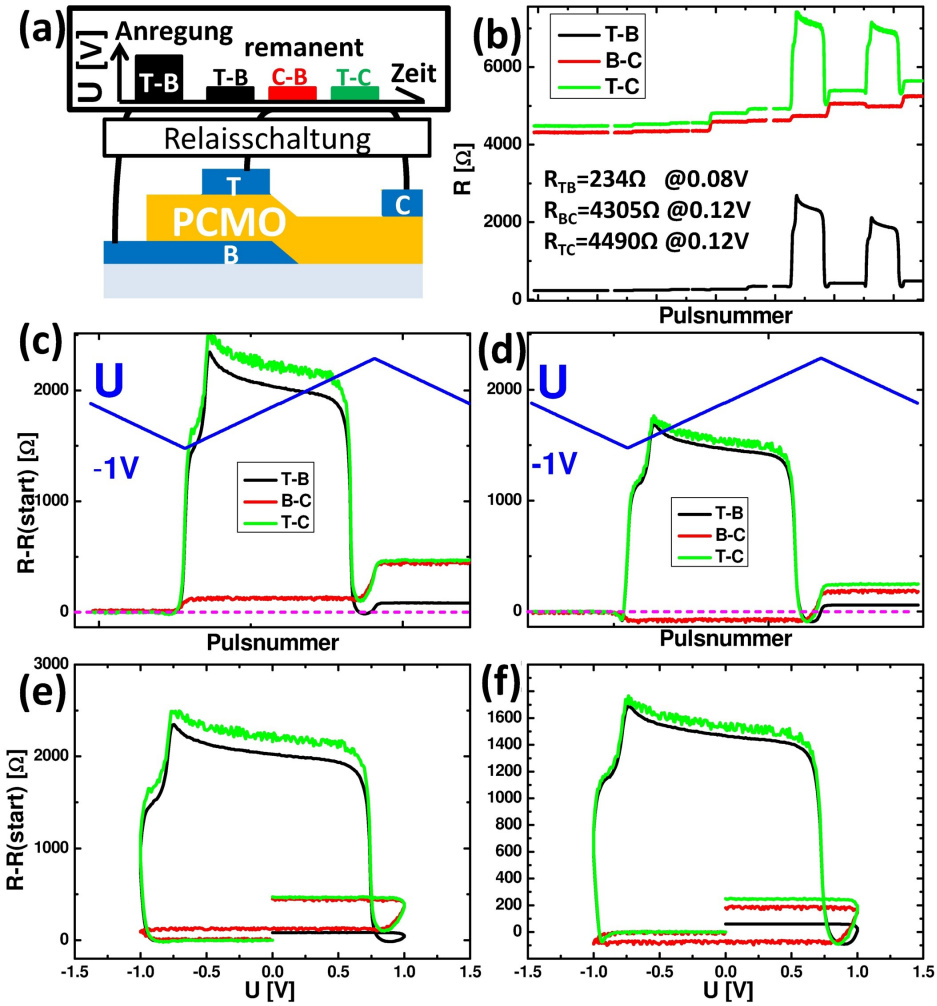

Abbildung 7.2: Lokalisierung des Schalteffektes durch Referenzelektrode. (a) Schematischer Messaufbau mit Pulsschema (b) Verlauf der ohmschen Widerstände der drei Elektrodenkombinationen für aufeinanderfolgende Rampen mit sukzessiver Erhöhung von U_{max}. (c) bzw. (d) Verlauf für zwei aufeinanderfolgende Rampen mit gleichem U_{max} (blaue Kurve zeigt zugehörigen Spannungsverlauf), wobei für Vergleichbarkeit die Startwiderstände bei Rampenbeginn abgezogen wurden. (e) und (f) die selben Rampenmessungen, jeweils gegen Spannung (U_{TC}) aufgetragen.

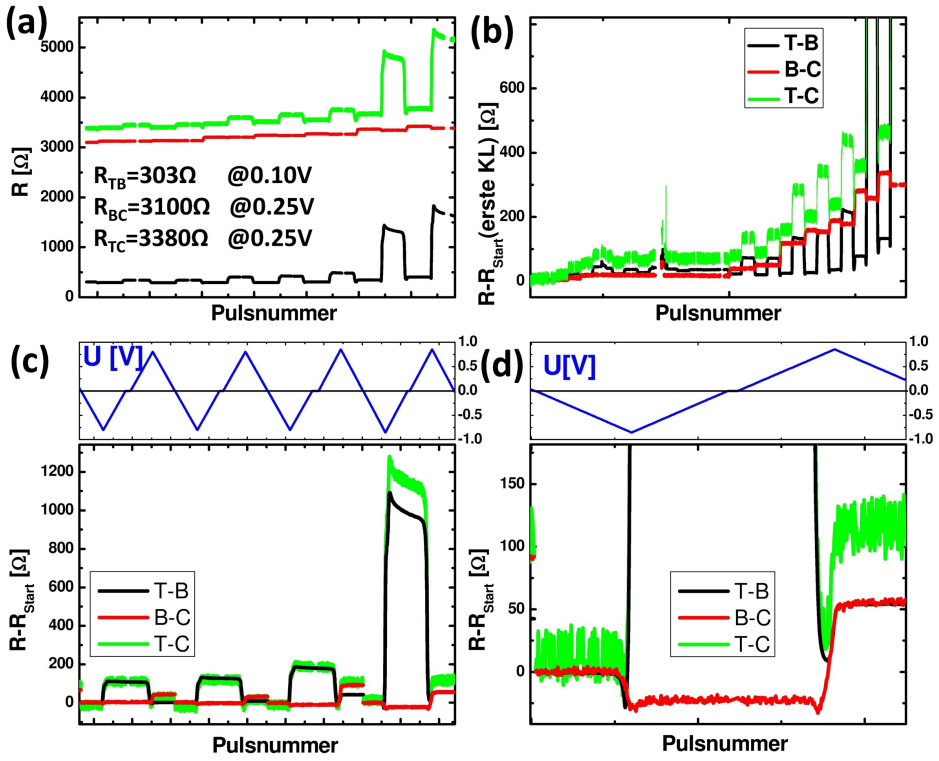

Abbildung 7.3: (a) Verlauf der ohmschen Widerstände der drei Elektrodenkombinationen für aufeinanderfolgende Rampen mit sukzessiver Erhöhung von U_{max}. Die gezeigten Widerstände sind die jeweiligen Anfangswiderstände der ersten Messung. Diese wurden von allen weiteren Messungen abgezogen um in (b) den absoluten permanenten Widerstandszuwachs (Verschiebung) aller Elektrodenkombinationen zu verdeutlichen. (c) Verlauf für aufeinanderfolgende Rampen (blaue Kurve: Spannungsverlauf), wobei für Vergleichbarkeit die aktuellen Startwiderstände bei jedem Rampenbeginn jeweils abgezogen wurden. (d) Vergrößerung letzter Messung aus (c).

7.2 Einflussgrößen

7.2.1 Elektrisches Feld, Stromdichte und Temperatur

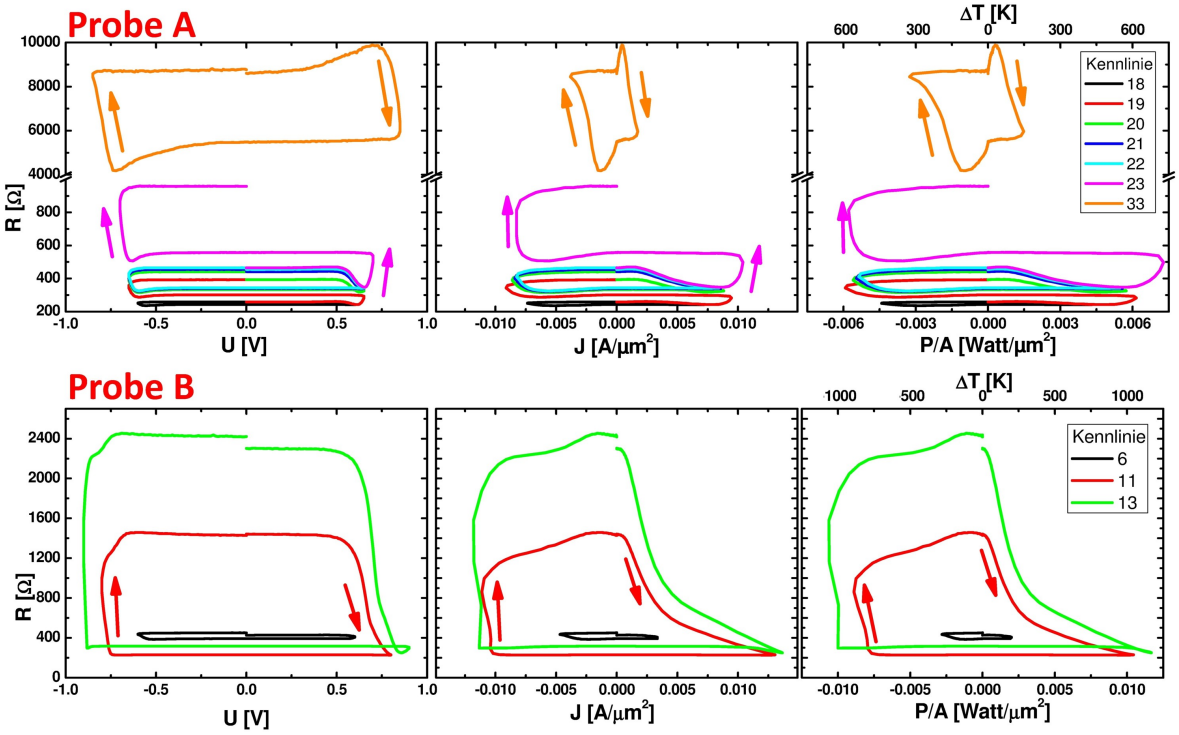

Abbildung 7.4: Ohmscher Widerstand für verschieden große Schaltamplituden und Widerstandsregime (Beispiele aus Abbildung 6.6) gegen U,J und P/A bzw. ΔT_{Joule}. Letztere wurde mit $q \approx 100\,000 K\mu m^2/Watt$ aus der Leistung bestimmt (siehe Kapitel 5.1).

Bei kleinen Schaltamplituden im PS und NS sind Spannung und Strom (und damit auch Erzeugung von Joulescher Wärme) bei der Bildung von HRS und LRS in etwa vergleichbar. Der geringe Einfluss des Schaltzustandes auf den dynamischen Widerstand und damit den Schaltstrom verstärkt den Eindruck ähnlicher Spannungen/Ströme weiter. Große Schalthübe im NS zeigen jedoch eine deutliche Asymmetrie in den zum Auf- und Abbau des HRS nötigen Strömen. Je größer der Schalthub, desto größer werden die Unterschiede der Schaltströme (Asymmetrie). Auch können durch die sukzessive, permanente Verschiebung der Widerstände die auftretenden Ströme und Leistungen sogar reduziert werden. Abbildung 7.4 zeigt hierzu den Verlauf des ohmschen Widerstandes aus den exemplarischen Rampenmessungen in Abbildung 6.6, aufgetragen gegenüber Spannung, Strom und Leistung. Die Schaltspannung und damit das elektrische Feld ist im Wesentlichen in beiden Fällen für alle Hübe und trotz deutlicher, permanenter Verschiebung (oben) sehr ähnlich[3]. Die notwendige Stromdichte und damit auch Leistung

[3]Bei reinem NS sollte nur eine GF dominieren und kaum Umverteilungen des Feldes innerhalb des Kontaktes auftreten.

(Temperatur) werden je nach Hub deutlich unterschiedlich (unten). Durch die permanente Verschiebung (oben) zu höheren Widerständen bei der Probe mit ausgeprägtem PS steigt der Widerstand sogar insgesamt an, so dass trotz höherer Amplitude bei höheren Spannungen dort weniger Leistung und damit geringere Temperaturen zu erwarten sind. Hohe Temperaturen aufgrund Joulescher Erwärmung scheinen daher nicht für die Erhöhung des Schalteffektes notwendig. Da die Spannungen für Auf- und Abbau des HRS in etwa vergleichbar sind, könnte die Erwärmung insgesamt auch damit nur eine Folgeerscheinung bereichsweise niedriger Widerstände sein. Die bei der Bildung des HRS auftretende deutliche Temperaturerhöhung sollte dennoch zwangsläufig eine für Migrationsprozesse unterstützende Wirkung haben. Eine detailiertere Betrachtung der Schaltsymmetrie im Rahmen von Relaxationsexperimenten in Kapitel 7.7.2 zeigen jedoch auch für die Spannung leichte Unterschiede in Auf- und Abbau des HRS. Dadurch wird ein Schaltmechanismus mit unterschiedlichen Prozessen für Bildung und Abbau des HRS (z.B. Unterstützung durch Erwärmung zur Bildung des HRS) möglich. Denkbare Mechanismen wären z.B. eine HRS-Bildung mit Aufbau eines Sauerstoffleerstellenkonzentrationsgradienten oder die Vergrößerung/Verkleinerung einer Domänengrenzfläche.

Da die genaue Verteilung des elektrischen Widerstandes innerhalb der Kontakte und die Größenordnung der effektiv leitfähigen Grenzfläche unbekannt ist, können für Feld- und Stromdichte nur Abschätzungen geliefert werden: Da Schalteffekte im Bereich von $0.5V - 1.5V$ (Größenordnung $1V$) auftreten und die Spannung über maximal $300nm$ (homogene PCMO-Schicht) oder minimal $1nm$ (Einheitzelle an der GF) abfallen kann, ergibt sich ein mögliches Feld von $\cdot 10^{+4}$ bis $\cdot 10^{+7} V/cm$ (für $1V$). Eine Abschätzung der Spannungsverteilung für zwei Prozesse an in Serie geschaltenteten GF ist nicht möglich, insbesondere aufgrund der unklaren Widerstandsverteilung der 3-Elektrodenmessung in Kapitel 7.1. Nimmt man homogene, vollständig leitfähige Kontaktflächen an, ergeben sich typische Stromdichten für Schaltbeginn von PS $> 2 \cdot 10^{+8} A/m^2$ bzw. NS $> 10 \cdot 10^{+8} A/m^2$. Da große Teile dieser Kontaktflächen vermutlich durch lokale Metall-Isolator-Übergänge blockiert sind (Ursache des erhöhten Grenzflächenwiderstandes, siehe GF-Modell in Kap. 5.6), könnten reale Stromdichten lokal um Größenordnungen größer sein. Jedoch scheint die Stromdichte aufgrund der zunehmenden Asymmetrie (siehe oben) im Schalten bei großen Hüben bzw. starken Verschiebungen eher zweitrangig für den Schalteffekt zu sein. Unter der Annahme, dass der Schalteffekt auf einer Veränderung der effektiv leitfähigen Fläche der GF basiert, könnte durch deutliche Verringerung eben jener Fläche im HRS die tatsächliche, lokale Stromdichte soweit verstärkt sein, dass es keine Asymmetrie gibt.

7.2.2 Herstellungsparameter

Es wurden Herstellungsparameter der PCMO-Filme und der Oberelektrode variiert, um den Einfluss von Defektdichte und Kristallstruktur auf den Schalteffekt und den elektrischen Transport zu untersuchen. Die jeweiligen Parametervariationen und ihre Ergebnisse sind in Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6 zusammengefasst.

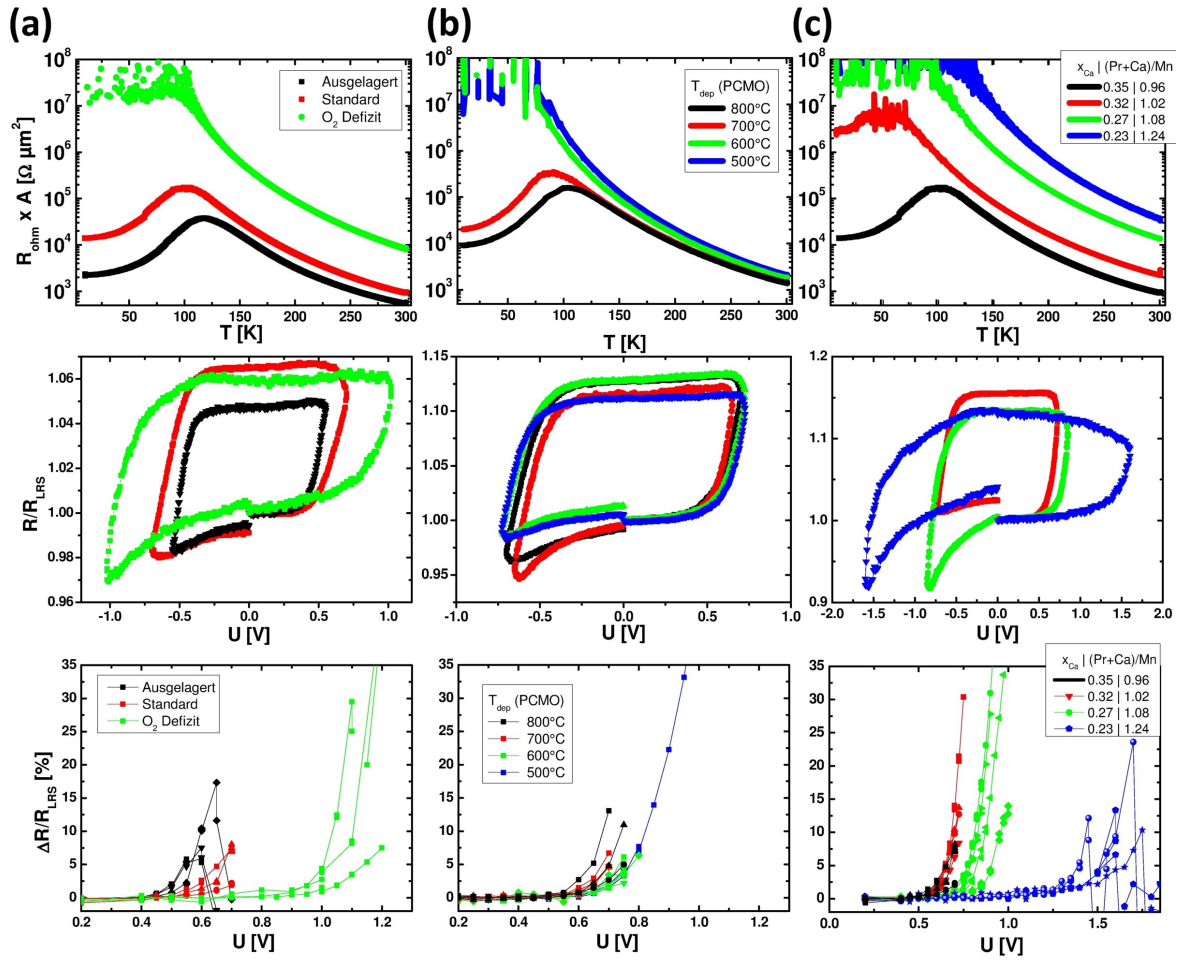

Abbildung 7.5: Auswirkung Herstellungsparameter des PCMO-Films auf Pt-Flächenkontakte (a) Standardfilm, ein Standardfilm mit $12h$ Auslagerung bei 650^oC an Luft und ein PCMO-Film deponiert ohne Sauerstoffgas. (b) Bei verschiedenen Depositionstemperaturen deponierte PCMO-Filme (c) Verschiedene Dotierungen des PCMOs (Vergleich mit Standardfilm). Es sind jeweils gezeigt: (Oben) $R(T)$ bei $B = 9T$, (Mitte) ohmscher Widerstand je einer exemplarischen Rampenmessung (PS) mit vergleichbarem relativen Hub um unterschiedliche Schaltspannungen zu demonstrieren. (Unten) Relative Schalthübe diverser Kontakte aus sukzessiven Rampenmessungen (siehe auch Tabelle 7.2)

In der oberen Bildreihe in 7.5 ist die Temperaturabhängigkeit (im Magnetfeld) des ohmschen Widerstandes typischer Flächenkontakte mit unterschiedlichen Herstellungsparametern dargestellt. Die in den Kapiteln 4 und 5 dargestellten bzw. diskutierten Ergebnisse zum Ladungstransport in den Sandwichgeometrien zeigen deutlich einen polaronischen Transport sowohl im Volumen als auch in den Grenzflächenbereichen. Die Ausprägung des in diesem System auftretenden CMR-Effektes bildet ein empfindliches Maß für die Anwesenheit von Defekten [20]. Die wichtigsten Transporteigenschaften der Kontakte sind daher in Tabelle 7.2 dargestellt und werden im Anschluss für die je-

weiligen Parametervariationen diskutiert. Die mittlere Bildreihe in Abbildung 7.5 zeigt Schaltverläufe von Rampenmessungen mit jeweils vergleichbarem Schalthub[4]. Die untere Bildreihe zeigt den Schalthub solcher Rampenmessungen in Abhängigkeit von U_{max} für jeweils mehrere Kontakte. Es sollte beachtet werden, dass Parameter sich direkt bzw. auch indirekt z.B. über die Spannungsverteilung auf den Schaltprozess auswirken können. Deshalb sind die gezeigten Ergebnisse kritisch zu betrachten. Generell zeigt sich: Je höher der ohmsche Herstellungswiderstand[5] eines Kontaktes, desto mehr Spannung (weniger Strom) wird für den gleichen relativen Hub benötigt (siehe Zusammenfassung in Abbildung 7.7). Es scheint dabei unerheblich, ob der erhöhte Gesamtwiderstand durch z.B. Variation des Sauerstoffs oder der Dotierung im PCMO und des Elektrodenmaterials (effektive Grenzfläche) gebildet wird. Umgekehrt zeigt sich ohne Änderung des Gesamtwiderstandes keine wesentliche Änderung im Schaltverhalten, was im Falle unterschiedlicher PCMO-Depositionstemperaturen auch eine Unabhängigkeit von der tatsächlichen Gitterorientierung bzw. -einheitlichkeit und Defektdichte bedeutet.

Probe	Parameter	$x_{Ca}\|(Pr+Ca)/Mn$	$R_{ohm}xA[\Omega\mu m^2]$	$E_a(0T)[meV]$	$T_{CMR}[K]$
T99B	Standard	0.35 / 0.96	909(127)	137.6	99(6)
T99A	Auslagerung*	0.35 / 0.96	535(35)	135.6	115(8)
T99C	Dep.ohneO_2	0.35 / 0.96	5462(444)	161.7	(< 10)
T103A	$T_{dep} = 500^oC$	0.35 / 0.96	2560(825)	144.0	(< 10)
T103B	$T_{dep} = 600^oC$	0.35 / 0.96	1450(400)	140.1	(< 10)
T103C	$T_{dep} = 700^oC$	0.35 / 0.96	1465(616)	134.5	82(15)
T103D	$T_{dep} = 800^oC$	0.35 / 0.96	1786(382)	137.3	98(6)
T136A	Dotierung	0.32 / 1.02	1780(570)	141.0	60(20)
T136B	Dotierung	0.27 / 1.08	5444(208)	155.2	(< 10)
T136C	Dotierung	0.23 / 1.24	24390(6422)	178.7	(< 10)

Tabelle 7.2: Zusammenfassung von Eigenschaften der in Abb. 7.5 gezeigten Kontakte (Flächenkontakte). Es wurden jeweils Herstellungsparameter des PCMO-Films manipuliert. Die Dotierung wurde mit EDX bestimmt, wobei auf einen kleinen systematischen Fehler hingewiesen werden muss [72], so dass besser $\approx +0.02$ für $(Pr+Ca)/Mn$ angenommen werden sollte. E_a (adiabatisch) wurde bestimmt zwischen $160K$ und $300K$ (* Auslagerung $12h$ bei 650^oC an Luft).

Sauerstoffleerstellendichte Um die für einen Leerstellenmigrationsmechanismus relevante Leerstellendichte zu manipulieren, wurden für PS drei verschiedene Flächenkontakte untersucht (Abb. 7.5 (a)): Ein PCMO-Film mit Standardherstellung im Vergleich mit einem zusätzlich nachträglich vor Deposition der Oberelektrode unter Atmosphäre ausgelagerten ($12h$ bei 650^oC) und einem ohne Sauerstoffhintergrunddruck

[4]Für die deutlich sichtbaren Relaxationsartefakte des LRS siehe auch Abb. 6.10.

[5]In etwa damit auch der dynamische $R(U)$ an der Schaltschwelle

($p_{O2} < 10^{-7} mbar$) deponierten Film (als sauerstoffdefizitär bezeichnet). Wie zu erwarten verringert Auslagern unter Atmosphäre den elektrischen Wiederstand und verbessert die Korrelations- bzw. Transporteigenschaften (E_A und T_{CMR}) im Vergleich zur Standardherstellung durch Beladen mit Sauerstoff und insbesondere dem Ausheilen von Defekten [20]. Bei der Probe ohne Sauerstoffdeposition ist von einem Sauerstoffdefizit bzw. allgemein einer höheren Defektdichte auszugehen. In der *Diplomarbeit von C. Thees* [98] wurde mittels *RBS*[6] ein Sauerstoffdefizit von etwa $\delta = 0.2 \pm 0.1$ im $Pr_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ an einer vergleichbaren Probe bestimmt. Die erhöhte Defektdichte macht sich auch durch einen fehlenden CMR-Effekt und die Erhöhung der Aktivierungsenergie E_a bemerkbar (siehe Tabelle 7.2). Der PS folgt hierbei der bereits angedeuteten Logik: Proben mit hohem Widerstand benötigen höhere Schaltspannungen (Abb. (a),unten). Ebenfalls eine Verbesserung der Schalteffekte (geringere Schaltspannung bei weniger Widerstand) durch weniger Leerstellen beobachten *Kim et al. (2006)* [99] in *Ag/PCMO/Pt* Kontakten nach Auslagern des PCMO-Films. In einer anderen Veröffentlichung demonstriert der selbe Autor Verbesserungen durch Erhöhung des Sauerstoffsdrucks während der Deposition (mit PLD) [100]. Dies entspricht nicht den Ergebnissen von *Nian et al. (2007)* [9] an *Ag/PCMO/Pt*, wo ein durch die Herstellung in sauerstoffarmer Athmosphäre (rf- Sputtering) erzeugtes Sauerstoffdefizit im PCMO zwar ebenfalls zu höheren Kontaktwiderständen, dennoch zu Vergrößerung des Hubes bei vergleichbaren Spannungen führt. Dieser Befund wird dort als Hinweis auf ein Leerstellenmigrationsmodell betrachtet. Da jedoch in der Regel weder absolute Leerstellendichten oder gar detaillierte Verteilungsmuster bekannt sind, können sich die Proben nur schwer vergleichen lassen. Auch spielen die unterschiedlichen Herstellungsmethoden (und Temperaturen) möglicherweise eine weitere Rolle. Da *Nian* eine NS-Schalt-Logik untersucht, wäre auch ein Unterschied zum hier betrachteten PS mit einer Zuordnung zur Unterelektrode denkbar. Nimmt man an, dass weder Auslagerung (weil zu geringe Temperaturen) noch sauerstoffdefizitäre Herstellung die Leerstellenkonzentration an der Unterelektrode signifikant beeinflussen, so reicht allein die Spannungsumverteilung innerhalb der Kontakte um zu erklären, warum dann vermeintlich sauerstoffarme Filme höhere Schaltspannungen benötigen. Dieses Problem wird daher erneut für das NS weiter unten diskutiert.

Depositionstemperatur Durch Variation der Depositionstemperatur T_{dep} der PCMO-Schichten konnten Proben mit Unterschieden in Orientierung und Verspannung im Kristallsystem (siehe Tabelle 7.2) des PCMOs verglichen werden. Im Wesentlichen bleibt der ohmsche Widerstand (ebenfalls $R(U)$) unverändert, die Korrelationseigenschaften zeigen jedoch deutlich eine Zunahme der Defektdichte mit abnehmender T_{dep}: T_{CMR} sinkt von bis zum Verschwinden des CMR-Effektes und Anstieg von E_a. Aufgrund der gleichbleibenden Stöchiometrie (im Gegensatz zur obigen sauerstoffdefizitären Probe) sollten hier strukturelle Defekte und weniger Sauerstoffleerstellen als Ursache der Stö-

[6] engl.: Rutherford Backscattering Spectrometry mit der Standardherstellungsmethode als Referenz für $\delta = 0$

rung vorliegen. Obwohl sie, wie bei der sauerstoffdefizitären Probe, sogar den CMR-Effekt unterdrücken können, haben Depositionstemperaturen keinen nennenswerten Einfluss auf die Spannungsabhängigkeit des PS. **Die Fähigkeit einer Probe zur Bildung langreichweitiger Ordnung bzw. des CMR-Effektes ist damit nicht verbunden bzw. notwendig für Widerstandsschalten.** Es sollte jedoch angemerkt werden, dass möglicherweise die geringe Änderung der Volumeneigenschaften zwar insbesondere die Korrelationseffekte im Tieftemperaturbereich beeinflusst, jedoch beim Schalten bei RT durch die GF überdeckt werden könnten. So konnte von *Kim et al. (2006)* [100] eine Verbesserung der Schalteffekte durch höhere Depositionstemperaturen (PLD) gezeigt werden, was dort auf einen positiven Zusammenhang zwischen Kristallsystem und Schalten schließen lässt. Im Gegenteil dazu findet *Fujimoto et al. (2006)* [78] ebenfalls mit PLD bei vergleichbar hohen Temperaturen einer Temperaturserie sogar keinen Schalteffekt mehr, was dort als Notwendigkeit von Defekten für (filamentäres) Schalten interpretiert wird. Trotz der jeweils ebenfalls verwendeten Edelmetallflächenkontaktgeometrie, ist auch hier die unklare Vergleichbarkeit der Depositionsmethoden zu beachten.

Dotierung Wie zu erwarten zeigt eine Änderung der Dotierung des PCMOs drastischen Einfluss sowohl auf den Widerstand als auch die Korrelationseigenschaften der PCMO-Kontakte. Durch die Änderung der relativen Ca Dotierung (x_{Ca}) steigt der ohmsche Widerstand deutlich an. Auch wird die Fähigkeit zur Ordnung und damit dem CMR-Effekt eingeschränkt (siehe hierzu auch Phasendiagramm in Abbildung 2.2). Dies dürfte durch die abweichende A-B-Platzverhältnisse verstärkt werden. Die deutlich sichtbare Verringerung der Schaltfähigkeiten des Systems können daher nicht eindeutig einem einzelnen Parameter zugeordnet werden. Da eine Offstöchiometrie Sauerstoffleerstellen begünstigen könnte ist auch hier eine besondere Rolle der Leerstellen denkbar. Im Falle extremer „Dotierungen“ ($x = 0$ bzw. $x = 1$) konnten *Wang et al. (2009)* [90] kein Widerstandsschalten beobachten, möglicherweise auch auf Grund der dort vorliegenden sehr hohen Widerstände.

Sauerstoffmanipulation an der Oberelektrode Die Variation des Sauerstoffdrucks während den Depositionen von PCMO bzw. Oberelektrode bei Säulenkontakten zeigt in Abbildung 7.6 eine Abweichung für die Spannungs-Strom-Abhängigkeit beim Schalten: Säulenkontakte, bei denen die Oberelektrode mit Sauerstoffhintergrunddruck von $1.4 \cdot 10^{-4} mbar$ (schwarze Kurven) deponiert wurde, zeigen einen deutlich geringeren ohmschen Widerstand als Kontakte auf Proben ohne Sauerstoffgabe während der Deposition (rote Linie). Die zusätzliche Sauerstoffgabe bei der Deposition könnte hierbei die Bildung einer defektreichen, sauerstoffarmen PCMO-Schicht an der GF zur Oberelektrode durch den Sputterbeschuss verringern. Die zusätzliche Sauerstoffgabe führt jedoch zu keiner nennenswerten Reduktion der Schaltspannung, wie es durch die Wi-

derstandsreduktion zu erwarten wäre[7]. Dies ist insbesondere unerwartet, da genau der für NS kritische Bereich (PCMO-GF) hier verändert wird. Durch Abschalten der Sauerstoffzufuhr beim Wachstum der letzten $10nm$ einer PCMO-Schicht wurde eine Probe mit einer künstlich verstärkten Leerstellendichte an der GF erzeugt (grün). Aufgrund der geringen Dicke der Leerstellenzone ändert sich der Gesamtwiderstand der Probe kaum, die notwendigen Schaltspannungen werden jedoch deutlich erhöht. Obwohl auch hier die genaue Spannungsverteilung unklar bleibt, kann das bereits beim PS gefundene Ergebnis bestätigt werden, dass eine Erhöhung der Sauerstoffleerstellenanzahl die Schaltfähigkeit hinsichtlich Spannung offenbar verringert. Dies könnte erklären, warum ein PS an der besseren (niederohmigen) Unterelektrode auch vor dem NS auftreten kann.

