Numerische Simulation von Transportprozessen unter externer Spannung in amorphen und kristallinen Oxiden

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Christiane Ader M.Sc.

aus Mülheim an der Ruhr

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Manfred Martin
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Arne Lüchow

Tag der mündlichen Prüfung: 03.11.2023

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Christiane Ader, erklärt hiermit, dass diese Dissertation und die darin dargelegten Inhalte die eigenen sind und selbstständig, als Ergebnis der eigenen originären Forschung, generiert wurden.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass diese Arbeit größtenteils in meiner Phase als Doktorandin der Fakultät 1 der RWTH Aachen University angefertigt wurde.
Sofern irgendein Bestandteil dieser Dissertation zuvor für einen akademischen Abschluss oder eine andere Qualifikation an dieser oder einer anderen Institution verwendet wurde, wurde dies klar angezeigt.
Wenn immer andere eigene- oder Veröffentlichungen Dritter herangezogen wurden, wurden diese klar benannt.
Wenn aus anderen eigenen- oder Veröffentlichungen Dritter zitiert wurde, wurde stets die Quelle hierfür angegeben. Diese Dissertation ist vollständig meine eigene Arbeit, mit der Ausnahme solcher Zitate.
Alle wesentlichen Quellen von Unterstützung wurden benannt.
Wenn immer ein Teil dieser Dissertation auf der Zusammenarbeit mit anderen basiert, wurde von mir klar gekennzeichnet, was von anderen und was von mir selbst erarbeitet wurde.
Teile dieser Arbeit wurden zuvor veröffentlicht. Die entsprechenden Veröffentlichungen sind im Kapitel „Veröffentlichungen“ aufgelistet.

16. November 2023

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Physikalische Chemie, RWTH Aachen University, unter der Leitung von *Prof. Dr. Manfred Martin* durchgeführt.

Die Förderung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des

- Sonderforschungsbereiches SFB 917 „Nanoswitches“

und des

- Schwerpunktprogramms SPP 1959 „Manipulation of Matter Controlled by Electric and Magnetic Fields: Towards Novel Synthesis and Processing Routes of Inorganic Materials“

wird dankend anerkannt.

Kurzfassung

Um den steigenden Bedarf an leistungsfähigen Datenspeichern zu decken, gewinnen neue Technologien wie das resistive Schalten zunehmend an Bedeutung. Dabei kann der Widerstand eines Materials beispielsweise durch das Anlegen einer Spannung verändert werden. Durch die zahlreichen unterschiedlichen Mechanismen und Schaltverhalten ist das Verständnis dieses Phänomens jedoch noch begrenzt. Unabhängig davon kann das Anlegen einer Spannung bei Materialien, die aus verschiedenen Ionen mit unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten zusammengesetzt sind, zu einer kinetischen Zersetzung des Materials führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus den Differentialgleichungen für den Transport von Teilchen innerhalb eines Mediums zwei neue Drift-Diffusions-Modelle aus stark gekoppelten Differentialgleichungen entwickelt. Mit dem ersten Modell wird das Bulkschalten, eine Form des resistiven Schaltens, simuliert, mit dem zweiten Modell die kinetische Entmischung. Die Differentialgleichungen werden anschließend in den Simulationen numerisch mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode gelöst, bei der der zu betrachtende Bereich in zahlreiche kleine Elemente unterteilt wird.

Das erste Modell fokussiert sich dabei auf die Gruppe der binären, stark unterstöchiometrischen, amorphen Oxide mit einer Mobilitätskante für die elektronische Leitfähigkeit. Anhand des Beispiels Galliumoxid werden die Auswirkungen verschiedener Parameter analysiert. Dabei wurde nur resistives Schalten beobachtet, wenn ein exponentieller Zusammenhang zwischen elektronischer Leitfähigkeit und Oxidzusammensetzung besteht. Quasi-3D-Simulationen zeigen bei einer Änderung des Größenverhältnisses der Elektroden den Übergang von abnormalem zu normalem bipolarem resistivem Schalten, was zuvor nur getrennt beobachtet, jedoch nicht in Verbindung gebracht wurde. Die simulierten Ergebnisse stimmen qualitativ sehr gut mit dem charakteristischen Verlauf der experimentellen Ergebnisse überein.

Das zweite Modell konzentriert sich auf die Gruppe der Perowskit-Oxide mit Akzeptor-Dotierung, meist am Beispiel von Bariumtitanat. Es wird eine Entmischung sowohl zwischen A- und B-Kationen, als auch auf dem B-Untergitter zwischen B-Kationen und Akzeptoren simuliert, die mit Hilfe des Modells erklärbar ist. Erreicht das Verhältnis

der Kationen durch zu starke Entmischung nach einer bestimmten Zeit die Grenzen des Stabilitätsbereichs, zersetzt sich das Material. Diese Zersetzungszeit hängt stark von Parametern wie Spannung, Startzusammensetzung oder Dotierung ab. Das Anfangsverhältnis der elektrochemischen Mobilitäten hat einen Einfluss auf die Spannung, die für eine Zersetzung mindestens erforderlich ist. Nur unterschiedliche elektrochemische Mobilitäten der Kationen führen zu einer Entmischung und eventuell zu einer Zersetzung. Bei geringen Spannungen von wenigen Volt und Temperaturen von 1000 °C liegen die Zersetzungszeiten für 1 mm dicke Oxide bei mehreren Jahren.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um mich bei allen zu bedanken, die mich auf meinem Weg zur Promotion unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Manfred Martin für die Möglichkeit bedanken, meine Promotion in seinem Arbeitskreis durchführen zu können. Seine konstruktive Kritik und sein wertvolles Feedback haben meine Arbeit entscheidend vorangebracht. Besonders unsere Telefonate in Zeiten der COVID-19-Pandemie und der räumlichen Distanz, bedingt durch unsere jeweiligen Abwesenheiten, waren von unschätzbarem Wert.

Auch bei meinem Zweitgutachter Herrn Professor Dr. Arne Lüchow möchte ich mich ganz herzlich bedanken, der sofort zugesagt hat, meine Arbeit zu begutachten.

Genauso gilt mein Dank dem gesamten Arbeitskreis, der nicht nur immer ein offenes Ohr für inhaltliche Fragen hatte, sondern auch durch das positive Arbeitsklima dazu beigetragen hat, dass ich gerne zur Arbeit gekommen und motiviert geblieben bin. Nicht zuletzt durch die zahlreichen tollen Aktionen nach der Arbeit sind viele aus dem Arbeitskreis zu Freunden geworden. Besonderer Dank gilt hier sowohl Annalena Genreith-Schriever, Michael P. Müller, Jacqueline Börgers und Alexander Bonkowski, mit denen ich ein Büro teilen durfte, als auch Jana Parras und besonders Andreas Falkenstein, die nicht nur meine Arbeit Korrektur gelesen haben, sondern mich auch immer mit ihren Ideen und ihrem Wissen unterstützt haben.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie, besonders meinen Eltern Maureen und Thomas Ader und meinem Freund Axel Schaffland bedanken. Sie haben mich stets motiviert und unterstützt mein Ziel nicht aus den Augen zu verlieren.

Veröffentlichungen

Teile dieser Dissertation wurden zuvor veröffentlicht:

- Christiane Ader, Andreas Falkenstein, Manfred Martin, *Transition between bipolar and abnormal bipolar resistive switching in amorphous oxides with a mobility edge*, *Sci. Rep.* **2021** 11, 14384, 1-12.
- Christiane Ader, Jakyu Chun, Han-Ill Yoo, Manfred Martin *Time Dependence of Kinetic Unmixing and Kinetic Decomposition of a Perovskite ABO_3 under Applied Voltage - A Case Study for $BaTiO_3$*, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2312017, 1-15.

Die folgende Publikation wurde im Rahmen einer Gemeinschaftsarbeit erstellt und ist nicht Teil der vorliegenden Arbeit:

- Fabian M. Draber, Christiane Ader, John P. Arnold, Sebastian Eisele, Steffen Grieshammer, Shu Yamaguchi, Manfred Martin, *Nanoscale percolation in doped $BaZrO_3$ for high proton mobility*, *Nat. Mater.* **2020**, 19, 338-346.

„Diviser chacune des difficultés en autant de parcelles qu'il se pourrait et qu'il serait requis pour les mieux résoudre."
(„Teile jede Schwierigkeit in so viele Teile auf, wie es möglich und notwendig ist, um sie zu lösen.")
– *René Descartes* Discours de la méthode, *1637* –

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung . . . . . **i**

Vorwort . . . . . **iii**

Kurzfassung . . . . . **v**

Danksagung . . . . . **vii**

Veröffentlichungen . . . . . **ix**

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **3**
2.1 Oxide 3
2.1.1 Defektchemie in Perowskiten 6
2.2 Diffusion in Oxiden 8
2.3 Resistives Schalten 11
2.3.1 Resistives Schalten in Galliumoxid 13
2.4 Kinetische Entmischung in Oxiden 14
2.5 Finite-Elemente-Methode 16

3 Resistives Schalten **19**
3.1 Einleitung 19
3.2 Modell 21
3.3 Ergebnisse 26
3.3.1 1D-Simulationen 27
3.3.1.1 Ergebnisse und Diskussion für die Simulationen mit Standardparametern 28
3.3.1.2 Variation des Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffionen $D_{O^{2-}}$ 32
3.3.1.3 Variation der maximalen Spannung U_{max} 34

3.3.1.4 Variation der Abtastrate AR . . . 35
3.3.1.5 Variation der Dicke d des Oxids . . . 35
3.3.1.6 Variation des Faktors für die Anfangszusammensetzung n^0 in MO_n . . . 36
3.3.1.7 Große externe Spannung . . . 37
3.3.1.8 Verwendung des elektrischen Potentials anstelle des elektrochemischen Potentials der Elektronen . . . 38
3.3.2 3D-Simulationen . . . 41
3.4 Zusammenfassung . . . 46
3.5 Comsol-Parameter . . . 48

4 Kinetische Entmischung . . . 49
4.1 Einleitung . . . 49
4.2 Modell . . . 50
4.3 Ergebnisse . . . 56
4.3.1 Kinetische Entmischung in undotiertem $BaTiO_3$ . . . 57
4.3.2 Kinetische Entmischung in Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$ . . . 62
4.3.3 Einfluss von Spannung, Länge des Oxids und Temperatur . . . 68
4.3.4 Stabilitätsbereich und kinetische Zersetzung . . . 73
4.3.5 Einfluss der Kationendiffusionskoeffizienten auf die kinetische Entmischung und Zersetzung . . . 80
4.4 Zusammenfassung . . . 88
4.5 Comsol- und Simulationsparameter . . . 90

5 Zusammenfassung . . . 93

Literaturverzeichnis . . . 95

Anhang . . . 101
A Abkürzungsverzeichnis . . . 101
B Tabellenverzeichnis . . . 102
C Abbildungsverzeichnis . . . 103

1

Einleitung

In der heutigen Zeit steht die Gesellschaft neben Herausforderungen wie der Bewältigung von Umweltproblemen, der Bekämpfung von Krankheiten und der Sicherstellung der Energieversorgung auch vor zahlreichen technischen Herausforderungen. Eines dieser technischen Probleme ist der wachsende Bedarf an leistungsfähigen Speichern, um die immer größer werdenden Datenmengen schnell und effizient zu verarbeiten, während die derzeitigen Technologien fast an ihre Grenzen stoßen.[1,2] In diesem Zusammenhang erlangten memristive Bauelemente Aufmerksamkeit für ihre Verwendung als Resistive Random Access Memory, auch resistiver Direktzugriffsspeicher genannt, oder für neuronale Netzwerke. Abhängig von der angelegten Spannung kann das memristive Bauelement zwischen zwei oder mehr Zuständen umgeschaltet werden, einem hochohmigen Zustand und einem niederohmigen Zustand.[3] Auch wenn das Phänomen nicht ausschließlich in Oxiden auftritt, sind beispielsweise sowohl binäre Oxide wie Titandioxid[4,5] oder das in dieser Arbeit untersuchte Galliumoxid[6–13] als auch Perowskite wie Strontiumtitanat,[14,15] besonders vielversprechend.[16]
Immer wenn neue Materialien verwendet werden oder bekannte Materialien in neuen Anwendungen eingesetzt werden, ist ein genaues Verständnis ihres Verhaltens entscheidend. Perowskit-Oxide kommen nicht nur als Materialien für resistives Schalten in Frage, sondern werden auch in anderen grundlegenden Anwendungen wie Festoxid-Brennstoffzellen, Leuchtdioden und Lithiumbatterien, einschließlich Lithium-Ionen-Batterien, verwendet.[17] Daher ist ein gutes Verständnis dafür, wie sich diese Materialien bei hohen Temperaturen unter Triebkräften wie elektrischen Feldern verhalten, entscheidend. Nicht alle Komponenten eines solchen Oxids haben notwendigerweise

die gleiche elektrochemische Mobilität. Ist das nicht der Fall, bewegen sie sich unter dem Einfluss einer Triebkraft mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, wodurch das Material mit der Zeit inhomogen wird. Wenn diese kinetische Entmischung so groß ist, dass der Stabilitätsbereich des Materials verlassen wird, kommt es zur kinetischen Zersetzung. [18–20]

Entsprechend der beiden vorherigen Absätze gliedert sich diese Arbeit nach einigen Grundlagen in Kapitel 2 in zwei große Kapitel, von denen sich Kapitel 3 mit dem resistiven Schalten in Galliumoxid und Kapitel 4 mit der kinetischen Entmischung und Zersetzung in Bariumtitanat befasst. Ziel dieser Arbeit ist es dabei zum einen jeweils ein Modell für das resistive Schalten und eins für die kinetische Zersetzung zu entwickeln, mit denen das jeweilige Phänomen zum anderen an einem Beispielmaterial genauer untersucht werden soll.

2

Grundlagen

Große Teile der Unterkapitel 2.1.1 und 2.4 wurden bereits veröffentlicht in:

Christiane Ader, Jakyu Chun, Han-Ill Yoo, Manfred Martin *Time Dependence of Kinetic Unmixing and Kinetic Decomposition of a Perovskite ABO_3 under Applied Voltage - A Case Study for $BaTiO_3$, Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2312017, 1-15.

Große Teile des Unterkapitels 2.3.1 wurden bereits veröffentlicht in:

Christiane Ader, Andreas Falkenstein, Manfred Martin, *Transition between bipolar and abnormal bipolar resistive switching in amorphous oxides with a mobility edge*, *Sci Rep* **2021** 11, 14384, 1-12.

2.1 Oxide

Oxide sind ganz allgemein Verbindungen mit Sauerstoff in der Oxidationsstufe −II. Während es auch Verbindungen von Sauerstoff mit Nichtmetallen gibt, wie z. B. bei Kohlenstoffdioxid, konzentriert sich diese Arbeit jedoch auf Metalloxide. Dabei kann das Oxid auch aus mehreren Metallen bestehen, sodass eine weitere Unterscheidung je nach Anzahl der vorhandenen Metalle möglich ist. Das in Kapitel 3 behandelte Galliumoxid wird aufgrund seiner zwei Komponenten, Gallium und Sauerstoff, beispielsweise als binäres Oxid bezeichnet, während das in Kapitel 4 behandelte Bariumtitanat mit seinen drei Komponenten als ternäres Oxid bezeichnet wird. Grundsätzlich liegen die Metalle als Kationen vor.
Eine weitere Möglichkeit der Unterteilung beruht auf der Anordnung der einzelnen

Ionen. Wenn die Ionen nur über eine Nah-, aber keine Fernordnung verfügen, wird das Oxid als *amorph* bezeichnet, wie es bei dem Galliumoxid in Kapitel 3 der Fall ist. Weisen die Ionen auch eine Fernordnung auf, bei der sich die Anordnung einer sogenannten *Elementarzelle* periodisch wiederholt, wird von *kristallin* gesprochen, wie z. B. bei dem Bariumtitanat in Kapitel 4.
Je nach Anordnung der einzelnen Ionen innerhalb dieser Elementarzelle werden verschiedene Kristallstrukturen wie z. B. die Natriumchlorid-Struktur, die Fluorit-Struktur oder die Spinell-Struktur unterschieden. Bariumtitanat kristallisiert dabei in der Perowskit-Struktur, wie sie für allgemeine Perowskite ABO_3 in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Dabei sitzen die Bariumionen auf den A-Plätzen, den Ecken des Würfels, die Titanionen auf den B-Plätzen in der Mitte der Elementarzelle, während die Sauerstoffionen auf den Flächenmitten sitzen und so einen Oktaeder um die Titanionen herum formen.
Oberhalb des absoluten Temperaturnullpunkts ist die Ordnung dieser Kristallstrukturen jedoch nie perfekt, es treten immer Defekte auf. Diese Defekte können sich allerdings über verschiedene Dimensionen erstrecken. Sind zum Beispiel zwei Ebenen zueinander verschoben, handelt es sich um einen zweidimensionalen Defekt, ist nur eine Linie betroffen, um einen eindimensionalen Defekt. Für den Transport in Oxiden sind jedoch die nulldimensionalen Punktdefekte von besonderer Bedeutung. In Abbildung 2.2 sind neben der perfekten Struktur in (a) auch in (b) eine Leerstelle, bei der ein Gitterplatz unbesetzt ist, in (c) ein Zwischengitterion, bei dem ein Ion zwischen regulären Gitterplätzen sitzt und in (d) ein Fremdatom, bei dem ein anderes Ion, als das vorgesehene, auf einem regulären Gitterplatz sitzt, dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass ein Ladungsausgleich in der elektronischen Struktur erforderlich ist, sobald der Defekt eine von der Ursprungsposition verschiedene Ladung aufweist.

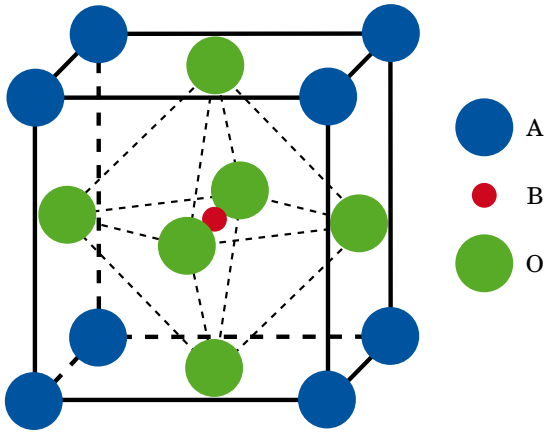


Abbildung 2.1: Elementarzelle eines Perowskites. Die A-Kationen sitzen auf den Ecken des Würfels, in dessen Mitte das B-Kation sitzt. Dieses ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffen auf den Flächenmitten umgeben.

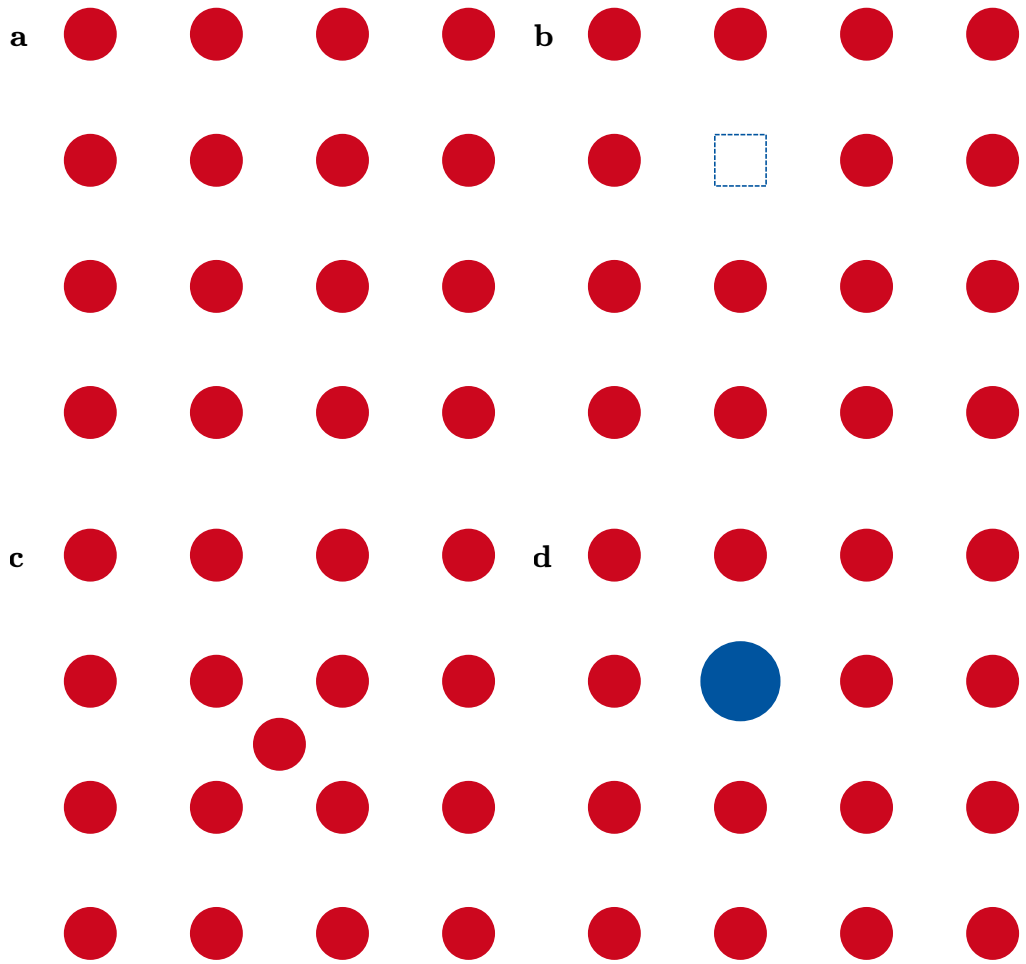


Abbildung 2.2: Mögliche Defekte eines Oxid-Untergitters **a** Perfekter Kristall. **b** Leerstelle. **c** Ion auf Zwischengitterplatz. **d** Fremdatom.

Als Schreibweise für diese Punktdefekte eignet sich die Kröger–Vink-Notation E_P^L, die sowohl das Element E, die Position P und die relative Ladung L angibt.[21] Eine Leerstelle wird dabei mit V (für engl. *vacancy*), ein Elektron mit e und ein Elektronenloch mit h (für engl. *hole*) angegeben. Sitzt ein Ion auf einem Zwischengitterplatz, so wird dieser mit i (für engl. *interstitial*) bezeichnet. Die relative Ladung bezieht sich immer auf das eigentlich auf dem Gitterplatz positionierte Ion und wird im neutralen Fall mit $^\times$, im positiven Fall mit $^\bullet$ und im negativen mit $'$ angegeben. Mehrfachladungen werden durch die entsprechende Anzahl der Symbole gekennzeichnet.

2.1.1 Defektchemie in Perowskiten

Um Akzeptor-dotiertes ABO_3 beschreiben zu können, werden die Konzentrationen der elf Strukturelemente benötigt, die in Tabelle 2.1 dargestellt sind. Diese Strukturelemente stellen das einfachste Defektmodell für das ternäre Oxid $A^{II}B^{IV}O_3$ dar. Es vernachlässigt Zwischengitterplätze, Anti-Site-Defekte, bei denen ein reguläres Ion des Kristalls auf einem falschen Platz sitzt, und Defektassoziationen. Dafür deckt es jedoch alle wesentlichen Defekte ab, um das Oxid als echtes ternäres System zu beschreiben, in dem beide Hauptkationen, Akzeptoren, Sauerstoffionen, Elektronen und Elektronenlöcher mobil sind. Bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T hängen die Konzentrationen aller Strukturelemente vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}, der Akzeptor-Konzentration $c_{\mathrm{Acc}_B'}$ und der Kationenzusammensetzung ab. Zur Berechnung der Kröger–Vink-Diagramme, die die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und Kationenverhältnis $r = c_{\mathrm{A}_A^\times} : (c_{\mathrm{B}_B^\times} + c_{\mathrm{Acc}_B'})$ für diese Strukturelemente zeigen, sind elf Gleichungen erforderlich.

Tabelle 2.1: Strukturelemente in Akzeptor-dotiertem ABO_3 (Kröger–Vink-Notation).

Untergitter oder Band	regulär	Defekt
A-Untergitter	$\mathrm{A}_\mathrm{A}^\times$	V_A''
B-Untergitter	$\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times$	$\mathrm{V}_\mathrm{B}''''$, Acc_B'
O-Untergitter	$\mathrm{O}_\mathrm{O}^\times$	$\mathrm{V}_\mathrm{O}^{\bullet\bullet}$
Leitungsband	$\mathrm{h}_\mathrm{LB}^\times$	e_LB'
Valenzband	$\mathrm{e}_\mathrm{VB}^\times$	$\mathrm{h}_\mathrm{VB}^\bullet$

Zunächst werden in allen drei Untergittern die jeweilige Platzbilanz (s. Gl. 2.1-2.3) und die entsprechenden modellhaften Bilanzen für die Anzahl der Zustände in Valenz- und Leitungsband (s. Gl. 2.4-2.5) berücksichtigt, wobei V_m das Molvolumen ist.

$$c_{\mathrm{A}_\mathrm{A}^\times} + c_{\mathrm{V}_\mathrm{A}''} = \frac{1}{V_\mathrm{m}} \tag{2.1}$$

$$c_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times} + c_{\mathrm{Acc}_\mathrm{B}'} + c_{\mathrm{V}_\mathrm{B}''''} = \frac{1}{V_\mathrm{m}} \tag{2.2}$$

$$c_{\mathrm{O}_\mathrm{O}^\times} + c_{\mathrm{V}_\mathrm{O}^{\bullet\bullet}} = \frac{3}{V_\mathrm{m}} \tag{2.3}$$

$$c_{\mathrm{e}_\mathrm{VB}^\times} + c_{\mathrm{h}_\mathrm{VB}^\bullet} = c_{\text{Zustände-VB}} \tag{2.4}$$

$$c_{\mathrm{h}_\mathrm{LB}^\times} + c_{\mathrm{e}_\mathrm{LB}'} = c_{\text{Zustände-LB}} \tag{2.5}$$

Mit diesen fünf Gleichungen (s. Gl. 2.1-2.4) reduziert sich die Anzahl der ursprünglichen elf Gleichungen auf sechs notwendige Gleichungen für die sechs Defekte aus Tabelle 2.1. Zunächst werden die Gleichungen für die Elektron-Elektronenloch-Reaktion und

den Sauerstoffeinbau mit ihren Gleichgewichtskonstanten in Gleichungen 2.6 und 2.7 betrachtet, wobei $p^{\ominus} = 1\,\text{bar}$ ist. Es wird von unendlicher Verdünnung und idealem Verhalten aller Defekte ausgegangen.

$$\mathrm{e}'_{\mathrm{LB}} + \mathrm{h}^{\bullet}_{\mathrm{VB}} \rightleftharpoons \mathrm{e}^{\times}_{\mathrm{VB}} + \mathrm{h}^{\times}_{\mathrm{LB}} \qquad K'_{\mathrm{i}} = \frac{c_{\mathrm{e}'_{\mathrm{LB}}} \cdot c_{\mathrm{h}^{\bullet}_{\mathrm{VB}}}}{c_{\mathrm{e}^{\times}_{\mathrm{VB}}} \cdot c_{\mathrm{h}^{\times}_{\mathrm{LB}}}} \tag{2.6}$$

$$\frac{1}{2}\,\mathrm{O_2\,(g)} + \mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}} + 2\,\mathrm{e}'_{\mathrm{LB}} \rightleftharpoons \mathrm{O}^{\times}_{\mathrm{O}} + 2\,\mathrm{h}^{\times}_{\mathrm{LB}} \qquad K' = \frac{c_{\mathrm{O}^{\times}_{\mathrm{O}}} \cdot c^2_{\mathrm{h}^{\times}_{\mathrm{LB}}}}{\left(\frac{p_{\mathrm{O_2}}}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c_{\mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}}} \cdot c^2_{\mathrm{e}'_{\mathrm{LB}}}} \tag{2.7}$$

Alle Defekte müssen gemeinsam die Ladungsneutralität in Gleichung 2.8 erfüllen.

$$2\,c_{\mathrm{V}''_{\mathrm{A}}} + 4\,c_{\mathrm{V}''''_{\mathrm{B}}} + c_{\mathrm{Acc}'_{\mathrm{B}}} + c_{\mathrm{e}'_{\mathrm{LB}}} = 2\,c_{\mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}}} + c_{\mathrm{h}^{\bullet}_{\mathrm{VB}}} \tag{2.8}$$

Dann wird die Schottkyreaktion mit der Schottkykonstanten K_{S} in Gleichung 2.9 genutzt.

$$\mathrm{nil} \rightleftharpoons \mathrm{V}''_{\mathrm{A}} + \mathrm{V}''''_{\mathrm{B}} + 3\,\mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}} \qquad K_{\mathrm{S}} = c_{\mathrm{V}''_{\mathrm{A}}} \cdot c_{\mathrm{V}''''_{\mathrm{B}}} \cdot c^3_{\mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}}} \tag{2.9}$$

Zusätzlich müssen die Werte für die Größe der Akzeptor-Dotierung (s. Gl. 2.10) und das Kationenverhältnis r (s. Gl. 2.11) angegeben werden. Beide Werte können frei gewählt werden, solange das resultierende Oxid in seinem Stabilitätsbereich liegt (s. Kap. 4.3.4 für weitere Einzelheiten zu dem Stabilitätsbereich).

$$c_{\mathrm{Acc}'_{\mathrm{B}}} = \text{konst.} \tag{2.10}$$

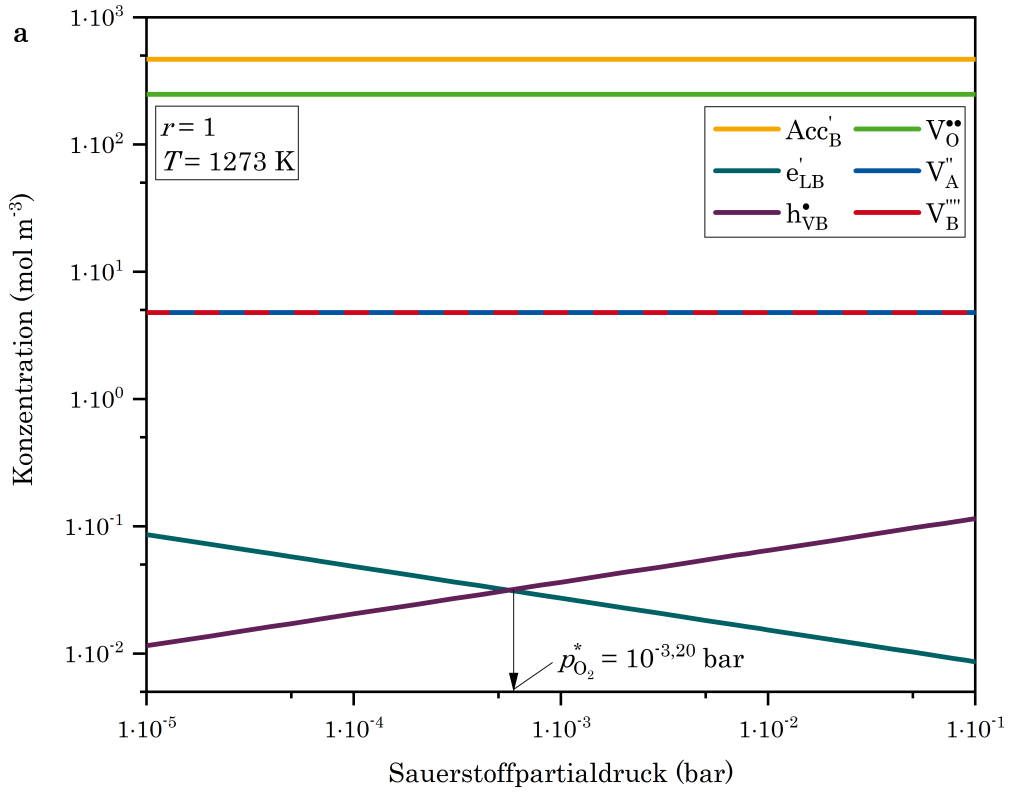
$$r = \frac{c_{\mathrm{A}^{\times}_{\mathrm{A}}}}{(c_{\mathrm{B}^{\times}_{\mathrm{B}}} + c_{\mathrm{Acc}'_{\mathrm{B}}})} = \frac{1 - c_{\mathrm{V}''_{\mathrm{A}}} \cdot V_{\mathrm{m}}}{1 - c_{\mathrm{V}''''_{\mathrm{B}}} \cdot V_{\mathrm{m}}} = \text{konst.} \tag{2.11}$$

In Gleichung 2.11 entspricht $r = 1$ der Äquimolarität der A- und B-Kationen, $r < 1$ einem A-Defizit und $r > 1$ einem A-Überschuss. Die Gleichungen 2.6 und 2.7-2.11 sind die sechs Gleichungen für die Konzentrationen der sechs Defekte in Tabelle 2.1. Um deren Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zu zeigen, müssen die thermodynamischen Variablen Akzeptor-Konzentration und Kationenzusammensetzung festgelegt werden. Wird die Akzeptor-Konzentration $c_{\mathrm{Acc}'_{\mathrm{B}}}$ auf 1,8 % aller besetzten B-Plätze festgesetzt und der äquimolare Fall betrachtet, bei dem die Konzentrationen von A- und B-Leerstellen identisch sind, ergibt sich das Kröger–Vink-Diagramm in Abbildung 2.3a. Dieses beruht auf Daten für $BaTiO_3$ (s. Tab. 4.2 in Kap. 4.5) und zeigt, dass Akzeptoren und Sauerstoffleerstellen Mehrheitsdefekte sind, die sich gegenseitig kompensieren. Elektronen und Elektronenlöcher sind Minderheitsdefekte und haben bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p = 10^{-3,2}\,\text{bar}$ die gleiche Konzentration, weshalb

dieser als $p^*_{O_2}$ bezeichnet wird. Wenn das Kationenverhältnis r in Abbildung 2.3b so verändert wird, dass das Oxid B-reich ist ($r < 1$, linke Seite in Abb. 2.3b), sind die B-Leerstellen nun ebenfalls Minderheitsdefekte. Gleichzeitig ist die Konzentration der A-Leerstellen nun so hoch, dass die Akzeptoren die Sauerstoffleerstellen nicht mehr allein kompensieren, sondern dass auch die A-Leerstellen etwas zur Kompensation beitragen (s. Gl. 2.8). Dasselbe geschieht auf der A-reichen Seite ($r > 1$, rechte Seite in Abb. 2.3b), nur dass diesmal neben den Akzeptoren auch die B-Leerstellen leicht zur Kompensation der Sauerstoffleerstellen beitragen. Der Effekt ist jedoch auf der A-reichen Seite aufgrund des asymmetrischen Stabilitätsbereichs von $BaTiO_3$ deutlich schwächer ausgeprägt.

2.2 Diffusion in Oxiden

Diffusion ist ein wichtiger physikalischer Prozess, der in vielen Bereichen der Natur und Technik eine entscheidende Rolle spielt. Bei der Diffusion handelt es sich um die spontane Vermischung von Teilchen, Molekülen oder Ionen durch zufällige Bewegungen. Durch diese zufällige Bewegung verbreiten sich Stoffe von Regionen hoher Konzentration zu Regionen niedriger Konzentration, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Die Diffusion ist in zahlreichen Phänomenen und Systemen präsent, angefangen



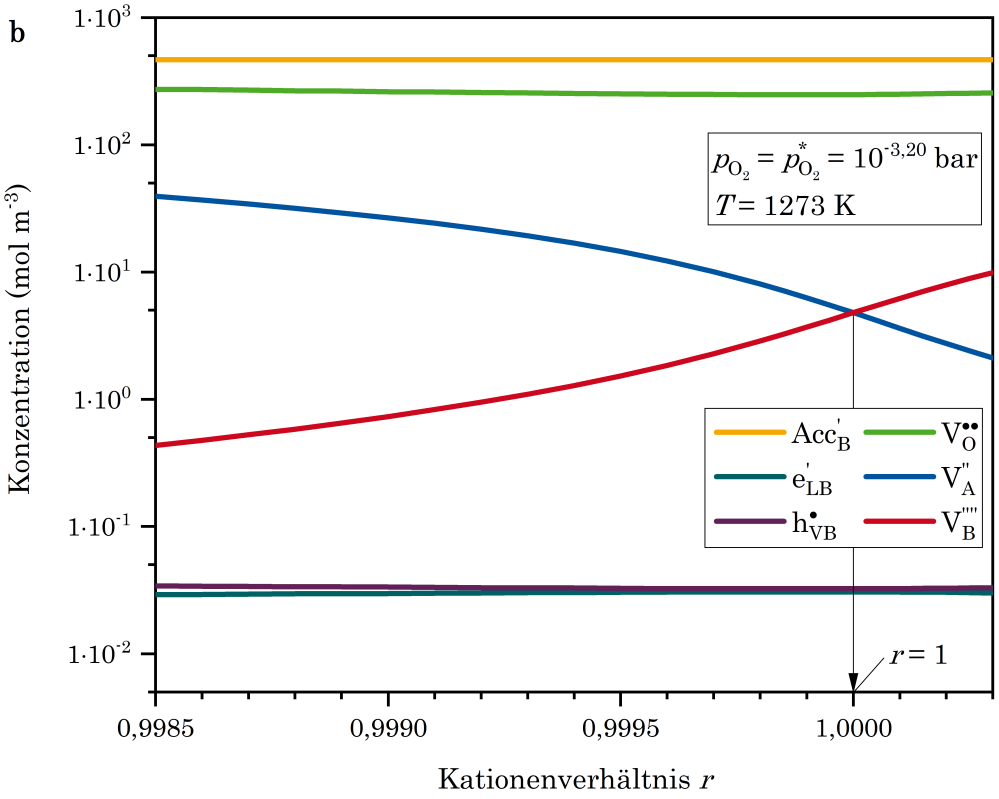


Abbildung 2.3: Kröger–Vink-Diagramme für 1,8 % Akzeptor-dotiertes $BaTiO_3$ als Beispiel für ein Perowskit-Oxid. Alle notwendigen Materialparameter sind in Tabelle 4.2 im Unterkapitel 4.5 zusammengefasst. **a** Abhängigkeit der Defektkonzentrationen vom Partialdruck des Sauerstoffs bei gleichen Konzentrationen für A- und B-Leerstellen ($r = 1$). **b** Abhängigkeit der Defektkonzentrationen vom Kationenverhältnis r der besetzten A- und B-Plätze für den Partialdruck des Sauerstoffs $p^*_{O_2}$, bei dem in Abbildung 2.3a $c_{e'_{LB}} = c_{h^\bullet_{VB}}$ gilt. Der dargestellte Bereich für das Kationenverhältnis r entspricht dem Stabilitätsbereich von $BaTiO_3$ (s. Kap. 4.3.4).

bei der Ausbreitung von Gerüchen in der Luft über den Transport von Nährstoffen in biologischen Systemen bis hin zu wichtigen technischen Anwendungen wie der Halbleiterherstellung und der Batterietechnologie. [22,23]

Während die Bewegung von Teilchen und damit die Diffusion in Gasen und Flüssigkeiten weitestgehend uneingeschränkt ist, wird die Diffusion in Festkörpern stark durch deren Struktur beeinflusst. In amorphen Feststoffen ohne feste Gitterstruktur (s. Kap. 2.1) erfolgt die Bewegung der Teilchen auf ungeordneten Pfaden über lokale Zwischenräume, während die Diffusion in kristallinen Feststoffen über Defekte entlang dessen fester Gitterstruktur erfolgt. Dadurch ergeben sich für kristalline Festkörper feste Diffusionsmechanismen, wobei der Leerstellen- und der Zwischengitter-Mechanismus die beiden häufigsten Formen sind. Bei dem Leerstellen-Mechanismus bewegt

sich ein Teilchen von einem regulären Platz auf eine Leerstelle, während sich bei dem Zwischengitter-Mechanismus ein Teilchen von einem Zwischengitterplatz auf einen benachbarten Zwischengitterplatz bewegt.[24]
Mathematisch lässt sich die Diffusion durch die Fick'schen Gesetze beschreiben. Der Fluss j_i, der entsteht, wenn sich Teilchen der Spezies i von Regionen hoher Konzentration zu Regionen niedrigerer Konzentration bewegen, ist laut des ersten Fick'schen Gesetzes proportional zu dem entsprechenden Konzentrationsgradienten, wobei die negative Proportionalitätskonstante der Diffusionskoeffizient D_i ist. Gleichung 2.12 zeigt links den eindimensionalen Fall mit c_i als der Konzentration der Spezies i und rechts den mehrdimensionalen Fall. Das zweite Fick'sche Gesetz, auch Diffusionsgleichung genannt (s. Gl. 2.13), ergibt sich aus dem ersten, wenn mit der Kontinuitätsgleichung eine Massenbilanzierung eines Volumenelements durchgeführt wird.[22,23,25]

$$j_i = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \qquad j_i = -D_i \cdot \nabla c_i \tag{2.12}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}\right) \qquad \frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla\left(D_i \nabla c_i\right) \tag{2.13}$$

Von einem thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet, wird statt des Konzentrationsgradienten als Triebkraft der Diffusion der Gradient des chemischen Potentials μ verwendet (s. Gl. 2.14), dessen Zusammenhang zur Aktivität a und damit zur Konzentration in Gleichung 2.15 dargestellt ist. R und T sind dabei die allgemeine Gaskonstante und die thermodynamische Temperatur, während $\mu^{\ominus}$ das chemische Potential unter Standardbedingungen ist.[23,26–29]

$$j_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \cdot \nabla \mu_i \tag{2.14}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i \tag{2.15}$$

Für elektrisch geladene Teilchen kann mit diesem Formalismus auch ein elektrisches Feld $-\nabla\Phi$ als Triebkraft berücksichtigt werden, wenn das chemische Potential entsprechend Gleichung 2.17 auf das elektrochemische Potential η erweitert wird (s. Gl. 2.16). z ist dabei die Ladungszahl und F die Faraday-Konstante.[26–29]

$$j_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \cdot \nabla \eta_i \tag{2.16}$$

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \Phi \tag{2.17}$$

Weiterhin ist zu beachten, dass gemäß der Nernst–Einstein-Gleichung (s. Gl. 2.18) ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit σ und dem Diffusionskoeffizienten besteht. [23,29]

$$\sigma_i = \frac{z_i^2 F^2 D_i c_i}{RT} \tag{2.18}$$

Der Diffusionskoeffizient selbst ist keine Konstante, sondern hängt beispielsweise vom Material, der Materialzusammensetzung oder der Temperatur ab. Die Temperaturabhängigkeit folgt dabei einem Arrhenius-Verhalten und ist in Gleichung 2.19 dargestellt, wobei die Aktivierungsenergie E_A und der präexponentielle Faktor D_0 beide temperaturunabhängig sind. [23,30]

$$D = D_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{A}}{RT}} \tag{2.19}$$

2.3 Resistives Schalten

Der Begriff *Resistives Schalten* umfasst eine Vielzahl von Phänomenen, denen allen gemeinsam ist, dass der Widerstand eines Materials oder Bauelements, bei dem das Schaltmaterial zwischen zwei Elektroden sitzt, gezielt verändert oder geschaltet werden kann. [16]

Alle diese Phänomene können entweder nach ihrem Schaltverhalten oder nach ihrem Schaltmechanismus unterschieden werden. Wird das Schaltverhaltens betrachtet, kann zwischen drei Arten von I-U-Kurven (Strom-Spannungs-Kurven) unterschieden werden. Zum einen gibt es das unipolare resistive Schalten, d. h. das Material kann mit nur einer Polarität der Spannung zwischen einem Zustand mit niedrigem Widerstand *LRS* (für engl. *low resistive state*) und einem mit hohem Widerstand *HRS* (für engl. *high resistive state*) umgeschaltet werden. Dabei wird im HRS eine Strombegrenzung *CC* (für engl. *current compliance*) verwendet, um den Stromfluss zu kontrollieren, die im LRS aufgehoben wird, um das Schalten in den HRS zu ermöglichen, das erst bei

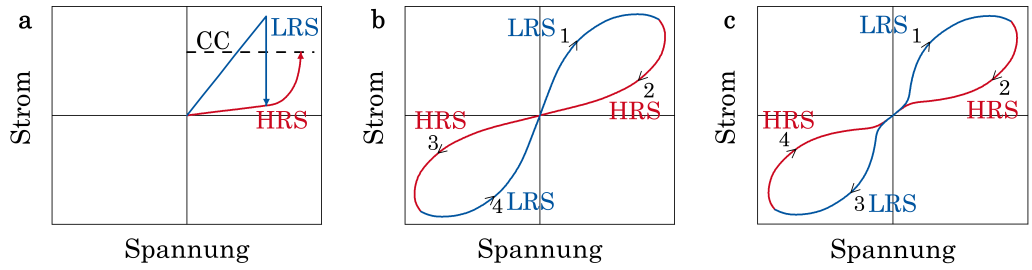


Abbildung 2.4: Verschiedene Typen des resistiven Schaltens **a** unipolar. **b** bipolar. **c** abnormal bipolar.

höheren Spannungen stattfindet (s. Abb. 2.4a). Zum anderen gibt es das bipolare resistive Schalten, bei dem beide Polaritäten der Spannung genutzt werden. Dort wird wiederum zwischen zwei Formen der I-U-Kurven unterschieden. Die Kurven können sich entweder am Ursprungspunkt kreuzen, was als *bipolares Schalten* bezeichnet wird (s. Abb. 2.4b), oder sie können sich berühren, was als *abnormales bipolares* Schalten oder manchmal als komplementäres resistives Schalten bezeichnet wird (s. Abb. 2.4c). Hierbei ist zu beachten, dass neben der in Abbildung 2.4b gezeigten gegenläufigen 8-Figur (engl. *counter 8-figure*) auch bipolare Strom-Spannungs-Kurven mit entgegengesetzter Richtung, also 8-Figur (engl. *8-figure*) existieren. LRS und HRS werden teilweise auch als *an* oder *aus* bezeichnet, wobei diese Zustände nicht nur „0“ und „1“ in einem klassischen binären System sein müssen, sondern auch fließende Übergänge aufweisen können, wie sie z. B. für neuromorphe Systeme, also computergestützte Systeme oder Hardware, die sich an den Strukturen und Funktionen des menschlichen Gehirns orientieren, benötigt werden. Wird jedoch von dem binären System ausgegangen, dann kann das Schalten vom HRS in den LRS auch als *set*- und das Rückschalten als *reset*-Prozess bezeichnet werden.[16]

Die Einteilung anhand des Schaltmechanismus erfolgt meist ebenfalls in drei Gruppen: elektrochemische Speicher *ECM* (für engl. *electrochemical memory*), Valenzwechsel-Speicher *VCM* (für engl. *valence change memory*) und thermochemische Speicher *TCM* (für engl. *thermochemical memory*), wobei auch Kombinationen möglich sind.

