

Theoretische Untersuchung zum Misch-Netzwerkbildner-Effekt zur Optimierung von Glaselektrolyten

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

an der Universität Osnabrück

Fachbereich Physik

vorgelegt von

M. Sc. Mohamad Alhamad

geboren in Homs, Syrien

Gutachter:

1.Prof. Dr. Philipp Maaß

2.Prof. Dr. Armin Bunde

25. Juli 2019

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Misch-Netzwerkbildner-Gläser-Effekt MNBGE behandelt. Dieser besteht darin, dass bei Mischung von Netzwerkbildnern, wie z. B. Silikat und Borat, die Leitfähigkeit beweglicher Ionen deutlich verändert wird und insbesondere gesteigert werden kann. Die beweglichen Ionen sind hierbei zumeist Alkaliionen, in der praktischen Anwendung insbesondere Lithium- oder Natriumionen. Der MNBGE lässt sich zur Optimierung von Batterien und zur Verbesserung von Glaselektrolyten ausnutzen, die in chemischen Sensoren, intelligenten Fensterscheiben und Superkondensatoren Verwendung finden.

Zur Materialoptimierung ist von entscheidender Bedeutung, ein besseres theoretisches Verständnis des MNBGEs zu gewinnen. In der Literatur wurden drei mögliche Mechanismen für die Entstehung des MNBGEs vorgeschlagen. Einer dieser Mechanismen, der als Arbeitshypothese für die vorliegende Arbeit übernommen wird, basiert auf der Idee, dass die Verteilung der Anionenladung (Gegenladung) durch die Bildung unterschiedlich chemischer Netzwerkbildner-Einheiten NBEn in Gläsern geändert wird. Diese lassen sich experimentell aus Magic-Angle-Spinning- (MAS-) NMR- und Raman-Spektren bestimmen.

Für die theoretische Untersuchung der gemessenen Konzentrationen der Netzwerkbildner-Einheiten werden unter Verwendung der Konzepte eines Modells, das zur theoretischen Untersuchung der Borophosphatgläser vorgeschlagen wurde, weitere thermodynamische Modelle für verschiedene MNBGN entwickelt.

Aufbauend auf dieser Modellierung wird der Ionentransport in den untersuchten MNBGN modelliert. Um die Modifikation der Energielandschaft, die mit der durch Mischung der Netzwerkbildner erfolgten Änderung der NBE-Konzentrationen verbunden ist, für den langreichweitigen Ionentransport zu beschreiben, wird von dem sogenannten „Netzwerkbildnereinheiten-Fallen-Modell“ NBEF-Modell ausgegangen, das zur Modellierung des Ionentransports in den Borophosphatgläsern vorgeschlagen wurde. Dieses Modell basiert auf der Idee, dass die nichtbrückenden Sauerstoffatome lokalisierte Coulomb-Fallen für die beweglichen Ionen bilden. Auf dieser Weise wird die Energielandschaft für den langreichweitigen Ionentransport durch die Änderung der NBE-Konzentration modifiziert, wodurch es vermutet werden kann, dass dieser Effekt die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsverhältnis bewirkt. Durch zusätzliche statistische „Verschmierung“ (Überlagerung) der mit dem NBEF-Modell generierten Energielandschaft mit Gaußschen Fluktuationen wird die Unordnung im Glasnetzwerk in diesem Modell berücksichtigt. Die Bewegung der beweglichen Ionen erfolgt durch thermisch aktivierte Sprünge zwischen den

direkt benachbarten Aufenthaltsplätzen, wobei sich die Aktivierungsenergien für die individuellen Sprünge aus der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung zwischen der Ladung des beweglichen Ions und den kumulierten partiellen Ladungen der NBE_n ergeben. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen selbst wird in dieser Modellierung zuerst vernachlässigt.

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit als Funktion des Mischungsverhältnisses der NBE_n im Modell werden Methoden der Perkolationstheorie angewendet. Die Grundidee ist dabei, dass sich die Sprungdynamik in der ungeordneten Platzenergielandschaft, die mit dem NBEF-Modell erzeugt wird, näherungsweise auf eine Sprungdynamik in einer Energielandschaft mit symmetrischen Energiebarrieren abgebildet werden kann. Mit Hilfe des sogenannten Hoshen-Kopelman-Algorithmus werden die Cluster im System mit Barrieren, die kleiner als ein vorgegebener Wert sind, bestimmt. Somit lässt sich auch die kritische Barriere, die der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit entspricht und bei der sich der Perkolationsspfad zum ersten Mal durch das Gesamtsystem erstreckt, ermitteln.

Die zur Berechnung der Aktivierungsenergie verwendeten analytischen Methoden der Perkolationstheorie basieren wegen der Komplexität der Glassysteme naturgemäß auf einigen Näherungsannahmen. Um ihre Vorhersagen zu bestätigen, werden Monte-Carlo-Simulationen zur Bestimmung der Aktivierungsenergien durchgeführt.

Zunächst wird eine Methode verwendet, bei der aus der Langzeitasymptotik des zeitabhängigen mittleren Verschiebungsquadrates der beweglichen Ionen die Diffusionskonstante bestimmt wird und daraus dann unter Verwendung der Nernst-Einstein-Relation die Leitfähigkeit. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie und zum Vergleich mit den Vorhersagen der Perkolationstheorie muss dieses Verfahren für verschiedene Temperaturen und verschiedene angenommene Verteilungen der Energielandschaft durchgeführt werden. Bei dieser Methode sind die Untersuchungen rechenaufwendig und die Diffusionskonstante lässt sich nur schwer mit guter Genauigkeit bestimmen, so dass eine Bestätigung der Vorhersagen der Perkolationstheorie nicht möglich ist, wie es gezeigt wird.

Es werden daher in einem weiteren Schritt Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, in denen der kollektive Ionentransport bei Anlegen eines kleinen elektrischen Feldes direkt simuliert wird. Leitfähigkeiten, die mit dieser Methode berechnet wurden, erweisen sich als genauer und ermöglichen schließlich einen Nachweis der Gültigkeit der verwendeten Perkolationstheorie.

Da die oben genannten Modellierungen zur Beschreibungen des Ionentransports in MNBG_n die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung nicht berücksichtigen, werden weitere Modellierungen unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beweglichen Ionen durchgeführt. Dabei wird überprüft, wie groß der Anteil ist, den die Coulomb-Wechselwirkung zum Ionentransport beiträgt, und ob dieser vernachlässigt werden kann. Infolge dieser Modellierungen ergab sich, dass die relative Änderung der Aktivierungsenergie mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung dadurch mit der ohne Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung berechnete relative Änderung der Aktivierungsenergie übereinstimmen kann, dass der Parameters für die Verschmierung der energetischen

Unordnung angepasst wird. Daher kann der Beitrag der Coulomb-Wechselwirkung zum Ionentransport vernachlässigt werden.

Abstract

In this thesis the Mixed Glass Former-Effect (MGFE) is treated. This effect manifest itself in the fact that the conductivity of mobile ions can be significantly altered and, in particular, increased by mixing network formers such as silicate and borate. The mobile ions are mostly alkali ions, in practical applications especially lithium or sodium ions. The MGFE can be used to optimize batteries and to improve glass electrolytes used in chemical sensors, intelligent window panes and supercapacitors.

A better theoretical understanding of the MGFE is of crucial importance for material optimization. Three possible mechanisms for the formation of MGFE have been proposed in the literature. One of these mechanisms, which is adopted as a working hypothesis for the present work, is based on the idea that the distribution of the anion charge (counter-charge) is changed by the formation of different chemical network forming units (NFUs) in glasses. These can be determined experimentally from Magic Angle Spinning (MAS) NMR and Raman spectra.

For the theoretical calculation of the measured concentrations of the network former units, further thermodynamic models for different mixed glass former glasses (MGFG) are developed using the concepts of a model proposed for the borophosphate glasses. Based on this modelling, the ion transport in the investigated MGFGs is calculated. In order to describe the modification of the energy landscape for long-range ion transport associated with the change in NFU concentrations, the so-called „Network Unit Trap Model“, (NUT model) is used, which was proposed originally to model ion transport in the boro-phosphate glasses. In this model, the NFUs with their concentrations stochastically occupy the positions of a lattice and the moving ions between these NFUs are located in the centers of the lattice cells. The motion of the mobile ions is effected by thermally activated hopping between the directly adjacent sites, whereby the activation energies for the individual hopping result from the strength of the Coulomb interaction between the charge of the mobile ion and accumulated partial charges of the NFUs. Methods of percolation theory are used to calculate the activation energy of the ion conductivity as a function of the mixing ratio of the NFUs. The basic idea is that the hopping dynamics in the disordered energy landscape generated with the NUT model can be mapped approximately to a hopping dynamics in an energy landscape with symmetrical energy barriers. With the help of a simulation method based on the so-called Hoshen-Kopelman algorithm, the clusters in the system are determined with barriers that are smaller than a given value. Thus, the critical barrier at which the percolation path extends through the entire system for the first time can also be determined. These confirm the predictions for the activation energies.

In order to support the analytical methods of percolation theory being used, which in view of the complexity of the glass systems are naturally based on some assumptions, Monte Carlo simulations are carried out.

In the Monte Carlo Simulation a method is used first in which the diffusion constant is determined from the long-term asymptotics of the time-dependent mean square displacement of the mobile ions. From this the conductivity is calculated from the Nernst Einstein relation. To calculate the activation energy and to compare it with the predictions of the percolation theory, this method has to be performed for different temperatures for different assumed distributions of the energy landscape. With this method the investigations are computationally complex, which leads to the fact that the diffusion constant can not be determined with good accuracy.

In a second step Monte Carlo simulations are carried out in which the collective ion transport is directly simulated when a small electric field is applied. The conductivities calculated with this method prove to be more accurate and finally provide evidence for the validity of the percolation theory used.

Since the above mentioned models for the description of the ion transport in MGFGs do not take the long-range Coulomb interaction into account, further Modelling is carried out with the aim is to check whether the part contributing to the Coulomb interaction is large or small. As a result of these models it was found that the relative change of the activation energy with consideration of the Coulomb interaction can agree with the relative change of the activation energy calculated without consideration of the Coulomb interaction by adapting the parameter for smearing to the energetic disorder. Therefore, the contribution of the Coulomb interaction to ion transport can be neglected.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

xvii

1	Einleitung	1
1.1	Eigenschaften ionenleitender Gläser	2
1.2	Struktur ionenleitender Gläser	2
1.3	Allgemeine Zusammenhang zwischen Diffusion und Leitfähigkeit	4
1.3.1	Langreichweitiger Ladungstransport, Gleichstromleitfähigkeit	5
1.4	Anomaler Anstieg der Ionenleitfähigkeit mit der Ionenkonzentration in binären Gläsern	6
2	Misch-Netzwerkbildner-Effekt (MNBGE)	9
2.1	Einleitung	9
2.2	Mögliche Mechanismen des MNBGEs	10
2.3	Bisherige theoretische Untersuchungen des MNBGEs	12
2.4	Zielsetzung	15
2.5	Gliederung der Arbeit	15
3	Thermodynamische Modelle zur Berechnung der NBE-Konzentrationen in MNBGn	17
3.1	Kaliumleitende Borophosphat-Gläser	17
3.1.1	Vorhersagen der NBE-Konzentrationen für $\{M\} \leq \{M\}$ *	20
3.1.2	Berechnung der NBE-Konzentrationen für $\{M\} > \{M\}$ *	21
3.2	Natriumleitende Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläser	23
3.2.1	Modell A1 (ohne Schwefel-Verlust-Berücksichtigung und ohne Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten)	27
3.2.2	Modell A2 (ohne Schwefel-Verlust-Berücksichtigung, aber mit Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten)	30
3.2.3	Modell B1 (mit Schwefel-Verlust-Berücksichtigung und ohne Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten)	31
3.2.4	Modell B2 (mit Schwefel-Verlust-Berücksichtigung, aber mit Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten)	33
3.3	Natriumleitende Tellurit-Borat-Gläser	35
3.4	Natriumleitende Tellurit-Phosphat-Gläser	38
3.5	Kaliumleitende Germanat-Phosphat-Gläser	41
4	Hoppingtransport mit Ausschlusswechselwirkung in Systemen mit Platzenergieunordnung	45
4.1	Einleitung	45

4.2	Abbildung des Ionentransports innerhalb einer Energieunordnung auf ein Widerstands-Netzwerk-Modell	45
4.3	Berechnung der Aktivierungsenergie des Widerstands-Netzwerk-Modells . .	50
5	Kinetische Monte-Carlo-Simulationen zur Aktivierungsenergie und Vergleich mit Perkolationstheorie	55
5.1	Simulationen	55
5.1.1	Das mittlere Verschiebungsqadrat	55
5.1.2	Simulation mit angelegtem Feld	59
5.2	Perkolationsmethoden verschiedener Sprungraten	63
6	Modellierung der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit in MNBGn	69
6.1	Einleitung	69
6.2	Das „Netzwerkbildnereinheiten-Fallen-Modell“(NBEF-Modell)	71
6.3	Bestimmung von Perkolationsschwellen	73
6.4	Modellierungsergebnis zur Aktivierungsenergie in MNBGn	74
7	Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung auf die Modellierung des Ionentransports	81
7.1	Einleitung	81
7.2	Modellierung des Ionentransports innerhalb einer Energieunordnung mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung	81
7.3	Modellierungsergebnisse des Ionentransports innerhalb einer Energieunordnung mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung	82
A	Abkürzungen	85

Abbildungsverzeichnis

1.1	Beispiel für die Entflammbarkeit einer gängigen Li-Batterie. Abgebildet ist eine vollständig ausgebrannte Li-Batterie eines Boeing-Dreamliner (entnommen aus [1]).	1
1.2	Schematische Darstellung eines Oxids (z. B. SiO_2) im ungeordneten Zustand (Glas-Zustand). Der Netzbildner (S-Atome) ist durch grüne gefüllten Kreise dargestellt. Die brückenden Sauerstoffatome (BO) sind durch rote gefüllte Kreise symbolisiert.	3
1.3	Schematische Darstellung eines Oxids (z. B. SiO_2) im ungeordneten Zustand (Glas-Zustand), das durch die Zugabe des Oxides (Na_2O) modifiziert wird. Die grünen gefüllten Kreise stellen die S-Atome (Netzbildner) dar. Die brückenden Sauerstoffatome (BO) und die nichtbrückenden Sauerstoffatome (NBO) sind durch rote bzw. gelbe gefüllte Kreise symbolisiert. Die netzwerkmodifizierenden Na^+ -Ionen sind durch blaue gefüllte Kreise dargestellt.	4
1.4	Schematische Darstellung eines Diffusionsprozess, bei dem Teilchen zweier Stoffe durch ihre thermische Bewegung gleichmäßig verteilt und somit gemischt werden. In (1) sind die Teilchen der beiden Stoffe durch ein Hindernis voneinander getrennt. (2) Wird das Hindernis entfernt, so fangen die Teilchen an sich auszubreiten (durch Diffusion). (3) Mit zunehmender Zeit nach Entfernung des Hindernisses verteilen sich die Teilchen gleichmäßig im Raum (entnommen aus [9]).	5
1.5	(Oben) Gleichstromleitfähigkeiten $\sigma_{dc}(y)$ als Funktion der Ionenkonzentration y bei $T = 150^\circ\text{C}$. Die gefüllten Symbole stellen Boratgläser modifiziert mit Lithiumoxid Li_2O (\bullet) und mit Natriumoxid Na_2O (\blacksquare) dar. Die nicht gefüllten Symbole stellen Silikatgläser modifiziert mit Lithiumoxid Li_2O (\circ) und mit Natriumoxid Na_2O (\square) dar. Die Symbole (Δ) und (\blacktriangle) stehen für $y\text{Na}_2\text{O}(1-y)\text{P}_2\text{O}_5$ bzw. $y\text{Na}_2\text{O}(1-y)[4(\text{B}_2\text{O}_3)\text{Al}_2\text{O}_3]$. (Unten) Aktivierungsenergien E_a für die gleichen Alkalioxidgläser wie oben als Funktion des Logarithmus der Ionenkonzentration $\ln(y)$. Die Symbole wurden wie oben gewählt [15].	7
2.1	Experimentelle Daten der relativen Änderung der Aktivierungsenergie in natriumleitenden Borophosphat-Gläsern $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$. Die gestrichelte Linie zeigt das nichtlineare Verhalten der relativen Änderung der Aktivierungsenergie [35].	10

2.2	Experimentelle Daten der relativen Änderung der Aktivierungsenergie in den natriumleitenden Tellurit-Borat-Gläsern $0.33\text{Na}_2\text{O}-0.67[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$. Die gestrichelte Linie zeigt das nichtlineare Verhalten der relativen Änderung der Aktivierungsenergie [64].	11
2.3	Berechnete NBE-Konzentrationen im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus MAS-NMR-Spektren für Gläser mit den Zusammensetzungen $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung sind als Linien dargestellt [46].	14
3.1	Skizze zur Illustration der NBE in den natriumleitenden Borophosphat-Gläsern $0.33\text{K}_2\text{O}-0.67[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$, wobei die Ladung angibt.	18
3.2	Vorhergesagte NBE-Konzentrationen in den kaliumleitenden Borophosphatgläsern $y\text{K}_2\text{O}-(1-y)[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für kleine Konzentration der Alkaliionen $\{M\} = 1/4$ ($y = 0.2$).	21
3.3	Berechnete NBE-Konzentrationen im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus MAS-NMR-Spektren für die kaliumleitenden Borophosphatgläser mit den Zusammensetzungen $0.33\text{K}_2\text{O}-0.67[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar [60]. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $f = 0.001$ sind als Linien dargestellt.	23
3.4	Experimentelle Konzentrationen der Einheiten in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-0.5[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ als Funktion von x [63]. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Die gestrichelten Linien dienen der Augenführung.	24
3.5	Skizze zur Illustration der NBE in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-0.5[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ -Gläsern.	25
3.6	Vergleich des gemessenen Schwefelgehaltes $\{S\}_{\text{exp}}$ (Datenpunkte) [63] mit dem von der Stöchiometrie erwarteten Schwefelgehalt $\{S\} = (7-x)/2$ (Linie) in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $y\text{Na}_2\text{S}-(1-y)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ für $y = 0.5$	26
3.7	Berechnete NBE-Konzentrationen in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-(1-0.5)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ als Funktion von x für den Fall, dass der Schwefelverlust und die $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten nicht berücksichtigt werden. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{P}} = 2.2 \times 10^{-3}$ und $K_{\text{GeP}}^{2\text{tot}} = 3 \times 10^{-4}$ sind als Linien dargestellt.	29
3.8	Berechnete NBE-Konzentrationen in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-(1-0.5)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ als Funktion von x für den Fall, dass der Schwefelverlust nicht berücksichtigt wird und die $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten eingeführt werden. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{P}} = 2.2 \times 10^{-4}$, $K_{\text{GeP}}^{21\text{tot}} = 3 \times 10^{-4}$ und $K_{\text{GeP}}^{40} = 0.15$ sind als Linien dargestellt.	30

3.9	Berechnete NBE-Konzentrationen in den natriumleitenden Germaniumsulfid- / Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-(1-0.5)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ als Funktion von x ohne Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{P}} = 2.2 \times 10^{-3}$, $K_{\text{GeP}}^{21\text{tot}} = 3 \times 10^{-4}$ und $K_{\text{GeP}}^{40} = 0.15$ sind als Linien dargestellt.	33
3.10	Berechnete NBE-Konzentrationen in den natriumleitenden Germaniumsulfid- / Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-(1-0.5)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ als Funktion von x mit Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{P}} = 2.2 \times 10^{-5}$, $K_{\text{GeP}}^{21\text{tot}} = 3 \times 10^{-4}$ und $K_{\text{GeP}}^{40} = 0.15$ sind als Linien dargestellt.	34
3.11	Skizze zur Illustration der NBE in den $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$ -Gläsern für $y = 0.33$, wobei q die Ladung ist.	35
3.12	Konzentrationen der Netzbildner-Einheiten in den $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$ -Gläsern für $y = 0.33$ als Funktion von x . Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{TeB}}^{31} = 0.89$ sind als Linien dargestellt.	36
3.13	Konzentrationen der Netzbildnereinheiten als Funktion von x . Die Symbole stellen die experimentellen Daten für $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$ für $y = 0.33$ dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{TeB}}^{31} = 0.89$ und $f = 0.15$ sind als Linien dargestellt.	38
3.14	Konzentrationen der Netzbildner-Einheiten in den $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ -Gläsern als Funktion von x ohne Berücksichtigung der $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{TeP}}^{31} = 0.32$ sind als Linien dargestellt.	39
3.15	Konzentrationen der Netzbildner-Einheiten in den $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ -Gläsern als Funktion von x mit Berücksichtigung der $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{P}} = 0.023$ und $K_{\text{TeP}}^{31} = 0.32$ sind als Linien dargestellt.	40
3.16	Konzentrationen der Netzbildner-Einheiten als Funktion von x ohne Berücksichtigung der $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten in den kaliumleitenden Germanat-Phosphat-Gläsern der chemischen Zusammensetzung $y\text{K}_2\text{O}-(1-y)[x\text{Ge}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{P}} = 0.14$ sind als Linien dargestellt.	42
3.17	Konzentrationen der Netzbildner-Einheiten als Funktion von x mit Berücksichtigung der $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten in den kaliumleitenden Germanat-Phosphat-Gläsern der chemischen Zusammensetzung $y\text{K}_2\text{O}-(1-y)[x\text{Ge}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{P}} = 0.14$ und $K_{\text{GeP}}^{33} = 0.11$ sind als Linien dargestellt.	43

4.1	Illustration einer ungeordneten Energielandschaft, wobei $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ die Platzenergien der benachbarten Plätze i und j sind und μ das chemische Potential der Ionen bezeichnet. In dieser Energielandschaft können die Ionen zu den direkt benachbarten Plätzen mit der primären Sprungrate γ_{ij} hüpfen. Die Ionenplätze, an denen sich die Ionen vorwiegend aufhalten, sind die Minima des Potentials. Ein Sprung von einem Ion am Platz i zu dem benachbarten Platz j kann nur dann durchgeführt werden, wenn dieser unbesetzt ist.	46
4.2	Ein Vergleich der aus Monte-Carlo-Simulationen ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der kritischen Pfadanalyse (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.	51
4.3	Ein Vergleich der aus Monte-Carlo-Simulationen ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der kritischen Pfadanalyse (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gaußverteilung der Platzenergien.	52
5.1	Zeitabhängiges mittleres Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ als Funktion der Zeit t für die Konzentration $c = 0.1$, eine Temperatur $\beta = 25$, wobei $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ist, und für den Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien. Die Pfeile verdeutlichen den zeitlichen Bereich, in dem $\langle r^2(t) \rangle$ nicht linear mit der Zeit anwächst. Die grüne Linie ist eine Gerade mit der Steigung 1, die die Linearität $\langle r^2(t) \rangle = \alpha t$ verdeutlicht.	57
5.2	Zeitabhängiger Diffusionskoeffizient $D(t)$ als Funktion der Zeit t für die Konzentration $c = 0.1$, eine Temperatur $\beta = 25$, wobei $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ist, und für den Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.	58
5.3	Zeitabhängiger Diffusionskoeffizient $D(t)$ als Funktion der Zeit t für die Konzentration $c = 0.01$ und verschiedene Temperaturen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.	58
5.4	Arrhenius-Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit, die aus der Diffusionskonstante unter der Verwendung der Nernst-Einstein-Relation ($\sigma_{dc} = c\beta D$) berechnet wurde, gegen die inverse Temperatur für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien. Die Linien sind lineare Regressionsgerade. Die Steigungen der Geraden entsprechen der Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit der beweglichen Ionen.	59
5.5	Vergleich der aus der Arrhenius-Auftragung ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationsheorie (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.	60
5.6	Stromdichte $J(t)$ in Einheit von $J_0 = e^2 E / 2k_B T a \tau_0$ als Funktion der Zeit für die Konzentration $c = 0.4$, ein elektrisches Feld $E = 0.1$ und verschiedene Temperaturen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.	61

5.7	Arrhenius-Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit, die aus dem stationären Strom durch Division durch das elektrische Feld ($E=0.1$) berechnet wird, gegen die inverse Temperatur für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien. . .	62
5.8	Vergleich der aus der Arrhenius-Auftragung ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ione im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.	62
5.9	Arrhenius-Auftragung des Logarithmus der aus der Simulation mit angelegtem Feld bestimmten Leitfähigkeit gegen die inverse Temperatur für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Exponentialverteilung der Platzenergien.	63
5.10	Vergleich der aus Simulation mit angelegtem Feld ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Exponentialverteilung der Platzenergien.	64
5.11	Vergleich der aus der Simulation mit angelegtem Feld ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gaußverteilung der Platzenergien.	64
5.12	Vergleich der simulierten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie (Linie) mit der Sprungrate aus Gl. (5.4) im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien. .	66
5.13	Vergleich der simulierten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie (Linie) mit der Sprungrate aus Gl. (5.6) im Fall einer Gaußverteilung der Platzenergien. .	67
6.1	Illustration des Anderson-Stuart-Modells zur Beschreibung des Ionentransport in Netzwerkgläsern. Damit das Ion zu dem unbesetzten benachbarten Platz springen kann, muss es sowohl die negative Anziehung des NBOs überwinden als auch die durch die beiden BO gebildete Engstelle (Barriere).	70
6.2	Illustration der Methodik zur Simulation des thermisch aktivierten Ionentransports in einer Energielandschaft in den natriumleitenden Borophosphatgläsern, die von Coulomb-Gegenladungen der Netzworkeinheiten geprägt wird. Die Pfeile verdeutlichen den partiellen Ladungstransfer von den Netzworkeinheiten zu den Aufenthaltsplätzen der Ionen.	72
6.3	Illustration der Methodik zur Berechnung der Aktivierungsenergie mit Hilfe der Perkolationstheorie. Die verschiedenen Farben stellen verschiedene Cluster dar. Alle Barriere ξ_{ij} , die größer als ξ^* sind, wurden hier ignoriert. In diesem System erstreckt sich nur der rote Cluster durch das Gesamtsystem und das führt dazu, dass die Aktivierungsenergie des Systems gleich $E_a = \xi_c = \xi^* = 7$ ist.	74

6.4	Ein Beispiel für die Perkulationskurven zur Berechnung der durchschnittlichen Perkulationsschwelle (Aktivierungsenergie) in den natriumleitenden Borophosphat-Gläsern $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[xB_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y=0.4$ für den Wert $\sigma=0.25$ für die statistische Verschmierung der Energieunordnung. Die durchgezogene Linie, bei der $P_\infty = 50\%$ ist, zeigt die Wahrscheinlichkeit, bei der die durchschnittliche Perkulationsschwelle abgeschätzt wird.	75
6.5	Vergleich der relativen Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der mit der Hilfe der Theorie von Kapitel 4 und der im Abschnitt (6.3) vorgestellten Methode berechneten Aktivierungsenergien (Linien) mit den experimentellen gemessenen Aktivierungsenergien (Symbole) in den natriumleitenden Borophosphat-Gläsern $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[xB_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y=0.4$ [35] als Funktion des Mischungsgrads x für verschiedene Werte des Parameters σ für die statistische Verschmierung der Energielandschaft.	76
6.6	Perkulationskurven für verschiedene Systemlängen in den natriumleitenden Borophosphat-Gläsern $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[xB_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y=0.4$ für den Wert $\sigma=0.25$ des Parameters für statistische Verschmierung der Energielandschaft und das Mischungsgrad $x=0.3$.	77
6.7	Vergleich der relativen Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der mit der Hilfe der Theorie von Kapitel 4 und der im Abschnitt (6.3) vorgestellten Methode berechneten Aktivierungsenergien (Linien) mit den experimentellen gemessenen Aktivierungsenergien (Symbole) in den die natriumleitenden Germaniumsulfid- / Phosphorsulfid- Gläsern der chemischen Zusammensetzung $y\text{Na}_2\text{S}-(1-y)[x\text{Ge}_2\text{S}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ für $y=0.5$ [63] als Funktion des Mischungsgrads x für verschiedene Werte des Parameters σ für die statistische Verschmierung der Energielandschaft.	78
6.8	Vergleich der relativen Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der mit der Hilfe der Theorie von Kapitel 4 und der im Abschnitt (6.3) vorgestellten Methode berechneten Aktivierungsenergien (Linien) mit den experimentellen gemessenen Aktivierungsenergien (Symbole) natriumleitenden Tellurat-Phosphat-Gläsern $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ $y=0.33$ [64] als Funktion des Mischungsgrads x für verschiedene Werte des Parameters σ für die statistische Verschmierung der Energielandschaft.	79
6.9	Vergleich der relativen Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der mit der Hilfe der Theorie von Kapitel 4 und der im Abschnitt (6.3) vorgestellten Methode berechneten Aktivierungsenergien (Linien) mit den experimentellen gemessenen Aktivierungsenergien (Symbole) in den natriumleitenden Tellurit-Borat-Gläsern der chemischen Zusammensetzung $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$ für $y=0.33$ [64] als Funktion des Mischungsgrads x für verschiedene Werte des Parameters σ für die statistische Verschmierung der Energielandschaft.	80

- 7.1 Vergleich der relativen Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsgrad x mit/ohne der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung. Die Ergebnisse mit der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung sind durch Symbole und bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung durch Linie dargestellt. Als Parameter wurden $c = 0.05$ und $\sigma = 0.25$ verwendet. Die strukturelle Energielandschaft wurde gemäß des NBEF-Modells für $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ erzeugt (vgl. Kap. 3.1). 83
- 7.2 Vergleich der relativen Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsgrad x mit/ohne der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung. Die Ergebnisse mit der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung sind durch Symbole und bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung durch Linie dargestellt. Als Parameter wurden $c = 0.05$ und $\sigma = 0.15, 0.25, 0.3$ verwendet. Die strukturelle Energielandschaft wurde gemäß des NBEF-Modells für $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ erzeugt (vgl. Kap. 3.1). 84

1 Einleitung

Die Entwicklung effizienter elektrochemischer Energie-Speichersysteme ist von großer Bedeutung für zukünftige Antriebstechniken von Fahrzeugen und den Lastausgleich in Stromnetzen mit erneuerbaren Energiequellen. Die derzeit leistungsfähigsten Systeme basieren auf Lithiumionen-Akkumulatoren mit flüssigen Elektrolyten, wobei hier allerdings Probleme des Auslaufens, der Überhitzung, der leichten Entflammbarkeit (Abb. 1.1) und der Giftigkeit auftreten. Festelektrolyte, mit denen die bei den Lithiumionen-Akkumulatoren auftretenden Probleme entschärft und zudem höhere Energiedichten erreicht werden können, gelten daher als Kandidaten der nächsten Generation von Akkumulatoren.

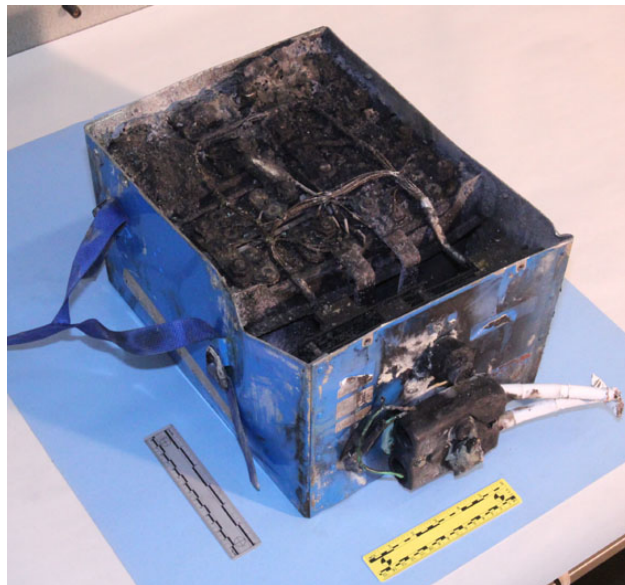


Abbildung 1.1: Beispiel für die Entflammbarkeit einer gängigen Li-Batterie. Abgebildet ist eine vollständig ausgebrannte Li-Batterie eines Boeing-Dreamliner (entnommen aus [1]).

1 Einleitung

Die wichtigsten Anforderungen an Batterien sind hohe Leitfähigkeiten sowie Stabilität und Langlebigkeit. Gläserne Festelektrolyte zählen zu den Festkörpermateriale mit den höchsten Leitfähigkeiten, deren Eigenschaften zugleich durch eine enorme Flexibilität der chemischen Zusammensetzung maßgeschneidert werden könnten. Es zeigt sich insbesondere, dass hohe ionische Leitfähigkeiten in Verbindung mit verbesserten physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften durch Mischung verschiedener Netzbildner-Kationen (z. B. Bor und Phosphor) oder Netzbildner-Anionen (z. B. Sauerstoff und Schwefel) erreichbar sind. Optimierte Misch-Netzbildner-Elektrolyte gelten somit als exzellente Kandidaten für die nächste Generation von Batterien mit höherer Sicherheit, Energiedichte, Lebensdauer und Robustheit.