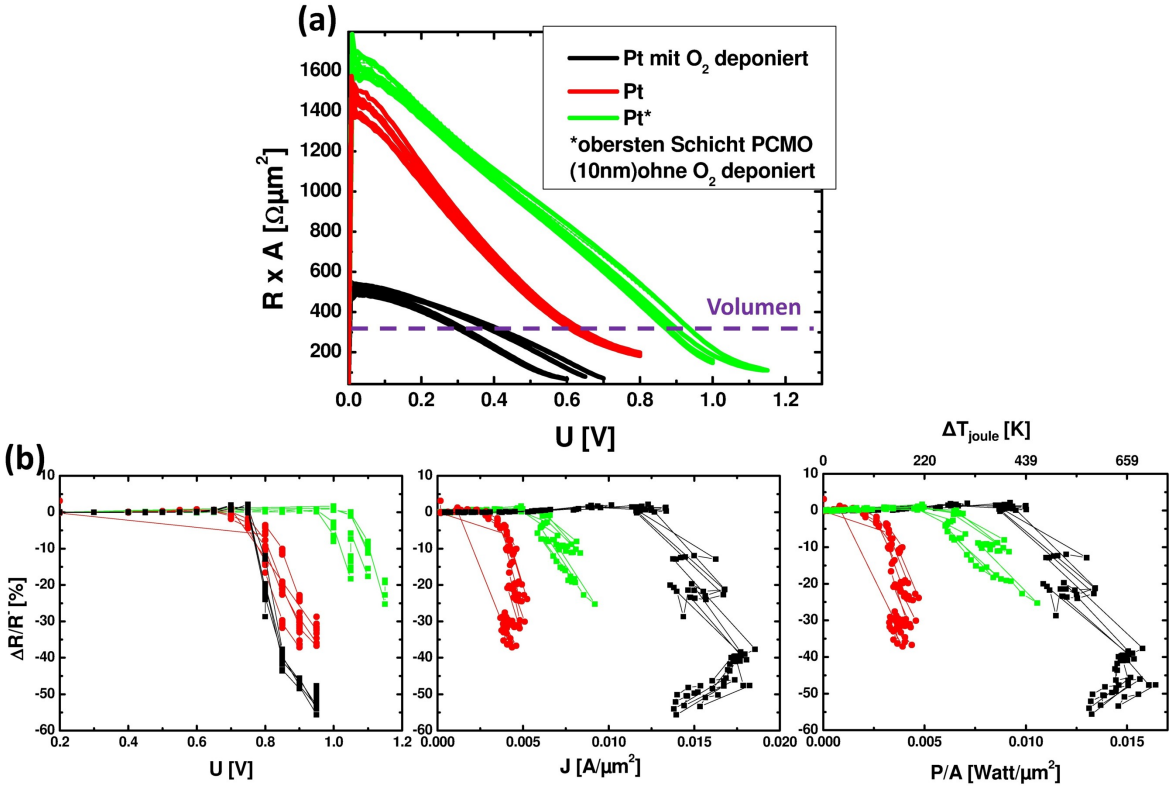

Abbildung 7.6: Kontakte mit Pt-Oberelektrodendeposition bei 200^oC mit Sauerstoffhintergrunddruck (schwarz) bzw. ohne (rot) und mit zusätzlicher sauerstoffdefizitären Schicht PCMO ($10nm$) direkt unter der Oberelektrode (grün) (a) Widerstand und (b) Schalthübe sukzessiver Rampenmessungen (fast nur NS) gegen U, J und P/A. Die Joulesche Temperaturerhöhung wurde mit $\Delta T_{Joule} = q \cdot U \cdot J$ und $q = 100\,000 K\mu m^2/Watt$ abgeschätzt.

[7] Im Vergleich zu den anderen Proben kommt es jedoch zu fast keiner permanten Verschiebung bei sukzessiven Rampenmessungen, was als unterdrücktes PS gelten könnte.

Rolle des Herstellungswiderstandes

Unabhängig von Probendetails zeigt sich sowohl für PS als auch NS eine Schaltspannungszunahme mit Zunahme des ohmschen Herstellungswiderstandes der Kontakte. Die Übersicht in Abb. 7.7 zeigt dies deutlich durch Auftragung des ohmschen Widerstandes (direkt nach der Herstellung) mit dem jeweiligen Schalteffekt. Letzterer wird hier durch eine kritische Schaltspannung charakterisiert, bei welcher ein bestimmter Schalthub erreicht wird. Für Flächenkontakte wurde hierbei das PS, für Säulenkontakte das NS betrachtet (zu Unterschieden der Geometrien, siehe 9.2.1, Anhang).

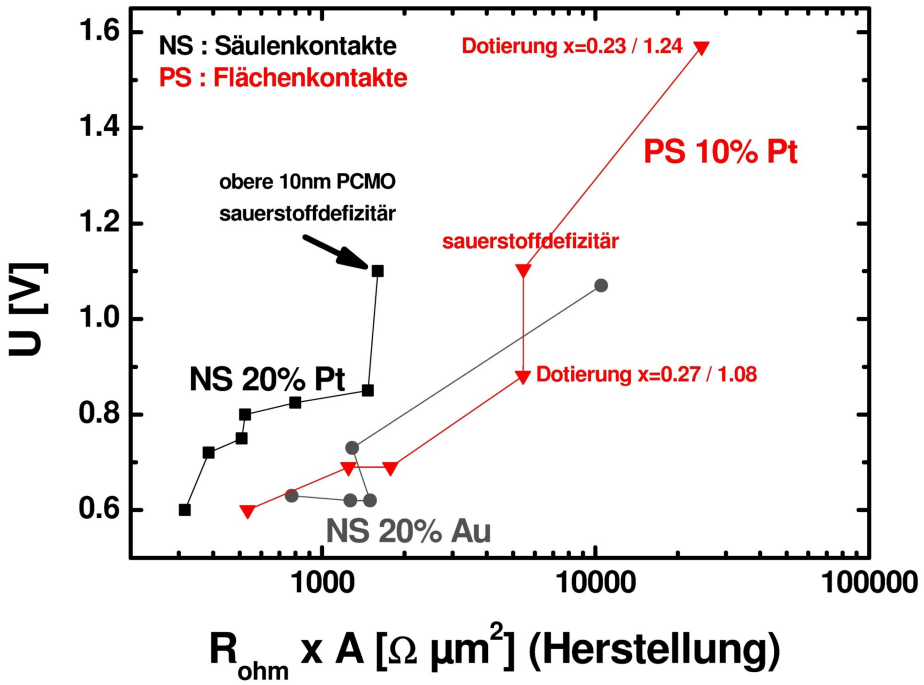

Abbildung 7.7: Kritische Spannungen zum Erreichen von $\Delta R/R \approx 20\%$ für NS bei Säulenproben bzw. 10% für PS bei Flächenkontakten mit jeweiligem ohmschem Herstellungswiderstand $R_0 x A$ der Kontakte. (siehe Abbildung 7.5 und Tabelle 7.2 für jeweilige Details.)

Zusammenfassung

Im Folgenden sind die wesentlichen Ergebnisse bezüglich Defekten im PCMO zusammengefasst:

- Eine Reduktion der PCMO-Depositionstemperatur unterdrückt den CMR, verändert aber kaum den RT-Widerstand und die notwendigen Schaltspannungen.
- Depositionsbedingungen, die zu einem Sauerstoffdefizit führen, den Ca-Gehalt reduzieren bzw. zu einem A/B-Platzverhältnis $\neq 1$ führen, unterdrücken den CMR und erhöhen sowohl den RT-Widerstand als auch die notwendigen Schaltspannungen.

Dies zeigt zunächst, dass die Schaltspannungen weniger von der Natur der Defekte, sondern eher von ihrer Wirkung auf den (ohmschen) Raumtemperaturwiderstand bestimmt sind. Da der CMR nur in Proben mit langreichweitiger Ladungsordnung auftritt, scheint auch die experimentell beobachtete, elektrisch bei RT induzierte, Ladungsordnung [13] keine notwendige Vorraussetzung für die Schalteffekte zu sein.

7.2.3 Kontaktgeometrie

Details der Kontaktgeometrie beeinflussen sowohl den elektrischen Transport als auch das remanente Widerstandsschalten. Die in Kapitel 9.2.1 (Anhang) betrachteten Unterschiede zwischen Säulen- und Flächenkontakten bzw. die Auswirkung unterschiedlicher PCMO-Schichtdicken in Kapitel 9.2.2 (Anhang) sind im Folgenden zusammengefasst:

- Für die Ursachenforschung unterschiedlicher Ausprägung von NS und PS bei Flächen-und Säulenkontakten konnte zunächst durch Vergleich der Kennlinien von Kontakten ähnlicher R_{ohm} gezeigt werden, dass Säulenkontakte gerade bei höheren Spannungen deutlich mehr Stromfluss und damit Erwärmung zeigen als Flächenkontakte. Dies wird auf die unterschiedliche Wärmekopplung der beiden Kontaktierungen zurückgeführt. Durch Präparation von Säulenproben mit stehengelassenem PCMO-Film konnte die laterale Ausdehnung des Films als Unterschied ausgeschlossen werden. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass die mögliche Verschmutzung der PCMO-Oberfläche (durch die für Flächenkontakte notwendige Lithographie) und die Verwendung eines Sauerstoffhintergrunddrucks bei der Deposition der Säulenkontaktoberelektroden als Ursache des Unterschieds ausscheiden.

- Eine PCMO-Schichtdickenvariation zeigt Abhängigkeiten für NS, nicht jedoch für PS. Dies kann durch den Einfluss der Schichtdicke auf die Erwärmung der Oberelektrode erklärt werden.

Die Schichtdickenvariation mit unterschiedlicher Wirkung auf PS und NS zeigt sehr plausibel die Existenz einer (pulslängenabhängigen) kritischen Schaltspannung in Verbindung mit einer Unterstützung durch Joulesche Erwärmung. Dies gilt ebenfalls für die unterschiedlichen Schaltdominanzen in Säulen- bzw. Flächenkontakten, bei denen im Wesentlichen nur Unterschiede in den thermischen Ankopplungen (und damit Erwärmung) durch unterschiedliche elektrische Kontaktierungen als Begründung verbleiben.

7.2.4 Schalttemperatur

Die besondere Rolle des Widerstands und der Erwärmung für das Schalten wird auch aus Tieftemperaturexperimenten deutlich: Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schaltexperimente bei verschiedenen Temperaturen zwischen $10K$ und $300K$ durchgeführt. Eine ausführliche Darstellung erfolgt in Kapitel 9.3 (Anhang), die wesentlichen Ergebnisse sind im Folgenden kurz zusammengefasst: Als grundsätzliches Ergebnis folgt die

Feststellung, dass Schalten bei starken Magnetfeldern auch bei $10K$ möglich ist. Dies ist eine Folge der Widerstandserniedrigung durch den CMR-Effekt und einer damit ermöglichten, deutlichen Jouleschen Erwärmung bei moderaten Spannungen (unterhalb der Zerstörschwelle), welche sich in einem NDR zeigt. So liegen vor dem Auslösen des NDR jeweils deutlich größere Spannungen an, erst mit der Erwärmung beginnt die remanente Widerstandsänderung. Die zentrale Rolle der Erwärmung in Verbindung mit einer erhaltenen kritischen Spannung ist kompatibel mit einem temperaturempfindlichen Migrationsmodell. In der Literatur wird der Schalteffekt generell unterhalb bestimmter Temperaturen nicht mehr beobachtet: z.B. bei *Odagawa et al. (2005)* [55] (Ag/PCMO/Pt) unterhalb von $100K$ oder bei *Tsui et al (2012)* [101] (Ag/PCMO lateral mit U bis $1000V$) unterhalb von $175K$. Es bleibt jedoch offen, ob experimentelle Limitierung (der Anregungsspannung) bei diesen Experimenten jeweils ein Schalten verhindert und welche Rolle die Erwärmung spielt.

7.3 Auswahl Schaltmodell

Im Kapitel 7.1 wurde die Lokalisierung von NS (PS) an der Grenzfläche zur Ober(Unter)-elektrode gezeigt. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem gemeinsam auftretenden, sich überlagernden Abklingverhalten von PS und NS in Abbildung 6.11 überein, da jenes eigentlich nur durch eine räumliche Trennung beider Effekte möglich scheint. Aufgrund der gegensätzlichen Polaritäten an den Grenzflächen wäre ein identischer Mechanismus für beide Effekte plausibel. Die Tatsache, dass während des Schaltens aufgrund der Jouleschen Erwärmung hohe Temperaturen auftreten können und eine Unterdrückung von Fernordnung keinen Einfluss auf den Schalteffekt zu haben scheint, spricht gegen einen eher empfindlichen strukturellen Schaltmechanismus. Die Ergebnisse der Herstellungsparametervariation und des Schaltens bei verschiedenen Temperaturen motivieren eher einen spannungsgetriebenen Mechanismus mit deutlicher Temperaturabhängigkeit, wie er von einem Migrationsmodell für Ionen zu erwarten wäre. Ein Sauerstoffleerstellenmigrationsmodell an zwei gleichberechtigen, gegenüberliegenden Grenzflächen wurde von *Rozenberg et al.* [102] für verschiedene Systeme vorgeschlagen. Die dort prognostizierte Kopplung der beiden GF über die abfallende Spannung wird im Kapitel 9.5.1(Anhang) kurz erläutert. Insgesamt ist ein Sauerstoffleerstellenmigrationsmodell recht konkret diskutierbar und intuitiv, weshalb weitere Eigenschaften der Schalteffekte zunächst mit Hilfe dieses Modells diskutiert werden. Es sei an dieser Stelle bereits angemerkt, dass der wesentliche Kritikpunkt an diesem Modell die unter den gegebenen Bedingungen zu geringe Kinetik der Leerstellen ist. Dies gilt sowohl für die erreichten Schaltzeiten als auch insbesondere für die Relaxationseffekte nach dem Schalten. Diese kinetischen Widersprüche und Alternativen wie strukturell-elektronische Phasenübergänge an zwei Grenzflächen ohne Migration werden im Anschluss in Kapitel 7.8 diskutiert.

7.4 Modellbildung mit Sauerstoffmigration

Unabhängig von den Details des Transportmodells (z.B. Schottkybarriere, usw.) ist die Leerstellendichtenvariaton in der Grenzfläche der häufigste in der Literatur zu findende und ein intuitiv plausibler Vorschlag für die Ursache der Remanenz der Widerstandsänderung. Insbesondere könnten durch lokale, leerstellengetriebene Metall-Isolator-Übergänge die Wirkung der Leerstellen im Vergleich zum reinen Dotierungseffekt deutlich verstärkt und damit die drastischen Widerstandsänderungen innerhalb sehr kleiner GF-Regionen erklärt werden (siehe Erläuterungen im Grundlagenkapitel 2.3.2). Die Beobachtungen starker Erwärmungseffekte während des Schaltens lassen rein strukturell-elektronische Mechanismen zunächst unwahrscheinlicher erscheinen. Dieser Ausschluss wird in Kapitel 7.2.2 auch durch eine Betrachtung der speziellen Auswirkung von künstlich erhöhten Defektdichten durch Variation der Herstellungsparameter des PCMOs untermauert. Für die hier verwendeten (inerten) Edelmetallelektroden sind in erster Linie die Migrationsprozesse im PCMO selbst relevant. Die beobachtete Schaltpolarität ist kompatibel mit einem allgemeinen Sauerstoffmigrationsmodell, bei dem ein widerstandsdominierender Grenzflächenbereich mit einem PCMO-Volumen (Reservoir) Sauerstoffleerstellen austauscht (z.B. [102]). Das Modell wird zunächst im Detail an PS und NS (jeweils HRS und LRS) angepasst.

7.4.1 Modellbildung NS

Bei diesem Modell wird der Austausch von Sauerstoffleerstellen durch Migration in einem hohen elektrischen Feld mit thermischer Unterstützung durch Joulesche Wärme zwischen einem Reservoir (PCMO-Volumen) und der Grenzfläche betrachtet. Grundlage ist die Annahme, dass nur Leerstellen in der Grenzfläche zu einer deutlichen Widerstandserhöhung führen (HRS), im Reservoir jedoch nicht (LRS), da sie dort zu stark verteil für einen Metall-Isolatorübergang sind. Dies ist kompatibel mit der bereits angedeuteten Annahme eines Metall-Isolator-Übergangs oberhalb einer kritischen Leerstellenkonzentration, die bei einer Leerstellenanhäufung an der GF erreicht werden könnte (Bildung des HRS). Ein einfaches „Unterbrechen“ der $Mn-O-Mn$-Bindungen durch Leerstellen an der GF (z.B. [67]) kann die deutliche Widerstandserhöhung nur ungenügend erklären. Im PCMO sind Sauerstoffleerstellen als positiv geladene Objekte betrachtbar. Eine negative Spannung an der Grenzfläche würde sie daher dorthin ziehen und einen HRS bilden. Diese Schaltlogik entspricht dem NS-Effekt. Das detaillierte Modell wird anhand der drei wichtigsten Zustände (Herstellungszustand, HRS und LRS) in Abbildung 7.8 vorgestellt.

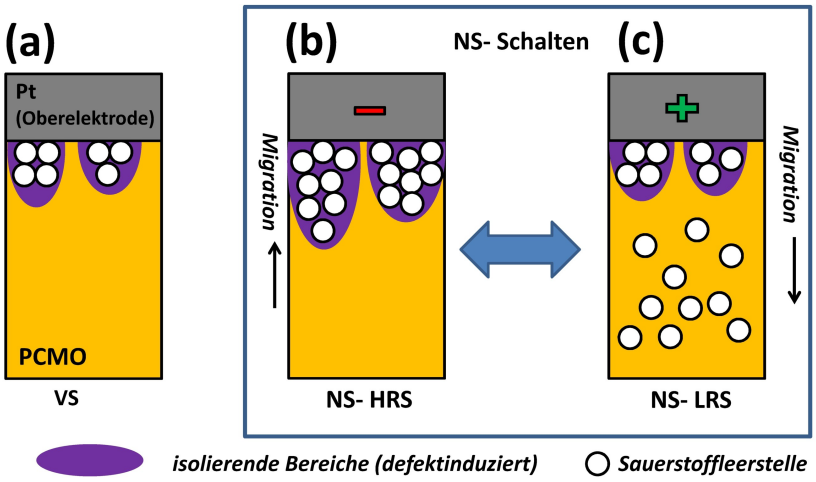

Abbildung 7.8: Schematische Sauerstoffleerstellenverteilungen für Herstellungs- und Schaltzustände für NS im PCMO an der Oberelektrode.

Im Herstellungszustand (a) liegen im Volumen nur wenige Leerstellen vor. Die Grenzfläche besteht jedoch, wie im Kapitel 5.6 dargelegt, vermutlich aus vielen kleinen, gut leitfähigen Bereichen (geringe effektive Oberfläche) eingebettet in eine isolierende Umgebung (violett). Die leitfähigen Bereiche zeigen in Transportmessungen quasi unbeschädigtes PCMO. Die isolierenden Bereiche der Grenzfläche tragen nicht zum Transport bei. Die Kennlinie (siehe z.B. Abbildung 4.14 oder 7.9) ist deutlich gekrümmt, was bei Verwendung der Hochfeldkorrektur für Polaronentransport (Formel 2.2) auf den starken Spannungsabfall bzw. ein hohes elektrisches Feld in der Grenzfläche und den dortigen Widerstand hindeutet.

Der NS-HRS (b) hat einen deutlich höheren ohmschen Widerstand und die Krümmung der Kennlinie ist leicht erhöht (siehe Beispiele in Abbildung 7.9). Dies wurde auch bei Transportmessungen an herstellungsbedingt hochohmigen Proben (verschiedenen Oberelektrodenmaterialien) in Abbildung 4.14 gefunden und dort auf eine Konzentration des elektrischen Feldes am erhöhten Grenzflächenwiderstand zurückgeführt. Grundsätzlich ist der HRS daher vergleichbar mit dem Herstellungszustand. In den $R(T)$-Messungen (Abbildung 6.9) wird deutlich, dass der NS-HRS in Aktivierungsenergie und CMR-Eigenschaften im wesentlichen mit eben jenem Herstellungszustand übereinstimmt. Der allgemein erhöhte Widerstand wäre durch Sauerstoffleerstellen zu erklären, die dem elektrischen Feld folgend, sukzessive die leitfähigen Bereiche der Oberelektrodengrenzfläche blockieren, indem sie dort oberhalb einer kritischen Konzentration und damit Dotierung den defektinduzierten Metall-Isolator-Übergang auslösen. Diese isolierenden Bereiche sind dadurch nicht im Transport (z.B. als Erhöhung von E_a) sichtbar, verringern jedoch die effektiv leitfähige Fläche und sorgen für eine erhöhte Feldkonzentration an der Grenzfläche (erhöhte Kennlinienkrümmung und höhere Steigung).

Der NS-LRS (c) bildet sich mit Auflösen eines HRS durch Abtransport der Leerstellen aus der Grenzflächenregion. Es kann im Idealfall der ohmsche Herstellungswiderstand sogar unterschritten werden, was mit dem Abbau bereits herstellungsbedingter Defekte in der Grenzfläche erklärt werden kann. Unter Spannungseinwirkung jedoch zeigt sich ein deutlich abgeflachter Verlauf (siehe z.B. Abbildung 6.9, 7.9) oder sogar eine umgekehrte Krümmung im Vergleich zum Herstellungszustand oder dem NS-HRS. Dies ist ebenfalls kompatibel mit der aus $R(T)$ (Abbildung 6.9) bestimmten E_a, die deutlich erhöht ist (und einem vermutlich geringeren CMR-Effekt). Plausibel wird dieses zunächst ungewöhnliche Ergebnis, wenn man annimmt, dass durch die starke Verringerung des Grenzflächenwiderstands nun der Volumenbeitrag zum Widerstand mit einem moderaten Einfluss von Defekten auf E_a bzw. den CMR sichtbar wird. Für einen messbaren Effekt muss hierbei von einem relativ dünnen (z.B. wenige nm), grenzflächennahen Volumenbereich mit deutlicher Anreicherung an Leerstellen (aus der GF abgezogen) ausgegangen werden. Ein relativ erhöhter Spannungsabfall über das Volumen würde dann auch durch ein deutlich geringeres elektrisches Feld zu den beobachteten flacheren Kennlinien diverser NS-LRS führen.

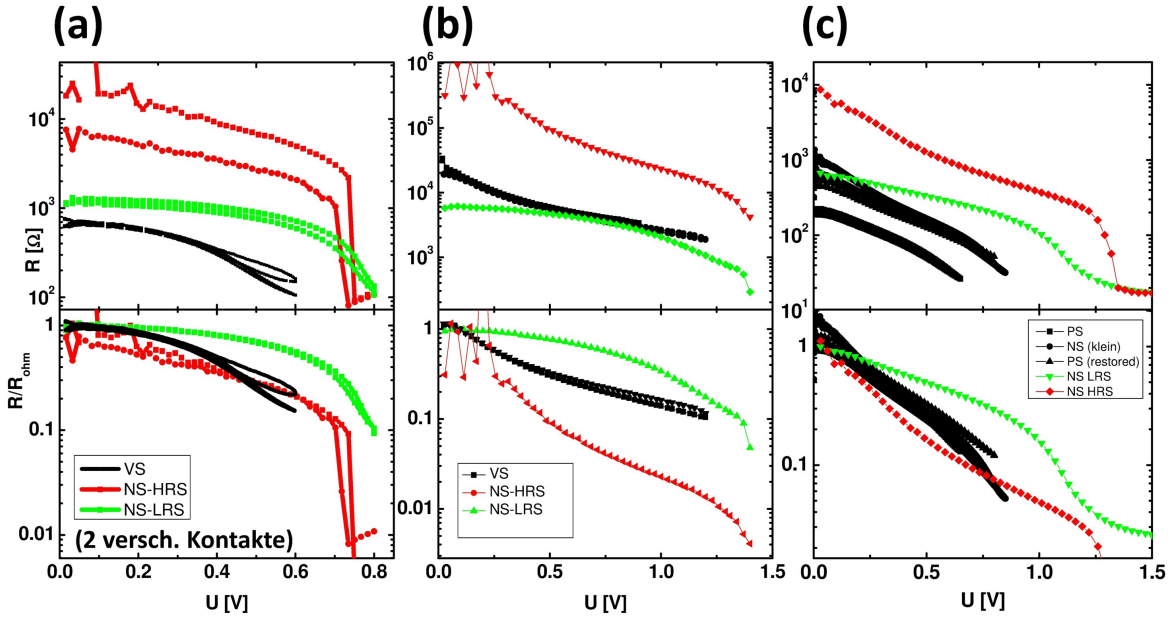

Abbildung 7.9: Beispiele für Abflachung der $R(U)$ (und Änderung der Krümmung) für NS-LRS (grün) im Vergleich zum NS-HRS (rot) bzw. Herstellungswiderstandsverlauf (schwarz). (a) Zwei Platinsäulenkontakte und (b) eine Goldsäule mit besonders großem Schalthub (auf selber Probe) im Vergleich mit (c) dem Flächenkontakt aus Abbildung 6.9 (siehe dort Details)

7.4.2 Modellbildung PS

Aufgrund der Lokalisierungsexperimente muss das PS an der Unterelektrode betrachtet werden. Da sich somit für PS und NS eine identische Polaritätslogik zeigt, ist die

Annahme des gleichen Mechanismus wie im NS (Sauerstoffmigration) plausibel. An der Unterelektrode ist jedoch keine herstellungsbedingt defektreiche Grenzfläche zu erwarten, weshalb sich die Unterschiede zum NS insbesondere bei den Auswirkungen auf die polaronischen Transporteigenschaften bei tiefen Temperaturen (siehe hierzu besonders Abbildung 6.8 bzw. Tabelle 6.1) gut anhand der verschiedenen Schaltzustände in Abbildung 7.10 erklären lassen:

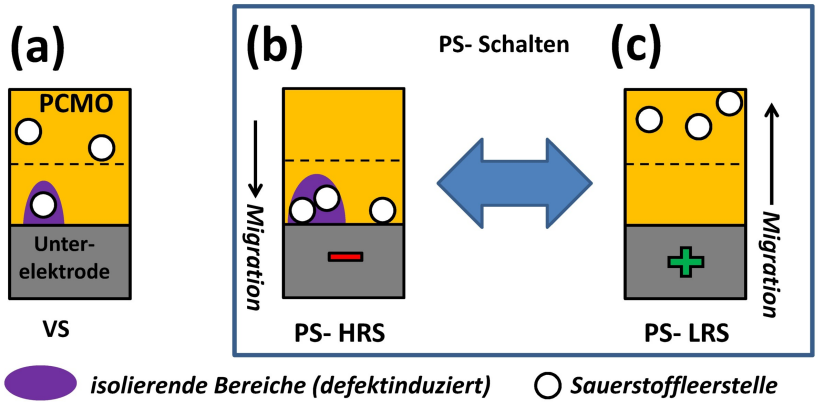

Abbildung 7.10: Schematische Sauerstoffleerstellenverteilungen für Herstellungs- und Schaltzustände für PS im PCMO an der Unterelektrode

Der Herstellungszustand (a) besitzt sowohl im Volumen als auch an der Grenzfläche wenig Leerstellen. Der Grenzflächenwiderstand und damit das elektrische Feld ist relativ gering.

Der PS-HRS (b) bildet sich analog zum NS durch Akkumulation der wenigen vorhandenen Leerstellen in der Grenzflächenregion durch das elektrische Feld. Der Einfluss auf den Gesamtwiderstand ist relativ gering, jedoch sind nun quasi mehr Leerstellen am Widerstand beteiligt und erklären somit die beobachtete typische leichte Zunahme von E_a bzw. die deutliche Verschlechterung bei Ausbildung von Ladungsordnung als Voraussetzung für die FM-M-Phase im Magnetfeld. Dies ist konsistent mit relativ erhöhten Widerständen im CMR-Regime.

Der PS-LRS (c) entsteht durch den Abzug der Leerstellen aus der Grenzfläche durch das elektrische Feld. Der Einfluss auf den Gesamtwiderstand ist relativ gering, der PS-LRS kann jedoch unterhalb des Herstellungswiderstandes liegen. Da effektiv weniger Leerstellen am Widerstand beteiligt sind als beim PS-HRS (bzw. teilweise sogar dem Herstellungszustand), ist so die beobachtete Abnahme von E_a bzw. die verbesserte Ordnungsbildung (relativ gesehen deutlich geringerer Widerstand) im CMR-Regime zu erklären.
Für das PS gibt es inbesondere bei Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Effektes deutliche Widersprüche bei der Anwendung des Modells, was in der abschließenden

Bewertung kritisch hinterfragt werden muss.

7.5 Ionenmigration und Konzentrationsgradient

Beim dem im vorherigen Kapitel skizzierten Sauerstoffleerstellenmigrationsmodell spielt die Änderung der Leerstellenkonzentrationsverteilung $c(x,t)$ eine entscheidende Rolle. Die Schaltprozesse während des Pulses finden im Modell auf Basis von Ionenmigration im elektrischen Feld statt. Die sehr ausgeprägten Relaxationseffekte (Kap. 6.6) fordern jedoch auch eine „rücktreibende Kraft“, die nach dem Schaltpuls und damit ohne elektrisches Feld den aufgebauten Zustand relaxieren lässt. In einem Konzentrationsverteilungsmodell scheint hierbei eine Diffusion aufgrund der aufgebauten Konzentrationsgradienten plausibel. Dieser Mechanismus wirkt natürlich nicht nur nach dem Schaltpuls, sondern wirkt auch während des Schaltens mit der Ionenmigration. Damit wird er auch diesen Prozess direkt beeinflussen. Um diese Überlagerung zumindest qualitativ mit experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können, wird im Folgenden ein einfaches, eindimensionales System aus einer einzelnen GF ($x = 0$) und einem Volumen ($x > 0$) betrachtet, welches sowohl für NS als auch PS angewandt werden kann. Insbesondere die Konzentration an den GF ist relevant, da sie im hier verwendeten Schaltmodell den Widerstand dominiert. Bei der ionischen Migration in Oxiden wird betrachtet, wie die Aktivierungsenergie E_A für thermisch aktivierte Ionen- bzw. Leerstellenbewegung durch einen lokalen Spannungsabfall $U_h = d_h \cdot F$ (Sprungweite d_h) modifiziert wird. Dabei entsteht eine Vorzugsrichtung für thermisch aktivierte Ionenhüpfleitfähigkeit. Der sich ergebende Migrationsstrom folgt aus der Bilanz von Vor- und Rücksprüngen und steigt exponentiell mit dem elektrischen Feld an (z.B. [103, 104]).

$$J_M = d_h \nu_0 e^{-E_A/kT} sinh\left(\frac{qU_h}{kT}\right) \; c \tag{7.1}$$

Liegt im System ein Konzentrationsgradient vor, so folgt der resultierende Gradientendiffusionstrom aus dem 1. Fickschen Gesetz:

$$J_D = -D\frac{\partial c}{\partial x} \quad D = D_0 e^{-E_A/kT} \tag{7.2}$$

Beide Ströme können sich je nach Richtung von Gradient und Feld addieren oder entgegenwirken. Für kleine elektrische Felder[8] folgt die allgemeine gemeinsame Beschreibung

$$J_{M+D} = \frac{D}{kT}\left(Z_e qE \;\; c \pm kT\frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{7.3}$$

Der Faktor Z_e beschreibt die effektive Ladung des Ions oder der Leerstelle.

[8] $sinh(q) \approx q$ in Formel 7.1

Es ergeben sich drei relevante Szenarien die hier qualitativ diskutiert werden:

- Abbau einer Akkumulation durch Gradientendiffusion (Relaxation eines HRS)
- Abbau einer Akkumulation durch Gradientendiffusion und Ionenmigration (Schalten in den LRS)
- Aufbau einer Akkumulation mit Ionenmigration entgegen der Gradientendiffusion (Schalten in den HRS)

Gradientendiffusion Für die reine Gradientendiffusion folgt aus dem 2. Fickschen Gesetz mit einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten D:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{7.4}$$

Bei Betrachtung des einfachen, endlichen Systems entsprechend einer starken Leerstellenakkumulation nur an der GF bei $x = 0$ („dünne Quelle an dünnem Medium“) kann durch einen Ansatz mit Trennung der Variablen nach $c(x,t) = f(x)\cdot g(t)$ eine allgemeine Lösung mit einer näherungsweise exponentiell gestreckten Zeitabhängigkeit gewonnen werden.

$$c(x,t) = \sum_n f_n(x)e^{-\alpha_n^2 Dt} \approx e^{-\alpha^2 Dt^n}\sum_n f_n(x) \tag{7.5}$$

An der GF mit der Ausgangskonzentration $c(0,0)$ ergäbe sich damit allgemein ein zeitlicher Verlauf im feldfreien Zustand

$$c(x=0,t) \approx c(0,0)e^{-\alpha^2 Dt^n} \quad . \tag{7.6}$$

Ionenmigration und Gradientendiffusion in gleiche Richtung Wird bei einer starken Akkumulation von Leerstellen an der GF zusätzlich durch ein elektrisches Feld eine Ionenmigration in Richtung der Gradientendiffusion bewirkt, sollte es im Wesentlichen zu einer starken Beschleunigung der Diffusion kommen. In erster Näherung kann dies durch eine Absenkung der Barrierenenergie E_A durch das elektrische Feld nach Formel 7.1 beschreiben. Es ergibt sich wiederum ein vergrößerter, effektiver Diffusionskoeffizient

$$D^+ = D_0\, exp\left(-\frac{E_A}{kT} + \frac{qU_h}{kT}\right) \quad . \tag{7.7}$$

Damit folgt der Abbau der Ausgangskonzentration $c(0,0)$ analog zu Formel 7.6 mit D^+.

Ionenmigration entgegen Gradientendiffusion Beim Aufbau einer Akkumulation an der GF durch Ionenmigration wird $c(0,t)$ durch $J_M \propto t$ an der GF kontinuierlich erhöht. Gleichzeitig vergrößert dies auch den Gradienten. Nach hinreichend langer Zeit wird sich ein statischer Zustand aus beiden entgegengesetzten Strömen einstellen (Formel 7.3: $J_{M+D} = 0$). Der dabei erreichte Gleichgewichtswert $c_{max}(U)$ an der GF ist

nur noch von der Spannung abhängig. Dieses motiviert zusammen mit Formel 7.6 den Ansatz:

$$c(x=0,t) \approx c_{max}(U) - c_{max}(U)e^{-\alpha^2 D^- t^n} \tag{7.8}$$

Da der Gradient der Spannung entgegenwirkt, sollte hier die Aktivierungsenergie erhöht und damit

$$D^- = D_0\, exp\left(-\frac{E_A}{kT} - \frac{qU_h}{kT}\right) \tag{7.9}$$

verwendet werden.