Der Mechanismus für ECM beruht darauf, dass die aktive Elektrode, oft Kupfer oder Silber, oxidiert wird und die so entstandenen Kationen zur passiven Elektrode wandern, wo sie reduziert werden und das Wachstum metallischer Filamente Richtung aktiver Elektrode starten. Verbindet das leitfähige Filament beide Elektroden, ist das Bauelement im LRS. Wird die Polarität der angelegten Spannung umgekehrt, kehren sich auch die übrigen Prozesse um, wodurch das Filament unterbrochen wird und das Bauelement in den HRS wechselt.

Bei dem VCM wird zwischen mehreren Untergruppen unterschieden, die jedoch alle auf der Bewegung von Sauerstoffleerstellen beruhen. Ähnlich wie beim ECM können sich Filamente bilden, die leitfähiger sind als das Schaltmaterial. In diesem Fall bestehen die Filamente jedoch aus dem gleichen Material und sind nur durch eine geringere Sauerstoffkonzentration leitfähiger. Das Schalten selbst erfolgt nun entweder durch eine Oxidation des Filaments, was mit einer Reduktion an der Kathode einhergeht, oder durch eine Migration der Sauerstoffionen an der Schnittstelle zwischen Filament und aktiver Elektrode. Solange das Filament beide Elektroden verbindet, befindet sich das Bauelement im LRS, andernfalls im HRS. Ebenfalls zum VCM zählt das Grenzflächenschalten, bei dem sich z. B. der Widerstand durch die Höhe der Schottky-Barriere[31,32] zwischen Schaltmaterial und Elektrode verändern lässt, was wiederum durch die Migration von Sauerstoffionen hin zu der Elektrode oder von ihr weg

geschieht. Als letzte Untergruppe lässt sich das Bulkschalten nennen, bei dem sich durch die Migration von Sauerstoffionen die lokale Zusammensetzung und damit der Gesamtwiderstand im gesamten Bulk des Materials ändert.
Ähnlich wie beim VCM bilden sich auch beim TCM Filamente mit einer höheren Leitfähigkeit durch eine niedrige Sauerstoffkonzentration. Durch eine hohe Spannung und dem damit verbundenen hohen Strom heizen sich die Filamente durch joulesche Wärme jedoch so stark auf, dass sie brechen und das Bauelement in den HRS schaltet. Unabhängig vom Schaltmechanismus haben alle Filament-basierten Mechanismen gemeinsam, dass die Filamente erst gebildet werden müssen, was in einem *forming*-Prozess (engl. für *Bildung*) vor dem ersten Schalten geschieht.[16,33,34]

2.3.1 Resistives Schalten in Galliumoxid

Mehrere experimentelle Arbeiten haben gezeigt, dass Galliumoxid und insbesondere amorphe, unterstöchiometrische Galliumoxid-Dünnschichten mit einer Dicke bis zu

Tabelle 2.2: Übersicht über experimentelle Arbeiten für Galliumoxid.

Beobachtetes Schaltverhalten	Vorgeschlagener Mechanismus	Gleiches Material für beide Elektroden	Quelle
gegenläufige 8-Form normal bipolar	Grenzflächenschalten	nein	Gao *et al.* (2010)[6]
8-Form normal bipolar	Bulkschalten	nein	Gao *et al.* (2010)[6]
8-Form normal bipolar	Filament-Schalten	nein	Yang *et al.* (2013)[7]
gegenläufige 8-Form normal bipolar	Bulkschalten	nein	Aoki *et al.* (2014)[8]
unipolar	Filament-Schalten	ja	Guo *et al.* (2015)[9]
abnormal bipolar	Grenzflächenschalten mit Bulkeffekten	ja	Guo *et al.* (2015)[10]
abnormal bipolar	Bulkschalten mit Grenzflächeneffekten	ja	Guo *et al.* (2017)[11]
unipolar	Filament Schalten	nein	Zhang *et al.* (2019)[12]
8-Form normal bipolar	Grenzflächenschalten	nein	Gutierrez *et al.* (2020)[13]

250 nm (a-GaO_n, $n < 1{,}5$) resistives Schalten zeigen.[6–13] Im Gegensatz zu anderen bekannten resistiven Schaltoxiden, wie Titandioxid[4,5] oder Strontiumtitanat,[14,15] benötigt a-GaO_n keinen Formprozess.[6,8,10,11] Es gibt sowohl experimentelle als auch Simulationsergebnisse, die zeigen, dass das resistive Schalten auf einer Änderung des Bulkwiderstands beruht, der durch die Migration von Sauerstoffionen zwischen den blockierenden Elektroden des Bauelements hervorgerufen wird.[6,8,10,11] Daher skaliert der Widerstand mit der Größe des memristiven Bauelements, was ein Vorteil für die Verkleinerung der Bauelemente in späteren Anwendungen ist. Andere Arbeiten schlagen jedoch auch Grenzflächenschalten,[6,13] Filament-Schalten[7,9,12] oder eine Mischung vor.[10,11] Tabelle 2.2 fasst die experimentellen Ergebnisse für Galliumoxid zusammen und zeigt, dass es weder Einigkeit darüber gibt, welcher Mechanismus für das Schalten in Galliumoxid verantwortlich ist, noch welches Schaltverhalten überhaupt beobachtet wird. Experimentell wurden alle Formen in Galliumoxid gefunden, ohne dass jedoch ein Zusammenhang zwischen ihnen besteht.[6,8,10,11] Auch die Theorie, dass eine Asymmetrie im Elektrodenmaterial für normales bipolares resistives Schalten ausreicht, wird durch die experimentellen Ergebnisse in Tabelle 2.2 nicht unterstützt.[35] Das Ziel dieser Arbeit ist es, mehr Aufschluss über dieses Problem zu gewinnen. Daher konzentriert sich Kapitel 3 dieser Arbeit nur auf den Mechanismus des Bulkschaltens und berücksichtigt zusätzlich auch keine mit den Elektroden verbundenen Effekte wie Grenzflächenbarrieren oder Elektrodenmaterialien.

2.4 Kinetische Entmischung in Oxiden

Kinetische Entmischung ist ein Phänomen, das in Oxiden mit mehreren Kationen auftreten kann, wie beispielsweise in Perowskiten oder ternären Oxiden generell. Die unterschiedlichen Kationen haben nicht zwangsläufig die gleichen elektrochemischen Mobilitäten und bewegen sich somit unter dem Einfluss von Triebkräften nicht gleich schnell. Damit kommt es in dem Oxid zu einer Entmischung dieser Kationen, was als kinetische Entmischung bezeichnet wird, die in einer kinetischen Zersetzung enden kann, wenn die Entmischung zu groß wird.[18–20]

Mögliche Triebkräfte können beispielsweise ein Gradient des Sauerstoffpartialdrucks sein,[18,36–38] oder eine angelegte externe Spannung, wie in Abbildung 2.5 dargestellt ist und auch in dieser Arbeit verwendet wird.[39–45]

Abbildung 2.5 zeigt schematisch die kinetische Entmischung eines isothermen, ternären Oxids $A^{II}B^{IV}O_3$, in dem die B^{4+}-Kationen eine größere elektrochemische Mobilität haben als die A^{2+}-Kationen, dargestellt durch die unterschiedliche Länge der Pfeile. Durch die angelegte externe Spannung bewegen sich beide Kationen zur Kathode auf der rechten Seite. Dort wird Sauerstoff aus der Atmosphäre, die um das gesamte Oxid einen konstanten Sauerstoffpartialdruck hat, reduziert und bildet mit den an-

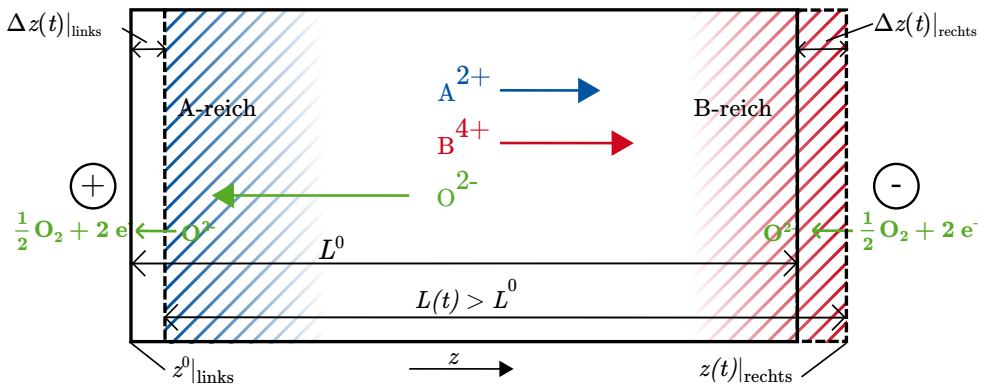


Abbildung 2.5: Skizze der kinetischen Entmischung in einem $A^{II}B^{IV}O_3$ Perowskit unter einer angelegten Spannung. Das gesamte System ist isotherm und der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre, die das Oxid umgibt, ist konstant. Hier ist der Fall dargestellt, in dem die B-Kationen eine größere elektrochemische Beweglichkeit haben als die A-Kationen und damit schneller sind, was durch die unterschiedliche Länge der Pfeile dargestellt wird. Dementsprechend reichern sich die B-Kationen auf der Kathodenseite an, während die A-Kationen auf der Anodenseite zurückbleiben. Auf der Kathodenseite reagiert Sauerstoff aus der Atmosphäre mit den ankommenden Kationen und bildet neue Perowskitschichten mit einem höheren Anteil an B-Kationen, während auf der Anodenseite das Oxid in Kationen, die zur Kathode wandern, und Sauerstoff, der in die Atmosphäre entweicht, dissoziiert. Da diese beiden Oberflächenreaktionen voneinander unabhängig sind, können sich die Grenzen des Perowskits mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen, was durch die unterschiedliche Länge der Pfeile für die Verschiebung Δz dargestellt wird. Daher ändert sich die Länge des Oxids $L(t)$ im Vergleich zu ihrem Anfangswert L^0, wenn das Oxid nicht bereits zu Beginn der Simulation im stationären Zustand war. Durch die sich aufbauenden Konzentrationsgradienten gleichen sich die Geschwindigkeiten der A- und B-Kationen im Laufe der Simulation an, bis sie identisch sind und sich ein stationärer Zustand einstellt.

kommenden Kationen neue Oxidschichten, wodurch das Oxid an dieser Seite wächst. Im hier gezeigten Fall der schnelleren B-Kationen erreichen diese die Kathode in größerer Anzahl, sodass dort ein B-reicher Bereich entsteht. Dieser ist in rot schraffiert gekennzeichnet. An der Anode auf der linken Seite findet der umgekehrte Prozess statt, bei dem sich die Kationen von der Elektrode weg ins Innere des Oxids bewegen und der Sauerstoff aus dem Oxid oxidiert wird. Er entweicht in die Atmosphäre und das Oxid schrumpft an dieser Seite. Hier bleiben die langsameren A-Kationen zurück, sodass dort ein A-reicher Bereich entsteht (blau schraffiert). Da diese beiden Grenzflächenreaktionen unabhängig voneinander ablaufen, kann sich die Länge des Oxids ändern. In dem hier gezeigten Fall ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Kathode bewegt, größer als die der Anode, dargestellt durch die unterschiedlich langen Pfeile für die Verschiebung der Grenze $\Delta z(t)$. Dadurch wächst das Oxid. Mit der

Zeit steigt die Konzentration der B-Kationen an der Kathode jedoch so stark an, dass die Triebkraft durch den Konzentrationsgradienten die Triebkraft der angelegten Spannung immer stärker kompensiert. Gleichzeitig steigt der Konzentrationsgradient der A-Kationen und damit die zugehörige Triebkraft, die die Triebkraft der angelegten Spannung unterstützt. Dadurch gleichen sich die tatsächlichen Geschwindigkeiten beider Kationen an, bis sich ein stationärer Zustand einstellt.

2.5 Finite-Elemente-Methode

Die Finite-Elemente-Methode *FEM* ist ein numerisches Verfahren zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen, das sich besonders für komplexe Probleme eignet, bei denen analytische Lösungen nur schwer oder gar nicht gefunden werden können. Die Methode beruht auf der Unterteilung des zu untersuchenden Gebiets in einfachere Elemente, für die eine Lösung der Differentialgleichungen einfacher ist. Die Gesamtlösung wird dann aus diesen Einzellösungen zusammengesetzt.[46–49]

Die Ursprünge der FEM reichen zurück in die 1940er Jahre. Alexander Hrennikoff veröffentlichte im Jahr 1941 die erste Gitterdiskretisierung,[50] woraufhin Richard Courant diese Methode auf eine Vielzahl von partiellen Differentialgleichungen anwendete.[51] In den folgenden Jahrzehnten trugen insbesondere John Argyris und Ray William Clough wesentlich zur Entwicklung der Methode bei, wobei Clough den Begriff *finite Elemente* prägte.[49,52]

Das Konzept der FEM besteht darin, die zu lösende Differentialgleichung in ein System von algebraischen Gleichungen umzuwandeln, indem eine Näherungslösung durch eine Kombination von Basisfunktionen ausgedrückt wird. Diese Basisfunktionen werden auch als Formfunktionen oder Shapefunktionen bezeichnet. Sie beschreiben die lokale Geometrie jedes Elements und ermöglichen die Integration über das gesamte System. Die Wahl der Formfunktionen hängt stark von der Art der Problemstellung und der Art des Elements ab und hat einen erheblichen Einfluss auf die Genauigkeit der Lösung. Die Elemente werden als diskrete Regionen definiert, die durch Knotenpunkte miteinander verbunden sind. Die Knotenpunkte dienen als Schnittstelle zwischen den Elementen und ermöglichen die Interpolation der Lösung innerhalb eines jeden Elements. Die Verwendung von Elementen mit unterschiedlichen Geometrien, wie zum Beispiel Dreiecken oder Vierecken, ermöglicht eine präzisere Darstellung von komplexen Formen.

Nachdem die Elemente definiert und die Knoten innerhalb eines jeden Elements bestimmt wurden, müssen die partiellen Differentialgleichungen in algebraische Gleichungen umgewandelt werden. Dazu werden die Formfunktionen verwendet, die die Verteilung der gesuchten Größe innerhalb der Elemente beschreiben. Diese Formfunktionen werden für jedes Element separat definiert und sind in der Regel Polynome. Sie

müssen bestimmte Eigenschaften erfüllen, wie beispielsweise die Bedingung, dass sie auf den Knoten des Elements den Wert 1 annehmen und auf den Knoten aller anderen Elemente den Wert 0.
Anschließend werden die Formfunktionen in die partiellen Differentialgleichungen eingesetzt, wodurch die gesuchte Größe in jedem Element durch eine Linearkombination der Formfunktionen ausgedrückt wird. Diese Linearkombination wird als Ansatzfunktion bezeichnet. Diese Ansatzfunktion wird nun wiederum in die partiellen Differentialgleichungen eingesetzt, um algebraische Gleichungen für jedes Element zu erstellen. Die Anzahl der Gleichungen entspricht dabei der Anzahl der Knoten des Elements. Diese Gleichungen werden in Matrixform geschrieben und zusammengefügt, um ein großes lineares Gleichungssystem zu bilden. Die Unbekannten in diesem Gleichungssystem sind die Werte der gesuchten Größe an den Knoten.
Um das Gleichungssystem zu lösen, wird in der Regel ein numerisches Verfahren wie die Gauss-Elimination oder das Verfahren der konjugierten Gradienten verwendet. Die Lösung des Gleichungssystems liefert schließlich die Werte der gesuchten Größe an den Knoten und somit die Lösung des Problems im gesamten untersuchten Bereich. [46–48,53]
In dieser Arbeit wird zur Anwendung der FEM die Software COMSOL Multiphysics® genutzt. Dies ist eines von zahlreichen Programmen, die die FEM verwenden, und gehört zu den führenden und am weitesten verbreiteten Softwarelösungen in diesem Bereich. COMSOL Multiphysics® ist ein umfassendes Multiphysik-Simulationsprogramm, das WissenschaftlerInnen und IngenieurInnen ermöglicht, eine Vielzahl von physikalischen Systemen und Prozessen zu modellieren und zu simulieren. Mit seiner graphischen Benutzeroberfläche wird es in verschiedenen Branchen eingesetzt und bietet eine große Auswahl an optionalen Modulen, die eine Analyse komplexer Systeme ermöglichen. Es ermöglicht jedoch auch die in dieser Arbeit verwendete Implementierung eigener Modelle aus gekoppelten Differentialgleichungen. Insgesamt ist COMSOL Multiphysics® damit eine häufig genutzte Plattform für die Simulation von physikalischen Phänomenen in verschiedenen wissenschaftlichen und technischen Anwendungen. [53,54]

3

Resistives Schalten

Teile dieses Kapitels sind eine Weiterentwicklung von:

Christiane Ader, *Numerische Simulation des resistiven Schaltens von amorphen Oxiden*, Masterarbeit, RWTH Aachen, Aachen **2017**.

Große Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht in:

Christiane Ader, Andreas Falkenstein, Manfred Martin, *Transition between bipolar and abnormal bipolar resistive switching in amorphous oxides with a mobility edge*, *Sci. Rep.* **2021** 11, 14384, 1-12.

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird das resistive Schalten von amorphen, binären Oxiden behandelt. Das Konzept des resistiven Schaltens generell wird dabei als eine mögliche Lösung für den bereits in der Einleitung in Kapitel 1 erwähnten steigenden Bedarf an leistungsfähigen Datenspeichern betrachtet. Durch das gezielte Verändern des Widerstands eines Materials kann dieses zwischen zwei oder mehr Zuständen hin und her geschaltet werden (s. Kap. 2.3).[16]
Während Kapitel 2.3 eine Übersicht über die zahlreichen Varianten des resistiven Schaltens gibt, konzentriert sich dieses Kapitel auf das Bulkschalten, eine Variante des Valenzwechsel Speichers *VCM*. Anders als bei dem ebenfalls in der Einleitung beschriebenen Phänomen der kinetischen Entmischung (s. Kap. 2.4), das hauptsächlich die Bewegung der Kationen des Oxids betrifft, liegt hier der Fokus auf der Bewegung der

Sauerstoffionen. Durch das Anlegen einer Spannung bewegen sich diese innerhalb eines Oxids, wodurch sich dessen Widerstand ändert. Ein mögliches Material dafür sind die in diesem Kapitel betrachteten Dünnschichten von amorphem, unterstöchiometrischem Galliumoxid a-GaO_n, für die mehrfach resistives Schalten beobachtet wurde. Jedoch besteht weder Einigkeit über den vorliegenden Schaltmechanismus noch über das beobachtete Schaltverhalten generell (s. Kap. 2.3.1).[6–13]

Es gibt bereits Arbeiten zu Materialien mit verschiedenen Schaltverhalten, die sowohl unipolares als auch bipolares Verhalten oder bipolares Verhalten mit entgegengesetzten Polaritäten der Spannung innerhalb desselben Materials zeigen.[55,56] Die Ergebnisse dieser Studien treffen jedoch nicht auf den Fall des Galliumoxids zu, da beide auf Filamenten und nicht auf Bulkschalten basieren. Um die beobachteten Unterschiede in den I-U-Kurven für die Bulkschaltung von a-GaO_n zu verstehen, werden numerische Simulationen der entsprechenden Transportgleichungen durchgeführt. Dazu wird ein neues Drift-Diffusionsmodell für die Bewegung von Sauerstoffionen entwickelt, das zusätzlich das Konzept der Mott'schen Mobilitätskante für die Leitfähigkeit von Elektronen in einem amorphen Oxid berücksichtigt und Variationen der Elektrodengrößen erlaubt.[57,58]

Das erste Modell zur Simulation des resistiven Schaltens ist das berühmte phänomenologische Modell von Strukov *et al.*[59] Aufgrund seiner eindimensionalen Natur kann es jedoch keine unterschiedlichen Elektrodengrößen berücksichtigen. Gale *et al.* berücksichtigten zwar explizit verschiedene Elektrodengrößen, aber das daraus resultierende Schaltverhalten – normal bipolar oder abnormal bipolar – wurde nicht untersucht.[60] Die jüngste Arbeit von Panda *et al.* ist ein sehr umfassender Überblick über die Modellierung und Simulation von resistiven Random Access Memorys, in dem mehr als 200 Veröffentlichungen zu diesem Thema ausgewertet werden.[61] Diese Übersichtsarbeit bestätigt, dass es in der Literatur kein Modell zu geben scheint, in dem die Auswirkung verschiedener Elektrodengrößen auf das Schaltverhalten untersucht wurde. Die Arbeit zeigt auch, dass der Einfluss des Mott'schen Konzepts einer Mobilitätskante für die elektronische Leitfähigkeit in einem amorphen Oxid bei der Modellierung des resistiven Schaltens bisher nicht berücksichtigt wurde.

In diesem Kapitel wird in Unterkapitel 3.2 zunächst das Modell detailliert beschrieben. Es basiert auf den Beobachtungen und Materialparametern von amorphem, unterstöchiometrischem Galliumoxid, ist jedoch ohne Weiteres auf andere amorphe binäre Oxide übertragbar. In Unterkapitel 3.3.1 folgt die Diskussion der eindimensionalen Simulationsergebnisse, beginnend mit einem Standard-Parametersatz und anschließend umfangreichen Parametervariationen. Unterkapitel 3.3.2 schließlich beinhaltet die Simulationsergebnisse von quasi-3D-Simulationen mit einem rotationssymmetrischen Modell für die Variation der Elektrodengröße.

3.2 Modell

In diesem Modell wird eine Schicht aus einem amorphen, nicht stöchiometrischen Oxid MO_n betrachtet, das zwischen zwei ionenblockierenden Elektroden liegt, wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Dabei ist die untere Elektrode *BE* (für engl. *bottom electrode*) genauso groß wie das Oxid, während die obere Elektrode *TE* (für engl. *top electrode*) auch kleiner sein kann.

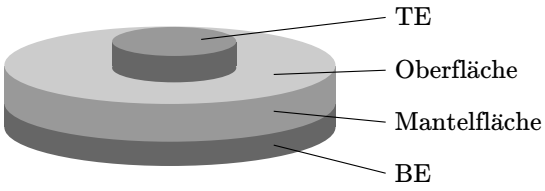


Abbildung 3.1: Geometrie des rotationssymmetrischen 2D-Modells. Das Oxid (hellgrau) bedeckt die untere Elektrode *BE* vollständig, während die obere Elektrode *TE* nicht die gesamte Oberseite des Oxids bedecken muss, sondern wie hier gezeigt kleiner sein kann.

Unter der Annahme, dass die Metallionen im Oxid immobil sind ($c_{M^{z+}} = \text{konst.}$), bleiben nur die Sauerstoffionen und Elektronen als zwei mobile Spezies übrig. Die Ergebnisse sind identisch, wenn angenommen wird, dass die Sauerstoffionen unbeweglich und stattdessen die Metallkationen beweglich sind. Außerdem wird angenommen, dass die Sauerstoffionen nur innerhalb der Oxidschicht mobil sind und nicht in die Elektroden wandern oder mit ihnen reagieren können. Es wird ebenfalls davon ausgegangen, dass kein Sauerstoffaustausch mit der Umgebung stattfindet. Gemäß den Erkenntnissen über Galliumoxid wird das amorphe, stark unterstöchiometrische Oxid in diesem Modell als elektronenreich behandelt und als eigendotierter Halbleiter betrachtet.[62] Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration wird von Ladungsneutralität in der gesamten Oxidschicht ausgegangen. Somit kann die Elektronenkonzentration aus der orts- und zeitabhängigen Sauerstoffionenkonzentration und der gleichbleibenden Metallionenkonzentration an jeder beliebigen Position $\vec{x}$ und zu jedem beliebigen Zeitpunkt t berechnet werden. Aus diesem Grund wird $c_{O^{2-}}(\vec{x}, t)$ als erste Funktion für das Modell verwendet.
Da die angelegte Spannung U_{ext} zwischen den beiden Elektroden direkt proportional zu der Differenz des elektrochemischen Potentials der Elektronen in den Elektroden $\Delta\eta_{e^-}$ ist, wird das elektrochemische Potential der Elektronen als zweite unabhängige Funktion gewählt. Somit benötigt dieses hier vorgestellte Transportmodell zwei partielle Differentialgleichungen für die beiden Funktionen $c_{O^{2-}}(\vec{x}, t)$ und $\eta_{e^-}(\vec{x}, t)$.

Für die Bewegung der Sauerstoffionen wird ein Drift-Diffusionsmodell verwendet, wobei der entsprechende Fluss der Sauerstoffionen $j_{O^{2-}}$ durch Gleichung 3.1 gegeben ist (vgl. Kap. 2.2).[23,25–27,29]

$$j_{O^{2-}} = -\frac{\sigma_{O^{2-}}}{4F^2}\nabla\eta_{O^{2-}} \tag{3.1}$$

Hierbei ist $\sigma_{O^{2-}}$ die Leitfähigkeit der Sauerstoffionen, F die Faraday-Konstante, R die ideale Gaskonstante, T die absolute Temperatur und $\nabla\eta_{O^{2-}}$ der Gradient des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen. Um $\eta_{O^{2-}}(\vec{x},t)$ in Form der beiden Funktionen $c_{O^{2-}}(\vec{x},t)$ und $\eta_{e^-}(\vec{x},t)$ auszudrücken, wird zunächst das Gleichgewicht in Gleichung 3.2 betrachtet. Das elektrochemische Potential der Sauerstoffionen kann demnach durch das chemische Potential des Sauerstoffs μ_O und das elektrochemische Potential der Elektronen η_{e^-} gemäß Gleichung 3.3 ausgedrückt werden.

$$O^{2-} \rightleftharpoons O + 2e^- \tag{3.2}$$

$$\eta_{O^{2-}} = \mu_O + 2\ \eta_{e^-} \tag{3.3}$$

Unter der Annahme eines idealen Verhaltens von Sauerstoffionen und Elektronen (einfaches Drift-Diffusionsmodell) und unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität (s. Gl. 3.4) kann die Triebkraft für den Fluss der Sauerstoffionen $\nabla\eta_{O^{2-}}$ durch Gleichung 3.5 beschrieben werden, wobei γ der thermodynamische Faktor ist, wie in Gleichung 3.6 dargestellt.

$$z\ c_{M^{z+}} = 2\ c_{O^{2-}} + c_{e^-} \tag{3.4}$$

$$\nabla\eta_{O^{2-}} = \gamma\nabla c_{O^{2-}} + 2\nabla\eta_{e^-} \tag{3.5}$$

$$\gamma = \frac{RT\,(z\ c_{M^{z+}} + 2\ c_{O^{2-}})}{c_{O^{2-}}\,(z\ c_{M^{z+}} - 2\ c_{O^{2-}})} \tag{3.6}$$

Gleichung 3.5 zeigt, dass die Sauerstoffionen zwei Triebkräfte erfahren, eine durch den lokalen Konzentrationsgradienten und eine zweite durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials der Elektronen, der auf die angelegte Spannung zurückzuführen ist.
Die Kontinuitätsgleichung für die Sauerstoffionen führt dann zu der ersten partiellen Differentialgleichung (s. Gl. 3.7).

$$\frac{\partial c_{O^{2-}}}{\partial t} = -\nabla j_{O^{2-}} = \nabla\left(\frac{\sigma_{O^{2-}}}{4F^2}\,(\gamma\nabla c_{O^{2-}} + 2\ \nabla\eta_{e^-})\right) \tag{3.7}$$

Für diese eindimensionale partielle Differentialgleichung werden drei Randbedingungen benötigt. Die ersten beiden sind für die ionenblockierenden Elektroden, wobei die untere Elektrode bei $x = 0$ und die obere in einem Abstand $x = d$ liegt (s. Gl. 3.8 und 3.9).

Die dritte Gleichung ist die Anfangsbedingung einer homogenen Ausgangsverteilung der Sauerstoffionenkonzentration von $c^0_{\mathrm{O}^{2-}}$ (s. Gl. 3.10).

$$j_{\mathrm{O}^{2-}}(x=0,t)=0 \tag{3.8}$$

$$j_{\mathrm{O}^{2-}}(x=d,t)=0 \tag{3.9}$$

$$c_{\mathrm{O}^{2-}}(x,t=0)=c^0_{\mathrm{O}^{2-}} \tag{3.10}$$

Im Dreidimensionalen existieren zusätzliche Flächen (s. Abb. 3.1), für die weitere Randbedingungen benötigt werden. Sowohl für die Oberfläche als auch für die Mantelfläche gibt es keinen Fluss der Sauerstoffionen senkrecht zu diesen Flächen, wie in Gleichung 3.11 gezeigt, wobei $\vec{n}$ der Normalvektor der entsprechenden Oberfläche ist.

$$\vec{j}_{\mathrm{O}^{2-}} \cdot \vec{n} = 0 \tag{3.11}$$

Die zweite partielle Differentialgleichung für η_{e^-} basiert auf der dynamischen Ladungsneutralität. Die statische Ladungsneutralität (s. Gl. 3.4) ist für jeden beliebigen Zeitpunkt in der gesamten Probe gültig. Daher ist die Ladungsdichte ρ (s. Gl. 3.12) zu jedem Zeitpunkt gleich Null. Entsprechend der Kontinuitätsgleichung für die Ladung (s. Gl. 3.13) muss auch die Divergenz der gesamten elektrischen Stromdichte i gleich Null sein, wobei i durch die Summe der Teilstromdichten von Elektronen und Sauerstoffionen gegeben ist (s. Gl. 3.14).

$$\rho = F\left(z\ c_{\mathrm{M}^{z+}} - 2\ c_{\mathrm{O}^{2-}} - c_{\mathrm{e}^-}\right) \tag{3.12}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla i = 0 \tag{3.13}$$

$$i = i_{\mathrm{e}^-} + i_{\mathrm{O}^{2-}} \tag{3.14}$$

Wird nun berücksichtigt, dass der elektronische Fluss j_{e^-} durch Gleichung 3.15 gegeben ist, ergibt sich die zweite partielle Differentialgleichung (s. Gl. 3.16).

$$j_{\mathrm{e}^-} = -\frac{\sigma_{\mathrm{e}^-}}{F^2}\nabla\eta_{\mathrm{e}^-} \tag{3.15}$$

$$\nabla\left(\frac{\sigma_{\mathrm{e}^-}+\sigma_{\mathrm{O}^{2-}}}{F}\nabla\eta_{\mathrm{e}^-} + \frac{\sigma_{\mathrm{O}^{2-}}}{2F}\nabla\mu_{\mathrm{O}}\right) = 0 \tag{3.16}$$

Die Randbedingungen für diese partielle Differentialgleichung lassen sich herleiten, wenn die Differenz der elektrochemischen Potentiale der Elektronen zwischen TE und BE wie in Gleichung 3.17 ausgedrückt werden.

$$\Delta\eta_{\mathrm{e}^-}(\mathrm{TE/BE}) = \Delta\mu_{\mathrm{e}^-}(\mathrm{TE/BE}) - F\Delta\Phi(\mathrm{TE/BE}) \tag{3.17}$$

Dabei ist $\Delta\mu_{e^-}(\text{TE/BE})$ die Differenz der chemischen Potentiale der Elektronen von TE und BE und $\Delta\Phi(\text{TE/BE})$ die Differenz der elektrischen Potentiale. Da die untere und obere Elektrode aus demselben Material bestehen, sind $\mu_{e^-}(\text{BE})$ und $\mu_{e^-}(\text{TE})$ identisch. Unter der Annahme eines elektrochemischen Gleichgewichts für die Elektronen am Kontakt zwischen Elektrode und Oxid, $\eta_{e^-}(\text{Elektrode}) = \eta_{e^-}(\text{Oxid})$, ist die Differenz der elektrochemischen Potentiale der Elektronen im Oxid durch Gleichung 3.18 gegeben.

$$\Delta\eta_{e^-}(\text{Oxid}) = -F\Delta\Phi(\text{TE/BE}) = -FU_{\text{ext}} \tag{3.18}$$

Dabei ist U_{ext} die externe Spannung. Wird die untere Elektrode als Masseelektrode verwendet, so sind die Randbedingungen für die eindimensionale Geometrie durch die Gleichungen 3.19 und 3.20 gegeben.

$$\eta_{e^-}(x = 0, t) = 0 \tag{3.19}$$

$$\eta_{e^-}(x = d, t) = -FU_{\text{ext}}(t) \tag{3.20}$$

Für die Oberfläche und die Mantelfläche in drei Dimensionen (s. Abb. 3.1) findet kein Elektronenfluss senkrecht zu diesen Flächen statt, analog zu den Randbedingungen für die Sauerstoffionen in Gleichung 3.11.
Um die beiden partiellen Differentialgleichungen (Gl. 3.7 und 3.16) nur in Abhängigkeit von $c_{O^{2-}}$ und η_{e^-} auszudrücken, müssen die Leitfähigkeiten für die beiden mobilen Spezies, $\sigma_{O^{2-}}$ und σ_{e^-}, ebenfalls in Abhängigkeit von $c_{O^{2-}}$ und η_{e^-} ausgedrückt werden. Für $\sigma_{O^{2-}}$ wird die Nernst-Einstein-Gleichung verwendet (Gl. 3.21).[23]

$$\sigma_{O^{2-}} = \frac{4F^2 D_{O^{2-}} c_{O^{2-}}}{RT} \tag{3.21}$$

Die Leitfähigkeit der Elektronen wird mit Hilfe eines Modells ermittelt, das auf den Arbeiten von Anderson und Mott beruht.[57,58] In amorphen Festkörpern sind das Maximum des Valenzbandes VB und das Minimum des Leitungsbandes LB nicht so klar definiert wie in kristallinen Festkörpern (s. Abb. 3.2). Die Zustände in den Ausläufern der Bänder sind lokalisiert, was zu einer Mobilitätslücke führt. Liegt die Fermi-Energie innerhalb der Mobilitätslücke, so ist elektronische Leitung nur durch thermische Anregung von Elektronen aus dem Fermi-Niveau E_{F} in Zustände oberhalb der Mobilitätskante E_{MK} möglich. Nach Mott kann die elektronische Leitfähigkeit dann durch Gleichung 3.22 ausgedrückt werden.[58]

$$\sigma_{e^-} = \sigma_{e^-,0} e^{-\frac{E_{\text{MK}} - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}} T}} \tag{3.22}$$

$\sigma_{e^-,0}$ ist dabei die Leitfähigkeit bei unendlich hohen Temperaturen, während $E_{\text{MK}} - E_{\text{F}}$ als Aktivierungsenergie für die Anregung von der Fermi-Energie zur Mobilitätskante

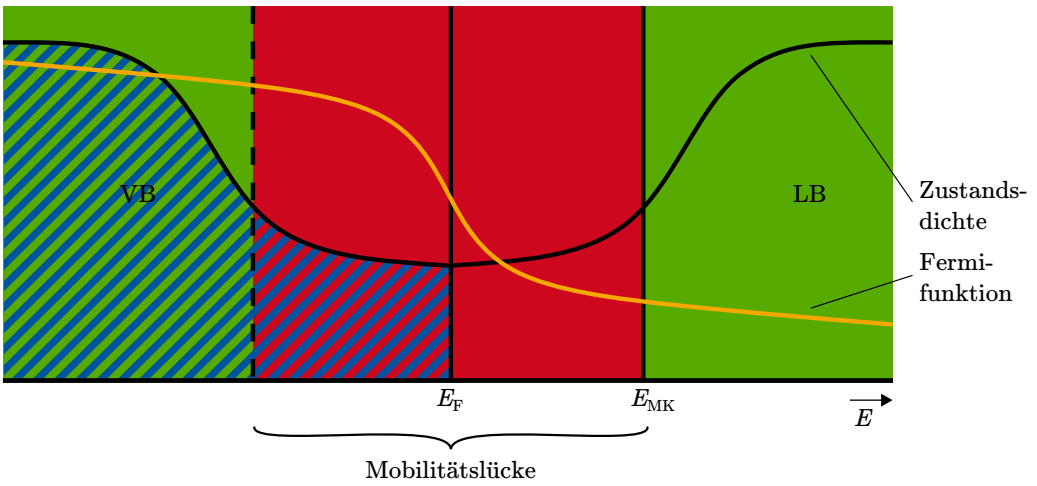


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Zustandsdichte in amorphen Festkörpern. Die Besetzungen für Energien bis zur Fermi-Energie E_F für $T = 0\,K$ sind blau schraffiert dargestellt. Besetzungen für höhere Temperaturen müssen mit Hilfe der Fermi-Funktion (gelb) berechnet werden. Innerhalb der Mobilitätslücke (roter Bereich) sind die Zustände lokalisiert. Nur Elektronen oberhalb der Mobilitätskante *MK* (rechter grüner Bereich) tragen zur elektronischen Leitfähigkeit bei, während Elektronen in den lokalisierten Zuständen unbeweglich sind und daher keinen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten. [57,58]

angesehen werden kann. Unter der Annahme, dass die Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie annähernd flach ist, ist die Fermi-Energie selbst – in erster Näherung – linear abhängig von der Elektronenkonzentration. Unter der Annahme einer konstanten Mobilitätskante nimmt die Aktivierungsenergie $E_{MK} - E_F$ (s. Gl. 3.22) linear mit steigender Elektronenkonzentration ab, $E_{MK} - E_F = r - s \cdot c_{e^-}$ mit zwei empirischen Parametern r und s. Somit hängt die elektronische Leitfähigkeit in diesem einfachen Modell exponentiell von der Elektronenkonzentration (oder der Sauerstoffionenkonzentration, s. Gl. 3.4) ab, im Gegensatz zu einem kristallinen Halbleiter, bei dem die Leitfähigkeit linear von der Elektronenkonzentration abhängt. Die Parameter $\sigma_{e^-,0}$, r und s können mit Hilfe experimenteller Daten der elektronischen Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffgehalts berechnet werden.

Die numerischen Simulationen der Transportgleichungen wurden mit der Finite-Elemente-Methode in *Comsol Multiphysics*® (s. Kap. 2.5) zunächst in einer eindimensionalen Geometrie und anschließend in einer quasi dreidimensionalen Geometrie (zweidimensionale rotationssymmetrische Geometrie) durchgeführt.

3.3 Ergebnisse

Wie oben erläutert, wurde die Analyse allgemein für amorphe Oxide (MO_n) mit einer Mobilitätslücke durchgeführt, wobei als Standardparameter für die parametrische Studie (s. Tab. 3.1) jedoch Werte aus experimentellen Studien an Galliumoxid a-GaO_n verwendet wurden.[62–64]
Die *I-U*-Kurven wurden mit einer dreiecksförmigen Abtastrate für die Spannung in Gleichung 3.20 simuliert. Um Konvergenzprobleme bei den Simulationen zu vermeiden und die Simulationszeit zu reduzieren, wurden dabei sehr kleine Spannungen verwendet. In Kapitel 3.3.1.1 wird ausführlich erklärt, warum größere Spannungen problematisch sind, während Kapitel 3.3.1.7 zeigt, wie Spannungen in experimenteller Größenordnung dennoch simuliert werden können.
Weiterhin wird die einfachste Annahme getroffen, dass der Diffusionskoeffizient der Sauerstoffionen unabhängig von der Sauerstoffionenkonzentration und damit konstant ist. Im Ausgangszustand und mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1 ist

Tabelle 3.1: Standardparameter für die Simulation.

Symbol	Wert	Erklärung
$D_{O^{2-}}$	$1 \cdot 10^{-18}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}$	Diffusionskoeffizient der Sauerstoffionen
z	3	Ladungszahl des Kations M^{z+}
n^0	1,0	Anfangszusammensetzung MO_n
$\sigma_{e^-,0}$	$30\,\mathrm{S\,cm^{-1}}$	Leitfähigkeit der Elektronen bei unendlich hoher Temperatur
r	1 eV	Fitparameter für die elektronische Leitfähigkeit
s	$1{,}5 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{eV\,m^3\,mol^{-1}}$	Fitparameter für die elektronische Leitfähigkeit
V_m	$1{,}5 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$	Molvolumen
d	100 nm	Dicke zwischen TE und BE
U_max	0,02 V	maximale Spannung für den dreiecksförmigen Spannungszyklus $U_\mathrm{ext}(t)$
		$0 \rightarrow U_\mathrm{max} \rightarrow 0 \rightarrow -U_\mathrm{max} \rightarrow 0$
t_Zyklus	120 s (1D)	Zeit für einen Zyklus, entspricht einer Abtastrate von $AR = \frac{0{,}02\ \mathrm{V}}{30\ \mathrm{s}} = 6{,}7 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{V\,s^{-1}}$
	30 s (3D)	$AR = \frac{0{,}02\ \mathrm{V}}{7{,}5\ \mathrm{s}} = 2{,}7 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{V\,s^{-1}}$
T	298 K	Temperatur

das Oxid MO_n im Wesentlichen ein elektronischer Leiter, wobei die elektronische Leitfähigkeit σ_{e^-} etwa 10^9 mal größer ist als die ionische Leitfähigkeit der Sauerstoffionen $\sigma_{O^{2-}}$. Die elektronische Leitfähigkeit hängt jedoch stark von der Stöchiometrie ab (s. Gl. 3.22). Wird n zwischen 0,8 und 1,2 variiert, so erstreckt sich die elektronische Leitfähigkeit bei $T = 298\,\mathrm{K}$ über etwa 14 Größenordnungen.
Wenn nicht anders angegeben, wurden die Standardparameter in Tabelle 3.1 verwendet.

3.3.1 1D-Simulationen

Das 1D-Modell simuliert den Fall, dass beide Elektroden die gleiche Größe haben, und kann als Grundlage für die anschließende Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Elektrodengrößen betrachtet werden.

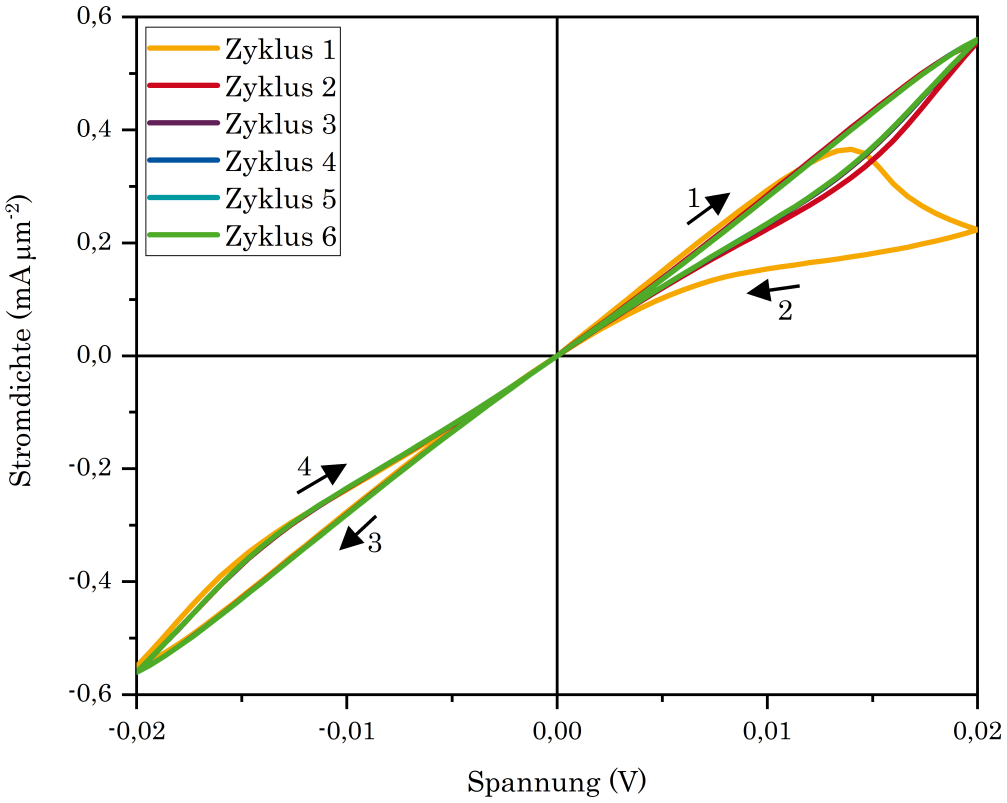


Abbildung 3.3: 1D-Simulation mit den Standardparametern (s. Tab. 3.1). Die ersten sechs Zyklen der I-U-Kurve sind dargestellt und zeigen abnormal bipolares Schaltverhalten. Die nummerierten Pfeile zeigen die zeitliche Entwicklung an, die für alle Zyklen identisch ist. Die Zyklen 3 bis 5 sind vollständig von Zyklus 6 verdeckt.