1.1 Eigenschaften ionenleitender Gläser

Wegen der verbesserten physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften rücken die ionenleitenden Gläser in den Fokus physikalischer Forschung. Unter den Schwerpunkten der physikalischen Untersuchungen ist die anomale Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit von der Konzentrationen beweglicher Ionen. Diese Konzentrationsabhängigkeit erweist sich als anomal starker Anstieg in binären Glassystemen, während sie sich in ternären Glassystemen in Abhängigkeit von Mischungsverhältnis von Glasbildnern einen Anstieg oder eine Reduktion zeigt, je nachdem welche Glasbildner gemischt werden (s. Kapitel 2). Im nächsten Abschnitt werden wir auf die Eigenschaften ionenleitender Gläser eingehen.

1.2 Struktur ionenleitender Gläser

Die Struktur des Glases, das durch das Schmelzen eines Oxides entsteht, entspricht der Struktur einer unterkühlten Flüssigkeit [2]. Damit ein Glas von einem Oxid gebildet werden kann, muss es nach der Netzwerktheorie von Zachariasen [3] die folgenden Auswahlregeln erfüllen:

1. Die Anzahl der Sauerstoffatome, die an ein Kation gebunden sind, muss klein sein.
2. Nur zwei Kationen dürfen durch ein Sauerstoffatom verknüpft sein.
3. Die Sauerstoff-Polyeder dürfen sich nur gemeinsame Ecken, nicht aber gemeinsame Kanten oder Flächen miteinander teilen.
4. Benachbarte Polyeder müssen über mindestens drei Ecken miteinander verknüpft sein.

Oxide, die diese Bedingungen erfüllen, und somit eine Glas-Struktur aufbauen, werden als Netzbildner bezeichnet. In dieser Dissertation sind die relevanten Netzbildner Silikat (SiO_2), Borat (B_2O_3), Germanat (GeO_2), Tellurit (TeO_2) und Phosphat (P_2O_5). Diese bilden das Grundgerüst des Glasnetzwerks, dessen kleinste Baugruppen wohldefinierte Polyeder darstellen. Im Gegensatz zu Kristallen sind diese weitestgehend in einer

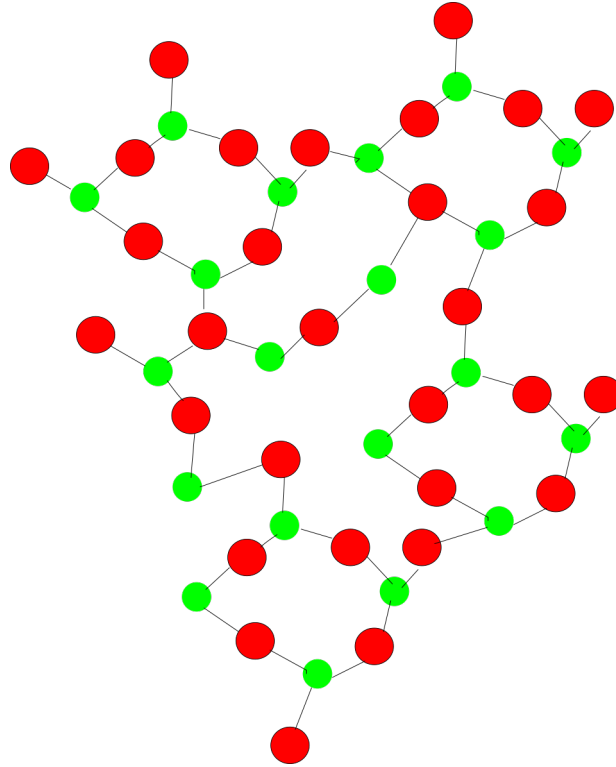


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines Oxids (z. B. SiO_2) im ungeordneten Zustand (Glas-Zustand). Der Netzbildner (S-Atome) ist durch grüne gefüllte Kreise dargestellt. Die brückenden Sauerstoffatome (BO) sind durch rote gefüllte Kreise symbolisiert.

unregelmäßigen Reihenfolge verknüpft sein, d. h. sie zeigen nur eine Nah- aber keine Fernordnung.

Damit man zwischen den Polyedern, die meist Tetraeder oder Plandreiecke sind, unterscheiden kann, wird häufig die „ $Q^{(i)}$ -Terminologie“ verwendet, wobei der Exponent i angibt, mit wie vielen Sauerstoffatomen zwei Polyeder miteinander verknüpft sind [2]. Diese Sauerstoffatome werden als brückende Sauerstoffatome (engl. „bridging oxygen“ (BO)) bezeichnet. Dementsprechend hat z. B. ein $Q^{(2)}$ -Tetraeder zwei BOs, während ein $Q^{(0)}$ -Tetraeder keine BOs hat.

Zusätzlich zu den Netzbildnern gibt es noch die sogenannten Netzwandler und Zwischenoxide, die in der Regel kein Glas bilden können, wenn sie als reine Substanzen vorliegen. Sie werden in das Glasnetzwerk eingebaut, um die Struktur und somit die Eigenschaften des Glases zu modifizieren [2]. Durch die Netzwandler wird beispielsweise das Netzwerk des Netzbildners aufgebrochen und es entstehen infolgedessen nicht-brückende Sauerstoffatome (engl. „non-bridging oxygen“ (NBO)) (s. Abb. 1.3). Auf dieser Weise werden darüber hinaus auch die Verknüpfungsstellen im Glasnetzwerk verringert, so dass sich das Glas bei niedrigeren Temperaturen schmelzen lässt [4–7]. In dieser Dissertation sind die Netzwandler zumeist Alkalioxide, wie Natriumoxid (Na_2O), Kaliumoxid (K_2O) und Lithiumoxid (Li_2O).

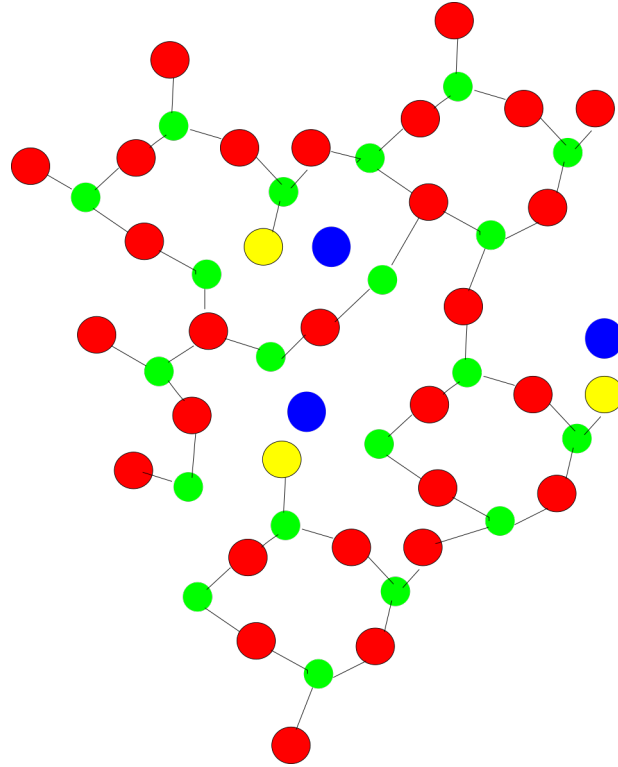


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung eines Oxids (z. B. SiO_2) im ungeordneten Zustand (Glas-Zustand), das durch die Zugabe des Oxides (Na_2O) modifiziert wird. Die grünen gefüllten Kreise stellen die S-Atome (Netzwerkbildner) dar. Die brückenden Sauerstoffatome (BO) und die nichtbrückenden Sauerstoffatome (NBO) sind durch rote bzw. gelbe gefüllte Kreise symbolisiert. Die netzwerkmodifizierenden Na^+ -Ionen sind durch blaue gefüllte Kreise dargestellt.

1.3 Allgemeine Zusammenhang zwischen Diffusion und Leitfähigkeit

Ein Diffusionsprozess führt dazu, dass Teilchen zweier Stoffe durch ihre thermische Bewegung gleichmäßig verteilt und somit gemischt werden [8]. In der Abbildung 1.4 ist ein Beispiel für einen Diffusionsprozess dargestellt.

Diffusionsprozesse können im Allgemeinen durch die Fickschen Gleichungen beschrieben werden [10]:

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} c, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} c), \quad (1.2)$$

wobei \vec{J} und c die Stromdichte und die Konzentration beweglicher Teilchen sind. Der Proportionalitätsfaktor D ist der Diffusionskoeffizient, der ein Maß dafür ist, wie schnell die Diffusion abläuft.

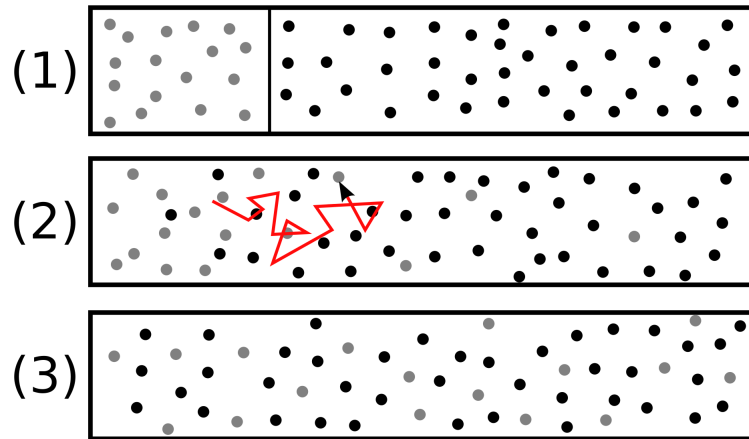


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung eines Diffusionsprozesses, bei dem Teilchen zweier Stoffe durch ihre thermische Bewegung gleichmäßig verteilt und somit gemischt werden. In (1) sind die Teilchen der beiden Stoffe durch ein Hindernis voneinander getrennt. (2) Wird das Hindernis entfernt, so fangen die Teilchen an sich auszubreiten (durch Diffusion). (3) Mit zunehmender Zeit nach Entfernung des Hindernisses verteilen sich die Teilchen gleichmäßig im Raum (entnommen aus [9]).

In Ionengläsern findet der Ionentransport durch thermisch aktivierte Sprünge statt. In diesem Fall steigt der Diffusionskoeffizient im Allgemeinen mit der Temperatur entsprechend einem Arrheniusgesetz [11] an:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1.3)$$

wobei T die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante, E_a die Aktivierungsenergie und D_0 der präexponentielle Faktor sind.

Es handelt sich um makroskopischen Transport; E_a kann sehr wohl gut definiert sein in ungeordneten Materialien.

1.3.1 Langreichweitiger Ladungstransport, Gleichstromleitfähigkeit

Die Diffusion beweglicher Teilchen, die geladen sind, wie z. B. die Ionendiffusion, stellt einen Spezialfall der Diffusion dar. Hierbei wird die Ladung transportiert. Besitzt der Festkörper eine elektrische Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} , steht ein Zusammenhang mit dem Diffusionskoeffizienten der geladenen Teilchen. Dieser Zusammenhang wird wie folgt hergeleitet:

Man geht von einem System aus, das aus geladenen Teilchen mit der Ladungsträgerdichte n besteht. Durch die Einstein-Smoluchowski-Beziehung [12] ist der Diffusionskoeffizient mit der Mobilität μ der Teilchen und deren Ladung q gegeben als

$$D = \mu k_B T. \quad (1.4)$$

1 Einleitung

Die Gleichstromleitfähigkeit der beweglichen Ionen ist gegeben durch:

$$\sigma_{dc} = q^2 n \mu. \quad (1.5)$$

Kombiniert man die Gleichungen (1.4) und (1.5), so erhält man die Nernst-Einstein-Gleichung:

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2 n}{k_B T} D_\sigma \quad (1.6)$$

Setzt man Gl. (1.3) in Gl. (1.6) ein, so erhält man:

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2 n}{k_B T} D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1.8)$$

mit dem präexponentiellen Faktor

$$\sigma_0 = \frac{q^2 n D_0}{k_B}.$$

1.4 Anomaler Anstieg der Ionenleitfähigkeit mit der Ionenkonzentration in binären Gläsern

Es wurde experimentell gefunden, dass die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} in binären Glassystemen mit zunehmender molarer Konzentration y beweglicher Ionen ansteigt [14]. Dieser Anstieg lässt sich in Allgemeinen durch ein Potenzgesetz beschreiben:

$$\sigma_{dc} \sim y^\gamma, \quad (1.9)$$

wobei der Exponent γ umgekehrt proportional zur Temperatur ist [13]. Die Werte des Exponents γ reichen von $\gamma \cong 3.7$ in lithiumleitenden Silikatgläsern $y \text{Li}_2\text{O}(1-y)\text{SiO}_2$ bis zu $\gamma \cong 14$ in natriumleitenden Boratgläsern $y \text{Na}_2\text{O}(1-y)\text{B}_2\text{O}_3$ [15].

In der Abbildung 1.5 (oben) ist die Gleichstromleitfähigkeit als Funktion der Ionenkonzentration y beweglicher Ionen bei $T = 150^\circ\text{C}$ für einige Alkalioxidgläser gezeigt, wobei die eingezeichneten Geraden das Potenzgesetz zeigen. Die Leitfähigkeit zeigt über einen weiten Temperaturbereich ein Arrheniusverhalten

$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (1.10)$$

Da die Leitfähigkeit sowohl ein Potenzgesetz als auch ein Arrheniusverhalten zeigt, ergibt sich, dass die Aktivierungsenergie linear mit dem Logarithmus der molaren Konzentration der mobilen Ionen abfällt (Abb. 1.5 (unten)). Aus der Abb. 1.5 (unten) sieht man durch die eingezeichneten Geraden den mit dem Logarithmus der Ionenkonzentration linearen Abfall der Aktivierungsenergien für die Alkalioxidgläser, der für den anomalen Anstieg der Leitfähigkeit mit der molaren Konzentration der mobilen Ionen verantwortlich ist [15].

1.4 Anomaler Anstieg der Ionenleitfähigkeit mit der Ionenkonzentration in binären Gläsern

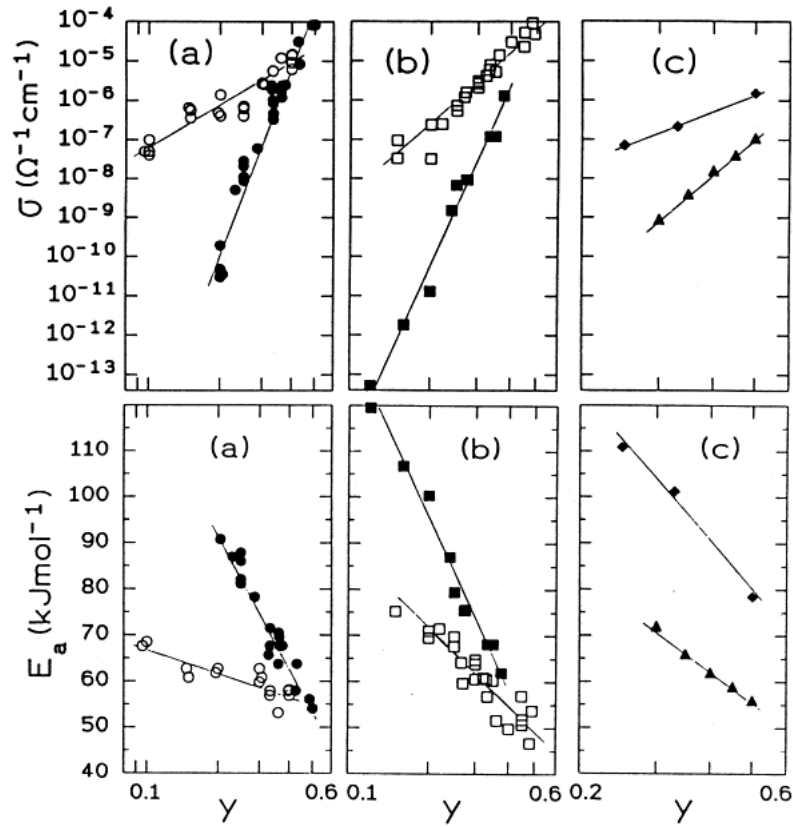


Abbildung 1.5:(Oben) Gleichstromleitfähigkeiten $\sigma_{dc}(y)$ als Funktion der Ionenkonzentration y bei $T = 150^\circ\text{C}$. Die gefüllten Symbole stellen Boratgläser modifiziert mit Lithiumoxid $y\text{Li}_2\text{O}$ (\bullet) und mit Natriumoxid Na_2O (\blacksquare) dar. Die nicht gefüllten Symbole stellen Silikatgläser modifiziert mit Lithiumoxid Li_2O (\circ) und mit Natriumoxid Na_2O (\square) dar. Die Symbole (Δ) und (\blacktriangle) stehen für $y\text{Na}_2\text{O}(1-y)\text{P}_2\text{O}_5$ bzw. $y\text{Na}_2\text{O}(1-y)[4(\text{B}_2\text{O}_3)\text{Al}_2\text{O}_3]$. (Unten) Aktivierungsenergien E_a für die gleichen Alkalioxidgläser wie oben als Funktion des Logarithmus der Ionenkonzentration $\ln(y)$. Die Symbole wurden wie oben gewählt [15].

2 Misch-Netzwerkbildner-Effekt (MNBGE)

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, können hohe ionische Leitfähigkeiten in Verbindung mit verbesserten physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften erreicht werden, wenn man verschiedene Glasbildner, wie z. B. Silikat und Borat, mischt. Diesen Effekt, der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, bezeichnet man als Mischglasbildner-Effekt (engl. „Mixed Glass Former Effect“ MNBGE). Im Folgenden wird im Detail auf die Grundlagen des MNBGEs eingegangen.

2.1 Einleitung

Betrachtet man einen Misch-Netzwerkbildner-Glas (engl. „Mixed Glass Former glass“ MNBG) der Zusammensetzung $yC-(1-y)[xA-(1-x)B]$. In diesem MNBG bilden die beiden Netzwerkbildner A und B das Gerüst des Glasnetzwerks [16–18]. Die Topologie und die Struktur des Glasnetzwerkes wird neben den Netzwerkbildnern auch noch von den Netzwerkwandlern beeinflusst [19–21]. In Abhängigkeit davon, welche Netzwerkbildner im Glassystem vorhanden sind, können sich die Netzwerk wandler unterschiedlich auf die Struktur auswirken. In einigen Fällen können sie dazu führen, dass die Anzahl der starren Bindungen im Glasnetzwerk größer wird, weil sie die Koordinationszahl eines Netzwerkbildners verändern. Dies ist z. B. bei Boratgläsern bei bestimmten Verhältnissen der Fall. Existiert im Glas ein anderer Netzwerkbildner, wie im Fall der Silikatgläser, so werden einige Bindungen im Glasnetzwerk von den Netzwerkwandlern aufgebrochen und dementsprechend NBOs erzeugt [4–7].

Damit der MNBGE in einem MNBG auftritt, müssen nach Vorstellungen in [22] die folgenden Bedingungen erfüllt sein [22]:

1. Es muss einen Enthalpieunterschied zwischen den verschiedenen Arten von Netzwerkbildner-Netzwerk wandler-Wechselwirkungen geben.
2. Die Temperatur, bei der die Flüssigkeit in den Glaszustand übergeht, muss endlich sein.
3. Die Konzentration des Netzwerk wandlers muss kleiner als die Gesamtkonzentration der Netzwerkbildner sein ($[C] < ([A] + [B])$).

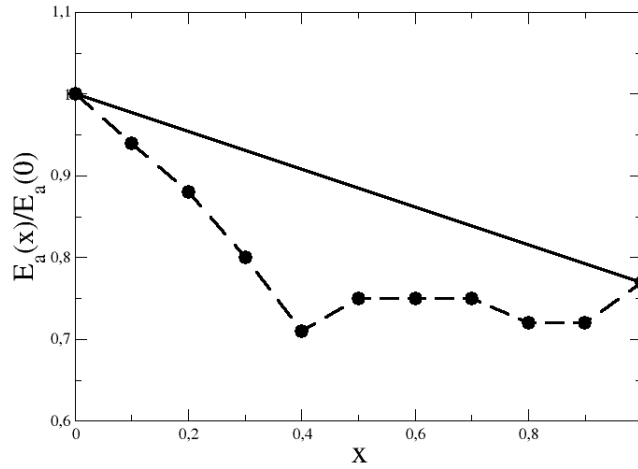


Abbildung 2.1: Experimentelle Daten der relativen Änderung der Aktivierungsenergie in natriumleitenden Borophosphat-Gläsern $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$. Die gestrichelte Linie zeigt das nichtlineare Verhalten der relativen Änderung der Aktivierungsenergie [35].

Tritt der MNBGE in einem MNBG auf, so erwartet man, dass sich jede physikalische Größe, wie die Dichte ρ , die Glasübergangtemperatur T_g , die Leitfähigkeit σ_{dc} oder die Aktivierungsenergie E_a nichtlinear mit dem Mischungsgrad $x = [A]/([A] + [B])$ ändert [23]. In dieser Dissertation wird darauf fokussiert, wie sich die Aktivierungsenergie mit dem Mischungsverhältnis ändert. Auf diese Abhängigkeit $E_a(x)$ wird sich der MNBGE dann beziehen. Wenn die Aktivierungsenergien infolge der Mischung der Netzwerkbildner kleiner (größer) als die in den reinen Glassystemen sind, spricht man von einem positiven (negativen) MNBGE. Die Abbildungen 2.1 und 2.2 zeigen Beispiele für einen positiven und einen negativen MNBGE in Borophosphat- bzw. natriumleitenden Tellurit-Borat-Gläsern.

Der MNBGE wurde in verschiedenen Systemen nachgewiesen, wie zum Beispiel in Silber- und Alkali-Borophosphatgläsern, Alkali-Borosilikatgläsern, $\text{GeS}_2\text{-SiS}_2$ -[24], $\text{P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ -[25], $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ -[26], $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ -[27], $\text{MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -[28] oder $\text{GeO}_2\text{-GeS}_2$ -Gläsern [29; 30]. Während in den Borophosphatgläsern immer ein positiver MNBGE auftritt [31–37], tritt im Gegensatz dazu in den Borosilikatgläsern ein positiver [38], negativer [39] oder kein MNBGE [40; 41] auf.

2.2 Mögliche Mechanismen des MNBGEs

In der Literatur wurden drei mögliche Ursachen für die Entstehung des MNBGEs vorgeschlagen [42]:

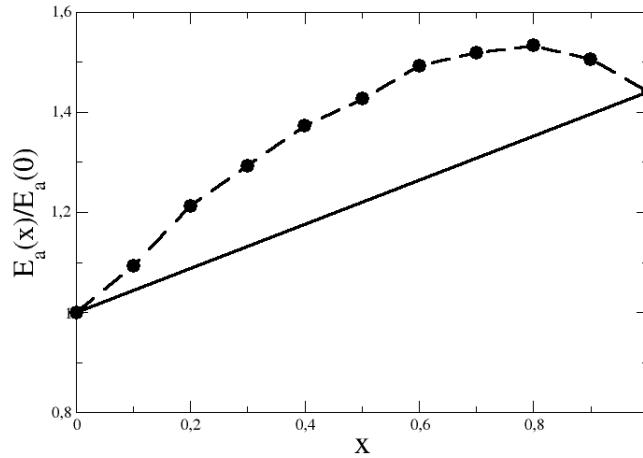


Abbildung 2.2: Experimentelle Daten der relativen Änderung der Aktivierungsenergie in den natriumleitenden Tellurit-Borat-Gläsern $0.33\text{Na}_2\text{O}-0.67[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$. Die gestrichelte Linie zeigt das nichtlineare Verhalten der relativen Änderung der Aktivierungsenergie [64].

1. Eine Phasenseparation des Glases in Komponenten, in denen die Netzworkebildner in verschiedenen Mischungsverhältnissen vorliegen, und eine damit einhergehende Anreicherung der beweglichen Ionen in einer perkolierenden Komponente.
2. Die räumliche Veränderungen der Gegenladungsverteilung, und damit die Veränderung der ionischen Bindungsenergien für die beweglichen Ionen, mit dem Mischungsverhältnis der Netzworkebildner.
3. Eine modifizierte lokale Aktivierungsbarriere für die Ionenbewegung in heterogenen räumlichen Bereichen, in denen beide Netzworkebildner-Typen auftreten.

Für die vorliegende Arbeit wird der zweite Mechanismus für den Misch-Netzworkebildner-Effekt als Arbeitshypothese übernommen. Die Grundidee dabei ist, dass in Gläsern je nach allgemeiner Zusammensetzung des MNBGs und je nach Modifizierung durch die Netzworkebildner (Alkalioxide) unterschiedliche chemische Netzworkebildner-Einheiten (NBEs) mit verschiedener relativer Häufigkeit von Netzworkebildner ausgebildet werden. Dieses Phänomen ist bekannt bei Boratgläsern, wo es in Zusammenhang mit der sogenannten Boratanomalie zum ersten Mal nachgewiesen wurde [44; 45]. Anders als im Regelfall, steigt bei der Boratanomalie die Glasübergangstemperatur, wenn die Konzentration des Alkalioxids erhöht wird. Im Fall eines anderen Netzworkebildners (wie Silikatglas) werden im Regelfall zum Ausgleich der positiv geladenen Alkaliionen Bindungen mit Sauerstoff (z. B. Si-O-Si) aufgebrochen und zur Ladungskompensation negativ geladene, nicht-brückende Sauerstoffe gebildet. Durch das Aufbrechen der Si-O-Si-Bindungen wird die Bindungsstärke des Glasnetzwerks verringert und infolgedessen tritt der Übergang des Glases in die flüssige Glasschmelze bei tieferen Temperaturen auf. Im Gegensatz dazu werden beim Boratglas durch Modifizierung durch den Netzworkebildner (Alkalioxid) aus neutralen,

trigonalen Borateinheiten $B^{(3)}$ mit drei brückenden Sauerstoffen dann negativ geladene, tetragonale Borateinheiten $B^{(4)}$ mit vier brückenden Sauerstoffen gebildet. Dabei ist die negative Ladung über die Sauerstoffe delokalisiert, während sie im Falle des Aufbrechens von Sauerstoffbindungen an den entstehenden nicht-brückenden Sauerstoffen konzentriert ist. Die nach Modifizierung durch das Alkalioxid gebildeten $B^{(4)}$ -Einheiten führen dazu, dass die Netzwerkverknüpfung zunimmt und damit die Glasübergangstemperatur erhöht wird. .

Hinsichtlich der Bedeutung der NBE für den MNBGE lässt sich vermuten, dass die unterschiedliche Charakteristik der Ladungsverteilung und die sich verändernden relativen Konzentrationsverhältnisse der Einheiten bei der Mischung von Netzwerkbildnern eine relevante Auswirkung auf die Energielandschaft haben sollten, welche den Transport der beweglichen Ionen im Glas bestimmt [42]. Um diese Vermutung in einer Modellierung mit dem Potenzial quantitativer Vorhersagen zu überprüfen, stellen sich zwei Herausforderungen [42]: Erstens die Berechnung der NBE-Konzentrationen bei einer gegebenen Glaszusammensetzung und zweitens die Berücksichtigung der mit den Konzentrationsänderungen einhergehenden Modifikationen der Energielandschaft für den Ionentransport und die Bestimmung der sich daraus ergebenden Änderungen der Ionenleitfähigkeit [46].

2.3 Bisherige theoretische Untersuchungen des MNBGEs

In der Literatur findet man verschiedene Arbeiten, in denen der MNBGE theoretisch untersucht wurde. Boris und Shakhmatkin haben auf Grundlage des „Assoziierten-Lösungen-Modells“ (engl. „Associated Solutions Model“) einen thermodynamischen Zugang vorgeschlagen, um die thermodynamischen Potentiale der Alkaliboratschmelzen [48; 49] und der Natriumsilikatschmelzen [50] zu berechnen. In [49] wurde zum ersten Mal versucht, den Anteil der 4-fach koordinierten Boratome in Lithiumborat- und Natriumboratschmelzen zu berechnen. Dieser Zugang, der im Jahr 1994 bekannt gemacht wurde [51], enthält keine einstellbaren Parameter und ermöglicht die Berechnung verschiedener Glaseigenschaften in Zusammenhang mit deren Strukturen in verschiedenen Glassystemen und somit die Lösung der Struktur-Eigenschaften-Beziehung [52–54].

Die Gläser, die aus einem oder mehr als einem Netzwerkbildner (Silikate, Borat, Phosphat...etc.) bestehen, werden in diesem Modell als Lösungen betrachtet, deren Bestandteile die Reaktanten und die Produkte sind. Dabei wird angenommen, dass

1. Die Produkte unterschiedliche chemische Gruppierungen (Einheiten) bilden. Diese chemischen Gruppierungen hinsichtlich der Stöchiometrie sind denen der kristallinen Komponenten ähnlich, die im Phasendiagramm des Systems vorhanden sind.
2. Eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen den von Produkten gebildeten chemischen Gruppierungen und den Kristallen zumindest in Bezug auf das Verhältnis der Grundstruktur-Einheiten vorliegt.
3. Die chemische Gruppierungen und die nicht reagierten Oxide eine ideale Lösung bilden.

Dadurch, dass die chemischen Reaktionen zwischen den Substanzen ähnlich verläuft, d. h. dass die Produkte gebildet werden, unabhängig davon, ob die beteiligten Stoffe Flüssigkeiten, Festkörper oder Gase sind, kann man die stöchiometrische Ähnlichkeit zwischen den chemischen Einheiten im glasigen und kristallinen Zustand begründen. Die Herleitung des Modells setzt diese stöchiometrische Ähnlichkeit voraus, die die minimale Gibbsche freie Energie eines Systems ergeben soll [51; 52]. Diese Ähnlichkeit wurde durch verschiedene experimentelle Studien an Gläsern und Kristallen durch Röntgen- und Neutronenstreuung, NMR, EPR-, IR- und Ramanspektroskopie bestätigt [55–57]. Außerdem gibt es zahlreiche Beispiele für eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten strukturellen Eigenschaften in verschiedenen Systemen, womit die Gültigkeit dieser Annahme bestätigt werden kann [58; 59].

Zur Untersuchung des MNBGEs hat Mauro [22] ein Modell eingeführt, das auf den statistischen und mechanischen Argumenten basiert. So wird für die Verteilung des Netzwerkwandlers in MNBGE eine hypergeometrische Funktion angenommen. Diese hypergeometrische Verteilung des Netzwerkwandlers hat folgende Eigenschaften:

1. Sie ist multivariant für ein Glas mit mehr als zwei Netzbildnern.
2. Sie ist nicht-zentral aufgrund des ungleichmäßigen Gewichtes für verschiedene Netzbildner.
3. Sie wird mit Boltzmann-Faktoren gewichtet aufgrund der thermischen Historie des Glases.

Die multivariante hypergeometrische Verteilung des Netzwerkwandlers in MNBGE ist gegeben durch:

$$\ln p = \sum_{i=0}^{\Omega} [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) - G \ln G + N \ln N + (G - N) \ln (G - N)], \quad (2.1)$$

wobei n_i die Anzahl der Netzwerkwandler und g_i die Anzahl der Netzbildner, $N = \sum_{i=0}^{\Omega} n_i$ die Gesamtzahl der Netzwerkwandler und $G = \sum_i g_i$ die Gesamtzahl der Netzbildner sind.

Die Eigenschaft der hypergeometrischen Verteilung spiegelt sich in der Wallenius-Verteilung wider:

$$p_{i,w} = \frac{(g_i - n_{i,w-1}) w_i}{\sum_{i=1}^{\Omega} \sum_{j=0}^{w-1} (g_i - n_{i,j}) w_i}, \quad (2.2)$$

wobei n_{ij} die Gesamtzahl der erfolgreichen Zugversuche für ein Netzbildner i nach j Versuche, w_i die ist der Wahrscheinlichkeits-Gewichtungsfaktor für den Netzbildner i sind [22]. Die dritte Eigenschaft der hypergeometrischen Verteilung der Netzwerk-wandler manifestiert sich, dass w_i als

$$w_i = e^{-\frac{H_i}{k_B T_f}} \quad (2.3)$$

angenommen wird, wobei H_i die assoziierte Enthalpie mit einem Zugversuch eines Netzbildners, k_B die Boltzmann-Konstante und T_f die fiktive Temperatur des

2 Misch-Netzwerkbildner-Effekt (MNBGE)

Systems, bei der die Flüssigkeit in den Glaszustand übergeht. Setzt man Gl. (2.3) in Gl. (2.2) ein, so erhält man:

$$p_{i,w} = \frac{1}{Q_{w-1}} (g_i - n_{i,w-1}) e^{-\frac{H_i}{k_B T_f}}, \quad (2.4)$$

mit

$$Q_{w-1} = \sum_{i=1}^{\Omega} \sum_{j=0}^{w-1} (g_i - n_{i,j}) e^{-\frac{H_i}{k_B T_f}}. \quad (2.5)$$

Die Ergebnisse für Mauros Modell haben gezeigt, dass ein Mischglassystem mit zwei Netzwerkbildnern und einem Netzwerkandler einen MNBGE zeigt, wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind: i) Es muss einen Enthalpieunterschied zwischen den verschiedenen Arten von Netzwerkbildner-Netzwerkandler-Wechselwirkungen geben, ii) Diefiktive Temperatur muss endlich sein und iii) Die Konzentration des Netzwerkandlers muss kleiner als die Gesamtkonzentration der Netzwerkbildner sein.