Leerstellenkonzentration und elektrischer Widerstand Die im vorherigen Kapitel vorgestellten Abschätzung der Wechselwirkungen von Ionenmigration und Konzentrationsgradient liefert qualitative Abhängigkeiten für verschiedene Schaltprozesse und deren Auswirkung auf eine Leerstellenverteilung. Um diese Abhängigkeiten mit experimentell zugänglichen Widerstandsverläufen vergleichen zu können, muss zunächst eine Abschätzung der Abhängigkeit $R(c)$ erfolgen. Generell ist $R(c)$ für das vorliegende System nicht allgemein bekannt. Zwar konnten in vergleichbaren Manganat-Systemen (z.B. [105]) exponentielle Abhängigkeiten beobachtet werden, allgemein wird oft ein linearer Zusammenhang „für kleine Änderungen“ der Konzentrationen angenommen (z.B. [9]). Diese Abschätzung scheint für die Auswirkung einer moderaten Leerstellenkonzentrationsänderung z.B. durch Umdotierung, Streuung im Volumen plausibel. Die Annahme eines defektinduzierten Metall-Isolator-Überganges scheint der linearen Annahme jedoch zunächst zu widersprechen, da oberhalb einer kritischen Leerstellenkonzentration der Widerstand lokal drastisch (nicht-linear) ansteigt. Da diese isolierenden Bereiche jedoch nicht mehr am Transport teilnehmen und der relevante Gesamtwiderstand mit der vermuteten Reduzierung der effektiven Grenzfläche A_{eff} beschrieben wird, kann die einfache geometrische Betrachtung $\Delta R \propto 1/A_{eff} \propto c$ auch in diesem Modell einen linearen Zusammenhang zwischen Konznetration und Widerstand motivieren. Mit dieser vereinfachten Annahme können damit die für die Verläufe von $c(t)$ gewonnen Erkenntnisse zunächst direkt in einen Widerstandsverlauf übertragen werden. Neben der deutlichen, zeitlichen Asymmetrie zwischen feldgetriebener Bildung bzw. Abbau des HRS ergeben sich auch Trends der Spannungs- und Zeitabhängigkeiten des Widerstands bei Bildung (bzw. Abbau) des HRS und damit des Schalthubes ΔR. Der allgemeine **zeitliche Verlauf des Widerstands** zwischen Ausgangszustand und Endzustand sollte unter der Annahme $R \propto c$ generell (mit oder ohne elektrischem Feld) einem exponentiellem Verlauf folgen:

$$R(t) = R(t \to \infty) - (R(t \to \infty) - R(t=0))\, e^{-(t/\tau)^n} \tag{7.10}$$

Es zeigt sich (siehe folgende Kapitel) hierbei, dass ein Exponent $n \approx 1/3$ für alle zeitlichen Abläufe recht gut geeignet ist.

7.6 Feldabhängigkeit des Schalthubs

Aus Formel 7.1 folgt mit $R \propto c$ für die **Spannungsabhängigkeit des Schalthubs** aufgrund der Spannungsabhängigkeit der beiden Endwiderstände, insbesondere des HRS[9]:

$$\Delta R(U) \propto e^{\alpha|U|} \tag{7.11}$$

Experimentell nimmt der Schalthub für PS und NS tatsächlich stark nichtlinear mit der Schaltspannung zu. Abbildung 7.11 zeigt exemplarisch die exponentielle Abhängigkeit (siehe auch z.B. Abb. 9.9 (b)) des Schalthubes für PS. Für NS lässt sich aufgrund der Überlagerung mit PS keine einfache Darstellung finden, eine ähnliche Abhängigkeit scheint jedoch plausibel. Diese Abhängigkeit ist qualitativ kompatibel mit Formel 7.11 (Ionenmigration) und damit dem Sauerstoffleerstellenmigrationsmodell. Es sollte jedoch beachtet werden, dass ein solch allgemeiner nichtlinearer Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und Schalthub ebenfalls für andere Systeme und andere Schaltmechanismen dokumentiert ist (z.B. [104, 106]).

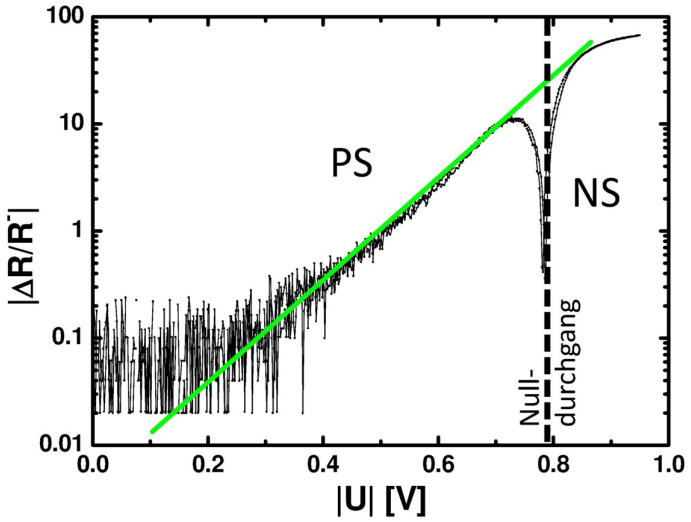

Abbildung 7.11: Spannungsabhängigkeit des Schalthubs (Beispiel aus Abb. 6.5 (a)) für PS bis einsetzendes NS (Nulldurchgang ΔR bei gestrichelter Linie)

[9]Insbesonders, wenn bei den verwendeten Pulszeiten die Endzustände nicht erreicht werden bzw. die Gradientendiffusion noch nicht zu stark entgegenwirkt.

7.7 Zeitliche Entwicklung im elektrischen Feld

Um Akkumulationseffekte und die Sättigung der Widerstandsänderung beim Schalten zu untersuchen, wurden Messungen mit einer Vielzahl von Pulsen identischer Amplitude jeweils gefolgt von Messpulsen durchgeführt. Dies entspricht im Wesentlichen Messungen mit sehr langen Pulsdauern. Alternativ kann der ohmsche Widerstandsverlauf im elektrischen Feld auch nach jeweils unterschiedlichen Pulslängen (analog Abbildung 6.5) bestimmt werden, was jedoch voraussetzt, dass der Ausgangszustand für die unterschiedlich langen Pulse immer der gleiche ist. Beide Methoden werden jeweils für PS und NS getrennt verglichen.

7.7.1 Akkumulation und Sättigung für PS

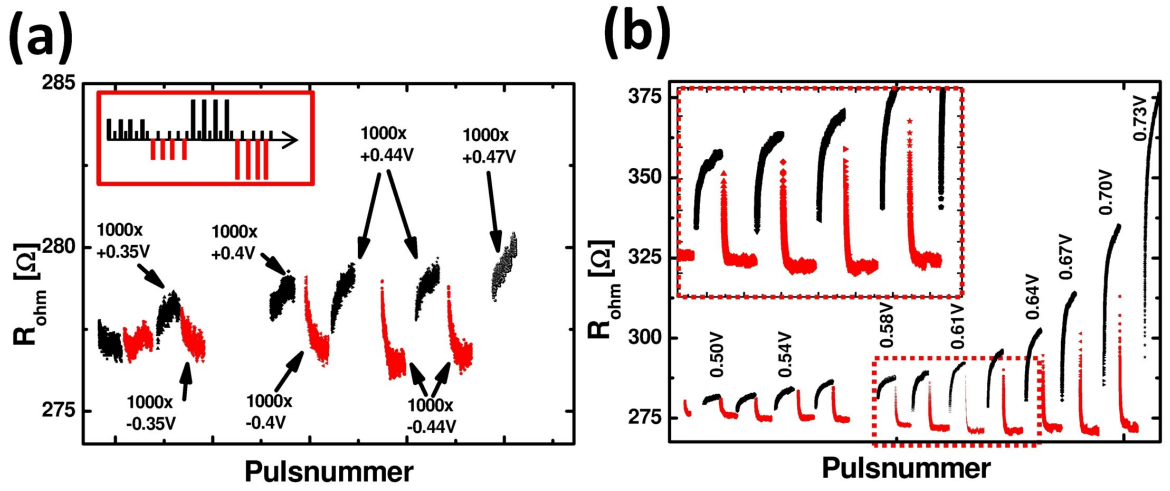

Abbildung 7.12: Akkumulationseffekt bei PS an einem Flächenkontakt: Gruppen von jeweils 1000 identischen Puls- und Messpulspaaren mit wechselnder Polarität (schwarz: $U > 0$, rot: $U < 0$, R^+ und R^- analog), wobei nach 1000 Pulsen jeweils die Pulsspannung erhöht und die Polarität gewechselt wird (siehe Pulsschema). Nach jedem Puls wird der ohmsche Widerstand gemessen: (a) Einsetzen von PS mit typischen Widerstandsveränderungen (bereits ab $0.35V$) und (b) weiterer Verlauf zu höheren $|U|$ (hier mit je 2000 Pulsen pro Gruppe). Das Minibild zeigt eine Vergrößerung.

Abbildung 7.12 zeigt Messungen mit vielen aufeinanderfolgenden, identischen Anregungs- und Messpulsen an einem Flächenkontakt. Es sind jeweils Gruppen zu je 1000 Pulspaaren identischer Spannung mit abwechselnder Polarität an dem Kontakt gezeigt. (siehe Pulsschema in (a)). Beginnend mit kleinen Spannungen in (a) zeigt sich bereits bei $0.35V$ eine sukzessive Erhöhung (Verringerung) des ohmschen Widerstandes nach positiven (negativen) Pulsen (PS). Bei den ansonsten in dieser Arbeit verwendeten Einzelpulsen ist ein PS nicht unterhalb von etwa $0.5V$ sichtbar. Diese Verringerung der Schaltspannung durch quasi längere Pulse ist ebenfalls in reinen pulslängenabhängi-

gen Messungen beobachtet worden (siehe hierzu *Scherff 2015* [82]). Da für das PS ein Migrationsprozess angenommen wird, ist verständlich, dass bei kleineren Feldern dieser deutlich langsamer ist und nur bei entsprechend langen Zeiten ein Schalteffekt sichtbar ist. Eine Festlegung einer kritischen Schaltspannung für Schalteffekte ist daher nicht ohne Angabe der zugehörigen Pulslänge sinnvoll. Bei Verwendung von höheren Schaltspannungen 7.12 (b) zeigt sich nun eine unterschiedliche Sättigung für die beiden Zustände PS-LRS und PS-HRS.

Der PS-HRS bildet sich zunächst mit einem deutlichen Widerstandssprung aus dem PS-LRS und nähert sich dann einer Sättigung an. Im Gegensatz zum PS-HRS wird die Sättigung im PS-LRS bereits deutlich unterhalb der 1000 Pulse erreicht. Dieser Sättigungswiderstand nimmt zwar mit zunehmender Gruppenspannung leicht ab, ist aber relativ konstant, wohingegen der Sättigungswert des PS-HRS mit der Spannung deutlich zunimmt (erkennbar an der abnehmenden Krümmung des PS-HRS-Verlaufs). Es ist plausibel anzunehmen, dass die Sättigung, insbesondere die LRS-Sättigung, ein Gleichgewicht zwischen Schalten und gegengerichteter Relaxation darstellt. Unabhängig davon lässt sich zusammenfassend beim PS-LRS eine feste untere Grenze, beim PS-HRS eine spannungsabhängige eher asymptotische Sättigung erkennen. Im **Sauerstoffleerstellenmigrationsmodell** entsteht ein LRS an der Unterelektrode durch Abzug der Leerstellen aus dem Grenzflächenbereich. Sind alle Leerstellen entfernt, ergibt sich eine spannungsunabhängige untere Grenze für die Widerstandsreduktion. Umgekehrt können bei der Bildung des HRS mit höherer Spannung immer mehr Leerstellen im Grenzflächenbereich akkumuliert werden. Mit zunehmender Akkumulation fällt damit mehr Spannung an der Grenzfläche ab. Eine von der angelegten Spannung abhängige asymptotische Sättigung erscheint auch hier plausibel, da die Akkumulation mit einem zunehmenden chemischen Gradienten und einem abnehmenden elektrischen Feld im „Leerstellenreservoir“ verbunden ist.

Zur genaueren Betrachtung kann das allgemeine Zeitgesetz der gestreckten Exponentialfunktion 7.10 angepasst werden. Dies ist exemplarisch jeweils für die Bildung eines HRS und eines LRS in Abbildung 7.13 (a) und (b) bzw. (c) gezeigt. Es ergeben sich bei freier Anpassung zwar ein ähnlicher „Streckungsparameter“ ($n \approx 1/3$) jedoch deutlich kleinere charakteristische Zeiten τ für die Bildung des LRS im Vergleich zum HRS. Dies wäre bei einem Migrationsprozess mit bzw. gegen einen Konzentrationsgradienten zu erwarten, da wegen $\tau^{-1} \propto D^{\pm}$ für die Bildung des HRS das kleinere D^{-} aus Gl. 7.9 (Ionenmigration entgegen Gradientenmigration) verwendet werden muss. Umgekehrtes gilt für die Bildung des LRS. Die Spannungsabhängigkeit der charakteristischen Zeiten aus Anpassungen des Zeitgesetzes in (d) (Daten aus Abb. 7.12) zeigen eine leichte Abnahme mit steigender Spannung für beide Schaltrichtungen. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass insbesondere beim HRS der Endzustand nicht bekannt und damit jeweils als 3. freier Parameter für zusätzliche Ungenauigkeiten sorgen könnte.

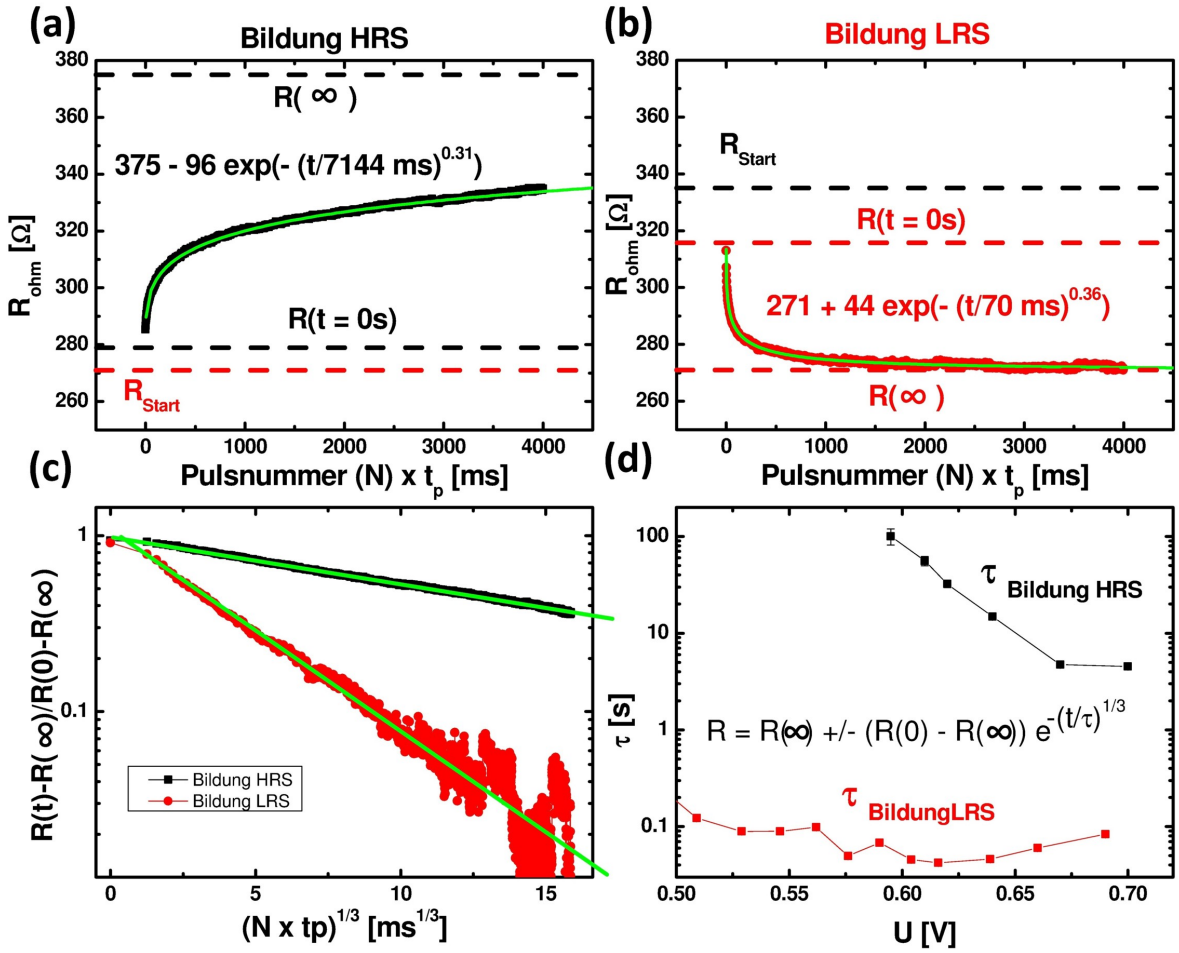

Abbildung 7.13: Anpassung des allgemeinen Zeitgesetzes Gl. 7.10 an Daten aus Abb. 7.12 Exemplarischer Verlauf und Anpassung für den ohmschen Widerstand während (a) der Bildung eines HRS (2000 Pulse $+0.70V$) und (b) der Bildung eines LRS (2000 Pulse $-0.66V$). Zusätzlich sind jeweils die Startwerte R_{Start} des letzten Widerstandes vor Beginn der Messung und die beiden charakteristischen Größen $R_{ohm}(t = 0)$ und $R_{ohm}(t \to \infty)$ aus den Anpassungen eingetragen (siehe Formeln bzw. grüne Linie). (c) Geeignete Darstellung für das Zeitgesetz Gl. 7.10 mit $n = 1/3$ zeigt unterschiedliche charakteristische Zeiten (Steigungen) der beiden Prozesse (d) Spannungsabhängigkeit der charakteristischen Zeit τ durch (nicht gezeigte) Anpassung weiterer Daten aus Abb. 7.12 (Als „Zeit“ wurde jeweils die Pulsnummer mit der Pulslänge ($2ms$) multipliziert).

7.7.2 Akkumulation und Sättigung des NS

Für die Untersuchung akkumulativer Effekte im NS wurde in Abbildung 7.14 analog ein Säulenkontakt mit Gruppen einheitlicher Pulse bei ansteigender Gruppenpulsspannung vermessen. Es zeigt sich ein deutlich komplexeres Verhalten, welches sowohl auf eine Überlagerung von NS und PS als auch eine Asymmetrie in der NS-Schaltabhängigkeit beruht.

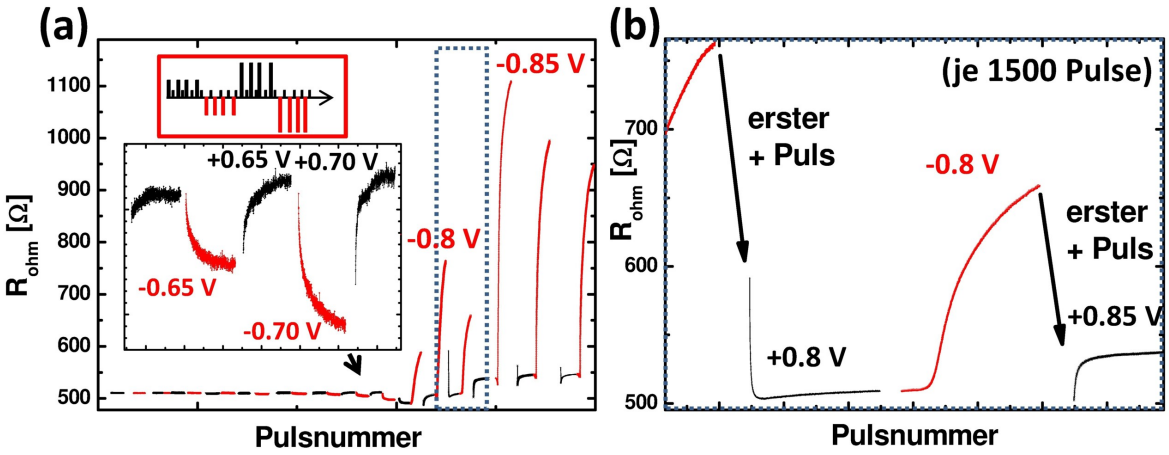

Abbildung 7.14: Akkumulationseffekte für NS an einem Säulenkontakt: Gruppen von jeweils 1500 identischen Puls- und Messpulspaaren (schwarz: $U > 0V$, rot: $U < 0V$, die ohmschen Widerstände R^+ und R^- analog) mit zunehmender Pulsspannung und Polaritätsumkehr nach je 1500 Pulsen (siehe Pulsschema). (a) Gesamtverlauf des ohmschen Widerstands für zunehmendes $|U|$. Das Minibild zeigt den Beginn des PS mit typischen Akkumulationseffekten analog zu Abbildung 7.12 (a). (b) Vergrößerung des Bildauschnitts (blauer Kasten in (a)). Der erste Puls mit positiver Polarität sorgt jeweils für einen großen Widerstandssprung aus dem NS-HRS.

Zunächst wird ab ca. $0.5V$ ein PS mit dessen typischen Sättigungseffekten sichtbar. Diese sind im Minibild in 7.14 (a) gezeigt (vergleiche hierzu Abbildung 7.12 (a)). Bei weiterer Spannungserhöhung beginnt das NS (ab $U = 0.75V$). Der dort typischerweise auftretende Verlauf ist in Abbildung (b) dargestellt. (siehe auch Abbildung 7.15 (a)) Aus einem NS-HRS (rot) führt bereits der *erste Puls* mit positiver Polarität (schwarz) zu einer deutlichen Widerstandsreduktion. Dies setzt sich fort, jedoch nimmt die Widerstandsabnahme schnell ab. Nach Erreichen eines Minimums steigt der Widerstand trotz gleichbleibender Pulsstärke und -polarität bis zum Ende der Gruppe (1500 Pulse) an, wie es für einen PS zu erwarten wäre. Zu Beginn der nächsten Gruppe mit wieder negativer Pulspolarität (im NS wäre eine Widerstandserhöhung zu erwarten) gibt es zunächst keine Widerstandserhöhung. Es erfolgt sogar zunächst eine sukzessive Widerstandsreduktion (wie im PS z.B. in Abb. 7.15 (a)). Der Vergleich zeigt jedoch einen wichtigen Unterschied zur ungestörten PS-Akkumulation: Hier ändert sich zunächst der Widerstand kaum, um dann immer schneller zu fallen. Erst nach insgesamt ca. 200 Pulsen beginnt der NS-artige Anstieg des Widerstandes. Dieser Anstieg (NS-

Hochschalten) ist jedoch kontinuierlich und deutlich langsamer als der vorangehende, bei positiven Spannungen beobachtete Widerstandssprung (NS-Runterschalten), was eine deutliche Asymmetrie im Schaltverhalten des NS analog zum PS zeigt. Der HRS wird deutlich langsamer auf- als abgebaut. Daher ist auch hier nur eine asymptotische Sättigung der HRS Bildung mit fortschreitender Pulsanzahl zu erkennen.

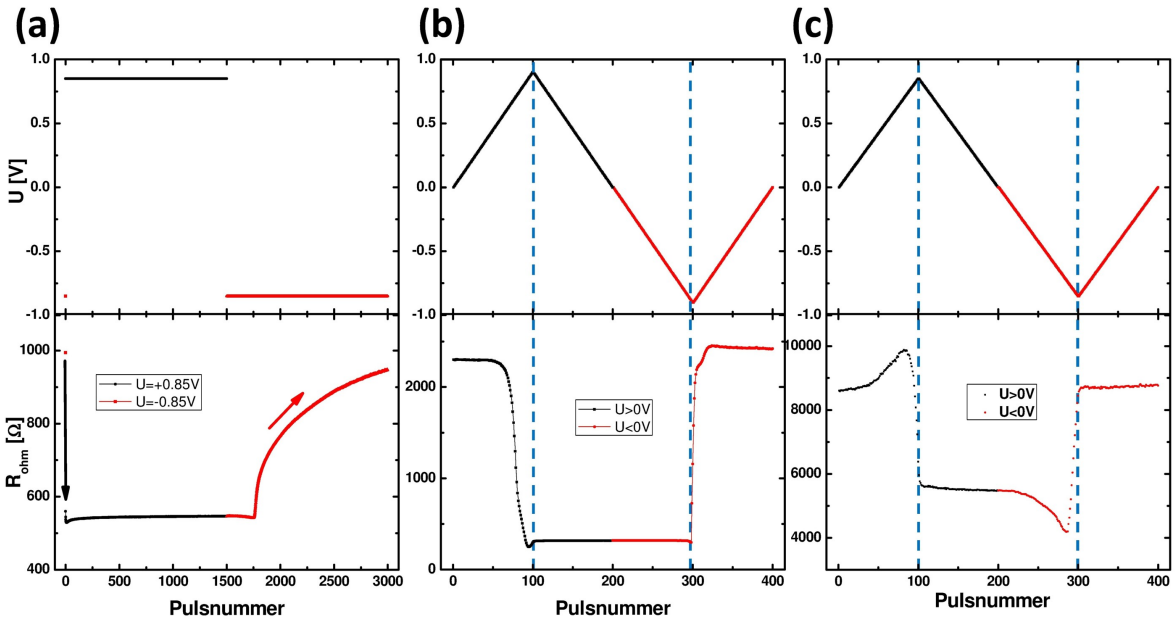

Abbildung 7.15: Ablauf der Schaltvorgänge zwischen NS-HRS und NS-LRS für verschiedene Spannungsabfolgen. Das obere Bild zeigt die zu den Pulsnummern korrespondierenden Anregungsspannungen, das untere jeweils den resultierenden ohmschen Widerstand. (a) Gleichbleibende (Gruppen-)Pulsspannung analog Abb. 7.14. Der letzte gemessene Widerstand der vorhergehenden Gruppe (NS-HRS) ist als einzelner roter Punkt bei Puls 0 eingetragen.(b) Probe **B** und (c) Probe **A** jeweils Rampenmessungen aus Abbildung 6.6.

Für die Akkumulationsmessungen im NS-Regime wurden Säulenkontakte mit ausgeprägtem NS gewählt. Die Abbildung 7.15 vergleicht solche Akkumulationsmessungen in (a) mit Rampenmessungen für zwei Kontakte mit unterschiedlich ausgeprägten PS-Anteilen (b und c). Der Abbau des NS-HRS erfolgt sehr schnell, was in (a) einen Widerstandssprung zur Folge hat, da die notwendige Spannung von Anfang an vorliegt. In der Rampenmessung (b) wird die Spannung jedoch kontinuierlich erhöht. Der Widerstand wird jedoch bereits vor Erreichen von U_{max} deutlich verringert, da auch kleinere Spannungen für das Herunterschalten ausreichen. Umgekehrt benötigt die Bildung des NS-HRS mit negativen Spannungspulsen offensichtlich mehr Spannung bzw. mehr Pulse. Dies hat in (a) einen langsamen, kontinuierlichen Widerstandsanstieg zur Folge. In der Rampenmessung in (b) ist die Widerstandserhöhung nur in einem schmalen Spannungsfenster um $-U_{max}$ erkennbar. Dabei setzt es sich auch nach Überschreiten von U_{max} noch fort, was auf zunehmende Spannung in der Grenzfläche der Oberelektrode zurückzuführen sein könnte. In der Rampenmessung in (c) hingegen ist keine

„Quasi"-Kopplung zu erkennen: Der PS erfolgt dort bei geringeren Spannungen als der NS anscheinend unabhängig von selbigem. Allgemein zeigen solche Proben deutlich mehr irreversible Verschiebungen. Eine Anreicherung von Leerstellen im Volumen, die schlecht an das elektrische Feld koppeln, würde eine geringere oder fehlende Kopplung und einen kontinuierlichen, permanenten Widerstandsanstieg verursachen.
Sequenzen von Spannungspulsen gleicher Amplitude, aber unterschiedlicher Anzahl können im Wesentlichen als eine zeitliche Variation der Anregung aufgefasst werden. Da aber der Abbau des NS-HRS innerhalb weniger Pulse erfolgt, ist solche Betrachtung nur bei Bildung des NS-HRS ($U < 0V$) möglich. Nimmt man in diesem Sinne an, dass der NS erst mit dem sichtbaren Widerstandsanstieg (siehe Abb. 7.16 (a) beginnt, lässt sich ab diesem Zeitpunkt das verallgemeinerte Zeitgesetz 7.10 mit einem Exponenten $n \approx 1/3$ anpassen. Dies ist in Abb. 7.16 (b) nur exemplarisch gezeigt, da durch die Überlagerung mit PS (und der damit unklare genaue Startzeitpunkt $t = 0$ für NS) eine Funktionsanpassung mit vier Unbekannten mit großen Fehlern behaftet ist.

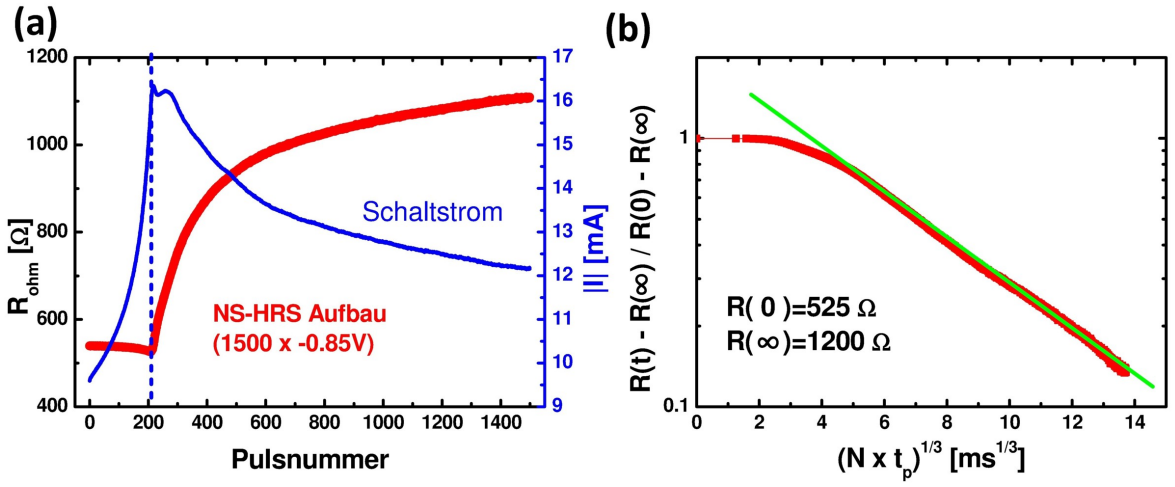

Abbildung 7.16: Detailbetrachtung der Verzögerung der NS-HRS-Bildung aus Abb. 7.14. (a) Ohmscher Widerstand nach jeweils Pulsen mit $U = -0.85V$ bzw. Pulsstrom (blau). (b) Geeignete Auftragung für allgemeines Zeitgesetz Gl. 7.10 ($n = 1/3$) für neu definierte Zeit t: Als Zeit wurde die Pulsanzahl ab Einsetzen des NS (gestrichelte Linie in (a), dort entsprechend $N = 0$) mit der Pulslänge ($2ms$) multipliziert, die Werte für $R(t \to 0)$ bzw. $R(t \to \infty)$ sind grob aus (a) abgeschätzt.

7.7.3 Pulszahl-Gedächtnis-Effekt

Die ohmschen Widerstände als Funktion der Anzahl von Spannungspulsen zeigen eine bemerkenswerte Eigenschaft der Schaltprozesse: Ein einzelner positiver Spannungspuls ist ausreichend um einen NS-HRS in einen NS-LRS zu überführen. Weitere positive Pulse verändern den Widerstand kaum, bestimmen aber, wieviele negative Spannungspulse notwendig sind, um den Übergang in den NS-HRS zu initialisieren. Dies ist in Abbildung 7.17 dargestellt. Die Abbildung zeigt die Anzahl notwendiger negativer Spannungspulse bis zum Beginn des Übergangs in den NS-HRS in Abhängigkeit von der Anzahl zuvor angelegter positiver Spannungspulse. In etwa ergibt sich ein Verhältnis von ca. $5-6$ positiven Pulsen zu einem negativen Puls für die Umkehr, bevor es zur NS typischen Widerstandszunahme kommt.

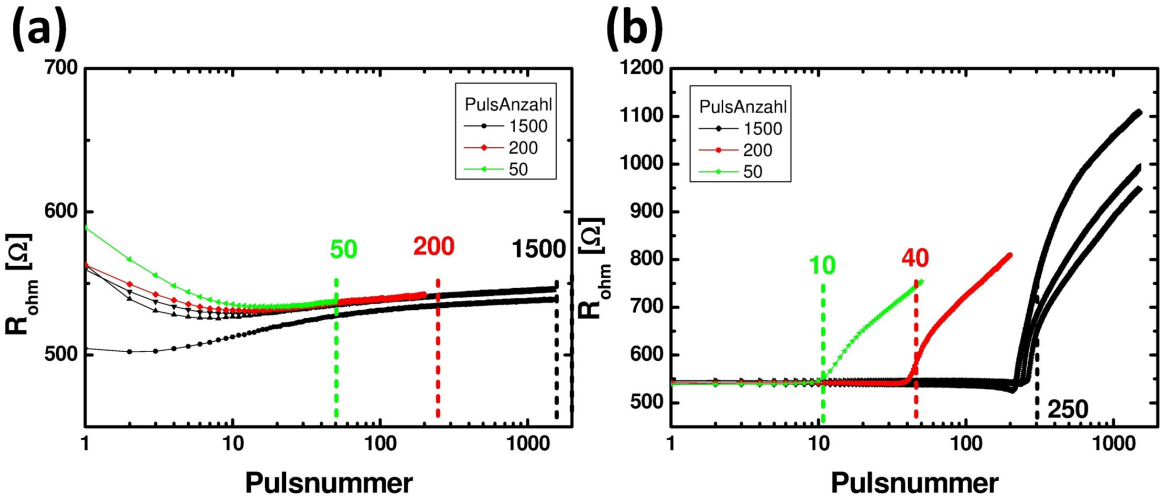

Abbildung 7.17: (a) Sättigung des ohmschen Widerstands nach unterschiedlicher Anzahl von Pulsen mit $+0.85V$ bzw. in (b) $-0.85V$. Es wurden jeweils zunächst erst die positiven (a), dann die negativen Pulsgruppen (b) gemessen (für 1500 Pulse (schwarz) sind je 3 Gruppen gezeigt). Die Pulsanzahl positiver Polarität im NS-LRS (a) beeinflusst das Rückschalten in den HRS mit negativen Pulsen (b).

Die Anwendbarkeit des exponentiellen Zeitgesetzes nach sichtbarem Widerstandsanstieg deutet darauf hin, dass der NS erst nach Erreichen dieses Punktes beginnt. Die „Pulszahlerhaltung“ zeigt eindeutig, dass es eine Art „Gedächtnis“ geben muss, bei dem n (positive) Spannungspulse vor dem sichtbaren Beginn einer Bildung des NS-HRS zunächst durch etwa $n/5$ (negative) Pulse aufgehoben werden müssen. Es bieten sich hierfür drei mögliche Mechanismen an, je nachdem ob das „Gedächtnis“ im PS-HRS (mit Kopplung der beiden Systeme), im NS-LRS oder durch ein gemeinsames Reservoir gebildet wird.[10]

Bei einer **Speicherung im PS-HRS** müsste dieser durch positive Pulse „überladen“ werden, um bei umgekehrter Polarität vor einem Herunterschalten erst wieder

[10] Detaillierte Diskussion, siehe Anhang 9.5

mit einer zur Beladung proportionalen Pulsanzahl „entladen“ zu werden. Ein solch anzahlerhaltender Mechanismus erscheint für eine Anhäufung von Sauerstoffleerstellen im PS-HRS-Modell eher fragwürdig. Als Kopplung wäre hierbei eine Umverteilung der Spannungen denkbar, bei der die Spannung immer nur an der jeweiligen HRS-Seite abfällt und jene erst in den LRS schalten muss, damit eine hinreichende Spannung an der anderen GF abfallen kann (siehe hierzu *Rozenberg et al.* [102]).