3.3.1.1 Ergebnisse und Diskussion für die Simulationen mit Standardparametern

Die *I-U*-Kurve, die sich aus der numerischen Lösung der Differentialgleichungen 3.7 und 3.16 mit den Randbedingungen 3.8–3.10 und 3.19–3.20 bei den Standardparametern in Tabelle 3.1 ergibt, ist in Abbildung 3.3 dargestellt. In allen Zyklen befindet sich die Probe zu Beginn im LRS und wechselt innerhalb des ersten Viertelzyklus in den HRS. Um den Ausgangspunkt herum wechselt die Probe wieder in den LRS, um dann nach einem weiteren Viertelzyklus wieder zurückzuwechseln, was zu einem so genannten abnormalen bipolaren Verhalten führt.
Aufgrund der homogenen Anfangskonzentration für die Sauerstoffionen unterscheidet sich der erste Zyklus deutlich von den folgenden, während nach dem dritten Zyklus eine stationäre *I-U*-Kurve erreicht wird, d. h. die Zyklen drei bis fünf sind identisch zu Zyklus sechs und in Abbildung 3.3 von diesem verdeckt. Von nun an sind alle *I-U*-Kurven solche stationären *I-U*-Kurven.
Um zu verstehen, warum das Bauelement überhaupt resistives Schaltverhalten zeigt, ist ein Blick auf Abb. 3.4 hilfreich. Aufgrund der positiven Spannung an der TE zu Beginn eines Zyklus bewegen sich die Sauerstoffionen in Richtung dieser ionenblockierenden TE, wo sie sich anreichern und das Oxid polarisiert wird (s. schwarze Kurven in Abb. 3.4). Die Ladungsneutralität wird durch die Abnahme der Elektronenkonzentration an der TE erreicht. Durch den exponentiellen Zusammenhang von Elektronenkonzentration und Elektronenleitfähigkeit (s. Gl. 3.22) sinkt die Leitfähigkeit der Elektronen in der Nähe der TE entsprechend um Größenordnungen (s. rote Kurven in Abb. 3.4). An der BE nimmt die Konzentration der Sauerstoffionen zwar in dem gleichen Maß ab, wie sie an der TE zunimmt, wodurch die Konzentration der Elektronen steigt und damit auch die Leitfähigkeit zunimmt. Da die Abhängigkeit von Elektronenkonzentration und Leitfähigkeit jedoch exponentiell ist, sinkt die Leitfähigkeit insgesamt und der Gesamtwiderstand steigt, sodass das Bauelement in den HRS schaltet. Mit zunehmender Konzentration der Sauerstoffionen an der TE nimmt das chemische Potential des Sauerstoffs dort zu, sodass auch die Triebkraft für die Diffusion weg von der TE zunimmt (s. Gl. 3.7). Unmittelbar nach dem Erreichen der maximalen Spannung ist diese immer noch hoch genug, sodass die Triebkraft durch die angelegte Spannung größer ist als die Triebkraft durch den chemischen Potentialgradienten des Sauerstoffs. Daher bewegen sich die Sauerstoffionen weiterhin in Richtung TE. Mit abnehmender Spannung im zweiten Viertel des Zyklus nimmt auch die Triebkraft zur TE hin ab und die Triebkraft weg von der TE überwiegt. Dementsprechend bildet sich die Schicht mit hoher Sauerstoffionenkonzentration an der TE zurück, sodass sich die Ionen wieder gleichmäßiger verteilen und das Bauelement zurück in den LRS schaltet. Die zweite Hälfte eines Zyklus, in der die positive Spannung an der BE anliegt, verhält sich analog.

Abbildung 3.4 zeigt auch, dass eine größere Polarisation (schwarz gestrichelte Linie) zu einer viel größeren Abnahme der Leitfähigkeit der Elektronen (rot gestrichelte Linie) führt und damit zu einer größeren Hysterese in der *I-U*-Kurve (Zyklus 1 in Abb. 3.3) im Vergleich zu den durchgezogenen Linien und späteren Zyklen. Im ersten Zyklus bei maximaler Spannung verringert sich das Verhältnis von σ_{e^-} zu $\sigma_{O^{2-}}$ direkt an der TE von 10^9 (homogene Anfangsverteilung) auf 10^3, während es in den späteren Zyklen nur um eine Größenordnung auf 10^8 abnimmt. Durch diese geringe Leitfähigkeit der Elektronen an der TE im ersten Zyklus zeigt sich im Profil des elektrochemischen Potentials der Elektronen an der TE ein starker Potentialabfall, während sich der Potentialabfall in den späteren Zyklen gleichmäßiger über die gesamte Probe verteilt (s. Abb. 3.5).
Größere Spannungen für größere Polarisationen und damit eine größere Hysterese erweisen sich als schwierig in den Simulationen. Bei einer höheren Spannung steigt auch die Konzentration der Sauerstoffionen an der positiven Elektrode. Wird dort die

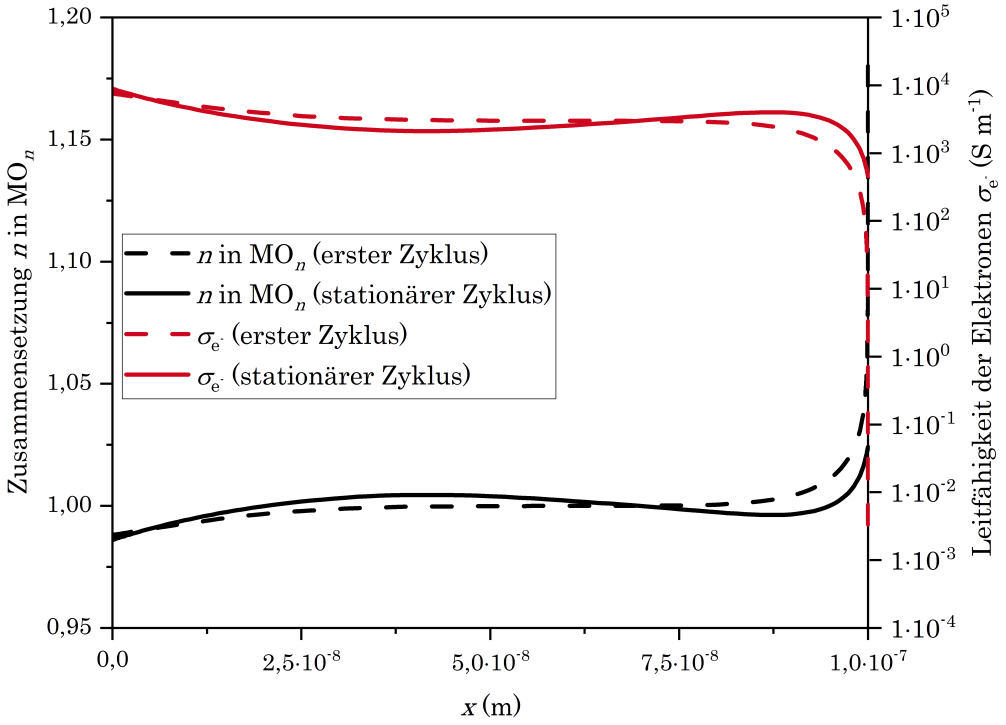


Abbildung 3.4: 1D-Simulation mit Standardparametern (s. Tab. 3.1). Zusammensetzungsprofile (schwarz) und elektronische Leitfähigkeitsprofile der Elektronen (rot, logarithmische Skala für die Leitfähigkeit) nach einem Viertel eines Zyklus, wenn die maximale Spannung angelegt wird. Die gepunkteten Linien zeigen jeweils den ersten Zyklus, während die durchgezogenen Linien jeweils den stationären Zyklus zeigen. Die untere Elektrode befindet sich auf der linken Seite, während die obere Elektrode auf der rechten Seite ist.

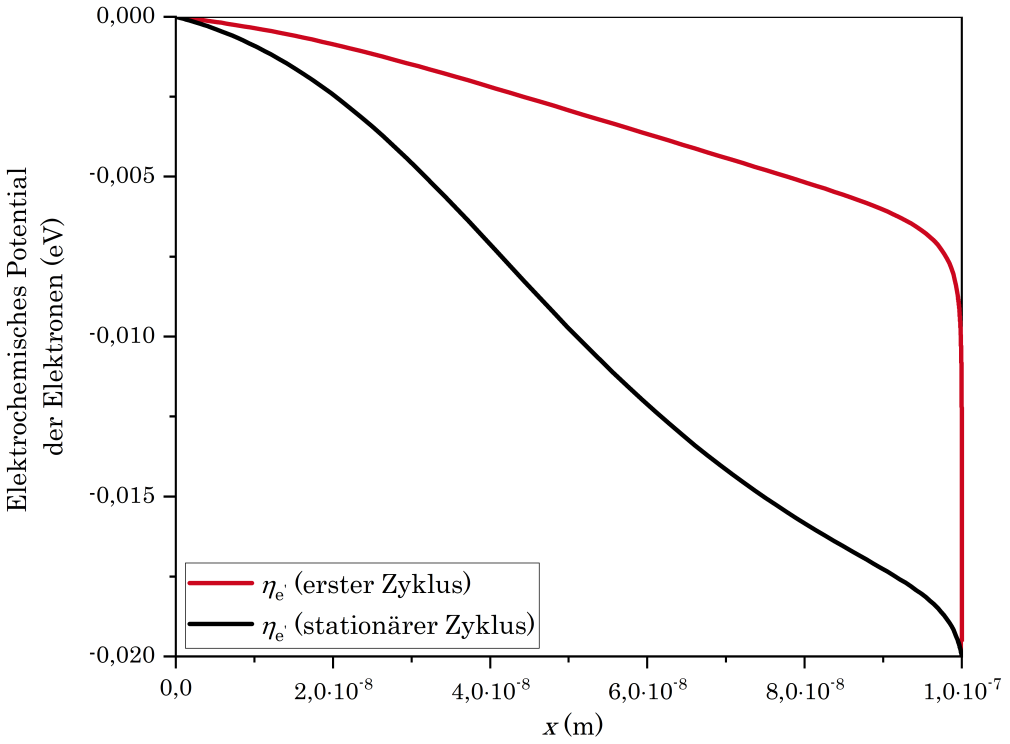


Abbildung 3.5: Profil des elektrochemischen Potentials der Elektronen nach einem Viertelzyklus. Die rote Linie zeigt den ersten Zyklus mit einem starken Abfall des elektrochemischen Potentials der Elektronen direkt an der TE, während die schwarze Linie den stationären Zyklus zeigt, bei dem der Potentialabfall gleichmäßiger über die gesamte Probe verteilt ist. Diese 1D-Simulation wurde mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1 durchgeführt.

stöchiometrische Zusammensetzung ($n = 1{,}5$) erreicht, sind dort aufgrund der Ladungsneutralität keine Elektronen mehr vorhanden und die Simulation wird abgebrochen. Im Prinzip sollte das nie passieren, da die Triebkraft für die Diffusion der Sauerstoffionen weg von der Elektrode in diesem Fall unendlich groß ist (s. Gl. 3.5). Die Schicht vor der Elektrode mit der hohen Sauerstoffionenkonzentration jedoch sehr dünn, was in den Simulationen zu numerischen Problemen bei der korrekten Berechnung der Gradienten und damit zu keiner ausreichenden Rückdiffusion führt. Dieses Problem kann durch die Verwendung eines extrem feinen Netzes, also einer hohen räumlichen Auflösung, vor beiden Elektroden umgangen werden, was jedoch mit einem hohen Rechenaufwand verbunden ist. Daher wird in den folgenden Unterkapiteln zunächst mit der bisher verwendeten kleineren Spannung gearbeitet und erst in Unterkapitel 3.3.1.7 auf größere Spannungen eingegangen.
Weiterhin ist bei allen eindimensionalen Simulationen zu beachten, dass resistives Schalten nur beobachtet wurde, wenn die gerade genannte exponentielle Abhängigkeit

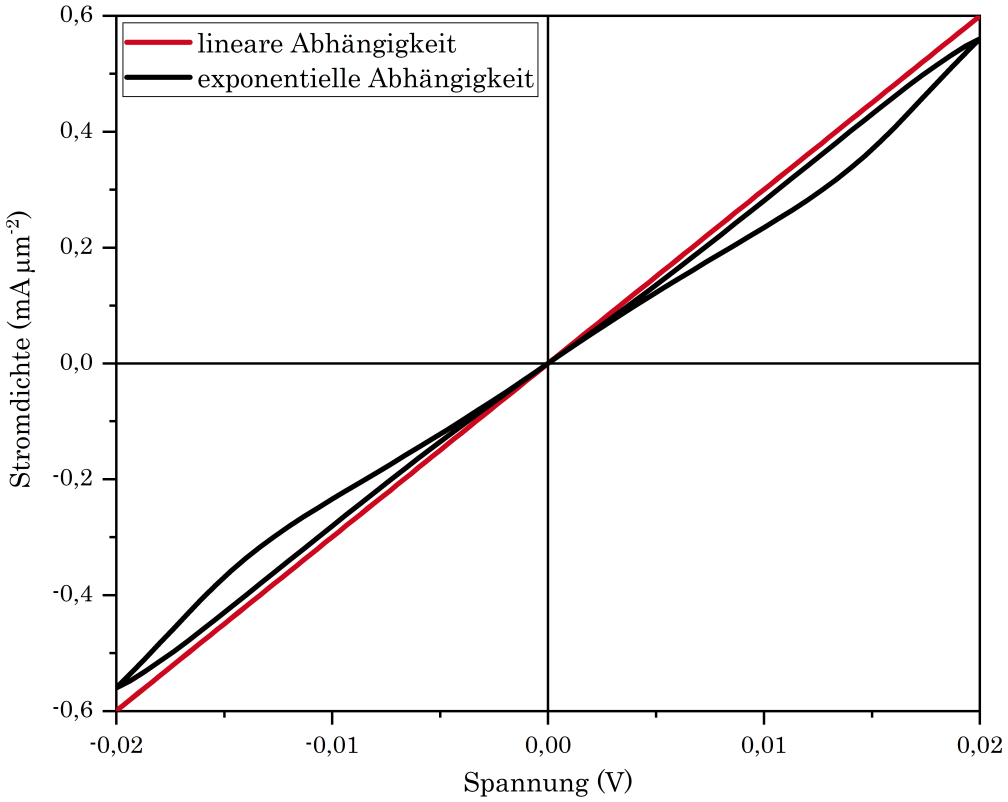


Abbildung 3.6: Vergleich der I-U-Kurven mit einer linearen und einer exponentiellen Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von der Elektronenkonzentration. Die schwarze I-U-Kurve mit exponentieller Abhängigkeit zeigt abnormales bipolares Verhalten, während die rote I-U-Kurve mit linearer Abhängigkeit kein resistives Schalten zeigt. Die Parameter der linearen Abhängigkeit werden so gewählt, dass die elektronischen Leitfähigkeiten für beide Simulationen für die Ausgangszusammensetzung identisch sind. Die übrigen Parameter können alle Tabelle 3.1 entnommen werden.

zwischen Elektronenkonzentration und Leitfähigkeit (s. Gl. 3.22) verwendet wurde. Bei einer linearen Abhängigkeit, die die elektronische Leitfähigkeit in einem (kristallinen) Oxid ohne Mobilitätskante beschreibt, konnte nur ohmsches Verhalten beobachtet werden, wie anhand der roten Kurve in Abbildung 3.6 zu sehen ist.
Für die folgende Parameterstudie werden der Diffusionskoeffizient der Sauerstoffionen $D_{\mathrm{O}^{2-}}$, die maximale Spannung U_{max}, die Abtastrate AR, die Probendicke d und die Anfangszusammensetzung des Oxids n^0 in der zuvor erläuterten eindimensionalen Geometrie untersucht.

3.3.1.2 Variation des Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffionen $D_{O^{2-}}$

Wird der Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffionen $D_{O^{2-}}$ zwischen $1 \cdot 10^{-20}\,m^2\,s^{-1}$ und $1 \cdot 10^{-16}\,m^2\,s^{-1}$ variiert, ergeben sich die Strom-Spannungs-Kurven in Abbildung 3.7. Bei kleineren Diffusionskoeffizienten (gelbe und rote Kurve) verglichen mit dem Standardwert aus Tabelle 3.1 (lila Kurve) bewegen sich die Sauerstoffionen langsamer, sodass die Polarisation in der Probe gering ist, was zu ohmschen *I-U*-Kurven führt. Je höher der Wert für den Diffusionskoeffizienten ist (blaue und grüne Kurve), desto schneller schaltet das Bauelement in den HRS. Bei der grünen Kurve mit dem höchsten Diffusionskoeffizienten schaltet das Bauelement bereits bei einer Spannung von 0,005 V in den HRS. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Vorhandensein einer erkennbaren Hysterese in der *I-U*-Kurve bei einer festen Abtastrate sehr empfindlich auf die Größe des Diffusionskoeffizienten reagiert, was mit einem früheren Bericht von Kalaev *et al.* übereinstimmt.[65]

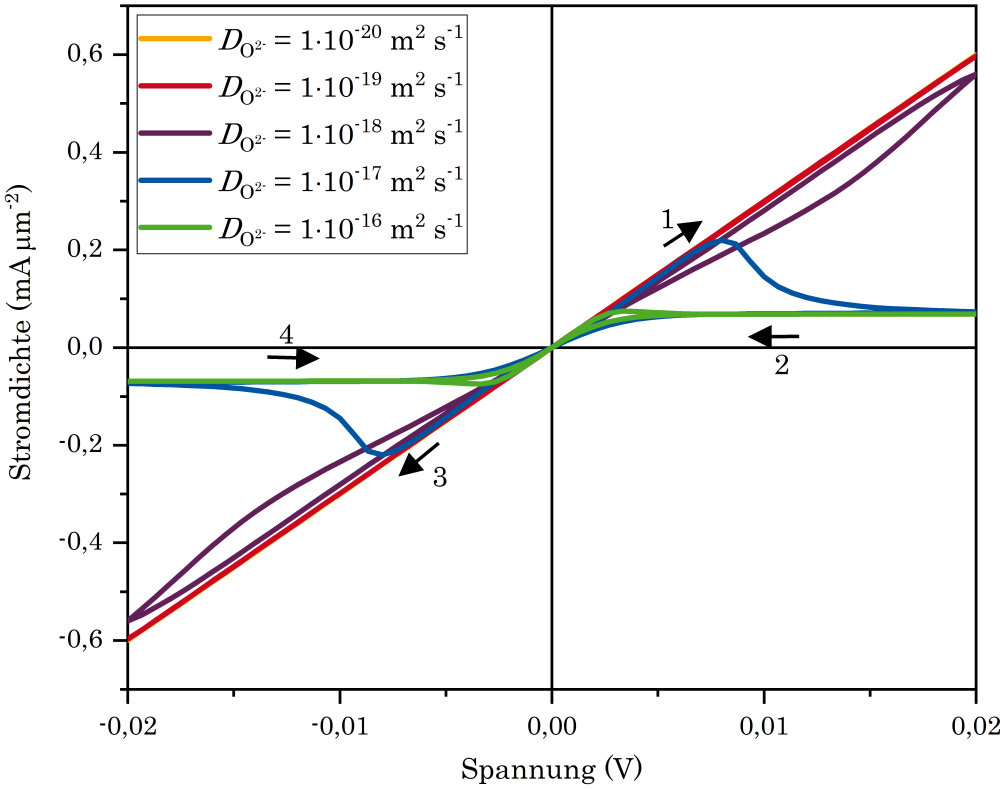


Abbildung 3.7: *I-U*-Kurven für die Variation des Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffionen $D_{O^{2-}}$ über fünf Größenordnungen in 1D-Simulationen mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1.

Abbildung 3.8 zeigt die *I-U*-Kurve für eine Simulation mit einem hohen Diffusionskoeffizienten von $D_{O^{2-}} = 1 \cdot 10^{-10}\,m^2\,s^{-1}$ und einer geringen Zykluszeit von

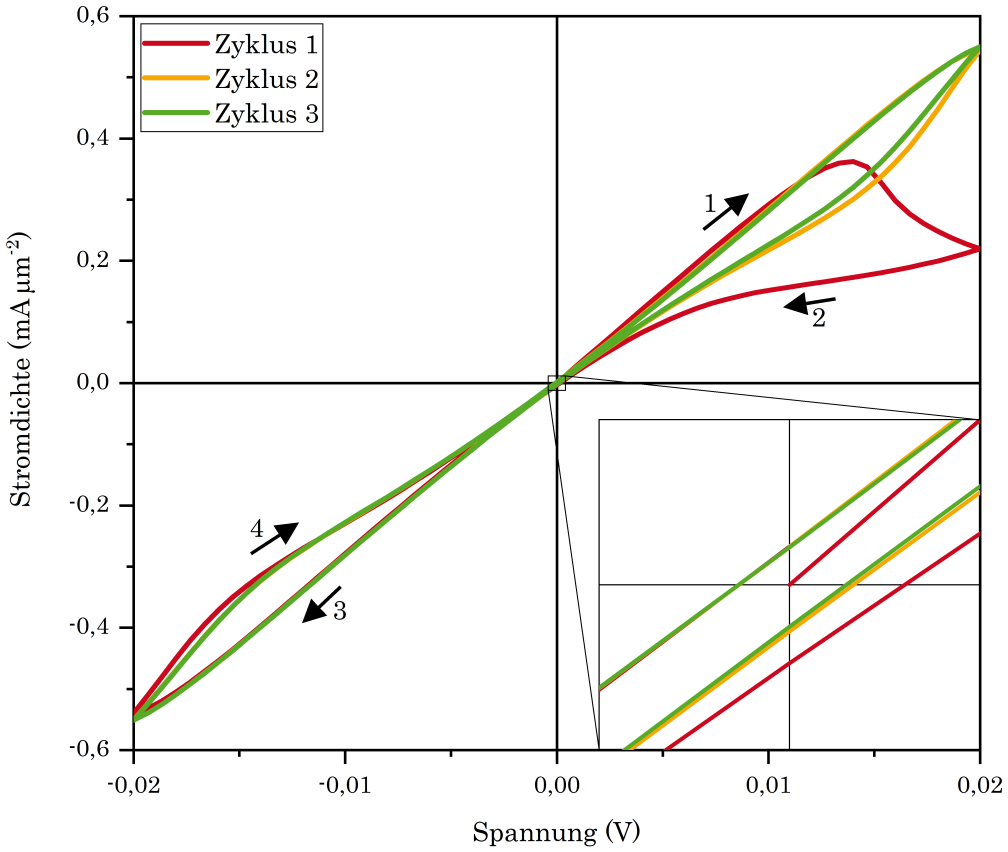


Abbildung 3.8: *I-U*-Kurven mit einem hohen Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffionen von $D_{O^{2-}} = 1 \cdot 10^{-10}\,m^2\,s^{-1}$ und einer kleinen Zykluszeit von $t_{Zyklus} = 1{,}2 \cdot 10^{-6}\,s$. Bei allen anderen Parametern handelt es sich um die Standardparameter aus Tabelle 3.1.

$t_{Zyklus} = 1{,}2 \cdot 10^{-6}\,s$. Die Form ist nahezu identisch zu der *I-U*-Kurve mit den Standardparametern in Abbildung 3.3, da das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Zykluszeit ($D_{O^{2-}} \cdot t_{Zyklus} = 1{,}2 \cdot 10^{-16}\,m^2$) identisch ist. Der einzige Unterschied besteht in der hohen Sauerstoffionenmobilität, die jetzt in der gleichen Größenordnung liegt wie die elektronische. Der Einschub in Abbildung 3.8 zeigt deutlich, dass die *I-U*-Kurve im Ursprungspunkt beginnt, während in allen folgenden Zyklen die *I-U*-Kurve die *I*-Achse und die *U*-Achse außerhalb des Ursprungs kreuzt. Durch die doppelte Genauigkeit mit der COMSOL Multiphysics® Gleitkommazahlen behandelt, ist sichergestellt, dass es sich nicht nur um einen numerischen Effekt handelt.[66] Die Spannung, die einem Strom von Null entspricht, wird als elektromotorische Kraft *EMK* bezeichnet und kann durch Gleichung 3.23 berechnet werden.[67]

$$EMK = \frac{1}{2F} \int_0^d \frac{\sigma_{O^{2-}}(x)}{\sigma_{O^{2-}}(x) + \sigma_{e^-}(x)} \nabla \mu_O(x)\,dx \tag{3.23}$$

Mit denselben Parametern wie in Abbildung 3.8 führt Gleichung 3.23 zu einem Wert von $EMK = \pm 1{,}88 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{V}$, was der gleiche Wert ist, der im dritten Zyklus in Abbildung 3.8 abgelesen werden kann. Dieses Phänomen ist auch als Nanobatterie-Effekt bekannt und wurde bereits experimentell für die Systeme $Ti/SrTiO_3/Pt$ und $Ta/Ta_2O_5/Pt$ gefunden.[68]

3.3.1.3 Variation der maximalen Spannung U_{max}

Die Variation der maximalen Spannung U_{max} bei konstanter Abtastrate führt zu den I-U-Kurven in Abbildung 3.9. Bei kleinen Spannungen (gelbe und rote Kurve) findet keine nennenswerte Polarisierung statt, sodass kein Schalten zu beobachten ist. Eine größere maximale Spannung (blaue und grüne Kurve) als die Standardspannung (lila Kurve) führt zu einer größeren Hysterese zwischen dem HRS und dem LRS, wie sie für Anwendungen wünschenswert ist.

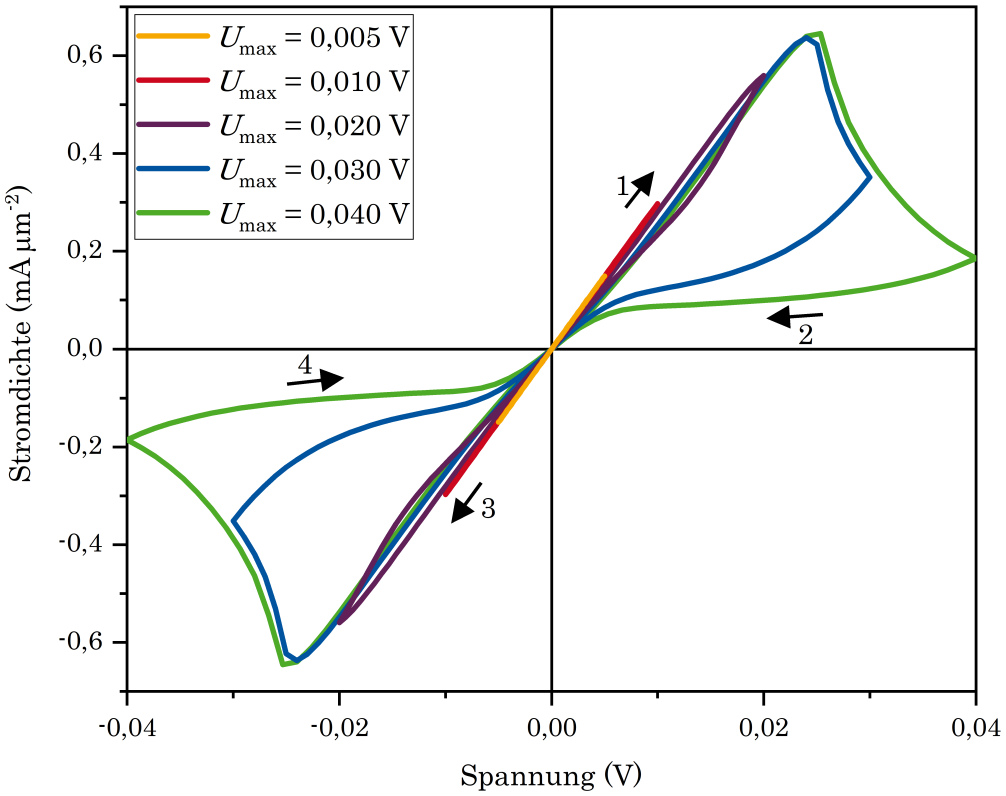


Abbildung 3.9: I-U-Kurven für die Variation der maximalen Spannung U_{max} in 1D-Simulationen mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1.

3.3.1.4 Variation der Abtastrate *AR*

In Abbildung 3.10 sind die *I-U*-Kurven für die Variation der Abtastrate *AR* dargestellt. Je kleiner die Abtastrate ist, desto mehr Zeit haben die Sauerstoffionen, um sich zur entsprechenden Elektrode zu bewegen und damit das Bauelement vom HRS in den LRS oder zurückzuschalten. Bei hohen Abtastraten (gelbe und rote Kurve) haben die Ionen nicht genügend Zeit, weshalb sich keine ausreichende Polarisation ausbildet und somit kein Schaltverhalten erkennbar ist. Bei kleineren Abtastraten (blaue und grüne Kurve) im Vergleich zu der Standardabtastrate (lila Kurve) wird die Hysterese erneut größer, womit diese Ergebnisse gut mit denen von Kalaev *et al.* übereinstimmen.[69]

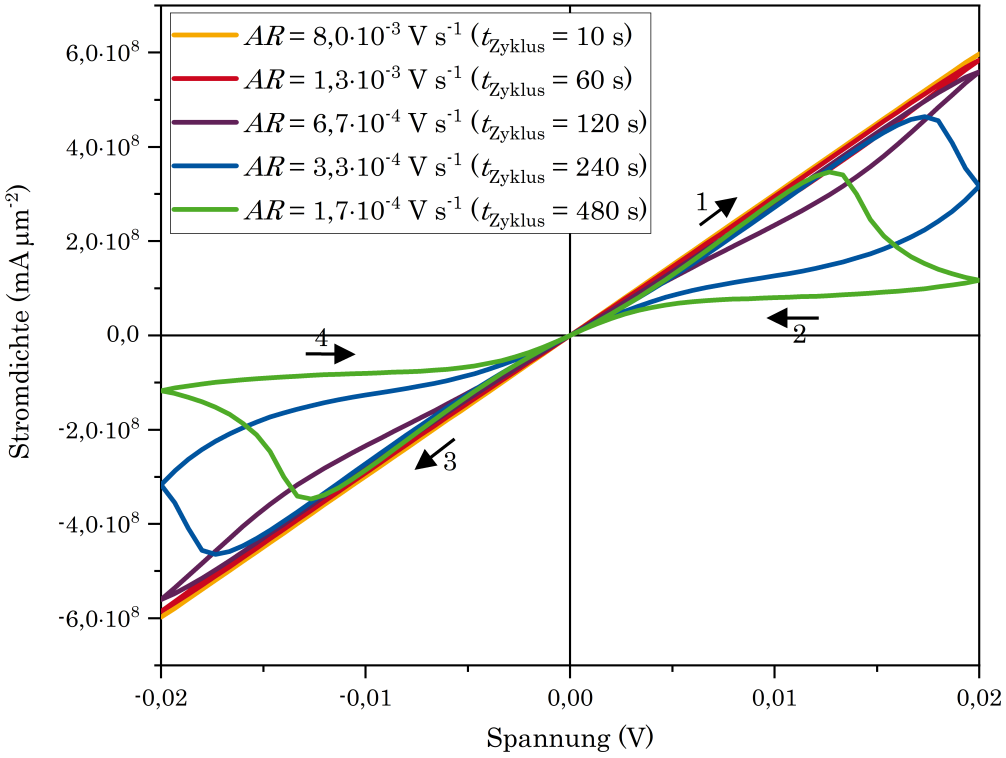


Abbildung 3.10: *I-U*-Kurven für die Variation der Abtastrate *AR* in 1D-Simulationen mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1.

3.3.1.5 Variation der Dicke *d* des Oxids

Die *I-U*-Kurven für die Variation der Dicke *d* sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Bei dicken Proben (grüne und blaue Kurve) können die Sauerstoffionen nur einen bestimmten Prozentsatz des Abstands zwischen den Elektroden zurücklegen, bevor sich die Polarität ändert, was zu einem nahezu ohmschen Verhalten führt. Bei dünneren Proben (rote und gelbe Kurve) erreichen die Ionen die Elektrode früher und können sich dort anreichern. In diesem Fall zeigen die *I-U*-Kurven ein ausgeprägteres resistives

Schaltverhalten. Zusätzlich beeinflusst die Probendicke den Gradienten des elektrochemischen Potentials der Elektronen $\nabla\eta_{e^-}$. Bei der dicksten Probe (grüne Kurve) ist dieser am geringsten, was zu einer niedrigen maximalen Stromdichte führt. Bei der dünnsten Probe (gelbe Kurve) ist $\nabla\eta_{e^-}$ viel höher, und daher ist auch die Triebkraft für den Drift der Sauerstoffionen höher, was zu einer höheren maximalen Stromdichte führt.

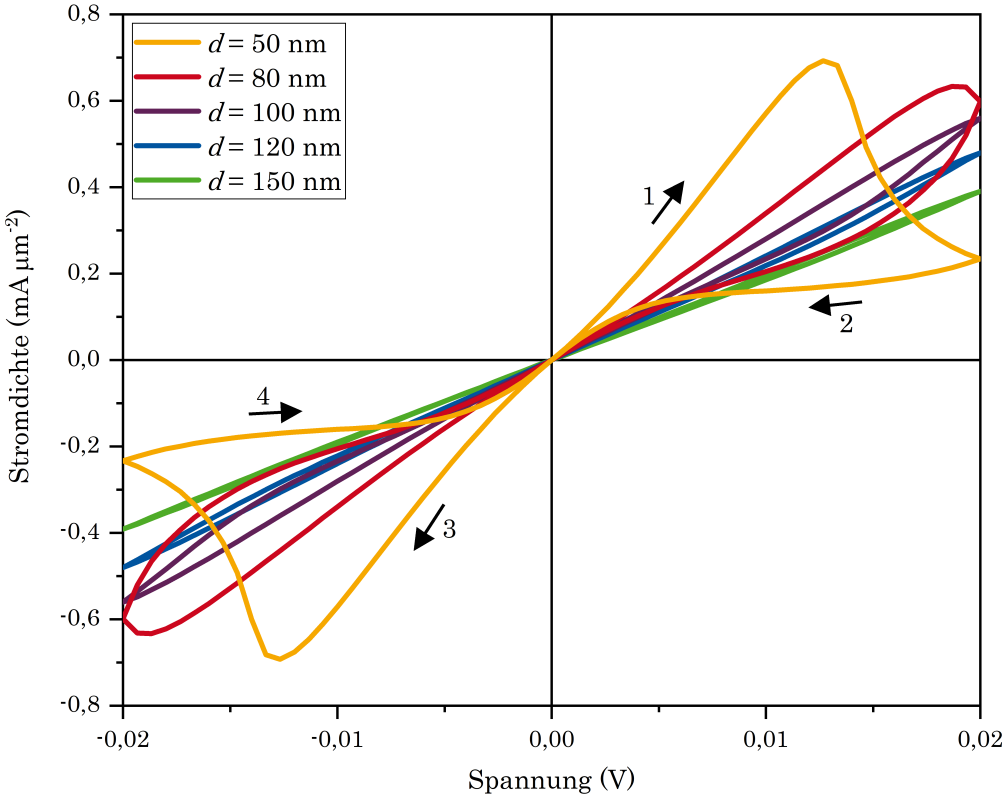


Abbildung 3.11: *I-U*-Kurven für die Variation der Dicke d des Oxids in 1D-Simulationen mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1.

3.3.1.6 Variation des Faktors für die Anfangszusammensetzung n^0 in MO_n

Der Einfluss der Anfangsstöchiometrie ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Form der *I-U*-Kurve ist für alle Zusammensetzungen identisch, wobei die Steigung jedoch stark vom Sauerstoffgehalt und der damit verbundenen Konzentration der Elektronen abhängt. Der Einschub in Abbildung 3.12 zeigt die Stromdichte bei der maximalen Spannung von 0,02 V in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Linearität in dieser logarithmischen Darstellung zeigt direkt die exponentielle Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von der Elektronenkonzentration in Gleichung 3.22.

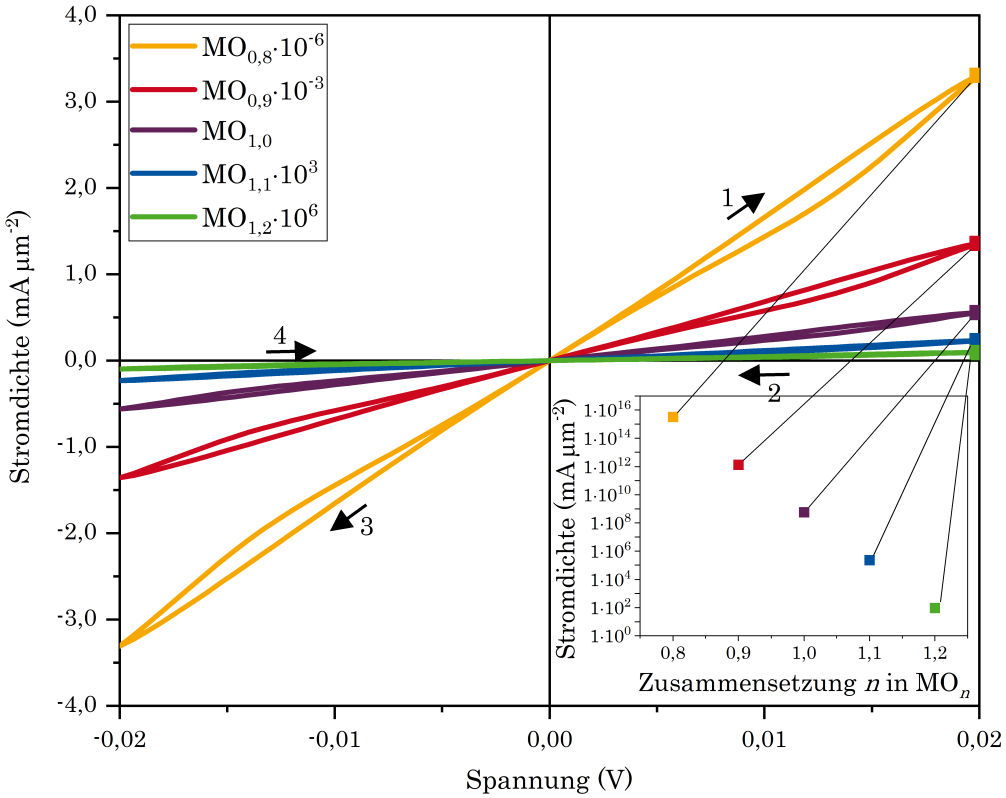


Abbildung 3.12: *I-U*-Kurven für die Variation des Faktors für die Anfangszusammensetzung n^0 in MO_n in 1D-Simulationen mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1. Um alle Graphen im selben Fenster anzuzeigen, sind diese mit den in der Legende angegebenen Faktoren skaliert. Der Einschub zeigt die unskalierten Stromdichten auf einer logarithmischen Skala bei einer Spannung von 0,02 V, aufgetragen gegen die Anfangszusammensetzung des Oxids.

3.3.1.7 Große externe Spannung

Wie anfangs bereits erwähnt, sind Simulationen mit hohen Spannungen deutlich aufwändiger, jedoch grundsätzlich möglich. Durch ein sehr feines Netz (s. Kap. 3.5) konnte das Problem mit ungenauen Gradienten an der sehr dünnen Schicht mit geringer Elektronenkonzentration vor der positiven Elektrode jedoch gelöst werden, sodass in diesem Unterkapitel die Ergebnisse für 1D-Simulationen mit einer höheren Spannung und einem niedrigeren Diffusionskoeffizienten gezeigt werden.
Mit einem Diffusionskoeffizienten von $D_{O^{2-}} = 1 \cdot 10^{-21}\,m^2\,s^{-1}$ für die Sauerstoffionen, der gut mit experimentellen Werten für amorphes Galliumoxid übereinstimmt [70] und einer Spannung von $U_{max} = 2\,V$, was ein typischer Wert für experimentelle Studien ist [8], wird weiterhin ein ausgeprägtes abnormal bipolares resistives Schaltverhalten beobachtet. Die entsprechende Strom-Spannungs-Kurve ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

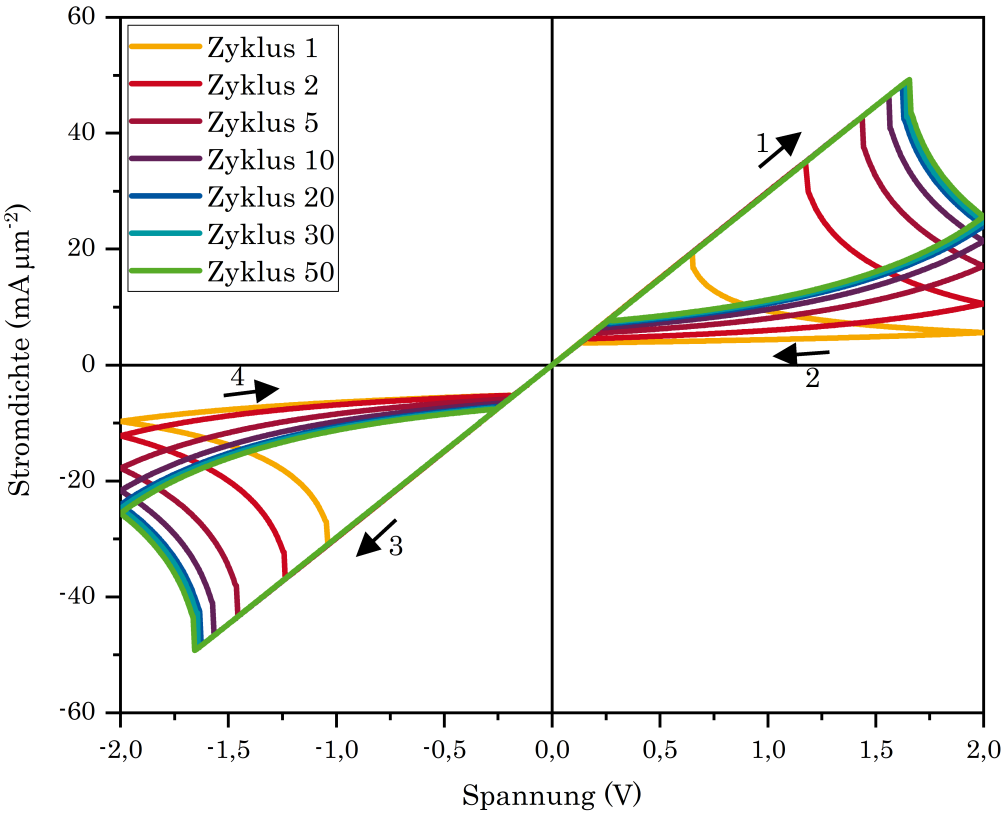


Abbildung 3.13: *I-U*-Kurve für eine 1D-Simulation mit hoher Spannung. Der Diffusionskoeffizient für die Sauerstoffionen ist $D_{O^{2-}} = 1 \cdot 10^{-21}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$ und die Spannung ist $U_{\max} = 2\,\mathrm{V}$. Alle anderen Parameter können Tabelle 3.1 entnommen werden.

Aufgrund des geringeren Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu den Standardparametern benötigen die Sauerstoffionen mehr Zeit, um sich durch die Probe zu bewegen. Dadurch werden mehr Zyklen benötigt bis die inhomogene Ausgangskonfiguration erreicht ist, die für die stationären *I-U*-Kurven nötig ist, was nach etwa 50 Zyklen der Fall ist.

3.3.1.8 Verwendung des elektrischen Potentials anstelle des elektrochemischen Potentials der Elektronen

Eine Besonderheit des hier gezeigten Modells ist die Verwendung des elektrochemischen Potentials der Elektronen als eine der Variablen der Differentialgleichungen. In anderen Arbeiten wie z. B. von Kalaev *et al.*[35] wird stattdessen das elektrische Potential Φ genutzt. Da dessen Differenz aus zwei Punkten die Spannung zwischen diesen Punkten angibt, ist die Verwendung für Anwendungen, bei denen eine Spannung angelegt wird, naheliegend. Jedoch treten an den Übergängen der Elektroden zu dem Oxid Phasensprünge auf, die bei der Verwendung des elektrochemischen Potentials der

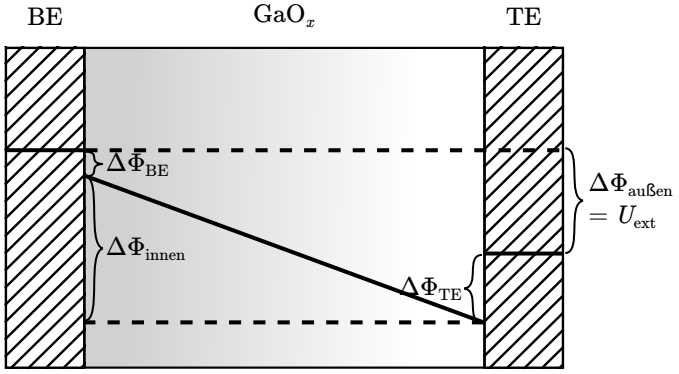


Abbildung 3.14: Schematischer Verlauf des elektrischen Potentials. Durch die unterschiedliche Zusammensetzung des Galliumoxids, dargestellt durch die unterschiedlich starke Graufärbung, sind die Phasensprünge an den beiden Grenzflächen zwischen Elektrode und Oxid $\Delta\Phi_{BE}$ und $\Delta\Phi_{TE}$ unterschiedlich groß. Dadurch ist die Potentialdifferenz, die das Oxid spürt, $\Delta\Phi_{innen}$ nicht gleich der angelegten Spannung oder Potentialdifferenz $\Delta\Phi_{außen}$.