Ein weiteres Modell zur theoretischen Untersuchung des MNBGEs ist das Netzwerkbildnereinheiten-Modell, das für die vorliegende Arbeit als Arbeitshypothese übernommen wird. Dieses Modell wurde zur Beschreibung der NBEs in den Borophosphatgläsern entwickelt [46]. Dabei zeigte dieses Modell eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment (s. Abb. 2.3).

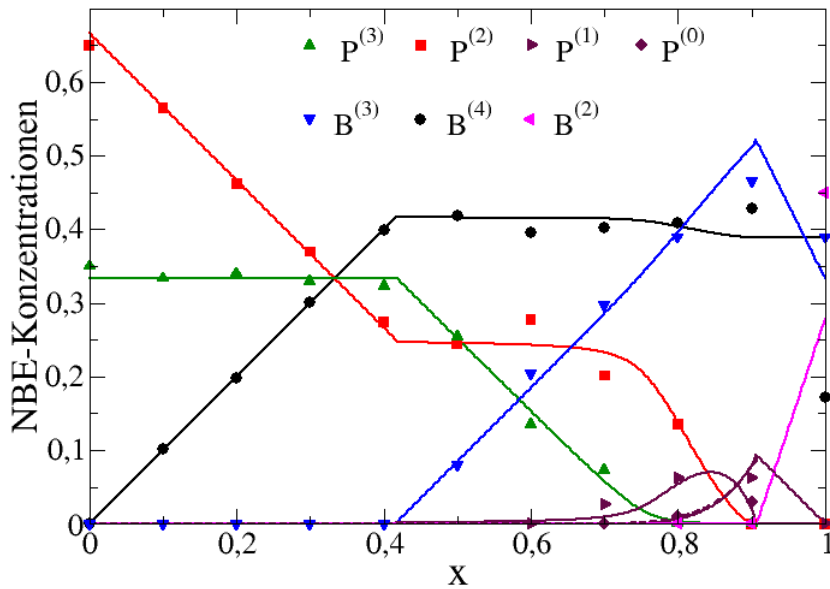


Abbildung 2.3: Berechnete NBE-Konzentrationen im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus MAS-NMR-Spektren für Gläser mit den Zusammensetzungen $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung sind als Linien dargestellt [46].

Die Idee dieses thermodynamischen Modells ist, dass die Bildungsenthalpien von NBEen unterschiedlich sind, sodass sich eine Hierarchie ergibt. In dieser Hierarchie werden Konkurrenzen beim Auftreten von NBEen stattfinden, wobei eine konkurrierende Einheit mit höherer Bildungsenthalpie solange vernachlässigt werden kann, bis sie aufgrund von Randbedingungen auftreten muss [46]. Die Ladungsneutralität des Gesamtsystems und der Bewahrung der Gesamtstöchiometrie ergeben die entsprechenden Randbedingungen.

Sind Bildungsenthalpien der NBEen vergleichbar, so führt man in der Modellierung ein effektives Gleichgewicht zwischen den konkurrierenden NBEen ein. Von diesem wird angenommen, dass es sich etwa bei der Glasübergangstemperatur einstellt und für tiefere Temperaturen „eingefroren“ ist [46].

2.4 Zielsetzung

Das wesentliche Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Misch-Netzwerkbildner-Effekt (MNBGE) in verschiedenen Misch-Netzwerkbildner-Gläsern (MNBGN) theoretisch zu untersuchen. Die MNBGN, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelt werden, sind kaliumleitende Borophosphat-Gläser $y\text{K}_2\text{O}-(1-y)[xB_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$, natriumleitende Germaniumsulfid-/Phosphorsulfid-Gläser $y\text{Na}_2\text{S}-(1-y)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$, natriumleitende Tellurit-Borat-Gläser $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$, natriumleitende Tellurit-Phosphosphat-Gläser $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ und kaliumleitende Germanat-Phosphat-Gläser $y\text{K}_2\text{O}-(1-y)[x\text{Ge}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$.

Es werden auf der Basis thermodynamischer Konzepte Modelle zur Beschreibung der experimentell gemessenen NBE-Konzentrationen in den oben genannten MNBGN entwickelt. Darauf aufbauend wird mit weiteren theoretischen Modellierungen für die Misch-Glassysteme das langreichweitige Transportverhalten der beweglichen Ionen zuerst ohne und darauf mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen bestimmt. In den Modellierungen wird die Aktivierungsenergie E_a die wesentliche Größe sein.

2.5 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

1. Im ersten Teil wird der Mechanismus, der für die Entstehung des MNBGEs vermutet wird, durch Entwicklung thermodynamischer Modelle für die NBE in den untersuchten MNBGN validiert. Hierbei wird Bezug auf experimentelle Arbeiten genommen.
2. Im zweiten Teil wird der langreichweitige Ionentransport in den MNBGN anhand des NBE-Modells modelliert. Dieses Modell stellt in Kombination mit den thermodynamischen Modellen einen Ansatz für den MNBGE in den untersuchten MNBGN

dar. Hierbei werden Methoden der Perkolationstheorie angewendet, um die Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit zu berechnen.

3. Im dritten Teil werden die Vorhersagen der zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit verwendeten Methoden der Perkolationstheorie durch die Durchführung von Monte-Carlo-Simulationen untermauert.

Es wird zunächst eine Methode verwendet, bei der die Diffusionskonstante und daraus unter Verwendung der Nernst-Einstein-Relation die Leitfähigkeit bestimmt werden. Durch die Wiederholung des Verfahrens für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen der beweglichen Ionen wird die Aktivierungsenergie berechnet und mit den Vorhersagen der Perkolationstheorie verglichen. Diese Methode ist, wie gezeigt wird, nicht in der Lage, verlässliche Ergebnisse zu liefern. Es wird daher eine andere Methode der Monte-Carlo-Simulationen verwendet, bei der der kollektive Ionentransport bei Anlegen eines kleinen elektrischen Feldes direkt simuliert wird. Auch bei dieser Methode wird diese Simulation für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen der beweglichen Ionen durchgeführt, um die Aktivierungsenergie zu berechnen und dann mit den Vorhersagen der Perkolationstheorie zu vergleichen. Die Leitfähigkeiten, die mit dieser Methode berechnet werden, erweisen sich als genauer und ermöglichen schließlich einen Nachweis der Gültigkeit der verwendeten Perkolationstheorie.

4. Im letzten Teil werden weitere Modellierungen unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beweglichen Ionen durchgeführt. Dabei wird überprüft, wie groß der Anteil ist, den die Coulomb-Wechselwirkung zum Ionentransport beiträgt, und ob dieser gegebenenfalls vernachlässigt werden kann.

3 Thermodynamische Modelle zur Berechnung der NBE-Konzentrationen in MNBGn

In diesem Kapitel werden thermodynamische Modelle angewendet und weiterentwickelt, um NBE-Konzentrationen zu berechnen. Die Mischglassysteme, die untersucht werden, sind kaliumleitende Borophosphat-Gläser $y\text{K}_2\text{O}-(1-y)[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$, natriumleitende Germaniumsulfid-/Phosphorsulfid-Gläser $y\text{Na}_2\text{S}-(1-y)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$, natriumleitende Tellurit-Borat-Gläser $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$, natriumleitende Tellurit-Phosphosphat-Gläser $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ und kaliumleitende Germanat-Phosphat-Gläser $y\text{K}_2\text{O}-(1-y)[x\text{Ge}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$.

3.1 Kaliumleitende Borophosphat-Gläser

Ternäre kaliumleitende Borophosphatgläser besitzen eine gute chemische Stabilität. Darüber hinaus zeigen sie einen positiven MNBGE, was ihre Verwendung als Festelektrolyten gegenüber den binären Alkaliborat- und Alkaliphosphatgläsern begünstigt.

Zur Beschreibung der NBE-Konzentrationen in den alkaliionen-leitenden Borophosphat-Gläsern der allgemeinen Zusammensetzung $y\text{M}-(1-y)[xA-(1-x)\text{B}]$, wobei $\text{M}=\text{K}_2\text{O}$ und $\text{A}=\text{B}_2\text{O}_3$ sowie $\text{B}=\text{P}_2\text{O}_5$ sind, wird im Folgenden ein thermodynamisches Modell entwickelt. Um die theoretische Modellierung mit dem Experiment zu vergleichen, werden die alkaliionen-leitenden Borophosphat-Gläser mit der Stöchiometrie $0.33\text{K}_2\text{O}-0.67[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$, die experimentell von Larink *et al.* [60] untersucht wurden, als Referenz betrachtet.

Es wurde in diesen Gläsern aus MAS-NMR und Raman-Spektren festgestellt, dass sich sechs verschiedenen Netzbildner-Einheiten in Abhängigkeit vom Glaszusammensetzung bilden. Diese Netzbildner-Einheiten sind drei Phosphateinheiten $\text{P}^{(1)}$, $\text{P}^{(2)}$, $\text{P}^{(3)}$ und drei Borateinheiten $\text{B}^{(2)}$, $\text{B}^{(3)}$, $\text{B}^{(4)}$. In der Abbildung 3.1 sind diese Einheiten dargestellt. Wie man aus der Abbildung sieht, sind $\text{B}^{(3)}$ und $\text{P}^{(3)}$ neutral, während die anderen Einheiten die Ladungszahlen -2 für $\text{P}^{(1)}$ und -1 für $\text{P}^{(2)}$, $\text{B}^{(2)}$, $\text{B}^{(4)}$ haben. Den Bruchteil einer Einheit X (X = Phosphat- oder Borateinheit) schreiben wir als $\{X\} = [X]/([B]+[P])$, wobei $[X]$ die molare Konzentration der Einheit X bezeichnet.

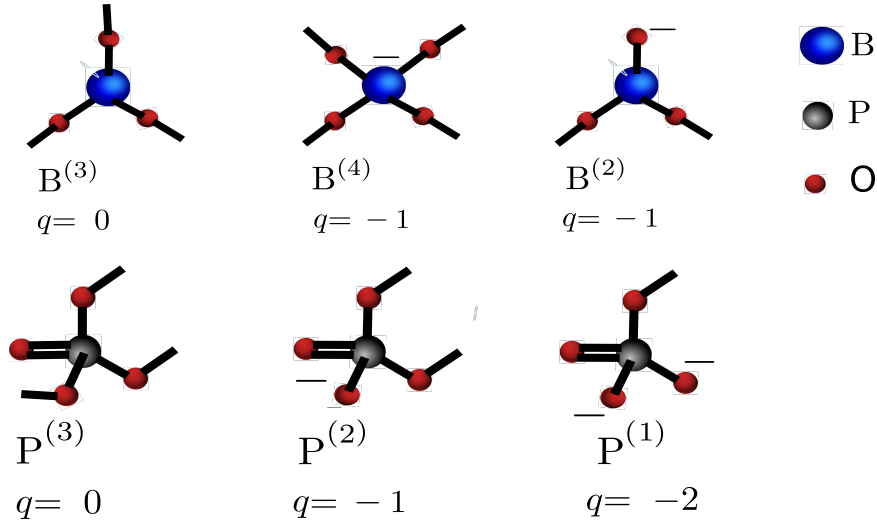


Abbildung 3.1: Skizze zur Illustration der NBE in den natriumleitenden Borophosphat-Gläsern $0.33\text{K}_2\text{O}-0.67[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$, wobei die Ladung angibt.

Dementsprechend ergibt sich für die Konzentration der Alkaliionen M (K-Ionen):

$$\{M\} = y / (1 - y). \quad (3.1)$$

Es ergeben sich aus der Forderung nach Ladungsneutralität des Gesamtsystems und der Bewahrung der Gesamtstöchiometrie, welche die Gesamtanzahl der Borat- und Phosphateinheiten festlegt, folgende Gleichungen:

$$\{P^{(1)}\} + \{P^{(2)}\} + \{P^{(3)}\} = 1 - x, \quad (3.2a)$$

$$\{B^{(2)}\} + \{B^{(3)}\} + \{B^{(4)}\} = x, \quad (3.2b)$$

$$2\{P^{(1)}\} + \{P^{(2)}\} + \{B^{(2)}\} + \{B^{(4)}\} = \{M\} = \frac{y}{1 - y} = 0.493. \quad (3.2c)$$

Dieses Gleichungssystem für die sechs Unbekannten $\{P^{(1)}\}, \{P^{(2)}\}, \{P^{(3)}\}, \{B^{(2)}\}, \{B^{(3)}\}$ und $\{B^{(4)}\}$ ist unterbestimmt. Daher sind weitere Informationen benötigt.

Um zusätzliche Informationen in der Modellierung zu gewinnen, berücksichtigen wir die Reihenfolge, die bestimmt, welche Einheiten für die Ladungskompensation bevorzugt sind. Der relevante Parameter, der diese Reihenfolge kontrolliert, ist die Ladungsdelokalisierung, wobei eine höhere Delokalisierung einen NBE-Typ begünstigt [46]. Als Maß für die Delokalisierung wird $|q_a|/k_a$ betrachtet, wobei q_a und k_a die Ladung und die Anzahl der ladungstragenden Sauerstoffatome eines NBE-Typs a bezeichnen. Für $P^{(1)}$ -, $P^{(2)}$ -, und $B^{(2)}$ -Einheiten ist k_a gleich der Anzahl der nichtbrückenden Sauerstoffatome. Die delokalisierte Ladung (-1) der geladenen, aber nur brückenden Sauerstoffe

besitzenden $B^{(4)}$ -Einheiten wird über alle nichtbrückende Sauerstoffatome gleichanteilig verteilt. Dies bedeutet, dass $|q_a|/k_a = 1/4, 1/2, 2/3$ und 1 für $B^{(4)}, P^{(2)}, P^{(1)}$ und $B^{(2)}$ ist. Somit ergibt sich eine Hierarchie für die Einheiten:

$$\Delta G_{B^{(4)}} < \Delta G_{P^{(2)}} < \Delta G_{P^{(1)}} < \Delta G_{B^{(2)}}. \quad (3.3)$$

Um diese Hierarchie zu erklären, nehmen wir als Beispiel den Fall des Phosphatglases. Das Netzwerk wird nur von den $P^{(2)}$ - und $P^{(3)}$ -Einheiten gebildet, weil $P^{(2)}$ -Einheiten für den Ladungsausgleich günstiger als $P^{(1)}$ -Einheiten. Wird Phosphat durch Borat für klein x ersetzt, so ergeben sich zwei Möglichkeiten. Entweder ersetzen die $B^{(3)}$ - die $P^{(3)}$ -Einheiten oder findet der Ersatz der $P^{(2)}$ - durch $B^{(4)}$ -Einheiten statt. Weil die Änderung der freien Enthalpie $[G_{B^{(4)}} - G_{P^{(2)}}]$ kleiner als $[G_{B^{(3)}} - G_{P^{(3)}}]$ [46], werden die $P^{(2)}$ - durch $B^{(4)}$ -Einheiten ersetzt.

Inwieweit diese Reihenfolge von Bedeutung für die bevorzugte Auswahl der geladenen NBE ist hängt von der Frage ab, in welchem Umfang sich die Ladungsdelokalisierung in Unterschieden zwischen Bildungsenthalpien dieser NBE widerspiegelt [46]. Im Folgenden wird angenommen, dass die Unterschiede der Bildungsenthalpien der Einheiten im Vergleich zur thermischen Energie groß sind. Dies führt dazu, dass unterschiedliche x -Bereiche auftreten, in denen jeweils nur eine Einheit durch eine andere ersetzt wird. Das bedeutet, dass nur eine begrenzte Anzahl der Einheiten berücksichtigt werden muss. Solange diese Zahl klein ist, ist das Gleichungssystem (3.2) ausreichend, um die Konzentrationen der Einheiten vorherzusagen.

Im Phosphatglas ($x = 0$) sind die $P^{(2)}$ -Einheiten unter Berücksichtigung der Hierarchie in der Relation (3.3) für den Ladungsausgleich günstiger als die $P^{(1)}$ -Einheiten. Somit besteht das Netzwerk aus den geladenen $P^{(2)}$ -Einheiten mit einem Anteil $\{P^{(2)}\} = \{M\}$ und den neutralen $P^{(3)}$ -Einheiten mit dem Anteil $\{P^{(3)}\} = 1 - \{M\}$. Dieses Verhalten für die Anteile der $P^{(2)}$ - und $P^{(3)}$ -Einheiten kann man so erklären, dass jedes Alkaliion M (oder genauer gesagt $MO_{1/2}$) eine $P^{(3)}$ - in eine $P^{(2)}$ -Einheit umwandelt.

Wird Phosphat teilweise durch Borat ersetzt, so werden die $B^{(4)}$ -Einheiten für den Ladungsausgleich günstiger. So werden die $P^{(2)}$ - die $B^{(4)}$ -Einheiten ersetzt, wie wir oben erklärt haben. Deshalb betrachten wir für kleine x -Werte (kleine „Zugabe“) nur die NBE $P^{(2)}, P^{(3)}$ und $B^{(4)}$. Dementsprechend ergeben sich folgende Gleichungen für die $P^{(2)}$ -, $P^{(3)}$ - und $B^{(4)}$ -Einheiten:

$$\{P^{(2)}\} = \{M\} - x, \quad (3.4a)$$

$$\{B^{(4)}\} = x, \quad (3.4b)$$

$$\{P^{(3)}\} = 1 - \{M\}. \quad (3.4c)$$

Nun stellt sich die Frage, bei welchem Wert $x = x^I$ dieses Verhalten endet. Weil die Konzentration der $P^{(2)}$ -Einheiten positiv sein muss, erhält man

$$x^I = \{M\}, \quad (3.5)$$

von Gl. (3.4a).

Es ist in den Alkaliboratgläsern bekannt, dass eine direkte Verbindung der $B^{(4)}$ -Einheiten durch die Delokalisierung ihrer Ladung energetisch erschwert ist. Deshalb kann $\{M\}$ nicht beliebig groß sein, weil $\{B^{(4)}\}$ sonst groß wird und somit die $B^{(4)}$ -Einheiten miteinander verknüpft sein können. Um die Frage, wie groß $\{M\}$ dann maximal sein werden kann, um eine $B^{(4)}$ - $B^{(4)}$ -Verbindung immer vermieden werden zu können, gehen wir davon aus, wie im Beekenkamp-Modell¹ [61], dass die $B^{(4)}$ -Einheiten nicht miteinander verknüpft werden dürfen. Das heißt, dass die $B^{(4)}$ -Einheiten entweder mit den $P^{(3)}$ - oder den $P^{(2)}$ verbunden sein können. Deswegen führen wir die folgende Einschränkung ein:

$$4\{B^{(4)}\} \leq 3\{P^{(3)}\} + 2\{P^{(2)}\}. \quad (3.6)$$

Setzt man die Gln. (3.4) und (3.5) in Gl. (3.6) ein, so ergibt sich:

$$4x \leq 3(1 - \{M\}) + 2(\{M\} - x). \quad (3.7)$$

Dies bedeutet, dass der maximale $\{M\}$ -Wert gleich

$$\{M\}_* = \frac{3}{7} \quad (3.8)$$

ist. Das ist der gleiche kritische Wert $\{M\}_*$ wie im Beekenkamp-Modell, weil die Anzahl der BOs in den $P^{(2)}$ - und $P^{(3)}$ -Einheiten gleich der in den $B^{(2)}$ - und $B^{(3)}$ -Einheiten ist [61].

Im Folgenden werden wir vorhersagen, wie sich die NBE-Konzentrationen verhalten würden, wenn $\{M\} \leq \{M\}_*$ wäre. Dann werden wir die Modellierung zur Berechnung der NBE-Konzentration für $\{M\} > \{M\}_*$, wie im vorliegenden System, vorstellen.

3.1.1 Vorhersagen der NBE-Konzentrationen für $\{M\} \leq \{M\}_*$

Wenn $\{M\} \leq \{M\}_*$ ist und Phosphat durch Borat für $(x > x^I)$ weiter ersetzt wird, ergibt sich ein zweiter Bereich. In diesem Bereich bleibt der Anteil der $B^{(4)}$ -Einheiten konstant bei dem Wert $\{B^{(4)}\}_* = x^I = \{M\}$, weil alle Alkaliladungen durch die $B^{(4)}$ -Einheiten kompensiert wurden. Deswegen werden die neutralen $P^{(3)}$ - durch die neutralen $B^{(3)}$ -Einheiten ersetzt. Es ergeben sich dementsprechend folgende Lösungen des Gleichungssystem (3.2a-3.2c):

$$\{P^{(3)}\} = 1 - x, \quad (3.9a)$$

$$\{B^{(4)}\} = \{B^{(4)}\}_* = \{M\}, \quad (3.9b)$$

$$\{B^{(3)}\} = x - \{B^{(4)}\}_* = x - \{M\}. \quad (3.9c)$$

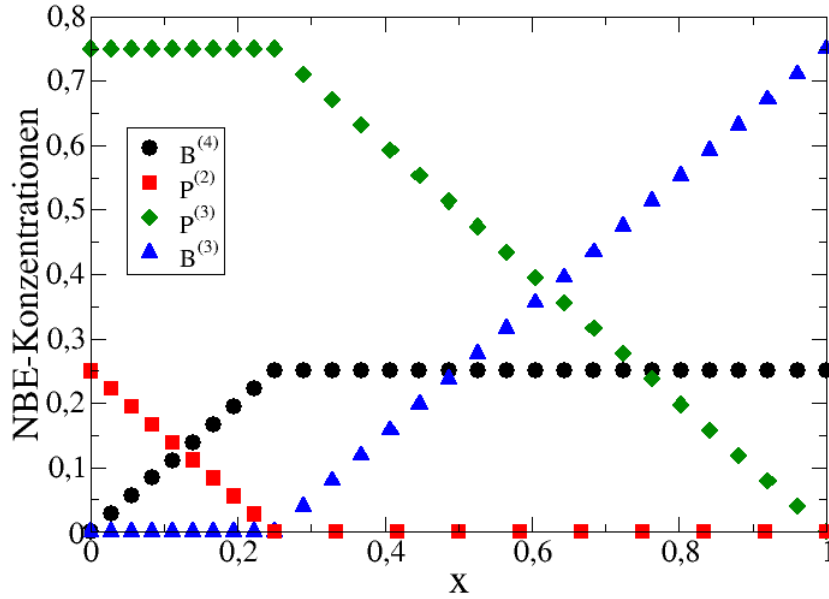


Abbildung 3.2: Vorhergesagte NBE-Konzentrationen in den kaliumleitenden Borophosphatgläsern $y\text{K}_2\text{O}-(1-y)[xB_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für kleine Konzentration der Alkaliionen $\{M\}=1/4$ ($y=0.2$).

Weil der Ersatz der $\text{P}^{(3)}$ - durch die $\text{B}^{(3)}$ -Einheiten bei $x=1$ beendet, wenn $\{\text{P}^{(3)}\}=0$ ist, gibt es keine weiteren x -Bereiche.

Die Abbildung 3.2 zeigt das vorhergesagte Verhalten für die mit den Gln. (3.4) und (3.9) berechneten NBE-Konzentration als Funktion von x in den Alkaliborophosphat-Gläsern $y\text{K}_2\text{O}-(1-y)[xB_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y=0.2$. Dieses vorhergesagte Verhalten kann man nur mit Vorsicht berücksichtigen, weil es möglich ist, dass die positiv geladenen $\text{P}^{(4)}$ -Einheiten in den kaliumleitenden Borophosphatgläsern mit kleiner Konzentration der Alkaliionen auftreten [62]. Dies bedeutet, dass die bisherige Modellierung weshalb modifiziert werden muss. Das wollen wir hier nicht weiter machen.

3.1.2 Berechnung der NBE-Konzentrationen für $\{M\} > \{M\}_*$

Wenn $\{M\} > \{M\}_*$ ist, wie im Fall des vorliegenden Systems ($\{M\}=0.493$), wird die Modellierung komplizierter, weil $\{\text{B}^{(4)}\}$ groß wird. Somit stellt sich die Frage, wie man mit den $\text{B}^{(4)}$ - $\text{B}^{(4)}$ -Verbindungen umgehen soll. Hierzu nehmen wir an, dass ein konstanter Bruchteil (f) (unabhängig von x) der brückenden Sauerstoffatome in den $\text{B}^{(4)}$ -Einheiten zu $\text{B}^{(4)}$ - $\text{B}^{(4)}$ -Verbindungen fähig ist und dass das Auftreten der NBE

¹Beekenkamp-Modell ist ein Modell, das in 1965 zur theoretischen Beschreibung der NBE-Konzentrationen in Alkaliborat-Gläsern vorgeschlagen.

immer noch durch die Ladungsdelokalisierung kontrolliert wird [46]. So lässt sich die allgemeine Relation des Bruchteils f der brückenden Sauerstoffatome in den $B^{(4)}$ - $B^{(4)}$ -Verbindungen:

$$4(1-f)\{B^{(4)}\} \leq 3(\{P^{(3)}\} + \{B^{(3)}\}) + 2(\{P^{(2)}\} + \{B^{(2)}\}) + \{P^{(1)}\}, \quad (3.10)$$

schreiben.

Wir wiederholen nun die Analyse im ersten Bereich ($x < x^I$), wo nur die $P^{(2)}$ -, $P^{(3)}$ - und $B^{(4)}$ -Einheiten berücksichtigt werden. So wird Gl.(3.10) in diesem Bereich zu

$$4(1-f)\{B^{(4)}\} \leq 3\{P^{(3)}\} + 2\{P^{(2)}\}. \quad (3.11)$$

modifiziert. Setzt man die Gln. (3.4a-3.4c) in (3.11) ein, so werden $\{M\}_*$ zu

$$\{M\}_* = \frac{3}{7-4f} \quad (3.12)$$

und x^I zu

$$x^I = \frac{3-\{M\}}{6-4f} \quad (3.13)$$

modifiziert.

Wir definieren nun einen zweiten Bereich ($x^I < x$), in dem $\{B^{(4)}\} = x^I$ konstant bleibt, weil alle Alkaliladungen durch diese Einheiten kompensiert wurden. Dies bedeutet, dass die Relation (3.11) eine Gleichung wird:

$$\{B^{(4)}\} = \{B^{(4)}\}_* = \frac{3-\{M\}}{6-4f} = x^I. \quad (3.14)$$

Deswegen werden $P^{(3)}$ - durch $B^{(3)}$ -Einheiten in diesem Bereich ersetzt. Das Netzwerk besteht in diesem Bereich aus den $P^{(2)}$ -, $P^{(3)}$ -, $B^{(3)}$ - und $B^{(4)}$ -Einheiten. Es ergeben sich dementsprechend folgende Lösungen des Gleichungssystem (3.2a-3.2c):

$$\{P^{(2)}\} = \{M\} - \{B^{(4)}\}_*, \quad (3.15a)$$

$$\{B^{(3)}\} = x - \{B^{(4)}\}_*, \quad (3.15b)$$

$$\{P^{(3)}\} = (1 - \{M\} + \{B^{(4)}\}_*) - x. \quad (3.15c)$$

Der Ersatz der $P^{(3)}$ - durch $B^{(3)}$ -Einheiten wird beendet, wenn $\{P^{(3)}\} = 0$ wird. So erhält man:

$$x^{II} = 1 - \{M\} + \{B^{(4)}\}. \quad (3.16)$$

Im Boratglas ($x = 1$) sind die $B^{(4)}$ -Einheiten für den Ladungsausgleich günstiger als die $B^{(2)}$ Einheiten. Somit besteht das Netzwerk in diesem Fall aus den geladenen $B^{(4)}$ -Einheiten mit einem Anteil

$$\{B^{(4)}\} = \{M\} \quad (3.17)$$

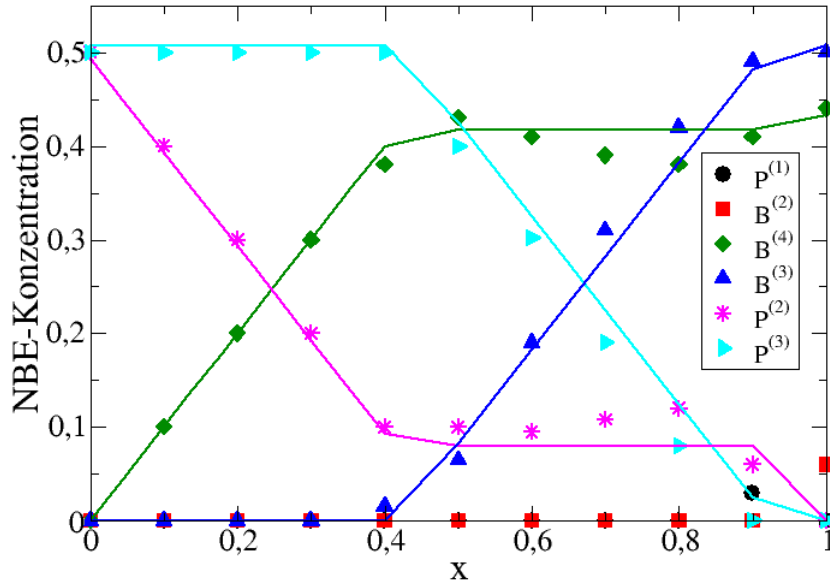


Abbildung 3.3: Berechnete NBE-Konzentrationen im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus MAS-NMR-Spektren für die kalimleitenden Borophosphatgläser mit den Zusammensetzungen $0.33\text{K}_2\text{O}-0.67[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar [60]. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $f=0.001$ sind als Linien dargestellt.

und den neutralen $\text{B}^{(3)}$ -Einheiten mit dem Anteil

$$\{\text{B}^{(3)}\} = 1 - \{M\}. \quad (3.18)$$

Dieses Verhalten für die Anteile der $\text{B}^{(2)}$ - und $\text{B}^{(3)}$ -Einheiten lässt sich so erklären, dass jedes Alkaliion M (oder genauer gesagt $\text{MO}_{1/2}$) eine $\text{B}^{(3)}$ - in eine $\text{B}^{(4)}$ -Einheit umwandelt.

In der Abbildung 3.3 sind die mit den Gln. (3.4), (3.15), (3.17) und (3.18) berechneten NBE-Konzentrationen (Linien) als Funktion von x in den Alkaliborophosphatgläsern $\text{yK}_2\text{S}-(1-y)[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y=0.33$ dargestellt. Die berechneten NBE-Konzentrationen zeigen eine gute Übereinstimmung bis auf kleine Abweichungen für $\{\text{P}^{(2)}\}$ mit den experimentellen Daten (Symbole).

3.2 Natriumleitende Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläser

Natriumleitende Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläser, in denen die Sauerstoff- durch Schwefelatome ersetzt werden, besitzen im Vergleich zu den Borophosphatgläsern

sehr hohe ionische Leitfähigkeiten und sind daher für Anwendungen besonders interessant. Diese Gläser mit der Zusammensetzung $y\text{Na}_2\text{S}-(1-y)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ für $y=0.5$ wurden von Bischoff *et al.* [63] synthetisiert und ihre Struktur durch IR- und Raman-Spektren sowie MAS-NMR charakterisiert. Die $\text{PS}_{5/2}$ -Formel wurde so ausgesetzt, damit ein Netzbildner P durch einen Ge ersetzt wird.

Wenn Na_2S - P_2S_5 -Glas mit Na_2S - GeS_2 -Glas gemischt wird, werden die Natriumionen über die Phosphorsulfid- und Germaniumsulfid-Einheiten nicht gleichanteilig verteilt. In diesen Gläsern sind die Phosphorsulfid-Einheiten mit einer großen Anzahl der Natriumionen assoziiert und dementsprechend sind sie mehr depolymerisiert. Im Gegensatz dazu haben die Germaniumsulfid-Einheiten Natriummangel [63].