Bei einer **Speicherung im NS-LRS** wäre eine „Überladung“ durch positive Pulse deutlich leichter denkbar: Nach Erreichen des LRS wandert die aus der GF in das Volumen geschobene „Leerstellenfront“ eine zur positiven Pulsanzahl proportionale Entfernung von der Grenzfläche weg in das PCMO-Volumen. Dieser Prozess muss bei Spannungsumkehr erst rückgängig gemacht werden, bevor Leerstellen tatsächlich wieder die GF erreichen und zu einer Widerstandserhöhung durch NS führen können (siehe hierzu Abb. 9.7, Anhang). Dieses Modell kann jedoch nicht erklären, warum der Widerstand zunächst langsam erst kurz vor Beginn des NS deutlich abfällt (wird noch deutlicher im Schaltstrom in Abb. 7.16 (a)). Der vom NS unabhängige PS-HRS müsste zunächst schnell abnehmen. Eine **Speicherung im gemeinsamen Reservoir** von PS und NS erfolgt analog zur Speicherung im NS-LRS, nur dass die von der Oberelektrode im NS-LRS entfernten Leerstellen so weit in Richtung Unterelektrode wandern, dass sie ein schnelles Zurückschalten des PS-HRS mit negativen Pulsen zunächst verzögern. Problematisch sind bei diesem Modell jedoch besonders die notwendigen großen Migrationsdistanzen. Eine abschließende Klärung ist hier nicht möglich, so dass in der abschließenden Zusammenfassung und dem Modellvergleich zumindest die ersten beiden Modelle jeweils diskutiert werden müssen.

7.8 Modellbewertung und Alternativen

Abschließend wird das Sauerstoffleerstellenmigrationsmodell bewertet und zwei alternativen Modellen gegenübergestellt. Es wird bei der Betrachtung vorausgesetzt, dass es sich bei PS bzw. NS jeweils um den selben Mechanismus an der Unter- bzw. Oberelektrode handelt, da es sonst zu viele Diskussionsrichtungen gäbe. Dies ist durch die Diskussion der Dreipunktmessung in Kapitel 7.1 bzw. den offensichtlich unabhängigen, aber überlagerten Relaxationseffekten (z.B. Abb. 6.11) hinreichend motiviert. Alle drei Modelle sind kurz in Tabelle 7.3 zusammengefasst, im Detail anschließend jeweils in eigenen Kapiteln ausgeführt.

Modell	**manipulierter Parameter**	**Mechanismus**	**Beeinflussung Widerstand**
Sauerstoffleerstellenmigration	Sauerstoffleerstellendichte in der Grenzflächenregion	Ionenmigration zwischen Grenzflächenbereich und Volumen	· Unterbrechen von Bindungen · Bindungswinkel /-längen · Dotierung (Ladungsträgeranzahl) · Verstärkung durch Leerstellenordnung · defektinduzierter Metall-Isolator-Übergang
Sauerstoffmigration		lokale Ionenmigration zwischen Grenzflächenbereich und Zwischengitterplätzen (Leerstellenbildung)	
strukturell elektronischer Phasenübergang	Bindungswinkel in der Grenzflächenregion (spannungsstabilisiert)	struktureller Phasenübergang durch starke Akkumulation von Polaronen	· Bindungswinkel /-längen · Ladungsordnung

Tabelle 7.3: Modelle

7.8.1 Sauerstoffleerstellenmigration zwischen Grenzfläche und Reservoir

Modell: In diesem Modell erfolgt die Widerstandsänderung durch Austausch von Leerstellen zwischen einem Grenzflächen- und Volumenbereich durch thermisch gestützte Leerstellenmigration (negatives Feld an der Grenzfläche zieht Leerstellen an). Die Konzentration der Leerstellen an der Grenzfläche bestimmt den Gesamtwiderstand über den Anteil von isolierenden Bereichen aufgrund eines lokalen defektgetriebenen Metall-Isolator-Übergangs.

Diskussion: Die Eigenschaften der Transportprozesse können grob mit einem einfachen Modell der konzentrationsabhängigen und feldgetriebenen Leerstellenmigration in Kapitel 7.5 beschrieben werden. Die experimentellen Ergebnisse zu Spannungs- und Zeitabhängigkeiten sind hierzu grundsätzlich kompatibel: Die Größe des Schalthubes ist exponentiell von der Schaltspannung abhängig. Durch Vergrößerung der Pulslängen (oder deren Anzahl) kann mit geringerer Schaltspannung ein identischer Schalt-

effekt erreicht werden (siehe weitere Details zur Pulslängenabhängigkeit in *Scherff et al. 2015* [82]). Im direkten Vergleich zeigt sich der Schaltvorgang asymmetrisch. Die Bildung des HRS ist verzögert/erschwert im Vergleich zur Rückbildung (bzw. Bildung des LRS), was im Falle der HRS-Bildung durch erschwerte Migration gegen einen sich aufbauenden Konzentrationsgradienten interpretiert werden kann. Die Zeitabhängigkeit von PS und NS kann mit einer gestreckten Exponentialfunktion (Formel 7.10) mit Streckungsparameter $n \approx 1/3$ sowohl im elektrischen Feld (Schaltvorgang) als auch ohne Feld (Relaxation) beschrieben werden. Trotz unklarer Details zur Ursache dieses Parameters ist es plausibel anzunehmen, dass im feldfreien Zustand die selben Leerstellentransportprozesse ablaufen wie während des Schaltprozesses. Elektrische Spannung und gegebenfalls Temperatur wirken während des Schaltens damit beschleunigend bzw. richtungsgebend bis zur Sättigung eines spannungsabhängigen Nicht-Gleichgewichtes. Die Existenz eines spannungsbestimmten Gleichgewichtgrenzwertes wird untermauert durch die (meist nicht erreichte) Sättigung eines Endzustandes im HRS für lange/viele Pulse. Der unterschiedliche Einfluss der PCMO-Schichtdickenvariation auf PS und NS kann gut mit dem vorliegenden spannungs- und temperaturabhängigen Migrationsmechanismus an Ober-und Unterelektrode erklärt werden. Sowohl der vermutete thermische Unterschied zwischen den Probengeometrien als auch das Schalten bei tiefen Temperaturen nach sichtbarer Erwärmung (NDR) lassen auf eine kritische Rolle der Temperatur schließen. Zunehmende Schalteffekte trotz deutlicher Reduzierung der absoluten Leistung (z.B. Abbildung 7.4) scheinen zunächst für einen so elementar thermisch abhängigen Mechanismus ein Widerspruch zu sein. Eine Erklärung wäre hier nur eine starke lokale Erwärmung durch die Lokalisierung der Stromdichte in einem elektrischen Transportmodell an den GF über sehr feine Leitungskanäle. Aufgrund des jeweils erreichten stationären Zustands der Erwärmung ist diese Vorstellung jedoch problematisch.

Ansonsten konnte mit dem Leerstellenmodell unter Berücksichtigung der Vorstellung einer GF mit größtenteils isolierenden Bereichen die Eigenschaften (z.B. E_a und CMR) der jeweiligen Zustände HRS und LRS sowohl für NS als auch PS erklärt werden. Eine deutliche Erhöhung der Schaltspannungen durch Stöchiometriefehler, insbesondere durch zusätzliche Leerstellen aufgrund der Herstellung, ist zunächst nicht verständlich. Eine mögliche Erklärung wäre die Annahme, dass eine Migration gegen einen erhöhten Gradien der Leerstellendichte zu einer Mobilitätsveringerung führt, wie es schon für eine Sättigung des HRS angenommen werden muss.

Insgesamt gravierender wirken sich in jedem Fall auf die Motivation des Modells zu geringe Mobilitäten der Leerstellen aus. Durch die relativ unklare Verteilung des elektrischen Feldes kann bei entsprechender Größe eine relativ schnelle Migration während des Schaltens noch begründet werden: In einem Transportmodell an den GF über sehr feine Leitungskanäle mit entsprechender Spannungskonzentration an den Engstellen wäre ein maximaler Feldbeitrag von $1V/1nm = 10^{+9}V/m$ über eine Sprungweite $a_{hopp} \approx 0.4nm$ bis zu $0.4eV$. Nimmt man für PCMO eine Aktivierungsenergie für

Sauerstoffleerstellenmigration von etwa $1eV$[11] an, so wäre diese (maximale) Größenordnung mit dem beschriebenen lokalen Spannungsabfall durchaus ausreichend. Auch geringerer Spannungsabfall bei geringerer Feldstärke mangels Feldlokalisierung könnte durch eine (lokale) thermische Unterstützung kompensiert werden. Ohne elektrisches Feld im Relaxationsregime und damit auch bei $T \approx RT$ kann jedoch, rein thermisch aktiviert, keine nennenswerte Leerstellendiffusion auf Basis eines einfachen Konzentrationsgradienten auf den beobachteten Zeitskalen stattfinden. Es muss ein extremer Konzentrationsgradient und eine entsprechende konzentrationsabhängige Verringerung der Aktivierungsenergie angenommen werden. Extrem kurze Reichweiten (wenige Sprünge) können nicht als Erklärung angeführt werden. Gerade die Verzögerung des NS-HRS mit Puls-Gedächtnis-Effekt in Kapitel 7.7.3 fordert in diesem Modell eher größere Migrationsstrecken, deren Zurücklegen eine Art Gedächtnis bildet. Zu geringe theoretische Diffusionsgeschwindigkeiten werden teilweise ebenfalls in der Literatur angemerkt. *Nian* [9] postulierte z.B. hierzu eine deutliche Erhöhung der Defektmobilität durch die starke Ladungsträgerinjektion während des Pulses, ohne auf die Problematik der feldfreien Relaxation einzugehen. Allgemeiner wird z.B. von *Baikalov* [52] (auch aufgrund der vorliegenden extrem hohen Herstellungswiderstände) eine hohe Inertialdefektdichte als mögliche Ursache für Mobilitätserhöhung aufgeführt. Damit wäre unverständlich, warum bei den hier verwendeten, relativ niederohmigen und damit defektärmeren Proben ebenfalls deutliche Schalteffekte auftreten.

Fazit: Rein qualitativ lassen sich alle hier gezeigten Eigenschaften der Effekte mit diesem Modell gut erfassen, jedoch bleiben generelle Widersprüche bei der Kinetik des Mechanismus. Während des Schaltpulses können diese Widersprüche durch nur schwer abschätzbare lokale Effekte (elektrisches Feld und Erwärmung) teilweise aufgelöst werden, für die feldfreie Relaxation der Zustände sind diese Annahmen jedoch nicht möglich.

7.8.2 Sauerstoffmigration zwischen Grenzfläche und Zwischengitter

Modell: Analog zum Leerstellenmigrationsmodell wird bei diesem Modell der Widerstand durch eine Veränderung der Sauerstoffleerstellendichte an der GF mit den möglichen Folgen (siehe Tabelle 7.3) diskutiert. Anstelle des Austausches mit einem entfernten Reservoir wird hier zur Bildung des HRS der Sauerstoff (thermisch unterstützt) durch elektrochemische Leerstellenbildung an den Edelmetall-Elektroden lokal vom elektrischen Feld in Zwischengitterplätze gedrängt. Auch hier wird ein leerstellengetriebener Metall-Isolator-Übergang als Ursache der Widerstandserhöhung angenommen.

[11] siehe *Scherff et al. 2015* [82] für Motivation

Diskussion: Eine solche Leerstellenbildung für die Bildung des HRS bei negativen Spannungen wäre anstelle einer langreichweitigen Migration konkret denkbar durch Reduktion des PCMO-Bereiches an den Grenzflächen zur Metallelektrode und damit Oxidation des ferneren Bereich/ Zwischengitters. Dies könnte thermisch unterstützt durch eine deutliche Temperaturerhöhung während der Bildung des HRS stattfinden. Der HRS mit Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen ist dabei der „unnatürliche“ und instabile Zustand des Systems. Von diesen Plätzen kann der Sauerstoff durch elastische Verspannung getrieben auch ohne Feld und Temperatur vergleichsweise schnell wieder in die Leerstellen zurückwandern und damit die relativ schnelle feldfreie Diffusion erklären. Motivation dieses Modells ist die Interpretation von *Schulman et al.* [69] an Relaxationseffekten, welche durch die Überlebenswahrscheinlichkeit eines Zwischengitteratoms in einem „See aus Leerstellen“ beschrieben werden. Die verwendete gestreckte exponentielle Zerfallsfunktion $R_{HRS}(t) \propto exp(-t^n)$ mit $n \approx 1/2$ kann durchaus mit den hier gemachten Beobachtungen mit $n \approx 1/3$ verglichen werden. Anstelle der bei *Schulman* gefolgerten $2d$-Diffusion (in Korngrenzen) müsste wegen $n = d/(d+2)$ hier ein $1d$-Medium angenommen werden, was kompatibel mit einer hier vorliegenden eher großen mittleren Korngröße von etwa $200 - 300nm$ ist. Eine anfänglich erhöhte Leerstellenkonzentration könnte in diesem Modell, wie beobachtet, tatsächlich erst bei höherer Schaltspannung zu Schalteffekten führen, da ein Überschuss an Leerstellen die Überlebenswahrscheinlichkeit von Zwischengittersauerstoff senkt. Da für ein solches Modell Spannungen und Temperatur (bei Bildung des HRS) eine wesentliche Rolle spielen, sind diesbezügliche experimentelle Ergebnisse ebenfalls plausibel. Auch wenn die deutlich geringeren Distanzen während des Schaltens und die Triebkraft des starken Misfits auf dem Zwischengitterplatz für den Relaxationseffekt hilfreich für die Erklärung sind, so können für die Möglichkeit Sauerstoff auf Zwischengitterplätze zu bringen nur indirekte Hinweise durch Vergleich mit ähnlichen Systemen gefunden werden. Analog zu Sauerstoffkettenstrukturen, z.B. in $LaTiO_x$ mit einem über-stöchiometrischem Sauerstoffgehalt von $x > 3$ [107], wären lokal im Nicht-GG auch im PCMO Zwischengitteranreicherungen denkbar.
Es ergeben sich jedoch andere Widersprüche bei der Interpretation der hier gemachten Beobachtungen: Im Wesentlichen erklärt das Modell nur Bildung und Relaxation des HRS. Der HRS kann analog zur oben erläuterten Leerstellenmigration angepasst werden und erlaubt ein „Verstecken“ der Defekte durch Bilden einer isolierenden Phase mit geringerer Gesamtaktivierungsenergie E_a der verbleibenden Bereiche. Die Eigenschaften des LRS sind problematisch: Der LRS mit entleertem ZWG sollte prinzipiell weder eine Relaxation zu höheren Widerständen noch eine erhöhte Aktivierungsenergie bzw. einen Mangel an CMR im Vergleich zum HRS zeigen. Auch ist die Verzögerung des NS-HRS mit Pulszahl-Gedächtnis-Effekt nicht verständlich, da es im LRS nur ein leeres Reservoir gibt.

Fazit: Das Modell kann durch Betrachtung eher kurzreichweitiger Migrationseffekte von Sauerstoffatomen, dominiert durch elastische Verspannung, kinetische Widersprüche des langreichweitigen Leerstellenmigrationsmodells umgehen. Elementare hier ge-

machte Beobachtungen, insbesondere für Eigenschaften des LRS und der Verzögerung des NS-HRS („Gedächtnis-Effekt“) lassen sich jedoch nicht erklären.

7.8.3 Strukturell elektronischer Phasenübergang

Modell: Um die kinetischen Aspekte beider zuvor aufgeführter Leerstellenmodelle zu umgehen, kann auch ein Modell unter direkter Berücksichtung der Elektron-Gitter-Korrelation bei Änderung des Widerstands durch reversible Wechsel der Gitterstruktur des PCMOs und dadurch induzierte elektrische Phasenübergänge entwickelt werden. Da das PCMO im Ausgangszustand bei RT in $Pbnm$-Phase vorliegt und damit auch in etwa den LRS bildet, muss der HRS durch eine hochohmige, andere Phase gebildet werden (der HRS ist der „unnatürliche“ Zustand des Systems). Die bei tiefen Temperaturen beobachtbare, isolierende ladungs- und orbitalgeordnete (CO/OO) $P2_1mn$-Phase wäre ein plausibler Kandidat, der bei RT überlicherweise jedoch thermodynamisch nicht stabil ist. Eine elektrisch erzeugte, durch in-situ-TEM beobachtete Bildung einer ähnlichen, inkommensurablen ladungsgeordneten Phase bei RT durch *Jooss et al. (2007)* [13] zeigt die mögliche Existenz geordneter Bereiche. Die geordneten Phasenbereiche konnten durch ein elektrisches Feld vergrößert bzw. nach Polaritätsumkehr verkleinert werden. Auch ein feldfreier, langsamerer Abbau konnte als Relaxationseffekt beobachtet werden. Der reversible Wechsel zwischen diesen beiden Phasen ist daher die Grundlage dieses Modells. Ein genauer Zusammenhang mit dem elektrischen Widerstand konnte jedoch nicht bestimmt werden.

Diskussion: Auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte in-situ-TEM-Untersuchungen konnten bei einem ähnlichen System ($Au/PCMO/Nb : STO$, siehe Ergebnisse in *Norpoth et al. (2014)* [108]) nach Widerstandsänderungen Phasenumwandlungen in die CO-Phase dokumentiert werden. Die beobachteten $2b$-Überstrukturen unterscheiden sich jedoch von den bei *Jooß et al.* gemachten Beobachtungen und konnten aufgrund des nicht zwangsläufigen Auftretens nicht eindeutig den remanenten Widerstandsänderungen zugeordnet werden. *Liao et al. (2012)* [58] konnten ebenfalls während in-situ-TEM-Experimenten Umwandlungen in PCMO induzieren, ordnen diese jedoch Sauerstoffmigration zu (im Wesentlichen auf Grundlage ihrer geringen Geschwindigkeit von wenigen nm während ca. $300s$ angelegter Spannung). Im Modell bildet sich eine quasi homogene, hochohmige Phase an der GF und wächst mit zunehmender Pulslänge bzw. -stärke tiefer in das Oxid, was gut mit der beobachteten Pulslängenabhängigkeit bzw. dem sättigenden Charakter des Schaltens vereinbar ist, wenn es eine mit der Größe bzw. dem Schalthub zunehmende Rückstellkraft gibt. Eine bei zunehmender Größe der hochohmigen Phase zunehmenden Domänenwandgrenzflächenenergie kann aufgrund der eher parallelen $1-d$ Geometrie nicht vorliegen. Letztere würde sich eher oberhalb einer kritischen Spannung quasi ungehindert weiterbewegen, was nicht der beobachteten Sättigung entspricht. Denkbar wäre eine mit dem Volumen oder Abstand zur Grenzfläche zunehmende, aufzuwendende Verzerrungsenergie, die gleichzeitig als Rückstellkraft dient. Insgesamt müsste angenommen werden, dass das System ein

Gleichgewicht erst bei extrem langen Zeiten erreicht, um zu erklären warum schwächere, jedoch längere Pulse identische Widerstandsänderungen erzeugen.
Insbesonders die Annahme einer ladungsgeordneten Phase als Grundlage des HRS liefert Widersprüche mit experimentellen Ergebnissen. Diese Phase müsste sehr hochohmig sein, um die beobachteten Widerstandsänderungen erklären zu können, gleichzeitig jedoch geringe Aktivierungsenergien und einen CMR aufweisen können. Auch muss sie bei hohen Temperaturen stabil bleiben (Temperaturen bis nahe an den Schmelzpunkt der Elektroden können auftreten). Des Weiteren zeigt die Variation von Herstellungsparametern [12] Auswirkungen auf den Schalteffekt, können ihn jedoch auch nicht vollständig unterdrücken, obwohl bei diesen Proben eindeutig der CMR (und damit die Fernordnung der CO/OO-Phase) bei tiefen Temperaturen unterdrückt wird. Die unterschiedlichen Herstellungstemperaturen zeigen sogar vergleichbare Schalteffekte, unabhängig von der Kristallstrukur/Defektdichte, was bei einem subtilen Ordnungsphänomän unverständlich ist.
Generell bleibt auch die genaue Kopplung zwischen elektrischem Feld und Wachstum bzw. Abbau der hochohmigen Phase unklar. Die bei tiefen Temperaturen beobachtete Auflösung der dort gebildeten Ladungsordnung durch große elektrische Felder (CER-Effekt) kann hierbei nicht als identischer Mechanismus betrachtet werden, da er nicht remanent[13] und vor allem polaritätsunabhängig (unipolar) ist. Die mit einem bipolartem Schaltmechanismus unvereinbare Polaritätsunabhängigkeit zeigt sich ebenfalls bei einem für das $LCMO$-System postuliertem, elektrisch induziertem Übergang zwischen kubischer (LRS) und Jahn-Teller verzerrter Phase (HRS/ Ausgangszustand) [70].

Fazit: Das Modell kann kinetische Widersprüche der Migrationsmodelle umgehen, es bleiben jedoch deutlich mehr Fragen unbeantwortet als bei den Migrationsmodellen. Elementare Eigenschaften wie Stabilität bei hohen Temperaturen, das Fehlen einer pulslängenunabhängigen kritischen Spannung bzw. plausiblen Rückstellkraft, Unabhängigkeit von Defektdichten (ohne Stöchiometriefehler), die besonderen Eigenschaften von LRS bzw. HRS und die Verzögerung des NS-HRS[14] lassen sich nicht schlüssig erklären. Auch mechanistische Details wie die Kopplung von elektrischem Feld und den jeweiligen Phasen bleiben unklar.

[12] unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen bzw. A-Platzbelegungen
[13] im Vergleich zum hier betrachteten Schalteffekt
[14] Pulszahl-Gedächtnis-Effekt

Kapitel 8

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der elektrisch induzierte Widerstandsschalteffekt in *Edelmetall*-PCMO-*Edelmetall*- Sandwichkontakten aus Dünnschichtfilmen untersucht. Hierzu wurden elektrische Charakterisierungen bei verschiedenen elektrischen Feldstärken, Temperaturen und Magnetfeldern für verschiedene Herstellungsparameter des PCMOs und der Elektroden durchgeführt.

Aufgrund der geringen Widerstände der *Edelmetall*-PCMO-Grenzflächen müssen für elektrische Messungen die Kontaktflächen der Sandwichkontakte durch verschiedene Strukturierungsverfahren der Elektroden bzw. des PCMO-Films auf wenige μm^2 begrenzt werden. Durch Variation dieser Kontaktgeometrien konnte gezeigt werden, dass der Gesamtwiderstand der Sandwichkontakte sich in einem Serienschaltbild aus zwei Grenzflächen- und einem Volumenwiderstandbeitrag vergleichbarer Größenordnung beschreiben läßt. Der dem PCMO zuzurechnende Volumenwiderstand in der Sandwich-Struktur weißt dabei die typischen spezifischen Widerstände und Korrelationseigenschaften auf, wie sie von Volumenproben bzw. epitaktischen Filmen auf MgO- und STO-Substraten bekannt sind. Der Grenzflächenwiderstand der vorliegenden Sandwichstrukturen wird in der Literatur meist als Raumladungszonen-dominiert angenommen. Im Gegensatz dazu zeigen die experimentellen Befunde, dass der Transport über die Grenzflächen wie im PCMO-Volumen durch die Mobilität kleiner Polaronen bestimmt ist. Somit ist sowohl der Volumen- als auch der Grenflächenanteil des Widerstandes durch die Spannungsabhängigkeit der polaronischen Leitfähigeit, die Änderungen durch elektrisch bzw. magnetisch induzierte kolossale Widerstandseffekte (CER bzw. CMR) sowie negativ-differentielle Effekte in Widerstand bzw. Leitfähigkeit (NDR bzw. NDC) durch Joulesche Erwärmung beeinflusst. Die Analyse der Strom-Spannungskennlinien unter Berücksichtigung dieser verschiedenen Aspekte stellt einen zentralen Teil der Arbeit dar.
Durch die Depositionsparameter für die PCMO-Schicht lassen sich die Korrelationseffekte im Volumen und in der Grenzfläche beeinflussen. So kann z.B. die langreichweitige Polaronenordnung und der damit assoziierte CMR-Effekt bei niedrigen Depositionstemperaturen unterdrückt werden, eine Reduktion der Ca-Dotierung bzw. des

Sauerstoffgehaltes erhöhen zusätzlich auch den spezifischen Widerstand. Durch Wahl der Depositionsparameter der Oberelektrode kann ebenfalls der Widerstand deutlich erhöht werden, ohne jedoch die Korrelationseigenschaften des Systems zu verändern. Dies legt ein heterogenes Modell für die Grenzfläche nahe. Präparationsbedingte, erhöhte Defektdichten führen lokal zu einem defektinduzierten Metall-Isolator-Übergang, während andere Bereiche noch die Transporteigenschaften von nahezu defektfreien PCMO zeigen. Sie weisen damit auch die für PCMO typischen kolossalen Widerstandseffekte (CMR- und CER-Effekte) auf und bestimmen über ihren effektiven Querschnitt den Grenzflächenwiderstand.

Bei elektrischen Spannungen oberhalb von $0.5V$ treten zusätzlich remanente Widerstandsänderungen auf. Diese konnten einem einzigen Schaltmechanismus zugeordnet werden, der an beiden Grenzflächen auch gleichzeitig auftreten und sich damit in Widerstandsänderungen überlagern kann. Die Zuordnung der einzelnen Schalteffekte zusammen mit jeweiligen Relaxation- und Akkumulationseffekten in überlagerten und damit komplexen Schaltverläufen stellt einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Der identifizierte Mechanismus zeigt hierbei eine eindeutige Polarität - der hochohmige Zustand bildet sich an der Anode - und kann dadurch als bipolarer Mechanismus klar von unipolaren Effekten wie dem elektrischem nicht-remanenten CER-Effekt oder den Auswirkungen Joulescher Erwärmung (NDR und NDC) abgegrenzt werden.
Weder die Wahl der Herstellungsparameter für die PCMO-Schicht noch der Oberelektrode verändern den generellen Schaltmechanismus. Er ist somit z.B. auch nicht an das Auftreten einer langreichweitigen Ladungsordnung gebunden. Da die polaronischen Kenngrößen im Wesentlichen ebenfalls nicht durch das Schalten verändert werden, liegt es nahe, den Widerstandhub als eine Änderung des effektiven Querschnitts der leitfähigen Bereiche an den Grenzflächen zu interpretieren. Widerstandsänderungen basieren in diesem Modell damit auf Änderungen der Defektdichten in Grenzflächennähe, z.B durch feldgetriebene Sauerstoffmigration. Hierzu könnte auch die experimentell beobachtete, im Einklang mit Simulationsergebnissen stehende, starke Joulesche Erwärmung während des Schaltens über eine Erhöhung der Sauerstoffionenmobilität wesentlich beitragen. Eine aus der Migration resultierende Leerstellenakkumulation führt zunächst über die Elektronendotierung zu einer reduzierten Ladungsträgerdichte der Loch-Majoritätsträger. Ein hierüber hinaus auftretender, stark konzentrationsabhängiger Metall-Isolatorübergang sollte jedoch die eigentliche Ursache für die gravierende Widerstanderhöhung sein.

Die Hinweise auf einen Leerstellenmechanimus sind insgesamt eher indirekter Natur. Ein direkter Nachweis erfordert eine ortsaufgelößte und chemisch sensitive Analyse in mikroskopischen Strukturen unter elektrischer Stimulation, z.B. mittels EELS[1] in einem geeigneten Transmissionselektronenmikroskop. Diese Arbeit zeigt als Grundlage hierfür nun neben relevanten Spannungs- und Zeitregimen, dass Schalteffekte und da-

[1] electron energy loss spectroscopy

mit Leerstellenkonzentrationsänderungen an beiden Grenzflächen stattfinden können, dass Akkumulation immer an der Anode stattfinden sollte und dass die Überlagerung der an beiden Grenzflächen stattfindenden Prozesse in die Interpretation des Widerstandswertes einfließen muss.

„Man merkt nie, was schon getan wurde; man sieht immer nur das, was noch zu tun bleibt.“
Marie Curie

Kapitel 9

Anhang

9.1 Abkürzungen

HRS	hochohmiger Zustand (high resistance state)
LRS	niederohmiger Zustand (low resistance state)
BE	Unterelektrode (bottom electrode)
TE	Oberelektrode (top electrode)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
REM	Rasterelektronenmikroskop
GF	Grenzfläche
HL	Halbleiter
AFM	Rasterkraftmikroskop
C-AFM	Rasterkraftmikroskop mit el. leitfähiger Spitze
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
CER	colossal electric resistance
CMR	colossal magnetic resistance
NDR	negative differential resistance
NDC	negative differential conductivity
FIB	focussed ion beam
PLD	pulsed laser deposition
PS	Positives Schalten
NS	Negatives Schalten
KL	Kennlinie
VS	Herstellungszustand (virgin state)
TAP	thermisch aktivierter Polaronentransport
IBS	ion beam sputtering

9.2 Auswirkung der Kontaktgeometrie

Details der Kontaktgeometrie beeinflussen sowohl den elektrischen Transport als auch das remanente Widerstandsschalten. Die Unterschiede zwischen Säulen- und Flächenkontakten bzw. die Auswirkung unterschiedlicher PCMO-Schichtdicken werden im Folgenden dargestellt. Generell scheint die jeweils unterschiedliche thermische Ankopplung die wesentliche Ursache der beobachteten Unterschiede zu sein.

9.2.1 Vergleich Säulen- und Flächenkontakte

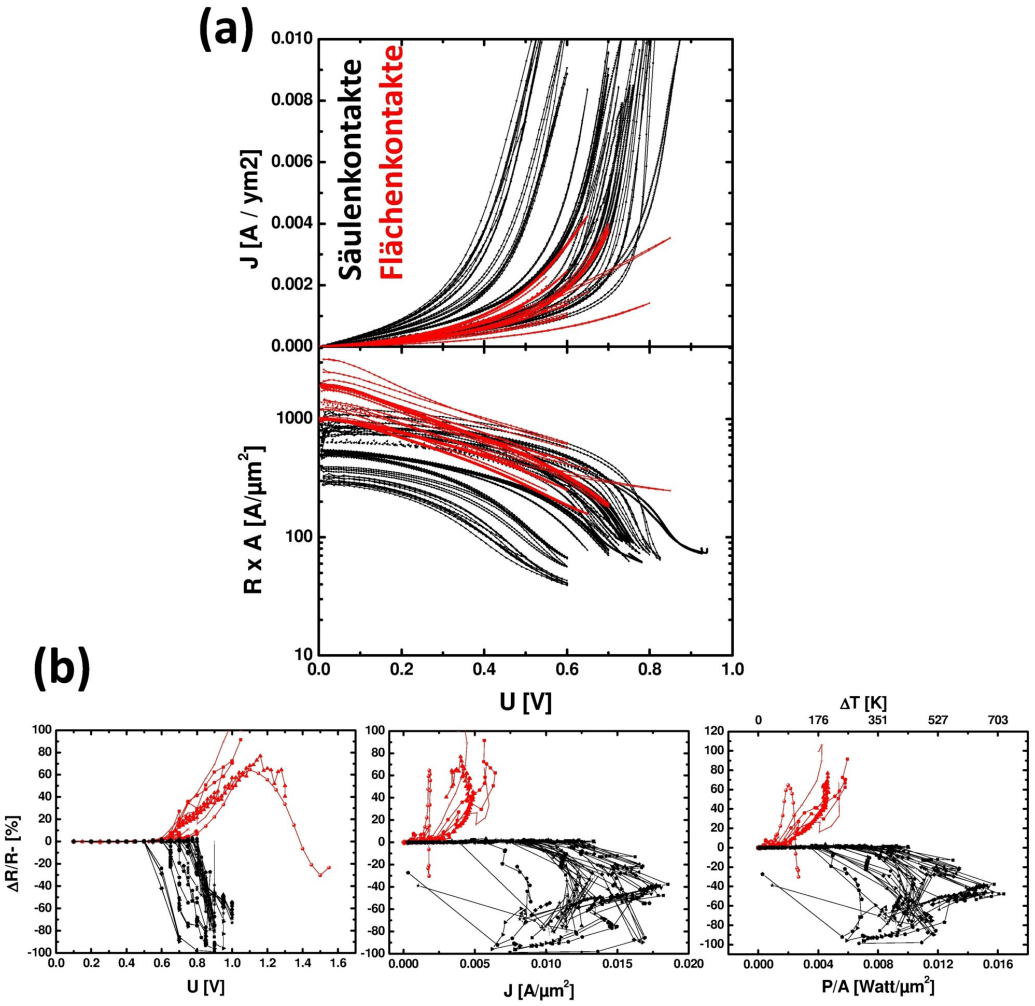

Abbildung 9.1: Vergleich von Flächen- und Säulenkontakten (Pt) mit ähnlichen Herstellungsparametern: (a) Kennlinien (vor dem Schalten) und (b) Schalthübe $\Delta R = R^+ - R^-$ aus sukzessiven Rampenmessungen gegen U, J und Leistungsdichte P/A. Die Joulesche Temperaturerhöhung wurde mit $\Delta T_{Joule} = q \cdot U \cdot J$ und $q = 100\,000 K\mu m^2/Watt$ abgeschätzt.