Elektronen nicht auftreten. Wenn die beiden Phasensprünge identisch sind, kann auf eine Berücksichtigung verzichtet werden, ist das jedoch nicht der Fall, führt eine Vernachlässigung zu Fehlern. Abbildung 3.14 zeigt einen solchen Fall, bei dem durch die unterschiedliche Zusammensetzung des Galliumoxids der Phasensprung an der BE deutlich geringer ausfällt als an der TE. Damit ist die Potentialdifferenz, die das Oxid spürt, deutlich größer als die angelegte Potentialdifferenz. Um diesen Unterschied zu berücksichtigen, wird der Zusammenhang zwischen elektrochemischem Potential der Elektronen und dem elektrischen Potential in Gleichung 3.24 benötigt.

$$\eta_{e^-} = \mu_{e^-} - F\Phi \tag{3.24}$$

Da $\Delta\eta_{e^-}$ an den Grenzflächen gleich null ist, folgt daraus Gleichung 3.25.

$$\frac{\Delta\mu_{e^-}}{F} = \Delta\Phi \tag{3.25}$$

Mit Hilfe von Abbildung 3.14 kann nun Gleichung 3.26 aufgestellt werden. Mit dem Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential und der Konzentration und der Tatsache, dass die Elektroden identisch sind, folgt nach ein paar Umformungen die neue Randbedingung in Gleichung 3.27.

$$\begin{aligned}
\Delta\Phi_{innen} &= \Delta\Phi_{außen} - \Delta\Phi_{BE} - \Delta\Phi_{TE} \\
&= \Delta\Phi_{außen} - \frac{\mu_{e^-,\,BE,\,innen} - \mu_{e^-,\,BE,\,außen}}{F} - \frac{\mu_{e^-,\,TE,\,innen} - \mu_{e^-,\,TE,\,außen}}{F} \\
&= \Delta\Phi_{außen} - \frac{\mu_{e^-}^{\ominus} + RT\ln(c_{e^-,\,BE,\,innen}) - \mu_{e^-}^{\ominus} - RT\ln(c_{e^-,\,TE,\,innen})}{F}
\end{aligned} \tag{3.26}$$

$$\Delta\Phi_{\text{innen}} = U_{\text{ext}} + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{c_{\text{e}^-,\,\text{BE, innen}}}{c_{\text{e}^-,\,\text{TE, innen}}}\right) \tag{3.27}$$

Die so angepasste Simulation ergibt mit den Standardparametern (s. Tab. 3.1) die rote *I-U*-Kurve in Abbildung 3.15, die identisch mit der schwarzen Kurve ist. Die zugehörigen Simulationen unterscheiden sich nur in der Verwendung der zweiten Funktion für die Differentialgleichungen, η_{e^-} für die schwarze und Φ für die rote Kurve.

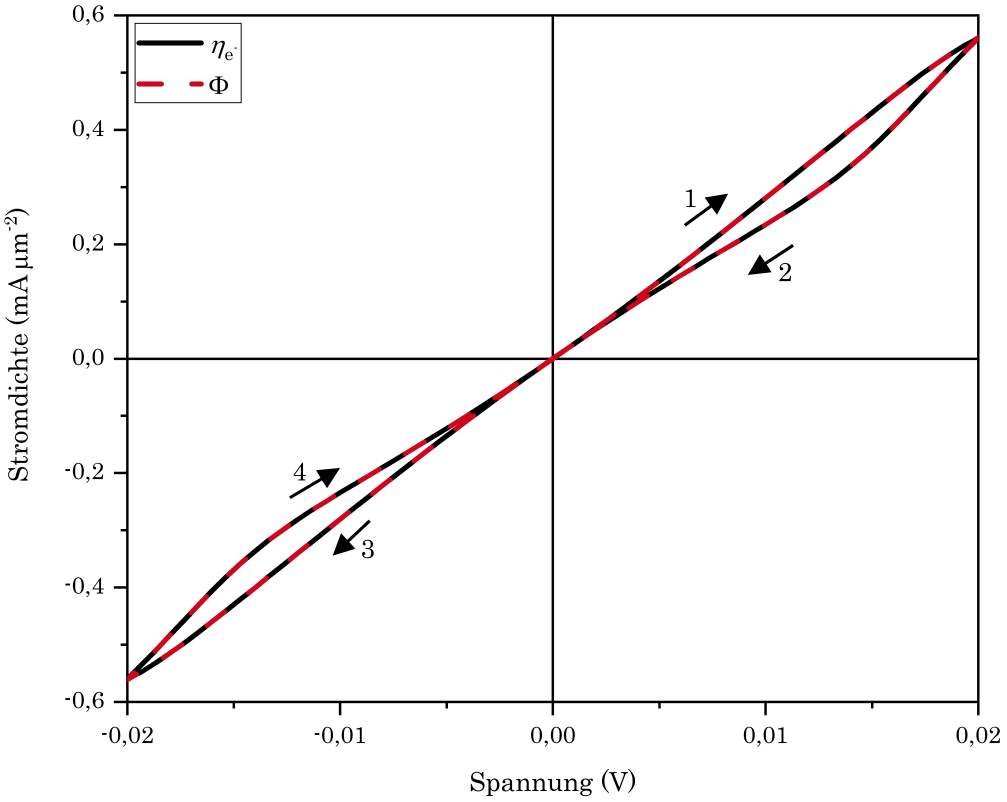


Abbildung 3.15: *I-U*-Kurve für eine Simulation mit η_{e^-} als zweiter Funktion für die Differentialgleichungen in schwarz und Φ in rot. Alle anderen Parameter können Tabelle 3.1 entnommen werden.

3.3.2 3D-Simulationen

Dieses Unterkapitel behandelt im Gegensatz zu den vorherigen Unterkapiteln quasi-3D-Simulationen, die sich durch ein rotationssymmetrisches, zweidimensionales Modell ergeben. Wird die nun variable Größe der beiden Elektroden so gewählt, dass diese identisch sind, ergeben sich Simulationsergebnisse, die wiederum identisch zu den 1D-Ergebnissen sind. Abbildung 3.16 verdeutlicht dies am Beispiel zweier *I-U*-Kurven mit identischen Parametern.
Um den Einfluss der variablen Größe der Elektroden zu untersuchen, wird eine Reihe von Simulationen mit unterschiedlichen Geometrien durchgeführt. Abbildung 3.17 zeigt schematisch diese Geometrien für die Variation der Größe der unteren Elektrode, bei der der Durchmesser der TE konstant bleibt und die Größe von BE und Oxidschicht variiert wird. Die zugehörigen *I-U*-Kurven, die sich aus Simulationen mit diesen Geometrien ergeben, sind in Abbildung 3.18 dargestellt. Die grüne Kurve, bei der die BE genauso groß ist wie die TE, zeigt abnormales bipolares Schalten. Wie aufgrund der Symmetrie erwartet, ist diese Kurve identisch zu der entsprechenden eindimensionalen

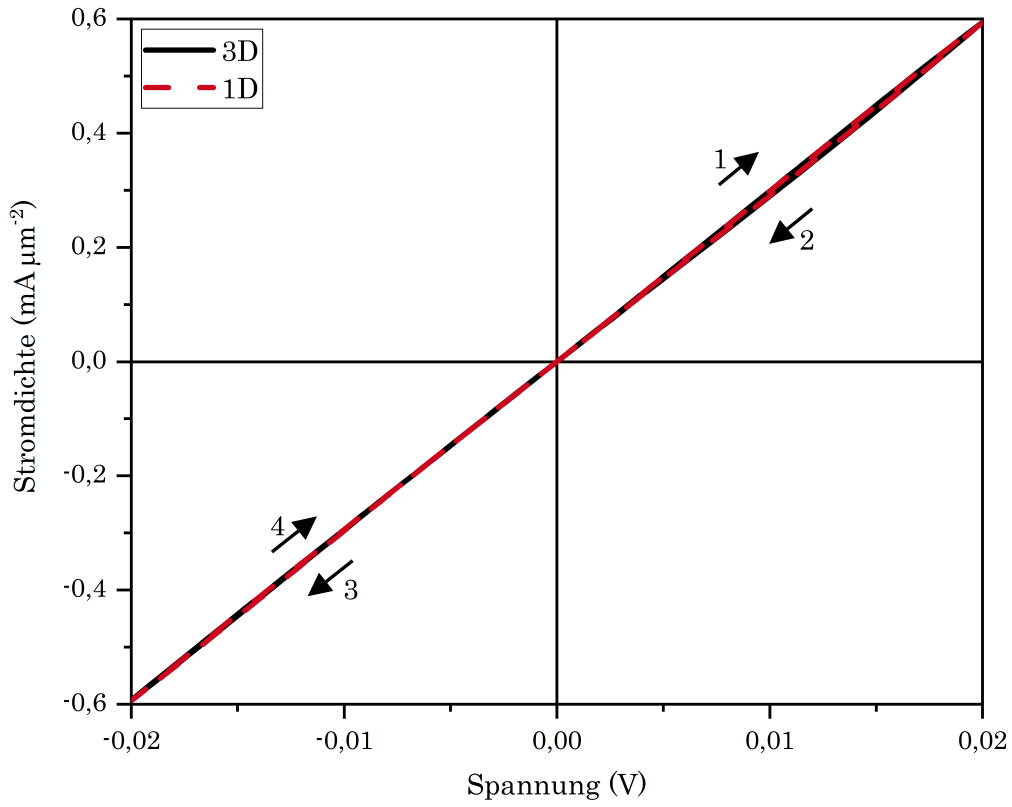


Abbildung 3.16: Vergleich der *I-U*-Kurven für 1D- und 3D-Simulationen. Beide Kurven wurden mit den 3D-Parametern aus Tabelle 3.1 und gleichgroßen Elektroden für die 3D-Simulation simuliert.

I-U-Kurve (s. Abb. 3.16). Für etwas größere untere Elektroden (blaue und lila Kurve) ändert sich die Form der *I-U*-Kurve. Jetzt gibt es einen Schnittpunkt im dritten Quadranten, der für die blaue Kurve ($BE = 4{,}00 \cdot 10^{-14}\,m^2$) bei etwa $-0{,}006\,V$ liegt und für die lila Kurve ($BE = 6{,}25 \cdot 10^{-14}\,m^2$) bei etwa $-0{,}01\,V$. Dieser Schnittpunkt kennzeichnet im dritten Viertel eines Zyklus gewissermaßen das Schalten vom HRS zurück in den LRS und im vierten Viertel eines Zyklus das Schalten vom LRS in den HRS. Bei den *I-U*-Kurven mit noch größeren BE (rote und gelbe Kurve) hat sich das Schaltverhalten zu einem normalen bipolaren Schalten mit gegenläufiger 8-Form verändert. Sowohl das abnormale bipolare Verhalten als auch das normale bipolare Verhalten wurden experimentell festgestellt, jedoch ohne einen Zusammenhang zwischen beiden Formen. Hier kann der Übergang von abnormalem zu normalem bipolarem Schalten durch die Verschiebung des neuen Schnittpunkts bei Vergrößerung der BE beobachtet werden. Im Falle des abnormalen bipolaren Verhaltens befindet sich der Schnittpunkt direkt im Ursprungspunkt, während er sich im Falle des normalen bipolaren Verhaltens zur negativsten Spannung bewegt hat. Die grau gestrichelte Linie gibt eine optische Orientierung für diese Verschiebung. Abbildung 3.18 zeigt auch, dass es eine kritische Größe für die BE gibt, nach der eine weitere Vergrößerung der BE das Schaltverhalten nicht weiter verändert (s. rote Kurve ($BE = 2{,}50 \cdot 10^{-13}\,m^2$) und gelbe Kurve ($BE = 1{,}00 \cdot 10^{-12}\,m^2$) in Abb. 3.18). Diese kritische Größe der BE bei dieser Größe der TE und Dicke der Probe liegt zwischen $6{,}25 \cdot 10^{-14}\,m^2$ und $2{,}50 \cdot 10^{-13}\,m^2$. Ein Grund für dieses Phänomen kann in der Triebkraft $\nabla\eta_{O^{2-}}$ für die Bewegung der Sauerstoffionen gefunden werden. Das Konturdiagramm in Abbildung 3.19 des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen am Ende des ersten Viertels eines Zyklus – wenn die maximale Spannung von $0{,}02\,V$ anliegt – zeigt den Querschnitt durch die Mitte des Bauelements. Der Gradient verläuft nicht senkrecht zu den Elektroden, sondern breitet sich radial von der TE aus. Daher bewegen sich die Sauerstoffionen

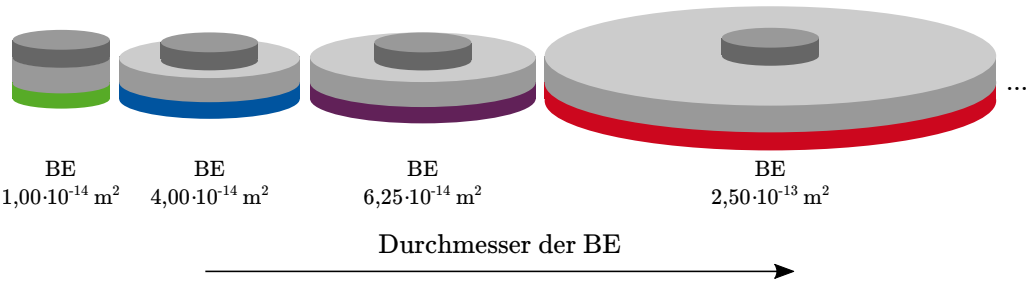


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Geometrie Variation der Größe der BE in 3D-Simulationen. Die Größe der TE wird konstant gehalten, während der Durchmesser der BE und der Oxidschicht variiert wird. Das Verhältnis von TE zu BE entspricht denen aus Abb. 3.18. Die Geometrie mit der größten BE-Fläche von $BE = 1{,}00 \cdot 10^{-12}\,m^2$ ist auf Grund ihrer Größe nicht dargestellt.

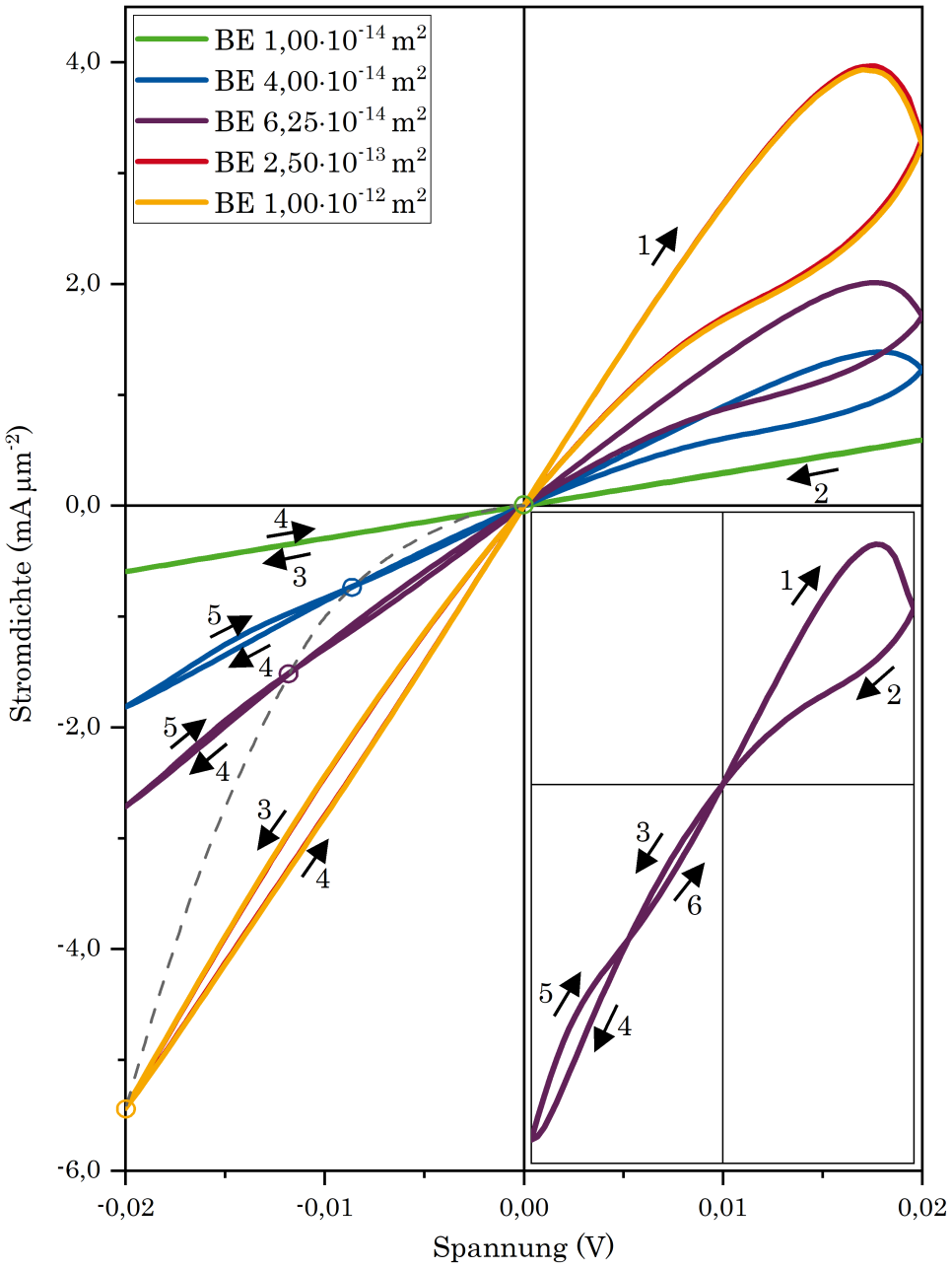


Abbildung 3.18: *I-U*-Kurven für die Variation der Größe der BE in 3D-Simulationen entsprechend der Geometrien in Abb. 3.17. Es wurden die Standardparametern aus Tabelle 3.1 verwendet. Die blaue und die lila Kurve haben einen zusätzlichen Schnittpunkt, dessen Lage durch die kleinen Kreise in der entsprechenden Farbe gekennzeichnet ist. Der Einschub zeigt den Verlauf einer Kurve mit Schnittpunkt deutlicher. Die rote Kurve ($\mathrm{BE} = 2{,}50 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{m}^2$) wird vollständig von der gelben Kurve ($\mathrm{BE} = 1{,}00 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{m}^2$) überdeckt. Die grau gestrichelte Linie ist nur eine optische Orientierung für die Verschiebung des Schnittpunktes.

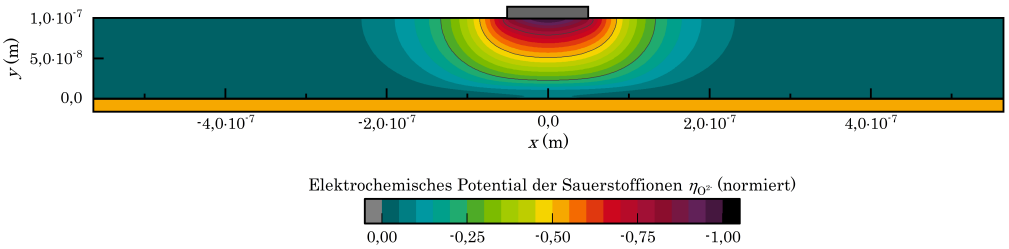


Abbildung 3.19: Konturdiagramm des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen in 3D-Simulationen mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1 bei der maximalen Spannung von 0,02 V nach dem ersten Viertel eines stationären Zyklus. Dargestellt ist der Querschnitt durch die Mitte des Bauelements. Die TE ist grau dargestellt und viel kleiner als die BE in gelb, genauso wie bei der gelben Kurve mit einer BE-Fläche von $1{,}00 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{m}^2$ in Abbildung 3.18.

nicht nur auf dem kürzesten Weg zwischen den Elektroden, sondern auch auf längeren Wegen entlang des Gradienten. Daher kann das Bauelement nicht direkt in den LRS zurückschalten, wenn das Ende des zweiten Viertels eines Zyklus erreicht ist und sich die Polarität der Spannung umkehrt. Im Gegensatz zu dem Bauelement mit gleich großen Elektroden bleibt es zu Beginn des dritten Viertels im HRS. Je größer die BE ist, desto länger dauert es, bis das Bauelement wieder in den LRS wechselt, was genau an dem neuen Schnittpunkt geschieht. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich das elektrochemische Potential der Sauerstoffionen nur in der Nähe des TE stark ändert. Noch deutlicher wird das in Abbildung 3.20, wo der Gradient des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen in y-Richtung an der BE dargestellt ist. Direkt unterhalb der TE ist der Gradient stark, aber weiter außen geht sein Wert gegen Null. Daher ändert eine weitere Vergrößerung der BE das Schaltverhalten nicht weiter, nachdem die kritische Größe der BE erreicht ist.
Die kritische Größe der BE ist je nach Abtastrate bei einer Vergrößerung der BE erreicht, bevor sich der Schnittpunkt im dritten Quadranten zu der kleinstmöglichen Spannung verschoben hat. Bezogen auf normales bipolares Schalten erfolgt im dritten Viertel des

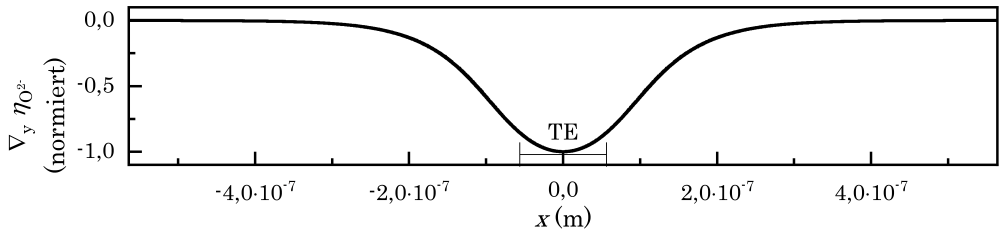


Abbildung 3.20: y-Komponente des Gradienten des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen in Abbildung 3.19 an der BE ($y = 0$) in 3D-Simulationen mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1.

Zyklus der Wechsel vom HRS in den LRS also quasi zu früh. Durch eine Vergrößerung der Abtastrate wird nun den Ionen weniger Zeit für dieses verfrühte Rückschalten gegeben, sodass die *I-U*-Kurven mit den größten BE (rote und gelbe Kurve in Abb. 3.18 mit der größeren Abtastrate für 3D-Simulationen) normales bipolares Schaltverhalten zeigen.

Die *I-U*-Kurve mit dem kleinsten TE/BE-Verhältnis (gelbe Kurve in Abb. 3.18) wird nun mit der experimentellen *I-U*-Kurve für a-GaO_n in Abbildung 3.21 verglichen, dessen TE/BE-Verhältnis noch kleiner ist.[8] Abgesehen von der s-förmigen Form der experimentellen Kurve, die wahrscheinlich durch nichtlineare Widerstände an den Elektroden (z. B. Schottky-Barrieren) verursacht wird, stimmen experimentelle und simulierte *I-U*-Kurven qualitativ sehr gut überein. Insbesondere die charakteristische Form im ersten Quadranten wird reproduziert und nun weiter untersucht. Zu diesem Zweck sind die unterschiedlichen Profile der Oxidzusammensetzung zu verschiedenen Zeiten innerhalb des ersten Viertels einer stationären *I-U*-Kurve in Abbildung 3.22 dargestellt. Zu Beginn eines Zyklus liegt die positive Spannung an der TE, sodass sich die Sauerstoffionen in Richtung der TE bewegen. Daher steigt der Widerstand dort an, während er an der BE sinkt. Beide Effekte gleichen sich zunächst aus, was dann zu einer fast geraden und nur leicht gekrümmten *I-U*-Kurve vor dem Maximum der Stromdichte im ersten Viertel des Zyklus führt (s. gelbe Kurve in

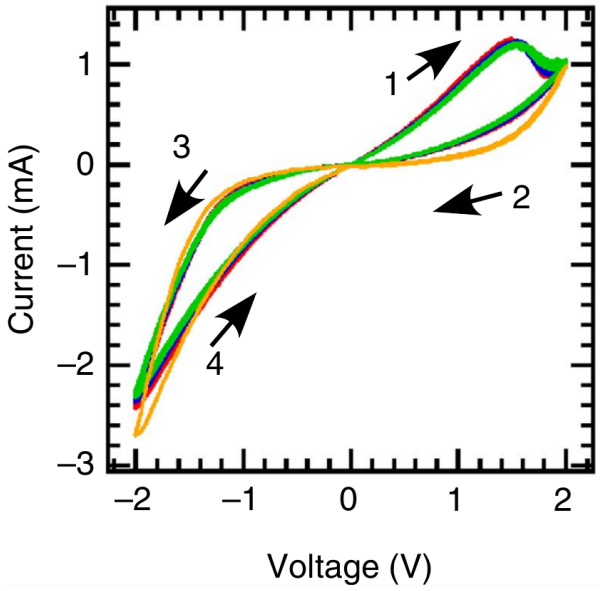


Abbildung 3.21: Experimentelle *I-U*-Kurve einer 90 nm dicken unterstöchiometrischen amorphen Galliumoxid-Dünnschicht mit einer Abtastrate von 0,05 V s^{-1} bei 25 °C. Die TE hat einen Durchmesser von 200 µm und die BE eine Größe von 1 cm x 1 cm. Übernommen mit Genehmigung von Springer Nature Limited: Springer Nature, *Nature Communications*,[8] (Aoki et al). Copyright (2014).

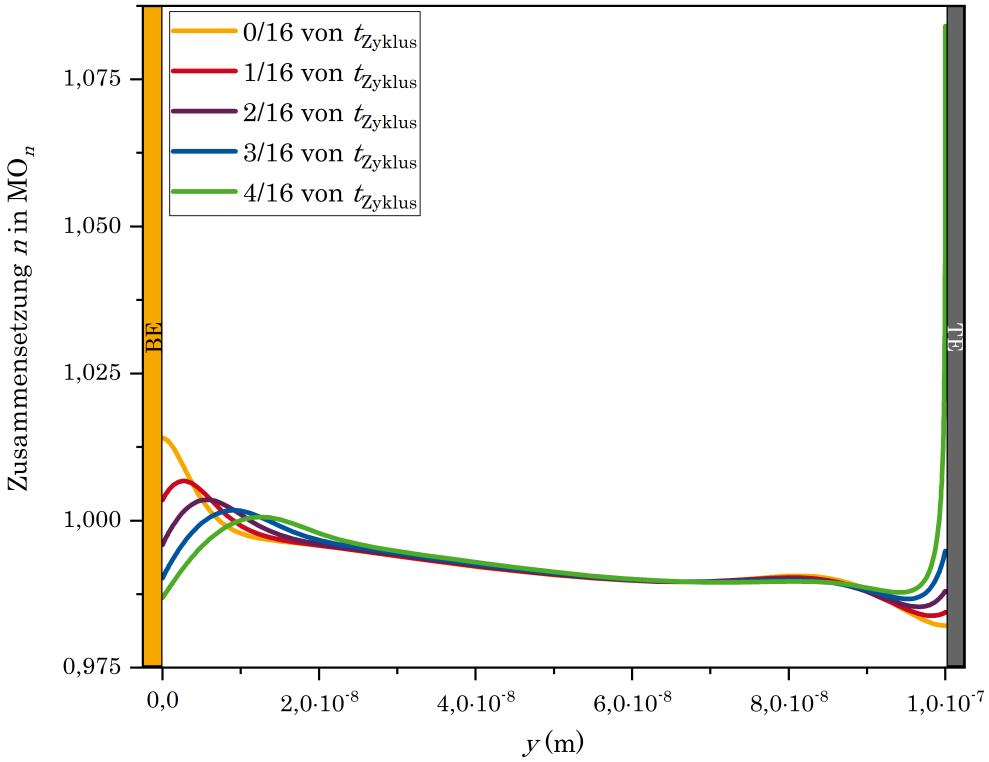


Abbildung 3.22: Konzentrationsprofile der Sauerstoffionen entlang der Rotationsachse des Bauelements für eine rotationssymmetrische 2D-Simulation mit den Standardparametern aus Tabelle 3.1) und einem BE mit $1{,}00 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{m}^2$. Die BE ist bei 0 m, während die TE bei $1 \cdot 10^{-7}$ m ist. Dies ist nur das erste Viertel einer stationären I-U-Kurve.

Abb. 3.18). Zwischen drei Sechzehnteln und vier Sechzehnteln der Zeit für einen Zyklus nimmt die Sauerstoffionenkonzentration an der BE weiterhin langsam ab, während die Sauerstoffionenkonzentration an der TE durch die geringere Fläche unter der TE im Vergleich zu der Fläche an der BE deutlich stärker ansteigt. Daraufhin erhöht sich der Gesamtwiderstand des Bauelements und es bildet sich das charakteristische Maximum der Stromdichte im ersten Quadranten.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein neues Drift-Diffusions-Modell verwendet, um das Bulkschalten in binären, stark unterstöchiometrischen, amorphen Oxiden mit einer Mobilitätskante für die elektronische Leitfähigkeit zu simulieren. In eindimensionalen Simulationen wurde im Rahmen einer parametrischen Studie der Einfluss des Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffionen, der maximalen Spannung, der Abtastrate, der Probendicke und der Anfangszusammensetzung des Oxids untersucht. Dabei ist die Einbeziehung des Mott'schen Konzepts der Mobilitätskante von entscheidender

Bedeutung. Ohne die exponentielle Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von der Elektronen- und damit der Sauerstoffionenkonzentration wurde kein resistives Schalten beobachtet. Durch die Verwendung eines hohen Diffusionskoeffizienten und einer kleinen Zykluszeit konnte auch die experimentell gefundene elektromotorische Kraft einer polarisierten Zelle simuliert werden, bei der die I-U-Kurve nicht durch den Ursprung läuft. In einem nächsten Schritt wurde ein rotationssymmetrisches 2D-Modell verwendet, um dreidimensionale Bauelemente zu simulieren. Die I-U-Kurven mit gleich großen Elektroden zeigten ein abnormal bipolares Verhalten, das identisch zu den eindimensionalen I-U-Kurven ist. Durch Vergrößerung der unteren Elektrode bei gleichbleibender Größe der oberen Elektrode wurde ein Übergang von abnormalem zu normalem bipolarem Schalten beobachtet. Zunächst erschien ein Schnittpunkt in der Nähe des Ursprungs, der sich mit zunehmender Größe der unteren Elektrode zur negativsten Spannung hin bewegte, was zu einem normalen bipolaren Schaltverhalten führte. Nach Überschreiten einer kritischen Größe der unteren Elektrode wird keine weitere Veränderung der Strom-Spannungs-Kurve mehr beobachtet. Dieses Phänomen wird durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen verursacht, der die Triebkraft für die Bewegung der Sauerstoffionen ist. Außerhalb des Zentrums des Bauelements verläuft der Gradient nicht senkrecht zu den Elektroden, was zu längeren Diffusionswegen für die Sauerstoffionen und damit zu längeren Umschaltzeiten für den Wechsel zwischen LRS und HRS führt. Das Modell kann das normale bipolare Schaltverhalten, das experimentell für a-GaO_n ($n \approx 1$) gefunden wurde (s. Abb. 3.21), sehr gut reproduzieren, wobei experimentell ein kleineres Verhältnis von TE-Fläche und BE-Fläche verwendet wurde. Insbesondere der Vergleich der 3D-Simulationen mit experimentellen Ergebnissen zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung, wobei die Form der Kurve sehr gut reproduziert und durch die Zusammensetzungsprofile erklärt wird. Daher könnte dieses Modell zur Entwicklung von Bauelementen mit memristivem Schaltverhalten beitragen, insbesondere wenn es darum geht, geeignete Parameter wie Spannung und Abtastrate oder die beste Geometrie zu finden. Abschließend lässt sich betonen, dass dieses Drift-Diffusions-Modell, das das Mott'sche Konzept einer Mobilitätskante beinhaltet, auf verschiedene Transportphänomene in amorphen Mischleitern angewendet werden kann.

3.5 Comsol-Parameter

Für alle Simulationen wurde Version 5.3 des Programms *Comsol Multiphysics®* ohne optionale Module verwendet. Für die Simulationen wurden ausschließlich die in Unterkapitel 3.2 vorgestellten Differentialgleichungen und Randbedingungen für die Drift- und Diffusionsbewegungen der Sauerstoffionen sowie für das elektrochemische Potential der Elektronen verwendet. Um diese für die Simulationen nutzen zu können, wurden sie auf die von *Comsol Multiphysics®* verwendete allgemeine Form gebracht und entsprechend implementiert.

Für das Netz in einer Dimension wurde die Länge in drei Intervalle unterteilt, um die Netz- oder Knotenpunktdichte an den Elektroden zu erhöhen. In dem einen Prozent neben den Elektroden befinden sich 500 Netzpunkte mit Comsols *element ratio* von 100, während im mittleren Intervall 100 Netzpunkte mit einem *element ratio* von 50 und einer symmetrischen Verteilung vorhanden sind. Eine Ausnahme bildet das Netz für die 2 V-Simulationen, bei denen aufgrund der starken Gradienten an den Elektroden ein noch feineres Netz verwenden werden musste. Dort wurde die Länge in elf Intervalle unterteilt, wobei neue Intervalle jeweils nach $1 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-2}$, 5, $100 - 5$, $100 - 1 \cdot 10^{-2}$, $100 - 1 \cdot 10^{-6}$, $100 - 1 \cdot 10^{-7}$, und $100 - 1 \cdot 10^{-8}$ Prozent der Probenlänge beginnen. In den ersten und letzten fünf Intervallen wurden jeweils 50 Netzpunkte mit einem *element ratio* von 10 und im mittleren Intervall 50 Netzpunkte mit einem *element ratio* von 5 und einer symmetrischen Verteilung verwendet. Für beide Netze betrug die maximale Elementgröße $2 \cdot 10^{-10}$ m, die maximale Elementwachstumsrate 1,1 und die Auflösung von schmalen Regionen 1.

Für die dreidimensionalen Simulationen wurden 1000 Netzpunkte am TE und je nach Größe der BE 1000 bis 10.000 Netzpunkte für die BE mit einem *element ratio* bis zu 800 verwendet. Die Elementgröße lag zwischen $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ und $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ m, die maximale Elementwachstumsrate bei 1,1, der Krümmungsfaktor bei 0,2 und die Auflösung von engen Regionen bei 1.

Für alle Simulationen wurde eine maximale Zeitschrittweite zwischen 0,01 und 0,25 s verwendet.

Für die eindimensionalen Simulationen wurde der *PARDISO solver* und für die dreidimensionalen Simulationen der *MUMPS solver* ausgewählt. Für alle Modelle wurde die Formfunktion für die partielle Differentialgleichung für die Konzentration der Sauerstoffionen auf *divergence* mit einer linearen Elementordnung gesetzt. Für die partielle Differentialgleichung für das elektrochemische Potential der Elektronen wurde eine *lagrange*-Formfunktion mit quadratischer Ordnung verwendet.

4

Kinetische Entmischung

Große Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht als:

Christiane Ader, Jakyu Chun, Han-Ill Yoo, Manfred Martin *Time Dependence of Kinetic Unmixing and Kinetic Decomposition of a Perovskite ABO_3 under Applied Voltage - A Case Study for $BaTiO_3$, Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2312017, 1-15.

4.1 Einleitung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Verhalten von Perowskit-Oxiden unter dem Einfluss einer angelegten Spannung. Wie bereits in der Einleitung in Kapitel 1 erwähnt, ist es bei neuen Materialien oder bekannten Materialien, die jedoch in neuen Verwendungen zum Einsatz kommen, unerlässlich, deren Verhalten genau zu verstehen. Perowskit-Oxide sind zwar nicht für das im vorherigen Kapitel behandelte Bulkschalten bekannt, kommen jedoch für andere Typen des resistiven Schaltens in Frage. Da sie zusätzlich in anderen wichtigen Anwendungen wie Festoxid-Brennstoffzellen, Leuchtdioden oder Lithiumbatterien Verwendung finden, sollte deren Verhalten möglichst gut verstanden werden. Daher liegt der Fokus in diesem Kapitel auf Perowskit-Oxiden, ab jetzt meist nur als Perowskite bezeichnet.[14,15,17]
Wenn sich ein Material aus unterschiedlichen Ionen zusammensetzt, die nicht alle die gleiche elektrochemische Mobilität haben, bewegen sich die einzelnen Ionen unter dem Einfluss einer Triebkraft, wie hier beispielsweise der Spannung, nicht mit der gleichen Geschwindigkeit. Dadurch wird das Material mit der Zeit inhomogen, was als kinetische Entmischung bezeichnet wird. Ist diese zu groß, zersetzt sich das Material.[18–20] Eine

ausführliche Beschreibung dieses Phänomens, inklusive Skizze, ist in Kapitel 2.4 zu finden.
In den meisten Veröffentlichungen wurden ternäre Oxide wie beispielsweise Perowskite als quasi-binäre Gemische der binären Oxide behandelt, sodass zum Beispiel ABO_3 ein quasi-binäres Gemisch aus AO und BO_2 wäre. Außerdem wurde nur der stationäre Endzustand der kinetischen Entmischung betrachtet. Die in dieser Arbeit betrachteten $A^{II}B^{IV}O_3$-Perowskite werden als ternäre Systeme behandelt, das heißt, es werden sowohl Defekte in allen drei Untergittern des Perowskits als auch elektronische Defekte berücksichtigt. Die Verschiebung der Grenzen, die sich aus der angelegten Spannung ergeben, werden ebenfalls berücksichtigt. Die entsprechenden Transportgleichungen werden numerisch mit der Finite-Elemente-Methode gelöst und insbesondere die Zeitabhängigkeit der kinetischen Entmischung und Zersetzung untersucht.
Eine detaillierte Beschreibung des Modells, das sich aus den Transportgleichungen ergibt, findet sich in Unterkapitel 4.2. In den darauffolgenden Unterkapiteln 4.3.1, 4.3.2 und 4.3.3 wird zunächst der stationäre Zustand als Endergebnis der Entmischung erst in undotiertem und anschließend in Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$ unter Vernachlässigung der kinetischen Zersetzung betrachtet. Dabei werden auch die Einflüsse von Parametern wie Spannung, Länge des Oxids und Temperatur untersucht. Anschließend wird in Unterkapitel 4.3.4 die zeitabhängige kinetische Entmischung und die kinetische Zersetzung durch Berücksichtigung des Stabilitätsbereichs des Oxids betrachtet. Abschließend wird der Einfluss unterschiedlicher Verhältnisse der elektrochemischen Mobilitäten der A- und B-Kationen, wie sie in unterschiedlichen Perowskiten vorliegen, untersucht (s. Kap. 4.3.5).

4.2 Modell

Das in diesem Kapitel beschriebene eindimensionale Modell gilt für Perowskit-Oxide ABO_3 mit A^{2+}- und B^{4+}-Kationen und einer Akzeptor-Dotierung mit Acc^{3+}-Kationen auf den B-Plätzen zwischen zwei Elektroden, die nur für Sauerstoff jedoch nicht die Kationen durchlässig sind. Dadurch kann sich die Sauerstoffmenge im Oxid ändern, während die Kationenmenge während der gesamten Simulation gleich bleibt. Ähnlich wie in Kapitel 3 werden die Konzentrationen c_i aller mobilen Spezies und das elektrochemische Potential der Elektronen η_{e^-} als Funktionen für dieses Drift-Diffusions-Modell genutzt. Insgesamt müssen die Konzentrationen der sechs mobilen Spezies A^{2+}, B^{4+}, Acc^{3+}, O^{2-}, e^- und h^+ betrachtet werden, für die vier partielle Differentialgleichungen und zwei zusätzliche Gleichungen aufgestellt werden. Für das elektrochemische Potential der Elektronen wird die siebte Gleichung benötigt.
Die erste partielle Differentialgleichung für die Konzentration der A-Kationen ist die Kontinuitätsgleichung, die in Gleichung 4.1 allgemein für die mobile Spezies i darge-

stellt ist. Für die A-Kationen kann der Fluss $j_{\mathrm{A}^{2+}}$ durch die Gleichung 4.2 ausgedrückt werden, wobei $\sigma_{\mathrm{A}^{2+}}$ die partielle Ionenleitfähigkeit der A-Kationen, F die Faraday-Konstante und $\nabla\eta_{\mathrm{A}^{2+}}$ der Gradient des elektrochemischen Potentials der A-Kationen ist.[26,27] Unter der Annahme, dass die Nernst–Einstein-Relation gültig ist, kann $\sigma_{\mathrm{A}^{2+}}$ durch Gleichung 4.3 ausgedrückt werden, wobei $D_{\mathrm{A}^{2+}}$ der Diffusionskoeffizient der A-Kationen ist.[23]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla j_i \tag{4.1}$$

$$j_{\mathrm{A}^{2+}} = -\frac{\sigma_{\mathrm{A}^{2+}}}{4F^2}\nabla\eta_{\mathrm{A}^{2+}} \tag{4.2}$$

$$\sigma_{\mathrm{A}^{2+}} = \frac{4F^2 D_{\mathrm{A}^{2+}} c_{\mathrm{A}^{2+}}}{RT} \tag{4.3}$$

Um den Gradienten des elektrochemischen Potentials der A-Kationen $\nabla\eta_{\mathrm{A}^{2+}}$ nur in Abhängigkeit der Konzentrationen c_i und des elektrochemischen Potentials der Elektronen η_{e^-} auszudrücken, werden die quasi-chemische Reaktion in Gleichung 4.4 und die entsprechende Gleichgewichtsbedingung in Gleichung 4.5 betrachtet, wobei μ_{A} das chemische Potential der chemischen Komponente A ist.

$$\mathrm{A}^{2+} + 2\ \mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{A} \tag{4.4}$$

$$\eta_{\mathrm{A}^{2+}} + 2\ \eta_{\mathrm{e}^-} = \mu_{\mathrm{A}} \tag{4.5}$$

Wird berücksichtigt, dass der Fluss des Ions A^{2+} gleich dem Fluss des Strukturelements $\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}$ ist und dasselbe für die entsprechende Konzentration und den Diffusionskoeffizienten gilt, kann Gleichung 4.2 schließlich zu Gleichung 4.6 umgeschrieben werden.

$$j_{\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}} = -\frac{D_{\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}} c_{\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}}}{RT}\nabla(\mu_{\mathrm{A}} - 2\ \eta_{\mathrm{e}^-}) \tag{4.6}$$

Die zweite und dritte partielle Differentialgleichung für die Konzentration der B-Kationen und die der Akzeptoren werden analog abgeleitet, wobei die entsprechenden Flüsse in den Gleichungen 4.7 und 4.8 dargestellt sind.

$$j_{\mathrm{B}_{\mathrm{B}}^{\times}} = -\frac{D_{\mathrm{B}_{\mathrm{B}}^{\times}} c_{\mathrm{B}_{\mathrm{B}}^{\times}}}{RT}\nabla(\mu_{\mathrm{B}} - 4\ \eta_{\mathrm{e}^-}) \tag{4.7}$$

$$j_{\mathrm{Acc}_{\mathrm{B}}'} = -\frac{D_{\mathrm{Acc}_{\mathrm{B}}'} c_{\mathrm{Acc}_{\mathrm{B}}'}}{RT}\nabla(\mu_{\mathrm{Acc}} - 3\ \eta_{\mathrm{e}^-}) \tag{4.8}$$

Um das chemische Potential der chemischen Komponente A in Gleichung 4.6 nur durch Konzentrationen und das elektrochemische Potential der Elektronen auszudrücken, wird die quasi-chemische Reaktion in Gleichung 4.9 für die Besetzung einer Leerstelle $\mathrm{V}_{\mathrm{A}}''$

durch die Komponente A betrachtet. Unter der Annahme idealen Verhaltens der Strukturelemente wird Gleichung 4.10 erhalten, die die chemische Triebkraft $\nabla\mu_\mathrm{A}$ nur in Abhängigkeit der Konzentrationen der Strukturelemente beschreibt.

$$\mathrm{A} + \mathrm{V}_\mathrm{A}^{''} + 2\ \mathrm{h}_\mathrm{LB}^{\times} \rightleftharpoons \mathrm{A}_\mathrm{A}^{\times} + 2\ \mathrm{e}_\mathrm{LB}^{'} \tag{4.9}$$

$$\nabla\mu_\mathrm{A} = RT\nabla\left(\ln\frac{c_{\mathrm{A}_\mathrm{A}^{\times}}}{c_{\mathrm{V}_\mathrm{A}^{''}}} + 2\ \ln\frac{c_{\mathrm{e}_\mathrm{LB}^{'}}}{c_{\mathrm{h}_\mathrm{LB}^{\times}}}\right) \tag{4.10}$$

Die Ausdrücke für die anderen beiden Kationen ergeben sich analog (s. Gl. 4.11 und 4.12).

$$\nabla\mu_\mathrm{B} = RT\nabla\left(\ln\frac{c_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^{\times}}}{c_{\mathrm{V}_\mathrm{B}^{''''}}} + 4\ \ln\frac{c_{\mathrm{e}_\mathrm{LB}^{'}}}{c_{\mathrm{h}_\mathrm{LB}^{\times}}}\right) \tag{4.11}$$

$$\nabla\mu_\mathrm{Acc} = RT\nabla\left(\ln\frac{c_{\mathrm{Acc}_\mathrm{B}^{'}}}{c_{\mathrm{V}_\mathrm{B}^{''''}}} + 3\ \ln\frac{c_{\mathrm{e}_\mathrm{LB}^{'}}}{c_{\mathrm{h}_\mathrm{LB}^{\times}}}\right) \tag{4.12}$$