Im Folgenden wird ein thermodynamisches Modell zur Beschreibung der NBE-Konzentrationen in den Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern entwickelt. In diesen Gläsern wurden NBE-Konzentrationen aus MAS-NMR und Raman-Spektren [63] bestimmt (s. Abb. 3.4) und die Ergebnisse dieser Messungen dienen als Referenz für unsere Modellierung.

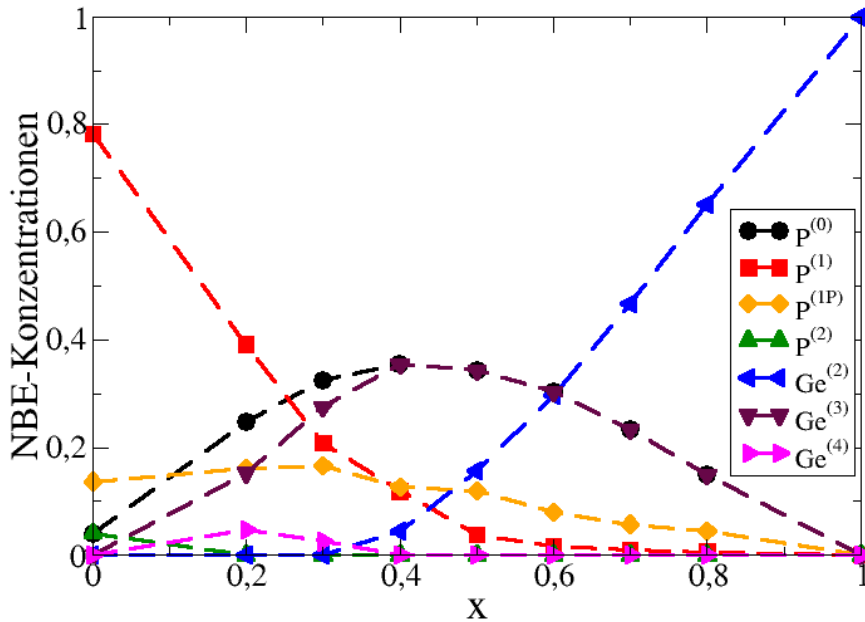


Abbildung 3.4: Experimentelle Konzentrationen der Einheiten in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-0.5[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ als Funktion von x [63]. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Die gestrichelten Linien dienen der Augenführung.

Aus MAS-NMR und Raman-Spektren konnten in diesen Gläsern sieben verschiedene Netzbildner-Einheiten identifiziert werden [63]: drei tetragonale Phosphorsulfid-Einheiten $\text{P}^{(n)}$ mit $n\text{BSs}$ ($n=0,1,2$) und Ladungszahlen

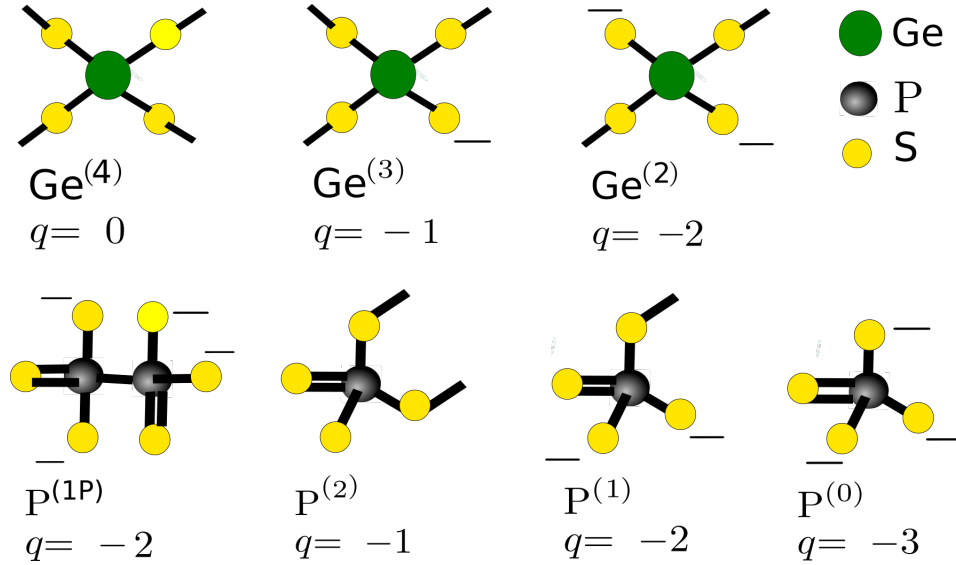


Abbildung 3.5: Skizze zur Illustration der NBEn in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-0.5[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ -Gläsern.

($n-3$), eine $\text{P}^{(1\text{P})}$ -Einheit, in der ein Phosphoratom direkt mit einem anderen verbunden ist, mit Ladungszahl (-2) sowie drei tetragonale Germaniumsulfid-Einheiten $\text{Ge}^{(n)}$ ($n=2,3,4$) mit n BSs und Ladungszahlen ($n-4$). In der Abbildung 3.5 sind diese Einheiten dargestellt. Den Anteil einer Einheit X ($X = \text{P}^{(n)}$ oder $\text{Ge}^{(n)}$) schreiben wir als $\{X\} = [X]/([Ge] + [P])$, wobei $[Ge] + [P]$ die molare Konzentration aller in diesen Gläsern vorhandenen Einheiten ist. Wie zuvor ist der Bruchteil der Alkaliionen (Na-Ionen) durch $\{M\} = 2y/(1-y)$ gegeben.

Die Modellierung für dieses Mischglassystem ist wegen der Bildung der $\text{P}^{(1\text{P})}$ -Einheiten komplizierter als für die ternären alkaliionen-leitenden Borophosphatgläser. Die $\text{P}^{(1\text{P})}$ -Einheiten werden sich gebildet, wenn ein BS in der P-S-P-Bindung freigegeben wird, so dass eine P-P-Bindung entsteht (s. Abb. 3.5). Hier stellt sich die Frage, wo das die P-Atome verbrückende Schwefelatom verbleibt. Um diese Frage zu beantworten, ist zuerst zu überprüfen, ob der gemessene Schwefelgehalt in diesen Gläsern mit dem, der aus der Stöchiometrie berechnet wird, übereinstimmt.

Der experimentelle Schwefelgehalt wird so berechnet, dass man die experimentell gemessenen Konzentrationen der Phosphorsulfid- und Germaniumsulfid-Einheiten [63] in die Formel

$$\{S\}_{exp} = \sum_{n=0}^2 (4-n/2) \{P^{(n)}\} + 3P^{(1\text{P})} + \sum_{n=2}^4 (4-n/2) \{Ge^{(n)}\} \quad (3.19)$$

einsetzt. Der Schwefelgehalt, der sich aus der Stöchiometrie ergibt, wird mit der folgenden Formel berechnet:

$$\{S\} = [S]/([P] + [Ge]) = [y + (1-y)(2x + 5(1-x)/2)]/(1-y) = (7-x)/2. \quad (3.20)$$

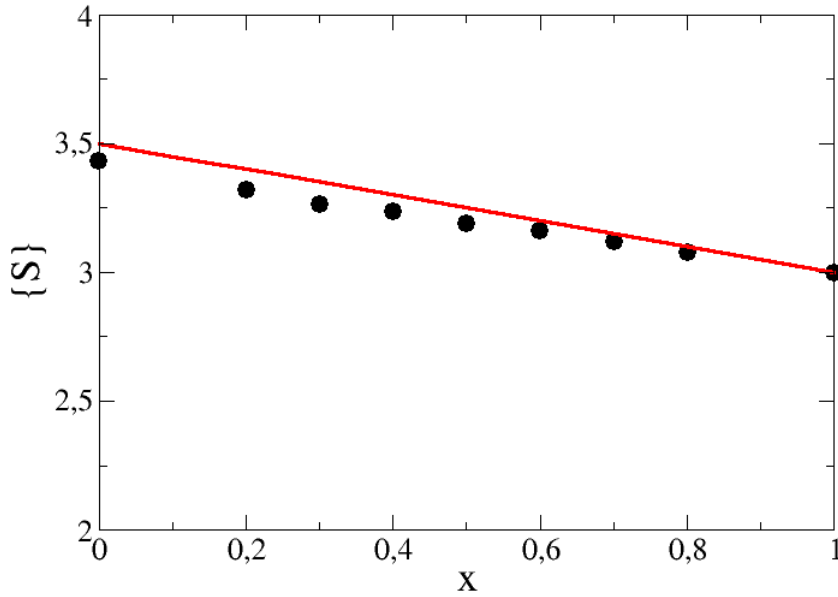


Abbildung 3.6: Vergleich des gemessenen Schwefelgehaltes $\{S\}_{exp}$ (Datenpunkte) [63] mit dem von der Stöchiometrie erwarteten Schwefelgehalt $\{S\} = (7-x)/2$ (Linie) in den natriumlitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $y\text{Na}_2\text{S}-(1-y)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ für $y=0.5$.

In der Abbildung 3.6 ist ein Vergleich des gemessenen Schwefelgehaltes (Datenpunkte) mit dem von der Stöchiometrie berechneten Schwefelgehalt $\{S\} = (7-x)/2$ (linie) in den Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $y\text{Na}_2\text{S}-(1-y)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ für $y=0.5$ dargestellt. Es stellt sich heraus, dass die experimentellen Werte des Schwefelgehaltes von den von der Stöchiometrie erwarteten Werten abweichen. Diese Abweichung entspricht einem Schwefel-Verlust, für dessen Ursache vermutet werden kann, dass im Herstellungsprozess der Gläser aufgrund der Bildung von $\text{P}^{(1\text{P})}$ -Einheiten Schwefel verloren geht.

Bei der theoretischen Modellierung werden wir zuerst von einem Modell ausgehen, in dem wir den Schwefel-Verlust nicht berücksichtigen und die $\text{P}^{(1)}$ und $\text{P}^{(1\text{P})}$ in einer Einheit $\text{P}^{(1\text{tot})}$ zusammenfassen. Dass $\text{P}^{(1)}$ und $\text{P}^{(1\text{P})}$ in einer Einheit $\text{P}^{(1\text{tot})}$ zusammengefasst werden, können wir dadurch begründen, dass die $\text{P}^{(1\text{P})}$ -Einheiten nur dann relevant sind, wenn der Schwefel-Verlust berücksichtigt wird. Im nächsten Schritt werden wir die Modellierung dann durch die Berücksichtigung des Schwefel-Verlustes verfeinern.

3.2.1 Modell A1 (ohne Schwefel-Verlust-Berücksichtigung und ohne Berücksichtigung der Ge⁽⁴⁾-Einheiten)

Der Ausgangspunkt für das Modell sind die Gleichungen für die Gesamtstöchiometrie (Gesamtzahl der Germaniumsulfid- und Phosphorsulfid-Einheiten) und die Ladungsneutralität:

$$\{P^{(0)}\} + \{P^{(1\text{tot})}\} + \{P^{(2)}\} = 1 - x, \quad (3.21a)$$

$$\{Ge^{(2)}\} + \{Ge^{(3)}\} = x, \quad (3.21b)$$

$$3\{P^{(0)}\} + 2\{P^{(1\text{tot})}\} + \{P^{(2)}\} + 2\{Ge^{(2)}\} + \{Ge^{(3)}\} = \{M\}. \quad (3.21c)$$

Wir fangen unsere Modellierung mit dem Phosphorsulfid-Glas ($x = 0$) an. Wir verwenden die gleiche Logik wie im Fall der kaliumleitenden Borophosphat-Gläser. Für die Delokalisierung betrachten wir $|q_a|/k_a$, wobei q_a und k_a für das vorliegende System die Ladung und die Anzahl der ladungstragenden Schwefelatome eines NBE-Typs a bezeichnen [46]. Für $P^{(0)}$ -, $P^{(1\text{tot})}$ -, und $P^{(2)}$ -Einheiten ist k_a gleich der Anzahl der nichtbrückenden Schwefelatome. Dies bedeutet, dass $|q_a|/k_a = 1/2, 2/3$ und $3/4$ für die $P^{(2)}$ -, $P^{(1\text{tot})}$ - und $P^{(0)}$ -Einheiten ist. Somit ergibt sich eine Hierarchie für NBE:

$$\Delta G_{P^{(2)}} < \Delta G_{P^{(1\text{tot})}} < \Delta G_{P^{(0)}}. \quad (3.22)$$

Unter Berücksichtigung dieser Hierarchie sind die $P^{(2)}$ -Einheiten für den Ladungsausgleich günstiger als die anderen Einheiten. So erhält man für den Anteil $\{P^{(2)}\}$ von den Gln. (3.21a) und (3.21c) zwei Lösungen, die nicht in konsistenz miteinander sind. Daher betrachten wir neben den $P^{(2)}$ -Einheiten auch die $P^{(1\text{tot})}$ -Einheiten und somit wird das Netzwerk von den $P^{(2)}$ - und $P^{(1)}$ -Einheiten gebildet. Die mit den (3.21a) und (3.21c) berechneten Konzentrationen der $P^{(2)}$ - und $P^{(1\text{tot})}$ -Einheiten sagen vorher, dass nur $P^{(1)}$ -Einheiten im Glassystem auftreten. Das ist nicht in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Daher treten die $P^{(0)}$ -, $P^{(1\text{tot})}$ - und $P^{(2)}$ -Einheiten gleichzeitig auf, welche die folgenden Gleichungen erfüllen:

$$\{P^{(0)}\} + \{P^{(1\text{tot})}\} + \{P^{(2)}\} = 1 - x, \quad (3.23a)$$

$$3\{P^{(0)}\} + 2\{P^{(1\text{tot})}\} + \{P^{(2)}\} = \{M\} = \frac{2y}{1-y} = 2. \quad (3.23b)$$

Gleichungen (3.23a) und (3.23b) stellen zwei Gleichungen für drei Unbekannte dar. Deswegen sind noch zusätzliche Informationen nötig. Das gleichzeitige Auftreten von den $P^{(0)}$ -, $P^{(1\text{tot})}$ - und $P^{(2)}$ -Einheiten deutet darauf hin, dass die relevanten Unterschiede in den Bildungsenergien dieser Einheiten nicht viel größer als die thermische Energie. Um diesen Effekt in der Modellierung zu berücksichtigen, führen wir ein effektives Gleichgewicht zwischen den konkurrierenden Einheiten ein. Hierzu wird für den

Fall der $P^{(0)}$ -, $P^{(1\text{tot})}$ - und $P^{(2)}$ -Einheiten die folgende Disproportionierung betrachtet, welche einen Ausgleich der Netzworkeinheiten $P^{(0)}$, $P^{(2)}$ und $P^{(1\text{tot})}$ durch eine Reaktion beschreibt:



Die zugehörige Reaktionskonstante ist gegeben durch:

$$K_P = \frac{\{P^{(0)}\}\{P^{(2)}\}}{\{P^{(1\text{tot})}\}^2}. \quad (3.25)$$

Im Allgemeinen ist die Reaktionskonstante sowohl vom Mischungsgrad (x) als auch von der Konzentration der Natriumionen $\{M\}$ abhängig. In der Modellierung wird angenommen, dass diese Abhängigkeit schwach ist und vernachlässigt werden kann. Für die Gln. (3.23) und (3.25) ergeben sich folgende Lösungen:

$$\{P^{(0)}\} = \{P^{(2)}\} = \frac{1}{2 + \sqrt{\frac{1}{K_P}}}, \quad (3.26a)$$

$$\{P^{(1\text{tot})}\} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_P}}. \quad (3.26b)$$

Wird Phosphorsulfid teilweise durch Germaniumsulfid ersetzt (Erhöhung von x), so fangen die $Ge^{(3)}$ -Einheiten an sich zu bilden. Außerdem nimmt der Anteil der $P^{(1\text{tot})}$ -Einheiten durch die Zugabe von GeS_2 ab, weil sie sich wegen der ungleichen Verteilung der Natriumionen über Phosphorsulfid- und Germaniumsulfid-Einheiten in $P^{(0)}$ -Einheiten umwandeln, die energetisch stabiler sind. Dementsprechend wird das Netzwerk aus $P^{(1\text{tot})}$ -, $P^{(0)}$ - und $Ge^{(3)}$ -Einheiten gebildet, welche die folgenden Gleichungen erfüllen:

$$\{P^{(0)}\} + \{P^{(1\text{tot})}\} + \{P^{(2)}\} = 1 - x, \quad (3.27a)$$

$$\{Ge^{(3)}\} = x, \quad (3.27b)$$

$$3\{P^{(0)}\} + 2\{P^{(1\text{tot})}\} + \{P^{(2)}\} + \{Ge^{(3)}\} = \{M\} = \frac{2y}{1-y} = 2. \quad (3.27c)$$

Mit den Gleichungen (3.25) und (3.27) können die Unbekannten $\{P^{(0)}\}$, $\{P^{(1\text{tot})}\}$, $\{P^{(2)}\}$ und $\{Ge^{(3)}\}$ bestimmt werden. Dieses Verhalten gilt bis zu einem Wert x^I . Der Wert x^I ergibt sich aus der Forderung, dass die Konzentrationen der Netzworkeinheiten positiv sein müssen. In dieser Modellierung ergibt sich eine physikalische Lösung für die Gleichungen, solange $x^I \leq 0.4$ ist. Wir definieren nun einen zweiten Bereich ($x > x^I$), in dem wir die $Ge^{(2)}$ -Einheiten berücksichtigen. Das Netzwerk wird in diesem Fall von den $P^{(0)}$ -, $P^{(1\text{tot})}$ -, $P^{(2)}$ -, $Ge^{(3)}$ - und $Ge^{(2)}$ -Einheiten gebildet. Es ändern sich daher nur Gln. (3.27b-3.27c):

$$\{Ge^{(2)}\} + \{Ge^{(3)}\} = x, \quad (3.28a)$$

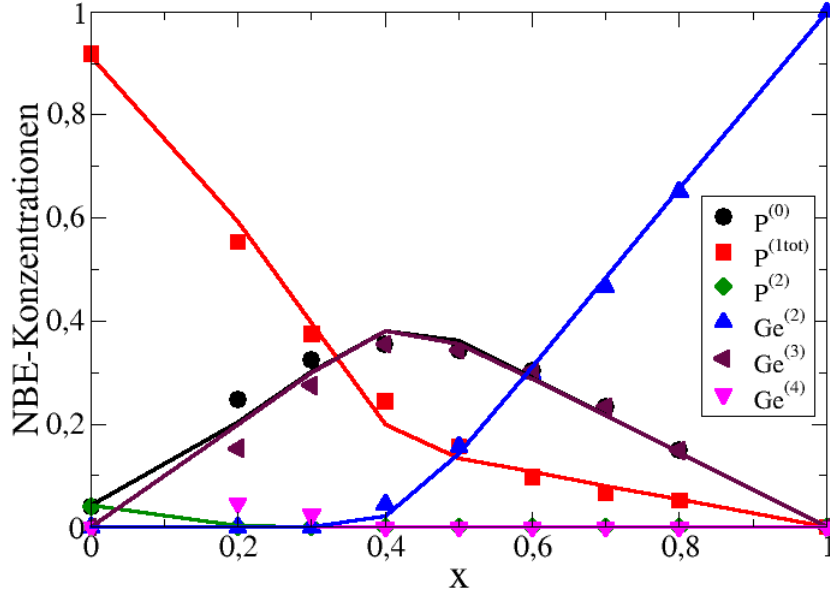
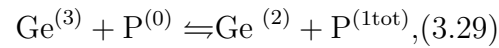


Abbildung 3.7: Berechnete NBE-Konzentrationen in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-(1-0.5)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ als Funktion von x für den Fall, dass der Schwefelverlust und die $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten nicht berücksichtigt werden. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_P = 2.2 \times 10^{-3}$ und $K_{\text{GeP}}^{2\text{tot}} = 3 \times 10^{-4}$ sind als Linien dargestellt.

$$3\{\text{P}^{(0)}\} + 2\{\text{P}^{(1\text{tot})}\} + \{\text{P}^{(2)}\} + \{\text{Ge}^{(3)}\} + 2\{\text{Ge}^{(2)}\} = \{M\} = \frac{2y}{1-y} = 2. \quad (3.28b)$$

Dieses Gleichungssystem für die fünf Unbekannten $\{\text{P}^{(0)}\}$, $\{\text{P}^{(1\text{tot})}\}$, $\{\text{P}^{(2)}\}$, $\{\text{Ge}^{(2)}\}$ und $\{\text{Ge}^{(3)}\}$ ist unterbestimmt. Daher sind weitere Informationen benötigt. Um zusätzliche Informationen zu gewinnen, wird zusätzlich die folgende Disproportionierung



mit der Reaktionskonstante

$$K_{\text{GeP}}^{\text{tot}} = \frac{\{\text{P}^{(1\text{tot})}\}\{\text{Ge}^{(2)}\}}{\{\text{P}^{(0)}\}\{\text{Ge}^{(3)}\}}. \quad (3.30)$$

angenommen.

Die Abbildung 3.7 zeigt einen Vergleich der mit den Gln. (3.25), (3.26), (3.27), (3.28) und (3.30) berechneten NBE-Konzentrationen mit den experimentellen Daten. Das

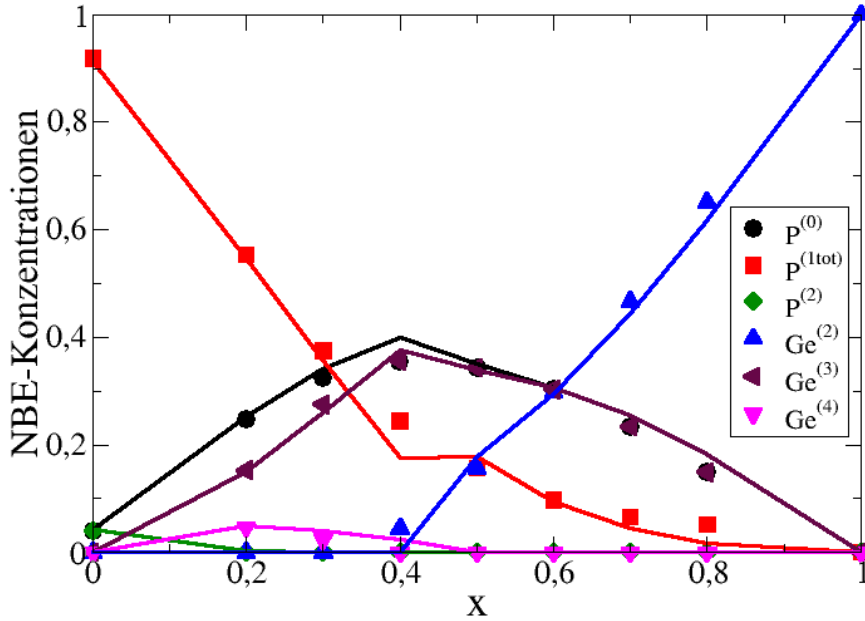


Abbildung 3.8: Berechnete NBE-Konzentrationen in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-(1-0.5)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ als Funktion von x für den Fall, dass der Schwefelverlust nicht berücksichtigt wird und die $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten eingeführt werden. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{P}} = 2.2 \times 10^{-4}$, $K_{\text{GeP}}^{21\text{tot}} = 3 \times 10^{-4}$ und $K_{\text{GeP}}^{40} = 0.15$ sind als Linien dargestellt.

Verhalten der NBE-Konzentration zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für die $y\text{Na}_2\text{S}-(1-y)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ -Gläser für $y = 0.5$ bis auf die Konzentration der $\text{P}^{(0)}$ - und $\text{Ge}^{(3)}$ -Einheiten in dem Bereich ($x \leq x^I$). Das könnte daran liegen, dass wir den Anteil der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten in diesem Bereich nicht berücksichtigt haben. Deshalb werden wir diesen Anteil in der nächsten Modellierung betrachten, um zu sehen, ob sich das Verhalten der gemessenen NBE-Konzentration mit unserer Modellierung reproduzieren lässt.

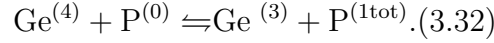
3.2.2 Modell A2 (ohne Schwefel-Verlust-Berücksichtigung, aber mit Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten)

Wir werden nun die $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten in der Modellierung berücksichtigen. Für den Fall ($0 < x < x^I$), wobei x^I das Ende des Bereichs, in dem sich eine physikalische Lösung für die NBE-Konzentrationen ergibt, wird das Netzwerk von den $\text{P}^{(2)}$ -, $\text{P}^{(1\text{tot})}$ -, $\text{P}^{(0)}$ -, $\text{Ge}^{(3)}$ - und $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten gebildet. Dann ändert sich durch die Einführung der $\text{Ge}^{(4)}$ -

Einheiten nur Gl. (3.27b):

$$\{\text{Ge}^{(3)}\} + \{\text{Ge}^{(4)}\} = x. \quad (3.31)$$

Um die Unbekannten $\{\text{P}^{(0)}\}$, $\{\text{P}^{(1\text{tot})}\}$, $\{\text{P}^{(2)}\}$, $\{\text{Ge}^{(3)}\}$ und $\{\text{Ge}^{(4)}\}$ zu berechnen, wird die folgende Disproportionierung



mit der Reaktionskonstante

$$K_{\text{GeP}}^{40} = \frac{\{\text{P}^{(0)}\}\{\text{Ge}^{(4)}\}}{\{\text{P}^{(1\text{tot})}\}\{\text{Ge}^{(3)}\}}. \quad (3.33)$$

angenommen.

Im Bereich ($x^I < x < 1$) werden die $\text{Ge}^{(4)}$ -, $\text{Ge}^{(3)}$ -, $\text{Ge}^{(2)}$ -, $\text{P}^{(2)}$ -, $\text{P}^{(1\text{tot})}$ - und $\text{P}^{(0)}$ -Einheiten das Netzwerk bilden und dementsprechend ändert sich Gl. (3.28a):

$$\{\text{Ge}^{(2)}\} + \{\text{Ge}^{(3)}\} + \{\text{Ge}^{(4)}\} = x. \quad (3.34)$$

Die Abbildung 3.8 zeigt einen Vergleich der mit den Gln. (3.23), (3.25), (3.27a), (3.27c), (3.28b), (3.30), (3.31) und (3.33) berechneten NBE-Konzentrationen mit den experimentellen Daten. Wie man sieht, zeigen die berechneten NBE-Konzentrationen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Allerdings sind kleinere Abweichungen im Bereich ($x \leq 0.4$) zu erkennen. Deshalb werden wir im nächsten Schritt versuchen, die Modellierung so zu verfeinern, dass das Verhalten der aus MAS-NMR gemessenen NBE-Konzentration mit unserer Modellierung reproduziert wird. Hierzu werden wir den Schwefelverlust berücksichtigen, in dem wir die $\text{P}^{(1\text{P})}$ -Atome der P-P-Einheiten explizit einführen.

3.2.3 Modell B1 (mit Schwefel-Verlust-Berücksichtigung und ohne Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten)

In dieser Modellierung wird der Schwefel-Verlust dadurch berücksichtigt, dass die $\text{P}^{(1\text{P})}$ -Atome der P-P-Einheiten explizit eingeführt werden.

Für das Phosphorsulfidglas ($x = 0$) werden die $\text{P}^{(0)}$ -, $\text{P}^{(1\text{P})}$ -, $\text{P}^{(1)}$ -, $\text{P}^{(2)}$ -Einheiten berücksichtigt, die folgende Gleichungen erfüllen:

$$\{\text{P}^{(0)}\} + \{\text{P}^{(1)}\} + \{\text{P}^{(1\text{P})}\} + \{\text{P}^{(2)}\} = 1, \quad (3.35a)$$

$$3\{\text{P}^{(0)}\} + 2\{\text{P}^{(1)}\} + 2\{\text{P}^{(1\text{P})}\} + \{\text{P}^{(2)}\} = \{M\} = \frac{2y}{1-y} = 2. \quad (3.35b)$$

Dieses Gleichungssystem für die vier Unbekannten $\{P^{(0)}\}$, $\{P^{(1)}\}$, $\{P^{(1P)}\}$ und $\{P^{(2)}\}$ unterbestimmt. Es werden zwei Bestimmungsgleichungen benötigt. Neben Gl. (3.25) wird die Gleichung für den Schwefelgehalt berücksichtigt:

$$4\{P^{(0)}\} + \frac{7}{3}\{P^{(1P)}\} + 3\{P^{(1)}\} + 3\{P^{(2)}\} = \{S\}. \quad (3.36)$$

Für $\{S\}$ wird der experimentelle Wert des Schwefelgehaltes verwendet. Wenn man Gl. (3.25), (3.35) und (3.36) löst, dann erhält man die Konzentrationen der $P^{(0)}$ -, $P^{(1)}$ -, $P^{(1P)}$ - und $P^{(2)}$ -Einheiten.

Erhöht man x (kleine „Zugabe“) bis 0.4, so fangen die $P^{(1)}$ -Einheiten an, sich in $P^{(0)}$ -Einheiten umzuwandeln. Für die Konzentrationen der beteiligten NBEen erhält man folgende Gleichungen:

$$\{P^{(0)}\} + \{P^{(1)}\} + \{P^{(1P)}\} + \{P^{(2)}\} = 1 - x, \quad (3.37a)$$

$$3\{P^{(0)}\} + 2\{P^{(1)}\} + 2\{P^{(1P)}\} + \{P^{(2)}\} + \{Ge^{(3)}\} = \{M\}, \quad (3.37b)$$

$$\{Ge^{(3)}\} = x, \quad (3.37c)$$

$$4\{P^{(0)}\} + \frac{7}{2}\{P^{(1)}\} + 3\{P^{(1P)}\} + 3\{P^{(2)}\} + \frac{5}{2}\{Ge^{(3)}\} = \{S\}. \quad (3.37d)$$

Löst man die Gleichungen (3.25), (3.35), (3.36) und (3.37), so erhält man die Konzentrationen der $Ge^{(3)}$ -, $P^{(2)}$ -, $P^{(1)}$ -, $P^{(1P)}$ -, $P^{(0)}$ -Einheiten. Man sieht auf Abb. 3.9, dass die Konzentration der $P^{(1P)}$ -Einheiten in diesem Bereich konstant bleibt, was darauf hinweist, dass sie stabiler als $P^{(1)}$ -Einheiten sind.

Wird $x > x^I$, so werden die $Ge^{(2)}$ -Einheiten im Netzwerk gebildet. In diesem Fall ändern sich die Gln. (3.37b), (3.37c) und (3.37d) zu

$$3\{P^{(0)}\} + 2\{P^{(1)}\} + 2\{P^{(1P)}\} + \{P^{(2)}\} + \{Ge^{(3)}\} + 2\{Ge^{(2)}\} = \{M\} = \frac{2y}{1-y}, \quad (3.38a)$$

$$\{Ge^{(2)}\} + \{Ge^{(3)}\} = x, \quad (3.38b)$$

$$4\{P^{(0)}\} + \frac{7}{2}\{P^{(1)}\} + 3\{P^{(1P)}\} + 3\{P^{(2)}\} + \frac{5}{2}\{Ge^{(3)}\} + 3\{Ge^{(2)}\} = \{S\}. \quad (3.38c)$$

Die Abbildung 3.9 zeigt einen Vergleich der mit den Gln. (3.25), (3.35), (3.36), (3.37) und (3.38) berechneten NBE-Konzentrationen mit den experimentellen Daten. Wie man sieht zeigen die NBE-Konzentrationen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Kleinere Abweichungen im Bereich ($x \leq 0.6$) sind zu sehen. Daher werden wir im nächsten Schritt die $Ge^{(4)}$ -Einheiten in der Modellierung berücksichtigen.

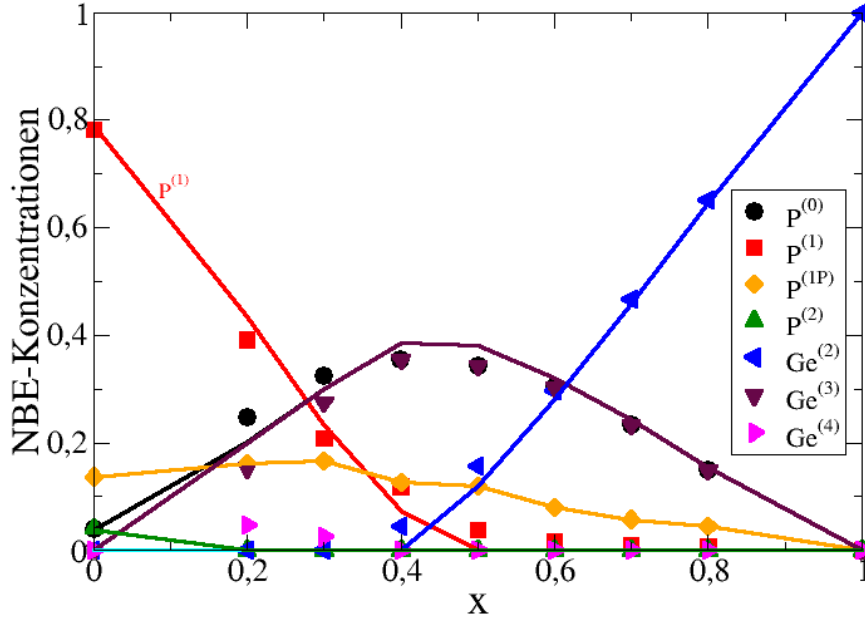


Abbildung 3.9: Berechnete NBE-Konzentrationen in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S}-(1-0.5)[x\text{GeS}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ als Funktion von x ohne Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{P}} = 2.2 \times 10^{-3}$, $K_{\text{GeP}}^{21\text{tot}} = 3 \times 10^{-4}$ und $K_{\text{GeP}}^{40} = 0.15$ sind als Linien dargestellt.