Obwohl auch Säulenkontakte ein PS vor dem NS-Regime zeigen können (siehe Abb. 6.6), zeigen Flächenkontakte grundsätzlich ein wesentlich ausgeprägteres PS. In diesem Kapitel werden mögliche Ursachen betrachtet. Für einen Übersichtsvergleich der Schalteigenschaften von Flächen-und Säulenkontakten wurden die Kennlinien und Schalthubverläufe (Rampenmessungen) einer großen Anzahl von Proben mit ähnlichen Herstellungsbedingungen in Abbildung 9.1 aufgetragen. Die kleinen Unterschiede zwischen den Kontakten, insbesondere bei Säulenkontakten, ergeben sich durch kleine Variation der Herstellungsparameter (z.B. Sauerstoffgabe bei Deposition der Oberelektrode). Generell zeigen Flächenkontakte eher höhere Widerstände als Säulenkontakte. Ganz klar ist der Unterschied im Schaltverhalten in den Schalthüben (gegen U) zu erkennen. Die Auftragung gegen J lässt vermuten, dass gerade bei hohen Spannungen Säulenkontakte deutlich mehr Stromdichte aufweisen, was höherer Erwärmung zugeordnet werden könnte. Die Erwärmung könnte einerseits direkt auf das Schalten einwirken oder eine höhere Stromdichte erlauben, die in einem Serienschaltbild an einem Teilwiderstand jeweils auch eine höhere Spannung liefert. Insgesamt handelt es sich um ein komplexes System, dennoch ist es offensichtlich, dass ein PS bei Säulenkontakten wahrscheinlich eher vom NS überdeckt wird.

Der flächige PCMO-Film bei Flächenkontakten im Vergleich zum begrenzten PCMO bei Säulenkontakten kann als Ursache der Unterschiede ausgeschlossen werden, da Säulenkontakte mit verbliebenem PCMO-Film (Abbildung 9.2) sich nicht wesentlich von reinen Säulenkontakten unterscheiden[1]. Es scheint eher die bei Säulenkontakten notwendige Spitzenkontaktierung und ihre vermutlich deutlich andere thermische Ankopplung im Vergleich zu Flächenkontakten verantwortlich für Unterschiede zwischen Flächen- und Säulenkontakt zu sein.

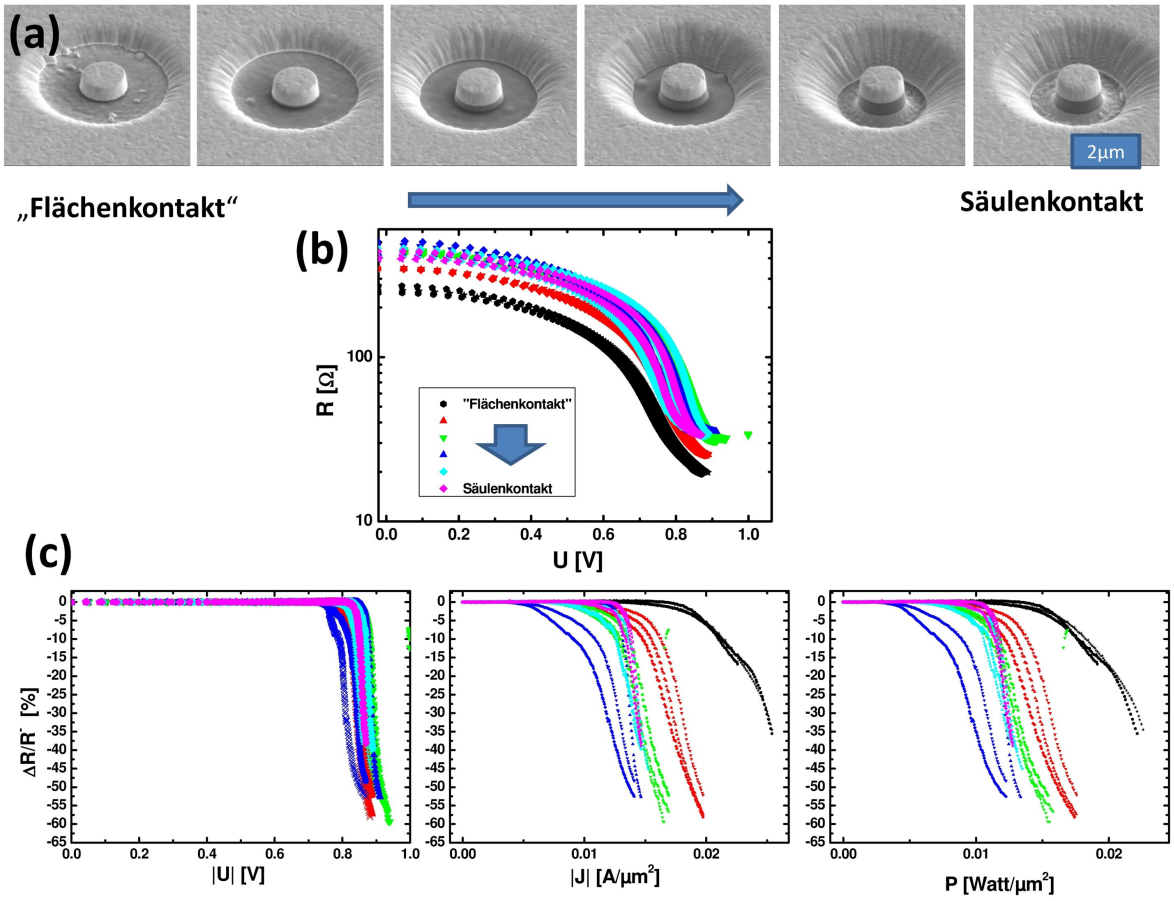

Abbildung 9.2: Übergang von „Flächen“- und Säulenkontakten durch unterschiedliche tiefe Abtragungen der PCMO-Schicht im FIB bei sonst typischer Säulenherstellung und -kontaktierung. (a) REM-Aufnahmen unterschiedlicher Stufen, von denen jeweils drei Kennlinien in (b) bzw. resultierende Schalthübe aus Flipmodemessungen in (c) gezeigt sind. Eine Verstärkung des PS bei flächigem PCMO-Film ist nicht erkennbar. Für die Bestimmung der Strom- und Leistungsdichte wurde jeweils eine identische Fläche verwendet, was aufgrund der Durchmesserabnahme bei längerer FIB-Abtragzeit zu Unterschätzung bei Säulenproben führt. Fazit: Eher die Kontaktierungsmethode bestimmt das dominierende Schaltverhalten.

[1]Unter der Annahme, dass FIB-Schäden auf dem PCMO durch Abtrag der Oberelektrode keine Rolle spielen.

Unterschiede im Herstellungsprozess der Geometrien betreffen insbesondere die Behandlung des PCMO-Films vor Deposition der Oberelektrode und die Verwendung von Sauerstoff bei Deposition letzterer. Durch die lithographischen Prozesse wird bei Flächenkontakten der PCMO-Film zwangsläufig stärker verschmutzt.

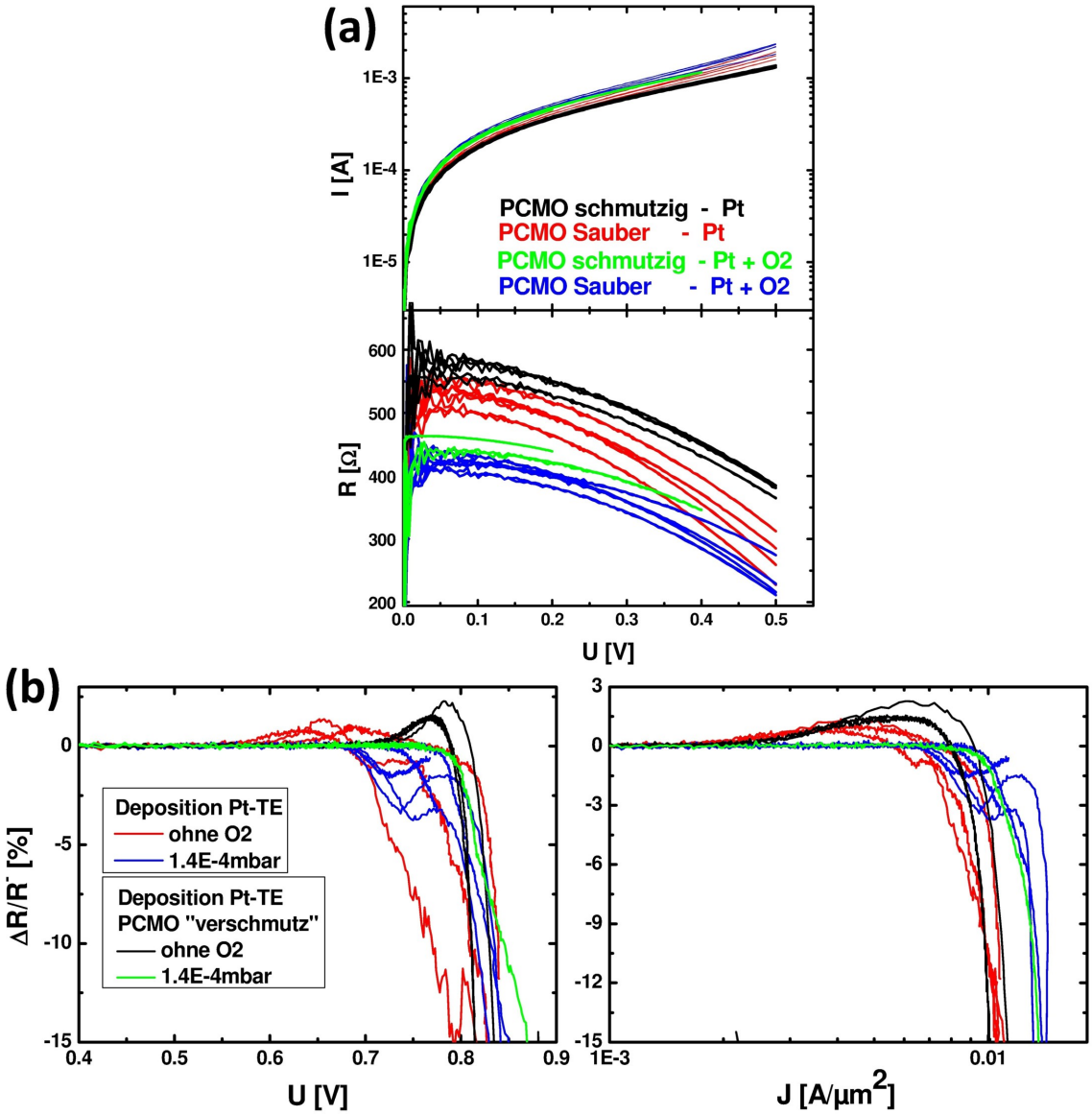

Abbildung 9.3: Einfluss von PCMO-Oberflächenverschmutzung und Deposition der Oberelektrode mit Sauerstoffhintergrunddruck bei Säulenkontakten (siehe Text für Details). (a) Transport und (b) Schalteigenschaften aus Flipmodemessungen an jeweils mehreren Kontakten mit farblicher Sortierung nach Herstellungswiderstand R_{ohm}

Es konnte gezeigt werden, dass die Verschmutzung nicht Ursache des Unterschiedes zwischen Säulen-und Flächenkontakt ist, die Deposition der Oberelektrode mit Sauer-

stoff den PS jedoch im Falle von Pt als Oberelektrode verstärkt sichtbar machen kann. Hierzu wurden zwei PCMO-Filme mit Pt-Unterelektrode hergestellt, wobei ein Film anschließend nach Standardrezept für Flächenkontakte mit Photolack, Wasser, Entwickler und abschließend Aceton behandelt wurde („schmutzig“). Auf beide Filme wurden jeweils zwei getrennte Bereiche mit Pt-Oberelektroden bei RT deponiert, einmal mit, und einmal ohne Sauerstoffhintergrunddruck. Die Kennlinien und Schalteigenschaften (Schalthubabhängigkeiten) von Säulenkontakten aus diesen vier Kombinationen sind in Abbildung 9.3 dargestellt. Für beide Filme (Standardsäulen und „verschmutzter“ Standardflächenkontakt) zeigt sich ein klarer Trend: Proben, bei denen die TE ohne Sauerstoff deponiert wurde, zeigen einen leicht erhöhten ohmschen Widerstand und deutlich mehr PS als Proben mit Sauerstoff während der TE Deposition (quasi nur NS). Es sollte hierbei beachtet werden, dass die Amplitude von wenigen % jedoch nicht annähernd an das PS von Flächenkontakten herankommt (vergleiche Übersicht in Abb. 9.1). Diese Unterdrückung des PS an der Unterelektrode durch Sauerstoffgabe während der Deposition der Oberelektrode lässt sich vermutlich nicht durch eine Verstärkung des NS (z.B. durch weniger Sauerstoffleerstellen[2] in der PCMO-GF) erklären, da das NS bei nahezu unveränderten Gesamtspannungen auftritt, also nicht im Bereich des PS stattfindet. Da jedoch z.B. im Falle der bei 200^oC deponierten Au-Oberelektroden in Abbildung 6.6 oder der Pt-Oberelektroden in Abb. 7.6 trotz deutlich größerem Widerstandsunterschied ein genau umgekehrter und ausgeprägterer Einfluss[3] beobachtet werden kann, müssen auch andere, potentiell nicht bekannte Parameter in Betracht gezogen werden. Aufgrund der relativ geringen (und nicht eindeutigen) PS-Verstärkung kann der Sauerstoff während der TE-Deposition daher nicht als wesentliche Ursache für den Unterschied der beiden Geometrien angesehen werden. Selbiges gilt für die Verschmutzung der PCMO-Oberfläche durch die Lithographieverfahrensschritte: Neben einem leicht erhöhten Unterschied im Herstellungswiderstand zeigt sich bei dem „verschmutzem“ Film der selbe Trend des Sauerstoffseinflusses, wie beim nicht behandelten PCMO. Ein direkter Vergleich[4] zeigt, dass die Verschmutzung für einen weiteren Serienwiderstand sorgt, der zu einer vermeintlich erhöhten Schaltspannung für das PS führt. Da die Schaltstromabhängigkeit und damit die lokalen Spannungsabfälle erhalten bleiben, ist jedoch anzunehmen, dass das PS für beide Proben die gleiche Spannungsabhängigkeit hat.

9.2.2 PCMO Schichtdicke

Eine Auftragung der Schalthübe aus Rampenmessungen an Säulenkontakten mit unterschiedlichen PCMO-Schichtdicken aus *Bachelorarbeit T. Danz* [75] (Details zu den Rampenmessungen, siehe dort) ist in Abbildung 9.4 gezeigt. Es lässt sich ein leichten unterschiedlichen Trend für PS und NS erkennen: Je dünner die PCMO-Schicht, desto besser lässt sich PS vor dem NS erkennen. Insbesondere bei der kleinsten Schichtdicke

[2] was nach obigen Erkenntnissen den NS fördert

[3] PS wird deutlich durch Sauerstoffgabe begünstigt

[4] z.B. der Ergebnisse zweier Filme mit unter Sauerstoff deponierten Oberelektroden

wird dies deutlich bei einer Auftragung über die Stromdichte (siehe unter diesem Gesichtspunkt auch die einzelnen Rampenmessungen in der Bachelorarbeit). Es zeigt sich auch eine deutliche Schichtdickenabhängigkeit des NS ($\Delta R < 0$), wobei zu kleineren Schichtdicken NS erst bei größeren Strömen auftritt. Der Verlauf von $\Delta R(J)$ für PS vor dem Einsetzen des NS ist in etwa schichtdickenunabhängig. In einem **einfachen Modell**, bei dem nur die jeweiligen Spannungsabfälle an den GF für den Schalthub relevant sind, ist dies nicht verständlich. Diese lokalen Spannungsabfälle sollten in etwa bei dickeren PCMO-Filmen bei gleicher Stromstärke im Serienschaltbild unverändert sein. Sowohl NS als auch PS müssten ein Schichtdickenunabhängiges $\Delta R(J)$ aufweisen. Dass das NS dies klar nicht erfüllt, kann durch die Berücksichtigung der Erwärmung im statischen thermischen Gleichgewicht begründet werden: Für das PS im PCMO an der Unterelektrode ist bei gegebener Leistung im Wesentlichen nur der Wärmeabfluss der Unterelektrode bestimmend für die Endtemperatur. An der Oberelektrode hingegen sorgt ein dickerer PCMO-Film bei identischer Leistung für einen deutlich schlechteren termischen Kontakt und damit im statischem thermischen Zustand für höhere lokale Temperaturen. In einem migrationsbasierten NS muss daher bei einem dünnen Film mehr Leistung (in etwa Strom) für identische thermische Unterstützung aufgewandt werden als bei einem dicken Film. Da der Widerstand dünner Filme kleiner ist, passiert dies in etwa bei gleicher Spannung wie im dicken Film.

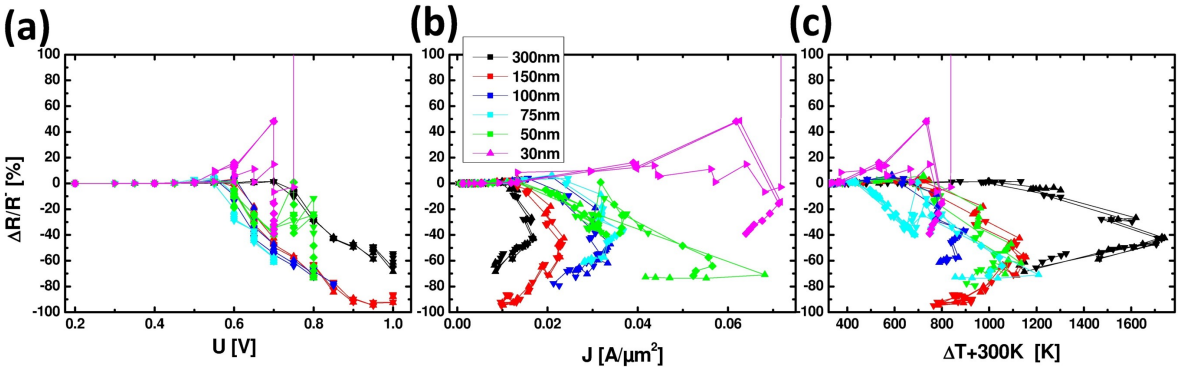

Abbildung 9.4: Schalthübe aus sukzessiven Rampenmessungen für Säulenproben mit verschiedenen PCMO-Filmdicken (Daten gemessen im Rahmen der *Bachelorarbeit T. Danz* [75]). Die Temperatur in (c) wurde nach der schichtdickenabhängigen Formel 5.2 mit $\lambda = d_{PCMO}/q$ und $q = 100\,000 K\mu m^2/Watt$ abgeschätzt.

9.3 Schalten bei verschiedenen Temperaturen

Für die Bewertung eines migrationsbasierten Mechanismus ist insbesondere die Temperaturabhängigkeit des Effektes eine kritische Größe. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schalteffekte im Temperaturbereich $10K$ bis $300K$ untersucht.

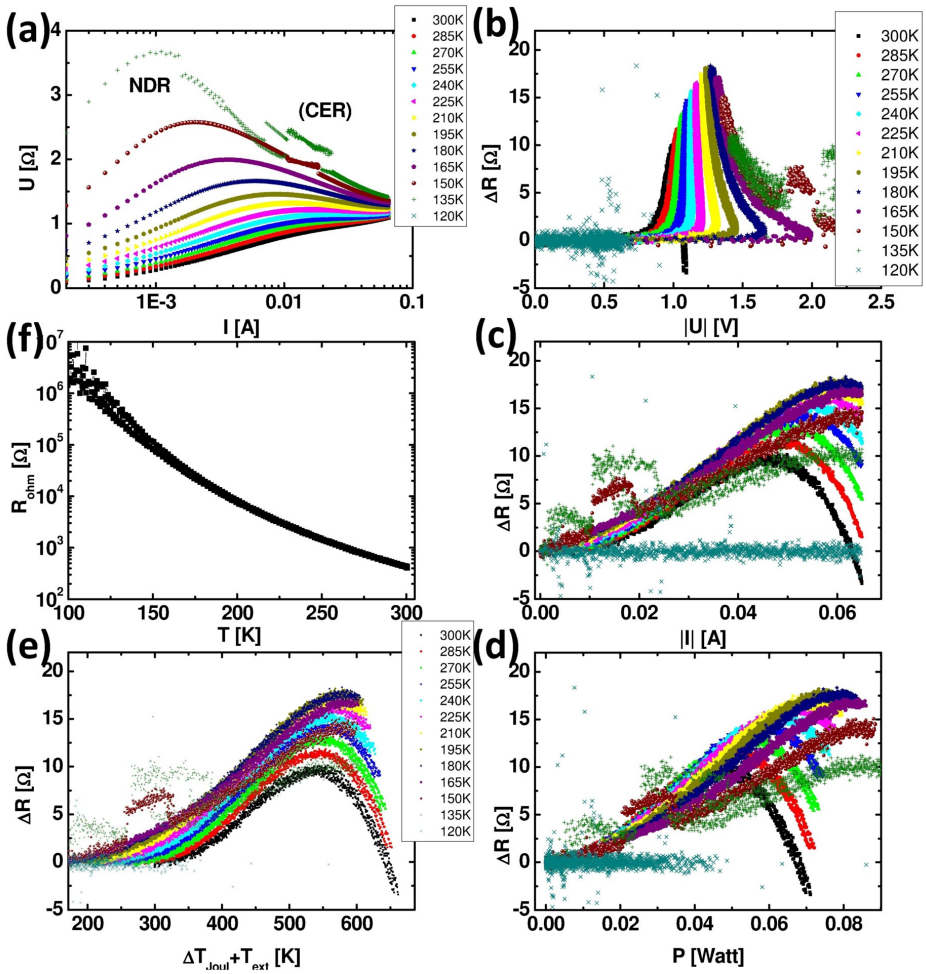

Abbildung 9.5: Schalten eines Flächenkontaktes in stromgetriebenem Flipmodus bei verschiedenen Temperaturen: (a) resultierende Kennlinien ((f) zeigt $R_{ohm}(T)$ des Kontaktes) und Schalthub $\Delta R = R^+ - R^-$ gegen U (b), I (c), Leistung P (d) und berechneter, lokaler Kontakttemperatur in (e) (siehe Text).

Unterhalb von etwa $240K$ eignen sich generell aufgrund des NDR-Effektes bei tiefen Temperaturen Messungen mit Stromvorgabe besser, da die Spannung im NDR-Regime nicht eindeutig definiert ist (siehe z.B. Abb. 4.11). Abbildung 9.5 (a) zeigt daher Kennlinien mit Stromvorgabe bei verschiedenen Temperaturen jeweils bis zu einem festen Maximalstrom. Unterhalb von $240K$ sorgt der NDR bereits für eine Abnahme der Gesamtspannung mit zunehmender Stromstärke. Die Kennlinien sind Ergebnis von Schalten

im Flipmodus bei verschiednen Temperaturen, beginnend bei $300K$. Die zugehörigen Schalthübe $\Delta R(U)$ in (b) und $\Delta R(I)$ in (c) zeigen zunächst bei $300K$ den bekannten Verlauf mit beginnendem PS ($\Delta R > 0$) gefolgt vom Übergang zu NS ($\Delta R < 0$) bei höheren Spannungen/Strömen. Bei Verringerung der Temperatur ist zum Erreichen des selben Schalthubes und der Übergang zum NS eine höhere Spannung nötig. Die Auftragung über den Strom zeigt jedoch nur eine Verschiebung des NS-Übergangs zu höheren Strömen. Es sei an dieser Stelle erneut hingewiesen, dass konstante Stromwerte aufgrund der Widerstandserhöhung bei tieferen Temperaturen auch höhere Spannungen notwendig machen. Unterhalb von $240K$ zeigen sich die Folgen des NDRs für $\Delta R(U)$ in (b): Um einen Schalthub (bzw. Effekt) erreichen zu können, muss zunächst eine immer höhere Spannung angelegt werden, bis nach Einsetzen des NRDs diese wieder verringert wird. Dass hier aufgrund des sehr hohen Widerstandes deutlich höherer Spannungen angelegt werden können als bei $300K$, ist ein weiterer Hinweis auf die Joulesche Erwärmung als Ursache für Unterstützung der Schalteffekte bzw. der Probenzerstörung. Die Stromabhängigkeit $\Delta R(I)$ in (c) hingegen zeigt keinerlei Abweichungen durch Einsetzen des NDRs. Nimmt man an, dass der Schalteffekt spannungsgetrieben ist, so kann die angelegte Gesamtspannung nicht die für das Schalten relevante Spannung sein sondern nur eine Gesamtspannung über mehrere Teilwiderstände (z.B. Grenzflächenregionen und PCMO-Volumen). Der konstante Probenstrom hingegen würde in einem solchen seriellen Bild an einem konstanten Teilwiderstand widerum eine konstante Spannung für den Schalteffekt generieren, wodurch wiederum $\Delta R(I)$ für verschiedene äußere Temperaturen unverändert bleibt.

Unterhalb von etwa $120K$ ist die für den NDR nötige Spannung (und damit bei festen Strömen angelegte Leistung) so groß, dass es in der Regel zu einer Zerstörung der Probe kommt. Dies stellt eine Begrenzung für Schalten ohne magnetisches Feld in den hier verwendeten Kontakten dar. Durch die Widerstandsreduktion des CMRs kann jedoch durch Verwendung von Magnetfeldern der NDR auch bei tieferen Temperaturen bis zu hier messtechnisch erreichbaren $10K$ erreicht werden. Da im CMR-Regime ein NDC vor dem NDR auftritt (siehe Kapitel 5.1.6), sind hier wiederum spannungsgetriebene Messungen nötig. Als Folge davon „springt“ der Strom nach Erreichen des NDRs in die Strombegrenzung. Der dabei ausgelöste Schalteffekt (PS) ist zwar reproduzierbar und kann auch mittels unterschiedlichen Strombegrenzungen manipuliert werden, wichtige Parameter wie real angelegte Spannung sind jedoch nicht verfügbar. Daher wird an dieser Stelle auf spannungsgetriebene Messungen zwischen $300K$ und $10K$ in der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichung *Scherff et al. (2013)* [80] verwiesen.

Die reale Kontakttemperatur wird eher deutlich oberhalb der Temperatur des Messaufbaus liegen. Die Effekte NDR (und zusätzlich NDC im Magnetfeld) deuten bereits auf eine signifikante Erwärmung bei tiefen Temperaturen hin. Da für gleichbleibende bzw. überhaupt sichtbare Schaltamplituden immer höhere Spannungen und

damit Leistungen angelegt werden müssen, nimmt die Leistung mit sinkender Temperatur allgemein eher noch zu. In Abbildung 9.5 (e) wurde die Probentemperatur als Summe von externer Probentemperatur T_{ext} und durch Joulesche Wärme erzeugte Temperaturerhöhung durch $T = T_{ext} + q \cdot U \cdot J$ mit $q = 100\,000 K\mu m^2/Watt$ (siehe Kapitel 5.1) dargestellt. Es zeigt sich, dass durch die hohe Leistung die äußere Temperaturabsenkung in dieser Messung quasi kompensiert werden könnte. Zusammen mit dem Auftreten von NDC und NDR **vor** dem jeweiligen Schalteffekt ist es plausibel anzunehmen, dass der Schalteffekt hier generell nicht bei den angegebenen, tiefen Temperaturen gemessen wurde.

Der Schalthub $\Delta R(I)$ bleibt in (c) zumindest für den Beginn des PS auch bei tieferen Temperaturen in etwa konstant, obwohl der ohmsche Widerstand deutlich zunimmt (siehe zugehöriges $R_{ohm}(T)$ in (f)). Bei einer vergleichbaren Rampenmessung (selbe Probe, anderer Kontakt, siehe *Scherff et al. (2013)* [80]) zeigte sich bei konstantem I_{max} eher sogar eine Zunahme des absoluten Schalthubs zu tiefen Temperaturen. Bei einer Normierung auf den jeweiligen $R_{ohm}(T)$ würde der relative Schalthub jedoch bei beiden Messungreihen deutlich abnehmen. Eine mögliche Erklärung wäre die bereits angesprochene deutliche Temperaturerhöhung, so dass eigentlich immer ein Schalten analog zu einer $300K$ Ausgangstemperatur stattfindet, wobei der zugehörige Schalthub dann bei tiefen Temperaturen währen der Messung der ohmschen Widerstände relativ klein wirkt. Da die Anpassung der Temperatur nicht unbedingt immer identisch erfolgt, sind auch höhere absolute Schalthübe bei vermeintlich tiefen Temperaturen zu erwarten. So zeigten sich bei Pulslängenvariation (analog zu Abb. 6.5) bei verschiedenen Temperaturen auch nahezu konstante $\Delta R/R(T)$-Verläufe (*Scherff et al. (2015)*[82]), wobei aufgrund der besonderen Spannungsquelle bei tiefen Temperaturen trotz gleichem Sollwert eher höherer Spannungen anliegen sollten. Es ist daher insgesamt eher unwahrscheinlich, dass der Schalteffekt „außerhalb“ des polaronischen Systems, insbesondere dem thermisch aktivierten $R(T)$ liegt, wie es der scheinbar konstante, absolute Hub $\Delta R(I)$ in (c) suggeriert.

9.4 Modelle für Schalten an einer Grenzfläche

Unter Vernachlässigung[5] der Ergebnisse des Kapitels 7.1 wäre zusammen mit der plausiblen Annahme eines wesentlichen Spannungsabfalls an der Oberelektrode eine Lokalisierung beider Schalteffekte eben dort am warscheinlichsten.

- Nimmt man ein einfaches Sauerstoffmigrationsmodell an, so müssen komplexere Defektdichteverteilungen vorausgesetzt werden, da bei fester Polarität die Migrationsrichtung konstant bleibt. Zwei unterschiedliche Defektdichtentiefen an einer Elektrode wurden von *Ting et al. (2012)* für zwei Schaltpolaritäten an $Ag/PCMO/F:SnO_2$ [37] vorgeschlagen. (ohne konkrete experimentelle Hinweise). Eine allgemeine theoretische Betrachtung der Widerstandsabhängkeit (Schottkybarriere) vom variablen Abstand einer Defektdichte zur GF liefert *Lee et al (2013)* [96].

- Einen Polaritätswechsel mit nur einem Schaltmechanismus aufgrund unterschiedlicher Schaltmorphologie (Koexistenz von Filament- und Flächenschalten) in $n-Si/LCMO/Ti$ Kontakten (für unterschiedliche Spannungsregime) wird von *Rubi et al. (2013)* [40] prognostiziert. Direkte Hinweise auf eine solche Koexistenz liefern auch *Muenstermann et al. (2010)* [109] mittels C-AFM (nach Delamination der Oberelektrode) an einem $Pt/Fe:STO-System$, welches nur sehr bedingt auf PCMO übertragbar ist.

- Wie in den Grundlagen in Kapitel 2.3.2 erläutert, findet sich in der Literatur bei „unedlen“ Elektroden eine PS-Polarität, bei „edlen“ Elektroden in der Regel die NS-Polarität. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit durch eine Kombination eines Redoxprozesses an der Pt-Oberelektrode (PS) durch reversible Bildung von PtO_x und Sauerstoffmigration (NS) im PCMO an der Oberelektrode in der Veröffentlichung *Scherff et al. (2015)* [82] diskutiert. Eine Gesamtbetrachtung aller Daten und eine Neuinterpretation der Lokalisierung der Effekte lässt die Unterelektrode jedoch als wahrscheinlicheren Ort des Schaltens erscheinen.

[5] es gibt durchaus Ermessensspielraum

9.5 Modelle für Pulszahl-Gedächtnis-Effekt des NS

9.5.1 Speicher im PS-HRS mit Kopplung über Spannung

Anhand eines Sauerstoffmigrationsmodells an zwei gleichberechtigten, gegenüberliegenden Grenzflächen beschreibt *Rozenberg et al.* [102] eine als „Table-with-legs“ bezeichnete Schaltlogik: Die Kopplung der beiden seriell geschalteten Schalteffekte erfolgt aufgrund der gemeinsamen Gesamtspannung. Diese fällt im Wesentlichen an der GF im hochohmigen Zustand ab. Wird diese GF durch geeignete Polarität niederohmig geschaltet, so sorgt die nun an der jeweils andereren GF abfallende Spannung dort für einen Widerstandsanstieg. Das Hochschalten einer Grenzfläche erfolgt daher immer erst auf eine Widerstandsreduktion der jeweils anderen. Damit bestimmt jeweils die Seite im HRS die Schaltgeschwindigkeit. Dieser Ablauf ist schematisch in Abbildung 9.6 (a) skizziert.

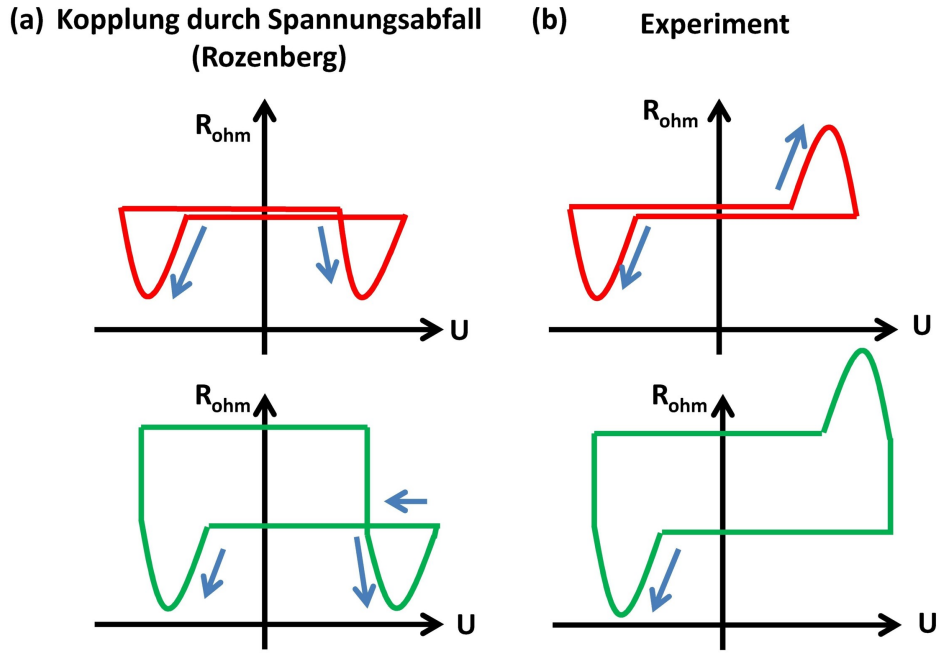

Abbildung 9.6: Schematischer Schaltablauf des ohmschen Widerstandes für zwei konkurierende, gegenüberliegende GF **A** und **B** in einer Rampenmessung nach (a) *Rozenberg et al.* [102] im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen (b) z.B. nach 6.6 (a-c)). Durch die Spannungskopplung kann es zur selben Zeit nur einen HRS geben. Experimentell zeigt sich, dass beide Mechanismen gleichzeitig einen HRS bilden können und damit unabhängig sind. Die unteren Skizzen nehmen jeweils deutlich unterschiedliche Hübe für **A** und **B** an.