Für jede der drei partiellen Differentialgleichungen für die drei Strukturelemente $\mathrm{A}_\mathrm{A}^{\times}$, $\mathrm{B}_\mathrm{B}^{\times}$ und $\mathrm{Acc}_\mathrm{B}^{'}$ werden eine Anfangsbedingung und zwei Randbedingungen benötigt. Darüber hinaus ist je eine Gleichung für die Geschwindigkeit der beiden Ränder erforderlich, sodass sich insgesamt elf Gleichungen ergeben. Die ersten drei Gleichungen sind die Anfangsbedingungen mit den jeweiligen Anfangskonzentrationen c_i^0 in den Gleichungen 4.13-4.15.

$$c_{\mathrm{A}_\mathrm{A}^{\times}}(z,t=0) = c^0_{\mathrm{A}_\mathrm{A}^{\times}} \tag{4.13}$$

$$c_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^{\times}}(z,t=0) = c^0_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^{\times}} \tag{4.14}$$

$$c_{\mathrm{Acc}_\mathrm{B}^{'}}(z,t=0) = c^0_{\mathrm{Acc}_\mathrm{B}^{'}} \tag{4.15}$$

Mit den nächsten sechs Gleichungen (4.16 und 4.17) lassen sich die Geschwindigkeiten der zwei Grenzen (s. Abb. 2.5) berechnen.

$$v(t)|_\mathrm{links} = \left.\frac{j_{\mathrm{A}_\mathrm{A}^{\times}}(t)}{c_{\mathrm{A}_\mathrm{A}^{\times}}(t)}\right|_\mathrm{links} = \left.\frac{j_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^{\times}}(t)}{c_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^{\times}}(t)}\right|_\mathrm{links} = \left.\frac{j_{\mathrm{Acc}_\mathrm{B}^{'}}(t)}{c_{\mathrm{Acc}_\mathrm{B}^{'}}(t)}\right|_\mathrm{links} \tag{4.16}$$

$$v(t)|_\mathrm{rechts} = \left.\frac{j_{\mathrm{A}_\mathrm{A}^{\times}}(t)}{c_{\mathrm{A}_\mathrm{A}^{\times}}(t)}\right|_\mathrm{rechts} = \left.\frac{j_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^{\times}}(t)}{c_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^{\times}}(t)}\right|_\mathrm{rechts} = \left.\frac{j_{\mathrm{Acc}_\mathrm{B}^{'}}(t)}{c_{\mathrm{Acc}_\mathrm{B}^{'}}(t)}\right|_\mathrm{rechts} \tag{4.17}$$

Da es an jeder Elektrode nur eine Grenze für das Oxid gibt, kann es auch nur eine Geschwindigkeit für diese Grenze geben, unabhängig von dem Kation, das zur Berechnung dieser Geschwindigkeit verwendet wird. Damit bleiben die anderen vier Gleichungen für vier Randbedingungen übrig. Dabei ist zu beachten, dass die beiden

Geschwindigkeiten $v(t)|_{\text{links}}$ und $v(t)|_{\text{rechts}}$ nur im stationären Zustand gleich sein müssen, was bedeutet, dass sich die Länge des Oxids von der anfänglichen Länge bis zur Länge im stationären Zustand mit der Zeit ändern kann.
Die letzten beiden Randbedingungen können durch Betrachtung der Schottky-Reaktion (s. Gl. 2.9) ermittelt werden. Damit die Schottky-Reaktion im Gleichgewicht ist, werden Stellen benötigt, an denen Wachstum möglich ist. In einem Einkristall ohne Versetzungen ist dies nur an den Oberflächen des Kristalls gegeben. Daher gilt das Schottky-Gleichgewicht in Gleichung 2.9 nur an den beiden beweglichen Kristalloberflächen und liefert die letzten Randbedingungen für die beiden Seiten des Oxids.
Um eine Gleichung für die Sauerstoffleerstellen in Gleichung 2.9 aufzustellen, wird die Ladungsneutralität (s. Gl. 2.8) berücksichtigt. Da sowohl Elektronen als auch Elektronenlöcher Minderheitsdefekte sind (s. Abb. 2.3), können sie vernachlässigt werden und die Ladungsneutralität reduziert sich auf Gleichung 4.18.

$$2\ c_{\mathrm{V}_{\mathrm{A}}''} + 4\ c_{\mathrm{V}_{\mathrm{B}}''''} + c_{\mathrm{Acc}_{\mathrm{B}}'} = 2\ c_{\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}} \tag{4.18}$$

Wenn weiterhin davon ausgegangen wird, dass die Ladungsneutralität zu jedem Zeitpunkt gültig ist, kann die Konzentration der Sauerstoffleerstellen und damit auch der Sauerstoffionen direkt entsprechend Gleichung 4.18 aus den Konzentrationen der Kationen berechnet werden, sodass keine weitere partielle Differentialgleichung benötigt wird.
Auch wenn die Elektronen in der Ladungsneutralität vernachlässigt werden können, wird ihre Konzentration in den Gleichungen für die Gradienten der chemischen Potentiale der Kationen benötigt (s. Gl. 4.10, 4.11 und 4.12). Daher wird eine partielle Differentialgleichung für die Elektronenkonzentration benötigt, die auf derselben Kontinuitätsgleichung beruht wie die partiellen Differentialgleichungen für die Kationen (s. Gl. 4.1). Der entsprechende Elektronenfluss ist in Gleichung 4.19 dargestellt.

$$j_{\mathrm{e}^-} = -\frac{\sigma_{\mathrm{e}^-}}{F^2}\nabla\eta_{\mathrm{e}^-} \tag{4.19}$$

Dementsprechend werden auch hier eine Anfangs- und zwei Randbedingungen benötigt. Wenn sich das Oxid im Gleichgewicht mit der Umgebung befindet, was nur zu Beginn der Simulation oder an den Kristallgrenzen der Fall ist, kann die Konzentration der Elektronen aus der Gleichgewichtskonstante für die Sauerstoffeinbaureaktion (s. Gl. 2.7) berechnet werden, wie in Gleichung 4.20 gezeigt.

$$c_{\mathrm{e}'_{\mathrm{LB}}} = \sqrt{\frac{c_{\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\times}}}{K \cdot c_{\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}} \cdot \left(\frac{p_{\mathrm{O}_2}}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}}} \tag{4.20}$$

Da sich das Oxid nur zu Beginn der Simulation, wenn es homogen ist, und jederzeit an beiden Oberflächen im Gleichgewicht mit der Umgebung befindet, gibt es eine Anfangsbedingung und für beide Oberflächen je eine Dirichlet-Randbedingung, also eine Festlegung der Funktionswerte an den Oberflächen. Wenn die Konzentrationen der Sauerstoffionen und ihrer Leerstellen aus der Platzbilanz in Gleichung 2.3 und der Ladungsneutralität in Gleichung 4.18 berechnet werden, ergeben sich die drei Randbedingungen in den Gleichungen 4.21-4.23.

$$c^0_{\mathrm{e}'_{\mathrm{LB}}} = \sqrt{\frac{c^0_{\mathrm{O}^\times_{\mathrm{O}}}}{K \cdot c^0_{\mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}}} \cdot \left(\frac{p_{\mathrm{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}}} \tag{4.21}$$

$$c_{\mathrm{e}'_{\mathrm{LB}}}(z = z(t)|_{\mathrm{links}}, t) = \sqrt{\frac{c_{\mathrm{O}^\times_{\mathrm{O}}}(z = z(t)|_{\mathrm{links}}, t)}{K \cdot c_{\mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}}}(z = z(t)|_{\mathrm{links}}, t) \cdot \left(\frac{p_{\mathrm{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}}} \tag{4.22}$$

$$c_{\mathrm{e}'_{\mathrm{LB}}}(z = z(t)|_{\mathrm{rechts}}, t) = \sqrt{\frac{c_{\mathrm{O}^\times_{\mathrm{O}}}(z = z(t)|_{\mathrm{rechts}}, t)}{K \cdot c_{\mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}}}(z = z(t)|_{\mathrm{rechts}}, t) \cdot \left(\frac{p_{\mathrm{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}}} \tag{4.23}$$

An dieser Stelle wird deutlich, dass die Konzentration der Elektronen von der Konzentration der Sauerstoffleerstellen und damit über Gleichung 4.18 von den Konzentrationen aller drei Kationen abhängt, wodurch das gesamte Modell stark gekoppelt ist.
Die letzte partielle Differentialgleichung für das elektrochemische Potential der Elektronen η_{e^-}, das in den Gleichungen 4.6, 4.7, 4.8 und 4.19 verwendet wird, basiert auf der Kontinuitätsgleichung für die Ladung (s. Gl. 4.24), wobei ρ die in Gleichung 4.25 angegebene Ladungsdichte und i die gesamte elektrische Stromdichte ist.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla i \tag{4.24}$$

$$\rho = F \cdot \left(2\ c_{\mathrm{V}^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}}} + c_{\mathrm{h}^{\bullet}_{\mathrm{VB}}} - 2\ c_{\mathrm{V}''_{\mathrm{A}}} - 4\ c_{\mathrm{V}''''_{\mathrm{B}}} - c_{\mathrm{Acc}'_{\mathrm{B}}} - c_{\mathrm{e}'_{\mathrm{LB}}}\right) \tag{4.25}$$

Aus der angenommenen Ladungsneutralität (s. Gl. 4.18) folgt, dass die Ladungsdichte und somit auch ∇i null sein muss. Weiterhin wird berücksichtigt, dass sich in jedem Untergitter die Flüsse von Ionen und Leerstellen gegenseitig kompensieren. Durch die Verwendung der partiellen Stromdichte des beweglichen Teilchens k $i_k = z_k F j_k$ kann

mithilfe der Gleichungen 4.6-4.8 und 4.19 die endgültige partielle Differentialgleichung in Gleichung 4.26 erhalten werden.

$$\begin{aligned} 0 = \nabla i &= \nabla(i_{\mathrm{V}_{\mathrm{A}}''} + i_{\mathrm{V}_{\mathrm{B}}''''} + i_{\mathrm{Acc}_{\mathrm{B}}'} + i_{\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}} + i_{\mathrm{e}_{\mathrm{LB}}'} + i_{\mathrm{h}_{\mathrm{VB}}^{\bullet}}) \\ &= \nabla \left(\frac{\sigma_{\mathrm{A}^{2+}} + \sigma_{\mathrm{B}^{4+}} + \sigma_{\mathrm{Acc}^{3+}} + \sigma_{\mathrm{O}^{2-}} + \sigma_{\mathrm{e}^-} + \sigma_{\mathrm{h}^+}}{F} \nabla \eta_{\mathrm{e}^-} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sigma_{\mathrm{A}^{2+}}}{2F} \nabla \mu_{\mathrm{A}} - \frac{\sigma_{\mathrm{B}^{4+}}}{4F} \nabla \mu_{\mathrm{B}} - \frac{\sigma_{\mathrm{Acc}^{3+}}}{3F} \nabla \mu_{\mathrm{Acc}} + \frac{\sigma_{\mathrm{O}^{2-}}}{2F} \nabla \mu_{\mathrm{O}} \right) \end{aligned} \tag{4.26}$$

Auch wenn für die Sauerstoffionen keine partielle Differentialgleichung erforderlich ist, wird der Gradient ihres chemischen Potentials in der vorherigen partiellen Differentialgleichung (s. Gl. 4.26) verwendet und benötigt daher eine Gleichung. Der erforderliche Term wird analog zu denen für die Kationen abgeleitet, wobei der entsprechende Term für den Sauerstoff von Gleichung 2.7 abgeleitet wird und in Gleichung 4.27 dargestellt ist.

$$\nabla \mu_{\mathrm{O}} = RT \nabla \left(\ln \frac{c_{\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\times}}}{c_{\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}}} - 2 \ \ln \frac{c_{\mathrm{e}_{\mathrm{LB}}'}}{c_{\mathrm{h}_{\mathrm{LB}}^{\times}}} \right) \tag{4.27}$$

Die Gleichung 4.26 für das elektrochemische Potential der Elektronen η_{e^-} ist eine gewöhnliche Differentialgleichung in Abhängigkeit vom Ort und benötigt zwei Randbedingungen. Unter der Annahme eines Gleichgewichts für die Elektronen an den Elektroden/Oxid-Grenzflächen legt die angelegte äußere Spannung U_{ext} die Differenz des elektrochemischen Potentials der Elektronen zwischen den beiden Elektroden $\Delta \eta_{\mathrm{e}^-} = -FU_{\mathrm{ext}}$ fest, sodass sich die beiden Randbedingungen in Gleichung 4.28 ergeben.

$$\eta_{\mathrm{e}^-}(z = z(t)|_{\mathrm{links}}, t) = \eta_{\mathrm{e}^-}(z = z(t)|_{\mathrm{rechts}}, t) + FU_{\mathrm{ext}} = \mathrm{konst.} \tag{4.28}$$

Schließlich werden die Diffusionskoeffizienten der Kationen betrachtet, die für die Flüsse der Kationen (s. Gl. 4.6 - 4.8) und damit die partiellen Differentialgleichungen benötigt werden. Das A-Untergitter wird nur von zwei Strukturelementen besetzt, $\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}$ und $\mathrm{V}_{\mathrm{A}}''$, sodass sich bei dem hier betrachteten Leerstellenmechanismus ihre Flüsse kompensieren, $j_{\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}} + j_{\mathrm{V}_{\mathrm{A}}''} = 0$. Somit führt die Sprungbilanz im A-Untergitter zu Gleichung 4.29 für den Diffusionskoeffizienten von $\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}$. Da die Leerstellen $\mathrm{V}_{\mathrm{A}}''$ stark verdünnt sind, kann angenommen werden, dass ihr Diffusionskoeffizienten $D_{\mathrm{V}_{\mathrm{A}}''}$ konstant ist und durch die Sprungdistanz a, die in diesem Fall die Gitterkonstante ist, und die Sprungfrequenz ω berechnet werden kann (s. Gl. 4.29).

$$D_{\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}} = D_{\mathrm{V}_{\mathrm{A}}''} \frac{c_{\mathrm{V}_{\mathrm{A}}''}}{c_{\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}}} = \frac{1}{6} a^2 \omega_{\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}} \frac{c_{\mathrm{V}_{\mathrm{A}}''}}{c_{\mathrm{A}_{\mathrm{A}}^{\times}}} \tag{4.29}$$

Auf dem B-Untergitter wird der Fluss der B-Leerstellen durch den kombinierten Fluss von B-Kationen und Akzeptoren kompensiert. Daher wird für das B-Untergitter das *random alloy model* (engl. für zufälliges Zusammensetzungsmodell) verwendet.[71] So können die Korrelationsfaktoren $f_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times}$ und $f_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}}$ berechnet werden, die beide von den Sprungfrequenzen $\omega_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times}$ und $\omega_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}}$ abhängen und für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten benötigt werden (s. Gl. 4.30 und 4.31). In den entsprechenden Gleichungen (s. Gl. 4.32-4.34) ist $c_{\text{B-Plätze}}$ die Konzentration aller B-Plätze und $f_0 = 0{,}6531$ eine geometrische Konstante für die hier vorliegende Anordnung der B-Kationen.[71,72]

$$D_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times} = \frac{1}{6} a^2 6 \omega_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times} f_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times} \frac{c_{\mathrm{V}_\mathrm{B}''''}}{c_{\text{B-Plätze}}} \tag{4.30}$$

$$D_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}} = \frac{1}{6} a^2 \omega_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}} 6 f_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}} \frac{c_{\mathrm{V}_\mathrm{B}''''}}{c_{\text{B-Plätze}}} \tag{4.31}$$

$$f_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times} = \frac{H}{2_{\omega_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times}} + H} \tag{4.32}$$

$$f_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}} = \frac{H}{2\omega_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}} + H} \tag{4.33}$$

$$H = \frac{c_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times}\omega_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times} + c_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}}\omega_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}}}{c_{\text{B-Plätze}}\,(1-f_0)} - \omega_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times} - \omega_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}} + \sqrt{\left(\frac{c_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times}\omega_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times} + c_{\mathrm{Acc}_\mathrm{B}^\times}\omega_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}}}{c_{\text{B-Plätze}}\,(1-f_0)} - \omega_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times} - \omega_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}}\right)^2 + 2\frac{2f_0}{1-f_0}\omega_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times}\omega_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}}} \tag{4.34}$$

Um die kinetische Entmischung zu simulieren, müssen die vier partiellen Differentialgleichungen für die Konzentrationen der drei Kationen und die der Elektronen (s. Gl. 4.1 mit den vier Flüssen in Gl. 4.6, 4.7, 4.8 und 4.19), die beiden Gleichungen für die Konzentration der Sauerstoffionen und die der Elektronenlöcher (s. Gl. 4.18 und 2.6) und die Differentialgleichung für das elektrochemische Potential der Elektronen mit ihren jeweiligen Randbedingungen gelöst werden.

4.3 Ergebnisse

Mit dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Modell ist es nun möglich, die kinetische Entmischung und Zersetzung unter einer angelegten Spannung für jedes Perowskit-Oxid mit Akzeptor-Dotierung auf dem B-Platz zu simulieren. Um dieses System aus insgesamt neun stark gekoppelten Gleichungen zu testen, wurde zunächst eine Simulation durchgeführt, bei der die Diffusionskoeffizienten so gewählt wurden, dass trotz der unterschiedlichen Ladungen q der drei Kationen ihre elektrochemischen Mobilitäten $u_i = \frac{q_i D_i}{k_\mathrm{B} T}$ identisch waren. Wie erwartet, findet in diesem Fall keine Entmischung statt und das Oxid bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit als Ganzes in Richtung der Kathode.

Diese Arbeit konzentriert sich hauptsächlich auf die Materialparameter von $BaTiO_3$ und die Variablen in Tabelle 4.1. Tabelle 4.2 mit allen Parametern und ihren Quellen befindet sich am Ende des Kapitels im Unterkapitel 4.5.
In den folgenden Unterkapiteln wird zunächst der stationäre Zustand als Endergebnis der Entmischung diskutiert, wobei die Möglichkeit der kinetischen Zersetzung vernachlässigt wird. Die Ergebnisse für undotiertes $BaTiO_3$ und Akzeptor-dotiertes $BaTiO_3$ werden jeweils in den Unterkapiteln 4.3.1 und 4.3.2 präsentiert, während der Einfluss verschiedener Parameter in Unterkapitel 4.3.3 diskutiert wird. Im darauf folgenden Unterkapitel 4.3.4 wird nicht nur die zeitabhängige kinetische Entmischung betrachtet, sondern auch die kinetische Zersetzung durch Berücksichtigung des Stabilitätsbereichs des Oxids.

Tabelle 4.1: Wichtigste Materialparameter und Variablen. Alle Werte und ihre Quellen sind in Tabelle 4.2 in Unterkapitel 4.5 aufgeführt.

Symbol	Wert	Erklärung
$u^0_{\mathrm{A}^\times_\mathrm{A}} : u^0_{\mathrm{B}^\times_\mathrm{B}}$	0,10 [73]	Anfangsverhältnis der elektrochemischen Mobilitäten von A und B
$r^0 = c^0_{\mathrm{A}^\times_\mathrm{A}} : (c^0_{\mathrm{B}^\times_\mathrm{B}} + c^0_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}})$	1	Anfangsverhältnis der Kationen auf dem A- und B-Untergitter
$c^0_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}} : (c^0_{\mathrm{B}^\times_\mathrm{B}} + c^0_{\mathrm{Acc}'_\mathrm{B}})$	1,8 %	Anfangsverhältnis von Akzeptor-Konzentration und Konzentration der besetzten B-Plätze
U_{ext}	0,2 V	Angelegte Spannung
L^0	1,0 mm	Länge des Oxids
T	1273 K	Temperatur

4.3.1 Kinetische Entmischung in undotiertem $BaTiO_3$

Die Ergebnisse der undotierten Simulation mit Materialparametern von $BaTiO_3$ (s. Tab. 4.2) sind in den Abbildungen 4.1-4.4 dargestellt.
Wie in Abbildung 2.5 schematisch erläutert, wächst das Oxid an der Kathode und schrumpft an der Anode mit zwei unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Abbildung 4.1 zeigt, dass die Geschwindigkeiten der beiden Grenzen tatsächlich nicht identisch sind. Da sich die Grenze an der B-reichen oder rechten Seite schneller nach rechts bewegt als die Grenze an der A-reichen oder linken Seite, nimmt die Länge des Oxids mit der Zeit zu, was ebenfalls in dem Diagramm zu sehen ist. Wenn nach einiger Zeit die Konzentrationsgradienten durch die Entmischung so groß werden, dass sie die Triebkräfte

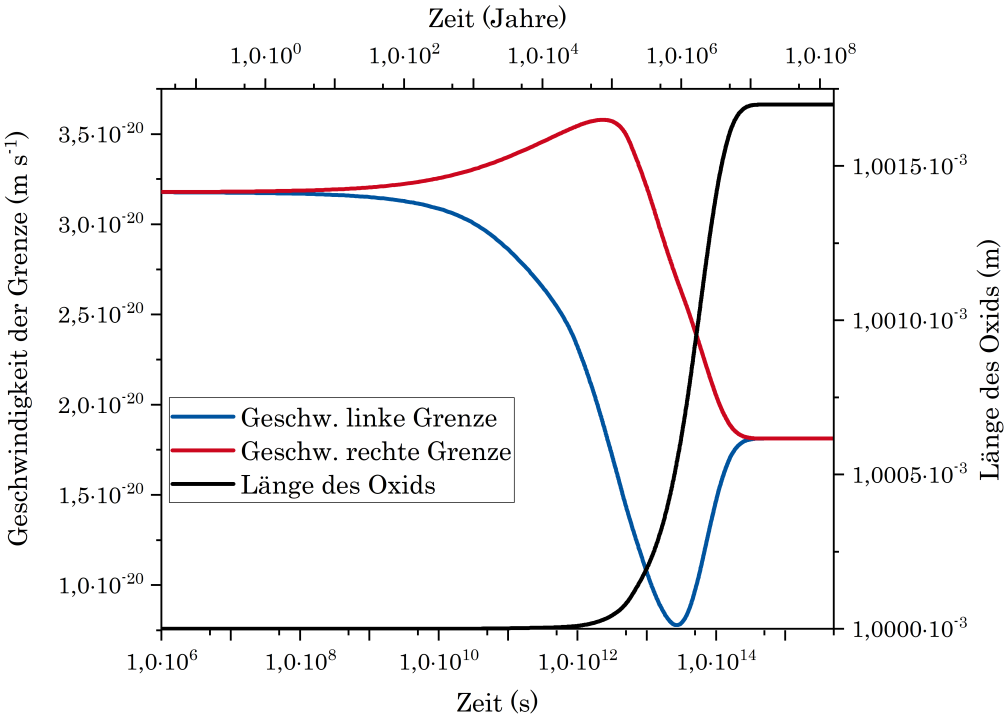


Abbildung 4.1: Geschwindigkeiten der Grenzen und Länge des Oxids als Funktion der Zeit für die Simulation von undotiertem $BaTiO_3$ mit, abgesehen von der Konzentration der Akzeptoren, den Standardparametern aus Tabelle 4.2. Die linke Seite ist A-reich, die rechte B-reich. Die Zeitachse ist logarithmisch skaliert.

maßgeblich beeinflussen (vgl. Kap. 2.4), gleichen sich beide Geschwindigkeiten an, bis ein stationärer Zustand erreicht wird, in dem die Länge des Oxids konstant bleibt. Es ist weiter zu erkennen, dass dieser stationäre Zustand erst nach etwa $5 \cdot 10^{14}$ s erreicht wird, was etwa 15,8 Millionen Jahren entspricht und somit für reale Experimente viel zu lang ist.

Abbildung 4.2 zeigt für diesen stationären Zustand die Konzentrationsprofile der beiden Kationen, der Sauerstoffionen, der Elektronen und der Elektronenlöcher, alle normiert auf ihren jeweiligen Ausgangswert. Aufgrund der größeren Länge des Oxids im stationären Zustand ist die Anzahl der Gitterplätze gestiegen, während die Anzahl der Kationen konstant blieb, sodass der über die Oxiddicke gemittelte Wert für die normierten Konzentration im Laufe der Simulation abnimmt. Der Wert für den stationären Zustand bei diesen Parametern liegt bei 0,9983 und wird für beide Achsen durch die gestrichelten Linien angezeigt. Da die Länge des Oxids zugenommen hat, liegt die rechte Achse nicht mehr bei genau 1,0 mm, was jedoch durch die geringe Änderung von weniger als 0,2 % mit bloßem Auge nicht zu erkennen ist. Im Gegensatz dazu ist zu erkennen, dass die Konzentrationsprofile aller mobilen Spezies nun

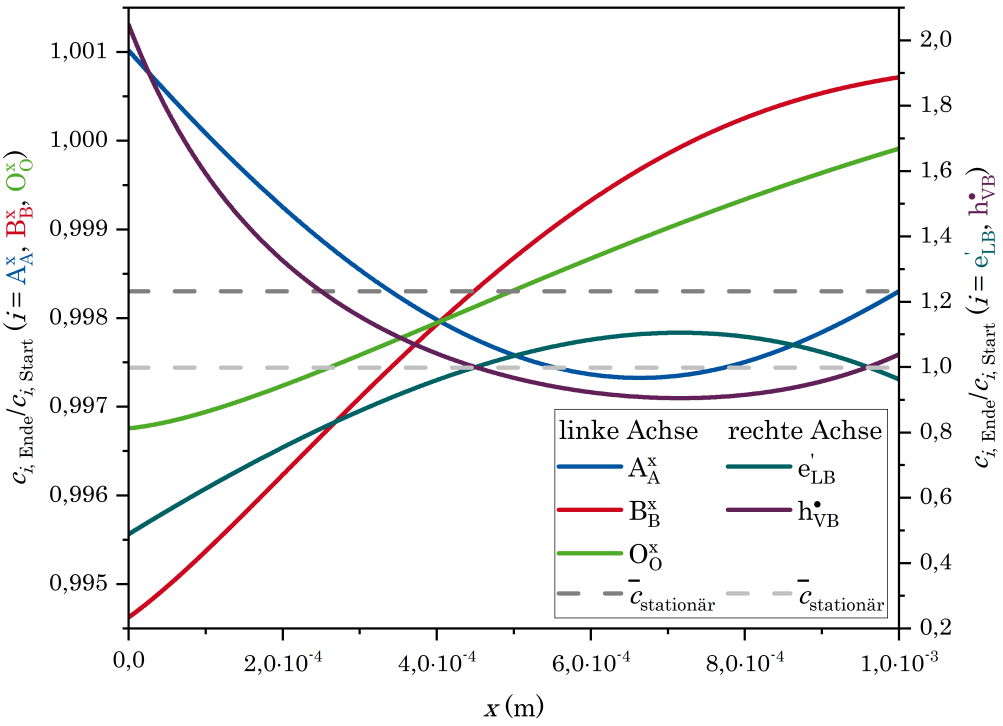


Abbildung 4.2: Profile im stationären Zustand, normiert auf ihre jeweiligen Anfangswerte, für die Simulation von undotiertem $BaTiO_3$ mit, abgesehen von der Konzentration der Akzeptoren, den Standardparametern aus Tabelle 4.2. Die grau gestrichelten Linien bei 0,9983 der jeweiligen Achse kennzeichnen den neuen Mittelwert für die normalisierten Konzentrationen aufgrund der größeren Länge des Oxids im stationären Zustand. Die Koordinate $x = z - z(t)|_{\text{links}}$ ist die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze. Links (bei $x = 0\,\text{mm}$) ist die Anode, rechts die Kathode.

Gradienten aufweisen. Aufgrund ihrer höheren Mobilität reichern sich die B-Kationen auf der rechten Seite, der Kathode, an, während die A-Kationen zurückbleiben und sich an der Anode ansammeln, sodass sich das Oxid wie erwartet entmischt. Während das Profil der B-Kationen leicht gekrümmt ist, aber ansonsten einen kontinuierlichen Anstieg zeigt, weist das Profil der A-Kationen ein flaches Minimum auf. Dies lässt sich durch eine Kombination aus den Randbedingungen und dem Wachstum des Oxids erklären. Intuitiv wäre ein niedrigerer Wert für die Konzentration der A-Kationen am rechten Rand und kein Minimum zu erwarten. Eine niedrigere Konzentration von A-Kationen würde jedoch zu einer höheren Konzentration von A-Leerstellen führen, die im Gegenzug niedrigere Konzentrationen von B- und O-Leerstellen erzwingen würde (s. Schottky-Produkt in Gl. 2.9), was nicht möglich ist, da alle drei Leerstellenkonzentrationen gekoppelt sind (s. Ladungsneutralität in Gl. 4.18). Das Wachstum des Oxids ist nun der Grund dafür, dass es kein kontinuierlich sinkendes Profil zwischen

den Werten an den Grenzen gibt. Durch das Wachstum des Oxids hat sich die Anzahl aller Gitterplätze und damit auch die der A-Plätze erhöht, während die Anzahl der A-Kationen konstant geblieben ist, sodass nicht genügend A-Kationen vorhanden sind, um alle Plätze zu füllen, die für ein monoton steigendes Profil gefüllt werden müssten. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungen von A- und B-Kationen sind ihre Profile nicht symmetrisch zueinander. Das Profil für die Sauerstoffionen wird entsprechend Gleichung 4.18 berechnet, wobei die Konzentration der B-Leerstellen durch die größere Ladung einen größeren Einfluss hat als die Konzentration der A-Leerstellen. Daher ist das Profil der Sauerstoffionen mit dem der B-Kationen vergleichbar und zeigt ebenfalls ein Maximum an der Kathode auf der rechten Seite. Schließlich hat das Profil der Elektronen ein Maximum und liegt bei etwas niedrigeren Werten als eins, was bedeutet, dass die Anzahl der Elektronen in der Probe im Vergleich zum Anfangswert abgenommen hat. Da sich das Profil für die Elektronenlöcher direkt über Gleichung 2.6 aus dem Profil der Elektronen ergibt, weist auch dieses eine leichte Krümmung auf, jedoch in die entgegengesetzte Richtung.
Abbildung 4.3 zeigt die Profile für das elektrochemische Potential der Elektronen η_{e^-}

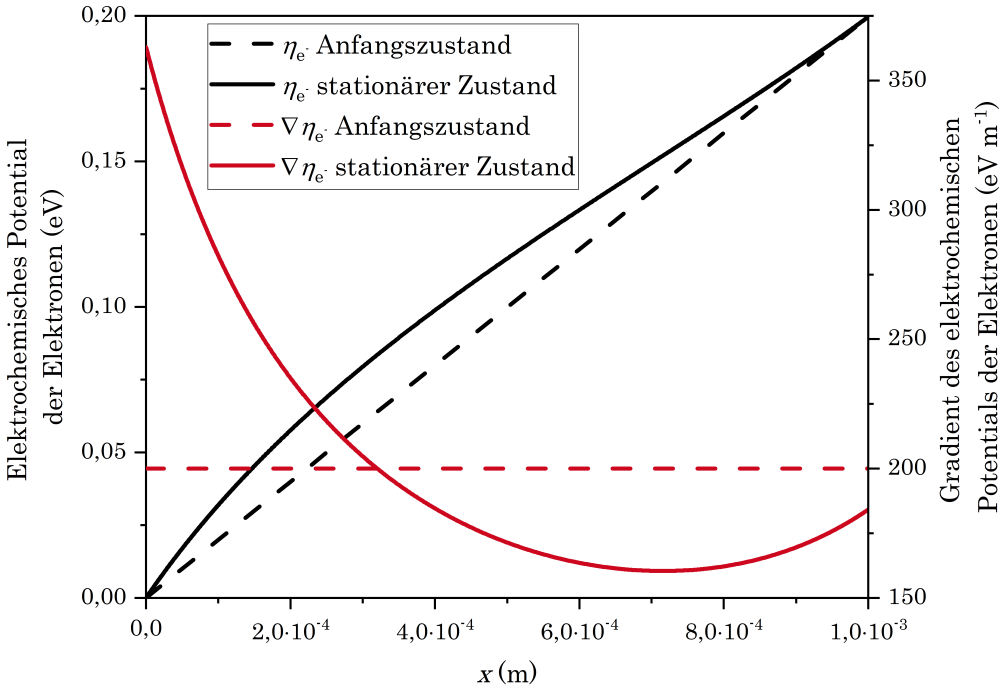


Abbildung 4.3: Anfangs- und stationäre Profile des elektrochemischen Potentials der Elektronen η_{e^-} und dessen Gradient $\nabla\eta_{e^-}$ für die Simulation von undotiertem $BaTiO_3$ mit, abgesehen von der Konzentration der Akzeptoren, den Standardparametern aus Tabelle 4.2. Die Koordinate $x = z - z(t)|_{\text{links}}$ ist die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze. Links (bei $x = 0\,\text{mm}$) ist die Anode, rechts die Kathode.

und seinen Gradienten $\nabla\eta_{e^-}$, der die Anfangstriebkraft für alle Transportprozesse darstellt. Die Unterschiede zwischen den stationären Zuständen und den zugehörigen Anfangszuständen sind eher gering, sodass diese Werte für diesen Parametersatz in grober Näherung als linear und konstant hätten behandelt werden können.
Das Diagramm in Abbildung 4.4 zeigt, dass das Schottky-Produkt nicht konstant bleibt, genauso wie ein berechneter Wert innerhalb der Probe, der dem Sauerstoffpartialdruck entspricht und im Folgenden Sauerstoffpartialdruck-Äquivalent genannt wird. Lediglich an den Grenzen sind beide Werte durch die Randbedingungen in den Gleichungen 2.9, 4.22 und 4.23 festgelegt. Dies bedeutet, dass sich in dem betrachteten Einkristall eine interne Übersättigung von Leerstellen aufbaut und ein interner Sauerstoffpotentialgradient entsteht. Diese beiden Gradienten wirken als zusätzliche Triebkräfte für die Flüsse aller mobilen Spezies.

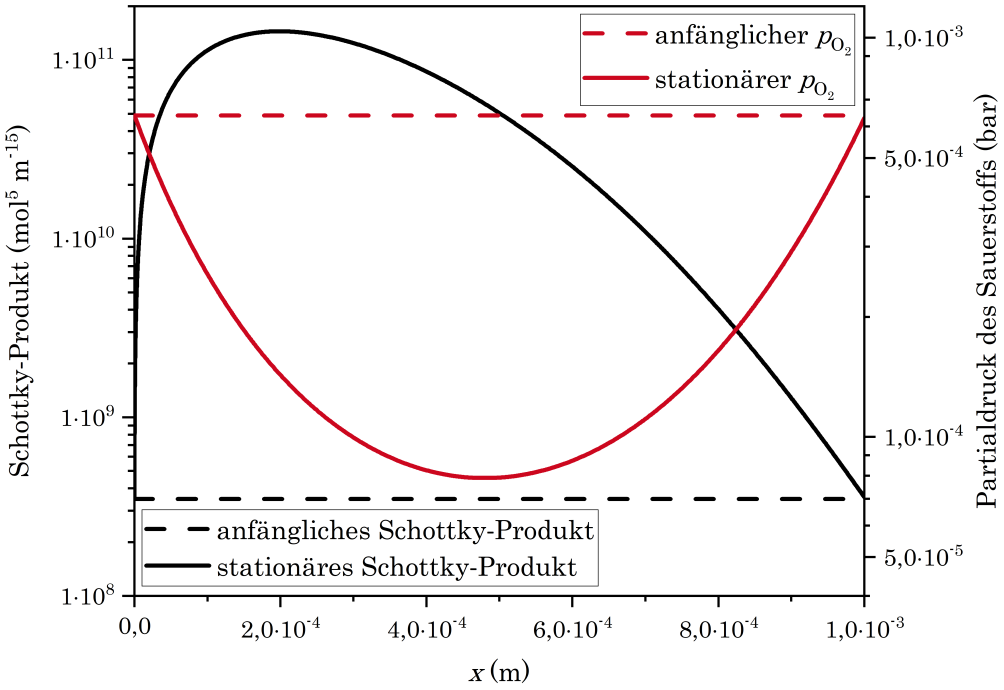


Abbildung 4.4: Anfangs- und stationäre Profile des Schottky-Produkts (s. Gl. 2.9) und des Sauerstoffpartialdruck-Äquivalents (s. Gl. 4.20) für die Simulation von undotiertem $BaTiO_3$ mit, abgesehen von der Konzentration der Akzeptoren, den Standardparametern aus Tabelle 4.2. Die Koordinate $x = z - z(t)|_{\text{links}}$ ist die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze. Links, bei $x = 0\,\text{mm}$, ist die Anode, rechts die Kathode.

4.3.2 Kinetische Entmischung in Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$

Um die kinetische Entmischung in Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$ zu simulieren, werden die Materialparameter aus Tabelle 4.2 verwendet, wobei die Konzentration des dreifach positiv geladenen Akzeptor-Kations auf dem B-Untergitter auf 1,8 % aller besetzten Plätze gesetzt wurde und die Sprungfrequenz der Akzeptoren $\omega_{\mathrm{Acc}_{\mathrm{B}}'}$ so gewählt wurde, dass die anfänglichen elektrochemischen Mobilitäten von Akzeptoren und B-Kationen identisch sind.
Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.5, 4.6, 4.8 und 4.9 dargestellt und mit den Ergebnissen der Simulationen für undotiertes $BaTiO_3$ in den Abbildungen 4.1-4.4 vergleichbar. Abbildung 4.5 zeigt, dass die beiden Geschwindigkeiten der Grenzen auch hier nicht identisch sind, sodass die Länge des Oxids mit der Zeit zunimmt. Es fällt jedoch auf, dass der stationäre Zustand nach etwa $2 \cdot 10^{16}$ s erreicht wird, was deutlich länger ist als die $5 \cdot 10^{14}$ s bei der Simulation von undotiertem $BaTiO_3$. Darüber hinaus gibt es nun zwei Schritte. Zunächst ändern sich sowohl die Geschwindigkeiten als auch die Länge stark, bevor die Werte ab $5 \cdot 10^{14}$ s fast parallel ansteigen und schließlich den stationären Zustand erreichen. Hierbei ist zu beachten, dass die beiden

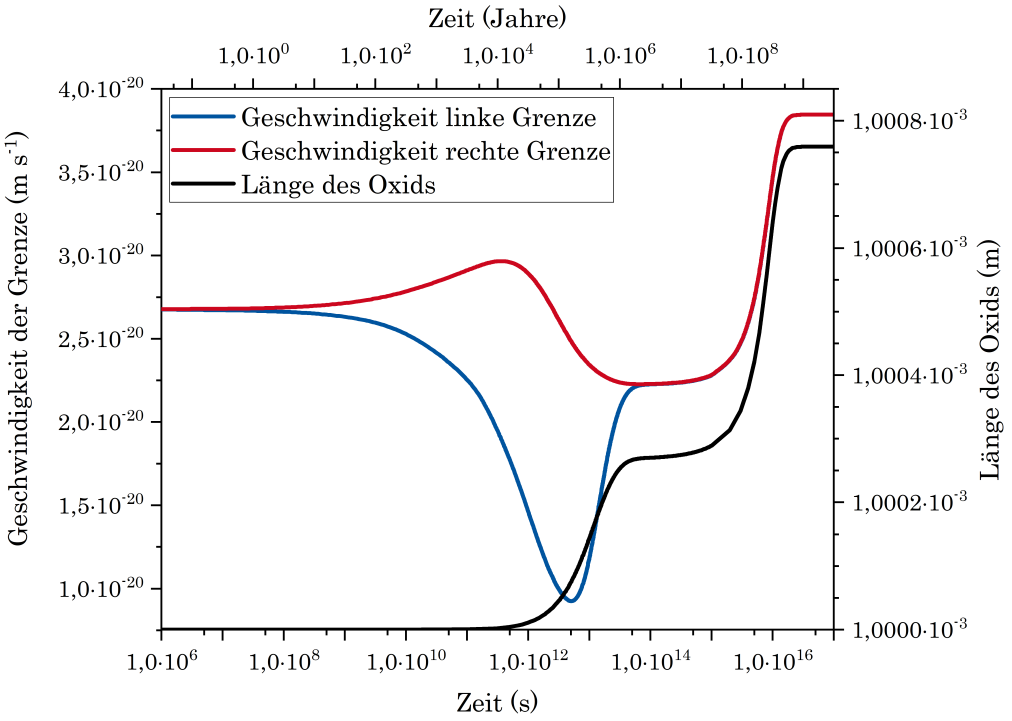


Abbildung 4.5: Geschwindigkeiten der Grenzen und Länge des Oxids als Funktion der Zeit für die Simulation von Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$ mit den Standardparametern aus der Tabelle 4.2. Die linke Seite ist A-reich, die rechte B-reich. Die Zeitachse ist logarithmisch skaliert.