3.2.4 Modell B2 (mit Schwefel-Verlust-Berücksichtigung, aber mit Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten)

Im Bereich $(0 < x < x^I)$, wobei x^I das Ende des Bereichs ist, in dem sich eine physikalische Lösung für die NBE-Konzentrationen ergibt, besteht das Netzwerk aus den $\text{P}^{(0)}$ -, $\text{P}^{(1\text{P})}$ -, $\text{P}^{(1)}$ -, $\text{P}^{(2)}$ -, $\text{Ge}^{(3)}$ -, $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten. Diese Einheiten erfüllen die folgenden Gleichungen:

$$\{\text{Ge}^{(3)}\} + \{\text{Ge}^{(4)}\} = x, \quad (3.39a)$$

$$4\{\text{P}^{(0)}\} + \frac{7}{2}\{\text{P}^{(1)}\} + 3\{\text{P}^{(1\text{P})}\} + 3\{\text{P}^{(2)}\} + \frac{5}{2}\{\text{Ge}^{(3)}\} + 2\{\text{Ge}^{(4)}\} = \{\text{S}\}. \quad (3.39b)$$

Im Bereich $(x^I < x < 1)$ werden die $\text{P}^{(0)}$ -, $\text{P}^{(1\text{P})}$ -, $\text{P}^{(1)}$ -, $\text{P}^{(2)}$ -, $\text{Ge}^{(2)}$ -, $\text{Ge}^{(3)}$ -, $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten betrachtet. Folgende Gleichungen müssen dann erfüllt werden:

$$3\{\text{P}^{(0)}\} + 2\{\text{P}^{(1)}\} + 2\{\text{P}^{(1\text{P})}\} + \{\text{P}^{(2)}\} + \{\text{Ge}^{(3)}\} + 2\{\text{Ge}^{(2)}\} = \{\text{M}\}, \quad (3.40a)$$

$$\{\text{Ge}^{(2)}\} + \{\text{Ge}^{(3)}\} + \{\text{Ge}^{(4)}\} = x, (3.40b)$$

$$4\{\text{P}^{(0)}\} + \frac{7}{2}\{\text{P}^{(1)}\} + 3\{\text{P}^{(1P)}\} + 3\{\text{P}^{(2)}\} + \frac{5}{2}\{\text{Ge}^{(3)}\} + 3\{\text{Ge}^{(2)}\} + \{\text{Ge}^{(4)}\} = \{\text{S}\}. (3.40c)$$

Die Abbildung 3.10 zeigt einen Vergleich der mit dem Modell B2 berechneten NBE-Konzentrationen mit den experimentellen Daten. Wie man sieht zeigen die NBE-Konzentrationen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass die gemessenen NBE-Konzentrationen in Natriumleitende Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S} \cdot (1-y)[x\text{GeS}_2 - (1-x)\text{PS}_{5/2}]$ für $y = 0.5$ sehr gut durch das thermodynamische Netzwerkeinheiten-Modell beschrieben werden.

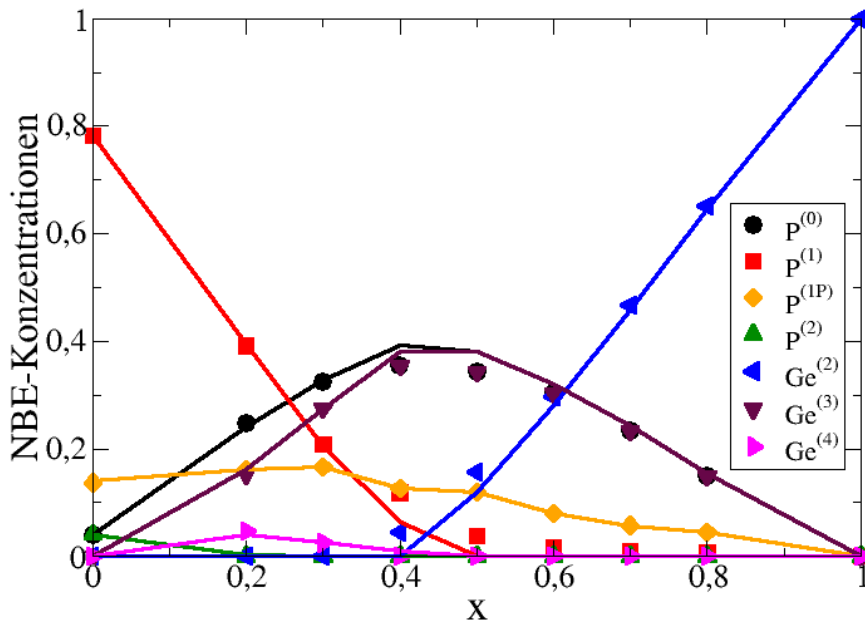


Abbildung 3.10: Berechnete NBE-Konzentrationen in den natriumleitenden Germaniumsulfid-/ Phosphorsulfid-Gläsern $0.5\text{Na}_2\text{S} \cdot (1-0.5)[x\text{GeS}_2 - (1-x)\text{PS}_{5/2}]$ als Funktion von x mit Berücksichtigung der $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{P}} = 2.2 \times 10^{-5}$, $K_{\text{GeP}}^{21\text{tot}} = 3 \times 10^{-4}$ und $K_{\text{GeP}}^{40} = 0.15$ sind als Linien dargestellt.

3.3 Natriumleitende Tellurit-Borat-Gläser

Natriumleitende Tellurit-Borat-Gläser $y\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-y)[2x\text{TeO}_2 \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$ für $y = 0.33$ wurden experimentell von Larink *et al.* [64] untersucht. In diesen Gläsern konnten experimentell aus MAS-NMR und Raman-Spektren fünf verschiedene Netzbildner-Einheiten identifiziert werden: drei tetragonale Borat-Einheiten $\text{B}^{(n)}$, $n=2,3,4$, mit n BOs und Ladungszahl (-1) für die tetragonale $\text{B}^{(4)}$ - und trigonale $\text{B}^{(2)}$ -Einheit sowie Ladungszahl null für die neutrale, trigonale $\text{B}^{(3)}$ -Einheit, und zwei Tellurit-Einheiten. Die Tellurit-Einheiten sind $\text{Te}^{(1)}_3$ mit nur BO und der Ladungszahl (-1) , wobei ein Te-Atom mit drei Sauerstoffatomen koordiniert ist, und die neutrale $\text{Te}^{(4)}_4$ -Einheit mit vier BOs. Den Anteil einer Einheit X ($X = \text{B}^{(n)}$ oder $\text{Te}^{(n)}$) definieren wir als $\{X\} = [X]/([Te] + [B])$, wobei $[Te] + [B] = [\text{Te}^{(1)}_3] + [\text{Te}^{(4)}_4] + [\text{B}^{(2)}] + [\text{B}^{(3)}] + [\text{B}^{(4)}]$ die Gesamtkonzentration aller in diesen Gläsern vorhandenen Einheiten ist. Dementsprechend lässt sich die Konzentration der Alkaliionen als schreiben: $\{M\} = [M]/([Te] + [B]) = y/(1-y)$.

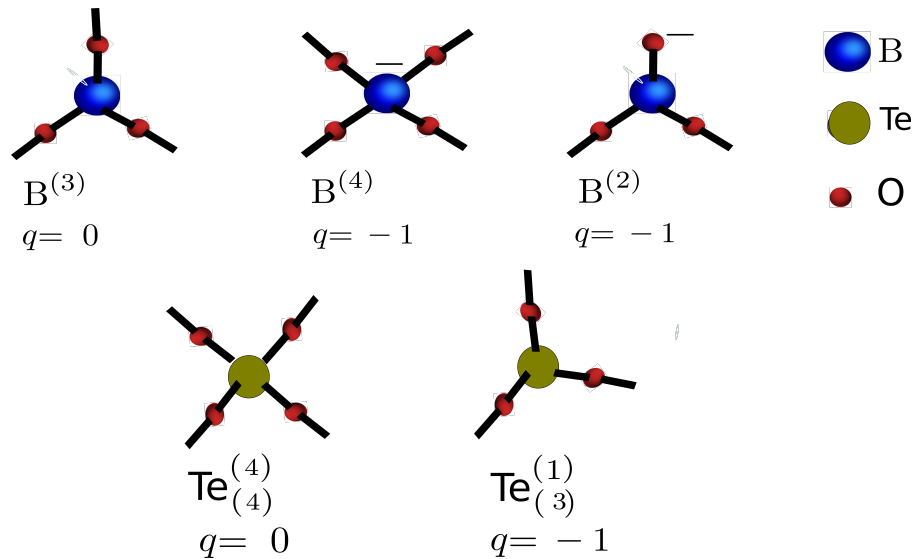


Abbildung 3.11: Skizze zur Illustration der NBEn in den $y\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-y)[2x\text{TeO}_2 \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$ -Gläsern für $y = 0.33$, wobei die Ladung ist.

Die Gleichungen für die Gesamtstöchiometrie (Gesamtzahl der Tellurit- und Borat-Einheiten) und die Ladungsneutralität sind:

$$\{\text{B}^{(2)}\} + \{\text{B}^{(3)}\} + \{\text{B}^{(4)}\} = 1 - x, \quad (3.41a)$$

$$\{\text{Te}^{(1)}_3\} + \{\text{Te}^{(4)}_4\} = 2x, \quad (3.41b)$$

$$\{\text{B}^{(2)}\} + \{\text{B}^{(4)}\} + \{\text{Te}^{(1)}_3\} = \{M\} = \frac{y}{1-y} = \frac{1}{2}. \quad (3.41c)$$

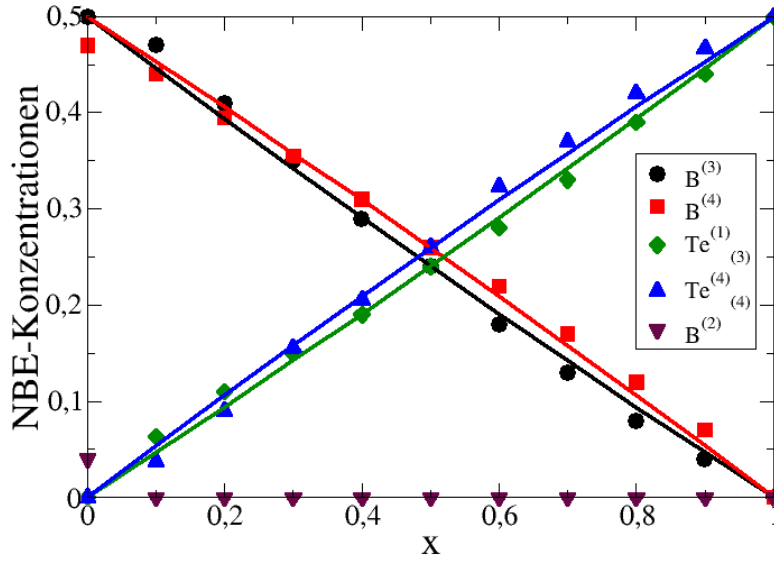


Abbildung 3.12: Konzentrationen der Netzbildner-Einheiten in den $y\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-y)[2x\text{TeO}_2 \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$ -Gläsern für $y = 0,33$ als Funktion von x . Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{TeB}}^{31} = 0,89$ sind als Linien dargestellt.

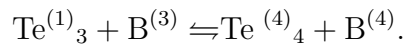
Wir fangen unsere Modellierung mit dem Boratglas ($x = 0$) an. Da die $\text{B}^{(4)}$ - für den Ladungsausgleich günstiger als $\text{B}^{(2)}$ -Einheiten sind, werden wir nur $\text{B}^{(3)}$ - und $\text{B}^{(4)}$ -Einheiten berücksichtigen und das Netzwerk wird daher von diesen Einheiten gebildet. Dann ergeben sich für $\text{B}^{(3)}$ - und $\text{B}^{(4)}$ -Einheiten folgende Konzentrationen:

$$\{\text{B}^{(3)}\} = 1 - \{M\} = 0,5, \quad (3.42a)$$

$$\{\text{B}^{(4)}\} = \{M\} = 0,5. \quad (3.42b)$$

Wie man sieht, stimmt die $\{\text{B}^{(3)}\}$ in diesem Fall (Nichtberücksichtigung der $\text{B}^{(2)}$ -Einheiten) mit dem gemessenen Wert überein, während die $\{\text{B}^{(3)}\}$ eine deutliche Abweichung zeigt.

Wird Borat teilweise durch Tellurit ersetzt, so beginnen sich die $\text{Te}^{(1)}_3$ - und $\text{Te}^{(4)}_4$ -Einheiten zu bilden. Um die Konzentrationen der $\text{B}^{(4)}$ -, $\text{B}^{(3)}$ -, $\text{Te}^{(1)}_3$ - und $\text{Te}^{(4)}_4$ -Einheiten zu berechnen, wird die folgende Reaktion



mit der Reaktionskonstanten

$$K_{\text{TeB}}^{31} = \frac{\{\text{B}^{(3)}\}\{\text{Te}^{(1)}_3\}}{\{\text{B}^{(4)}\}\{\text{Te}^{(4)}_4\}}. \quad (3.43)$$

angenommen, wobei die Ladungsneutralität und die Anzahl der Sauerstoffatome erhalten sind.

In der Abbildung 3.12 ist ein Vergleich der mit den Gln. (3.41) und (3.43) berechneten NBE-Konzentrationen mit den experimentellen Daten gezeigt. Es ist eine gute Übereinstimmung bis auf $\{B^{(4)}\}$ zu erkennen. Wir werden daher im nächsten Schritt die $B^{(2)}$ -Einheiten berücksichtigen.

Im Boratglas ($x = 0$) wird das Netzwerk von den $B^{(2)}$ -, $B^{(3)}$ - und $B^{(4)}$ -Einheiten gebildet. Es ergeben sich in diesem Fall folgende Gleichungen:

$$\{B^{(2)}\} + \{B^{(3)}\} + \{B^{(4)}\} = 1, \quad (3.44a)$$

$$\{B^{(2)}\} + \{B^{(4)}\} = \frac{y}{1-y} = \frac{1}{2}. \quad (3.44b)$$

Dieses Gleichungssystem für die sechs Unbekannten $\{B^{(2)}\}$, $\{B^{(3)}\}$ und $\{B^{(4)}\}$ ist unterbestimmt. Daher sind weitere Informationen benötigt. Da $\{M\} = \frac{1}{2} > \{M\}_* = \frac{3}{7}$ (s. Abschnitt 3.1) ist, nehmen wir wie im Fall kaliumleitende Borophosphat-Gläser an, dass ein konstanter Bruchteil (f) (unabhängig von x) der brückenden Sauerstoffatome in den $B^{(4)}$ -Einheiten zu $B^{(4)}$ - $B^{(4)}$ -Verbindungen fähig ist. So lässt sich die Relation des Bruchteils f der brückenden Sauerstoffatome in den $B^{(4)}$ - $B^{(4)}$ -Verbindungen:

$$4(1-f)\{B^{(4)}\} \leq 3\{B^{(3)}\} + 2\{B^{(2)}\}, \quad (3.45)$$

schreiben. Dann ergeben sich folgende Lösungen für Gln. (3.44) und (3.45):

$$\{B^{(3)}\} = \{M\} = \frac{1}{2}, \quad (3.46a)$$

$$\{B^{(2)}\} = \frac{1}{12} \frac{(1-4f)}{(1-(2/3)f)}, \quad (3.46b)$$

$$\{B^{(4)}\} = \{M\} - \{B^{(2)}\}. \quad (3.46c)$$

Wird Borat teilweise durch Tellurit ersetzt, so beginnen sich die $Te^{(1)}_3$ - und $Te^{(4)}_4$ -Einheiten zu bilden. Unmittelbar danach wird der kleine Anteil der $B^{(2)}$ -Einheiten im Boratglas ($x = 0$) depolymerisiert, so dass sie in keinem der MNBGn auftreten. Daher wird die Modellierung in diesem Fall ähnlich wie im Fall der Nichtberücksichtigung der $B^{(2)}$ -Einheiten. In der Abbildung 3.13 ist ein Vergleich der mit den Gln. (3.41) und (3.46) berechneten NBE-Konzentrationen mit den experimentellen Daten gezeigt. Wie man sieht, zeigen die berechneten NBE-Konzentrationen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

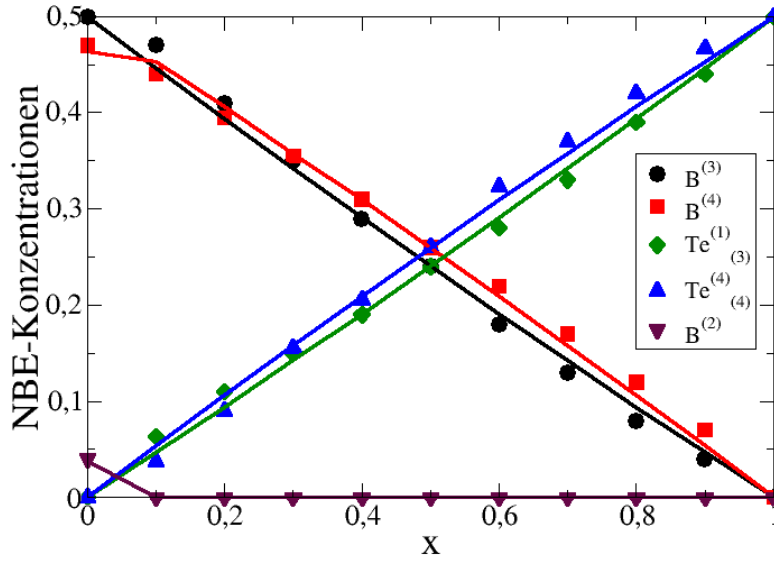


Abbildung 3.13: Konzentrationen der Netzbildnereinheiten als Funktion von x . Die Symbole stellen die experimentellen Daten für $y\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-y)[2x\text{TeO}_2 \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$ für $y = 0.33$ dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{TeB}}^{31} = 0.89$ und $f = 0.15$ sind als Linien dargestellt.

3.4 Natriumleitende Tellurit-Phosphat-Gläser

Natriumleitende Tellurit-Phosphat-Gläser $y\text{M}_2\text{O} \cdot (1-y)[2x\text{TeO}_2 \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$, wobei $M = \text{Na}$ ist, wurden experimentell von Larink *et al.* [65] untersucht. In diesen Gläsern konnten experimentell aus MAS-NMR und Raman-Spektren fünf verschiedene NBE identifiziert werden: drei tetragonale Phosphat-Einheiten $\text{P}^{(n)}$, $n=1, \dots, 3$, mit n BOs und Ladungszahlen $(n-3)$ und zwei Tellurit-Einheiten. Die Tellurit-Einheiten sind $\text{Te}^{(1)}_3$ mit nur einem BO und der Ladungszahl (-1) , wobei ein Te-Atom mit drei Sauerstoffatomen koordiniert ist, und die neutrale $\text{Te}^{(4)}_4$ -Einheit mit vier BOs, wobei ein Te-Atom mit vier Sauerstoffatomen verbunden ist. Den Anteil einer Einheit X ($X = \text{P}^{(n)}$ oder $\text{Te}^{(n)}$) schreiben wir als $\{X\} = [X]/([Te] + [P])$, wobei $[Te] + [P] = [\text{Te}^{(1)}_3] + [\text{Te}^{(4)}_4] + [\text{P}^{(1)}] + [\text{P}^{(2)}] + [\text{P}^{(3)}]$ die Gesamtkonzentration aller in diesen Gläsern vorhandenen Einheiten ist. Dementsprechend lässt sich die Konzentration der Alkaliionen als schreiben: $\{M\} = [M]/([Te] + [P]) = y/(1-y)$. Die Gleichungen für die Gesamtstöchiometrie (Gesamtzahl der Tellurit- und Phosphat-Einheiten) und die Ladungsneutralität sind:

$$\{\text{P}^{(1)}\} + \{\text{P}^{(2)}\} + \{\text{P}^{(3)}\} = 1 - x, \quad (3.47a)$$

$$\{\text{Te}^{(1)}_3\} + \{\text{Te}^{(4)}_4\} = 2x, \quad (3.47b)$$

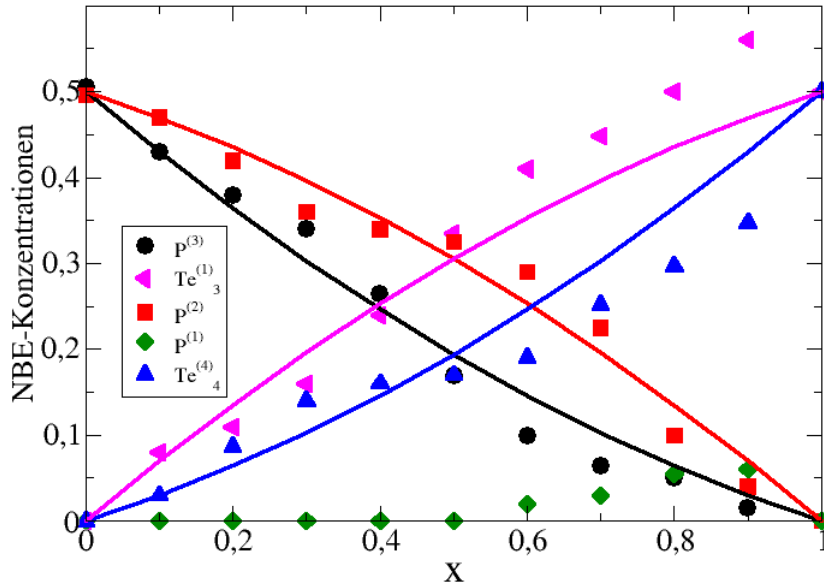


Abbildung 3.14: Konzentrationen der Netzbildner-Einheiten in den $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ -Gläsern als Funktion von x ohne Berücksichtigung der $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_{\text{TeP}}^{31} = 0.32$ sind als Linien dargestellt.

$$2\{\text{P}^{(1)}\} + \{\text{P}^{(2)}\} + \{\text{Te}^{(1)}_3\} = \{M\} = \frac{y}{1-y} = \frac{1}{2}. \quad (3.47c)$$

Es wird zunächst von einem Modell ausgegangen, in dem die $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten außer Acht gelassen wird. Das lässt sich so interpretieren, dass die $\text{P}^{(2)}$ - und $\text{P}^{(3)}$ -Einheiten unter Berücksichtigung der Reihenfolge für den Ladungsausgleich günstiger als die $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten sind. Dies führt dazu, dass das Netzwerk im Phosphatglas ($x = 0$) aus den negativ geladenen $\text{P}^{(2)}$ -Einheiten mit einem Anteil $\{\text{P}^{(2)}\} = \{M\}$ und den neutralen $\text{P}^{(3)}$ -Einheiten mit Anteil $\{\text{P}^{(3)}\} = 1 - \{M\}$ gebildet wird. Wird Phosphat teilweise durch Tellurit ersetzt, so beginnen sich die $\text{Te}^{(1)}_3$ - und $\text{Te}^{(4)}_4$ -Einheiten zu bilden. Um die Konzentrationen der $\text{P}^{(2)}$, $\text{P}^{(3)}$, $\text{Te}^{(1)}_3$ und $\text{Te}^{(4)}_4$ zu berechnen, wird die folgende Reaktion zwischen den NBEn



mit der Reaktionskonstanten

$$K_{\text{TeP}}^{31} = \frac{\{\text{P}^{(3)}\}\{\text{Te}^{(1)}_3\}}{\{\text{P}^{(2)}\}\{\text{Te}^{(4)}_4\}}. \quad (3.49)$$

angenommen, wobei die Ladungsneutralität und die Anzahl der Sauerstoffatome erhalten sind.

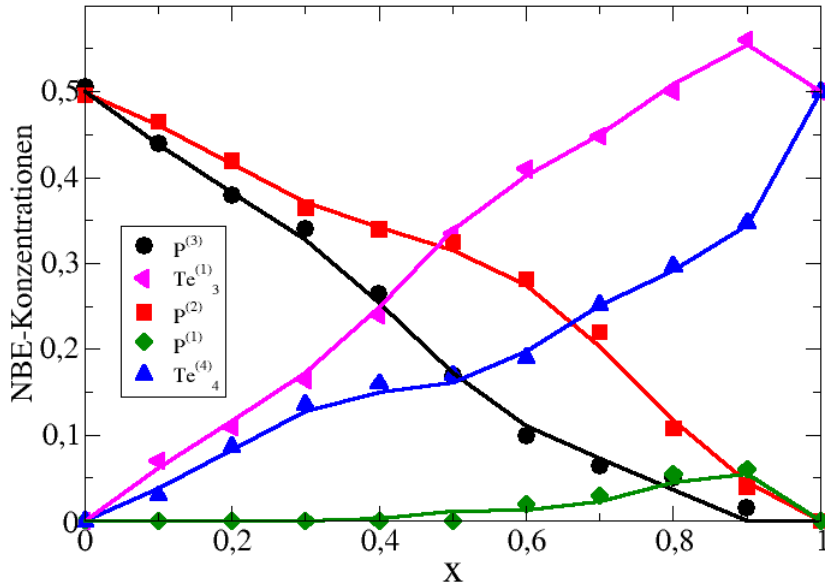


Abbildung 3.15: Konzentrationen der Netzwerkbildner-Einheiten in den $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ -Gläsern als Funktion von x mit Berücksichtigung der $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_P = 0.023$ und $K_{\text{TeP}}^{31} = 0.32$ sind als Linien dargestellt.

In der Abbildung 3.14 ist ein Vergleich der mit Gln. (3.47) und (3.49) berechneten Einheiten-Konzentrationen mit den experimentellen Daten gezeigt. Es sind deutliche Abweichungen zu erkennen. Um die Modellierung zu verbessern werden zusätzlich die $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten berücksichtigt. Neben der zu 3.48 gehörenden Reaktion wird die folgende Reaktion angenommen:



Die zugehörige Reaktionskonstante ist:

$$K_P = \frac{\{\text{P}^{(1)}\}\{\text{P}^{(3)}\}}{\{\text{P}^{(2)}\}^2}. \quad (3.51)$$

In der Abbildung 3.15 ist ein Vergleich der unter der Berücksichtigung der $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten berechneten Einheiten-Konzentrationen mit den experimentellen Daten gezeigt. Wie man sieht, zeigen die berechneten Einheiten-Konzentrationen exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

3.5 Kaliumleitende Germanat-Phosphat-Gläser

Im Folgenden wird ein thermodynamisches Modell für die kaliumleitenden Germanat-Phosphat-Gläser der chemischen Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O} \cdot (1-y)[x\text{Ge}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ entwickelt, wobei $M = K$ ist. Damit die Modellierung mit dem Experiment verglichen werden kann, wird die Modellierung auf das Glassystem mit der Stöchiometrie $\text{K}_2\text{O} \cdot (1-y)[x\text{Ge}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y = 0.33$ angewendet. In der Arbeit von Behrenset al. [66] konnten in diesen Gläsern experimentell aus MAS-NMR und Raman-Spektren fünf verschiedene NBE identifiziert werden: 3 tetragonale Phosphat-Einheiten $\text{P}^{(n)}$, $n=1, \dots, 3$, mit n BOs und Ladungszahlen $(n-3)$ und 2 tetragonale Germanat-Einheiten $\text{Ge}^{(n)}$, $n=3, 4$, mit n BOs und Ladungszahlen $(n-2)$. Den Anteil einer Einheit X ($X = \text{P}^{(n)}$ oder $\text{Ge}^{(n)}$) schreiben wir als $\{X\} = [X]/([Ge] + [P])$, wobei $[Ge] + [P]$ die Gesamtkonzentration aller in diesen Gläsern vorhandenen Einheiten ist. Dementsprechend lässt sich die Konzentration der Alkaliionen als definieren: $\{M\} = [M]/([Ge] + [P]) = y/(1-y)$.

Die Gleichungen für die Gesamtstöchiometrie (Gesamtzahl der Germanat- und Phosphat-Einheiten) und die Ladungsneutralität sind:

$$\{\text{P}^{(1)}\} + \{\text{P}^{(2)}\} + \{\text{P}^{(3)}\} = 1 - x, \quad (3.52a)$$

$$\{\text{Ge}^{(3)}\} + \{\text{Ge}^{(4)}\} = x, \quad (3.52b)$$

$$2\{\text{P}^{(1)}\} + \{\text{P}^{(2)}\} + \{\text{Ge}^{(3)}\} = \{M\} = \frac{y}{1-y} = \frac{1}{2}. \quad (3.52c)$$

In unserer Modellierung werden die $\text{P}^{(1)}$ -Einheiten zunächst nicht berücksichtigt werden. Im Phosphatglas ($x = 0$) wird das Netzwerk aus den negativ geladenen $\text{P}^{(2)}$ -Einheiten mit einem Anteil $\{\text{P}^{(2)}\} = \{M\}$ und den neutralen $\text{P}^{(3)}$ -Einheiten mit einem Anteil $\{\text{P}^{(3)}\} = 1 - \{M\}$ gebildet. Wird Phosphat teilweise durch Germanat ersetzt, so werden sich die $\text{Ge}^{(3)}$ - und $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten bilden. Um die Konzentrationen der $\text{P}^{(2)}$ -, $\text{P}^{(3)}$ -, $\text{Ge}^{(3)}$ - und $\text{Ge}^{(4)}$ -Einheiten zu berechnen, wird die folgende Disproportionierung



mit der Reaktionskonstanten

$$K_P = \frac{\{\text{P}^{(1)}\}\{\text{P}^{(3)}\}}{\{\text{P}^{(2)}\}^2}. \quad (3.54)$$

angenommen.

Die Ergebnisse dieser Modellierung für die mit den Gln. (3.52) und (3.54) berechneten NBE-Konzentrationen sind in der Abbildung 3.16 im Vergleich mit den experimentellen Daten für $\text{K}_2\text{O} \cdot (1-y)[x\text{Ge}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y = 0.33$ dargestellt. Wie man sieht, zeigt diese Modellierung deutliche Abweichungen von den experimentellen Daten. Im

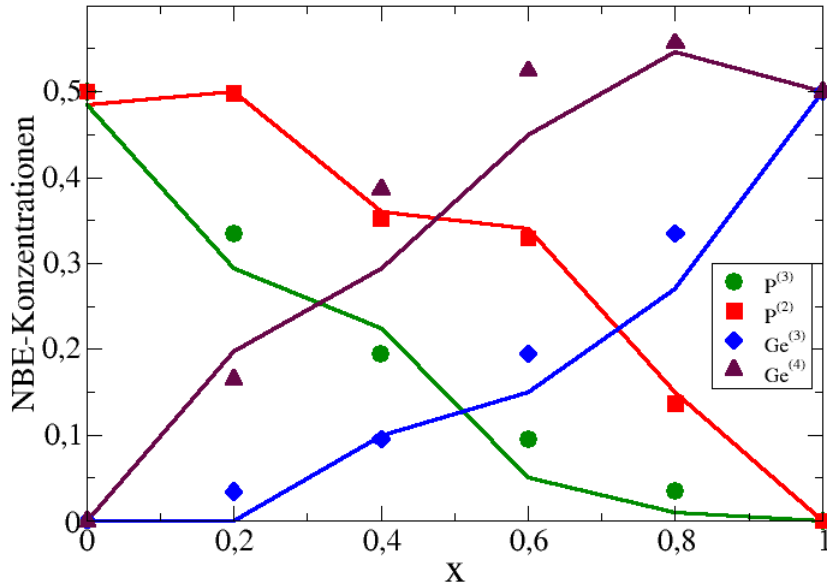


Abbildung 3.16: Konzentrationen der Netzworkeinheiten als Funktion von x ohne Berücksichtigung der $P^{(1)}$ -Einheiten in den kaliumleitenden Germanat-Phosphat-Gläsern der chemischen Zusammensetzung $yK_2O \cdot (1-y)[xGe_2O_3 \cdot (1-x)P_2O_5]$. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_P = 0.14$ sind als Linien dargestellt.

nächsten Schritt werden wir die $P^{(1)}$ -Einheiten berücksichtigen, um die Modellierung zu verbessern. Neben der Reaktion 3.53 wird zusätzlich die folgende Reaktion



mit der Reaktionskonstante

$$K_{GeP}^{33} = \frac{\{P^{(3)}\} \cdot \{Ge^{(3)}\}}{\{P^{(2)}\} \cdot \{Ge^{(4)}\}} \quad (3.56)$$

angenommen, wobei die Ladungsneutralität und die Anzahl der Sauerstoffatome erhalten sind.