Werden zwei unterschiedliche Schaltamplituden angenommen (untere Skizze), zeigen sich ähnliche Effekte (Schlaufen) wir z.B. angedeutet beim Experiment in Abbildung 6.6 (d-f). Wie bereits im zugehörigen Experimentalkapitel erläutert gibt es keine eindeutige Reihenfolge für PS und NS. In anderen Experimenten konnten gerade bei ausgewogenerem PS- und NS-Verhältniss andere Abfolgen, wie in (b) skizziert, beobachtet werden

(als Beispiel Abbildung 6.6 (a-c)). Eine Kopplung sollte besonders in diesem System zu erwarten sein, weshalb nicht von einer generellen (einfachen) Kopplung aufgrund der Gesamtspannung ausgegangen werden kann. Auch wenn generell eine Kopplung nicht vorhanden sein muss, so wäre sie gut mit der in Abbildung 7.16 (a) gezeigten starke Zunahme des Schaltstromes (bei konstanter Spannung) bis zum Einsatz des NS vereinbar. Im Serienschaltbild mit abnehmendem Widerstand an der Unterelektrode (PS) entspräche dies einer deutlichen, relativen Spannungszunahme an der Oberelektrode. Jedoch müsste dann der PS-HRS hierbei die Rolle des Speichers für die Pulsanzahl übernehmen. Es müsste im Migrationsbild zu einer Art „Überladung“ des PS-HRS erfolgen, die dann deutlich schwerer und entgegen dem allgemein beobachteten, eponentiellen Zeitgesetz wieder rückgängig zu machen ist. Wie ein solcher Zustand dabei die klare Pulsanzahlerhaltung erfüllen sollte, ist ebenfalls unklar.

9.5.2 Speicher im NS-LRS

Statt einer Kopplung wäre für die NS-Verzögerung auch eine Erweiterung des NS-Modells denkbar. Hierbei wird der NS-LRS (also das Volumenreservoir) quasi „überladen“ und muss erst regeneriert werden. Im Gegensatz zum PS-HRS kann dies relativ einfach beschrieben werden. Die Pulsanzahlerhaltung könnte auf einen zurückgelegten Abstand, also das Wandern einer Front zurückgeführt werden, was rückgängig gemacht werden muss.

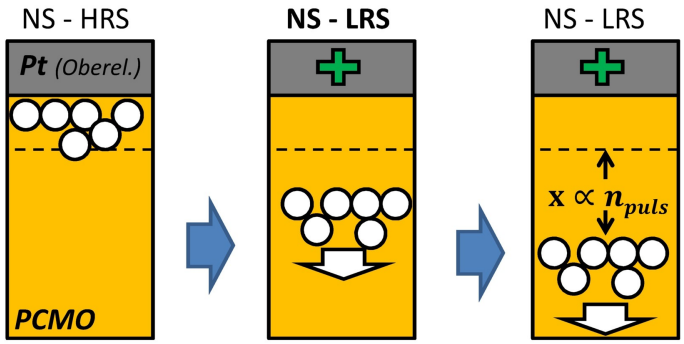

Abbildung 9.7: Schematisches Modell für Leerstellentransport bei hinreichend langer Pulsdauer/Anzahl. Im NS-LRS mit bildet sich ein mit Pulsanzahl zunehmender Abstand der Leerstellenanhäufung im Volumen von der GF. Um wieder in den HRS schalten zu können muss dieser Abstand wieder abgebaut werden.

Im Leerstellenmigrationsmodell (siehe hierzu Schema in Abb. 9.7) würde diese Front im NS-LRS zunächst proportional zur Pulsanzahl tiefer in den Bulk wandern, ohne den Gesamtwiderstand zu beeinflussen. Bei Spannungsumkehr müsste dieser Weg zunächst wieder in umgekehrte Richtung zurückgelegt werden, bevor die GF erreicht wird und die sichtbare Widerstandsänderung durch Ansammlung von Leerstellen in der GF erfolgen kann. In einem solchen Bild müsste der PS-HRS ebenfalls (exponentiell) schnell

abgebaut werden, was nicht beobachtet wird. Es muss angenommen werden, dass der Zustand rein zufällig so langsam abgebaut wird, dass er in etwa kurz vor Aufbau des NS-HRS stattfindet. Auch könnten hier zusätzlich Spannungsumverteilungen eine Rolle spielen (siehe vorheriges Kapitel).

9.5.3 Speicher im gemeinsamen Reservoir

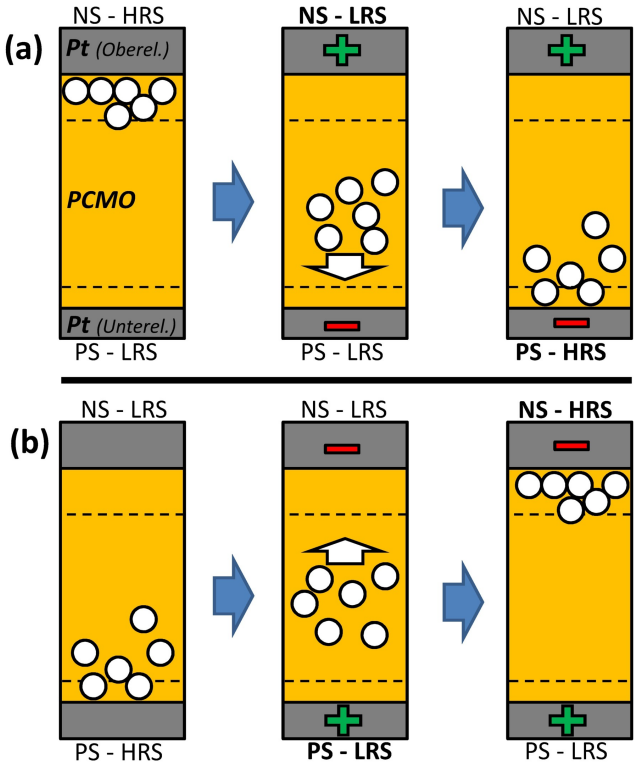

Abbildung 9.8: Schematisches Modell für Leerstellentransport bei hinreichend langer Pulsdauer/Anzahl. Es ergibt sich eine Kopplung von NS und PS durch gemeinsame Nutzung des Volumenreservoirs.

Analog zu Abbildung 7.15 (a) wird der Effekt des gemeinsamen Volumenreservoirs für PS und NS ausgehend von einem NS-HRS (nach negativen Spannungspulsen) in Abbildung 9.8 schematisch erläutert. Wie in (a) zu erkennen sollte ein NS-HRS an der Oberelektrode gleichzeitig einen PS-LRS an der Oberelektrode bedeuten. Die ersten positiven Pulse entleeren die obere Grenzfläche (bzw. einige der leitfähigen Kanäle). Dies geschieht aufgrund der hohen Spannungskonzentration im NS-HRS schnell und hat eine schnelle Widerstandsreduktion zur Folge. Beide Grenzflächen haben nun LRS-artige Zustände und somit ergibt sich ein Minimum im Gesamtwiderstand. Weitere positive Pulse sorgen nun langsam für den Aufbau einer Leerstellenakkumulation an der Unterelektrode (PS-HRS), was zu einem Wiederanstieg des Widerstandes und der

für den PS-HRS bereits gezeigten asymptotischen Sättigung führt. Nach Spannungsumkehr (b) muss das elektrische Feld nun zunächst die große Masse der Leerstellen in Richtung der Oberelektrode bewegen. Je mehr positive Pulse vorher eine Verschiebung in das Volumen in Richtung Unterelektrode angelegt wurden, desto mehr negative Pulse werden benötigt, um wieder sichtbare NS-Effekte zu erhalten. (siehe Abbildung 7.17). Diese Art Speichereigenschaft des Volumens könnte aufgrund zurückgelegter Diffusionslängen auftreten: Je weiter die Leerstellen im Mittel gewandert sind, desto weiter müssen sie zurückwandern, bevor sie auf die Grenzfläche treffen, wo sie erst eine Wirkung auf den Widerstand haben. Die Unterelektrode sollte in dieser Polarität von einem PS-HRS in eine PS-LRS schalten. Offensichtlich erfolgt dies jedoch nicht wie im freien PS (z.B. im Minibild in 7.14 (a)) zuerst schnell und dann zunehmend sättigend sondern erst langsam und dann schnell, kurz bevor der NS-HRS gebildet wird und alles überdeckt. Man könnte vermuten, dass erst der Abbau des PS-HRS den Aufbau des NS-HRS ermöglicht. Aufgrund der Abweichung der Schaltakkumulation zum freien PS ist jedoch eher anzunehmen, dass der PS-HRS nicht abgebaut werden kann, solange das Volumenreservoir noch zu viele Leerstellen enthält. Die Leerstellen im Volumen müssen erst alle hinreichend weit in Richtung der Oberelektrode geschoben worden sein[6] um dann den Abbau des PS-HRS zu einem Widerstandsminimum zu ermöglichen. Damit wird aber auch der NS-HRS Aufbau ermöglicht, so dass dieser sogleich mit seiner starken Widerstandserhöhung folgt. Der Anstieg erfolgt jedoch deutlich langsamer als zuvor der Abbau des NS-HRS mit Pulsen positiver Polarität. Dass es sich bei dieser Asymmetrie um eine typische Eigenart des NS handelt, zeigt der Vergleich der Akkumulationsmessungen mit typischen Rampenmessungen in Abbildung 7.15. Es sollte an dieser Stelle angemerkt werden, dass im Gegensatz zur schematischen Darstellung im realen Kontakt sicherlich nur ein kleiner Teil der Leerstellen, die am NS beteiligt sind, auch das gesamte Volumen durchqueren und damit direkt am PS teilnehmen. Die Kopplung ist bei anderen hier gezeigten Experimenten (bei Rampen- bzw. insbesondere Flipmessungen) sicherlich deutlich geringer, da es zu weniger Akkumulationen und damit Kopplungseffekten kommen sollte.

[6] Festes Verhältnis zwischen positiven und negativen Pulsen, Abbildung 7.17

9.6 Relaxationseffekte nach dem Schalten

Nach Abschalten des elektrischen Feldes treten ausgeprägte Relaxationseffekte auf. Eine einfache Interpretation wäre hierbei eine simple Umkehr der Leerstellenströme durch den aufgebauten Konzentrationsgradienten. Dies ermöglicht eine wesentlich leichtere Betrachtung der zugrundeliegenden Mechanismen. In Kapitel 6.6.1 wurde bereits allgemein gezeigt, dass die Relaxationen in PS und NS dem Schalten entgegenwirken. Eine bessere, quantitative Betrachtung erlauben Flipmessungen, da nach jedem Puls das System wieder in den (näherungsweise) selben Ausgangszustand zurückgeschaltet wird. Für jede Relaxationsmessung kann daher ein zugehöriger Schalthub[7] bestimmt werden, was bei akkumulativen Rampenmessungen nicht möglich ist. Wie bereits ebenfalls in der Vorstellung der Relaxationseffekte von PS und NS angedeutet, lassen sich die Effekte für PS in einem einheitlichen PS-Regime beobachten. Für NS ist dies nicht möglich, da eine PS-Überlagerung nicht vermeidbar ist. Daher wird zunächst die Relaxation des PS-Effektes vorgestellt. Anschließend das NS-Regime mit seinem PS-Anteil beschrieben und abschließend gemeinsam mit dem PS diskutiert.

9.6.1 Relaxation der PS-Zustände

Abbildung 9.9 zeigt eine Flipmessung eines Flächenkontaktes mit ausgeprägtem PS-Regime und Übergang zum NS-Regime. Wie das Pulsschema im Minibild in (a) zeigt, wurde in einer typischen Flipmessung jeweils mit einer Vielzahl von Messpulsen nach jedem Anregungspuls der Verlauf des ohmschen Widerstandes nach dem Schalten aufgenommen. In Abbildung 9.9(a) ist der typische Verlauf einer Flipmessung gezeigt, wobei die jeweils direkt nach den Pulsen aufgenommenen ohmschen Widerstände R^+ und R^- gezeigt sind. In (b) ist der zugehörige Schalthub dargestellt. Bis ca. $1V$ ist eindeutig nur PS vorhanden, wohingegen oberhalb von $1.08V$ der Schalthub negativ wird und NS vorliegt. Die aneinandergereihte Relaxation des ohmschen Widerstandes (jeweils ca. $120s$) ist für verschiedene markante Punkte in Abbildung **I** bis **IV** gezeigt. In **I** und **II** ist der reine PS-artige Relaxationsvorgang erkennbar. Der PS-HRS (PS-LRS) strebt zu kleineren (höheren) Widerständen. Der jeweilig stabile Endwert[8] wird offensichtlich nicht erreicht und liegt zwischen PS-HRS und PS-LRS. An Punkt **III** liegt R^+ direkt nach dem Schalten noch oberhalb von R^-, durch die Relaxation steigt R^- über R^+. Obwohl diese offensichtliche Verschiebung des Endwertes dem NS-Schalten zugerechnet werden muss, kann die Relaxation noch dem PS zugeordnet werden. Zumindest die Relaxation des R^+ ändert hier zu längeren Zeitskalen bereits die Richtung und wird NS-artig. An Punkt **IV**, eindeutig im NS-Regime, relaxieren beide Widerstände zu höheren Widerständen. Das R^+ ist damit vollständig NS-artig geworden. Es sollte beachtet werden, dass in diesem Bereich sowohl R^+ als auch R^- zu höheren Widerständen verschoben

[7] der die Leerstellenkonzentrationsgradienten und damit Antriebskräfte der Relaxation in irgendeiner Weise wiederspiegeln sollte

[8] Es ist anhand der Rampenmessungen anzunehmen, dass der Endwert variabel sein kann, so dass $\Delta R(t \to \infty) \neq 0$, insbesondere nach vielen Pulsen einer Polarität.

werden, was jedoch zum größten Teil reversibel ist.

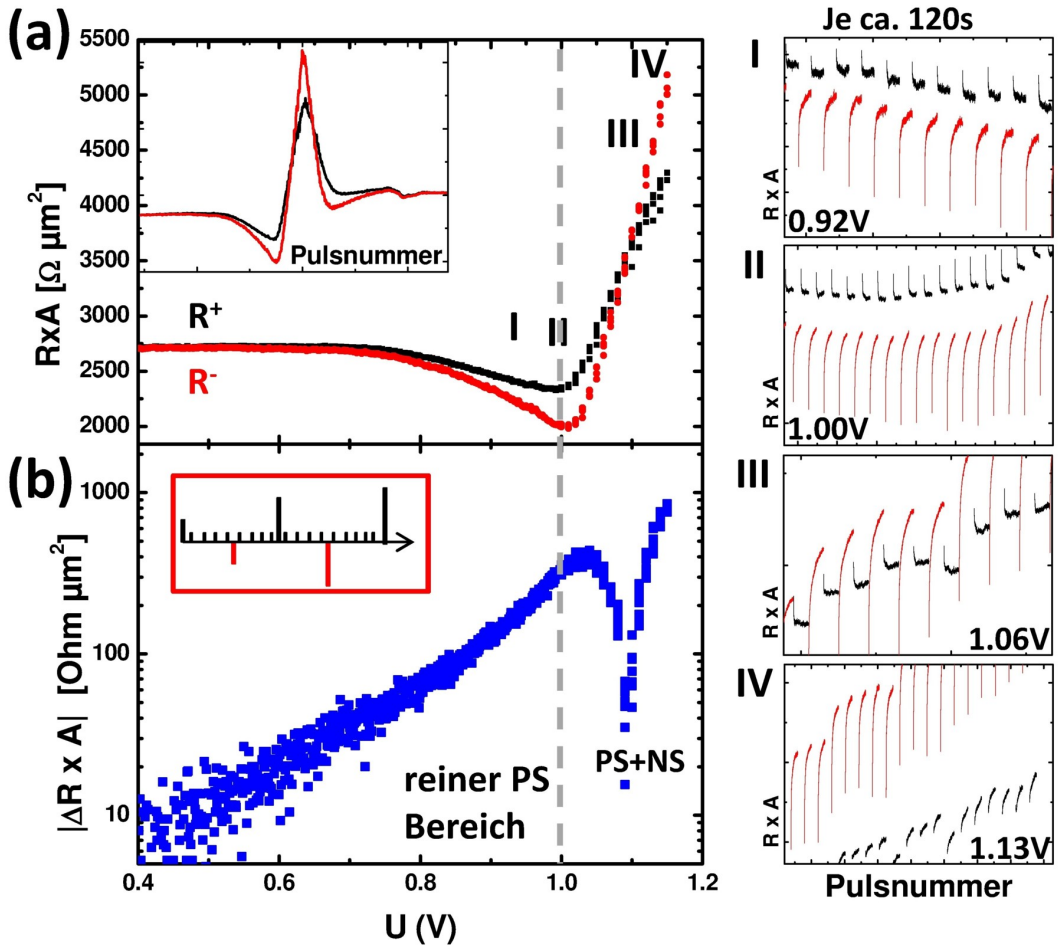

Abbildung 9.9: Zeitliche Entwicklung des ohmschen Widerstands für PS im Flipmodus gemessen an einem Flächenkontakt. (a) Verlauf für R^+ (schwarz) und R^- (rot) von $U = 0V$ bis $1.15V$ (jeweils nur erste Messung direkt nach den Schaltpulsen), das Minibild zeigt den Verlauf für $U = 0V \rightarrow 1.15V \rightarrow 0V$ durch Darstellung über Pulsnummern. Der zugehörige Schalthub ist in (b) aufgetragen für Hin- und Rückweg der vollständigen Flipmessung (siehe Minibild in (a)). Abbildungen **I-IV** zeigen jeweils in zeitlicher Reihenfolge den Zerfall der ohmschen Widerstände R^+ und R^- (zwischen jeder Gruppe, also alle $120s$, kommt ein Schaltpuls) für verschiedene Schaltregimebereiche in (a). Die ungefähre Schaltspannung der jeweiligen Gruppen sind hierbei angegeben.

Das Minibild in (a) zeigt die Reversibilität des Verlaufs von R^+ und R^-. Bei Reduzierung von U werden die Regime **I-IV** in umgekehrter Richtung durchlaufen. Es könnte einen Zusammenhang zwischen der reversiblen Verschiebung und dem „unsymmetrischen“ Relaxationsverhalten geben. Unabhängig von diesen reversiblen Übergängen wird für die weitere Betrachtung des PS jedoch nur der „reine“ PS-Bereich unterhalb $1V$ (gestrichelte Linie) betrachtet.

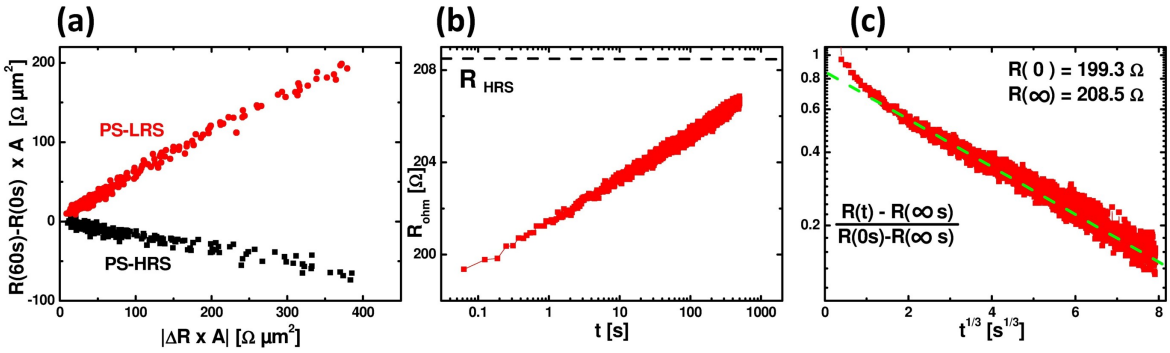

Abbildung 9.10: Zentrale Eigenschaften des PS-Zustandszerfalls: (a) Absoluter Zerfall $R_{ohm}(t = 60s) - R_{ohm}(0s)$ gegen Schalthub (aus Abb. 9.9) ergibt lineare Abhängigkeit für LRS (rot, oben) und HRS (schwarz, unten) (b) Linearer zeitlicher R_{ohm}-Verlauf eines PS-LRS mit logarithmischer Zeitskalierung (Zeit ab Zeitpunkt des Anregungspulses). Der vorherige R_{PS-HRS} ist als möglicher, angestrebter Endwiderstand $R(\infty)$ eingetragen (gestrichelte, schwarze Linie bei 208.5Ω) bzw. (c) Auftragung für allgemeines Zerfallsgesetz 7.10 mit $n = 1/3$ und Abschätzungen für $R(t \to 0)$ und $R(t \to \infty)$ aus (b).

Abbildung 9.10 zeigt die wesentlichen Eigenschaften der Widerstandsentwicklung nach einem PS: In (a) wurde aus dem markierten PS-Bereich in Abbildung 9.9 (a) jeweils die Änderung durch Relaxation nach einer festen Zeit (Absoluter Zerfall: $R_{ohm}(t = 60s) - R_{ohm}(0s)$) gegen den jeweils vorher aufgetretenen Widerstandshub aufgetragen. Sowohl die absolute Abnahme des PS-HRS (schwarz) als auch die Zunahme des PS-LRS (rot) sind in etwa proportional zum vorher jeweils aufgetretenen Widerstandshub ΔR. Je größer also der Hub, desto schneller ist der Zerfall. Würden kürzere (längere) Zeiten betrachtet, läge ein kleinerer (größerer) absoluter Zerfall vor. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Zerfall und Hub ist daher zeitabhängig mit t_0 als Zeitpunkt der Anregung: [9]

$$\frac{R(t - t_0) - R(t_0)}{\Delta R} = f(t - t_0) \tag{9.1}$$

Die weitere Auswertung dieses Ansatzes erfordert eine recht präzise Bestimmung des relaxierenden (End-)Widerstandes $R(\infty)$ und dem damit verbundenen ΔR des Schaltereignisses. Eine Abschätzung von $R(\infty)$ erlaubt nur eine begrenzte Genauigkeit bei Überprüfung der Zeitabhängigkeit. Die Relaxationskurven lassen sich dennoch durch das gestreckte Exponentialgesetz mit dem Streckungsparameter $n \approx 1/3$ anpassen (Abb. 9.10 (c)).

[9] analoges Ergebniss mit Betrachtung relativ zu $R(\infty)$

Logarithmische Beschreibung der Relaxation

Wie Abbildung 9.10 und speziell auch Abbildung 9.13 (c) (für NS-LRS) zeigen, lassen sich die Relaxationskurven des LRS auch gut durch einen empirischen Ansatz der Form

$$R(t) = R(\infty) - \Delta R\,(1 - \alpha \cdot ln(t/t_\beta)) \tag{9.2}$$

beschreiben, für den es jedoch keine Begründung im Rahmen eines physikalischen Modells finden lässt. Daher erfolgt an dieser Stelle keine tiefergehende Betrachtung.

Einpendelvorgänge und Langzeitverhalten

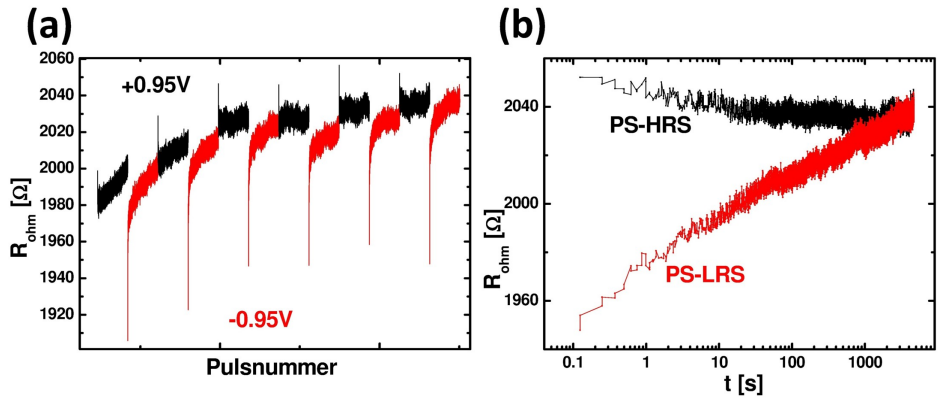

Abbildung 9.11: (a) Zerfall von PS-HRS (schwarz) und PS-LRS (rot) während einer Flipmessung mit $U\pm = 0.95V$ für große Zeitskalen ($\approx 3000s$) (b) Vergleich für R^+ (HRS) und R^- (LRS) der letzten beiden Messungen in (a), wobei t jeweils ab Zeitpunkt des Schaltpulses.

Abbildung 9.11 (a) zeigt, dass beim Einpendelvorgang einer Flipmessung mit konstanter Schaltspannung (siehe hierzu Minibild in Abbildung 6.3 für den umgekehrten Effekt, da dort vorher höhere Spannungen verwendet wurden) offensichtlich der starke PS-LRS-Zerfall auch noch während des HRS-Zerfall zu sehen ist. Damit ist es plausibel anzunehmen, dass die Zerfallszeiten und damit der Schaltpulsabstand deutlichen Einfluss auf die Laage der jeweiligen LRS- bzw. HRS-Plateaus (siehe Abb. 6.3) haben. Ebenfalls wird in Abb. 9.11 (b) ersichtlich, dass der PS-Schalthub auf langen Zeitskalen vollständig verschwinden kann, wenn der $R(\infty)$ zwischen PS-HRS und PS-LRS liegt und nicht durch das Schalten jeweils verschoben wird, also für beide Zustände in etwa identisch ist. Aufgrund der in anderen Messungen meist begrenzten Beobachtungszeit kann dies (z.B. in 9.9) nicht allgemein für Flipmessungen angenommen werden. Es gibt eine „Lebensdauer“ τ, die offensichtlich in diesen Experimenten unabhängig vom Schalthub zu sein scheint unter Annahme von Formel 9.2.

9.6.2 Relaxation der NS-Zustände (mit PS-Einfluss)

Für eine quantitative Untersuchung des NS werden Flipmessungen an Proben mit ausgeprägtem NS verwendet. Abbildung 9.12 (a) zeigt den typischen Verlauf von R^+ und R^- eines solchen Kontaktes mit zunehmendem U (kein PS sichtbar in $\Delta R(U)$ in (b)). Wie in der Rampenmessung in Abbildung 6.11 ist für R^- (NS-HRS) in (c) bzw. (d) nach einem schnellen Widerstandsanstieg (PS-LRS-Zerfall) eine deutlich langsamere Widerstandsabnahme (NS-HRS-Zerfall) zu erkennen. Umgekehrt zeigt der zeitliche Verlauf von R^+ in der betrachteten Zeitskala nur einen Widerstandsanstieg (NS-LRS-Zerfall). Der bei Proben mit ausgeprägtem PS typische, schnelle PS-HRS-Zerfall (siehe Abbildungen 9.9 **III-IV**) tritt hier nicht auf.

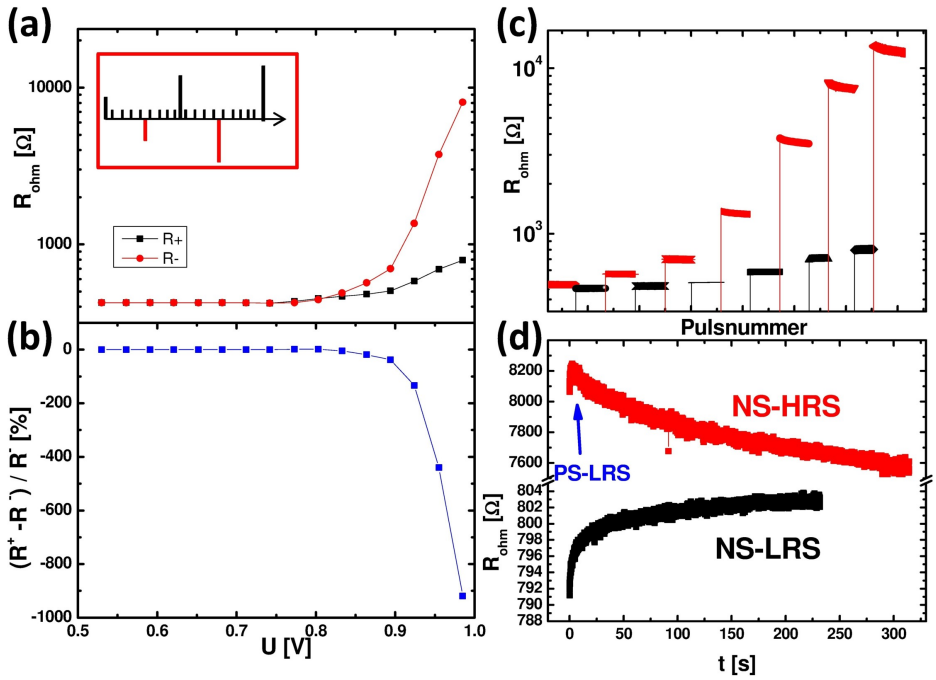

Abbildung 9.12: $R_{ohm}(t)$ für NS im Flipmodus gemessen an einem Säulenkontakt mit ausgeprägtem NS. (a) Verlauf für R^+ (schwarz) und R^- (rot) von $U = 0.5V$ bis $0.98V$ (jeweils direkt nach den Pulsen), das Minibild zeigt das verwendete Pulsschema. (b) Zugehöriger Schalthub. (c) In zeitlicher Reihenfolge der Verlauf von R^+_{ohm} und R^-_{ohm} (zwischen jeder Gruppe, also etwa alle $300s$, kommt ein Schaltpuls, senkrechte Linie) (d) Vergleich des zeitlichen Zerfalls der letzten NS-HRS (rot) und NS-LRS (schwarz) aus (c). (Achsenbruch beachten)

Erst bei Betrachtung großer Zeitskalen lässt sich hier ein vergleichsweise langsamer Beitrag der Relaxation des PS-HRS erkennen: Abbildung 9.13 (b) zeigt $R^+_{ohm}(t)$ (NS-LRS bzw. PS-HRS) für vier verschiedene Kontakte mit ausgeprägtem NS auf der selben Probe (nur drei für lange Zeiten). Der PS-HRS ist hier offensichtlich stabiler als bei Proben mit ausgeprägtem PS. Es ist plausibel anzunehmen, dass Proben mit stabilerem PS-HRS nur wenig PS (überdeckt von NS) zeigen und dort der PS-HRS-Zerfall

entsprechend langsam ist. Proben bei denen PS-HRS leicht (schwer), also vor (nach) dem Erreichen des NS-LRS gebildet wird, haben auch eine schnellere (langsamere) PS-HRS-Relaxation. Dies könnte den Unterschied zwischen Proben mit ausgeprägtem bzw. unterdrücktem PS erklären. Die relativen PS-Zerfallsgeschwindigkeiten sind der Übersicht halber in Tabelle 9.1 kurz zusammengefasst:

PS \Zustand	LRS	HRS
ausgeprägt (Abb. 9.9)	schnell	deutlich schneller
unterdrückt (Abb. 9.12)	schnell	deutlich langsamer

Tabelle 9.1: PS-Zustandszerfallsgeschwindigkeit relativ zu NS-Zuständen der jeweiligen Proben

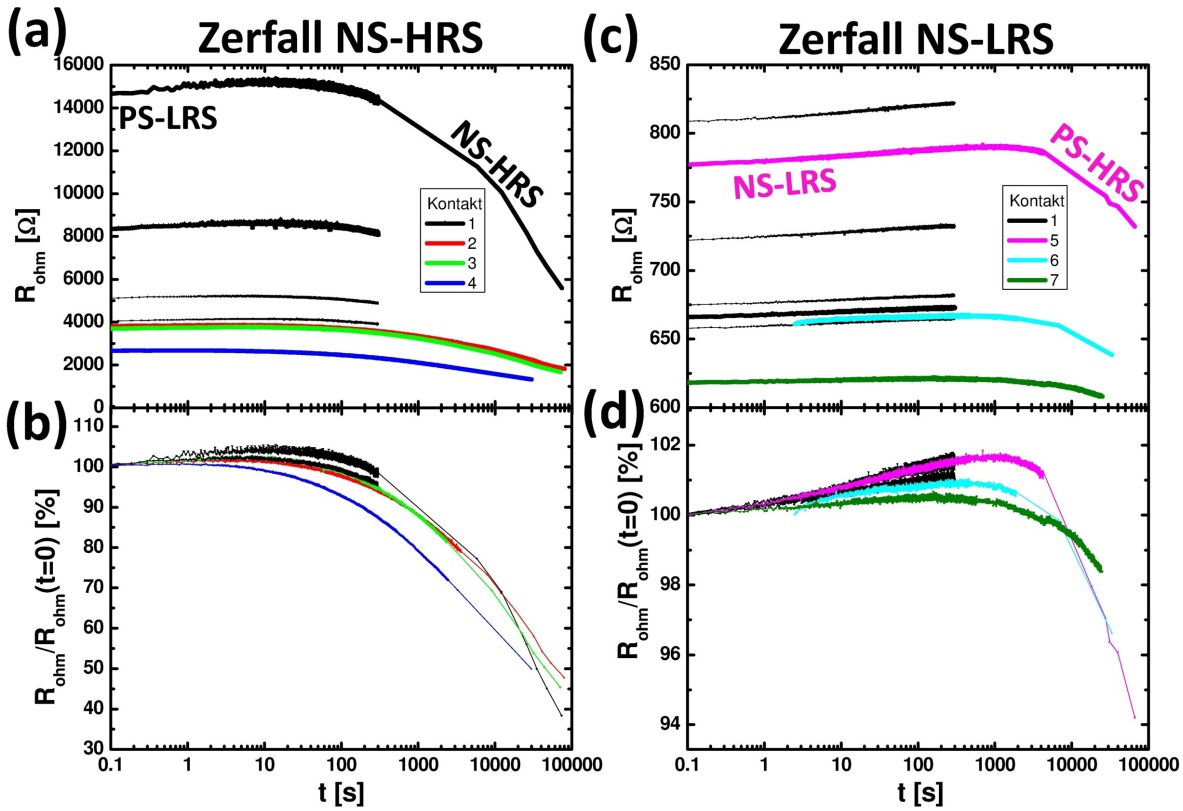

Abbildung 9.13: Relaxation von PS und NS über große Zeitskalen: (a) $R^{-}_{ohm}(t)$ (nach einem Anregungspuls negativer Polarität in den NS-HRS bzw. PS-LRS) und (b) $R^{+}_{ohm}(t)$ (nach einem Anregungspuls positiver Polarität in den NS-LRS bzw. PS-HRS) für jeweils verschiedene Säulenkontakte und Anregungspulsspannungen. Damit ergeben sich jeweils unterschiedliche Schalthübe. Zum Vergleich: Von Kontakt **1** sind sowohl R^{+} als auch R^{-} Verläufe nach unterschiedlichen Schaltamplituden und Anregungspulspolaritäten für kürzere Zeitskalen in (a) und (b) gezeigt. (c/d) Normierung auf den Startwiderstand $R_{ohm}(0s)$ direkt nach dem Schaltpuls. (Für die Langzeitmessungen wurden die Kontakte nach größeren Abständen jeweils erneut kontaktiert, die Probe verblieb jedoch im REM.)