Geschwindigkeiten in dem zweiten Schritt nur deutlich näher beieinander liegen, aber nicht identisch sind, sodass das Oxid weiter wächst. Durch die logarithmische Zeitskala scheint es auf den ersten Blick so, als würde das Oxid schneller wachsen. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass das Oxid tatsächlich deutlich langsamer wächst als im ersten Schritt. Dieser zweischrittige Prozess ist offensichtlich auf die Akzeptoren zurückzuführen, sodass zunächst deren Profil betrachtet wird.
Abbildung 4.6 zeigt die Konzentrationsprofile der drei Kationen, der Sauerstoffionen, der Elektronen und der Elektronenlöcher im stationären Zustand, alle normiert auf ihren jeweiligen Anfangswert. Während das Profil der A-Kationen nur geringe Abweichungen vom Profil ohne Akzeptoren in Abbildung 4.2 und das Profil der B-Kationen die gleiche Form aufweist, ist das Profil der Akzeptoren unerwartet. Da die Sprungfrequenz und damit der Diffusionskoeffizient der Akzeptoren so gewählt wurde, dass die elektrochemischen Mobilitäten von Akzeptoren und B-Kationen zu Beginn der Simulation identisch und größer als die der A-Kationen waren, ist intuitiv zu erwarten,

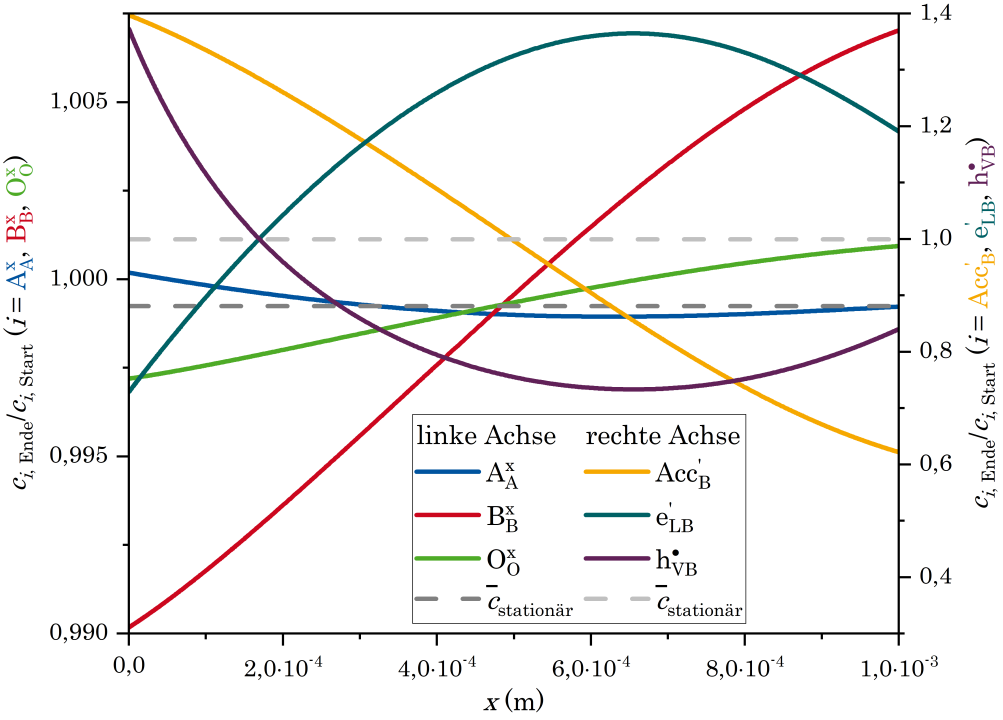


Abbildung 4.6: Profile im stationären Zustand, normiert auf ihre jeweiligen Anfangswerte, für die Simulation von Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$ mit den Standardparametern aus der Tabelle 4.2. Die grau gestrichelten Linien bei 0,9992 der jeweiligen Achse kennzeichnen den neuen Mittelwert für die normalisierten Konzentrationen aufgrund der größeren Länge des Oxids im stationären Zustand. Die Koordinate $x = z - z(t)|_{\text{links}}$ ist die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze. Links (bei $x = 0\,\text{mm}$) ist die Anode, rechts die Kathode.

dass sich die Akzeptoren mit den B-Kationen an der Kathode anreichern. Sie haben jedoch ihr Maximum auf der Anodenseite zusammen mit den A-Kationen, sodass es nicht nur eine Entmischung zwischen A- und B-Untergitter, sondern auch eine deutliche Entmischung auf dem B-Untergitter selbst gibt.
Der Grund dafür liegt in den konzentrationsabhängigen Korrelationsfaktoren für die B-Kationen und Akzeptoren $f_{\mathrm{B}_{\mathrm{B}}^{\times}}$ und $f_{\mathrm{Acc}_{\mathrm{B}}'}$ (s. Gl. 4.32-4.34). Durch die Entmischung mit den A-Kationen ändern sich die Konzentrationen der B- und Akzeptor-Ionen und damit auch deren Korrelationsfaktoren und vor allem ihr Verhältnis zueinander, was zu unterschiedlichen elektrochemischen Mobilitätsprofilen von Akzeptoren und B-Kationen führt, selbst wenn diese zu Beginn der Simulation identisch waren.
Nun stellt sich die Frage, warum sich die Akzeptoren an der Anode und die B-Kationen an der Kathode ansammeln und ob sich dies umkehren lässt, beispielsweise durch die Wahl eines Akzeptors mit einer anderen anfänglichen elektrochemischen Mobilität. Selbst wenn das Oxid mit einem Akzeptor dotiert ist, dessen Anfangsmobilität um den Faktor zwei höher ist als die Anfangsmobilität der B-Kationen, reichern sich die Akzeptoren im stationären Zustand an der Anode an. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen Triebkräften. Zu Beginn der Simulation ist die einzige Triebkraft die angelegte Spannung, die zu einem Driftfluss aller Kationen führt. Durch die höhere Mobilität bewegen sich die Akzeptoren zu Beginn der Simulation erwartungsgemäß schneller als die B-Kationen, wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist. Dort ist die Durchschnittsgeschwindigkeit der drei Kationen im stationären Koordinatensystem gegen die Zeit aufgetragen. Die Durchschnittsgeschwindigkeit ist dabei das arithmetische Mittel der Geschwindigkeitsprofile, die sich wiederum aus den jeweiligen Verhältnissen von Fluss- und Konzentrationsprofilen berechnen. Wie erwartet bewegen sich die Akzeptoren zu Beginn der Simulation doppelt so schnell wie die B-Kationen, während die A-Kationen die langsamste Spezies sind. Mit der Zeit entfaltet sich die Entmischung mit den A-Kationen und es bauen sich Konzentrationsgradienten für alle Kationen auf. Diese Konzentrationsgradienten sind nun für alle Spezies eine weitere Triebkraft, die zu einem Diffusionsfluss aller Kationen führt und für die A-Kationen die Triebkraft des Driftflusses unterstützt und für die B-Kationen und Akzeptoren dieser entgegen wirkt. Im Fall der Akzeptoren ist diese neue Triebkraft so groß ist, dass sie die Triebkraft des Driftflusses überkompensiert und sich die Akzeptoren rückwärts bewegen (s. Abb. 4.7). Während sich bereits nach relativ kurzer Zeit die Geschwindigkeiten der A- und B-Kationen angenähert haben, zeigen die Akzeptoren zu diesem Zeitpunkt jedoch eine geringere Geschwindigkeit, was bedeutet, dass sie sich langsamer als das Oxid bewegen und somit an der Anode zurückbleiben. Um $2 \cdot 10^{13}\,\mathrm{s}$ herum ist die Durchschnittsgeschwindigkeit der Akzeptoren sogar negativ, was bedeutet, dass sie sich nicht nur langsamer als das Oxid, sondern auch absolut, also auf das stationäre Koordinatensystem bezogen, rückwärts bewegen, während

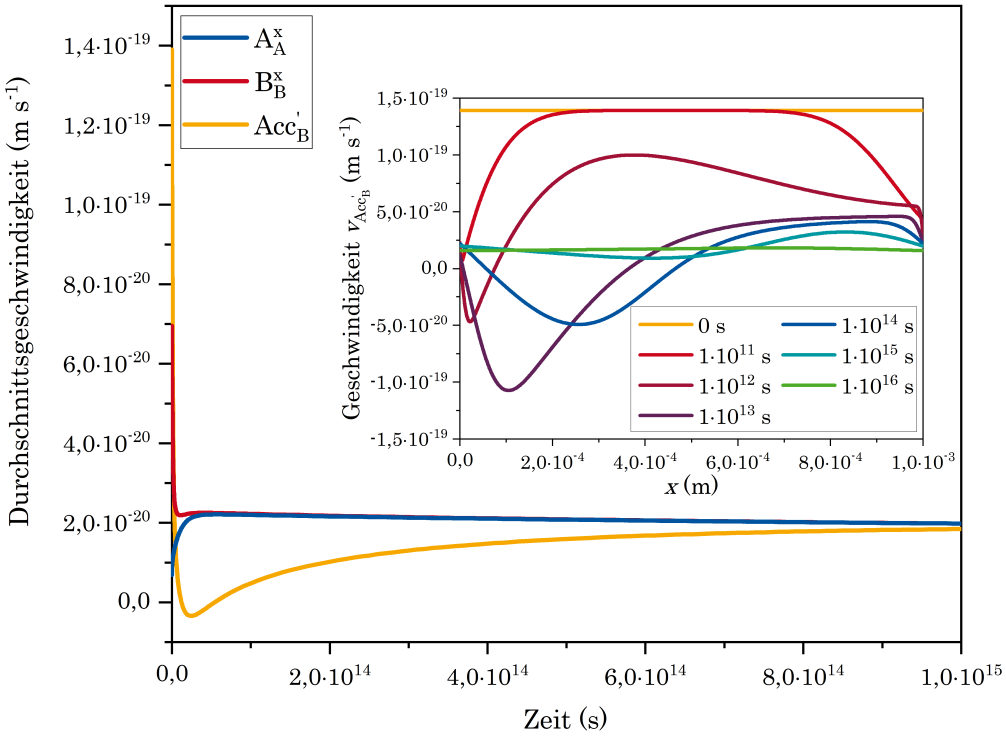


Abbildung 4.7: Auftragung der Durchschnittsgeschwindigkeit aller drei Kationen gegen die Zeit. Die Sprungfrequenzen der B-Kationen und Akzeptoren wurde so gewählt, dass die anfängliche elektrochemische Mobilität der Akzeptoren doppelt so groß ist, wie die der B-Kationen. Ansonsten wurden die Parameter aus Tabelle 4.2 verwendet. Der Einschub zeigt ausgewählte Profile der Akzeptor-Geschwindigkeit zu verschiedenen Zeiten, wobei die Koordinate $x = z - z(t)|_{\text{links}}$ die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze ist. Links (bei $x = 0\,\text{mm}$) ist die Anode, rechts die Kathode.

sich die A- und B-Kationen immer vorwärts bewegen. Dabei ist zu beachten, dass das nur für die Durchschnittsgeschwindigkeit gilt, wie der Einschub in Abbildung 4.7 mit den Profilen der Akzeptor-Geschwindigkeit zeigt. An den Elektroden muss die lokale Geschwindigkeit aller Kationen gleich und somit in diesem Fall positiv sein. Noch größere Unterschiede in den Mobilitäten von Akzeptor und B-Kation sind nicht möglich, da bei einer weiteren Erhöhung der Sprungfrequenz des Akzeptors der zugehörige Diffusionskoeffizient im *random alloy model* gegen einen konstanten Wert konvergiert, der nur unwesentlich größer ist als der hier verwendete. Da sich durch die Entmischung zwischen A- und B-Untergitter die A-Kationen an der Anode anreichern und die Konzentration der Akzeptoren nicht groß genug ist, um die fehlende Ladung der A-Kationen an der Kathode zu kompensieren, werden sich immer die B-Kationen an der Kathode anreichern. Die Simulationen mit den Standardparametern (s. Tab. 4.2) zeigen das gleiche Verhalten, mit dem einzigen Unterschied, dass dort zu Beginn die B-Kationen und Akzeptoren gleich schnell sind und das Verhalten etwas schwächer ist.

Da diese Rückbewegung Zeit braucht, wird der stationäre Zustand so viel später erreicht, als in Simulationen ohne Akzeptoren. Sie ist auch der Grund, warum die Abweichungen des Profils der B-Kationen vom Anfangsprofil deutlich größer sind und warum die Länge des Oxids im Vergleich zu den Ergebnissen für undotiertes $BaTiO_3$ kleiner ist (s. Abb. 4.1). Durch die Entmischung im B-Untergitter kann das Profil der B-Kationen eine deutlich größere Steigung aufweisen. Die geringere Konzentration der Akzeptoren an der Kathode schafft freie Plätze für die B-Kationen, während die Akzeptoren an der Anode einige der B-Leerstellen füllen, was notwendig ist, um die Randbedingungen (s. Gl. 2.9, 4.18 und 4.20) zu erfüllen. Durch die erhöhte Konzentration von A-Kationen an der Anode muss die Konzentration von B-Leerstellen dort ebenfalls zugenommen haben, um die Randbedingung des konstanten Schottky-Produkts zu erfüllen. Daher wandern die B-Kationen zur Kathode und reichern sich dort an, solange es dort freie Plätze gibt. Wenn diese besetzt sind, muss das Oxid wachsen und so neue Plätze schaffen. Aufgrund der geringeren Akzeptor-Konzentration an der Kathode stehen mehr Plätze für die B-Kationen zur Verfügung, sodass die Notwendigkeit neue Plätze zu schaffen geringer ist und das Oxid kleiner bleiben kann als bei den Simulationen für undotiertes $BaTiO_3$.

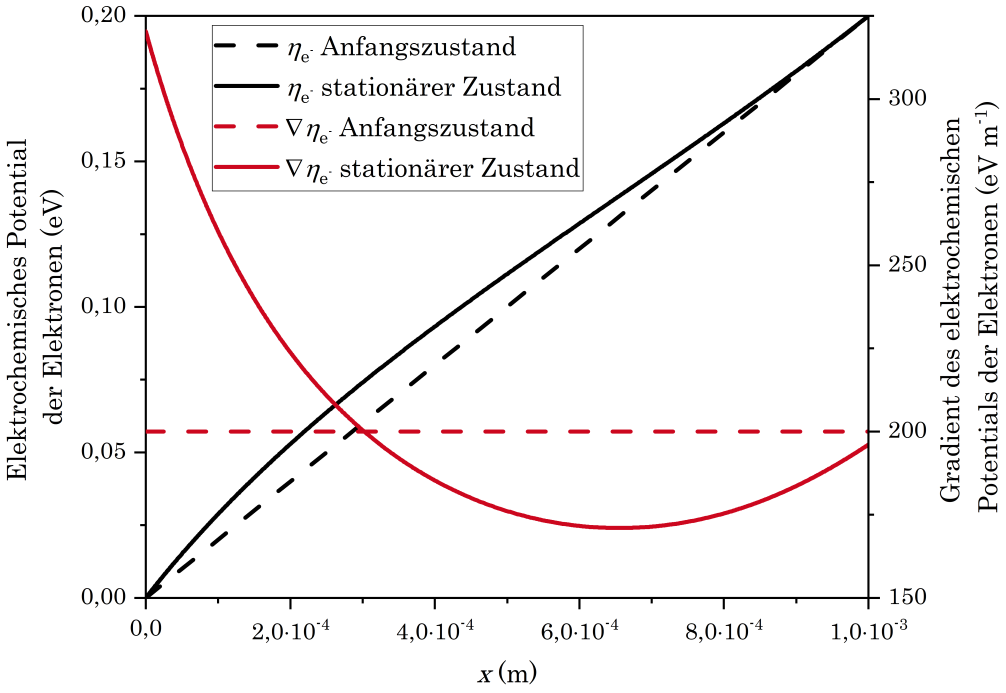


Abbildung 4.8: Anfangs- und stationäre Profile des elektrochemischen Potentials der Elektronen η_{e^-} und dessen Gradient $\nabla\eta_{e^-}$ für die Simulation von Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$ mit den Standardparametern aus der Tabelle 4.2. Die Koordinate $x = z - z(t)|_{\text{links}}$ ist die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze. Links (bei $x = 0\,\text{mm}$) ist die Anode, rechts die Kathode.

Das Profil für die Sauerstoffionen wird über die Ladungsneutralität in Gleichung 4.18 berechnet und da die Konzentrationen der Kationenleerstellen vergleichsweise gering sind, sind die Akzeptoren der Haupteinflussfaktor für dieses Profil. Dementsprechend befinden sich die Sauerstoffleerstellen zusammen mit den Akzeptoren an der Anode oder, wie in Abbildung 4.6 gezeigt, reichern sich die Sauerstoffionen an der Kathode an. Schließlich hat das Profil für die Elektronen ein Maximum und liegt bei etwas höheren Werten als eins, was bedeutet, dass die Anzahl der Elektronen in der Probe im Vergleich zum Anfangswert zugenommen hat. Da sich das letzte Profil für die Elektronenlöcher erneut direkt über Gleichung 2.6 aus dem Profil der Elektronen ergibt, weist dieses ein Minimum auf.

Das elektrochemische Potential der Elektronen η_{e^-} und dessen Gradient $\nabla\eta_{e^-}$ in Abbildung 4.8 zeigen nur geringe Abweichungen von den entsprechenden Diagrammen für die undotierten Simulationen (s. Abb. 4.3).

Abbildung 4.9 zeigt die Anfangs- und stationären Profile des Schottky-Produkts und des Sauerstoffpartialdruck-Äquivalents, deren Formen wiederum denen der Simulationen von undotiertem $BaTiO_3$ ähneln (s. Abb. 4.4). Bei den Simulationen von Akzeptor-

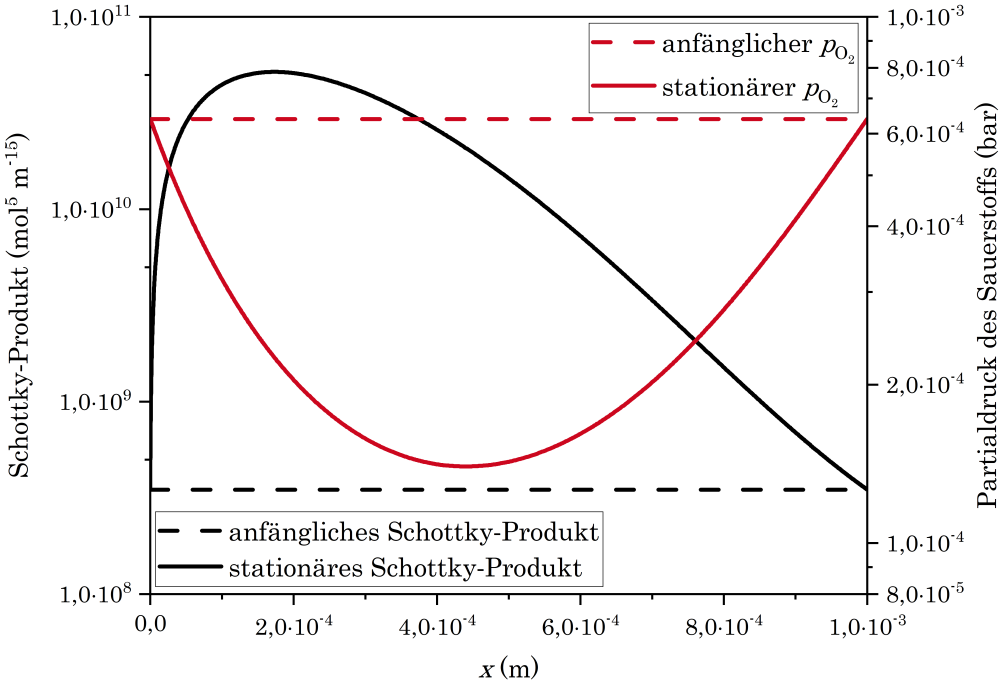
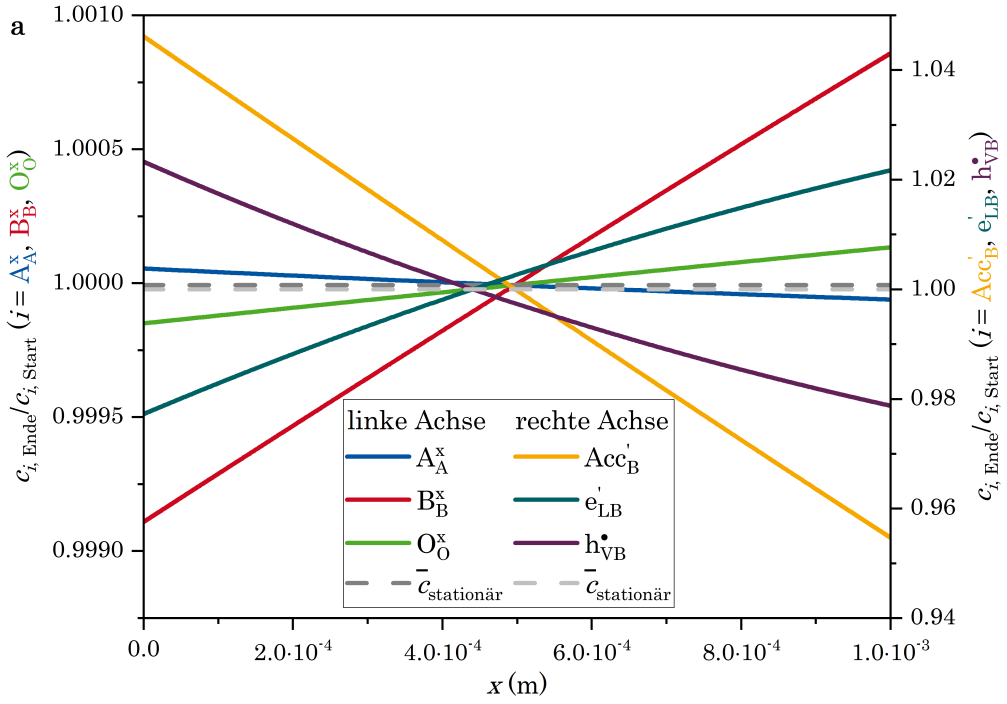


Abbildung 4.9: Anfangs- und stationäre Profile des Schottky-Produkts (s. Gl. 2.9) und des Sauerstoffpartialdruck-Äquivalents (s. Gl. 4.20) für die Simulation von Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$ mit den Standardparametern aus der Tabelle 4.2. Die Koordinate $x = z - z(t)|_{\text{links}}$ ist die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze. Links (bei $x = 0\,\text{mm}$) ist die Anode, rechts die Kathode.

dotiertem $BaTiO_3$ sind nur die Werte für das Schottky-Produkt innerhalb des Oxids geringer, was bedeutet, dass eine geringere Übersättigung mit Leerstellen innerhalb des Oxids vorliegt, verglichen mit den Simulationen von undotiertem $BaTiO_3$.

4.3.3 Einfluss von Spannung, Länge des Oxids und Temperatur

Auch wenn die Materialparameter durch das Material, hier $BaTiO_3$, festgelegt sind (s. Tab. 4.2), gibt es einige Variablen, die in den Simulationen variiert werden können, wie z. B. die Spannung, die Länge des Oxids oder die Temperatur.
Die wichtigste Variable ist dabei vermutlich die Spannung. Abbildung 4.10 zeigt die Profile im stationären Zustand für drei verschiedene Spannungen, die jeweils um eine Größenordnung voneinander abweichen. Während das mittlere Diagramm für 0,2 V (Abb. 4.10b) die gleichen Profile wie im vorherigen Kapitel zeigt, sind in Abbildung 4.10a die Profile für eine niedrigere Spannung von 0,02 V dargestellt. Das allgemeine Verhalten wie die Anreicherung der B-Kationen an der Kathode und die Anreicherung der A-Kationen an der Anode ist identisch, aber bei 0,02 V sind die Profile nicht gekrümmt und die Abweichungen von den Anfangswerten geringer. An der Anode beispielsweise sank die Konzentration der B-Kationen im stationären Zustand auf einen Wert von 99,9 % im Vergleich zum Ausgangswert, während sie jedoch bei der vorherigen Simulation mit der höheren Spannung von 0,2 V auf 99,0 % sank. Da dieses Verhalten auch auf die A-Kationen zutrifft, ist die Entmischung bei der niedrigen Spannung deutlich schwächer ausgeprägt als bei der höheren Spannung. Bei



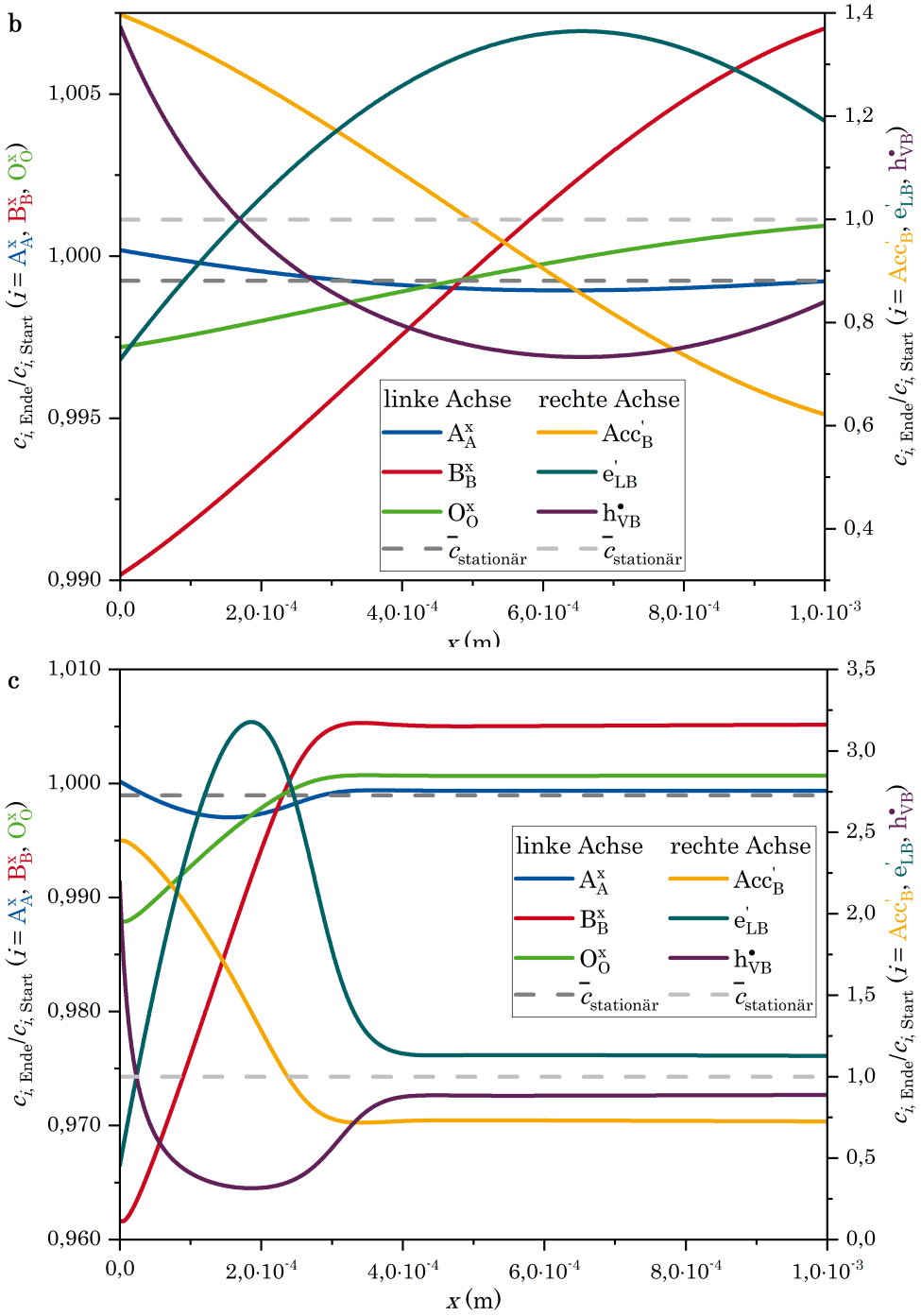


Abbildung 4.10: Profile im stationären Zustand, normiert auf ihre jeweiligen Anfangswerte, für Simulationen mit den Standardparametern (s. Tab. 4.2) ausgenommen die Spannungen, die in **a** 0,02 V in **b** 0,2 V und in **c** 2 V betragen. Die grau gestrichelten Linien kennzeichnen den neuen Mittelwert für die normalisierten Konzentrationen aufgrund der größeren Länge des Oxids im stationären Zustand.

den Profilen für 2 V in Abbildung 4.10c ist nun keine Ähnlichkeit mehr mit den Profilen für die niedrigeren Spannungen zu erkennen. An der Anode ist die Konzentration der A-Kationen bei allen drei Spannungen so stark gestiegen, dass nahezu alle verfügbaren A-Plätze besetzt sind. Der Unterschied der einzelnen Spannungen wird erst deutlich, wenn nicht mehr Profile, sondern konkrete Zahlen betrachtet werden. Bei der höchsten Spannung von 2 V ist die Konzentration der A-Kationen an der Anode so stark gestiegen, dass die Konzentration der A-Leerstellen auf einen Wert von $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ % aller verfügbaren Plätze gesunken ist. Damit ist dieser Wert etwa zwei Größenordnungen kleiner als der Wert für die mittlere Spannung von 0,2 V. Dort sank die Konzentration der A-Leerstellen an der Anode nur auf einen Wert von $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ % aller verfügbaren Plätze. Um die Randbedingung eines konstanten Schottky-Produkts (s. Gl. 2.9) und der Ladungsneutralität (s. Gl. 4.18) an der Anode zu erfüllen, muss die Konzentration der Leerstellen sowohl im B- als auch im O-Untergitter dort deutlich zunehmen. Um dies zu erreichen, diffundieren die B-Kationen von der Anode zur Kathode, wo sich auch die O-Anionen anreichern. Da die Plätze in den Gitterebenen direkt neben der Kathode selbst bei Vollbesetzung nicht ausreichen, um genügend B-Kationen aufzunehmen, werden auch die benachbarten Ebenen gefüllt, was zu den nahezu konstanten Profilen auf der rechten Seite des Oxids führt. Dabei ist wichtig zu beachten, dass Vollbesetzung nicht bedeutet, dass ausnahmslos alle Plätze besetzt sind. Diese Leerstellenkonzentration von null würde die Schottky-Randbedingungen verletzten (s. Gl. 2.9). Direkt an der Kathode bleiben in diesem Fall $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ % der B-Plätze unbesetzt. Ähnlich wie bei den 0,2-V-Simulationen in Abbildung 4.5 ist auch hier das Oxid gewachsen, in diesem Fall um 0,1 %. Dieses längere Oxid führt auch zu einem tieferen Minimum im Profil der A-Kationen als bei der niedrigeren Spannung von 0,2 V. Letztendlich ist wichtig zu beachten, dass die Zusammensetzungen an den Elektroden möglicherweise bereits außerhalb des Stabilitätsbereichs des Oxids liegt, was nur möglich wäre, wenn die Bildung neuer Phasen durch eine hohe Keimbildungsbarriere verhindert würde. Für Oxide ohne diese Keimbildungsbarriere wären Zusammensetzungen außerhalb des Stabilitätsbereichs nicht stabil und das Oxid würde sich zersetzen bevor diese Zusammensetzungen erreicht würden, was ausführlich in Kapitel 4.3.4 diskutiert wird.
Im Gegensatz zur Änderung der Spannung hat eine Änderung der Probenlänge keine Auswirkungen auf die Profile im stationären Zustand. Allerdings sind alle zeitbezogenen Phänomene betroffen. Wie erwartet, erreichen kürzere Proben den stationären Zustand früher als längere Proben. Für jede Größenordnung in der Länge des Oxids ändert sich die Zeit um zwei Größenordnungen, wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist, da die Steigung in der doppelt logarithmischen Auftragung genau zwei beträgt.
Eine Veränderung der Temperatur hat mehrere Auswirkungen. Zum einen führt eine höhere Temperatur zu einer höheren Schottky-Konstante und damit zu größeren Leerstellenkonzentrationen. Zum anderen führt eine höhere Temperatur nicht nur

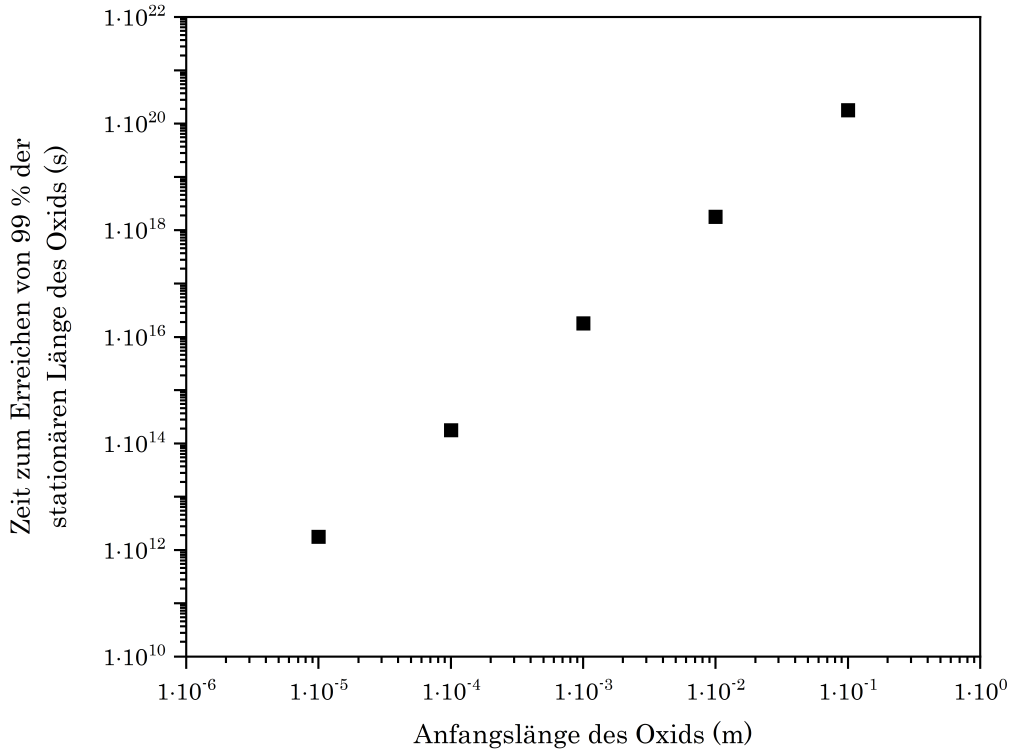


Abbildung 4.11: Zeit bis 99 % der stationären Länge des Oxids erreicht sind in Abhängigkeit von der Anfangslänge des Oxids. Die quadratische Abhängigkeit von Zeit und Anfangslänge zeigt sich in der Steigung, die in dieser doppelt logarithmischen Auftragung einen Wert von genau zwei hat.

zu größeren Diffusionskoeffizienten, sondern auch zu einem veränderten Verhältnis zwischen diesen. Die Diffusionskoeffizienten der beiden Kationen sind bei 1100 °C mit Werten von $D_{\mathrm{Ba^{2+}},1100\,^\circ\mathrm{C}} = 7{,}96 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$ und $D_{\mathrm{Ti^{4+}},1100\,^\circ\mathrm{C}} = 2.76 \cdot 10^{-22}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$ um mehr als eine Größenordnung größer als bei 1000 °C während sich das Verhältnis $D_{\mathrm{Ti^{4+}}} : D_{\mathrm{Ba^{2+}}}$ von 5,02 (1000 °C) auf 3,47 (1100 °C) ändert.[74] Gleichzeitig stieg die anfängliche Leerstellenkonzentration sowohl im A- als auch im B-Untergitter von $1{,}84 \cdot 10^{-2}$ % (1000 °C) auf $2{,}35 \cdot 10^{-1}$ % (1100 °C).

Die Ergebnisse für 1100 °C sind in den Abbildung 4.12 und 4.13 dargestellt. Während die Profile ähnlich, aber nicht identisch zu denen bei 1000 °C sind (s. Abb. 4.6), zeigt Abbildung 4.12, dass sich die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands im Vergleich zu 1000 °C um einen Faktor von etwa 20 verringert hat. Simulationen von hypothetischen Materialien, bei denen nur die Größenordnung der Diffusionskoeffizienten für A und B, nicht aber ihr Verhältnis unterschiedlich ist, haben identische Profile. In diesem Fall verkürzt sich die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands um eine Größenordnung für jede Größenordnung, um die die Diffusionskoeffizienten erhöht werden. Simulationen, bei denen entweder die Anfangskonzentration der Leerstellen

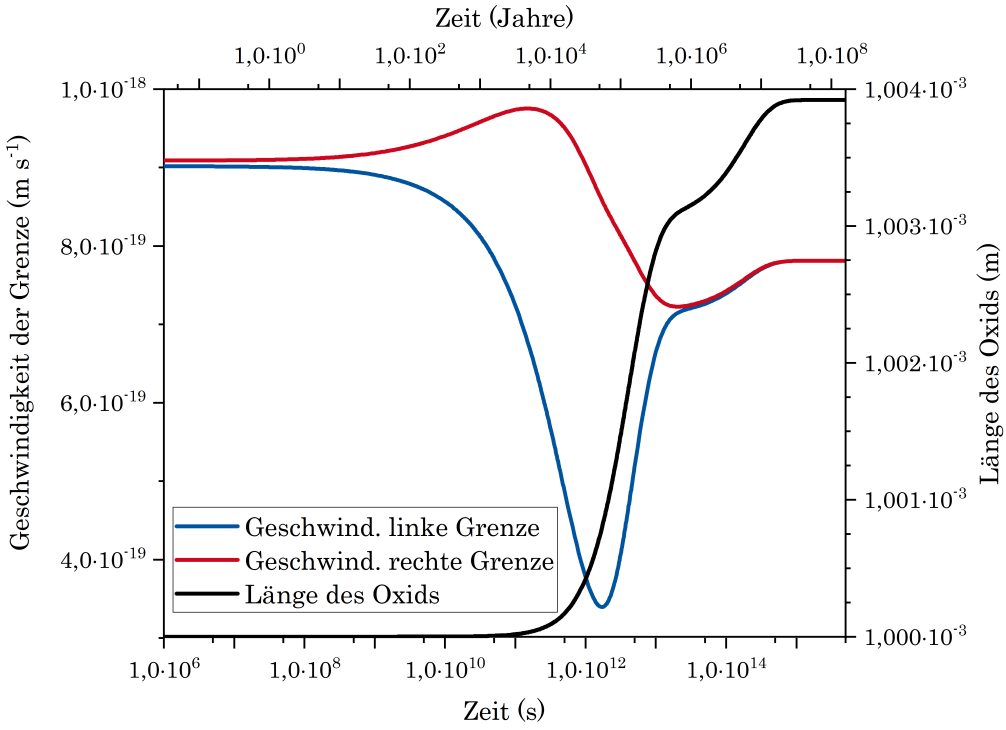


Abbildung 4.12: Geschwindigkeiten der Grenzen und Länge des Oxids als Funktion der Zeit für die Simulation bei 1100 °C mit ansonsten Standardparametern aus Tabelle 4.2. Die linke Seite ist A-reich, die rechte B-reich. Die Zeitachse ist logarithmisch skaliert.

oder das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten geändert wird (s. Kap. 4.3.5 für weitere Einzelheiten), wirken sich auf die Form der Profile aus, haben aber keine großen Auswirkungen auf die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands. Ein Vergleich des Kationenverhältnisses r im stationären Zustand zeigt, wie sich die höhere Temperatur von 1100 °C auf die Entmischung auswirkt. Mit Werten von 1,0152 (Anode) und 0,9943 (Kathode) für die hohe Temperatur im Vergleich zu 1,0027 (Anode) und 0,9991 (Kathode) für 1000 °C ist die Entmischung bei der hohen Temperatur größer. Dies lässt sich durch die oben erwähnte höhere Leerstellenkonzentration bei höheren Temperaturen aufgrund der höheren Schottky-Konstante erklären.

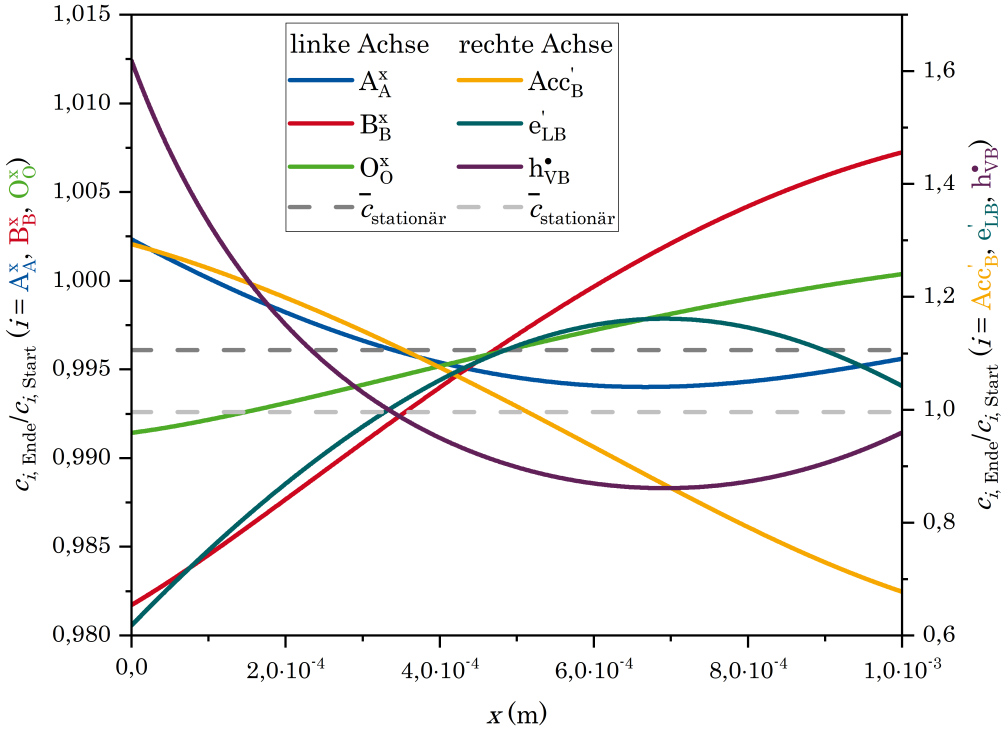


Abbildung 4.13: Profile im stationären Zustand, normiert auf ihre jeweiligen Anfangswerte, für die Simulation bei 1100 °C mit ansonsten Standardparametern aus Tabelle 4.2. Die grau gestrichelten Linien bei 0,9961 der jeweiligen Achse kennzeichnen den neuen Mittelwert für die normalisierten Konzentrationen aufgrund der größeren Länge des Oxids im stationären Zustand. Die Koordinate $x = z - z(t)|_{links}$ ist die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze. Links (bei $x = 0\,mm$) ist die Anode, rechts die Kathode.

4.3.4 Stabilitätsbereich und kinetische Zersetzung

Wenn die Grenze des Stabilitätsbereichs von $BaTiO_3$ auf der Ba-reichen oder Ti-reichen Seite erreicht wird, zersetzt sich das Oxid. Sind die Werte für die partiellen Schottky-Konstanten (s. Gl. 4.37 und 4.38) für die jeweiligen Einbaureaktionen (s. Gl. 4.35 und 4.36) bekannt, kann dieser Stabilitätsbereich als Funktion der Temperatur berechnet werden. Beide Gleichungen beschreiben das Gleichgewicht zwischen A-reichem oder B-reichem $BaTiO_3$ und der jeweiligen Nachbarphase, hier gezeigt für AO und BO_2.

$$AO \xrightarrow{ABO_3} A_A^\times + O_O^\times + V_B'''' + 2\,V_O^{\bullet\bullet} \tag{4.35}$$

$$BO_2 \xrightarrow{ABO_3} B_B^\times + 2\,O_O^\times + V_A'' + V_O^{\bullet\bullet} \tag{4.36}$$

$$K_{PS,\,A-reich} = e^{\frac{-\Delta H_{A-reich}}{k_B T}} e^{\frac{\Delta S_{A-reich}}{k_B}} = c_{V_B'''',\,A-reich} \cdot c_{V_O^{\bullet\bullet},\,A-reich}^2 \tag{4.37}$$

$$K_{PS,\,B-reich} = e^{\frac{-\Delta H_{B-reich}}{k_B T}} e^{\frac{\Delta S_{B-reich}}{k_B}} = c_{V_A'',\,B-reich} \cdot c_{V_O^{\bullet\bullet},\,B-reich} \tag{4.38}$$

Um die partiellen Schottky-Konstanten zu berechnen, werden temperaturabhängige Literaturwerte für die minimalen und maximalen Kationenverhältnisse r_{min} und r_{max}, die den Grenzen des Stabilitätsbereichs entsprechen, und Gleichung 4.18 für die Konzentration der Sauerstoffleerstellen benötigt. Unter der Annahme, dass $c_{\mathrm{V''_A}}$ auf der A-reichen Seite im Vergleich zu $c_{\mathrm{V''''_B}}$ vernachlässigbar ist, dass auf der B-reichen Seite $c_{\mathrm{V''''_B}}$ vernachlässigbar gegenüber $c_{\mathrm{V''_A}}$ ist (s. Abb. 2.3b in Kap. 2.1.1) und der Annahme, dass keine Akzeptoren vorhanden sind, wandeln sich die Gleichungen 4.37 und 4.38 in eine kubische Gleichung für die Konzentration der B-Leerstellen und eine quadratische Gleichung für die Konzentration der A-Leerstellen um. Diese Leerstellenkonzentrationen können dann in Gleichungen 4.39 und 4.40 eingesetzt werden, die die Fit-Gleichungen für die Literaturdaten des Stabilitätsbereichs sind, um die Enthalpie- und Entropiewerte ΔH und ΔS zu bestimmen.

$$r_{\mathrm{min}} = 1 - \frac{c_{\mathrm{V''_A,\,B-reich}}}{c_{\mathrm{A\text{-}Plätze}}} \tag{4.39}$$

$$r_{\mathrm{max}} = \frac{1}{1 - \frac{c_{\mathrm{V''''_B,\,A-reich}}}{c_{\mathrm{B\text{-}Plätze}}}} \tag{4.40}$$

Die Enthalpie- und Entropiewerte können dann in einem umgekehrten Prozess verwendet werden, um die Grenzen des Stabilitätsbereichs für andere Temperaturen zu berechnen. Literaturwerte für undotiertes $BaTiO_3$ führen zu der roten Kurve in Abbildung 4.14.[75] Abbildung 4.14 zeigt auch eine schwarze Kurve, die für 1,8 % Akzeptor-Dotierung mit einem dreifach positiv geladenen Ion auf dem B-Untergitter angepasst ist, und eine blaue Kurve, die für eine 1,0 % Donor-Dotierung mit einem dreifach positiv geladenen Ion auf dem A-Untergitter angepasst ist. Unter der Annahme, dass die Dotierung keinen Einfluss auf die Werte der partiellen Schottky-Konstanten hat, werden dieselben Werte und Gleichungen (s. Gl. 4.18 und 4.37-4.40) zur Berechnung des Stabilitätsbereichs von dotiertem $BaTiO_3$ verwendet. Für Akzeptor-dotiertes $BaTiO_3$ werden jedoch die Akzeptoren nicht mehr vernachlässigt, während im Fall des Donor-dotierten $BaTiO_3$ statt Gleichung 4.18 nun Gleichung 4.41 verwendet wird, sodass nun die Donor-Konzentration $c_{\mathrm{D^{\bullet}_A}}$ berücksichtigt werden kann.

$$2\ c_{\mathrm{V''_A}} + 4\ c_{\mathrm{V''''_B}} = 2\ c_{\mathrm{V^{\bullet\bullet}_O}} - c_{\mathrm{D^{\bullet}_A}} \tag{4.41}$$

Wenn einige der B-Kationen durch Akzeptoren ersetzt werden, erhöht sich die Konzentration der Sauerstoffleerstellen (s. Gl. 4.18). Da davon ausgegangen wird, dass die partiellen Schottky-Konstanten von der Dotierung unbeeinflusst bleiben, müssen die Konzentrationen der A- und B-Leerstellen auf der jeweiligen Seite abnehmen, was zu einem kleineren Stabilitätsbereich führt. Bei einer Donor-Dotierung mit einem dreifach

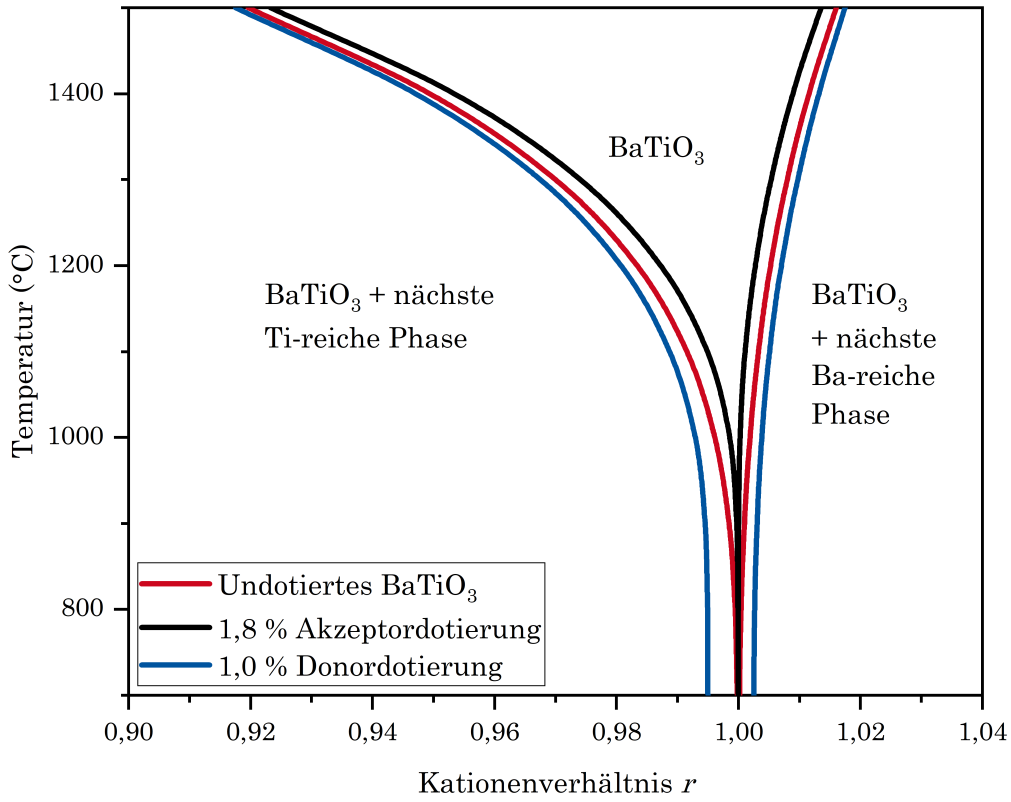
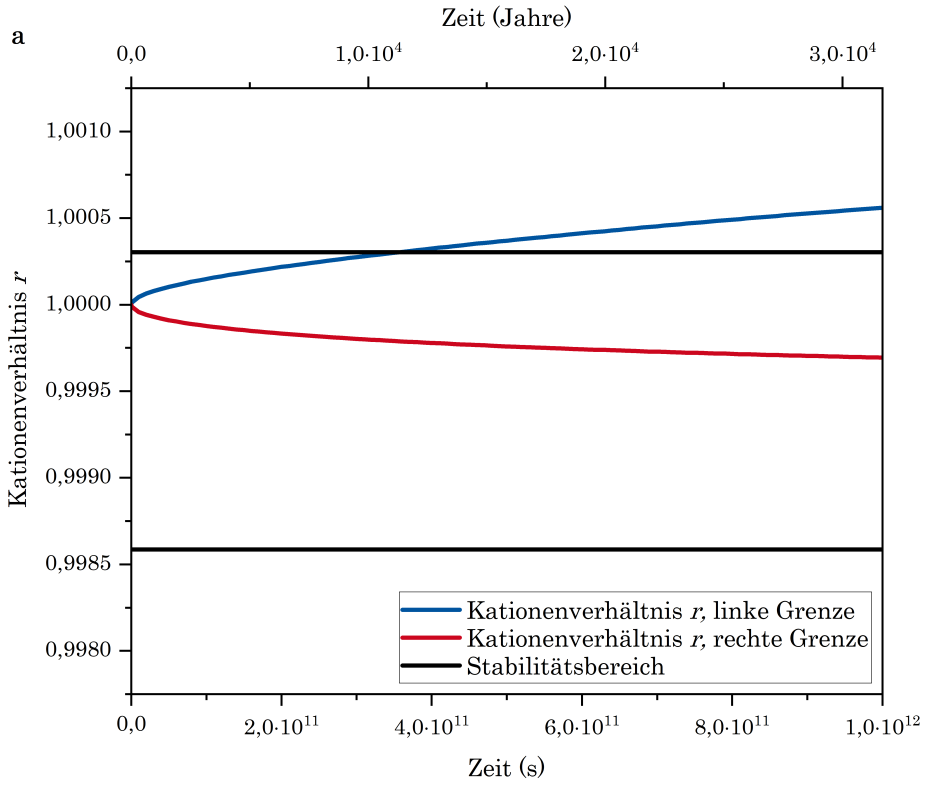
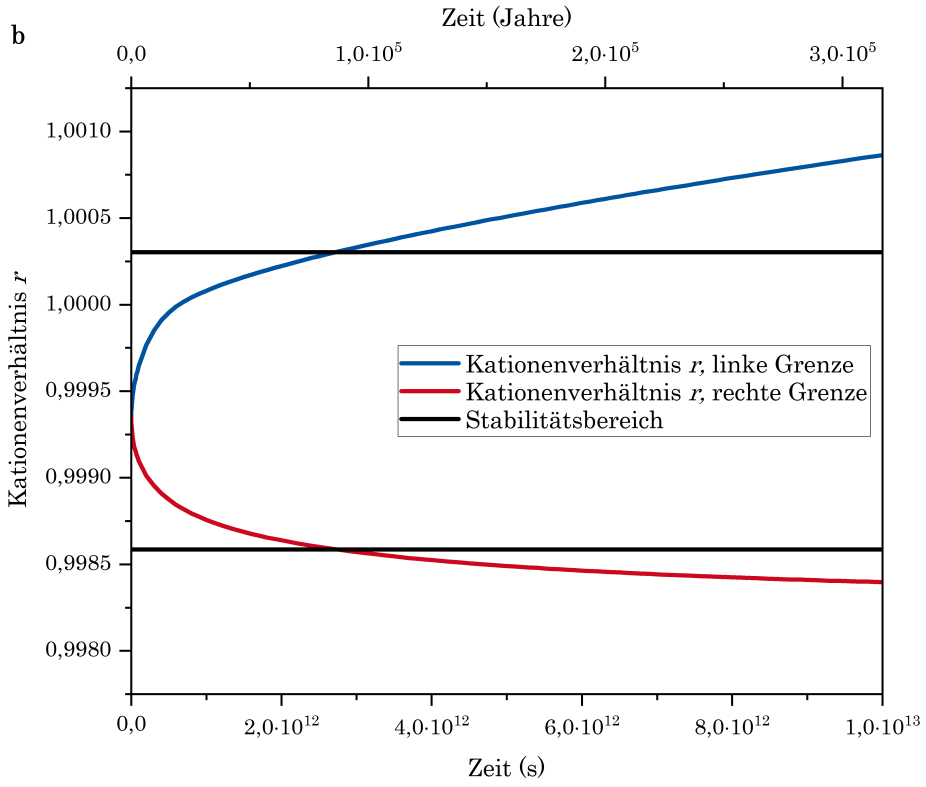


Abbildung 4.14: Stabilitätsbereich von $BaTiO_3$. Das Kationenverhältnis gibt das Verhältnis der besetzten A- zu B-Stellen an $r = c_{A_A^\times} : (c_{B_B^\times} + c_{Acc_B'})$. Die rote Kurve für undotiertes $BaTiO_3$ ist der Literatur entnommen,[75] während die schwarze Kurve für 1,8 % Akzeptor-Dotierung mit einem dreifach positiv geladenen Ion auf dem B-Untergitter und die blaue Kurve für 1,0 % Donor-Dotierung mit einem dreifach positiv geladenen Ion auf dem A-Untergitter angepasst ist. Bei 1000 °C sind die nächsten Ba-reichen und Ti-reichen Phasen laut Literatur $Ba_{1,054}Ti_{0,946}O_{2,946}$ und $BaTi_2O_5$.[75]

positiv geladenen Ion auf dem A-Untergitter nimmt die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ab (s. Gl. 4.41) und damit die Kationleerstellenkonzentration zu, sodass der Stabilitätsbereich größer wird. Es ist auch zu erkennen, dass der Stabilitätsbereich nicht symmetrisch ist.