Die theoretischen Ergebnisse für die NBE-Konzentrationen unter Berücksichtigung der $P^{(1)}$ -Einheiten sind in der Abbildung 3.17 im Vergleich mit den experimentellen Daten für $yK_2O \cdot (1-y)[xGe_2O_3 \cdot (1-x)P_2O_5]$ für $y = 0.33$ dargestellt. Wie man sieht, zeigen die berechneten Einheiten-Konzentrationen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

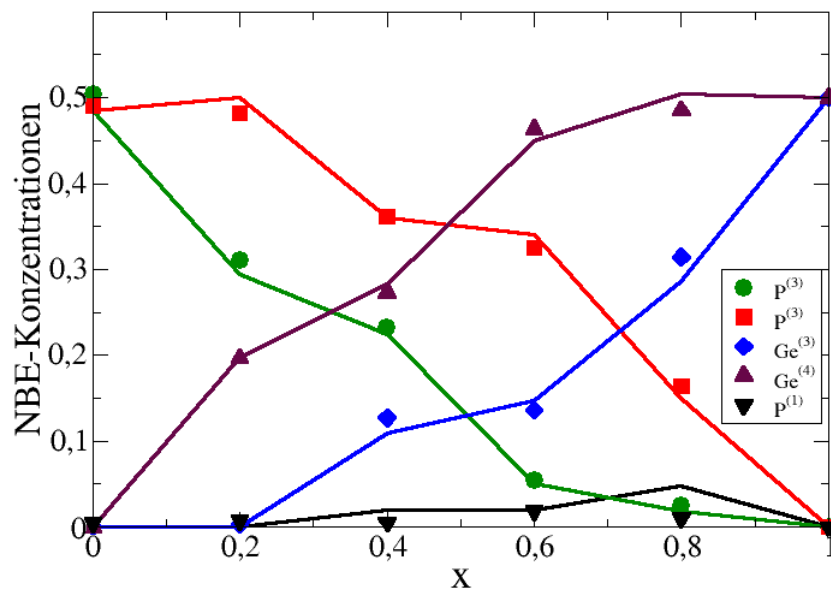


Abbildung 3.17: Konzentrationen der Netzworkeinheiten als Funktion von x mit Berücksichtigung der $P^{(1)}$ -Einheiten in den kaliumleitenden Germanat-Phosphat-Gläsern der chemischen Zusammensetzung $yK_2O \cdot (1-y)[xGe_2O_3 \cdot (1-x)P_2O_5]$. Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Ergebnisse der theoretischen Modellierung für $K_P = 0.14$ und $K_{GeP}^{33} = 0.11$ sind als Linien dargestellt.

4 Hoppingtransport mit Ausschlusswechselwirkung in Systemen mit Platzenergieunordnung

4.1 Einleitung

Der Ionen­transport in Netzwerkgläsern, der durch thermisch aktivierte Sprünge der beweglichen Ionen erfolgt, stellt für die theoretische Modellierung eine große Herausforderung dar. Ursache dafür ist die Wechselwirkung zwischen den Ionen, die energetische Unordnung der Platzenergien und die topologische Unordnung der Plätze selbst [67]. Bisher gibt es kein Modell, das den Ionen­transport in Glassystemen vollständig beschreibt. Aus diesem Grund findet man in der Literatur verschiedene theoretische Modelle. Eines dieser Modelle ist das Widerstands-Netzwerk-Modell [68]. Die Idee dieses Modells ist, dass sich die Sprungdynamik in der ungeordneten Platzenergielandschaft näherungsweise auf eine Sprungdynamik in einer Energielandschaft mit symmetrischen Energiebarrieren abgebildet werden kann.

Im Folgenden wird zunächst das Widerstands-Netzwerk-Modell, das dem Hoppingtransport innerhalb einer ungeordneten Energielandschaft entspricht, formuliert, um anschließend die Leitfähigkeit dafür zu berechnen.

4.2 Abbildung des Ionen­transports innerhalb einer Energi­eunordnung auf ein Widerstands-Netzwerk-Modell

Wie oben beschrieben, kann das Problem des Ionen­transports innerhalb einer ungeordneten Energielandschaft näherungsweise auf ein äquivalentes Widerstands-Netzwerk reduziert werden. Nachfolgend wird die Formulierung eines solchen Barriere-Netzwerks zurückgehend auf die Herleitung von Ambegaoker, Halperin und Langer [71] erläutert.

Es wird eine ungeordnete Energielandschaft betrachtet, in der der Ionen­transport durch thermisch aktivierte Sprünge zu den direkt benachbarten Plätzen erfolgt, während ein Sprung zu weiter entfernten Plätzen z. B. durch tunneln nicht möglich ist.

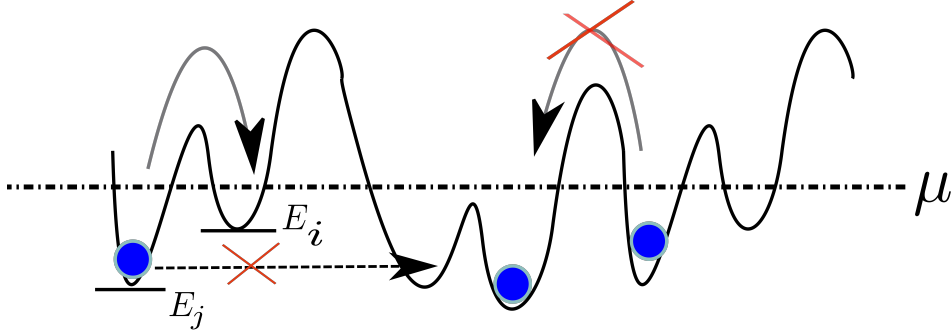


Abbildung 4.1: Illustration einer ungeordneten Energielandschaft, wobei ϵ_i, ϵ_j die Platzenergien der benachbarten Plätze i und j sind und μ das chemische Potential der Ionen bezeichnet. In dieser Energielandschaft können die Ionen zu den direkt benachbarten Plätzen mit der primären Sprungrate γ_{ij} hüpfen. Die Ionenplätze, an denen sich die Ionen vorwiegend aufhalten, sind die Minima des Potentials. Ein Sprung von einem Ion am Platz i zu dem benachbarten Platz j kann nur dann durchgeführt werden, wenn dieser unbesetzt ist.

Dabei ist γ_{ij} die primäre Sprungrate eines beweglichen Ions, das sich auf dem Platz i aufhält, zu einem direkt benachbarten unbesetzten Platz j .

Es wird nur eine Harte-Kugel-Wechselwirkung angenommen. Ein Ion am Platz i kann nur zu einem benachbarten Platz j springen, wenn dieser unbesetzt ist. Die mittlere Anzahl an Sprüngen pro Zeit zu dem benachbarten Platz (mittlere Sprungrate Γ_{ij}) ist ein Produkt aus der primären Sprungrate und der Korrelation der Besetzungszahlen n_i und $(1 - n_j)$ [67]:

$$\Gamma_{ij} = \gamma_{ij} \langle n_i (1 - n_j) \rangle. \quad (4.1)$$

Erreicht das System nach gewisser Zeit das thermische Gleichgewicht, so werden die Besetzungszahlen durch die Fermi-Verteilung:

$$\langle n_i \rangle = \langle n_i^0 \rangle = \frac{1}{1 + \exp(\frac{\epsilon_i^0 - \mu}{k_B T})} \quad (4.2)$$

gegeben. Hierbei bezeichnet μ das chemische Potential der Ionen. Multipliziert man die mittlere Netto-Sprungrate ($\Gamma_{ij}^0 - \Gamma_{ji}^0$) zwischen zwei benachbarten Plätzen i und j mit der Ladung e der beweglichen Ionen, so erhält man den elektrischen Strom zwischen diesen Plätzen:

$$J_{ij}^0 = e(\Gamma_{ij}^0 - \Gamma_{ji}^0). \quad (4.3)$$

Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts verlangt, dass im thermischen Gleichgewicht im zeitlichen Mittel genauso viele Ionen vom Platz i zum benachbarten Platz j springen können wie umgekehrt [67]. Daher ist der Strom bzw. die Netto-Sprungrate zwischen allen Platzpaaren im thermischen Gleichgewicht gleich Null.

$$\Gamma_{ij}^0 = \Gamma_{ji}^0,$$

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}^0 \langle n_i^0 (1 - n_j^0) \rangle &= \gamma_{ji}^0 \langle n_j^0 (1 - n_i^0) \rangle \\ \Rightarrow \gamma_{ij}^0 \langle n_i^0 \rangle &= \gamma_{ji}^0 \langle n_j^0 \rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

Setzt man Gl. (4.2) in Gl. (4.4), so erhält man:

$$\frac{\gamma_{ij}^0}{\gamma_{ji}^0} = \exp\left(\frac{\varepsilon_i^0 - \varepsilon_j^0}{k_B T}\right). \quad (4.5)$$

Das thermodynamische Gleichgewicht wird nun dadurch gestört, dass ein äußeres elektrisches Feld \vec{E} angelegt wird, so dass ein elektrischer Strom J_{ij} entstehen kann. Die Änderung der Besetzungszahlen δn_i im stationären Zustand des stromführenden Makrozustands kann durch die Änderungen $\delta \mu_i$ des lokalen chemischen Potentials ausgedrückt werden:

$$\langle n_i \rangle = \langle n_i^0 \rangle + \langle \delta n_i \rangle = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu - \delta \mu_i}{k_B T}\right)}. \quad (4.6)$$

Die Energiedifferenz ist $\varepsilon_i - \varepsilon_j = \varepsilon_i^0 - \varepsilon_j^0 - e \vec{E} \cdot \vec{d}_{ij}$, wobei \vec{d}_{ij} der Abstand zwischen den benachbarten Plätzen ist. Damit werden die Sprungwahrscheinlichkeiten γ_{ij} gestört, d. h. $\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^0 + \delta \gamma_{ij}$. Wenn man annimmt, dass

$$\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle \quad (4.7)$$

ist, erhält man:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij} &= (\gamma_{ij}^0 + \delta \gamma_{ij}) (\langle n_i^0 \rangle + \langle \delta n_i \rangle) - (\gamma_{ji}^0 + \delta \gamma_{ji}) (\langle n_i^0 \rangle + \langle \delta n_i \rangle) (\langle n_j^0 \rangle + \langle \delta n_j \rangle) \\ &= \Gamma_{ij}^0 \left[\left(1 + \frac{\langle \delta n_i \rangle}{\langle n_i^0 \rangle}\right) \left(1 + \frac{\delta \gamma_{ij}}{\gamma_{ij}^0}\right) \left(1 - \frac{\langle \delta n_j \rangle}{1 - \langle n_j^0 \rangle}\right) \right]. \end{aligned}$$

Dabei sind γ_{ij}^0 und $\Gamma_{ij}^0 = \gamma_{ij}^0 \langle n_i^0 (1 - n_j^0) \rangle$ die primäre Sprungrate und die mittlere Sprungrate im thermischen Gleichgewicht. In linearer Ordnung des elektrischen Feldes schwach lässt sich die Änderung der Sprungrate auf die linearen Terme beschränken:

$$\Gamma_{ij} = \gamma_{ij} \langle n_i (1 - n_j) \rangle \simeq \Gamma_{ij}^0 \left[1 + \frac{\langle \delta n_i \rangle}{\langle n_i^0 \rangle} + \frac{\delta \gamma_{ij}}{\gamma_{ij}^0} - \frac{\langle \delta n_j \rangle}{1 - \langle n_j^0 \rangle} \right]. \quad (4.8)$$

Der Stromdichte I_{ij} zwischen den Plätzen i und j ist

$$I_{ij} = e(\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji})$$

und mit Gl. (4.8) folgt

$$I_{ij} \simeq e \Gamma_{ij}^0 \left[\frac{\delta \gamma_{ij}}{\gamma_{ij}^0} - \frac{\delta \gamma_{ji}}{\gamma_{ji}^0} + \frac{\langle \delta n_i \rangle}{\langle n_i^0 \rangle (1 - \langle n_i^0 \rangle)} - \frac{\langle \delta n_j \rangle}{\langle n_j^0 \rangle (1 - \langle n_j^0 \rangle)} \right]. \quad (4.9)$$

Mit den Relationen

$$\begin{aligned}\langle \delta n_i \rangle &= \left(\langle \delta n_i^0 \rangle \right)^2 \exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) \frac{\delta \mu_i}{k_B T}, \\ &= \langle \delta n_i^0 \rangle (1 - \langle \delta n_i^0 \rangle) \frac{\delta \mu_i}{k_B T}.\end{aligned}\quad (4.10)$$

und

$$\frac{\delta \gamma_{ij}}{\gamma_{ij}^0} - \frac{\delta \gamma_{ji}}{\gamma_{ji}^0} = \frac{e}{k_B T} \vec{E} \cdot \vec{d}_{ij}.\quad (4.11)$$

ergibt sich für den Strom in der linearen Näherung [67]:

$$I_{ij} = \frac{e}{k_B T} \Gamma_{ij}^0 (e \vec{E} \cdot \vec{d}_{ij} + \delta \mu_i - \delta \mu_j). \quad (4.12)$$

Multipliziert man den Term $(e \vec{E} \cdot \vec{d}_{ij} + \delta \mu_i - \delta \mu_j)$, der der Differenz des elektrochemischen Potentials entspricht, mit der Ladung der Ionen, so erhält man den Spannungsabfall ΔU_{ij} zwischen den Plätzen. Somit entspricht der Vorfaktor in Gl. (4.12) einem Leitwert g_{ij} zwischen den Plätzen i und j :

$$g_{ij} = \frac{e^2}{k_B T} \Gamma_{ij}^0. \quad (4.13)$$

Zuletzt sei darauf hingewiesen, dass die Wahl der primären Sprungrate bei der bisherigen Herleitung des Barriere-Netzwerk-Modells keine Rolle spielt, da sie nur das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts erfüllen muss. Daher kann das Barriere-Netzwerk-Modell für verschiedene primäre Sprungraten hergeleitet werden.

Betrachtet man beispielsweise die Metropolis-Sprungrate

$$\gamma_{ij}^0 = \gamma_0 \min \left(1, e^{-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}} \right),$$

wobei γ_0 eine i, j -unabhängige Versuchsfrequenz (engl. „attempt frequency“) ist. So erhält man für $\varepsilon_j > \varepsilon_i$

$$g_{ij} = \frac{e^2}{k_B T} \frac{\exp \left[-\frac{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}{k_B T} \right]}{\left(1 + \exp \left[\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T} \right] \right) \left(1 + \exp \left[-\frac{(\varepsilon_j - \mu)}{k_B T} \right] \right)} \quad (4.14)$$

und für $\varepsilon_j < \varepsilon_i$

$$g_{ij} = \frac{e^2}{k_B T} \frac{1}{\left(1 + \exp \left[\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T} \right] \right) \left(1 + \exp \left[-\frac{(\varepsilon_j - \mu)}{k_B T} \right] \right)}. \quad (4.15)$$

Für $T \rightarrow 0$ lassen sich 6 Fälle hinsichtlich des asymptotischen Verhalten unterscheiden:

- $\varepsilon_j > \varepsilon_i > \mu$:

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp \left[-\frac{(\varepsilon_j - \mu)}{k_B T} \right].$$

4.2 Abbildung des Ionentransports innerhalb einer Energieunordnung auf ein Widerstands-Netzwerk-

$$\bullet \varepsilon_j > \mu > \varepsilon_i:$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp \left[-\frac{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}{k_B T} \right].$$

$$\bullet \varepsilon_i > \mu > \varepsilon_j:$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp \left[-\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{k_B T} \right].$$

$$\bullet \varepsilon_i > \varepsilon_j > \mu:$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp \left[-\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T} \right].$$

$$\bullet \varepsilon_i < \varepsilon_j < \mu:$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp \left[-\frac{(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T} \right].$$

$$\bullet \varepsilon_j < \varepsilon_i < \mu:$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp \left[-\frac{(\mu - \varepsilon_j)}{k_B T} \right].$$

Offenbar gilt für $T \rightarrow 0$:

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp \left[-\frac{\Delta_{ij}(\varepsilon_i, \varepsilon_j, \mu)}{k_B T} \right]. \quad (4.16)$$

Dabei ist die effektive Barriere gleich

$$\Delta_{ij}(\varepsilon_i, \varepsilon_j, \mu) = \max(\varepsilon_i, \varepsilon_j, \mu) - \min(\varepsilon_i, \varepsilon_j, \mu) = \frac{1}{2} (|\varepsilon_i - \varepsilon_j| + |\varepsilon_i - \mu| + |\varepsilon_j - \mu|). \quad (4.17)$$

Dies bedeutet, dass der Verbindung zwischen den beiden Plätzen i und j eine effektive Barriere Δ_{ij} zugeordnet werden kann. Über diese Barriere würde derselbe Strom fließen, wie zwischen den beiden Plätzen der ungeordneten Energielandschaft, wenn die gleiche Spannungsdifferenz angelegt würde [67]. Wenn nun jeder Verbindung zwischen zwei benachbarten Plätzen in der ungeordneten Energielandschaft eine Barriere zugeordnet wird, so erhält man auf dieser Weise ein Netzwerk von Barrieren.

Es ist aus Gl. (4.17) zu sehen, dass die effektiven Barrieren Δ_{ij} nicht nur von den Energiedifferenz der beiden Plätze $|\varepsilon_i - \varepsilon_j|$ abhängig sind, sondern auch vom Abstand der Energien vom chemischen Potential μ . Weil nur eine kleine Anzahl an Ionen die Plätze, die weit oberhalb des Fermi-Levels sind, erreichen können, wird die Netto-Sprungrate und somit der elektrische Strom zwischen zwei Plätzen in diesem Bereich gering sein [67]. Außerdem wird man erwarten, dass der elektrische Strom zwischen zwei weit unter dem Fermi-Level liegenden Plätzen ebenfalls gering wird. Daher wird der Ladungstransport überwiegend durch die Ionen auf den Plätzen, die nahe an der Fermi-Grenze liegen, getragen [67].

4.3 Berechnung der Aktivierungsenergie des Widerstands-Netzwerk-Modells

Es wurde gezeigt, dass sich die Sprungdynamik in der ungeordneten Energielandschaft näherungsweise auf eine Sprungdynamik in einer Energielandschaft mit symmetrischen Energiebarrieren Δ_{ij} abgebildet werden kann. Die Barrieren sind durch Gl. (4.17) gegeben. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit werden Konzepte der Perkolationstheorie angewendet [71].

Wir gehen von einem einfach kubischen Gitter mit einer Platzenergieunordnung (Energielandschaft) aus. Jede Verbindung zwischen zwei benachbarten Plätzen wird eine effektiven Barrieren Δ_{ij} aus Gl. (4.17) zugeordnet, so dass ein Barriere-Netzwerk entsteht. Hierbei werden die Barrieren, angeordnet mit zunehmender Größe, zufällig in das Gitter gebracht, bis ein perkolierender Cluster gebildet wird, der den beweglichen Ionen zum ersten Mal einen Weg durch das Gesamtsystem bietet. Diesen perkolierenden Cluster bezeichnet man als kritischen Perkulationspfad. Die höchste Barriere, die zur Bildung des kritischen Pfades notwendig ist, bestimmt die Aktivierungsenergie. Für die Berechnung geht man wie folgt vor: Der Anteil der benötigten Barriere zur Bildung des Perkulationspfades ist gleich der Bindungs-Perkolationsschwelle

$$p_c^{\text{bond}} = \int_0^{\Delta_c} f(\Delta) d\Delta, \quad (4.18)$$

wobei $f(\Delta)$ die Barriereverteilung ist. Die Bindungs-Perkolationsschwelle p_c^{bond} ist nicht einfach der bekannte Wert für reguläres Gitter, z. B. für ein kubisches Gitter $p_c^{\text{bond}} = 0.2488$ [72]. Dies liegt an der unbekannt Glasstruktur, die nicht einem idealen kubischen Gitter entspricht, und an den Korrelationen der Barrieren zwischen den benachbarten Plätzen. Wenn $g(\varepsilon)$ die Platzenergieverteilung (Wahrscheinlichkeitsverteilung), folgt für die Barriereverteilung bei räumlich unkorrelierten Platzenergien

$$f(\Delta) = \int d\varepsilon_1 g(\varepsilon_1) \int d\varepsilon_2 g(\varepsilon_2) \delta(\Delta - \Delta(\varepsilon_1, \varepsilon_2)), \quad (4.19)$$

und man erhält

$$p_c^{\text{bond}} = \int_0^{\Delta_c} \int d\varepsilon_1 g(\varepsilon_1) \int d\varepsilon_2 g(\varepsilon_2) \delta(\Delta - \Delta(\varepsilon_1, \varepsilon_2)) d\Delta. \quad (4.20)$$

In der Literatur findet man auch einen anderen Ansatz zur Berechnung der Aktivierungsenergie für den Hoppingtransport in Systemen mit einer Platzenergieunordnung. Dieser Ansatz hat nur für kleine Teilchen- oder kleine Leerstellenkonzentrationen näherungsweise Gültigkeit [74–76]. Die Grundidee ist hierbei, dass der Transport auf einem unendlichen Cluster stattfindet, der durch verbundene Ionenplätze gebildet wird, deren Platzenergien kleiner als eine charakteristische Energie E_c sind. Diese charakteristische Energie erfüllt die Bedingung:

$$p_c^{\text{site}} = \int_{-\infty}^{E_c} \psi(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.21)$$

4.3 Berechnung der Aktivierungsenergie des Widerstands-Netzwerk-Modells

wobei p_c^{site} die Knoten-Perkolationschwelle ist, die von der Geometrie des darunter liegenden Gitters, z. B. für ein kubisches Gitter $p_c^{\text{site}} = 0,3116$ [72], abhängt. Die Fermienergie ist definiert als

$$\int_{-\infty}^{E_f} \psi(\varepsilon) d\varepsilon = c, \quad (4.22)$$

wobei c die Konzentration der beweglichen Ionen ist. Wir nehmen als Beispiel eine

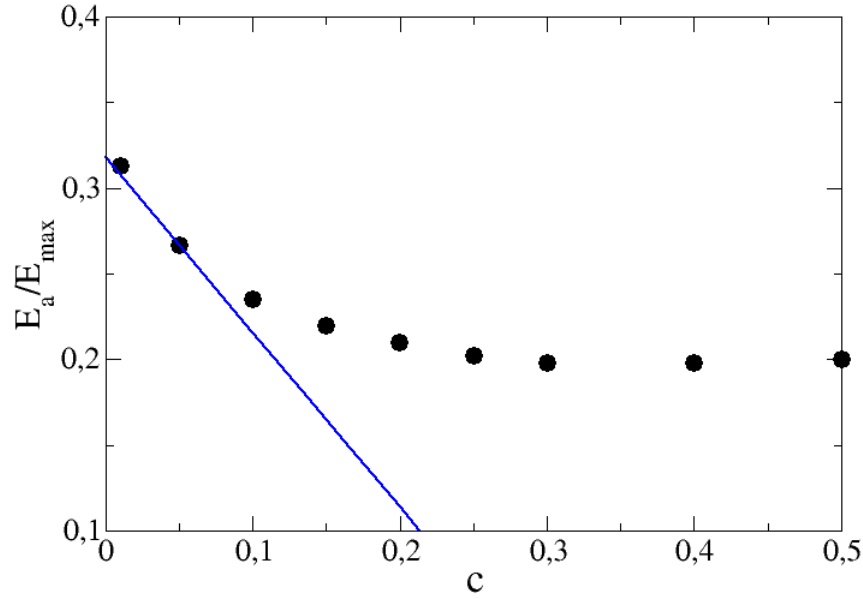


Abbildung 4.2: Ein Vergleich der aus Monte-Carlo-Simulationen ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der kritischen Pfadanalyse (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.

Gleichverteilung der Platzenergien. Diese ist definiert als

$$\psi(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{E_{\max}}, & 0 \leq \varepsilon \leq E_{\max} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}.$$

Dementsprechend ist die Fermienergie $E_f = c E_{\max}$ und die kritische Energie $E_c = c p_c^{\text{site}}$, so dass die Aktivierungsenergie

$$E_a = E_c - E_f = (p_c^{\text{site}} - c) E_{\max} \quad (4.24)$$

ist. In der Abb. 4.2 sind die aus der kritischen Pfadanalyse ermittelten Aktivierungsenergien im Vergleich mit der Aktivierungsenergie, die aus den Monte-Carlo-Simulationen¹ im Fall der Gleichverteilung der Platzenergien berechnet wurde. Wie man sieht, zeigen die

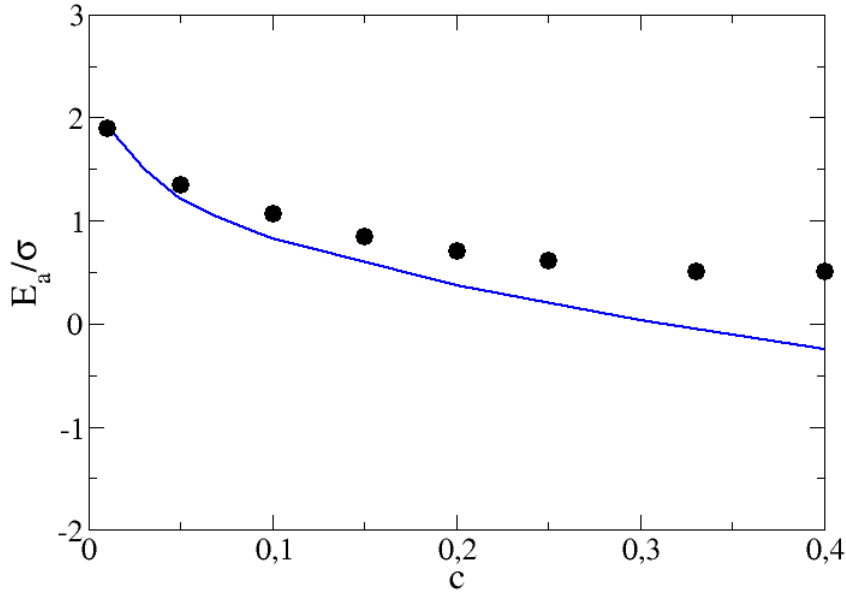


Abbildung 4.3: Ein Vergleich der aus Monte-Carlo-Simulationen ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der kritischen Pfadanalyse (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gaußverteilung der Platzenergien.

simulierten Aktivierungsenergien gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen der kritischen Pfadanalyse für Ionenkonzentrationen $c < 0.16$. Bereits für $c = 0.16$ sind deutliche Abweichungen zu sehen. Dies bedeutet, dass dieser Ansatz nur für sehr kleine c gilt.

Im nächsten Schritt nehmen wir als ein weiteres Beispiel eine Gaußverteilung der Platzenergie:

$$\psi(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{(2\pi)}} e^{-\frac{E^2}{2\sigma^2}}. \quad (4.25)$$

Dementsprechend sind die Fermienergie $E_f = \sqrt{2}\sigma \operatorname{erf}^{-1}(2c-1)$ und die kritische Energie $E_c = \sqrt{2}\sigma \operatorname{erf}^{-1}(2p_c^{\text{site}} - 1) = -0.49132\sigma$, wobei erf^{-1} die Umkehrung der Fehlerfunktion bezeichnet und $p_c^{\text{site}} = 0.3116$ für ein einfach kubisches Gitter ist [75]. Für Aktivierungsenergie ergibt sich:

$$E_a = E_c - E_f = -0.49132\sigma - \sqrt{2}\sigma \operatorname{erf}^{-1}(2c-1). \quad (4.26)$$

In der Abb. 4.3 sind die aus der kritischen Pfadanalyse ermittelten Aktivierungsenergien im Vergleich mit der Aktivierungsenergie, die aus den Monte-Carlo-Simulationen im Fall der Gaußverteilung der Platzenergien berechnet wurde. Es ist hier auch zu sehen, dass die

¹Details zu den durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen finden sich in Kapitel 5.

4.3 Berechnung der Aktivierungsenergie des Widerstands-Netzwerk-Modells

simulierten Aktivierungsenergien eine relativ gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen der kritischen Pfadanalyse für Konzentrationen beweglicher Ionen $c < 0.16$ zeigt.

5 Kinetische Monte-Carlo-Simulationen zur Aktivierungsenergie und Vergleich mit Perkolationstheorie

Wie in vorherigen Kapitel gezeigt wurde, wurden Methoden der Perkolationstheorie zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit in MNBGn verwendet. Diese analytischen Methoden basieren unter Berücksichtigung der Komplexität der Systeme naturgemäß auf einigen Näherungsannahmen. Daher wurden Monte-Carlo-Simulationen zur Bestimmung der Aktivierungsenergien durchgeführt, um die Vorhersagen der Perkolationstheorie zu prüfen.

Im ersten Teil dieses Kapitels wird eine Methode verwendet, bei der aus der Langzeitasymptotik des zeitabhängigen mittleren Verschiebungsquadrates der beweglichen Ionen die Diffusionskonstante bestimmt wird. Daraus wird dann unter Verwendung der Nernst-Einstein-Relation die Leitfähigkeit bestimmt. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie und zum Vergleich mit den Vorhersagen der Perkolationstheorie wird dieses Verfahren für verschiedene Temperaturen und für verschiedene angenommene Verteilungen der Energielandschaft durchgeführt. Da diese Methode der Monte-Carlo-Simulation Problem aufweist hinsichtlich einer genauen Bestimmung der Aktivierungsenergien, wird ein alternatives Verfahren im zweiten Teil des Kapitels verwendet.

Mit diesem alternativen Verfahren wird der kollektive Ionentransport bei Anlegen eines kleinen elektrischen Feldes direkt simuliert. Hierbei werden die Simulationen auch für verschiedene Temperaturen und für verschiedene Verteilungen der Energielandschaft durchgeführt, um die Aktivierungsenergie zu berechnen. Die Leitfähigkeiten und die Aktivierungsenergien, die mit dieser Methode berechnet werden, erweisen sich als genauer und ermöglichen schließlich einen Nachweis der Gültigkeit der in Kapitel 4 vorgestellten Perkolationstheorie.

5.1 Simulationen

5.1.1 Das mittlere Verschiebungsqadrat

Eine wichtige physikalische Größe für die Untersuchung der Dynamik ist das mittlere Verschiebungsqadrat (engl. „mean squared displacement“, MSD). Das mittlere Verschiebungsqadrat ist in der statistischen Physik ein Maß für die Strecke, die ein Teilchen

im Mittel (z. B. über viele Versuche) in einer gewissen Zeit zurücklegt [90]. Dieses Maß ist besonders bei der Beschreibung Brownscher Dynamik und anderen Zufallsbewegungen wichtig, da dort typischerweise keine ausgezeichnete Richtung vorliegt.

Man kann also die Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrates so interpretieren, dass Teilchen nach einer Zeit t mit hoher Wahrscheinlichkeit schon einmal im Abstand $\sqrt{\langle r^2(t) \rangle}$ von ihrem Ausgangspunkt anzutreffen sind.

Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrates

Es wird ein kubisches Gitter ausgewählt und periodische Randbedingungen benutzt. In diesem Gitter wird jedem Gitterpunkt i unabhängig eine zufällig aus einer gegebenen Energieverteilung gezogene Energie ε_i zugeordnet. Dann werden Ionen entsprechend einer Konzentration auf die Gitterpunkte (Ionenplätze) verteilt, wobei ein Ionenplatz nur von einem Ion besetzt werden kann. Also es gilt in dieser Modellierung ausschließlich nur die Harte-Kugel-Wechselwirkung. Die Wechselwirkung zwischen den Ionen selbst wird vernachlässigt.

Der Hopping-Transport im System erfolgt dann durch Sprünge der Ionen zwischen den nächst benachbarten Plätzen, wobei ein zufällig ausgewähltes Ion am Platz i zu einem zufällig ausgewählten benachbarten Platz j hüpfen kann. Ist der Platz j von einem anderen Ion besetzt, so ist der Hopping-Prozess nicht möglich. Wenn der Platz j unbesetzt ist, so springt das Ion zu diesem Platz mit einer Sprungwahrscheinlichkeit 1, wenn $\varepsilon_j < \varepsilon_i$ ist, und $\min(\exp(-\frac{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}{k_B T}), 1)$, wenn $\varepsilon_j > \varepsilon_i$ ist. Nach jedem Simulationsschritt wird die Zeit um (τ_0/N) erhöht, wobei τ_0 die Residenzzeit zwischen zwei Sprüngen des Ions ist, egal ob das Ion gesprungen ist oder nicht. Die Simulationsschritte werden immer wiederholt, bis das System das Gleichgewicht erreicht hat. Dann kann man nach der Thermalisierung die interessierenden Größen bestimmen.