Der Verlauf von R^{-}_{ohm} (NS-HRS bzw. PS-LRS) in (a) scheint für alle Kontakte unabhängig vom PS-Charakter vergleichbar. Eine detailliertere Betrachtung erfolgt im Anhang (Kapitel Funktionsanpassung 9.6.3). Da offensichtlich beide NS-Zustandszerfälle jeweils von einem PS-Zerfall überlagert werden, ist es insbesondere für den NS-LRS in (b) durch passende Auftragung schwer ein empirisches Zerfallsgesetz zu bestimmen (siehe Anpassung zweier exponentieller Zeitgesetze in Kapitel 9.6.3, Anhang) .

Betrachtet man nun die relativ große Relaxation der HRS-Zustände auf langen Zeitskalen, so kann gezeigt werden, dass diese dem allgemeinen Zeitgesetz 7.10 (gestreckte Exponentialfunktion mit $n = 1/3$) folgen. Hierzu wurde angenommen, dass der maximal auftretende Widerstand R_max jeweils in etwa der HRS-Startwert $R(0s)$ ($\approx$ Schalthub) und der Herstellungswiderstand der Endwert $R(\infty)$ der Relaxation ist. Die geeignete Auftragung der Daten aus 9.13 in Abbildung 9.14 zeigt, dass NS-HRS-Relaxation gut mit dem Zeitgesetzt beschrieben werden kann. Dabei ergibt sich in Abb. 9.14 (a) für alle 4 Kontakte mit NS-HRS eine vergleichbare charakteristische Zeit τ von etwa $57000s$. Für den PS-HRS-Zerfall in (b) kann dies aufgrund der starken Überlagerung mit dem NS-LRS-Zerfall bei gleichzeitig geringer PS-HRS-Amplitude nicht eindeutig bestimmt werden. Eine geringer Schalthub erschwert allgemein die Vernachlässigung der jeweils anderen Relaxation (siehe Kontakt 4, blaue Kurve in (b)).

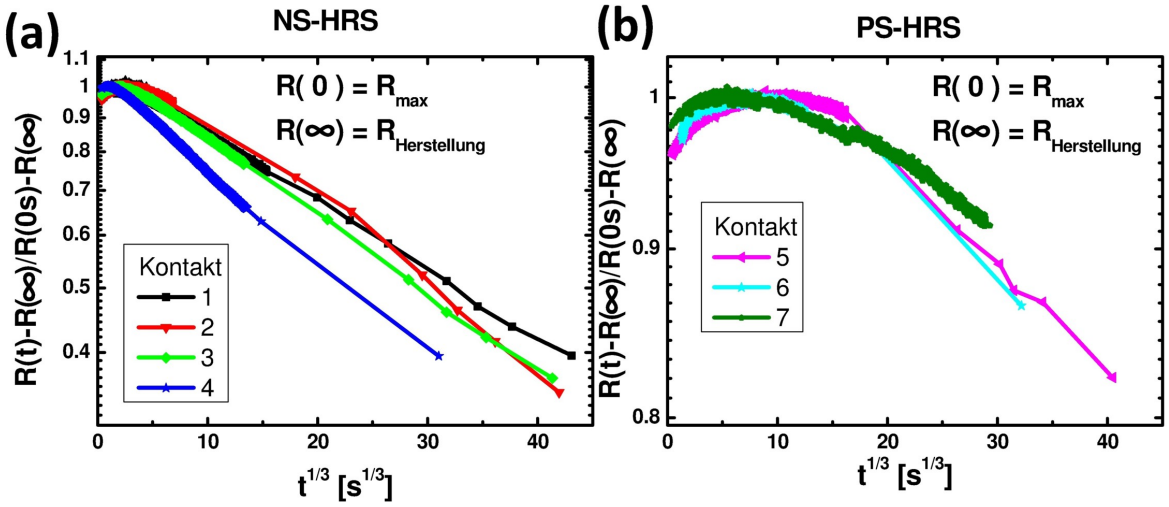

Abbildung 9.14: Geeignete Darstellung für HRS-Zerfall nach allgemeinem Zeitgesetz 7.10 mit $n = 1/3$. Gezeigt ist die Relaxation der ohmschen Widerstände aus Abb. 9.13 (a) und (b). Als $R(t \to 0)$ wurde jeweils das Widerstandsmaximum, als $R(t \to \infty)$ der Herstellungswiderstand (ca. 465Ω) verwendet.

9.6.3 Funktionsanpassung

Da sich offensichtlich die relativ langsamen HRS-Zerfälle von PS bzw. NS und, wie in Abbildung 9.10 (c) gezeigt, auch der LRS-Zerfall des PS durch eine gestreckte Exponentialfunktion mit identischem Exponenten beschreiben lassen, liegt es nahe, das Gesamtsystem durch zwei gestreckte Exponentialfunktionen (jeweils entgegengesetzt für PS und NS) zu beschreiben.

$$R(t) = A_1 \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)^{n_1} - A_2 \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)^{n_2} + R(\infty) \tag{9.3}$$

Abbildung 9.15 zeigt die Anpassung für alle in Abbildung 9.14 gezeigten langen Relaxationsmessungen. Eine detaillierte Interpretation der zugehörigen Parameter in Tabelle 9.2 ist nicht sinnvoll, da es offensichtlich mit 7 Parametern zu viele Freiheitsgrade für quantitative Ergebnisse gibt. Wie zu erwarten ergeben sich jedoch Überlagerungen aus jeweils einem schnellen und langsamen Zerfall. Auch die freie Einstellung des Exponenten n in der Nähe von 1/3 ist offensichtlich charakteristisch (siehe Tabelle).

#	Zustand	$R(t=0s)[\Omega]$	$A_1[\Omega]$	$\tau_1[s]$	n_1	$A_2[\Omega]$	$\tau_2[s]$	n_2	$R(\infty)[\Omega]$
2	NS-HRS	14800	16218	63956	0.4	1893	5.37	0.299	0
1	NS-HRS	3801	3145	41450	0.36	473	0.52	0.22	923
3	NS-HRS	3685	3971	74250	0.31	489	5.74	0.33	166
8	NS-HRS	2655	1740	5553	0.38	327	0.14	0.19	1072
4	PS-HRS	775	1131	$2.0 \cdot 10^{+6}$	0.38	354	79830	0.34	0
7	PS-HRS	661	754	$4.0 \cdot 10^{+6}$	0.59	95	$6.1 \cdot 10^{+7}$	0.17	0
2	NS-HRS	14800	17027	49189	0.333	2821	24.9	0.333	455
1	NS-HRS	3801	3639	75807	0.333	309	4.97	0.333	475.2
3	NS-HRS	3685	3637	52315	0.333	445	5.45	0.33	459
8	NS-HRS	2655	2396	19877	0.333	207	1.68	0.333	451.8
4	PS-HRS	775	1751	$0.09 \cdot 10^{+6}$	0.333	1437	40609	0.333	464.0
7	PS-HRS	661	280	$0.63 \cdot 10^{+6}$	0.333	73.8	3685	0.333	455.8
9	PS-HRS	618	172	$2.94 \cdot 10^{+6}$	0.333	21.6	1385	0.333	468.7

Tabelle 9.2: Anpassungsparameter für Formel 9.3 an Daten aus Abbildung 9.14 (nur für Messungen $t > 1000s$, Sortierung nach $R(0)$). Im oberen Teil erfolgte die Anpassung frei, im unteren mit Vorgabe von $n = 1/3$ und $R(t \to \infty) = R_{Herstellung}$. Letztere sind als angepassten Kurven in Abbildung 9.15 über die Messdaten gelegt. Es sei auf die große Zahl freier Parameter hingewiesen.

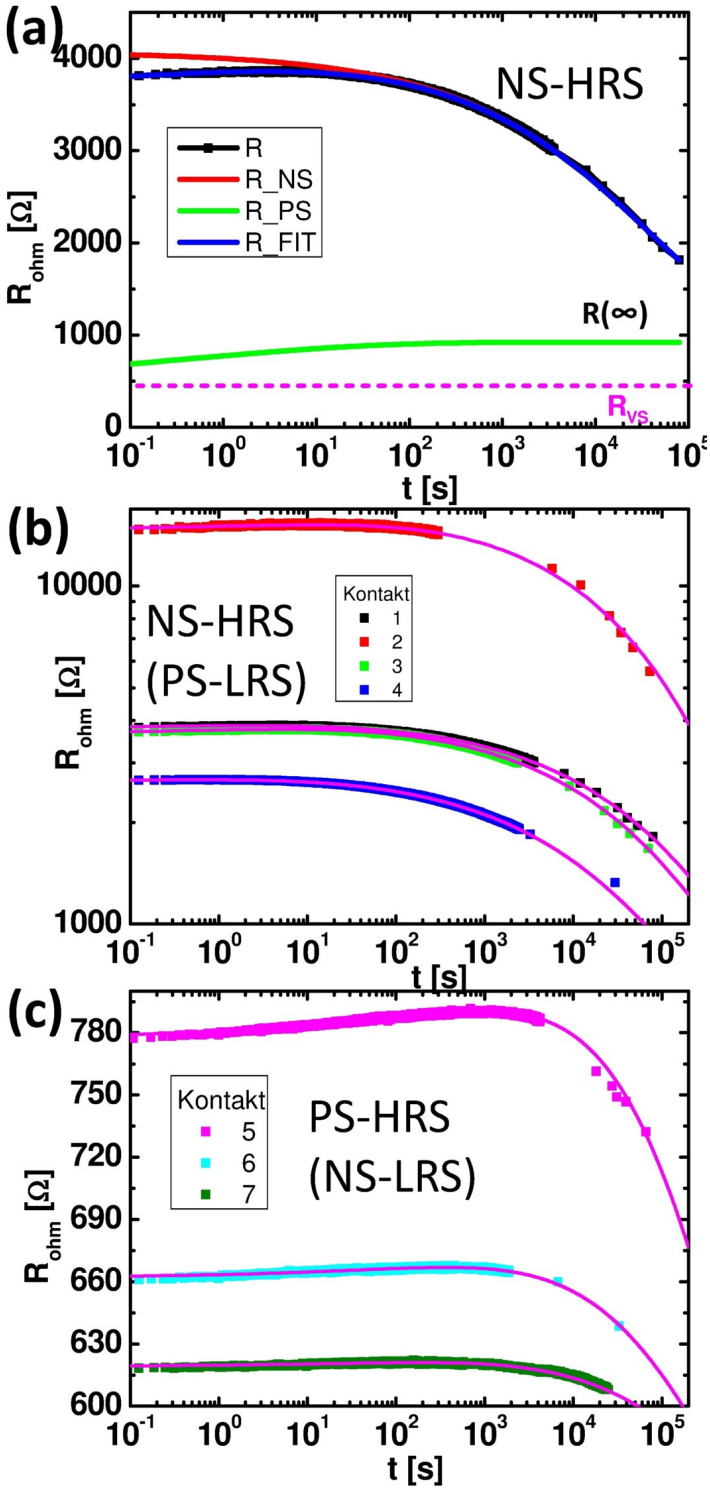

Abbildung 9.15: Anpassung von Formel 9.3 mit $n = 1/3$ und $R(\infty) = R_{Herstellung}$ an Ergebnisse aus Abbildung 9.14. (a) zeigt exemplarisch den aufgeschlüsselten NS-, PS- und Gesamtanteil für den NS-HRS (PS-LRS) Zerfall von Kontakt 1. Die Anpassungen aller Verläufe für NS-HRS (b) und NS- LRS (c) zeigen jeweils nur den Gesamtanteil. Die jeweiligen Parameter sind in Tabelle 9.2 auch für freies n und $R(\infty)$ zusammengefasst. Es sei an dieser Stelle erneut auf die zu große Anzahl der Anpassungsparameter hingewiesen.

9.6.4 Einseitiges Schalten (Reine Zustände)

Um die grundsätzlichen Ähnlichkeiten von HRS und LRS in PS und NS darzustellen, wurde in Abbildung 9.16 jeweils ein Säulenkontakt mit ausgeprägtem NS direkt nach der Herstellung nur mit einer Rampe $0V \rightarrow +1V$ (schwarze Kurve) bzw. ein anderer mit $0V \rightarrow -1V$ (rote Kurve) gefahren. Da es keine weitere Schalt-Vorgeschichte in den Proben gibt, sollten sich die beobachteten Widerstandserhöhungen eindeutig der Summe aus HRS- und LRS-Bildung an Unter- bzw. Oberelektrode zuordnen lassen (siehe hierzu auch das jeweilige Schema im Minibild). Die Überlagerung spiegelt sich auch in den deutlich unterschiedlichen Amplituden wieder (PS-HRS in (schwarz) ca. 620Ω und NS-HRS in (rot) ca. 2700Ω bei $U_{max} = \pm 1V$). Zum Vergleich sind die R^+- und R^--Punkte einer Flip-Messung eines identischen, dritten Kontaktes darunter gelegt (blau). Diese Messung zeigte nur NS ($R^+ < R^-$). Da der Verlauf des R^+ offensichtlich unabhängig von der NS-Vorgeschichte durch Bildung des PS-HRS (positive Rampe, schwarze Kurve) dargestellt werden kann, wird er nicht durch den NS-LRS sondern durch den PS-HRS dominiert. Der PS-HRS ist damit für die reversible Verschiebung (siehe z.B. Abbildung 6.4 (a)) verantwortlich und erklärt auch, wie eben jene bei Reduzierung der Maximalspannung teilweise wieder reduziert werden kann und warum Proben mit stärkerem PS größere Verschiebungseffekte zeigen.

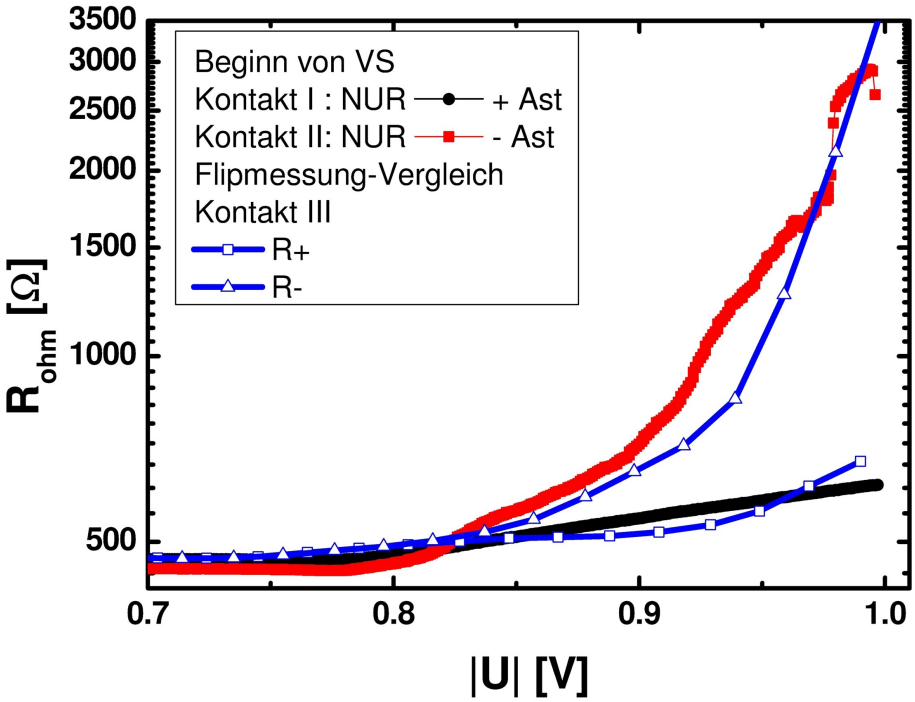

Abbildung 9.16: Ohmscher Widerstandsverlauf einer einzelnen positiven (schwarz, $U = 0V \rightarrow 1V$) bzw. negativen (rot, $U = 0V \rightarrow -1V$) Rampenmessung an jeweils einem Säulenkontakt mit ausgeprägtem NS ohne Schalt-Vorgeschichte. Vergleich mit R^+ und R^- einer Flipmessung an einem dritten, identischen Kontakt (blau). (siehe für diesen auch Abb. 9.17)

Beide in Abbildung 9.16 dargestellten Rampen (jeweils unterschiedliche Proben) sind im Detail in Abbildung 9.17 gezeigt. An verschiedenen Punkten wurde jeweils der ohmsche Widerstandsverlauf aufgenommen und jeweils in (b/e) bzw. normiert[10] in (c/f) aufgetragen. Es lässt sich sowohl für dominierende PS als auch NS-HRS-Bildung zunächst ein schneller Anstieg (LRS-Relax der jeweils anderen GF) gefolgt von einem langsameren Abfall des dominierenden Schalteffektes. Generell lässt sich für PS und NS in den normierten Verläufen auch die Geschwindigkeitszunahme der zeitlichen Widerstandsänderungen mit Zunahme der Hübe erkennen. Auch ist ein Übergang vom scheinbar linearen Anstieg bei logarithmischer Zeitauftragung zu größerer Steigung erahnbar. Die jeweiligen Geschwindigkeitsparameter unterscheiden sich für PS und NS insgesamt deutlich.

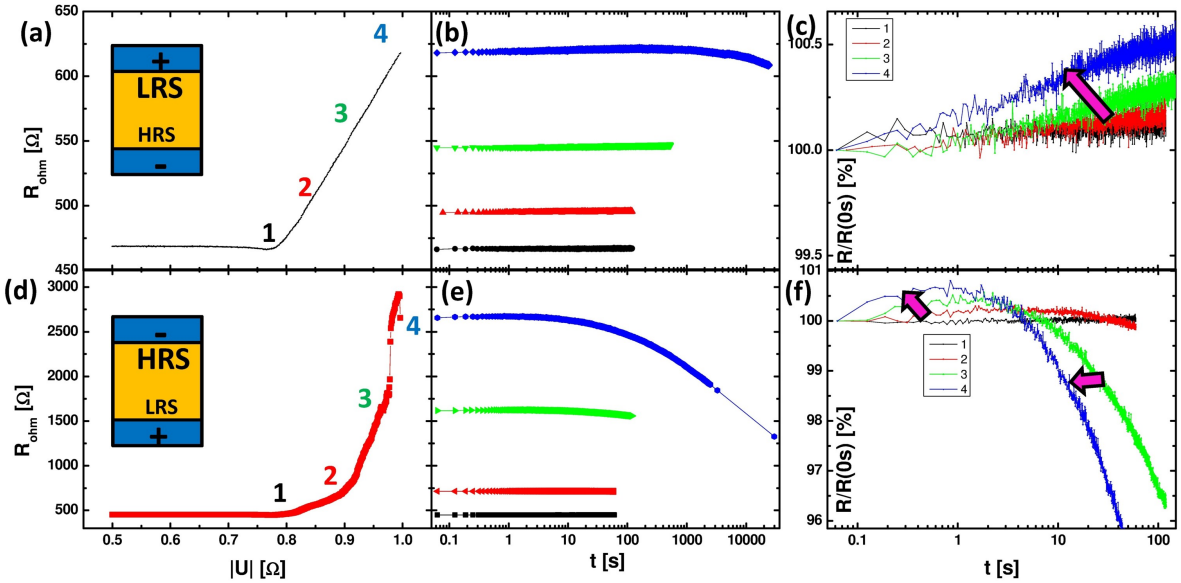

Abbildung 9.17: Ohmscher Widerstandsverlauf für zwei Säulenkontakte ohne Schaltvorgeschichte. (a) Rampenast $U = 0V \rightarrow 1V$) für Kontakt 1 und (b) $U = 0V \rightarrow -1V$ für Kontakt 2. Die Rampenmessung wurde an bestimmten Spannungen (farbige Zahlen) pausiert und die zeitliche Relaxation $R_{ohm}(t)$ der jeweilig erreichten Zustände gemessen und in (b/e) aufgetragen. Die langen (blauen) Relaxationsmessungen stellen jeweils den Endzustand der Rampen dar. (c/f) zeigt den normierten Verlauf (auf $R_{ohm}(t = 0)$ normiert).

[10] Schalthub

9.6.5 Diskussion der Relaxationsprozesse für PS und NS

Die verschiedenen Relaxationsregime und ihre Probenabhängigkeit erklären möglicherweise die Vielfalt an beobachteten Relaxationseffekten in der Literatur: Eine Situation wie in Abbildung 9.9 **IV** könnte als gleiche Relaxationsrichtung beider Zustände fehlinterpretiert werden (z.B. HRS und LRS relaxieren zu höheren Widerständen [67]). Es ist unklar, ob längere Messzeiten oder andere Spannungen hier Einflüsse haben, daher ist ein Literaturvergleich oft nicht eindeutig. Im folgenden Vergleich werden, wenn nicht anders vermerkt, nur Sandwichkontakte betrachtet.

Dong et al. (2005) [110] sieht an *Ag/LCMO/Pt*-Kontakten ebenfalls relaxierende Trends, wobei besonders starke Relaxierungseffekte während der Flanken der Rampenmessungen auftreten.

Nian et al. (2007) [9] mit *Ag/PCMO/Pt* zeigen Rampenmessungen mit ausgeprägtem NS an einem Kontakt mit sauerstoffdefizitären PCMO. Es zeigt sich in einer Rampenmessung ein deutliches Relaxationsartefakt im Verlauf des ohmschen Widerstands kurz nach Unterschreiten von $-U_{max}$ (analog hier in Abb. 6.11 (b), grüner Kreis) und ein vergleichsweise großer effektiver Widerstand der Kontakte (siehe hier Tabelle 5.4). Allgemein sind die Relaxationsrichtungen an verschiedenen Punkten während des Schaltens mit den hier beobachteten Richtungen sehr gut vergleichbar. Der besonders große NS-HRS-Relax wird von *Nian* mit Diffusion einer $1-d$-Gaußverteilung (Maximum ist c_{GF} an der Grenzfläche) von Leerstellen von der Grenzfläche weg modelliert. Der Widerstand ist hierbei als proportional zu c_{GF} angenommen.

$$R(t) \propto c_{GF}(t) = c_{GF}(0)\left(\frac{L}{2\sqrt{L^2/4 + D \cdot t}}\right) \tag{9.4}$$

Hierbei ist L die Breite der Startverteilung mit $4L$ als Breite der aktiven Grenzflächenzone und der Diffusionskonstante $D = D_0 \cdot exp(-E_A/k_BT)$. Durch Beobachtungen des Schaltens bei verschiedenen Temperaturen konnte eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0.4eV$ bestimmt werden, was für eine Leerstellendiffusion sehr gering ist. Es sollte betont werden, dass diese oft zitierte Energie nicht zwangsläufig Sauerstoffbewegungen gleichzusetzen ist. Ein Verlauf nach Formel 9.4 kann hier weder für HRS- noch LRS-Zerfall angepasst werden.

Das et al. (2009) [67] mit *Ag/PCMO (lateral)* schließt $1-d$ Diffusion nach *Nian* [9] aus und weist auf die problematisch hohe Geschwindigkeit der Relaxeffekte in einem Migrationsbild hin. Als Fazit schlägt er einen lokalen „Bond-Breaking-Mechanismus“ vor, wobei die Relaxation jeweils durch eine Anpassung des umgebenden Gitters entsteht, ohne hierzu jedoch konkrete Details zu liefern. Als mögliche Anpassungsfunktionen werden ein gestreckter exponentieller Zerfall bzw. zwei exponentielle Zerfälle (gleicher Richtung) vorgestellt.

Liao et al. (2012) [58] zeigt mittels *in-situ-TEM* an *PCMO* Hinweise auf Bewegung von Leerstellen im elektrischen Feld bzw. während einer Relaxation nach Abschalten des Feldes. Es handelt sich hier um eine Bewegung um wenige nm innerhalb von ca. $300s$ bei geschätzten Feldstärken von $approx 9 \cdot 10^{+6} V/m$ im Dauerfeld. Die gezeigten strukturellen Änderungen können jedoch nicht eindeutig auf Leerstellen zurückgeführt werden.

Schulman et al. (2012) [69] schlagen für *Au+PT/YBCO/Leitsilber* bzw. *LCMO* eine Zwischengitterrelaxation als Ursache der eigentlich zu schnellen Relaxation vor. Sie finden ebenfalls einen gesteckten exponentiellen zeitlichen Verlauf der Art

$$\frac{R(t) - R(t_0)}{R(\infty) - R(t_0)} = 1 - e^{((t-t_0)/\tau)^n} \tag{9.5}$$

mit $n \approx 0.5$. Der Zerfall wird hierbei der Überlebenswahrscheinlichkeiten von Sauerstoff auf einem Zwischengitterplatz in einem Gitter mit Sauerstoffleerstellen zugeordnet. Das Modell könnte hohe Geschwindigkeiten, sowohl beim Schalten als auch Relaxieren, erlauben, aber konkrete Beweise z.B. zum Sauerstoff im Zwischengitter in vergleichbaren Manganaten fehlen. Es stellt sich dabei auch die Frage, wie ein LRS relaxieren kann. Eine genauere Diskussion dieses Modells erfolgt im Anschluss in Kapitel 7.8.

Krisponeit et al. (2013) [70] beobachten mittels *C-AFM* an *LCMO* eine Rückbildung von zuvor leitfähig geschalteten Bereichen innerhalb vergleichbarer Zeitskalen und ordnen dies einer Wanderung von Domänenwänden zwischen isolierender LCMO-Oberflächenschicht im Ausgangszustand und geschalteter, metallischer Phase zu. Da in den hier vorgestellten Experimenten das PCMO eher leitfähig und der HRS die instabile, geschaltete (isolierende) Phase darstellt, ist ein direkter Vergleich schwierig. Der Kern des Modells (lokale Veränderung der MnO_6-Oktaederverkippung) ist zwar auf das PCMO übertragbar, jedoch mit dem Unterschied, dass die Verkippung für geschaltete HRS-Zustände zunehmen sollte. Dies wird für das PCMO in der ladungsgeordneten Phase beobachtet. Eine genauere Betrachtung erfolgt im Anschluss in Kapitel 7.8.

Abschließend sollte angemerkt werden, dass insbesondere mit *Nian* [9], *Das* [67] und *Schulman* [69] deutliche Ähnlichkeiten der experimentellen Daten zu erkennen sind (z.B. Zeitskalen oder scheinbare Beschleunigung der Relaxation bei einer $log(t)$-Auftragung), so dass ein identischer Mechanismus plausibel erscheint.

Abbildungsverzeichnis

2.1 **Einheitszelle PCMO** 6
2.2 **Phasendiagramm PCMO und $R(T)$ mit CMR-Effekt** 7
2.3 **TAP-Modell: Auswirkung von elektrischem Feld und Joulescher Erwärmung** 9
2.4 **Schematisches HL-Bandmodell für PCMO** 11
2.5 **Bandmodell und Kennlinie von Schottky-Kontakten** 12
2.6 **Bandmodel und Kennlinie für raumladungsbegrenzte Ströme** 15

3.1 **Übersicht Sputteranlage** 21
3.2 **Herstellungsablauf für Flächenkontakte** 23
3.3 **Herstellungsablauf für Säulenkontakte** 25
3.4 **Schematische Darstellung des Wachstums und XRD Spektrum von PCMO auf Pt** 27
3.5 **REM- und AFM-Aufnahmen unterschiedlich gewachsener PCMO-Filme** . . . 28
3.6 **TEM-Querschnittsaufnahme eines PCMO-Films auf Pt (Hellfeld und Beugungsbilder)**
Standardfilm ohne Kontakt (*T126B*) 29
3.7 **REM-Aufnahme von PCMO $T_{dep} = 750^oC$** 29
3.8 **Kennlinie und Widerstandsverlauf eines Kontaktes**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 3\mu m$ (*T99B Site 12*) 31
3.9 **Vergleich Rampen-und Flipmodus** 32
3.10 **Laterale Vermessung $R(T)$ von $115 - 950K$**
Laterale Filmmessung, siehe Text (*T160 D-B*) 34

4.1 **Kennlinie für Säulen-und Flächenkontakt - Vergleich**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 3\mu m$ (*T99B Site 12*)
Au-Säule $\varnothing = 3\mu m$ ($T_{dep,PCMO-II} = 600^oC, T_{dep,TE} = 200^oC + O_2$)(*T157 D-1*) 37
4.2 **Kontaktdurchmesser und Widerstand**
Ag-Flächenkontakte $\varnothing = 4 - 16\mu m$ (*T93A diverse*) 38
4.3 **Serienschaltbild und PCMO-Schichtdickenvariation**
Pt-Säulen $\varnothing = 2\mu m$ ($T_{dep,PCMO-II} = 600^oC, T_{dep,TE} = RT + O_2$)(*TD 30-300nm*) . . . 40
4.4 **Einfluss von Magnetfeldstärke und -orientierung auf $R_{ohm}(T)$**
(a-c) Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 7\mu m$ (*T99A Site 7*)
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 3\mu m$ (*T99A Site 3*)
(PCMO-Film jeweils ausgelagert, siehe Fußnote im Text) 41
4.5 **Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der nicht-linearen KL**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 7\mu m$ (*T132D Site 7*) 43
4.6 **Widerstandsabhängigkeit von U und I bei verschiedenen Temperaturen**
(Daten aus $R(T)$ in Abbildung 4.5 (d) gewonnen) 44
4.7 **Verlauf von U,R und P für feste Ströme beim Abkühlen**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 7\mu m$ (*T132D Site 8*) 46

4.8 **Vergleich Strompuls- und Dauerstrommessung von $R(T)$**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 7\mu m$ (*T132D Site 7*) 47
4.9 **Kennlininien für $100K < T < 300K$ (stromgetrieben)**
(siehe Abb. 4.5) 48
4.10 **Kennlininien für $T < 100K$ und $B = 9T$ (spannungsgetrieben)**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 3\mu m$ (*T99A Site 3*) 49
4.11 **Einfluss von NDR und NDC auf KL (Schema und Messung)**
(b) Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 7\mu m$ (*T132D Site 7*) 50
4.12 **Auftragung NDR und NDC über Leistung**
(siehe Abb. 4.11) 51
4.13 **3-Elektrodenmessung (Spannungsabfall an den GF)**
Pt-3Pkt-Säule $\varnothing \approx 1.2\mu m$ ($t_{dep,PCMO-III} = 750^oC$,$T_{dep,TE} = RT$) (*T154 D5*) 53
4.14 **Kennlinien unterschiedliche Oberelektrodenmaterialien**
Pt/Ag/Au-Flächenkontakte *diverse*$\varnothing$ (*T125+126 diverse*) 54
4.15 **Temperaturabhängigkeit ohmscher Widerstand unterschiedliche Oberelektrodenmaterialien**
Pt/Ag/Au-Flächenkontakte *diverse*$\varnothing$ (*T125+126+99B diverse*) 55
4.16 **Spannungsabhängigkeit $R(T)$ für Au-Oberelektrode**
Au-Flächenkontakt $\varnothing = 6\mu m$ (*T125B Site 6*) 57

5.1 **Schema für einfaches Kontaktmodell mit Joulescher Erwärmung** 60
5.2 **Thermische Zerstörung von Kontakten**, Beispiele
(a+b) Au-Säulen $\varnothing = 2\mu m$ ($t_{dep,PCMO-II} = 600^oC$,$T_{dep,TE} = RT$) (*TD 075*)
(c) Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 4\mu m$ (*T132 Site 4*)) 61
5.3 **Ergebnisse der Finite Element Simulation** 63
5.4 **Zusammenfassung der Abschätzungen zur Jouleschen Erwärmung** 64
5.5 **Zuordnung des NDR-Effekts zu Joulescher Erwärmung**
Reihenfolge mit abnehmendem CMR-Effekt
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 3\mu m$ (Ausgelagert,siehe Anhang) (*T99A Site 3*)
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 7\mu m$ (*T132B Site 7*)
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 6\mu m$ (vorher vielfach geschaltet) (*T32B Site 9*)
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 7\mu m$ (abweichende Dotierung, siehe Anhang) (*T136A Site 8*) . . 66
5.6 **Zuordnung des NDR-Effekts zu Joulescher Erwärmung**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 7\mu m$ (*T132D Site 7*) 67
5.7 **Wirkungsbereich der Jouleschen Erwärmung für exemplarische KL**
(Auswahl an verschiedenen Kontakten, siehe Tabelle 5.5) 72
5.8 **Anpassung TAP-Modell an exemplarische KL** 74
5.9 **Schematisches Grenzflächenmodell** 75

6.1 **Übersicht PS und NS anhand Rampenmessungen**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 3\mu m$ (*T99B Site 12*) 80
6.2 **Schaltverlauf für eine Flipmessung**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 5\mu m$ (*T132B Site 10*) 82
6.3 **Widerstandsniveaus durch Flipmessung mit festen Spannungen**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 5\mu m$ (*T119B Site 10*) 83
6.4 **Widerstandsniveaus durch Flipmessungen** + irreversible Effekte
(a) Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 5\mu m$ (*T119B Site 10*)
(b) Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 5\mu m$ (*T119B Site 5*)
(c) Ag-Flächenkontakt $\varnothing = 4\mu m$ (*T96A Site 11*) 85
6.5 **Einfluss Pulsamplitude und Pulslänge auf Schalteffekte**
(a) Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 5\mu m$ (*T132B Site 5*)
(b) Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 4\mu m$ (*T132B Site 4*) 86