Abbildung 4.15 zeigt die Zeitabhängigkeit der Kationenverhältnisse r_{links} und r_{rechts} für Akzeptor-dotiertes $BaTiO_3$ mit unterschiedlichen Anfangskationenverhältnissen r^0. In Abbildung 4.15a ist zu erkennen, dass aufgrund des asymmetrischen Stabilitätsbereichs Akzeptor-dotiertes $BaTiO_3$ mit einem Anfangskationenverhältnis von $r^0 = 1$ und den Parametern aus Tabelle 4.2 die Grenze des Stabilitätsbereichs zuerst auf der linken oder Barium-reichen Seite erreicht. Dies geschieht auf der Anodenseite nach etwa $3{,}6{\cdot}10^{11}$ s oder $1{,}1{\cdot}10^4$ Jahren. Es ist dargestellt, wie sich die Kationenverhältnisse an den beiden Oxidgrenzen r_{links} und r_{rechts} im Laufe der Zeit von ihren jeweiligen Anfangswerten


a
Zeit (Jahre)
0,0
1,0·10^4
2,0·10^4
3,0·10^4
1,0010
1,0005
1,0000
0,9995
0,9990
0,9985
0,9980
Kationenverhältnis r
Kationenverhältnis r, linke Grenze
Kationenverhältnis r, rechte Grenze
Stabilitätsbereich
0,0
2,0·10^11
4,0·10^11
6,0·10^11
8,0·10^11
1,0·10^12
Zeit (s)


b
Zeit (Jahre)
0,0
1,0·10^5
2,0·10^5
3,0·10^5
1,0010
1,0005
1,0000
0,9995
0,9990
0,9985
0,9980
Kationenverhältnis r
Kationenverhältnis r, linke Grenze
Kationenverhältnis r, rechte Grenze
Stabilitätsbereich
0,0
2,0·10^12
4,0·10^12
6,0·10^12
8,0·10^12
1,0·10^13
Zeit (s)

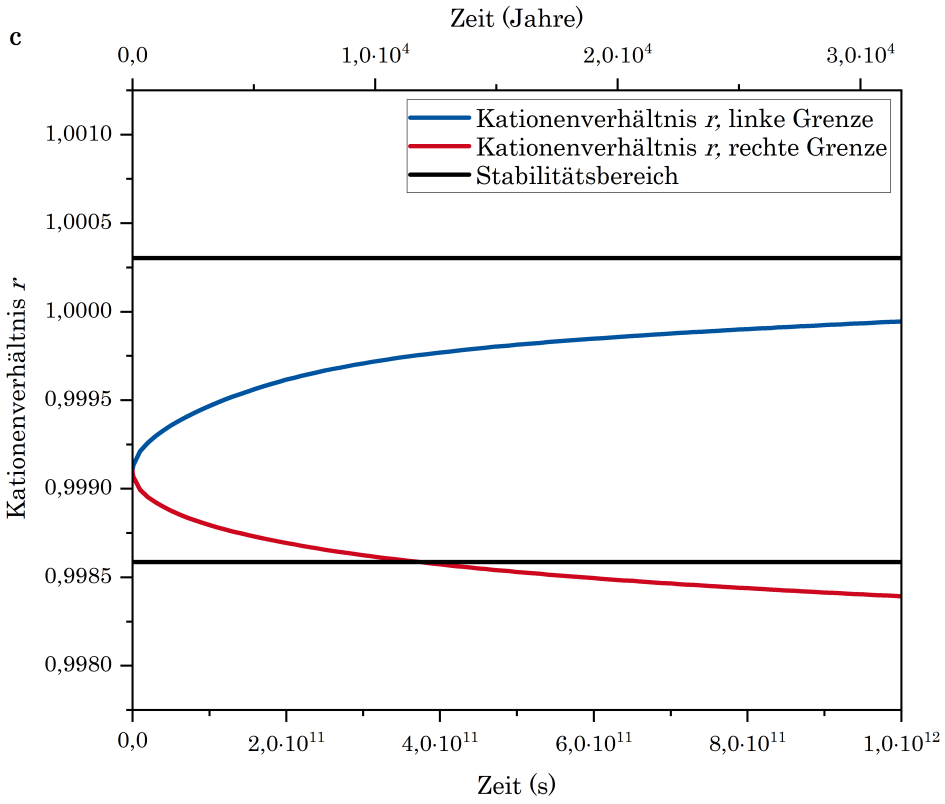


Abbildung 4.15: Kinetische Entmischung und Beginn der kinetischen Zersetzung in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung mit den Parametern aus Tabelle 4.2 für 1,8 % Akzeptor-dotiertes $BaTiO_3$. Der Wert für die linke Grenze (blaue Kurve) ist immer auch der höchste Wert in der gesamten Probe, während der niedrigste Wert immer an der rechten Grenze (rote Kurve) liegt. **a** Zersetzung an der A-reichen Seite. **b** Zersetzung an beiden Seiten gleichzeitig. **c** Zersetzung an der B-reichen Seite.

von eins aus verändern. Sobald die durch die schwarzen Linien angedeutete Grenze des Stabilitätsbereichs an der linken Grenze erreicht ist, bildet sich an dieser Grenze die nächste Ba-reiche Phase und die Simulation ist nicht mehr gültig. Der Literatur für $BaTiO_3$ bei 1000 °C nach ist diese Ba-reiche Phase $Ba_{1,054}Ti_{0,946}O_{2,946}$.[75] Nur wenn die Bildung von $Ba_{1,054}Ti_{0,946}O_{2,946}$ eine große Barriere für die Keimbildung aufweist, würde sich das Oxid entsprechend der blauen und roten Linie in Abbildung 4.15a weiter entmischen. Abbildung 4.15 zeigt auch, dass die kinetische Zersetzung von der Anfangszusammensetzung des Perowskits abhängt. In Abbildung 4.15b ist das Anfangskationenverhältnis r^0 so gewählt, dass die kinetische Zersetzung an beiden Grenzen gleichzeitig stattfindet. Da dieses Verhältnis weiter von beiden Grenzen des Stabilitätsbereichs entfernt ist, erfolgt die Zersetzung erst nach fast $2{,}7 \cdot 10^{12}$ s oder $8{,}6 \cdot 10^4$ Jahren. Dabei ist wichtig zu beachten, dass die Entmischung durch die unterschiedlichen Mobilitäten von A- und B-Kationen nicht wirklich symmetrisch ist

und die blaue und rote Kurve nicht achsensymmetrisch zueinander sind und somit das Anfangsverhältnis nicht genau in der Mitte des Stabilitätsbereichs liegt. Abbildung 4.15c zeigt schließlich den Fall, bei dem das Anfangsverhältnis der Kationen so niedrig ist, dass die Zersetzung an der rechten Grenze stattfindet und sich $BaTi_2O_5$ bildet, welches die nächste Ti-reiche Phase für $BaTiO_3$ bei 1000 °C ist.[75]

Wie bereits in Kapitel 4.3.3 diskutiert, beeinflusst die angelegte Spannung die kinetische Entmischung stark. Höhere Spannungen führen zu einer stärkeren Entmischung und damit zu einer früheren Zersetzung. Abbildung 4.16 zeigt diesen Effekt, indem die Spannungsabhängigkeit der Lebensdauer, also der Zeit bis zum Beginn der Zersetzung, für verschiedene Materialzusammensetzungen (verschiedene Symbole) dargestellt wird. Die vertikalen Linien geben die Zersetzungsspannung an, unterhalb derer keine Zersetzung stattfindet, das heißt, dass das Kationenverhältnis r immer innerhalb des Stabilitätsbereichs des Oxids bleibt. Daher wird diese Spannung als kinetische Zersetzungsspannung bezeichnet. Beispielsweise bei Simulationen ohne Akzeptor-Dotierung, hier die roten Symbole, liegt diese kinetische Zersetzungsspannung bei 70,7 mV und ist durch die rote vertikale Linie gekennzeichnet. In der doppelt logarithmischen Darstellung in Abbildung 4.16 und für Spannungen, die deutlich größer sind als die kinetische Zersetzungsspannung, ist für alle Symbole eine lineare Abhängigkeit erkennbar, die zeigt, dass die Lebensdauer aller Materialien proportional zu U_{ext}^{-2} ist. Die gepunkteten Linien sind dabei eine optische Orientierungshilfe.

Abbildung 4.16 zeigt nicht nur den Zusammenhang von angelegter Spannung und Zeit bis zum Beginn der Zersetzung für verschiedene Materialparameter, sondern zeigt auch den Einfluss des Stabilitätsbereichs. Je breiter dieser ist (s. Abb. 4.14), desto größer ist die Zeit, bis die Zersetzung bei einer bestimmten Spannung beginnt. Bei Akzeptor-Dotierung (schwarze und gelbe Symbole) ist der Stabilitätsbereich im Vergleich zu keiner Dotierung (rote Symbole) kleiner, sodass auch die Zeiten bis zur Zersetzung kürzer sind. Bei Donor-Dotierung (blaue Symbole) ist der Stabilitätsbereich breiter und die Zersetzungszeiten sind länger. Auch bei dem zweiten Set an Donor-dotierten Simulationen (grüne Symbole) ist der Stabilitätsbereich breiter als bei den undotierten Simulationen. Durch das andere anfängliche Kationenverhältnis von $r^0 = 1{,}0025$ können diese Ergebnisse jedoch nicht in diese Betrachtung mit einbezogen werden.

Wie bereits in Abbildung 4.15 gezeigt, wird die Zersetzung auch maßgeblich von der Anfangszusammensetzung des Oxids beeinflusst. Die grünen Symbole in Abbildung 4.16 zeigen die Ergebnisse einer Simulation mit identischen Parametern wie die blauen Ergebnisse für Donor-dotiertes $BaTiO_3$, mit der Ausnahme, dass das anfängliche Verhältnis von besetzten A- zu B-Plätzen $r^0 = 1{,}0025$ betrug und damit näher am Rand des Stabilitätsbereichs lag als das Verhältnis für die blauen Symbole ($r^0 = 1$), was die kürzeren Zersetzungszeiten für die grünen Symbole im Vergleich zu denen der blauen Symbole und sogar zu denen der roten undotierten Ergebnisse erklärt.

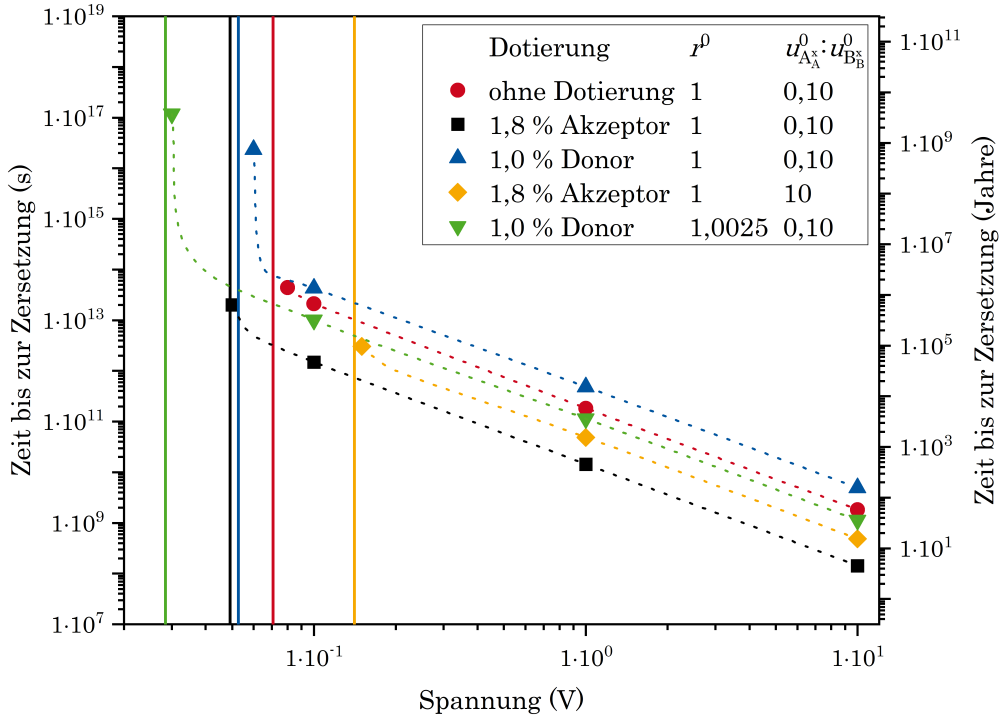


Abbildung 4.16: Lebensdauer oder Zeit bis zur kinetischen Zersetzung in $BaTiO_3$ in Abhängigkeit von der Spannung für verschiedene Parametersätze. Die vertikalen Linien geben die Zersetzungsspannung an, unterhalb derer keine Zersetzung stattfindet. Die gepunkteten Linien sind nur eine optische Orientierungshilfe und entsprechen nicht simulierten Daten. Alle Simulationen verwenden identische Parameter, wenn sie nicht anders spezifiziert sind. Die roten Symbole zeigen die Ergebnisse für undotiertes $BaTiO_3$, während für die schwarzen Symbole 1,8 % Akzeptor-Dotierung und die genauen Parameter aus der Tabelle 4.2 verwendet wurden. Die blauen Symbole resultieren aus 1,0 % Donor-Dotierung mit einem dreifach positiv geladenen Kation auf dem A-Untergitter dessen Diffusionskoeffizient so gewählt ist, dass die anfänglichen elektrochemischen Mobilitäten der A-Kationen und der Donatoren identisch sind. Die gelben Symbole ergeben sich durch die gleiche Akzeptor-Dotierung wie bei den schwarzen Symbolen, nur sind bei den Simulationen für die gelben Symbole die anfänglichen elektrochemischen Mobilitäten der A- und B-Kationen vertauscht. Die B-Kationen und die Akzeptor-Ionen haben nach wie vor die gleichen elektrochemischen Anfangsmobilitäten. Die grünen Symbole werden mit der gleichen Donor-Dotierung erhalten wie die blauen Symbole, nur dass diesmal das anfängliche Verhältnis der besetzten A- zu B-Plätze $r^0 = 1{,}0025$ beträgt.

Die Parameter für die grünen Ergebnisse sind nicht willkürlich gewählt, sondern entsprechen denen, die in den Experimenten von Yoo *et al.* verwendet wurden.[43] Sie setzten Donor-dotiertes $BaTiO_3$ einer externen Spannung aus und schlossen aus der Abwesenheit von kinetischer Zersetzung, dass Ba^{2+}- und Ti^{4+}-Ionen identische elek-

trochemische Mobilitäten haben müssen. Die starke Abhängigkeit der Zersetzungszeit von der Spannung ist vermutlich auch der Grund dafür, dass in den Experimenten von Yoo *et al.*[43] an Donor-dotiertem $BaTiO_3$ keine Zersetzung beobachtet wurde. Aus der Probengröße, den Stromdichten und den geflossenen Ladungen, die in der Quelle angegeben sind, kann berechnet werden, dass die Versuchszeiten zwischen $2{\cdot}10^2$ und $2{\cdot}10^5$ s lagen. Die Proben waren mindestens 4,6-mal dicker als die in den Simulationen für das Diagramm in Abbildung 4.16 verwendete Dicke von 1 mm. Aufgrund des quadratischen Verhältnisses zwischen Probendicke und Zeit (s. Kap. 4.3.3) wären die experimentellen Zeiten in Referenz [43] für eine 1 mm dicke Probe um einen Faktor von $4{,}6^2$ niedriger. Wird nun $2{\cdot}10^5 : 4.6^2$ s als längste experimentelle Zeit verwendet und die grünen Datenpunkte in Abbildung 4.16 auf diese Zeit extrapoliert, so ergibt sich eine benötigte Spannung von 3,75 kV, für die kinetische Zersetzung. Selbst mit den Annahmen des Modells und den Unsicherheiten einiger Parameter, ist es höchst unwahrscheinlich, dass die experimentelle Spannung hoch genug war, um kinetische Zersetzung innerhalb der experimentellen Versuchszeit zu beobachten.

4.3.5 Einfluss der Kationendiffusionskoeffizienten auf die kinetische Entmischung und Zersetzung

Im vorherigen Kapitel waren die Kationendiffusionskoeffizienten von A und B durch experimentelle Ergebnisse aus der Literatur für $BaTiO_3$ gegeben.[74] Für andere Perowskite gibt es in der Literatur nur wenige Arbeiten, bei denen die Diffusionskoeffizienten beider Kationen gemessen wurden. Es wird jedoch berichtet, dass in $SrTiO_3$[76,77] und $MgSiO_3$[78] das B-Kation das schnellere Kation ist, während in $BaZrO_3$[79–81] das A-Kation als das schnellere identifiziert wurde. Daher ist auch ein Blick auf die Variation der Diffusionskoeffizienten interessant. Um die Ergebnisse vergleichbar zu halten, wurde nur das Verhältnis der Anfangsmobilitäten von $u^0_{\mathrm{A}^\times_\mathrm{A}} : u^0_{\mathrm{B}^\times_\mathrm{B}} = 0{,}10$ zu $u^0_{\mathrm{A}^\times_\mathrm{A}} : u^0_{\mathrm{B}^\times_\mathrm{B}} = 10$ verändert, indem die Werte der Anfangsmobilitäten der A- und B-Kationen vertauscht wurden, sodass nun das A-Kation die vorherige elektrochemische Mobilität des B-Kations hat und damit das schnellere Kation ist. Die Anfangsmobilitäten für die B-Kationen und die Akzeptoren sind immer noch identisch. Alle anderen Variablen wie Spannung, Dicke und Temperatur sind unverändert (s. Tab. 4.2). Für die Änderung des Verhältnisses der Anfangsmobilitäten wurden die Diffusionskoeffizienten aller Kationen geändert (z. B. für das A-Kation: $D_{\mathrm{A}^\times_\mathrm{A},\,\mathrm{neu}} = D_{\mathrm{B}^\times_\mathrm{B},\,\mathrm{alt}} \cdot z_{\mathrm{B}^\times_\mathrm{B}} : z_{\mathrm{A}^\times_\mathrm{A}}$), was zu einem neuen Verhältnis der Anfangsmobilitäten von $u^0_{\mathrm{A}^\times_\mathrm{A}} : u^0_{\mathrm{B}^\times_\mathrm{B}} = 10$ führt. Die Geschwindigkeiten der Grenzen in Abbildung 4.17 zeigen zu Beginn der Simulation einen sehr ähnlichen Trend wie die in Abbildung 4.5, aber im weiteren Verlauf der Simulation nehmen sowohl die Geschwindigkeiten als auch die Länge der Probe nach einem fast Plateau-artigen Verlauf zwischen $1 \cdot 10^{14}$ s und $1 \cdot 10^{16}$ s ab, während ih-

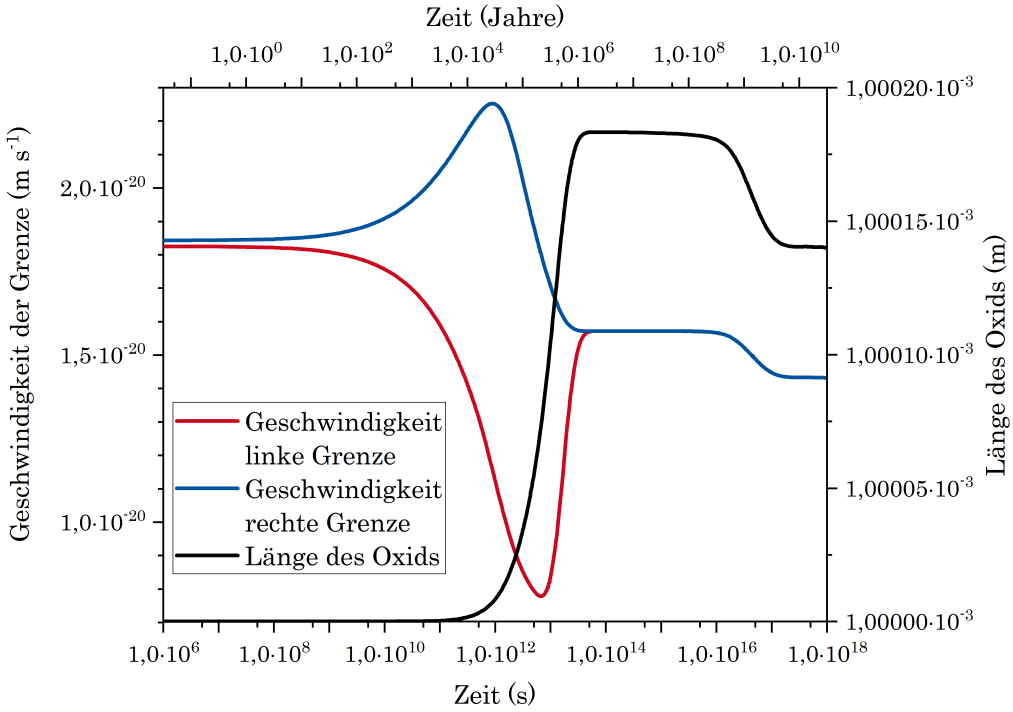


Abbildung 4.17: Geschwindigkeiten der Grenzen und Länge des Oxids als Funktion der Zeit für die Simulation eines Akzeptor-dotierten Perowskits, in dem die A-Kationen eine größere elektrochemische Anfangsmobilität besitzen als die B-Kationen ($u^0_{\mathrm{A}^{\times}_{\mathrm{A}}} : u^0_{\mathrm{B}^{\times}_{\mathrm{B}}} = 10$). Die elektrochemischen Mobilitäten von Akzeptoren und B-Kationen sind auch bei dieser Simulation identisch. Abgesehen davon werden die Standardparameter (s. Tab. 4.2) verwendet. Hier ist die rechte Seitedigkeitsbe A-reich und die linke B-reich. Die Zeitachse ist logarithmisch skaliert.

re Werte in den vorherigen Simulationen weiter gestiegen sind. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die absoluten Werte der Geschwindigkeiten niedriger sind als in den vorherigen Simulationen (s. Abb. 4.5). Dies korreliert direkt mit der deutlich längeren Zeitspanne bis zum Erreichen des stationären Zustands. Der Wert für die Länge des Oxids stabilisiert sich bei etwa $2{\cdot}10^{17}$ s. Damit liegt dieser Wert eine Größenordnung über dem Wert der vorherigen Simulation (vgl. Abb. 4.5), was durch die Diffusion der Akzeptoren erklärt werden kann. Die Akzeptoren sind eine der drei sich langsam bewegenden Kationenspezies und außerdem diejenigen, deren Profil die größte Abweichung vom ursprünglichen Profil aufweist, sodass sie die geschwindigkeitsbestimmende Spezies für das Erreichen des stationären Zustands sind. Da der Diffusionskoeffizient der Akzeptoren bei dieser Simulation im Vergleich zu früheren Simulationen deutlich niedriger ist, benötigt diese Simulation nun mehr Zeit, um den stationären Zustand zu erreichen. Diese vergleichsweise geringe Mobilität der Akzeptoren ist auch der Grund für das Maximum der Länge des Oxids in Abhängigkeit von der Zeit. Zunächst bleiben

die Akzeptoren zusammen mit den B-Kationen an der Anode zurück, was zu geringen Konzentrationen von B-Leerstellen an der Anode führt, sodass die Konzentrationen von A- und O-Leerstellen zunehmen müssen (s. Gl. 2.9). Die entsprechenden Ionen wandern zur Kathode, aber sobald dort alle Leerstellen besetzt sind, muss das Oxid wachsen, um weitere Plätze zu schaffen. Mit der hohen Konzentration von B-Leerstellen an der Kathode steigt dann die Triebkraft für die Akzeptoren, die einen Teil der B-Leerstellen auf der Kathodenseite auffüllen und gleichzeitig die Konzentration von B-Leerstellen auf der Anodenseite erhöhen und damit das Problem mit den Konzentrationen von A- und O-Leerstellen verringern. Infolgedessen kann das Oxid etwas kleiner werden.
Abbildung 4.18 zeigt die zugehörigen stationären Profile für alle Teilchen. Da sich die A-Kationen nun schneller bewegen als die B-Kationen, ist ihre Konzentration im Pro-

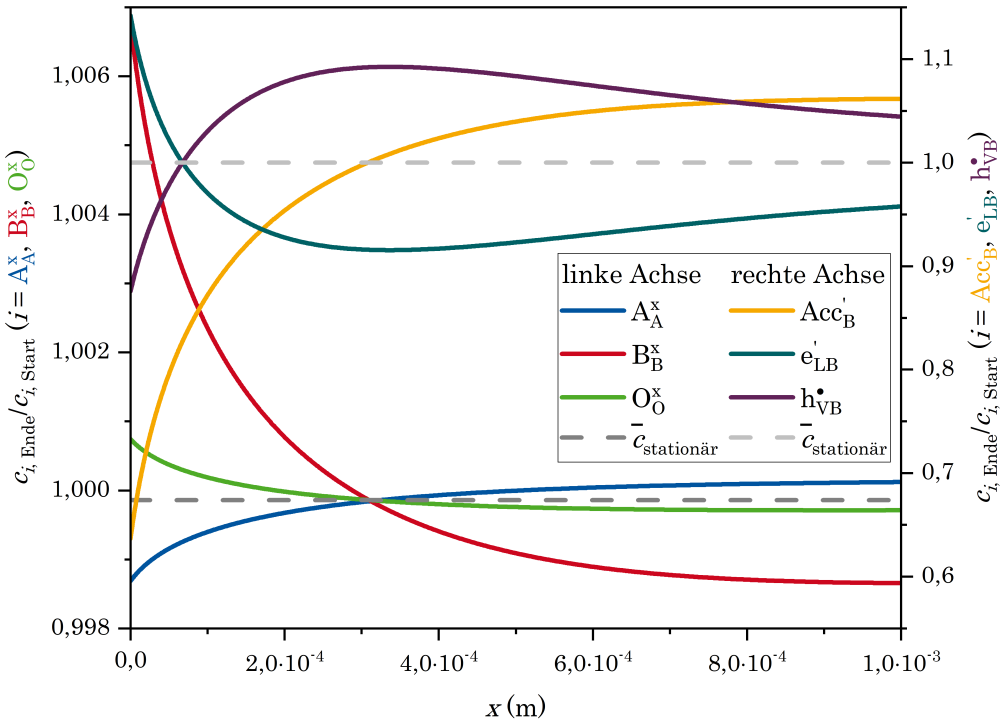


Abbildung 4.18: Profile im stationären Zustand, normiert auf ihre jeweiligen Anfangswerte, für die Simulation eines Akzeptor-dotierten Perowskits, in dem die A-Kationen eine größere elektrochemische Anfangsmobilität besitzen als die B-Kationen ($u^0_{\mathrm{A}^{\times}_{\mathrm{A}}} : u^0_{\mathrm{B}^{\times}_{\mathrm{B}}} = 10$). Die elektrochemischen Mobilitäten von Akzeptoren und B-Kationen sind auch bei dieser Simulation identisch. Abgesehen davon werden die Standardparameter (s. Tab. 4.2) verwendet. Die grau gestrichelten Linien bei 0,9999 der jeweiligen Achse kennzeichnen den neuen Mittelwert für die normalisierten Konzentrationen aufgrund der größeren Länge des Oxids im stationären Zustand. Die Koordinate $x = z - z(t)|_{\mathrm{links}}$ ist die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze. Links (bei $x = 0\,\mathrm{mm}$) ist die Anode, rechts die Kathode.

fil des stationären Zustands auf der rechten Seite (Kathode) höher, während sich die B-Kationen auf der linken Seite (Anode) ansammeln (s. Abb. 4.18). Ein Vergleich mit der Simulation in Abb. 4.6 zeigt, dass weder die Profile gespiegelt noch die Formen der Profile von A und B vertauscht sind, was an den unterschiedlichen Ladungen von A- und B-Kationen liegt. Die Akzeptoren sammeln sich wieder auf der A-reichen Seite an, um einige der B-Leerstellen zu füllen, allerdings mit einem viel stärker gekrümmten Profil als in der vorherigen Simulation, während das Profil der Sauerstoffionen vergleichsweise flach ist. Das Profil der Elektronen zeigt eine etwas geringere Konzentration der Elektronen im Vergleich zum Ausgangswert und ist nun in die andere Richtung gekrümmt. Sowohl das anfängliche als auch stationäre Profil für das elektrochemische Potential der Elektronen η_{e^-} und dessen Gradienten $\Delta\eta_{e^-}$ sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Bei diesen Parametern sind die Abweichungen von den Anfangsprofilen geringer als bei den vorherigen Simulationen (vgl. Abb. 4.3 und 4.8).

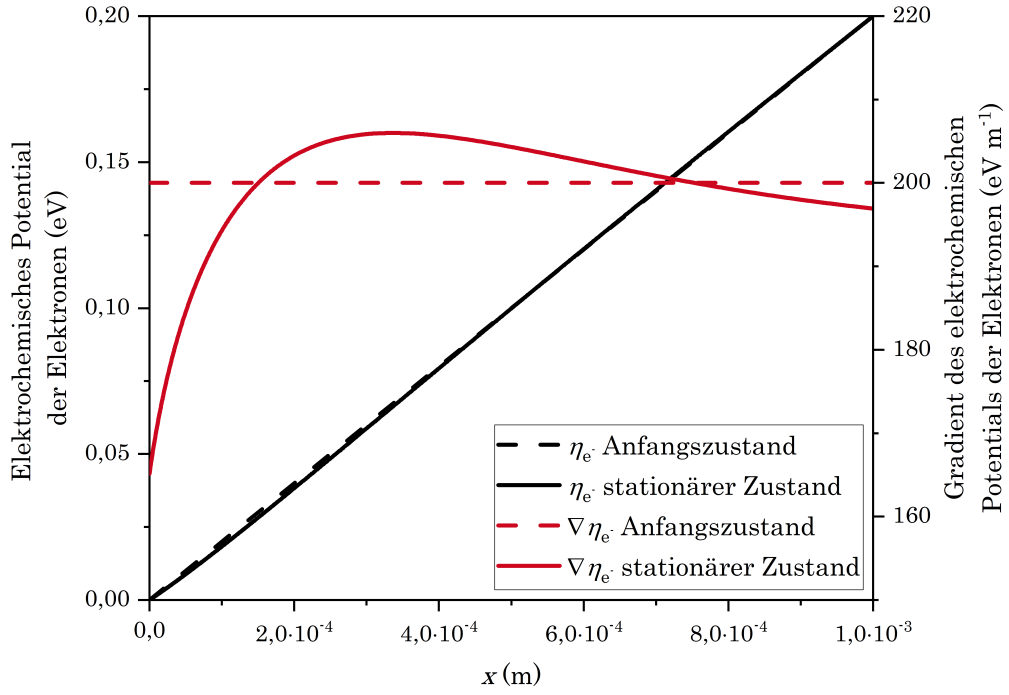


Abbildung 4.19: Anfangs- und stationäre Profile des elektrochemischen Potentials der Elektronen η_{e^-} und dessen Gradient $\nabla\eta_{e^-}$ für die Simulation eines Akzeptor-dotierten Perowskits, in dem die A-Kationen eine größere elektrochemische Anfangsmobilität besitzen als die B-Kationen ($u^0_{A^\times_A} : u^0_{B^\times_B} = 10$). Die elektrochemischen Mobilitäten von Akzeptoren und B-Kationen sind auch bei dieser Simulation identisch. Abgesehen davon werden die Standardparameter (s. Tab. 4.2) verwendet. Die Koordinate $x = z - z(t)|_{\text{links}}$ ist die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze. Links (bei $x = 0\,\text{mm}$) ist die Anode, rechts die Kathode.

Abbildung 4.20 zeigt die Profile sowohl des Schottky-Produkts als auch des Sauerstoffpartialdruck-Äquivalents, bei denen erneut zu erkennen ist, dass die Werte an den Grenzen durch die Randbedingungen festgelegt sind. Interessant ist, dass das Maximum des Schottky-Produkts wieder mehr auf der Anodenseite liegt, während das Profil des Sauerstoffpartialdruck-Äquivalents nun ebenfalls ein Maximum aufweist, im Vergleich zum Minimum in den vorherigen Simulationen. Außerdem zeigen beide Profile eine geringere Abweichung von ihrem Ausgangsprofil als in den vorherigen Simulationen.
Die Spannungsabhängigkeit der Zersetzungszeit für diesen Parametersatz wurde ebenfalls untersucht und ist durch die gelben Symbole in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Ergebnisse ähneln den schwarzen, bei denen nur das Verhältnis der Anfangsmobilitäten umgekehrt ist. Hier sind die Zersetzungszeiten etwas höher als bei den schwarzen Symbolen. Der Grund dafür liegt im unterschiedlichen Verlauf der Kationenverhältnisse,

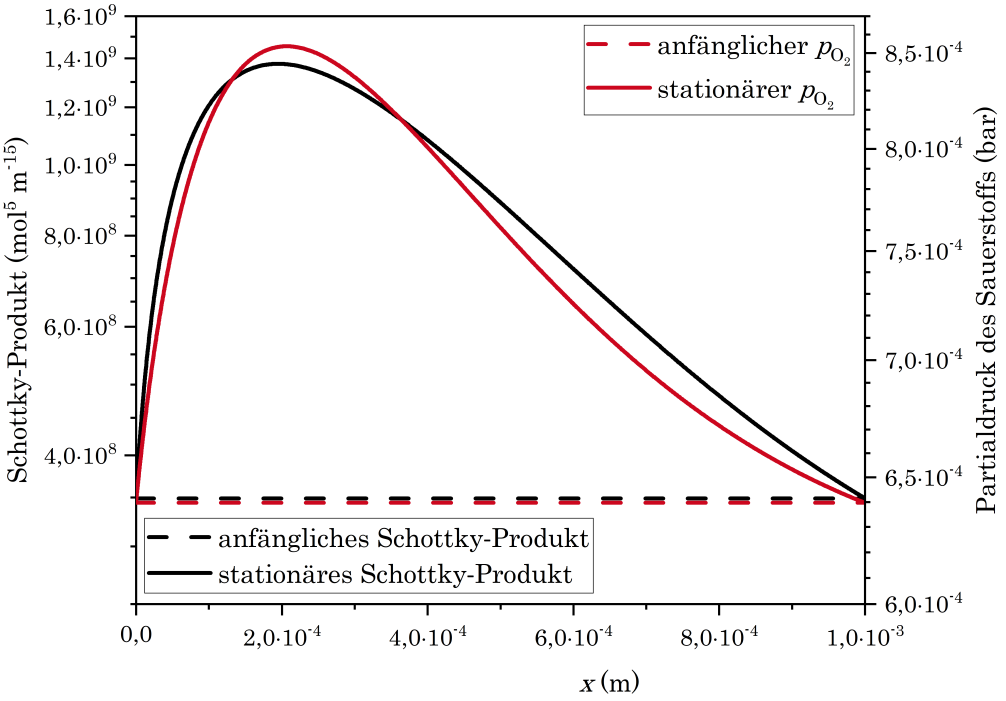


Abbildung 4.20: Anfangs- und stationäre Profile des Schottky-Produkts (s. Gl. 2.9) und des Sauerstoffpartialdruck-Äquivalents (s. Gl. 4.20) für die Simulation eines Akzeptor-dotierten Perowskits, in dem die A-Kationen eine größere elektrochemische Anfangsmobilität besitzen als die B-Kationen ($u^0_{\mathrm{A}^\times_\mathrm{A}} : u^0_{\mathrm{B}^\times_\mathrm{B}} = 10$). Die elektrochemischen Mobilitäten von Akzeptoren und B-Kationen sind auch bei dieser Simulation identisch. Abgesehen davon werden die Standardparameter (s. Tab. 4.2) verwendet. Die Koordinate $x = z - z(t)|_{\text{links}}$ ist die Koordinate relativ zur linken beweglichen Grenze. Links (bei $x = 0\,\text{mm}$) ist die Anode, rechts die Kathode.

insbesondere an der A-reichen Grenze. Abbildung 4.21 zeigt diesen Verlauf (durchgezogenen Linien) gemeinsam mit dem Verlauf für die Simulation mit den schnelleren B-Kationen (gestrichelte Linien), von dem bereits ein Ausschnitt in Abbildung 4.15a gezeigt wurde. Es ist zu erkennen, dass die Simulation mit den schnelleren A-Kationen einen steileren Verlauf und niedrigere Minimalwerte auf der B-reichen Seite aufweist, während der Anstieg auf der A-reichen Seite sanfter ist und der Maximalwert niedriger liegt. Da die A-reiche Seite die kritische Seite für die Zersetzung ist, bedeutet ein langsamerer Anstieg auf dieser Seite, dass es länger dauert, bis das kritische Kationenverhältnis für die Zersetzung erreicht ist, und sich somit höhere Zersetzungszeiten für dieselbe Spannung im Vergleich zu den Simulationen mit den schnelleren B-Kationen ergeben. Der niedrigere Maximalwert erklärt die höhere Zersetzungsspannung. Bei 0,2 V liegt das Kationenverhältnis der A-reichen Seite sowohl für die Simulation mit

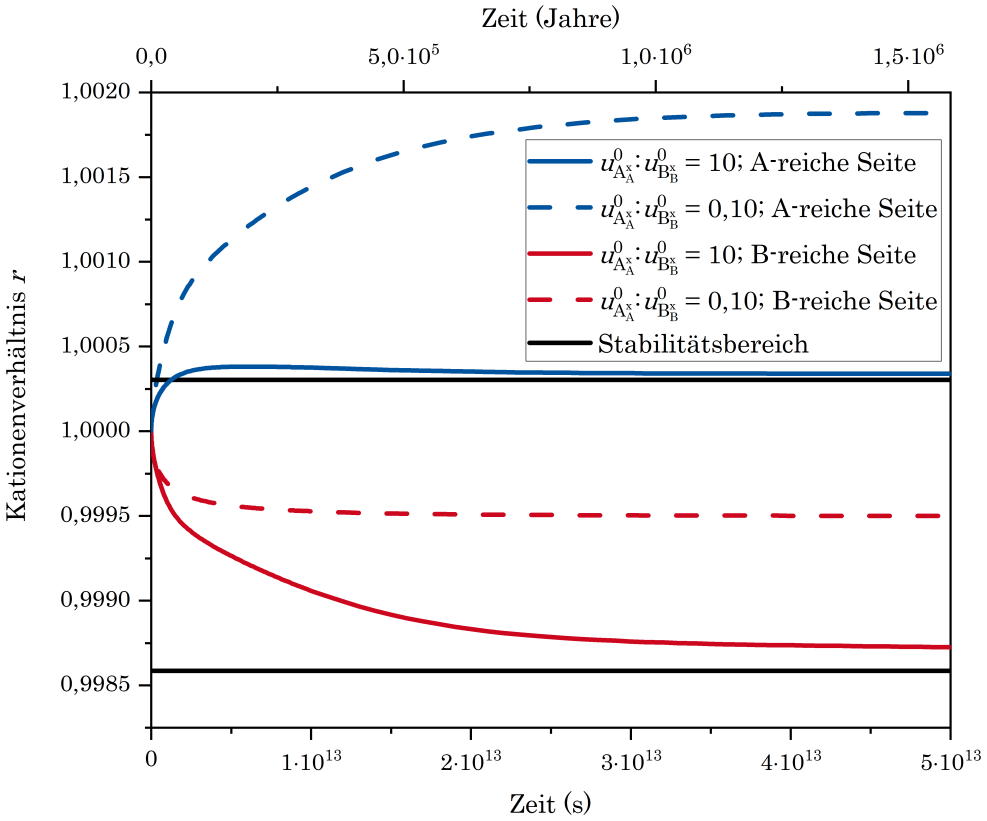


Abbildung 4.21: Verlauf der Kationenverhältnisse an beiden Grenzen in Abhängigkeit der Zeit. Die durchgezogenen Linien gehören zu der Simulation mit dem umgekehrten Verhältnis der Anfangsmobilitäten von $u^0_{A^{\times}_A} : u^0_{B^{\times}_B} = 10$ während die gestrichelten Linien aus der Simulation mit dem ursprünglichen Verhältnis stammen. Alle anderen Parameter können Tabelle 4.2 entnommen werden. Die schwarzen Linien geben die Kationenverhältnisse für den Stabilitätsbereich an.