Um das mittlere Verschiebungsquadrat zu bestimmen, werden alle Ionenplätze $\vec{r}_i(0)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ nach der Thermalisierung gespeichert. Seien $\vec{r}_i(t)$ die Ionenplätze zum Zeitpunkt t , so ist das mittlere Verschiebungsquadrat

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [\vec{r}(t) - \vec{r}_i(0)]^2. \quad (5.1)$$

Um eine gute Statistik zu erhalten, werden die Ergebnisse der Simulationen über 100 verschiedene Konfigurationen gemittelt. Die numerischen Simulationen wurden in einem einfach kubischen Gitter der Länge $L = 30a$ für verschiedene Konzentrationen der Ionen und verschiedene Temperaturen durchgeführt.

In Abbildung 5.1 ist ein Beispiel für das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ als Funktion der Zeit t für die Ionenkonzentration $c = 0.1$, eine Temperatur $\beta = 25$, wobei $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ist, und für den Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien doppelt-logarithmisch aufgetragen. Man sieht, dass $\langle r^2(t) \rangle$, wenn die Zeit sehr klein ist, proportional zu t ist, wobei der Proportionalitätsfaktor die mittlere Sprungrate der beweglichen Ionen ist, d. h. es gilt $\langle r^2(t) \rangle = \alpha t$. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein

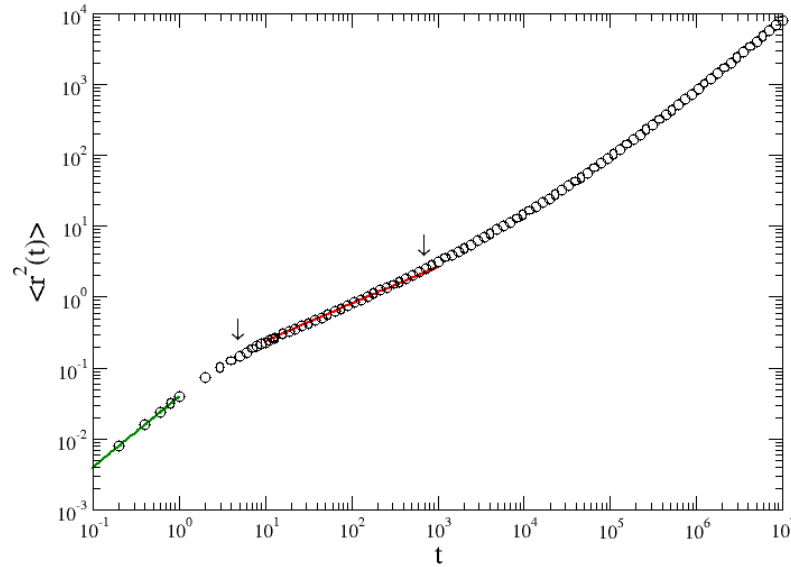


Abbildung 5.1: Zeitabhängiges mittleres Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ als Funktion der Zeit t für die Konzentration $c = 0.1$, eine Temperatur $\beta = 25$, wobei $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ist, und für den Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien. Die Pfeile verdeutlichen den zeitlichen Bereich, in dem $\langle r^2(t) \rangle$ nicht linear mit der Zeit anwächst. Die grüne Linie ist eine Gerade mit der Steigung 1, die die Linearität $\langle r^2(t) \rangle = \alpha t$ verdeutlicht.

bewegliches Ion mehr als einen Sprung gemacht hat, bei sehr kleinen Zeiten sehr klein ist. Wird die Zeit größer, so wächst $\langle r^2(t) \rangle$ nicht mehr linear mit der Zeit an. In diesem Bereich erkennt man einen Übergangsbereich, dessen Existenz man mit dem sogenannten *Käfigeffekt* so erklären kann, dass ein Ion durch Stöße mit seinen Nachbarn in einer Art Käfig gefangen ist. Bis es dem Ion gelingt, aus dem Käfig zu entkommen, braucht es eine gewisse Zeit. Für lange Zeiten ($t \gg t_2$) wird die Bewegung der Ionen schließlich diffusiv, d. h. $\langle r^2(t) \rangle$ wächst linear mit der Zeit. Je tiefer die Temperatur ist, desto länger muss ein Ion warten, bis es in der Lage wird, sich vom Käfig zu befreien, d. h. t_2 steigt mit größer werdendem β .

Dividiert man $\langle r^2(t) \rangle$ durch die Zeit, so erhält man den zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(t) = \langle r^2(t) \rangle / 2dt$. Abbildung 5.2 zeigt den Diffusionskoeffizienten $D(t) = \langle r^2(t) \rangle / 2dt$ für eine Konzentration $c = 0.1$, eine Temperatur $\beta = 25$ und für den Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien. Man sieht, dass $D(t)$ für große Zeiten gegen eine Diffusionskonstante geht. Unter der Verwendung der Nernst-Einstein-Gleichung ($\sigma_{dc} = c\beta D$) kann aus der Diffusionskonstante die Leitfähigkeit bestimmt werden. Führt man diese Bestimmung für ein System bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Konzentrationen der beweglichen Ionen durch (s. Abb. 5.3), so kann aus einer Arrhenius-Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit gegen die inverse Temperatur schließlich die Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration ermittelt werden.

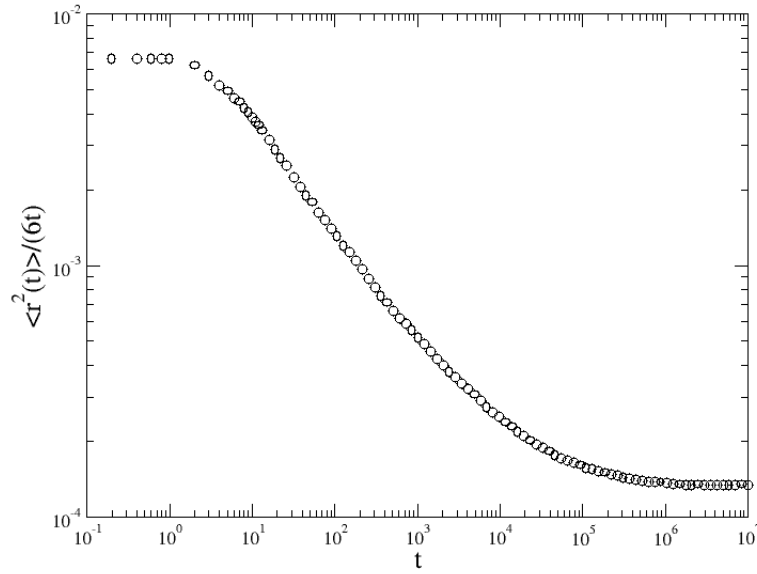


Abbildung 5.2: Zeitabhängiger Diffusionskoeffizient $D(t)$ als Funktion der Zeit t für die Konzentration $c=0.1$, eine Temperatur $\beta=25$, wobei $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ist, und für den Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.

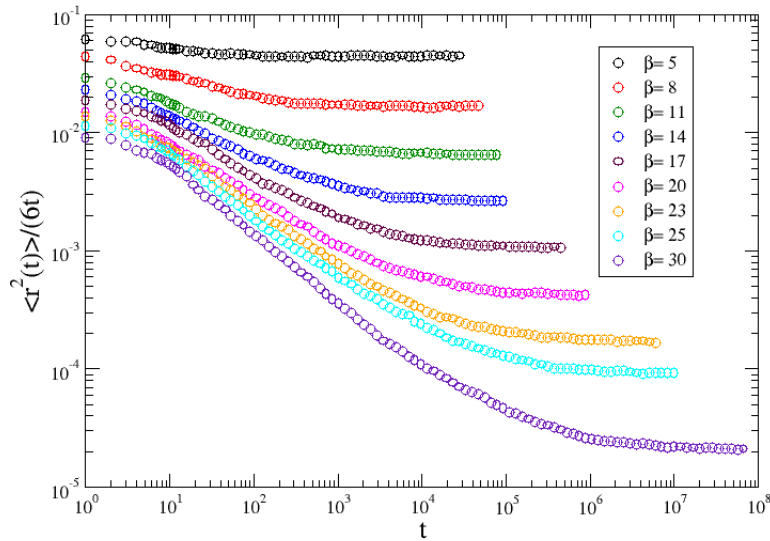


Abbildung 5.3: Zeitabhängiger Diffusionskoeffizient $D(t)$ als Funktion der Zeit t für die Konzentration $c=0.01$ und verschiedene Temperaturen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.

Die Abbildung 5.5 zeigt die aus der Arrhenius-Auftragung bestimmte Aktivierungsenergie im Vergleich mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie. Es

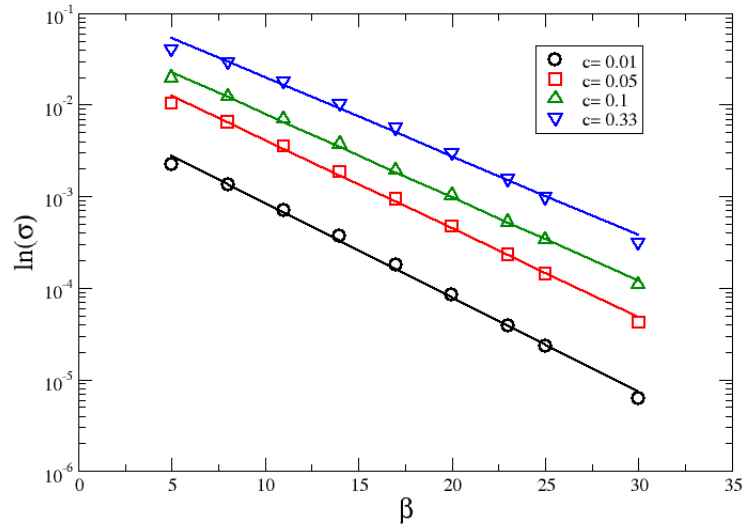


Abbildung 5.4: Arrhenius-Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit, die aus der Diffusionskonstante unter der Verwendung der Nernst-Einstein-Relation ($\sigma_{dc} = c\beta D$) berechnet wurde, gegen die inverse Temperatur für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien. Die Linien sind lineare Regressionsgerade. Die Steigungen der Geraden entsprechen der Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit der beweglichen Ionen.

ist übersichtlich, dass eine Abweichung zwischen den simulierten und den analytischen Werten der Aktivierungsenergie vorkommt. Dies lässt sich dadurch begründen, dass wir nicht in der Lage waren, die Diffusionskonstanten besonders bei tiefen Temperaturen wegen der aufwendig längeren Rechenzeiten mit größer Genauigkeit bestimmen zu können. Dies bedeutet, dass die Vorhersagen der Perkolationstheorie durch diese Methode nicht bestätigt werden konnte. Daher werden wir im nächsten Abschnitt ein alternatives Verfahren anwenden, um die Gültigkeit der Perkolationstheorie zu überprüfen.

5.1.2 Simulation mit angelegtem Feld

Um eine genauere Überprüfung der Vorhersagen der Perkolationstheorie zu ermöglichen, wenden wir ein alternatives Verfahren zur Berechnung der Aktivierungsenergie an, bei dem die Ionenströme in Antwort auf ein angelegtes elektrisches Feld bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden.

Wir legen ein elektrisches Feld in Richtung der x -Achse, das konstant und klein ist. Wir nehmen an, dass die Amplitude des elektrischen Feldes die Bedingung $\frac{eE_0a}{k_B T} \ll 1$ erfüllt, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist. Das elektrische Feld bewirkt, dass die Sprünge der Ionen in Richtung des Feldes wahrscheinlicher und gegen das Feld unwahrscheinlicher sind.

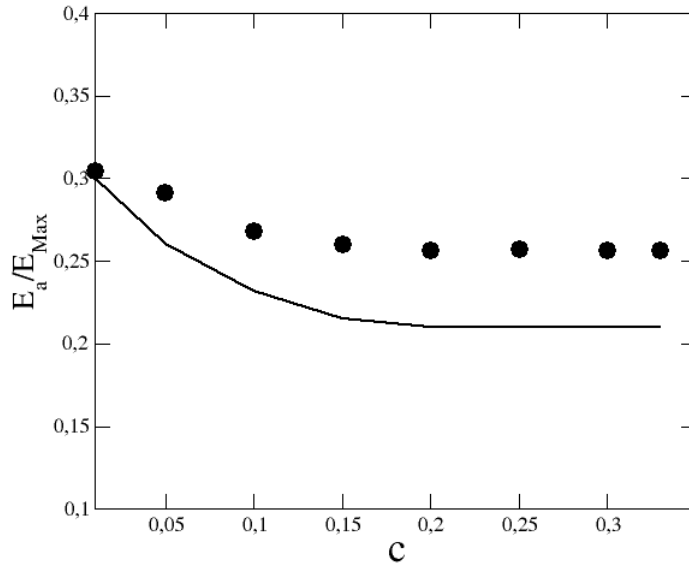


Abbildung 5.5: Vergleich der aus der Arrhenius-Auftragung ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.

Die Sprungwahrscheinlichkeiten in den zum elektrischen Feld orthogonalen Richtungen bleiben gleich wie in Abwesenheit des elektrischen Feldes.

Um die Bewegung der Ionen bei Anwesenheit des elektrischen Feldes zu simulieren, gehen wir wie folgt vor [15]: In jedem Simulationsschritt wählen wir eines der Ionen und eine der $2d$ möglichen Sprungrichtungen aus. Die Sprungrichtungen gegen das angelegte Feld wird mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - \frac{eE_0a}{k_B T})/2d$ und in Richtung des elektrischen Feldes mit der Wahrscheinlichkeit $(1 + \frac{eE_0a}{k_B T})/2d$ gewählt. Die zum elektrischen Feld orthogonalen Sprungrichtungen werden wie zuvor in Abwesenheit des angelegten Feldes mit der Wahrscheinlichkeit $1/2d$ gewählt. Dann wird das ausgewählte Ion versuchen, auf den nächsten Nachbarplatz in der gewählten Richtung mit der gleichen Wahrscheinlichkeit wie in Abwesenheit des angelegten Feldes zu springen. Nach jedem Schritt wird die Zeittum (τ_0/N) erhöht, wobei τ_0 die Residenzzeit zwischen zwei Sprüngen des Ions ist, egal ob das Ion gesprungen ist oder nicht.

Um die Leitfähigkeit des Systems zu bestimmen, gehen wir wie folgt vor: Wir zählen die Anzahl der Sprünge der Ionen $N^+(t)$ und $N^-(t)$ in Richtung und gegen die Richtung des elektrischen Feldes in einem kleinen Zeitintervall zwischen t und $t + \Delta t$. Die Stromdichte $j(t)$ zum Zeitpunkt t wird dann durch

$$J(t) = \frac{ea(N^+(t) - N^-(t))}{L^d \Delta t} \quad (5.2)$$

gegeben.

Um eine gute Statistik zu erhalten, wurden die Ergebnisse der Simulationen über 100 verschiedene Konfigurationen gemittelt. Die numerischen Simulationen wurden in einem einfach kubischen Gitter der Länge $L=30a$ für verschiedene Konzentrationen der Ionen und verschiedene Temperaturen und ein elektrisches Feld $E=0.1$ durchgeführt.

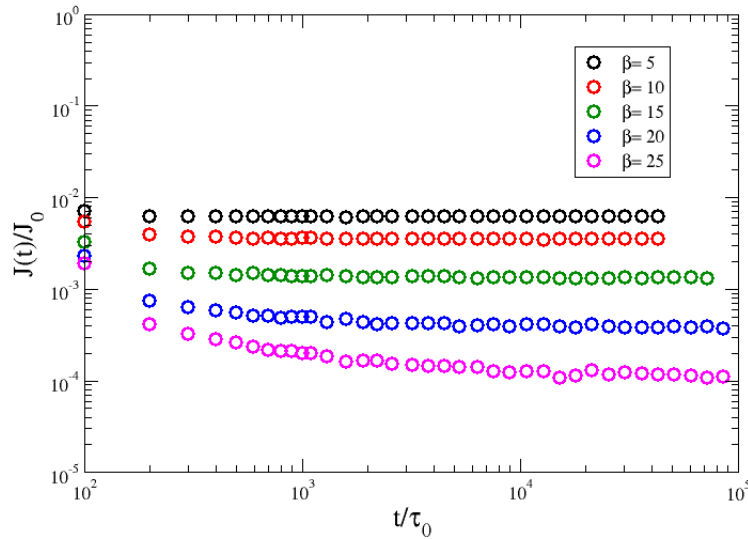


Abbildung 5.6: Stromdichte $J(t)$ in Einheit von $J_0 = e^2 E / 2k_B T a \tau_0$ als Funktion der Zeit für die Konzentration $c=0.4$, ein elektrisches Feld $E=0.1$ und verschiedenen Temperaturen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.

In Abbildung 5.6 ist ein Beispiel für die Stromdichte $J(t)$ in der Einheit $J_0 = \frac{e^2 E}{2k_B T a \tau_0}$ als Funktion der Zeit für die Konzentration $c=0.4$ und verschiedenen Temperaturen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich die Stromdichte für lange Zeiten dem stationären Strom nähert. Dividiert man den Wert dieses stationären Stroms durch das elektrische Feld, so erhält man die Leitfähigkeit. Führt man diese Bestimmung für ein System bei verschiedenen Temperaturen durch, so kann aus einer Arrhenius-Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit gegen die inverse Temperatur die Aktivierungsenergie ermittelt werden (s. Abb. 5.7). Die Abbildung 5.8 zeigt die aus der Arrhenius-Auftragung bestimmten Aktivierungsenergie im Vergleich mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie. Man erkennt, dass die aus der Simulation berechneten Aktivierungsenergien in sehr guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Perkolationstheorie sind.

Weitere numerische Simulationen wurden für weitere Verteilungen der Platzenergien durchgeführt, wie z. B. Exponential- und Gaußverteilung. In Abbildung 5.9 ist die Arrhenius-Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit gegen die inverse Temperatur im Fall einer Exponentialverteilung der Platzenergien gezeigt. Aus dieser Arrhenius-Auftragung lässt

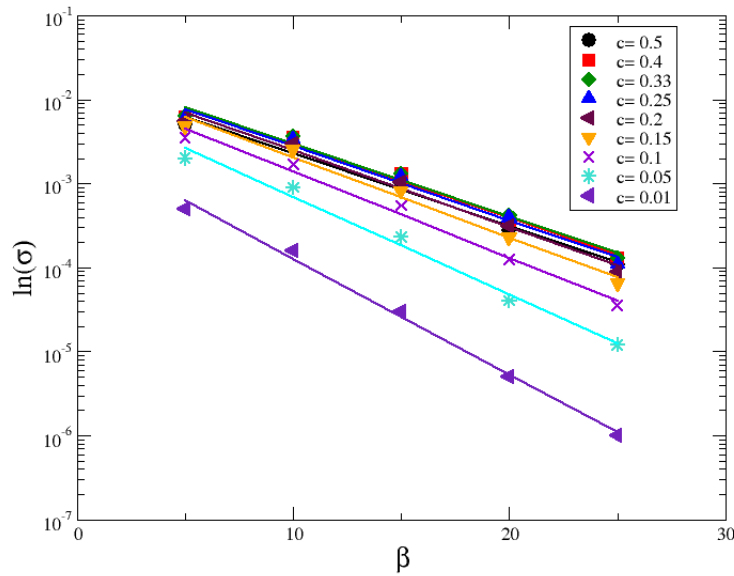


Abbildung 5.7: Arrhenius-Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit, die aus dem stationären Strom durch Division durch das elektrische Feld ($E=0.1$) berechnet wird, gegen die inverse Temperatur für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.

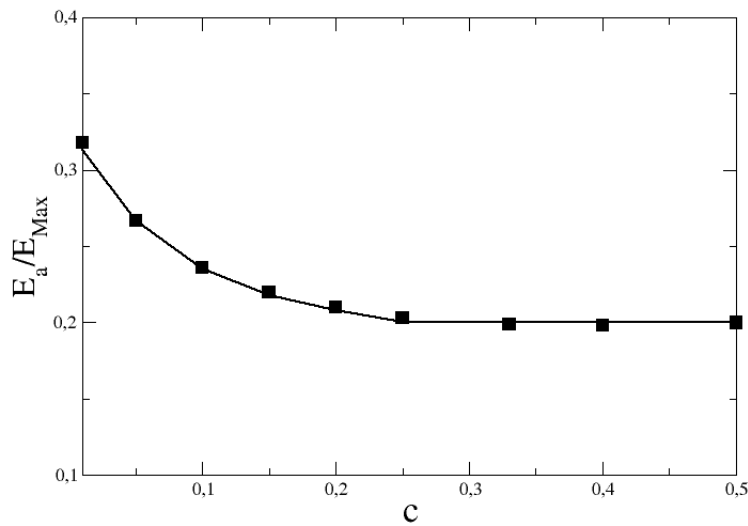


Abbildung 5.8: Vergleich der aus der Arrhenius-Auftragung ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.

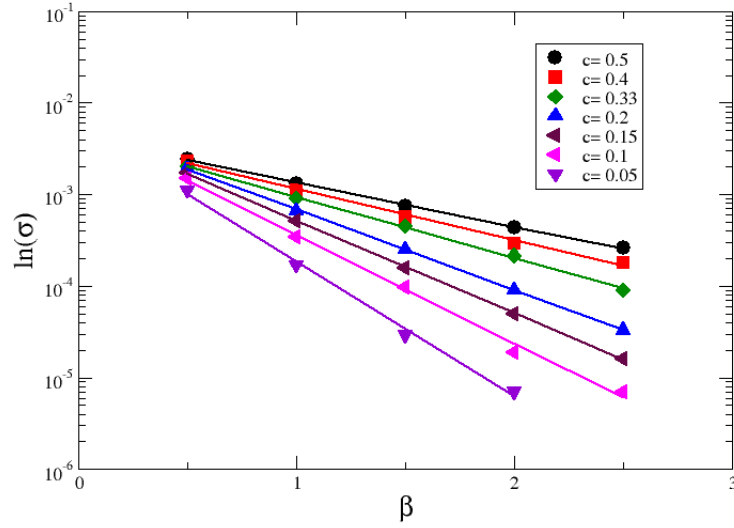


Abbildung 5.9: Arrhenius-Auftragung des Logarithmus der aus der Simulation mit angelegtem Feld bestimmten Leitfähigkeit gegen die inverse Temperatur für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Exponentialverteilung der Platzenergien.

sich die Aktivierungsenergie ermitteln. Die Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen die Aktivierungsenergie im Vergleich zu den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie im Fall einer Exponential- bzw. Gaußverteilung der Platzenergien. Man sieht, dass sich die aus diesem Zugang berechneten Aktivierungsenergien als genauer sind und dadurch schließlich einen überzeugenden Nachweis der Gültigkeit der verwendeten Methoden der Perkolationstheorie ermöglichen.

5.2 Perkolationsmethoden verschiedener Sprungraten

Mit Hilfe der in Kapitel 4 beschriebenen Perkolationstheorie [71] wurde die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit für eine spezielle Form der Sprungrate, die sogenannte Metropolis-Form, hergeleitet. Die Theorie sollte aber auch noch für andere Formen der Sprungraten-Form sollte richtig sein, sofern das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts erfüllt ist. Dies soll hier überprüft werden. Hierzu wird eine Sprungrate verwendet, die durch

$$\gamma_{ij}^0 = \gamma_0 \exp \left[-\frac{(1-\alpha)\varepsilon_j - \alpha\varepsilon_i}{k_B T} \right] \quad (5.3)$$

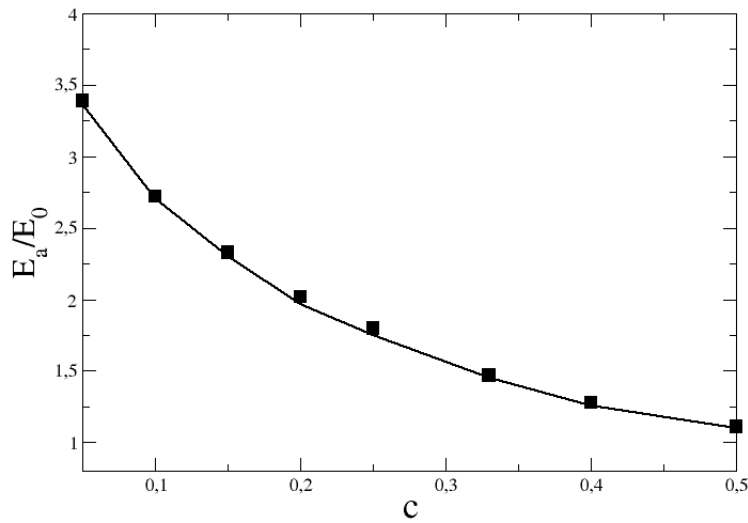


Abbildung 5.10: Vergleich der aus Simulation mit angelegtem Feld ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Exponentialverteilung der Platzenergien.

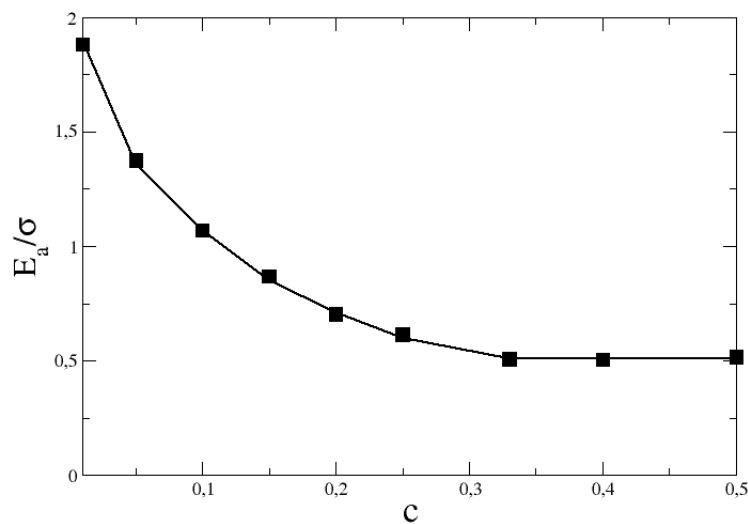


Abbildung 5.11: Vergleich der aus der Simulation mit angelegtem Feld ermittelten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie (Linie) für verschiedene Konzentrationen der beweglichen Ionen im Fall einer Gaußverteilung der Platzenergien.

gegeben ist, wobei $0 < \alpha < 1$ ist. Zunächst sei $\alpha = 0$ und somit ist die Sprungrate

$$\gamma_{ij}^0 = \gamma_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right). \quad (5.4)$$

Dies bedeutet, dass sie im Gegensatz zur Metropolis-Form nur vom Zielplatz abhängt. Setzt man Gl. (5.4) in die Relation für die Leitfähigkeit aus dem Widerstands-Netzwerk-Modell Gl. (4.13) ein, so lassen sich für $T \rightarrow 0$ 6 Fälle unterscheiden, die von der Platzenergie des Zielplatzes abhängig sind:

$$\bullet \varepsilon_j > \varepsilon_i > \mu$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2 \gamma_0}{k_B T} \exp\left[-\frac{(\varepsilon_j + \varepsilon_i) + \mu}{k_B T}\right],$$

$$\bullet \varepsilon_i > \varepsilon_j > \mu$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp\left[-\frac{(\varepsilon_j + \varepsilon_i) + \mu}{k_B T}\right],$$

$$\bullet \varepsilon_i > \mu > \varepsilon_j$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right),$$

$$\bullet \varepsilon_j > \mu > \varepsilon_i$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right),$$

$$\bullet \mu > \varepsilon_i > \varepsilon_j$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right)$$

$$\bullet \mu > \varepsilon_j > \varepsilon_i$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right).$$

Diese 6 Fällen lassen sich auf ein effektives Barriere-Modell mit der effektiven Barriere Δ_{ij} abbilden, wobei die effektive Barriere in diesem Fall durch

$$\Delta_{ij} = \frac{1}{2}(\varepsilon_i + \varepsilon_j + |\varepsilon_i - \mu| + |\varepsilon_j - \mu|) \quad (5.5)$$

gegeben ist. Um die analytischen Methoden der Perkolationstheorie mit der Sprungrate aus Gl. (5.4) zu überprüfen, wurden Monte-Carlo-Simulationen mit angelegtem Feld im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien durchgeführt. Die Abbildung 5.12 zeigt die simulierten Aktivierungsenergie im Vergleich zu den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie mit der Sprungrate aus Gl. (5.4). Man sieht, dass die simulierten Aktivierungsenergien ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Perkolationstheorie sind.

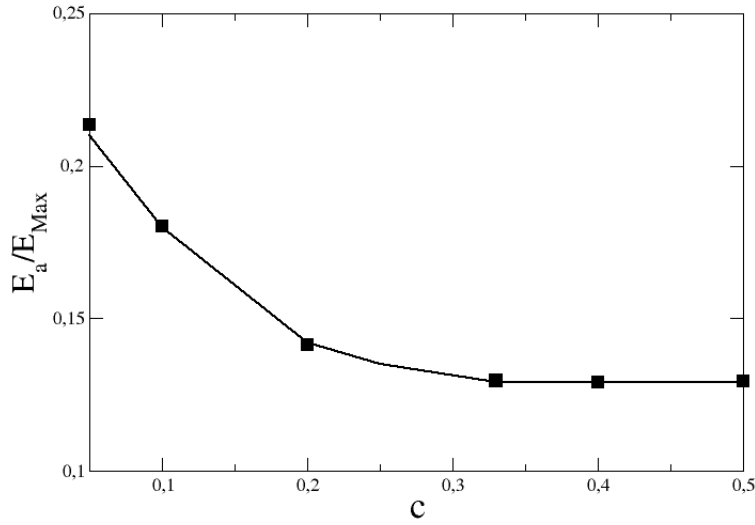


Abbildung 5.12: Vergleich der simulierten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationstheorie (Linie) mit der Sprungrate aus Gl. (5.4) im Fall einer Gleichverteilung der Platzenergien.

Es wird im nächsten Schritt α gleich $(1/2)$ gesetzt, so wird die Sprungrate in diesem Fall gleich

$$\gamma_{ij}^0 = \exp \left[-\frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}{k_B T} \right].$$

Für $T \rightarrow 0$ erhält man dann

$$\bullet \varepsilon_j > \varepsilon_i > \mu$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2 \gamma_0}{k_B T} \exp \left[-\frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_j + \varepsilon_i) + \mu}{k_B T} \right],$$

$$\bullet \varepsilon_i > \varepsilon_j > \mu$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2 \gamma_0}{k_B T} \exp \left[-\frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_j + \varepsilon_i) + \mu}{k_B T} \right],$$

$$\bullet \varepsilon_i > \mu > \varepsilon_j$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2 \gamma_0}{k_B T} \exp \left[-\frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{k_B T} \right],$$

$$\bullet \varepsilon_j > \mu > \varepsilon_i$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2 \gamma_0}{k_B T} \exp \left[-\frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}{k_B T} \right],$$

$$\bullet \mu > \varepsilon_i > \varepsilon_j$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2 \gamma_0}{k_B T} \exp \left[\frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_j + \varepsilon_i) - \mu}{k_B T} \right],$$

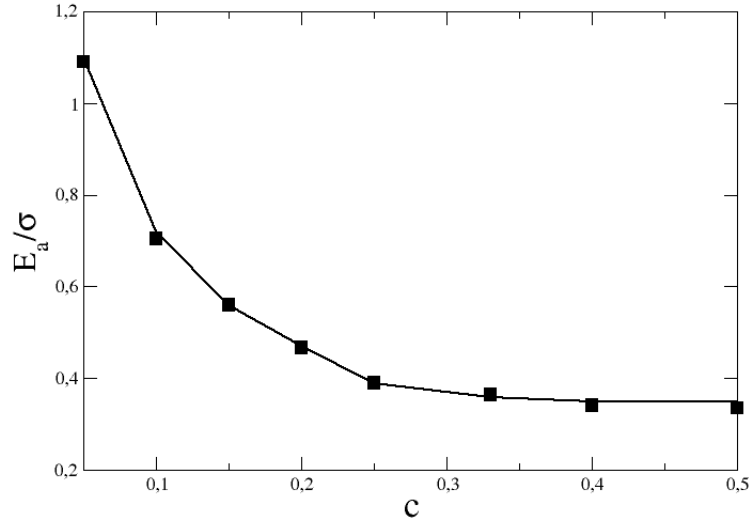


Abbildung 5.13: Vergleich der simulierten Aktivierungsenergie (Symbole) mit den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationsmethode (Linie) mit der Sprungrate aus Gl. (5.6) im Fall einer Gaußverteilung der Platzenergien.

$$\bullet \mu > \varepsilon_j > \varepsilon_i$$

$$g_{ij} \sim \frac{e^2 \gamma_0}{k_B T} \exp \left[\frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_j + \varepsilon_i) - \mu}{k_B T} \right].$$

Diese 6 Fällen lassen sich in einer zusammengefassten Form schreiben, wobei die effektive Barriere in diesem Fall

$$\xi_{ij} = \frac{1}{2}(|\varepsilon_i - \mu| + |\varepsilon_j - \mu|) \quad (5.6)$$

ist. Zur Überprüfung der Perkolationsmethode mit der Sprungrate aus Gl. (5.6) wurden Monte-Carlo-Simulationen mit angelegtem Feld durchgeführt. Die Abbildung 5.13 zeigt die simulierten Aktivierungsenergie im Vergleich zu den Vorhersagen der analytischen Methoden der Perkolationsmethode mit der Sprungrate aus Gl. (5.6) im Fall einer Gaußverteilung der Platzenergien. Man erkennt, dass die simulierten Aktivierungsenergien ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Perkolationsmethode sind.