6.6 **Ausprägung von PS und NS**
(a) Au-Säule $\varnothing = 2\mu m$ ($t_{dep,PCMO-II} = 600^oC$,$T_{dep,TE} = 200^oC + O_2$) (*TD300 2-2*)
(d) Au-Säule $\varnothing = 2\mu m$ ($t_{dep,PCMO-II} = 750^oC$,$T_{dep,TE} = 200^oC$) (*TD001 22*) 89
6.7 **Überlagerung von PS und NS**
(a) Au-Säule $\varnothing = 2\mu m$ ($t_{dep,PCMO-II} = 750^oC$,$T_{dep,TE} = 200^oC$) (*T157 C2*)
(b) Pt-Säule $\varnothing = 1.5\mu m$ ($t_{dep,PCMO-III} = 750^oC$,$T_{dep,TE} = 200^oC + O_2$) (*T156A S-4*)
(c) Pt-Säule $\varnothing = 1.5\mu m$ ($t_{dep,PCMO-III} = 750^oC$,$T_{dep,TE} = RT^oC + O_2$) (*T158A U-6*) 90
6.8 **Eigenschaften PS-Zustände**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 3\mu m$ (*T99B Site 12*) 93
6.9 **Eigenschaften NS Zustände**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 3\mu m$ (*T99B Site 12*) 95
6.10 **Rampenmessung mit PS-Relaxation**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 4\mu m$ (*T119C Site 4*) 97
6.11 **Rampenmessung mit NS-Relaxation**
Pt-Säule $\varnothing = 1.5\mu m$ ($t_{dep,PCMO-III} = 750^oC$,$T_{dep,TE} = RT + O_2$) (*T158B U-4*) 99

7.1 **Messung mit Referenzelektrode - Aufbau und Ersatzschaltbilder** 103
7.2 **Messung mit Referenzelektrode - Schalteffekt I**
(a) Pt-3Pkt-Säule $\varnothing \approx 1.2\mu m$ ($t_{dep,PCMO-III} = 750^oC$,$T_{dep,TE} = RT$) (*T154Rev C5*) . 105
7.3 **Messung mit Referenzelektrode - Schalteffekt II**
(a) Pt-3Pkt-Säule $\varnothing \approx 1.2\mu m$ ($t_{dep,PCMO-III} = 750^oC$,$T_{dep,TE} = RT$) (*T154 S2*) . . . 106
7.4 **Einfluss Spannung, Strom und Leistung auf Schalteffekt**
(siehe Abb. 6.6) 107
7.5 **Auswirkung Herstellungsparameter des PCMO-Films**
Probendetails: Tabelle 7.2
(a) (Oben) Pt-Flächenkontakte $\varnothing = 5 - 5 - 5\mu m$ (*T99 A5-B10-C5*)
(a) (Mitte) Pt-Flächenkontakte $\varnothing = 3 - 5 - 5\mu m$ (*T99 A12-B5-C5*)
(a) (Unten) Pt-Flächenkontakte diverse (*T99A-B-C*)
(b) (Oben) Pt-Flächenkontakte $\varnothing = 5 - 5 - 5 - 5\mu m$ (*T103 D5-C10-B5-A10*)
(b) (Mitte) Pt-Flächenkontakte $\varnothing = 5 - 5 - 5 - 5\mu m$ (*T103 D5-C10-B5-A10*)
(b) (Unten) Pt-Flächenkontakte diverse (*T103 D-C-B-A*)
(c) (Oben) Pt-Flächenkontakte $\varnothing = 5 - 7 - 7 - 7\mu m$ (*T99 B5 -T136 A8-A8-C8*)
(c) (Mitte) Pt-Flächenkontakte $\varnothing = 5 - 6 - 5\mu m$ (*T136 A5-B6-C5*)
(c) (Unten) Pt-Flächenkontakte diverse (*T99B-T136 A-B-C*) 109
7.6 **Sauerstoffmanipulation an der Oberelektrode**
Pt-Säulen $\varnothing = 1\mu m$ ($T_{dep,PCMO-II} = 600^oC, T_{dep,TE} = 200^oC + O_2$)(*TD-300nm*)
Pt-Säulen $\varnothing = 1\mu m$ ($T_{dep,PCMO-II} = 600^oC, T_{dep,TE} = 200^oC$)(*TD003*)
Pt-Säulen $\varnothing = 1\mu m$ ($T_{dep,PCMO-II} = 600^oC, T_{dep,TE} = 200^oC$)+Defizit (*TD005*) 113
7.7 **Übersicht Schaltspannungen**
Diverse Flächen-und Säulenkontakte 114
7.8 **Schema Sauerstoffleerstellenschaltmodell - NS** 118
7.9 **Kennlinien verschiedene NS-Zustände (mehrere Beispiele)**
(a) Pt-Säulen $\varnothing = 1\mu m$ ($T_{dep,TE} = 200^oC + O_2$) (*JS600 LRS2+3*)
(b) Au-Säule $\varnothing = 1\mu m$ ($T_{dep,TE} = RT + O_2$) (*JS600 LS1*)
(a) und (b) auf selbem $600nm$ PCMO mit $t_{dep,PCMO} = 750^oC$
(c) Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 3\mu m$ (*T99B Site 12*) 119
7.10 **Schema Sauerstoffleerstellenschaltmodell - PS** 120
7.11 **Spannungsabhängigkeit des Schalthubs**
(siehe Abb. 6.5) (a) 124
7.12 **Akkumulationseffekt für PS**
(a+b) Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 5\mu m$ (*T136A Site 10*) 125

7.13 **Zeitabhängigkeit der PS-Akkumulation**
(siehe Abb. 7.12) 127
7.14 **Akkumulationseffekte für NS**
Pt-Säule $\varnothing = 1.5\mu m$ ($T_{dep,PCMO-III} = 750^oC, T_{dep,TE} = RT + O_2$)(*T158A M-S03*) . . 128
7.15 **Ablauf der Schaltvorgänge zwischen NS-HRS und NS-LRS**
(a) (siehe Abb. 7.14)
(b) (siehe Abb. 6.6 (d-f) bzw. Probe B)
(c) (siehe Abb. 6.6 (a-c) bzw. Probe A) 129
7.16 **Detailbetrachtung der Verzögerung der NS-HRS Bildung**
(siehe Abb. 7.14) 130
7.17 **Pulszahl-Gedächtnis-Effekt der NS-HRS Bildung**
(siehe Abb. 7.14) 131

9.1 **Vergleich von Flächen- und Säulenkontakten**
(diverse Flächen- und Säulenkontakte) 144
9.2 **Übergang Säulen- zu Flächenkontakten**
Pt-Säulen $\varnothing = 1.5\mu m$ ($T_{dep,PCMO-III} = 750^oC, T_{dep,TE} = 200^oC + O_2$)(*T156Pad-Pillar*)146
9.3 **PCMO-Oberflächenverschmutzung und TE-Deposition**
Pt-Säulen $\varnothing = 1.5\mu m$ ($T_{dep,PCMO-III} = 750^oC, T_{dep,TE} = RT + O_2$ bzw. ohne O_2)
(Kontakte auf *T158A+B+C+D*) 147
9.4 **Auswirkung PCMO-Schichtdicke auf die Schalteffekte**
Pt-Säulen $\varnothing = 1\mu m$ ($T_{dep,PCMO-II} = 600^oC, T_{dep,TE} = 200^oC + O_2$)(*TD30-300nm*)
(siehe für zugehörige Rampen auch *Bachelorarbeit T. Danz* [75]) 149
9.5 **Schalten bei verschiedenen Temperaturen**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 5\mu m$ (*T132B Site 10*) 150
9.6 **Spannungskopplung der Schalteffekte** 154
9.7 **Schematisches Modell für Verzögerung des NS**
(Leerstellenfront einseitig) 155
9.8 **Schematisches Modell für Verzögerung des NS**
(Leerstellenfront beidseitig) 156
9.9 **Übersicht PS-Relaxation (Flipmodus)**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 4\mu m$ (*T119C Site 4*) 159
9.10 **Zentrale Eigenschaften des PS Zustandszerfalls**
(a) (siehe Abb. 9.9)
(b+c) Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 4\mu m$ (*T119B Site 11*) 160
9.11 **Einpendelvorgang und Relaxation von PS**
Pt-Flächenkontakt $\varnothing = 5\mu m$ (*T119B Site 5*) 161
9.12 **Übersicht PS-Relaxation (Flipmodus)**
Pt-Säule $\varnothing = 1.5\mu m$ ($T_{dep,PCMO-III} = 750^oC, T_{dep,TE} = RT + O_2$)(*T158A U-S04*) . . . 162
9.13 **Relaxation PS und NS - Große Zeitskalen**
Pt-Säulen $\varnothing = 1.5\mu m$ ($T_{dep,PCMO-III} = 750^oC, T_{dep,TE} = RT + O_2$)(*T158A RevII*) . . 163
9.14 **Relaxation HRS (PS und NS) - Darstellung für allgemeines Zeitgesetz**
(siehe Kontakte in Abb. 9.13) 165
9.15 **Anpassung von zwei gestreckten Exponentialfunktionen an Langzeitrelaxationen**
(siehe Abb.9.14) 167
9.16 **Einseitiges Schalten - Schalten mit nur einer Rampenpolarität**
Pt-Säulen $\varnothing = 1.5\mu m$ ($T_{dep,PCMO-III} = 750^oC, T_{dep,TE} = RT$) (*T158*) 168
9.17 **Einseitiges Schalten - Relaxation**
(siehe Abb.9.16) 169

Literaturverzeichnis

[1] S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatiev. Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films. *Applied Physics Letters*, 76(19):2749–2751, 2000.

[2] A. Sawa. Resistive switching in transition metal oxides. *Materials Today*, 11(6):28 – 36, 2008.

[3] A. A. Ansari and A. Qadeer. Memory switching in thermally grown titanium oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 18(5):911, 1985.

[4] J. C. Bruyere and B. K. Chakraverty. Switching and negative resistance in thin films of nickel oxide. *Applied Physics Letters*, 16(1):40–43, 1970.

[5] T. W. Hickmott. Electron emission, electroluminescence, and voltage-controlled negative resistance in $Al - Al_2O_3 - Au$ diodes. *Journal of Applied Physics*, 36(6):1885–1896, 1965.

[6] S. Tsui, A. Baikalov, J. Cmaidalka, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, L. Chen, and A. J. Jacobson. Field-induced resistive switching in metal-oxide interfaces. *Applied Physics Letters*, 85(2):317–319, 2004.

[7] S. T. Hsu, T. Li, and N. Awaya. Resistance random access memory switching mechanism. *Journal of Applied Physics*, 101(2):024517, 2007.

[8] D. S. Kim, Y. H. Kim, C. E. Lee, and Y. T. Kim. Colossal electroresistance mechanism in a $Au - Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3 - Pt$ sandwich structure: Evidence for a Mott transition. *Phys. Rev. B*, 74:174430, Nov 2006.

[9] Y. B. Nian, J. Strozier, N. J. Wu, X. Chen, and A. Ignatiev. Evidence for an oxygen diffusion model for the electric pulse induced resistance change effect in transition-metal oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 98:146403, Apr 2007.

[10] V. G. Prokhorov, G. G. Kaminsky, V. S. Flis, and Young Pak Lee. Temperature dependence of resistance of $Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ films prepared by pulsed laser deposition. *Low Temperature Physics*, 25(10):792–796, 1999.

[11] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites. *Nature*, 388(6637):50–52, July 1997.

[12] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura. Magnetic-field-induced metal-insulator phenomena in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ with controlled charge-ordering instability. *Phys. Rev. B*, 53:1689–1692, Jan 1996.

[13] Ch. Jooss, L. Wu, T. Beetz, R. F. Klie, M. Beleggia, M. A. Schofield, S. Schramm, J. Hoffmann, and Y. Zhu. Polaron melting and ordering as key mechanisms for colossal resistance effects in manganites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(34):13597–13602, 2007.

[14] J.X. Tang, C.S. Lee, S.T. Lee, and Y.B. Xu. Electronegativity and charge-injection barrier at organic/metal interfaces. *Chemical Physics Letters*, 396(1–3):92 – 96, 2004.

[15] M. A. Baldo and S. R. Forrest. Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 64:085201, Aug 2001.

[16] S. L. Li, Z. L. Liao, J. Li, J. L. Gang, and D. N. Zheng. Resistive switching properties and low resistance state relaxation in $Al/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/Pt$ junctions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(4):045411, 2009.

[17] K. Shono, H. Kawano, T. Yokota, and M. Gomi. Origin of Negative Differential Resistance Observed on Bipolar Resistance Switching Device with $Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/Pt$ Structure. *Applied Physics Express*, 1(5):055002, 2008.

[18] M. A. Carpenter, R. E. A. McKnight, C. J. Howard, and K. S. Knight. Symmetry and strain analysis of structural phase transitions in $Pr_{0.48}Ca_{0.52}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 82:094101, Sep 2010.

[19] S. Grenier, J. P. Hill, Doon Gibbs, K. J. Thomas, M. v. Zimmermann, C. S. Nelson, V. Kiryukhin, Y. Tokura, Y. Tomioka, D. Casa, T. Gog, and C. Venkataraman. Resonant x-ray diffraction of the magnetoresistant perovskite $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 69:134419, Apr 2004.

[20] J. Hoffmann, P. Moschkau, S. Mildner, J. Norpoth, Ch. Jooss, L. Wu, and Y. Zhu. Effects of interaction and disorder on polarons in colossal resistance manganite $Pr_{0.68}Ca_{0.32}MnO_3$ thin films. *Materials Research Express*, 1(4):046403, 2014.

[21] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav. Neutron diffraction study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 53(1–2):153 – 166, 1985.

[22] A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernandez-Diaz, and A. Revcolevschi. Zener polaron ordering in half-doped manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 89:097205, Aug 2002.

[23] T. Tonogai, T. Satoh, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Spectroscopic study of photoinduced charge-gap collapse in the correlated insulators $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 62:13903–13906, Dec 2000.

[24] S Schramm, J Hoffmann, and Ch Jooss. Transport and ordering of polarons in CER manganites PrCaMnO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(39):395231–, 2008.

[25] T. Holstein. Studies of polaron motion: Part II. The 'small' polaron. *Annals of Physics*, 8(3):343 – 389, 1959.

[26] A. Wahl, V. Hardy, C. Martin, and Ch. Simon. Magnetic contributions to the low-temperature specific heat of the $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$. *Eur. Phys. J. B*, 26(2):135–140, 2002.

[27] H. Boettger and V.V. Bryksin. *Hopping Conduction in Solids*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985.

[28] Ll. Balcells, L. Peña, R. Galceran, A. Pomar, B. Bozzo, Z. Konstantinovic, F. Sandiumenge, and B. Martinez. Electroresistance and Joule heating effects in manganite thin films. *Journal of Applied Physics*, 113(7):073703, 2013.

[29] Björn-Uwe Meyer. Zeitabhängigkeit remanenter Widerstandsänderungen an Metall-$Pr_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$-Grenzflächen. Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2013.

[30] Y.A. Firsov V.N. Bogomolov, E.K. Kudinov. Calculation of the activation probability for a jump of a small-radius polaron. *Soviet Phys. Solid State*, 9:2502, 1968.

[31] W. Prellier, Ch. Simon, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, and B. Raveau. Thickness dependence of the stability of the charge-ordered state in $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ thin films. *Phys. Rev. B*, 62:16337–16340, Dec 2000.

[32] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites. *Nature*, 399(6736):560–563, 1999.

[33] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo. Colossal magnetoresistant materials the key role of phase separation. *Physics Reports*, 344:1 – 153, 2001.

[34] Y Tokura. Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Reports on Progress in Physics*, 69(3):797, 2006.

[35] Peter Moschkau. *Defektabhängige Transporteigenschaften von Praseodym-Kalzium-Manganat.* PhD thesis, Georg-August-Universität Göttingen, 2009.

[36] H. Kaji, H. Kondo, T. Fujii, M. Arita, and Y. Takahashi. Effect of electrode and interface oxide on the property of ReRAM composed of $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 8(1):012032, 2010.

[37] Z. Ting, B. Ying, J. Cai-Hong, and Z. Wei-Feng. Interface-related switching behaviors of amorphous $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ -based memory cells. *Chinese Physics B*, 21(10):107304, 2012.

[38] R. Yang, X. M. Li, W. D. Yu, X. D. Gao, D. S. Shang, X. J. Liu, X. Cao, Q. Wang, and L. D. Chen. The polarity origin of the bipolar resistance switching behaviors in metal/$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$/Pt junctions. *Applied Physics Letters*, 95(7):072105, 2009.

[39] F. Gomez-Marlasca, N. Ghenzi, A. G. Leyva, C. Albornoz, D. Rubi, P. Stoliar, and P. Levy. Modeling electronic transport mechanisms in metal-manganite memristive interfaces. *Journal of Applied Physics*, 113(14):144510, 2013.

[40] D. Rubi, F. Tesler, I. Alposta, A. Kalstein, N. Ghenzi, F. Gomez-Marlasca, M. Rozenberg, and P. Levy. Two resistive switching regimes in thin film manganite memory devices on silicon. *Applied Physics Letters*, 103(16):163506, 2013.

[41] S. Mildner, J. Hoffmann, P. E. Blöchl, S. Techert, and C. Jooss. Temperature- and doping-dependent optical absorption in the small-polaron system $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 92:035145, Jul 2015.

[42] D.W Reagor, Lee S.Y.and Li Y., and Jia Q.X. Work funkction of the mixed-valence manganese persovskites. *Journal of Applied Physics*, 95:7971, 2004.

[43] K. K. Ng S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices.* John Wiley & Sons, 1969.

[44] D. Meschede. *Gerthsen Physik.* Springer-Verlag, 2001.

[45] M. A. Lampert. Simplified theory of space-charge-limited currents in an insulator with traps. *Phys. Rev.*, 103:1648–1656, Sep 1956.

[46] S. Toyoda, T. Namiki, E. Sakai, K. Nakata, M. Oshima, and H. Kumigashira. Chemical-state-resolved depth profiles of $Al/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ stacked structures for application in resistive switching devices. *Journal of Applied Physics*, 114(24):243711, 2013.

[47] Song-Lin Li, D. S. Shang, J. Li, J. L. Gang, and D. N. Zheng. Resistive switching properties in oxygen-deficient $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ junctions with active Al top electrodes. *Journal of Applied Physics*, 105(3):033710, 2009.

[48] M. Janousch, Meijer, U. Staub, B. Delley, X. Karg, and Andreasson. Role of oxygen vacancies in Cr-doped $SrTiO_3$ for resistance-change memory. *Advanced Materials*, 19(17):2232–2235, 2007.

[49] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memory. *Nature Nano*, 5(2):148–153, February 2010.

[50] Roadmap Committee. *International Roadmap of semiconductors ITRS 2009*, chapter Emerging Device Research. -, 2009.

[51] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot. Redox-based resistive switching memories-nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Advanced Materials*, 21(25-26):2632–2663, 2009.

[52] A. Baikalov, Y. Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu. Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the $Ag - Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ interface. *Applied Physics Letters*, 83(5):957–959, 2003.

[53] Ch. Kalkert, J.-O. Krisponeit, M. Esseling, O. I. Lebedev, V. Moshnyaga, B. Damaschke, G. van Tendeloo, and K. Samwer. Resistive switching at manganite/manganite interfaces. *Applied Physics Letters*, 99(13):132512, 2011.

[54] S. Tsui, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, and C. W. Chu. Mechanism and scalability in resistive switching of metal-$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ interface. *Applied Physics Letters*, 89(12):123502, 2006.

[55] A. Odagawa, T. Kanno, H. Adachi, H. Sato, I.H. Inoue, H. Akoh, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Temperature dependence of colossal electro-resistance of $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin films. *Thin Solid Films*, 486:75 – 78, 2005.

[56] H.-S. Lee, S. G. Choi, H.-J. Choi, S.-W. Chung, and H.-H. Park. A study of resistive switching property in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, $CaMnO_3$, and their bi-layer films. *Thin Solid Films*, 529(0):347–351, February 2013.

[57] J.-C. Grenier, J. D., M. Pouchard, and P. Hagenmuller. Mise en evidence d'une nouvelle famille de phases de type perovskite lacunaire ordonnee de formule $A_3M_3O_8$ $AMO_{2.67}$. *Materials Research Bulletin*, 11(10):1219 – 1225, 1976.

[58] Z. Liao, P. Gao, X. Bai, D. Chen, and J. Zhang. Evidence for electric-field-driven migration and diffusion of oxygen vacancies in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. *Journal of Applied Physics*, 111(11):114506, 2012.

[59] Q. Wang, D.S. Shang, Z.H. Wu, L.D. Chen, and X.M. Li. 'Positive' and 'negative' electric-pulse-induced reversible resistance switching effect in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ films. *Applied Physics A*, 86(3):357–360, 2007.

[60] Z.L. Liao, Z.Z. Wang, Y. Meng, Z. Y. Liu, P. Gao, J. L. Gang, H.W. Zhao, X.J. Liang, X.D. Bai, and D.M. Chen. Categorization of resistive switching of metal-$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$-metal devices. *Applied Physics Letters*, 94(25):253503, Jun 2009.

[61] J.-L. Gang, Li S.-L., Liao Z.-L., Meng Y., Liang X.-J., and Chen D.-M. Clockwise vs counter-clockwise I - V hysteresis of point-contact metal-tip/$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/Pt$ devices. *Chinese Physics Letters*, 27(2):027301, 2010.

[62] T. Nakamura, K. Homma, and K. Tachibana. Thin film deposition of metal oxides in resistance switching devices: electrode material dependence of resistance switching in manganite films. *Nanoscale Research Letters*, 8(1):76, 2013.

[63] R. Yasuhara, T. Yamamoto, I. Ohkubo, H. Kumigashira, and M. Oshima. Interfacial chemical states of resistance-switching metal/$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ interfaces. *Applied Physics Letters*, 97(13):132111, 2010.

[64] Ziyu Liu, Peijian Zhang, Yang Meng, Huanfang Tian, Jianqi Li, Xinyu Pan, Xuejin Liang, Dongmin Chen, and Hongwu Zhao. Effect of TaO_x thickness on the resistive switching of $Ta/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/Pt$ films. *Applied Physics Letters*, 100(14):143506, 2012.

[65] Z. Liao, P. Gao, Y. Meng, H. Zhao, X. Bai, J. Zhang, and D. Chen. Electroforming and endurance behavior of $Al/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/Pt$ devices. *Applied Physics Letters*, 99(11):113506, 2011.

[66] M. Quintero, P. Levy, A. G. Leyva, and M. J. Rozenberg. Mechanism of electric-pulse-induced resistance switching in manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 98:116601, Mar 2007.

[67] N. Das, S. Tsui, Y. Y. Xue, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Kinetics and relaxation of electroresistance in transition metal oxides: Model for resistive switching. *Phys. Rev. B*, 80:115411, Sep 2009.

[68] A. Odagawa, T. Kanno, and H. Adachi. Transient response during resistance switching in $Ag - Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3 - Pt$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 99(1):016101, 2006.

[69] A. Schulman, M. J. Rozenberg, and C. Acha. Anomalous time relaxation of the nonvolatile resistive state in bipolar resistive-switching oxide-based memories. *Phys. Rev. B*, 86:104426, Sep 2012.

[70] J.-O. Krisponeit, Ch. Kalkert, B. Damaschke, V. Moshnyaga, and K. Samwer. Time-resolved resistive switching on manganite surfaces: Creep and $1/f^{\alpha}$ noise signatures indicate pinning of nanoscale domains. *Phys. Rev. B*, 87:121103, Mar 2013.

[71] Julia Fladerer. Metall-PrCaMnO-Heterostrukturen: Struktur und remanente Widerstandsänderungen. Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2007.

[72] B. Ifland, J. Hoffmann, T. Kramer, M. Scherff, S. Mildner, and C. Jooss. Strain driven phase decomposition in ion-beam sputtered $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ films. *Journal of Nanomaterials*, 2015:935167, 2015.

[73] A. Parge, T. Niermann, M. Seibt, and M. Münzenberg. Nanofabrication of spin-transfer torque devices by a polymethylmethacrylate mask one step process: Giant magnetoresistance versus single layer devices. *Journal of Applied Physics*, 101(10):104302, 2007.

[74] Julius Scholz. E-Modul-Bestimmung elektrisch angeregter $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$-Schichtstrukturen. Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2011.

[75] Thomas Danz. Elektrische Charakterisierung von Metall-$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$-Heterostrukturen. Bachelorarbeit, Georg-August-Universitäet Göttingen, 2012.

[76] B. M. Lairson, M. R. Visokay, R. Sinclair, S. Hagstrom, and B. M. Clemens. Epitaxial $Pt(001)$, $Pt(110)$, and $Pt(111)$ films on $MgO(001)$, $MgO(110)$, $MgO(111)$, and $Al_2O_3(0001)$. *Applied Physics Letters*, 61(12):1390–1392, 1992.

[77] Y Takai and M Sato. Epitaxial growth of platinum thin films on (100) MgO by pulsed laser deposition. *Superconductor Science and Technology*, 12(8):486, 1999.

[78] M. Fujimoto, H. Koyama, S. Kobayashi, Y. Tamai, N. Awaya, Y. Nishi, and T. Suzuki. Resistivity and resistive switching properties of $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, 89(24):243504, 2006.

[79] S.-L. Li, J.-L. Gang, J. Li, H.-F. Chu, and D.-N. Zheng. Reproducible low-voltage resistive switching in a low-initial-resistance $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ junction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(18):185409, 2008.

[80] M Scherff, J Hoffmann, B Meyer, Th Danz, and Ch Jooss. Interplay of cross-plane polaronic transport and resistive switching in $Pt-Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3-Pt$ heterostructures. *New Journal of Physics*, 15(10):103008, 2013.

[81] W. Westhäuser, S. Schramm, J. Hoffmann, and C. Jooss. Comparative study of magnetic and electric field induced insulator-metal-transitions in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ films. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 53(3):323–331, 2006.

[82] M Scherff, B Meyer, J Hoffmann, C Jooss, M Feuchter, and M Kamlah. Pulse length and amplitude dependent resistive switching mechanisms in $Pt-Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3-Pt$ sandwich structures. *New Journal of Physics*, 17(3):033011, 2015.

[83] Manuel Feuchter. *Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems.* PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014.

[84] B. T. Cong, T. Tsuji, P. X. Thao, P. Q. Thanh, and Y. Yamamura. High-temperature thermoelectric properties of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ $(0 < x < 1)$. *Physica B: Condensed Matter*, 352:18 – 23, 2004.

[85] D R Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (90th edn).* Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.

[86] David G. Cahill and R. O. Pohl. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau. *Phys. Rev. B*, 35:4067–4073, Mar 1987.

[87] W. S. Baer. Free-carrier absorption in reduced $SrTiO_3$. *Phys. Rev.*, 144:734–738, Apr 1966.

[88] P. Moschkau, S. Schramm, J. Hoffmann, J. Fladerer, Ch. Jooss, L. Wu, and Y. Zhu. Electronic phase separation and the CMR effect in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ films on (001) vicinal $SrTiO_3$ substrates. *Materials Science and Engineering: B*, 144(1–3):78 – 82, 2007.

[89] M. Fujimoto, H. Koyama, Y. Nishi, and T. Suzuki. Resistive switching properties of high crystallinity and low-resistance $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin film with point-contacted Ag electrodes. *Applied Physics Letters*, 91(22):223504, 2007.

[90] Q. Wang, L.D. Chen, X.J. Liu, W.D. Yu, and X.M. Li. Electric-field-induced resistance behavior in $Ag/Pr_{1-x}Ca_xMnO_3/Pt$ $(x = 0, 0.3, 1.0)$ heterostructures. *Applied Physics A*, 96(3):643–653, 2009.

[91] S. Tsui, Y. Y. Xue, N. Das, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Interfacial resistive oxide switch induced by reversible modification of defect structures. *Phys. Rev. B*, 80:165415, Oct 2009.

[92] X. Chen, N. Wu, and A. Ignatiev. Perovskite RRAM devices with metal/insulator/$PCMO$/metal heterostructures. In *Non-Volatile Memory Technology Symposium, 2005*, pages 4 pp. – 128, Nov 2005.

[93] A. Ignatiev, N. J. Wu, X. Chen, S. Q. Liu, C. Papagianni, and J. Strozier. Resistance switching in perovskite thin films. *Physica status solidi (b)*, 243(9):2089–2097, 2006.

[94] N. F. Mott. *Metal-insulator transitions.* Taylor & Francis Ltd. London, 1974.

[95] Henry Windischmann. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 17(6):547–596, 1992.

[96] H. S. Lee, S. G. Choi, H.-H. Park, and M. J. Rozenberg. A new route to the Mott-Hubbard metal-insulator transition: Strong correlations effects in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. *Sci. Rep.*, 3:1704, April 2013.

[97] M. Scherff, B.-U. Meyer, J. Hoffmann, and Ch. Jooss. Polarity reversal in bipolar resistive switching in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ noble metal sandwich structures. *Journal of Applied Physics*, 110(4):043718, 2011.

[98] Constanze Thees. Ionenanalytische Untersuchung der Anionen- und Kationenkonzentration in dünnen Perowskit-Oxid-Schichten. Diplomarbeit, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2011.

[99] D. S. Kim, C. E. Lee, Y. H. Kim, and Y. T. Kim. Effect of oxygen annealing on $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin film for colossal electroresistance at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 100(9):093901, 2006.

[100] D. S. Kim, S. M. Jung C. E. Lee, Y. H. Kim, and Y. T. Kim. Growth and characterization of $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin films for resistance random access memory. *J. Korean Phys.Soc.*, 49:557–561, 2006.

[101] S. Tsui, C. Salvo, and M. Lopez. Suppression of multi-level bipolar resistive switching in $Ag/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ interfaces at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 112(11):114511, 2012.

[102] M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, and P. Levy. Mechanism for bipolar resistive switching in transition-metal oxides. *Phys. Rev. B*, 81:115101, Mar 2010.

[103] R. Meyer, L. Schloss, J. Brewer, R. Lambertson, W. Kinney, J. Sanchez, and D. Rinerson. Oxide dual-layer memory element for scalable non-volatile cross-point memory technology. In *Non-Volatile Memory Technology Symposium, 2008. NVMTS 2008. 9th Annual*, pages 1–5, Nov 2008.

[104] D. B. Strukov and R. S. Williams. Exponential ionic drift fast switching and low volatility of thin-film memristors. *Applied Physics A*, 94(3):515–519, 2009.

[105] Z. Wei, J. Hong-Ying, W. Xiao-Ling, T. Nu-Jiang, C. Wei, and D. You-Wei. Magnetic and transport properties of oxygen-deficient perovskite manganites. *Chinese Physics Letters*, 20(5):742, 2003.

[106] S. Menzel, M. Waters, A. Marchewka, U. Boettger, R. Dittmann, and R. Waser. Origin of the ultra-nonlinear switching kinetics in oxide-based resistive switches. *Advanced Functional Materials*, 21(23):4487–4492, 2011.

[107] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, and J. Mannhart. Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2} = ABO_X$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 29(1–2):1 – 70, 2001.

[108] J. Norpoth, S. Mildner, M. Scherff, J. Hoffmann, and C. Jooss. In situ TEM analysis of resistive switching in manganite based thin-film heterostructures. *Nanoscale*, 6:9852–9862, 2014.

[109] R. Münstermann, T. Menke, R. Dittmann, and R. Waser. Coexistence of filamentary and homogeneous resistive switching in Fe-Doped $SrTiO_3$ thin-film memristive devices. *Advanced Materials*, 22(43):4819–4822, 2010.

[110] R. Dong, Q. Wang, L. D. Chen, D. S. Shang, T. L. Chen, X. M. Li, and W. Q. Zhang. Retention behavior of the electric-pulse-induced reversible resistance change effect in $Ag - La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3 - Pt$ sandwiches. *Applied Physics Letters*, 86(17):172107, 2005.

Liste der Veröffentlichungen

Scherff M, Meyer BU, Hoffmann J, Jooss Ch, Feuchter M, Kamlah M:
Pulse length and amplitude dependent resistive switching mechanisms in $Pt - Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3 - Pt$ sandwich structures,
New J. of Phys. **17** (2015) 033011

Scherff M, Hoffmann J, Meyer B, Danz T, Jooss C:
Interplay of cross-plane polaronic transport and resistive switching in $Pt - Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3 - Pt$ heterostructures
New J. Phys. **15** (2013) 103008

Scherff M, Meyer BU, Hoffmann J, Jooss Ch:
Polarity reversal in bipolar resistive switching in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ noble metal sandwich structures,
J. Appl. Phys. **110** (2011) 043718

Ifland B, Hoffmann J, Kramer Th, Scherff M, Mildner S, Jooss Ch:
Strain driven phase decomposition in ion-beam sputtered $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ films,
J. of Nanomaterials, **2015** (2015) 935167

Norpoth J, Mildner S, Scherff M, Hoffmann J, Jooss C:
In situ TEM analysis of resistive switching in manganite based thin-film heterostructures,
Nanoscale **6** (2014) 9852

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den vielen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Der größte Dank gebührt dabei meiner Frau Martje, die meinen Forscherdrang stets geduldig und verständnisvoll ertrug und mir dadurch den Abschluss dieser Arbeit erst ermöglicht hat. Gleiches gilt ebenfalls für meine Eltern und Großeltern.
Prof Dr. Christian Jooß danke ich natürlich für Betreuung meiner Arbeit, die engagierte Unterstützung und das Interesse, das er stets für meine Arbeit gezeigt hat. Prof. Dr. Konrad Samwer danke ich an dieser Stelle ebenfalls für sein geduldiges Interesse und die Übernahme des Korreferats.
Einen weiteren unersetzlichen Anteil an der vorliegenden Arbeit hat Dr. Jörg Hoffmann, der sich immer für neue Ergebnisse begeistern konnte und nicht müde wurde, diese ausgiebig zu diskutieren. Auch seine positive Grundeinstellung nicht nur im wissenschaftlichen Bereich wird mir eine gute Erinnerung bleiben.
Ebenso möchte ich mich für die lustige und (meist) produktive, gemeinsame Zeit in Büro und Labor bei Björn Uwe Meyer bedanken. Außerdem danke ich Thilo Kramer und Jonas Norpoth für zahlreiche Messungen und Michael Malchow für Alles drumherum.
Für die unterhaltsame und sehr gute Zusammenarbeit während der Betreuung ihrer Bachelorarbeiten danke ich Stephan Bauke, Julius Scholz und Thomas Danz. Ganz allgemein möchte ich bei der aktuellen und ehemaligen Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.