den schnelleren B-Kationen als auch für die mit den schnelleren A-Kationen außerhalb des Stabilitätsbereichs, wobei dessen Wert für die schnelleren A-Kationen viel niedriger ist und damit näher an der Grenze des Stabilitätsbereichs liegt. Dementsprechend muss die Spannung weniger stark abgesenkt werden, um das Kationenverhältnis immer innerhalb des Stabilitätsbereichs zu halten, sodass die Zersetzungsspannung niedriger ist als bei den Simulationen mit den schnelleren B-Kationen.
Zusätzlich wurde der Einfluss des Verhältnisses der elektrochemischen Mobilitäten auf die Zersetzungsspannung untersucht. Chun *et al.* schlugen eine Gleichung für undotierte $A^{II}B^{IV}O_3$-Perowskite vor, die die Zersetzungsspannung nur in Abhängigkeit vom gemittelten Verhältnis der Kationendiffusionskoeffizienten, das direkt proportional zum gemittelten Verhältnis der elektrochemischen Mobilitäten ist, und der Gibbs-Energie für die Bildung des Oxids $\Delta G_\mathrm{f}^\ominus$ berechnet (s. Gl. 4.42).[45]

$$V_\mathrm{decomp} = \left| \frac{\overline{1 + \frac{D_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times}}{D_{\mathrm{A}_\mathrm{A}^\times}}}}{2 - 4\frac{D_{\mathrm{B}_\mathrm{B}^\times}}{D_{\mathrm{A}_\mathrm{A}^\times}}} \frac{\Delta G_\mathrm{f}^\ominus}{F} \right| \tag{4.42}$$

Chun *et al.* gingen in ihrer Arbeit von der Annahme aus, dass die Profile linear sind, was nur für kleine Spannungen gilt (s. Abb. 4.10), und dass sich das Oxid an beiden Grenzen gleichzeitig zersetzt, was nur dann zutrifft, wenn das Anfangskationenverhältnis der besetzten A- und B-Plätze entsprechend angepasst wird (s. Abb. 4.15). Außerdem wurde davon ausgegangen, dass die benachbarten Phasen die Endkomponenten AO und BO_2 sind.[45]
Abbildung 4.22 zeigt die Simulationsergebnisse für die Zersetzungsspannung in Abhängigkeit vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten. Um die Voraussetzung der gleichzeitigen Zersetzung an beiden Grenzen zu erfüllen, ist das Anfangsverhältnis der besetzten A- zu B-Plätzen in Abbildung 4.22 nicht für alle Datenpunkte identisch, sondern variiert leicht zwischen 0,99888 und 1,00047. Die aus den Simulationen gewonnenen Datenpunkte in Abbildung 4.22 wurden durch Gleichung 4.42 gefittet (rote Linie), wobei $\Delta G_\mathrm{f}^\ominus$ der einzige Fitparameter ist. Die höchste Zersetzungsspannung beträgt 0,340 V, was groß genug für gekrümmte Profile ist (s. Abb. 4.2). Dies ist vermutlich einer der Gründe, warum der Fit nicht perfekt zu den Datenpunkten passt. Ein weiterer Grund ist die fehlende Integration. Durch die gebogenen Profile unterscheiden sich die durch Integration erhaltenen Mittelwerte der Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten stark von den Anfangswerten. Für Abbildung 4.22 sind die Anfangswerte verwendet worden, da die integrierten Werte zu noch größeren Abweichungen des Fits führen. Nichtsdestotrotz ist zu erkennen, dass Gleichung 4.42 gut zu den Daten passt. Der einzige Fitparameter ist die Gibbs-Bildungsenergie des Perowskits aus seinen Nachbarphasen, für den ein Wert von $\Delta G_\mathrm{f}^\ominus = -33{,}4\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ erhalten wird. Im

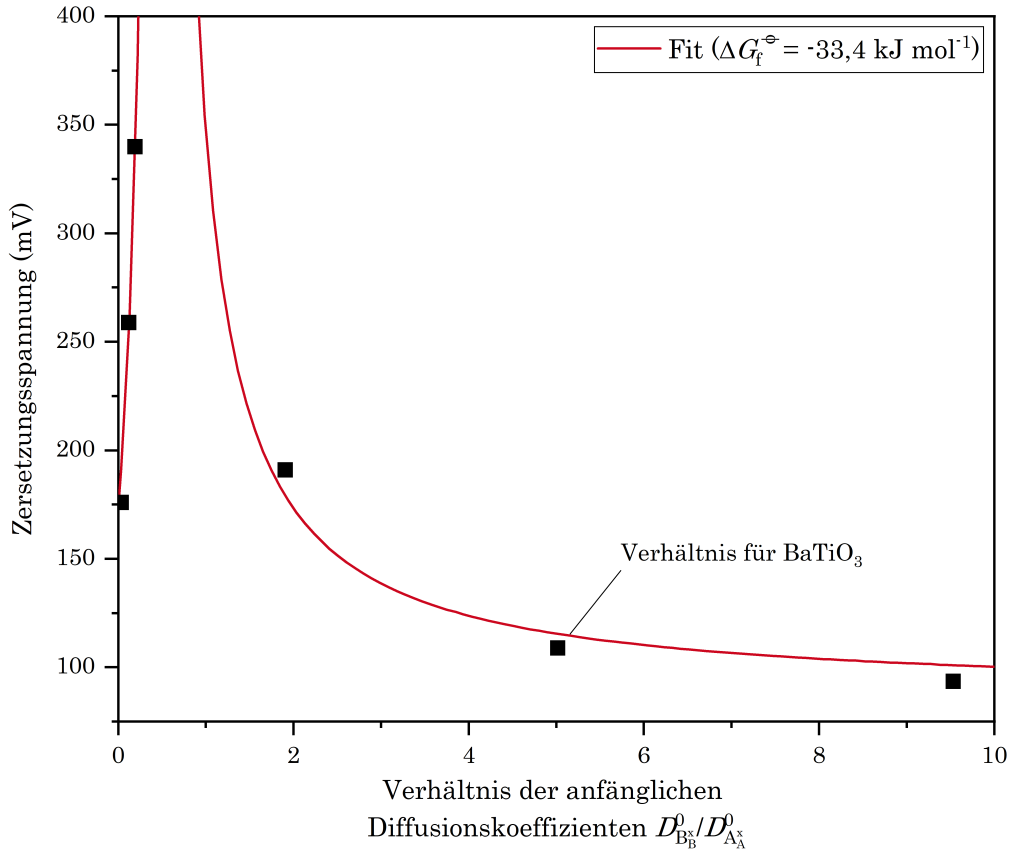


Abbildung 4.22: Simulierte Zersetzungsspannung für undotiertes ABO_3 in Abhängigkeit vom durchschnittlichen Verhältnis der Diffusionskoeffizienten (Symbole). Die rote Linie zeigt den Fit mit Gleichung 4.42. Je nach Verhältnis der Kationendiffusionskoeffizienten wurde die anfängliche Kationenzusammensetzung r^0 zwischen 0,99888 und 1,00047 variiert, um eine gleichzeitige Zersetzung an der Anode und der Kathode zu erreichen. Ansonsten wurden die Parameter aus Tabelle 4.2 verwendet. Das Verhältnis der Anfangsdiffusionskoeffizienten lag zwischen $0{,}032 \leq D^0_{B^{\times}_B} : D^0_{A^{\times}_A} \leq 9{,}5$, was einem Verhältnis der anfänglichen elektrochemischen Mobilitäten von $0{,}016 \leq u^0_{B^{\times}_B} : u^0_{A^{\times}_A} \leq 4.8$ entspricht.

Fall des $BaTiO_3$, auf das sich alle Materialparameter in Tabelle 4.2 beziehen, ist zu beachten, dass die benachbarten Phasen von $BaTiO_3$ bei 1000 °C $Ba_{1,054}Ti_{0,946}O_{2,946}$ und $BaTi_2O_5$ sind und nicht BaO und TiO_2. Das Gleichungssystem in den Gleichungen 4.43-4.46 zeigt daher den Zusammenhang aller relevanten Bildungsreaktionen. Werden die Werte für m und n ermittelt und die jeweiligen Werte für $\Delta G_f^{\ominus}$ verwendet, ergibt sich Gleichung 4.47, die den Zusammenhang zwischen dem aus der Literatur bekannten Wert für die Bildung aus BaO und TiO_2 $\Delta G^{\ominus}_{f,\,BaTiO_3,\,Lit}(BaO, TiO_2)$ und dem Fitparameter $\Delta G^{\ominus}_{f,\,BaTiO_3}(Ba_{1,054}Ti_{0,946}O_{2,946}, BaTi_2O_5)$ zeigt. Allerdings waren keine Literaturwerte für die benachbarten Phasen zu finden, sodass keine quantitative

Analyse möglich ist. Dennoch zeigt Gleichung 4.47, dass der absolute Wert kleiner sein muss als der Wert für die Bildung aus BaO und TiO_2, der in der Literatur zu finden ist und bei 1300 K einen Wert von $\Delta G^{\ominus}_{\mathrm{f,\,BaTiO_3,\,Lit}}(\mathrm{BaO, TiO_2}) = -148\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ aufweist.[82]

$$\mathrm{BaO + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3} \tag{4.43}$$

$$+ \quad \mathrm{Ba_{1{,}054}Ti_{0{,}946}O_{2{,}946} \leftarrow 1{,}054 \cdot BaO + 0{,}946 \cdot TiO_2} \quad | \cdot m \tag{4.44}$$

$$+ \quad \mathrm{BaTi_2O_5 \leftarrow BaO + 2 \cdot TiO_2} \quad | \cdot n \tag{4.45}$$

$$\mathrm{m \cdot Ba_{1{,}054}Ti_{0{,}946}O_{2{,}946} + n \cdot BaTi_2O_5 \rightarrow BaTiO_3} \tag{4.46}$$

$$\begin{aligned}
&\Delta G^{\ominus}_{\mathrm{f,\,BaTiO_3}}(\mathrm{Ba_{1{,}054}Ti_{0{,}946}O_{2{,}946}, BaTi_2O_5}) \\
&\quad = \Delta G^{\ominus}_{\mathrm{f,\,BaTiO_3}}(\mathrm{BaO, TiO_2}) \\
&\qquad - \frac{500}{581}\Delta G^{\ominus}_{\mathrm{f,\,Ba_{1{,}054}Ti_{0{,}946}O_{2{,}946}}}(\mathrm{BaO, TiO_2}) \\
&\qquad - \frac{54}{581}\Delta G^{\ominus}_{\mathrm{f,\,BaTi_2O_5}}(\mathrm{BaO, TiO_2})
\end{aligned} \tag{4.47}$$

Es kann also nur festgestellt werden, dass die Gleichung qualitativ sehr gut zu den Simulationen passt, aber dass nicht genügend Literaturwerte für eine quantitative Analyse vorhanden sind.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde, wie im vorherigen Kapitel 3, ein Drift-Diffusionsmodell verwendet, hier jedoch um die kinetische Entmischung und Zersetzung in Akzeptor-dotierten Perowskiten unter dem Einfluss einer angelegten Spannung zu simulieren. Das Modell besteht aus neun gekoppelten Gleichungen, eine für jedes der sechs Teilchen (A-Kationen, B-Kationen, Akzeptoren, Sauerstoffionen, Elektronen und Elektronenlöcher) sowie eine für das elektrochemische Potential der Elektronen und zwei für die Bewegung der beiden Grenzen des Oxids. Zunächst wurde der stationäre Zustand der kinetischen Entmischung untersucht ohne eine mögliche Zersetzung zu berücksichtigen. Am Beispiel vom $BaTiO_3$ wurde simuliert, dass eine Entmischung zwischen A- und B-Kationen stattfindet, bei der sich die B-Kationen mit der höheren elektrochemischen Mobilität an der Kathode ansammeln, während die langsameren A-Kationen auf der Seite der Anode verbleiben. Auch auf dem B-Untergitter selbst findet eine Entmischung statt, bei der sich die dreifach positiv geladenen Akzeptoren trotz identischen anfänglichen elektrochemischen Mobilitäten von Akzeptoren und B-Kationen auf der Anodenseite anreichern. Als Grund dafür konnten die konzen-

trationsabhängigen elektrochemischen Mobilitäten ausgemacht werden. Durch die Entmischung mit den A-Kationen bilden sich Konzentrationsgradienten, die die elektrochemischen Mobilitäten beeinflussen, was dazu führt, dass diese für die Akzeptoren und B-Kationen nur zu Beginn der Simulation identisch sind.
Außerdem wurde beobachtet, dass das Oxid an der Kathode schneller wächst, als es an der Anode schrumpft, sodass das Oxid insgesamt im Verlauf der Simulation geringfügig wächst, bis sich die Geschwindigkeiten beider Grenzen annähern und sich ein stationärer Zustand mit einer konstanten Dicke des Oxids einstellt.
Als nächstes wurde die kinetische Zersetzung betrachtet. Wenn das Konzentrationsverhältnis der Kationen außerhalb des Stabilitätsbereichs des Oxids liegt, zersetzt sich das Oxid, zumindest wenn die Zersetzung nicht kinetisch gehemmt ist. Für Akzeptor-dotiertes $BaTiO_3$ ist der Stabilitätsbereich schmaler als für undotiertes $BaTiO_3$, sodass bei ansonsten identischen Parametern die kinetische Zersetzung früher startet, also die Lebensdauer kürzer ist. Liegt das Anfangsverhältnis der Kationenkonzentrationen nah am Rand des Stabilitätsbereichs, beschleunigt auch das die Zersetzung. Die angelegte Spannung hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Zersetzung. Bei hohen Spannungen ist ein linearer Zusammenhang in der doppelt logarithmischen Auftragung von angelegter Spannung und Lebensdauer zu erkennen. Dieser verschwindet erst bei niedrigeren Spannungen, die nur minimal größer sind als die Zersetzungsspannung, also der Spannung unterhalb derer keine Zersetzung stattfindet. Grundsätzlich muss hier jedoch erwähnt werden, dass nicht nur die Zeiten, bis sich der stationäre Zustand einstellt, weit außerhalb möglicher Experimentierzeiten liegt, sondern dass auch die Zeiten bis zur Zersetzung bei höheren Spannungen sehr groß sind. Selbst das Akzeptor-dotierte $BaTiO_3$, das von den hier untersuchten Materialien die geringsten Zersetzungszeiten aufweist, benötigt bei 10 V etwas mehr als viereinhalb Jahre und bei 1 V schon über 450 Jahre. Gerade bei solchen Zeiten zeigt sich der enorme Vorteil von Simulationen. Mit dem hier vorgestellten Modell lassen sich Perowskit-Oxide problemlos auch über diese Zeiträume erforschen. Dennoch ist das Phänomen der kinetischen Zersetzung nicht nur über lange Zeiträume zu beobachten. Bei einer Verringerung der Oxiddicke von 1 mm auf 1 µm sinken diese Zeiten auf Grund des quadratischen Zusammenhangs auf knapp vier Stunden (1 V) bzw. knapp zweieinhalb Minuten (10 V).
Abschließend wurde das Anfangsverhältnis der Diffusionskoeffizienten für undotiertes $BaTiO_3$ untersucht, das proportional zu dem der elektrochemischen Mobilitäten ist. Je näher dieses Verhältnis an dem Verhältnis der Ladungszahlen von 0,5 ist, desto größer ist die Zersetzungsspannung, bis bei identischen elektrochemischen Mobilitäten von A- und B-Kationen gar keine Zersetzung mehr stattfindet. Der Verlauf dieses Zusammenhangs lässt sich gut mit der Formel von Chun *et al.* beschreiben.[45]
Auch wenn sich dieses Kapitel auf die Materialparameter von Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$ konzentriert, ist das in Unterkapitel 4.2 beschriebene Modell für Akzeptor-

dotierte Perowskite generell gültig und kann ebenfalls auf Donor-dotierte Perowskite übertragen werden.

4.5 Comsol- und Simulationsparameter

Alle Ergebnisse wurden mit Version 6.0 des Programms *Comsol Multiphysics*® ohne optionale Module simuliert. Sowohl die Drift- und Diffusionsbewegungen aller beweglichen Teilchen, als auch die Veränderung der Geometrie durch die beweglichen Grenzen wurden mittels der in Unterkapitel 4.2 vorgestellten Differentialgleichungen simuliert. Dazu wurden diese Gleichungen und ihre Randbedingungen auf die von *Comsol Multiphysics*® verwendete allgemeine Form gebracht und auf diese Weise implementiert.
Das Netz bestand für fast alle Simulationen aus 1500 Netz- oder Knotenpunkten mit Comsols *element ratio* von 1000 bei einer symmetrischen Verteilung. Lediglich für die Simulation mit einer Spannung von 2 V wurde die Anzahl auf 2500 Netzpunkte erhöht. Die maximale Schrittweite am Ende jeder Simulation war um zwei Größenordnungen geringer als die simulierte Zeit. Zu Beginn der Simulationen lag die Schrittweite bei einem Wert, der um fünf Größenordnungen geringer war als die simulierte Zeit.
Für alle Simulationen wurden der *MUMPS solver* ausgewählt.
Die Formfunktion für alle partiellen Differentialgleichungen war die *Lagrange*-Formfunktion mit quadratischer Ordnung.

Tabelle 4.2: Standardwerte der verwendeten Variablen und Materialparameter für die Simulationen.

Symbol	Wert	Erklärung	Quelle
U_{ext}	0,2 V	Angelegte Spannung	
L^0	1,0 mm	Anfangslänge des Oxids	
T	1273 K	Temperatur	
$c^0_{\mathrm{V}''_{\mathrm{A}}} : c^0_{\mathrm{V}''''_{\mathrm{B}}}$	1	Anfangsverhältnis der Leerstellenkonzentration von A und B	
$c^0_{\mathrm{Acc}'_{\mathrm{B}}} : (c^0_{\mathrm{B}^{\times}_{\mathrm{B}}} + c^0_{\mathrm{Acc}'_{\mathrm{B}}})$	1,8 %	Anfangsverhältnis von Akzeptor-Konzentration und Konzentration der besetzten B-Plätze	
a	4,0 Å	Gitterkonstante von kubischem $BaTiO_3$	[83]
$D_{\mathrm{Ba}^{2+},1000\,^{\circ}\mathrm{C}}$	$1{,}90 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$	Diffusionskoeffizient von Ba^{2+} in $BaTiO_3$ bei 1000 °C (Wert für Sr^{2+}-Diffusion in $BaTiO_3$)	[74]

Tabelle 4.2: Standardwerte der verwendeten Variablen und Materialeigenschaften für die Simulationen. (Fortsetzung)

Symbol	Wert	Erklärung	Quelle
$D_{\mathrm{Ti^{4+}},1000\,^\circ\mathrm{C}}$	$9{,}53 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$	Diffusionskoeffizient von Ti^{4+} in $BaTiO_3$ bei 1000 °C (Wert für Zr^{4+}-Diffusion in $BaTiO_3$)	[74]
$D_{\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}},1000\,^\circ\mathrm{C}}$	$1{,}06 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$	Diffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen in $BaTiO_3$ bei 1000 °C	[84]
$D_{\mathrm{Ba^{2+}},1100\,^\circ\mathrm{C}}$	$7{,}96 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$	Diffusionskoeffizient von Ba^{2+} in $BaTiO_3$ bei 1100 °C (Wert für Sr^{2+}-Diffusion in $BaTiO_3$)	[74]
$D_{\mathrm{Ti^{4+}},1100\,^\circ\mathrm{C}}$	$2{,}76 \cdot 10^{-22}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$	Diffusionskoeffizient von Ti^{4+} in $BaTiO_3$ bei 1100 °C (Wert für Zr^{4+}-Diffusion in $BaTiO_3$)	[74]
$D_{\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}},1100\,^\circ\mathrm{C}}$	$1{,}86 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$	Diffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen in $BaTiO_3$ bei 1100 °C	[84]
$p^*_{\mathrm{O_2}}$	$10^{-3{,}20}\,\mathrm{bar}$	Sauerstoffpartialdruck bei 1000 °C, bei dem Elektronen und Elektronenlöcher die gleiche Konzentration haben	[84]
$u_{\mathrm{e^-}}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$	Mobilität der Elektronen in $BaTiO_3$ zwischen 900-1100 °C	[73]
$u_{\mathrm{h^+}}$	$8{,}1 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$	Mobilität der Elektronenlöcher in $BaTiO_3$ zwischen 900-1100 °C	[73]
ΔH_{K_S}	$2\,\mathrm{eV\,Defekt^{-1}}$	Enthalpie für die Schottky-Konstante von $BaTiO_3$	[85]
ΔS_{K_S}	$12\,k_\mathrm{B}\,\mathrm{Defekt^{-1}}$	Entropie für die Schottky-Konstante von $BaTiO_3$	
K	$1{,}33 \cdot 10^{7}\,\mathrm{m^6\,mol^{-2}}$	Gleichgewichtskonstante für die Einbaureaktion von Sauerstoff in $BaTiO_3$ mit 1,8 % Al^{3+}-Dotierung bei 1000 °C ($K = K' \cdot c^{-2}_{\mathrm{h^\times_{LB}}}$ aus Gl. 2.6) (inverser Wert der Quelle multipliziert mit der Anfangskonzentration der Sauerstoffionen)	[73]
K_i	$9{,}92 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{mol^2\,m^{-6}}$	Gleichgewichtskonstante des Elektronen-Elektronenloch-Gleichgewichts bei 1000 °C ($K_i = K_i' \cdot c_{\mathrm{e^\times_{VB}}} \cdot c_{\mathrm{h^\times_{LB}}}$ aus Gl. 2.7)	[73]

5

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein neues Drift-Diffusions-Modell mit zwei gekoppelten Differentialgleichungen entwickelt, um Bulkschalten, eine Form des resistiven Schaltens, simulieren zu können. Dabei lag der Fokus auf binären, stark unterstöchiometrischen, amorphen Oxiden mit einer Mobilitätskante für die elektronische Leitfähigkeit. Die Auswirkungen verschiedener Faktoren wie Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffionen, maximale Spannung, Abtastrate, Probendicke und Anfangszusammensetzung des Oxids wurden analysiert. Ein exponentieller Zusammenhang zwischen elektronischer Leitfähigkeit und Oxidzusammensetzung, wie es bei der Mobilitätskante der Fall ist, wurde als Voraussetzung für resistives Schalten nachgewiesen. Mithilfe von quasi-3D-Simulationen konnte der Übergang von abnormalem zu normalem bipolarem resistivem Schalten beobachtet werden und eine Abhängigkeit vom Größenverhältnis der Elektroden nachgewiesen werden. Als Ursache dafür konnte die Triebkraft für die Bewegung der Sauerstoffionen identifiziert werden. Weiterhin zeigen die simulierten Ergebnisse eine sehr gute qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, wobei besonderes Augenmerk auf den charakteristischen Verlauf gelegt wurde, der durch die Konzentrationsprofile erklärt werden kann.
Anschließend wurde ein weiteres Drift-Diffusions-Modell aus neun gekoppelten Gleichungen zur Simulation der kinetischen Entmischung in Perowskit-Oxiden, insbesondere mit Akzeptor-Dotierung, entwickelt. Zunächst wurde der stationäre Zustand der kinetischen Entmischung ohne Zersetzung untersucht, wobei sowohl die Entmischung zwischen A- und B-Kationen als auch die Entmischung auf dem B-Untergitter zwischen B-Kationen und Akzeptoren beobachtet wurde. Letzte war aufgrund der

anfangs gleichen elektrochemischen Mobilitäten zunächst unerwartet, ist jedoch durch die Konzentrationsabhängigkeit der elektrochemischen Mobilitäten erklärbar. Durch die Entmischung zwischen A- und B-Untergitter ändern sich die Konzentrationen und damit auch die elektrochemischen Mobilitäten der Akzeptoren und B-Kationen, wodurch wiederum eine Entmischung zwischen diesen beiden Ionen stattfindet. Da die Reaktionen an den Grenzen des Oxids unabhängig voneinander sind, wurde ebenfalls eine Veränderung der Oxiddicke beobachtet, bevor schließlich ein stationärer Zustand erreicht wurde. Erreicht das Verhältnis der Kationen die Grenzen des Stabilitätsbereichs, beginnt sich das Material zu zersetzt, wobei die Zeit bis zum Start der Zersetzung stark von Parametern wie Spannung, Anfangszusammensetzung oder Dotierung abhängt. Der doppelt logarithmische Zusammenhang zwischen Spannung und dieser Zersetzungszeit verschwindet erst bei Spannungen knapp oberhalb der Zersetzungsspannung, unterhalb derer keine Zersetzung stattfindet. Das Anfangsverhältnis der elektrochemischen Mobilitäten hat ebenfalls einen Einfluss auf die Zersetzungsspannung, wobei nur unterschiedliche elektrochemische Mobilitäten der Kationen zur Entmischung führen. Es wurde festgestellt, dass bei Spannungen von wenigen Volt und Temperaturen von 1000 °C die Zeiten bis zur Zersetzung bei Proben mit einer Dicke von 1 mm mehrere Jahre betragen.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass das erste Modell dieser Arbeit aus Kapitel 3 einen wertvollen Beitrag zur Entwicklung von Bauelementen leisten könnte, die für unseren wachsenden Bedarf an leistungsfähigen Speichern benötigt werden, während das zweite Modell aus Kapitel 4 Simulationen ermöglicht, die sicherstellen, dass sich das Material bei gegebenen Parametern neuer Anwendungen nicht zersetzt.

Literaturverzeichnis

1. D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, und C. S. Hwang. *Rep. Prog. Phys.*, **2012** *75*(7), 076502.

2. M. M. Waldrop. *Nature*, **2016** *530*(7589), 144–147.

3. L. Chua. *IEEE Trans. Circuit Theory*, **1971** *18*(5), 507–519.

4. D. S. Jeong, H. Schroeder, und R. Waser. *Phys. Rev. B*, **2009** *79*(19).

5. 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, und C. S. Hwang. *Nat. Nanotechnol.*, **2010** *5*(2), 148–153.

6. X. Gao, Y. Xia, J. Ji, H. Xu, Y. Su, H. Li, C. Yang, H. Guo, J. Yin, und Z. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **2010** *97*(19), 193501.

7. J.-B. Yang, T.-C. Chang, J.-J. Huang, S.-C. Chen, P.-C. Yang, Y.-T. Chen, H.-C. Tseng, S. M. Sze, A.-K. Chu, und M.-J. Tsai. *Thin Solid Films*, **2013** *529*, 200–204.

8. Y. Aoki, C. Wiemann, V. Feyer, H.-S. Kim, C. M. Schneider, H.-I. Yoo, und M. Martin. *Nat. Commun.*, **2014** *5*, 3473–3481.

9. D. Y. Guo, Z. P. Wu, L. J. Zhang, T. Yang, Q. R. Hu, M. Lei, P. G. Li, L. H. Li, und W. H. Tang. *Appl. Phys. Lett.*, **2015** *107*(3), 032104.

10. D. Y. Guo, Z. P. Wu, Y. H. An, P. G. Li, P. C. Wang, X. L. Chu, X. C. Guo, Y. S. Zhi, M. Lei, L. H. Li, und W. H. Tang. *Appl. Phys. Lett.*, **2015** *106*(4), 042105.

11. D. Y. Guo, Y. P. Qian, Y. L. Su, H. Z. Shi, P. G. Li, J. T. Wu, S. L. Wang, C. Cui, und W. H. Tang. *AIP Adv.*, **2017** *7*(6), 065312.

12. L. Zhang, H. Yu, L. Xiong, W. Zhu, und L. Wang. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2019** *30*(9), 8629–8635.

13. D. Gutiérrez, J. A. de Sousa, M. Mas-Torrent, und N. Crivillers. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2020** *2*(10), 3093–3099.

14. R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, und K. Szot. *Adv. Mater.*, **2009** *21*(25-26), 2632–2663.

15. D.-H. Kwon, S. Lee, C. S. Kang, Y. S. Choi, S. J. Kang, H. L. Cho, W. Sohn, J. Jo, S.-Y. Lee, K. H. Oh, T. W. Noh, R. A. De Souza, M. Martin, und M. Kim. *Adv. Mater.*, **2019** *31*(28), e1901322.

16. D. Ielmini und R. Waser. *Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications*. John Wiley & Sons, **2016**.

17. P. Goel, S. Sundriyal, V. Shrivastav, S. Mishra, D. P. Dubal, K.-H. Kim, und A. Deep. *Nano Energy*, **2021** *80*, 105552.

18. H. Schmalzried und W. Laqua. *Oxid Met.*, **1981** *15*(3), 339–353.

19. H. Schmalzried. In H. Schmalzried, Hrsg., *Chemical Kinetics of Solids*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1995** 183–207.

20. M. Martin. *Pure Appl. Chem.*, **2003** *75*(7), 889–903.

21. F. A. Kröger und H. J. Vink. *Solid State Phys.*, **1956** *3*, 307–435.

22. J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, 2. Aufl., **1975**.

23. P. W. Atkins, J. de Paula, und J. J. Keeler. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 12. Aufl., **2023**.

24. R. E. Howard und A. B. Lidiard. *Rep. Prog. Phys.*, **1964** *27*(1), 161–240.

25. A. Fick. *Ann. Phys.*, **1855** *170*(1), 59–86.

26. C. Wagner. *Prog. Solid State Chem.*, **1975** *10*(1), 3–16.

27. S. R. De Groot und P. Mazur. *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, New York, **1984**.

28. P. Heitjans und J. Kärger. *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*. Springer Science & Business Media, **2005**.

29. P. Shewmon. *Diffusion in Solids*. Springer, **2016**.

30. S. Arrhenius. *Z. Phys. Chem.*, **1889** *4U*(1), 226–248.

31. W. Schottky. *Naturwissenschaften*, **1938** *26*(52), 843.

32. S. M. Sze, Y. Li, und K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, **2007**.

33. Z. Shen, C. Zhao, Y. Qi, W. Xu, Y. Liu, I. Z. Mitrovic, L. Yang, und C. Zhao. *Nanomaterials*, **2020** *10*(8).

34. T. Shi, R. Wang, Z. Wu, Y. Sun, J. An, und Q. Liu. *Small Struct.*, **2021** *2*(4), 2000109.

35. D. Kalaev und I. Riess. *Solid State Ion.*, **2013** *241*, 17–24.

36. J. Wolfenstine, D. Dimos, und D. L. Kohlstedt. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1985** *68*(5), C–117–C–118.

37. U. Brinkmann und W. Laqua. *Phys. Chem. Miner.*, **1985** *12*(5), 283–290.

38. M. Martin und R. Schmackpfeffer. *Solid State Ion.*, **1994** *72*, 67–71.

39. D. Monceau, M. Filal, M. Tebtoub, C. Petot, und G. Petot-Ervas. *Solid State Ion.*, **1994** *73*(3-4), 221–225.

40. O. Teller und M. Martin. *Solid State Ion.*, **1997** *101-103*, 475–478.

41. J.-O. Hong und H.-I. Yoo. *Solid State Ion.*, **1998** *113-115*(1-2), 265–270.

42. J.-O. Hong, H.-I. Yoo, O. Teller, M. Martin, und J. Mizusaki. *Solid State Ion.*, **2001** *144*(3-4), 241–248.

43. H.-I. Yoo, C.-E. Lee, R. A. De Souza, und M. Martin. *Appl. Phys. Lett.*, **2008** *92*(25), 252103.

44. J. Chun, M. Martin, und H.-I. Yoo. *J. Appl. Phys.*, **2015** *117*(12), 124504.

45. J. Chun, M. Martin, und H.-I. Yoo. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018** *20*(4), 2396–2402.

46. O. C. Zienkiewicz und R. L. Taylor. *The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals*. Butterworth-Heinemann, **2013**.

47. O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor, und D. Fox. *The finite element method for solid and structural mechanics*. Butterworth-Heinemann, **2014**.

48. J. N. Reddy. *Introduction to the Finite Element Method*. McGraw-Hill Education, **2019**.

49. W. K. Liu, S. Li, und H. S. Park. *Arch. Comput. Methods Eng.*, **2022** *29*(6), 4431–4453.

50. A. Hrennikoff. *J. Appl. Mech.*, **1941** *8*(4), A169–A175.

51. R. Courant. *Bull. Amer. Math. Soc.*, **1943** *49*(1), 1–23.

52. J. S. Rao, Hrsg. *Finite Element Methods*. History of Rotating Machinery Dynamics, History of Mechanism and Machine Science, vol. 20. Springer Netherlands, Dordrecht, **2011**.

53. COMSOL Multipysics®. *Multiphysics Cyclopedia: Physics, PDEs, and Numerical Modeling*. https://www.comsol.de/multiphysics (abgerufen: 17.07.2023).

54. COMSOL Multipysics®. *Die COMSOL Produktpalette*. https://www.comsol.de/products (abgerufen: 17.07.2023).

55. L. Goux, J. G. Lisoni, M. Jurczak, D. J. Wouters, L. Courtade, und C. Muller. *J. Appl. Phys.*, **2010** *107*(2), 024512.

56. D. Cooper, C. Baeumer, N. Bernier, A. Marchewka, C. La Torre, R. E. Dunin-Borkowski, S. Menzel, R. Waser, und R. Dittmann. *Adv. Mater.*, **2017** *29*(23).

57. P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, **1958** *109*(5), 1492–1505.

58. N. F. Mott. *Adv. Phys.*, **1967** *16*(61), 49–144.

59. D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, und R. S. Williams. *Nature*, **2008** *453*(7191), 80–83.

60. E. Gale, B. de Lacy Costello, und A. Adamatzky. *2012 IEEE International Conference on Electronics Design, Systems and Applications (ICEDSA)*, **2012** , 80–85.

61. D. Panda, P. P. Sahu, und T. Y. Tseng. *Nanoscale Res. Lett.*, **2018** *13*(1), 1–48.

62. L. Nagarajan, R. A. De Souza, D. Samuelis, I. Valov, A. Börger, J. Janek, K.-D. Becker, P. C. Schmidt, und M. Martin. *Nat. Mater.*, **2008** *7*(5), 391–398.

63. J. Åhman, G. Svensson, und J. Albertsson. *Acta Cryst. C*, **1996** *52*(6), 1336–1338.

64. J. Brendt. *Variation von Kristallinität und Stöchiometrie in mittels PLD hergestellten Schichten aus Galliumoxid, Galliumnitrid und Bariumzirkonat*. Dissertation, RWTH Aachen, Aachen, **2011**.

65. D. Kalaev, H. L. Tuller, und I. Riess. *Solid State Ion.*, **2018** *319*, 291–295.

66. COMSOL Multipysics®. *Introduction to COMSOL Multipysics®*. https://www.comsol.de/documentation (abgerufen: 17.07.2023).

67. K. Kiukkola und C. Wagner. *Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes: Technical Report on Thermodynamics of Metal Solutions*. United States Atomic Energy Commission, **1956**.

68. I. Valov, E. Linn, S. Tappertzhofen, S. Schmelzer, J. van den Hurk, F. Lentz, und R. Waser. *Nat. Commun.*, **2013** *4*, 1771.

69. D. Kalaev, A. Rothschild, und I. Riess. *RSC Adv.*, **2017** *7*(60), 38059–38068.

70. A. von der Heiden, M. Bornhöfft, J. Mayer, und M. Martin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019** *21*(8), 4268–4275.

71. J. R. Manning. *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*. D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, **1968**.

72. I. V. Belova und G. E. Murch. *Philos. Mag. A*, **2000** .

73. H.-I. Yoo, C.-R. Song, und D.-K. Lee. *J. Electroceram.*, **2002** *8*(1), 5–36.

74. S. Koerfer, R. A. De Souza, H.-I. Yoo, und M. Martin. *Solid State Sci.*, **2008** *10*(6), 725–734.

75. S. Lee, C. A. Randall, und Z.-K. Liu. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007** *90*(8), 2589–2594.

76. K. Gömann, G. Borchardt, A. Gunhold, W. Maus-Friedrichs, und H. Baumann. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004** *6*(13), 3639–3644.

77. K. Gömann, G. Borchardt, M. Schulz, A. Gömann, W. Maus-Friedrichs, B. Lesage, O. Kaïtasov, S. Hoffmann-Eifert, und T. Schneller. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005** *7*(9), 2053–2060.

78. J. Xu, D. Yamazaki, T. Katsura, X. Wu, P. Remmert, H. Yurimoto, und S. Chakraborty. *J. Geophys. Res.*, **2011** *116*(B12).

79. R. Sažinas, I. Sakaguchi, M.-A. Einarsrud, und T. Grande. *AIP Adv.*, **2017** *7*(11), 115024.

80. R. Sažinas, I. Sakaguchi, I. Hasle, J. M. Polfus, R. Haugsrud, M.-A. Einarsrud, und T. Grande. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017** *19*(32), 21878–21886.

81. R. Sažinas, I. Sakaguchi, M.-A. Einarsrud, und T. Grande. *Inorganics*, **2018** *6*(1), 14.

82. I. Barin. *Thermochemical data of pure substances*. VCH, Weinheim and New York, 3. Aufl., **1995**.

83. N. Kumar, E. A. Patterson, T. Frömling, E. P. Gorzkowski, P. Eschbach, I. Love, M. P. Müller, R. A. De Souza, J. Tucker, S. R. Reese, und D. P. Cann. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2018** *101*(6), 2376–2390.

84. C.-R. Song und H.-I. Yoo. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000** *83*(4), 773–779.

85. G. Lewis und C. Catlow. *J. Phys. Chem. Solids*, **1986** *47*(1), 89–97.

Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

BE	Untere Elektrode	für engl. *bottom electrode*
CC	Strombegrenzung	für engl. *current compliance*
ECM	Elektrochemischer Speicher	für engl. *electrochemical memory*
EMK	Elektromotorische Kraft	
FEM	Finite-Elemente-Methode	
HRS	Hochohmiger Zustand	für engl. *high resistive state*
LB	Leitungsband	
LRS	Niederohmiger Zustand	für engl. *low resistive state*
MK	Mobilitätskante	
TCM	Thermochemischer Speicher	für engl. *thermochemical memory*
TE	Obere Elektrode	für engl. *top electrode*
VB	Valenzband	
VCM	Valenzwechsel-Speicher	für engl. *valence change memory*

B Tabellenverzeichnis

2.1 Strukturelemente in Akzeptor-dotiertem ABO_3. 6
2.2 Übersicht über experimentelle Arbeiten für Galliumoxid. 13

3.1 Standardparameter für die Simulation des resistiven Schaltens. 26

4.1 Wichtigste Materialparameter und Variablen für die Simulation der kinetischen Entmischung. 57
4.2 Standardwerte der verwendeten Variablen und Materialparameter für die Simulation der kinetischen Entmischung. 90

C Abbildungsverzeichnis

2.1 Elementarzelle eines Perowskites. 4
2.2 Mögliche Defekte eines Oxid-Untergitters. 5
2.3 Kröger–Vink-Diagramme für 1,8 % Akzeptor-dotiertes $BaTiO_3$. 9
2.4 Verschiedene Typen des resistiven Schaltens. 11
2.5 Skizze der kinetischen Entmischung in einem $A^{II}B^{IV}O_3$ Perowskit unter einer angelegten Spannung. 15

3.1 Geometrie des rotationssymmetrischen 2D-Modells. 21
3.2 Schematische Darstellung der Zustandsdichte für amorphe Festkörper. 25
3.3 Erste sechs Zyklen der *I-U*-Kurve der 1D-Simulation. 27
3.4 Zusammensetzungsprofile und elektronische Leitfähigkeitsprofile der Elektronen in 1D-Simulation mit Standardparametern. 29
3.5 Profil des elektrochemischen Potentials der Elektronen nach einem Viertelzyklus. 30
3.6 Vergleich der *I-U*-Kurven mit einer linearen und einer exponentiellen Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von der Elektronenkonzentration. 31
3.7 *I-U*-Kurven für die Variation des Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffionen. 32
3.8 *I-U*-Kurven mit einem hohen Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffionen und einer kleinen Zykluszeit. 33
3.9 *I-U*-Kurven für die Variation der maximalen Spannung. 34
3.10 *I-U*-Kurven für die Variation der Abtastrate. 35
3.11 *I-U*-Kurven für die Variation der Dicke des Oxids. 36
3.12 *I-U*-Kurven für die Variation der Anfangszusammensetzung. 37
3.13 *I-U*-Kurve für eine 1D-Simulation mit hoher Spannung. 38
3.14 Schematischer Verlauf des elektrischen Potentials über die Elektroden und das Oxid. 39
3.15 Vergleich der *I-U*-Kurven für eine Simulation mit dem elektrochemischen Potential der Elektronen und eine mit dem elektrischen Potential als zweiter Funktion für die Differentialgleichungen. 40
3.16 Vergleich der *I-U*-Kurven für 1D- und 3D-Simulationen. 41
3.17 Geometrie für die Variation der Größe der BE in 3D-Simulationen. . . 42
3.18 *I-U*-Kurven für die Variation der Größe der BE in 3D-Simulationen. . 43
3.19 Konturdiagramm des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen in 3D-Simulationen. 44

3.20 y-Komponente des Gradienten des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen an der BE in 3D-Simulationen. 44
3.21 Experimentelle I-U-Kurve einer unterstöchiometrischen amorphen Galliumoxid-Dünnschicht. 45
3.22 Konzentrationsprofile der Sauerstoffionen in der 3D-Simulation. 46

4.1 Geschwindigkeiten der Grenzen und Länge des Oxids als Funktion der Zeit für die Simulation von undotiertem $BaTiO_3$. 58
4.2 Profile im stationären Zustand für die Simulation von undotiertem $BaTiO_3$. 59
4.3 Anfangs- und stationäre Profile des elektrochemischen Potentials der Elektronen und dessen Gradient für die Simulation von undotiertem $BaTiO_3$. 60
4.4 Anfangs- und stationäre Profile des Schottky-Produkts und des Sauerstoffpartialdruck-Äquivalents für die Simulation von undotiertem Bariumtitanat. 61
4.5 Geschwindigkeiten der Grenzen und Länge des Oxids als Funktion der Zeit für die Simulation von Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$. 62
4.6 Profile im stationären Zustand für die Simulation von Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$. 63
4.7 Auftragung der Durchschnittsgeschwindigkeit aller drei Kationen im stationären Koordinatensystem gegen die Zeit für Akzeptor-dotiertes $BaTiO_3$. 65
4.8 Anfangs- und stationäre Profile des elektrochemischen Potentials der Elektronen und dessen Gradient für die Simulation von Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$. 66
4.9 Anfangs- und stationäre Profile des Schottky-Produkts und des Sauerstoffpartialdruck-Äquivalents für die Simulation von Akzeptor-dotiertem $BaTiO_3$. 67
4.10 Profile im stationären Zustand für Simulationen mit unterschiedlichen Spannungen. 69
4.11 Zeit bis 99 % der stationären Länge des Oxids erreicht sind in Abhängigkeit von der Anfangslänge des Oxids. 71
4.12 Geschwindigkeiten der Grenzen und Länge des Oxids als Funktion der Zeit für die Simulation bei 1100 °C. 72
4.13 Profile im stationären Zustand für die Simulation bei 1100 °C. 73
4.14 Stabilitätsbereich von $BaTiO_3$. 75

4.15 Kinetische Entmischung und Beginn der kinetischen Zersetzung in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung für Akzeptor-dotiertes $BaTiO_3$. 77
4.16 Lebensdauer oder Zeit bis zur kinetischen Zersetzung in $BaTiO_3$ in Abhängigkeit von der Spannung für verschiedene Parametersätze. . . . 79
4.17 Geschwindigkeiten der Grenzen und Länge des Oxids als Funktion der Zeit für die Simulation eines Akzeptor-dotierten Perowskits mit schnelleren A-Kationen. 81
4.18 Profile im stationären Zustand für die Simulation eines Akzeptor-dotierten Perowskits mit schnelleren A-Kationen. 82
4.19 Anfangs- und stationäre Profile des elektrochemischen Potentials der Elektronen und dessen Gradient für die Simulation eines Akzeptor-dotierten Perowskits mit schnelleren A-Kationen. 83
4.20 Anfangs- und stationäre Profile des Schottky-Produkts und des Sauerstoffpartialdruck-Äquivalents für die Simulation eines Akzeptor-dotierten Perowskits mit schnelleren A-Kationen. 84
4.21 Verlauf der Kationenverhältnisse an beiden Grenzen in Abhängigkeit der Zeit. 85
4.22 Simulierte Zersetzungsspannung für undotiertes ABO_3 in Abhängigkeit vom durchschnittlichen Verhältnis der Diffusionskoeffizienten. 87