Zum Schluss betone ich, dass die Perkolationsmethode, die wir mit unserer Modellierungen in diesem Kapitel für verschiedene Sprungraten in Systemen mit verschiedener Energieeinstufungen bestätigt haben, ein versprechendes Mittel zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit in MNBGn darstellt. Daher werden wir dieses Mittel im nächsten Kapitel anwenden, um den Ionentransports in MNBGn zu modellieren und anschließend die Aktivierungsenergie zu berechnen. Weitere Untersuchungen mit weiteren Sprungraten können durchgeführt werden.

6 Modellierung der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit in MNBGn

In diesem Kapitel werden aufbauend auf der thermodynamischen Modellierung der NBE in Kapitel 3 und der Theorie von Kapitel 4 Modelle entwickelt, um die Aktivierungsenergie in den untersuchten MNBGn zu beschreiben.

6.1 Einleitung

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit sind verschiedene Modelle vorgeschlagen worden. Neben dem CPA-Modell („Critical Path Analysis“), das in Kapitel 4 erklärt wurde, findet man in der Literatur das *Anderson-Stuart-Modell* (AS-Modell) [77]. Dieses Modell wurde 1950 zur Beschreibung der Veränderung der Aktivierungsenergie in Silikatgläsern entwickelt. In der Abbildung 6.1 ist ein Beispiel gezeigt, wie die thermisch aktivierten Sprünge der Ionen in Netzwerkgläsern nach dem AS-Modell ablaufen. Damit ein bewegliches Ion von seinem Platz zu dem unbesetzten benachbarten Platz gelangen kann, muss es die Anziehung durch die NBOs überwinden und durch die durch BOs gebildete Engstelle gelangen. Daher wird sich die Aktivierungsenergie aus zwei Teilen, $E_a^{(1)}$ und $E_a^{(2)}$, zusammensetzen:

$$E_a = E_a^{(1)} + E_a^{(2)}. \quad (6.1)$$

Der erste Teil $E_a^{(1)}$ ist die Energie, die benötigt wird, um die durch die Anziehung zwischen einem Ion und einem NBO gebildete Coulombbarriere zu überwinden. Der zweite Teil $E_a^{(2)}$ ist die Energie, die benötigt wird, um die durch das Glasnetzwerk gebildeten strukturellen Barrieren zu überwinden.

Ursprünglich war $E_a^{(2)}$ gegeben durch:

$$E_a^{(2)} = 4\pi G r_d (r_{\text{ion}} - r_d)^2, \quad (6.2)$$

wobei z_0 die Ladungen des Ions und des Anion, r_{ion} und r_d die Radien des Ions und der Engstelle und G Elastizitätsmodul sind. Die Gleichung (6.2) wurde aus der Frenkel-Theorie [78] für die Diffusion in geschlossen gepackten Flüssigkeiten übernommen und dann durch Division durch einen empirischen Faktor von 2 modifiziert [46]. Diesen empirischen Faktor, der mit der Annahme erklärt wurde, dass in Netzwerkbildner-Gläsern die Dichte viel kleiner als in geschlossen gepackten Flüssigkeiten ist, wurde von Anderson und Stuart unter Berücksichtigung der Literaturdaten zur Diffusion von Edelgasen H_2 , O_2

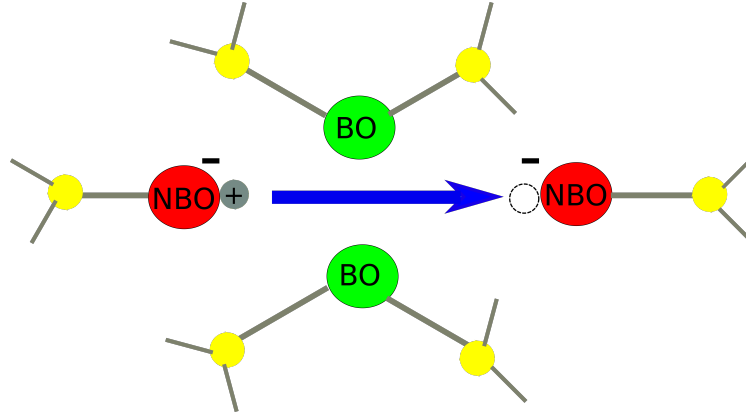


Abbildung 6.1: Illustration des Anderson-Stuart-Modells zur Beschreibung des Ionentransport in Netzwerkgläsern. Damit das Ion zu dem unbesetzten benachbarten Platz springen kann, muss es sowohl die negative Anziehung des NBOs überwinden als auch die durch die beiden BO gebildete Engstelle (Barriere).

und N_2 im Glas SiO_2 geschätzt [46]. Später wurde Gl. (6.2) durch die Einführung einer durchschnittlichen Sprunglänge λ , weil es bemerkt wurde, dass $E_a^{(2)}$ in Gl. (6.2) für große Kationen mit $r_d < \frac{r}{3}$ eine fallende Funktion mit r ist [79]. So ergibt sich:

$$E_a^{(2)} = 0.5\pi G r_d (r_{ion} - r_d)^2, \quad (6.3)$$

Die typische Coulomb-Energie $E_a^{(1)}$ ist gegeben durch [77]

$$E_a^{(1)} \approx \frac{A z z_0 e^2}{\gamma} \left(\frac{1}{(r + r_o)} - \frac{1}{\lambda/2} \right), \quad (6.4)$$

wobei A eine Konstante und r_o der Paulingradius des Sauerstoffatoms sind. Der Parameter γ wurde im originalen Ansatz von Anderson und Stuart als ein „Kovalenzparameter“ eingeführt, der die Verformung des Elektronenwolke im Sauerstoffatoms beschreibt. Empirisch wurde gefunden, dass der Kovalenzparameter γ ungefähr der Realteil der dielektrischen Permittivitätsfunktion für Hochfrequenzen sein soll [46].

Das A-S-Modell wurde durch Molekulardynamik-Simulationen für Alkalisilikatgläser unterstützt [80], wobei festgestellt wurde, dass die Immobilisierung des Glasnetzwerks zur einer Erhöhung der Aktivierungsenergie um den Faktor 1.7 führt. Es sei drauf hingewiesen, dass dieser Faktor unendlich für $G \rightarrow \infty$ wird. Anderson und Stuart haben in einem späteren Artikel gezeigt, dass dieser Effekt durch eine Form vom „Schiebetürmechanismus“ erklärt werden kann [46]. Jedoch zeigt das A-S-Modell Probleme. Zum Beispiel wird der amorphe Zustand des Glases ignoriert. Insbesondere wurden die Veränderung der Anzahl der Sauerstoffatome, die in der Koordinationssphäre eines Kation sind, die Variation der Sauerstoff-Kation-Abstände und die räumliche Variation des Young-Modul G nicht berücksichtigt. Darüber hinaus sind keine Variationen der Bindungsenergien für die beweglichen Ionen enthalten. Ein weiteres Problem im A-S-Modell ist, dass für Kationensprünge keine unbesetzte Plätze zur Verfügung stehen, weil jedes bewegliches Ion an einem NBO gebunden ist.

Ein weiteres Modell zur Berechnung der Aktivierungsenergie ist das „Netzwerkbildnereinheiten-Fallen-Modell“(NBEF-Modell) [46]. Dieses Modell, das wir für die vorliegende Arbeit als Arbeitshypothese übernehmen, wurde zur Modellierung des Ionentransports in Borophosphatgläsern entwickelt [46]. Es hat konzeptionell aber allgemeine Gültigkeit. Im Folgenden werden wir dieses Modell näher erläutern und es anwenden, um den Ionentransport in den in Kapitel 3 untersuchten MNBGn zu modellieren.

6.2 Das „Netzwerkbildnereinheiten-Fallen-Modell“(NBEF-Modell)

Die Grundidee des NBEF-Modells ist, dass die nichtbrückenden Sauerstoffatome lokalisierte Coulomb-Fallen für die beweglichen Ionen bilden. Auf dieser Weise wird die Energielandschaft für den langreichweitigen Ionentransport durch die Änderung der NBE-Konzentration modifiziert, wodurch es vermutet werden kann, dass dieser Effekt die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsverhältnis bewirkt. Die Bewegung der beweglichen Ionen erfolgt durch thermisch aktivierte Sprünge zwischen den direkt benachbarten Aufenthaltsplätzen, wobei sich die Aktivierungsenergien für die individuellen Sprünge aus der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung zwischen der Ladung des beweglichen Ions und den kumulierten partiellen Ladungen der NBEen ergeben. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen selbst wird in dieser Modellierung zunächst vernachlässigt.

Um das Modell zu überprüfen, wird ein einfach kubisches Gitter der Kantenlänge L mit Gitterabstand $a = 1$ betrachtet. Die NBEen mit ihren Konzentrationen nehmen stochastisch die Plätze dieses Gitters ein. Die Aufenthaltsplätze der beweglichen Ionen befinden sich zwischen diesen Einheiten in den Mittelpunkten der Gitterzellen. Die Abbildung 6.2 zeigt eine Illustration der Methodik am Beispiel der natriumleitenden Borophosphatgläser zur Simulation des thermisch aktivierten Ionentransports in einer Energielandschaft. Die Pfeile verdeutlichen den partiellen Ladungstransfer von den Netzwerkbildner-Einheiten zu den Aufenthaltsplätzen der Ionen. Eine NBE α mit der Ladung q_α und einer Anzahl k_α NBOs verursacht einen Coulomb-Beitrag q_α/k_α zu k_α zufällig ausgewählten benachbarten Aufenthaltsplätzen. Die delokalisierte Ladung (-1) der geladenen, aber nur brückende Sauerstoffe besitzenden $B^{(4)}$ -Einheiten wird über alle acht benachbarte Aufenthaltsplätze gleich anteilig verteilt. Die $P^{(3)}$ - und $B^{(3)}$ -Einheiten liefern keinen Coulomb-Beitrag, weil sie neutral sind. Durch zusätzliche statistische „Verschmierung“ (Überlagerung) dieser so generierten Energielandschaft mit Gaußschen Fluktuationen wird die Unordnung im Glasnetzwerk berücksichtigt. Dementsprechend lässt sich die Energie eines Ionenplatzes i wie folgt schreiben [46]:

$$E_i = -E_0 \left[\sum_{\alpha,j} \frac{q_\alpha}{k_\alpha} n_{i,j}^\alpha + \eta_i \right], \quad (6.5)$$

wobei die Summe über j über alle benachbarte NBE-Plätze des Ionenplatzes i läuft. Die Besetzungszahl $n_{i,j}^\alpha$ ist gleich eins, wenn eine NBE α auf dem Platz j einen Coulomb-Beitrag q_α/k_α verursacht, ansonsten ist sie gleich null. η_i sind unabhängige Gaußsche

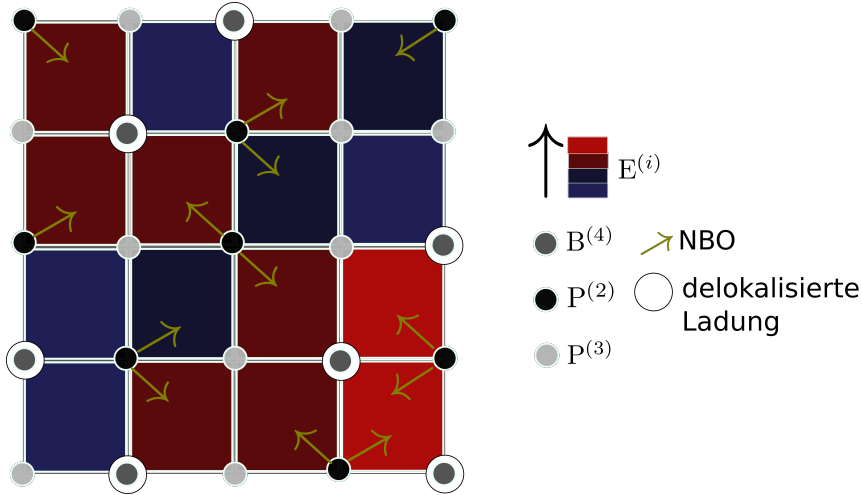


Abbildung 6.2: Illustration der Methodik zur Simulation des thermisch aktivierten Ionentransports in einer Energielandschaft in den natriumleitenden Borophosphatgläsern, die von Coulomb-Gegenladungen der Netzworkelemente geprägt wird. Die Pfeile verdeutlichen den partiellen Ladungstransfer von den Netzworkelementen zu den Aufenthaltsplätzen der Ionen.

Zufallszahlen mit einem Mittelwert null und einer Varianz σ . Der Parameter E_0 , der eine Energieskala bestimmt, ist irrelevant, wenn die relative Änderung der Aktivierungsenergie, d. h. $E_a(x)/E_a(0)$, mit dem Mischungsverhältnis x untersucht wird [46]. Daher wird die Varianz der zusätzlichen Gaußschen Energiefluktuationen der einzige frei anpassbare Parameter in dieser Modellierung sein.

Es ist übersichtlich, dass das hier vorgestellte Modell wichtige Aspekte des Ionentransports in Gläsern nicht berücksichtigt. Hier stellen sich folgende Fragen [46]:

1. Warum wird die Wahl des einfach kubischen Gitters nicht relevant für die Modellierung der Bewegung der beweglichen Ionen im Glasnetzwerk?.
2. Warum sollten die Energiebarrieren zwischen den Aufenthaltsplätzen der beweglichen Ionen nicht im Detail betrachtet werden?
3. Warum wird es erlaubt, dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beweglichen Ionen vernachlässigt wird?

Die Antwort auf die erste Frage ist zweigeteilt. Einerseits ist die Wahl des einfach kubischen Gitters von untergeordneter Bedeutung, weil wir uns für die langreichweitige Ionentransport interessieren. Andererseits sind die Ionenplätze durch die zufällige Verteilung der NBO und die zusätzliche Gaußsche Energiefluktuationen nicht identisch, so dass sich in der ungeordneten Energielandschaft komplizierte irreguläre Leitungspfade (Perkolationspfade) ergeben.

Die Antwort auf die zweite Frage lautet wie folgt: man könnte zusätzlich zu den Gaußschen Fluktuationen auch eine zufällige Barriereverteilung für die Sprünge der beweglichen Ionen

eingeführen. Solange die Breite dieser Verteilung im Vergleich zu den Energie-Fluktuationen der Ionenplätze, die durch die NBEs erzeugt werden, klein ist, wird das Verhalten der Aktivierungsenergie von den durch die NBEs erzeugten Energie-Fluktuationen dominiert.

Hinsichtlich der dritten Frage könnte man vermuten, dass die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beweglichen Ionen in einer Mittelfeld-Näherung als schwach veränderlicher, nahezu konstanter Beitrag zur Energie der beweglichen Ionen behandelt werden kann.

Nach der Beschreibung der grundlegenden Ideen des NBEF-Modells wird die Theorie in Kapitel 4 verwendet, um Vorhersagen des NBEF-Modells mit Experimenten zu vergleichen. Einzig muss hierfür noch die Perkolationsschwelle bestimmt werden, was mit dem Hoshen-Kopelman-Algorithmus [84] bewerkstelligt werden kann. Daher werden wir im Folgenden erklären, wie die Perkolationsschwellen bestimmt werden können.

6.3 Bestimmung von Perkolationsschwellen

Wir gehen von einer Energielandschaft aus, die wir mit dem NBEF-Modell erzeugen. Mit Hilfe des Hoshen-Kopelman-Algorithmus [84] werden wir die Cluster wie folgt analysiert: Wir betrachten ein kubisches Gitter der Länge L mit einer Gitterkonstante a . In diesem Gitter wird jedem Punkt eine Platzenergie aus dem NBEF-Modell zugeordnet. Dann bilden wir mit dem NBEF-Modell erzeugte Energielandschaft auf eine Energielandschaft mit symmetrischen Energiebarrieren Δ_{ij} ab, die sich nach Gl. (4.17) berechnen lassen.

Wir laufen dann die Gitterpunkte in der obersten Schicht des kubischen Gitters durch. Bei jedem Gitterpunkt wird überprüft, ob die drei nach Gl. (4.17) berechneten Barrieren zu den benachbarten Gitterpunkten, die links, hinten und oberhalb des aktuellen Gitterpunktes sind, kleiner als ein vorgegebener Wert ξ sind. So gelten diese Verbindungen als geschlossen, wodurch der Strom fließen kann. Die geschlossenen Verbindungen bilden Cluster, wobei die miteinander gebundenen Verbindungen zum gleichen Cluster gehören. Sei eine der drei Verbindungen zwischen dem aktuellen Gitterpunkt (wie z. B. i) und einem der drei benachbarten Gitterpunkte (wie z. B. j) geschlossen, dann wird dem Gitterpunkt i eine Clusternummer wie der Gitterpunkt j gegeben. Wird der Gitterpunkt i mit mehr als einem Gitterpunkt verbunden, so erhält er die kleinste Clusternummer. Da auf dieser Weise zwei getrennte Cluster verbunden werden, wird die höhere Clusternummer durch die kleinere Nummer ersetzt. Ist der Punkt mit keinem der Gitterpunkte verbunden, so erhält er eine neue Clusternummer. Danach wird dasselbe für den nächsten Gitterpunkt wiederholt. Am Ende wird überprüft, ob ein unendlicher Cluster durch das gesamte Gitter gebildet wird. So lässt sich auch die kritische Barriere ξ_c und somit die Aktivierungsenergie E_a dieses Gitters ermitteln, bei der sich der Perkulationspfad zum ersten Mal durch das Gesamtsystem erstreckt. Durch Mittelung von der Aktivierungsenergie E_a über verschiedene Gitter erhalten wir die mittlere Aktivierungsenergie eines kubischen Gitters der Länge L . Abbildung 6.3 zeigt die Methodik zur Berechnung der Aktivierungsenergie mit Hilfe der Perkolationstheorie.

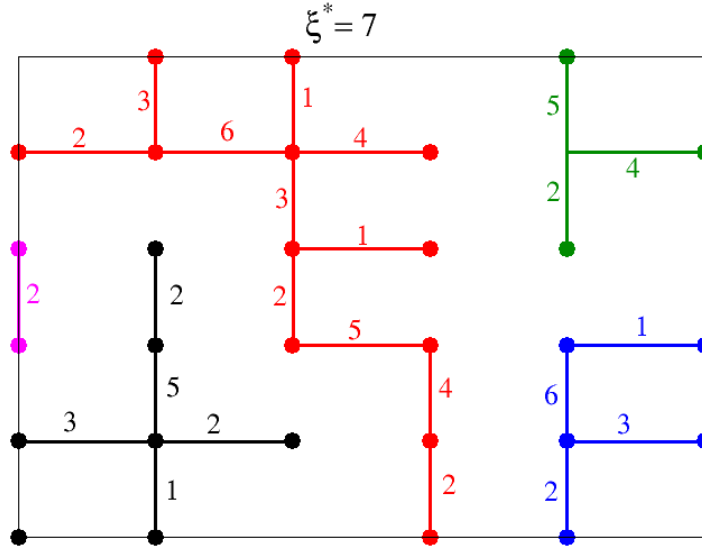


Abbildung 6.3: Illustration der Methodik zur Berechnung der Aktivierungsenergie mit Hilfe der Perkolations-theorie. Die verschiedenen Farben stellen verschiedene Cluster dar. Alle Barrieren ξ_{ij} , die größer als ξ^* sind, wurden hier ignoriert. In diesem System erstreckt sich nur der rote Cluster durch das Gesamtsystem und das führt dazu, dass die Aktivierungsenergie des Systems gleich $E_a = \xi_c = \xi^* = 7$ ist.

Im Folgenden werden wir die Modellierungsergebnisse zur Aktivierungsenergie in den in Kapitel 3 untersuchten MNBGn präsentieren.

6.4 Modellierungsergebnisse zur Aktivierungsenergie in MNBGn

Die Vorhersagen des NBEF-Modells im Vergleich zur Experiment werden wir die zunächst am Beispiel der Borophosphat-Gläser $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[xB_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y=0.4$ illustrieren. Hierzu betrachten wir ein einfach kubisches Gitter mit der Kantenlänge $L=50$ und der Gitterkonstante $a=1$. Auf diesem Gitter erzeugen wir mit Hilfe des NBEF-Modells die Energielandschaft Gl. (6.5) für den Ionentransport. Dann bilden wir diese erzeugte Energielandschaft mit Hilfe der Theorie von Kapitel 4 auf eine Energielandschaft mit symmetrischen Energiebarrieren Δ_{ij} ab, die sich nach Gl. (4.17) berechnen lassen. Die Perkolations-schwelle und somit die Aktivierungsenergie $E_a(x)$ werden wir für jedes Mischnetzwerkbildner-Glas mit Hilfe der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Methode berechnen. Damit wir gute Statistik erzielen können, werden wir die mit unserer Modellierung berechneten Aktivierungsenergie $E_a(x)$ für jedes Mischnetzwerkbildner-Glas über verschiedene einfach kubische Gitter mit der gleichen Länge (Konfigurationen) mitteln. In

unserer Modellierung mitteln wir die Aktivierungsenergie über 16 einfach kubische Gitter (Konfigurationen).

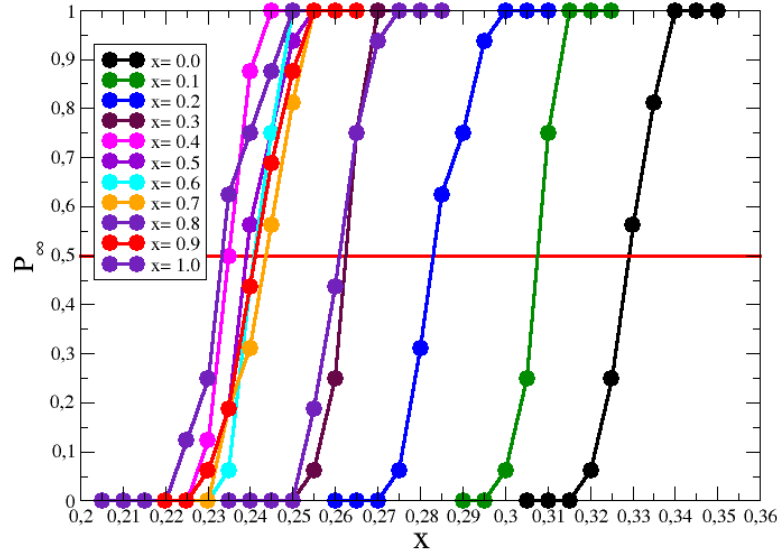


Abbildung 6.4: Ein Beispiel für die Perkolationskurven zur Berechnung der durchschnittlichen Perkolationschwelle (Aktivierungsenergie) in den natriumleitenden Borophosphat-Gläsern $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[xB_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y=0.4$ für den Wert $\sigma=0.25$ für die statistische Verschmierung der Energieunordnung. Die durchgezogene Linie, bei der $P_\infty = 50\%$ ist, zeigt die Wahrscheinlichkeit, bei der die durchschnittliche Perkolationschwelle abgeschätzt wird.

Die Abbildung 6.4 zeigt ein Beispiel für die Perkolationskurven zur Berechnung der Aktivierungsenergie für den Wert $\sigma=0.25$. Wie man sieht, zeigen die Kurven wegen der endlichen Größe unseres Gitters keinen scharfen Wert für die Perkolationschwelle, sondern einen Wertebereich, über den P_∞ von 0 auf 1 übergeht. Daher lässt sich nur die durchschnittliche Perkolationschwelle für unser endliches Gitter abschätzen. Hierzu wird die durchschnittliche Perkolationschwelle als die Wahrscheinlichkeit definieren, bei der $P_\infty = 50\%$ ist. Wird die Größe des System vergrößert, so wird der Übergang zum perkolierenden System schärfer und somit lässt sich die Perkolationschwelle mit großer Genauigkeit bestimmen (s. Abbildung 6.6).

In der Abb. 6.5 haben wir die relative Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsgrad x der Netzbildner B_2O_3 und P_2O_5 gezeigt. Die Linien repräsentieren die theoretisch berechneten Ergebnisse gemittelt über 16 Konfigurationen. Die Symbole sind die experimentellen Resultate für die Borophosphatgläser [35]. Wir sehen eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen Ergebnissen (Linien) und den experimentellen Daten (Symbole) für den Wert $\sigma=0.25$ des Parameters für statistische Verschmierung der Energielandschaft. Es ist zu sehen, dass wir diese gute Übereinstimmung nur durch Anpassung des Parameters σ für die statistische Verschmierung

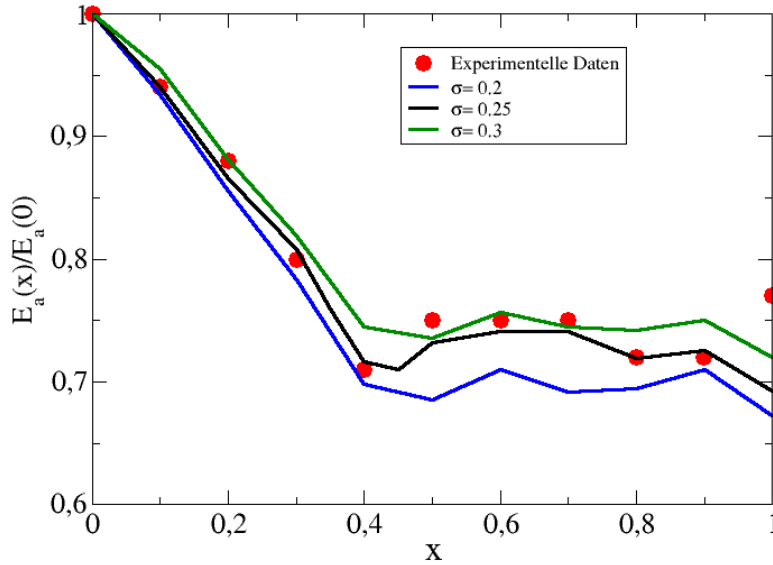


Abbildung 6.5: Vergleich der relativen Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der mit der Hilfe der Theorie von Kapitel 4 und der im Abschnitt (6.3) vorgestellten Methode berechneten Aktivierungsenergien (Linien) mit den experimentellen gemessenen Aktivierungsenergien (Symbole) in den natriumleitenden Borophosphat-Gläsern $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[xB_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y = 0,4$ [35] als Funktion des Mischungsgrads x für verschiedene Werte des Parameters σ für die statistische Verschmierung der Energielandschaft.

der energetischen Unordnung erzielen können. Allerdings zeigen die theoretischen Ergebnisse eine deutliche Abweichung für $x = 1$, wobei während der theoretische Wert der Aktivierungsenergie $E_a(x)$ sinkt, steigt der experimentelle Wert. Diese Abweichung lässt sich aber beheben, wenn wir die mit dem thermodynamischen Modell in [46] berechneten NBE-Konzentrationen durch die experimentellen Werte in [35] ersetzen. Aus der Abb. 6.5 sehen wir auch, dass die Aktivierungsenergien größer werden, wenn der Parameter σ zunimmt, weil die Gaußsche Verteilung der energetischen Unordnung flacher wird. Für den Wert $\sigma = 0,3$ ist die Gaußsche Verteilung der energetischen Unordnung flacher als die für den Wert $\sigma = 0,2$. Dies führt dazu, dass wenige Energieplätze bei dem chemischen Potential μ den beweglichen Ionen zur Verfügung stehen. Es müssen dann weit von μ entfernte Energieplätze berücksichtigt und somit wird die Aktivierungsenergie $E_a(x)$ größer, weil nur eine kleine Anzahl an Ionen diese Plätze erreichen können.

Um zu überprüfen, ob Resultate durch Effekte der endlichen Systemgröße (engl. „finite size effects“) stark beeinflusst werden, wurde die Aktivierungsenergie für ein Glassystem mit dem Mischungsgrad $x = 0,3$ und den Wert $\sigma = 0,25$ des Parameters für statistische Verschmierung der Energielandschaft für groß werdende Systemlänge berechnet. Wie man aus Abb. 6.6 sieht, wird der Übergang von nicht perkolierten zum perkolierten System schärfer, wenn die Systemlänge größer wird, ohne dass sich der Wert für die Aktivierungs-

energie stark ändert. Dies bedeutet, dass die Genauigkeit der Berechnung wird größer, wenn die Systemlänge groß wird. Zum Beispiel zeigt die relative Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der Aktivierungsenergie für die Systemlänge $L=200$ den Wert 0.804, der im Vergleich zum Wert 0.807 für die Systemlänge $L=50$ besser mit dem experimentellen Wert 0.8 übereinstimmt. Es ist zu betonen, dass wir mit unserer Modellierung zur Berechnung

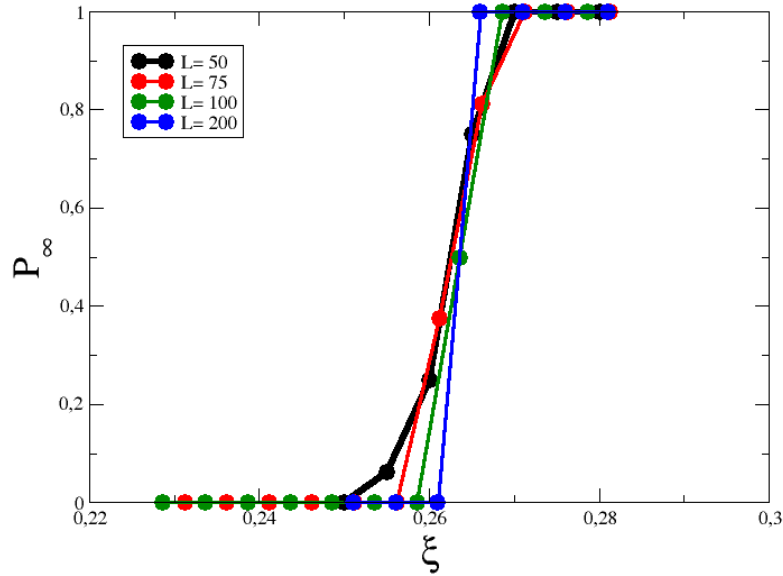


Abbildung 6.6: Perkolationskurven für verschiedene Systemlängen in den natriumleitenden Borophosphat-Gläsern $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[xB_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y=0.4$ für den Wert $\sigma=0.25$ des Parameters für statistische Verschmierung der Energielandschaft und das Mischungsgrad $x=0.3$.

der Aktivierungsenergie für den Ionentransport einen wesentlichen Fortschritt erzielen, nämlich dass die zuvor schwer mit MC-Simulationen bestimmten Aktivierungsenergie hier sich viel einfach mit der Hilfe der Theorie von Kapitel 4, die praktisch eine vollständige Theorie mit einem Fitparameter ist, ergeben.

Im nächsten Schritt werden wir die oben beschriebene Methode zur Berechnung der Aktivierungsenergie auf die natriumleitenden Germaniumsulfid- / Phosphorsulfid- Gläser der chemischen Zusammensetzung $y\text{Na}_2\text{S}-(1-y)[x\text{Ge}_2\text{S}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ für $y=0.5$ für die in Kapitel 3 berechneten NBE-Konzentrationen für diese Gläser anwenden. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie in diesen Gläsern werden wir zuerst die Energielandschaft mit dem NBEF-Modell erzeugen und diese mit Hilfe der Theorie von Kapitel 4 auf eine Energielandschaft mit symmetrischen Energiebarrieren Δ_{ij} abbilden. Die Aktivierungsenergie werden wir mit Hilfe der in Abschnitt 6.3 vorgestellten Methode ermitteln.

In der Abbildung 6.7 haben wir die relative Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsgrad x der Netzworkebildner Ge_2S_2 und $\text{PS}_{5/2}$ gezeigt. Die

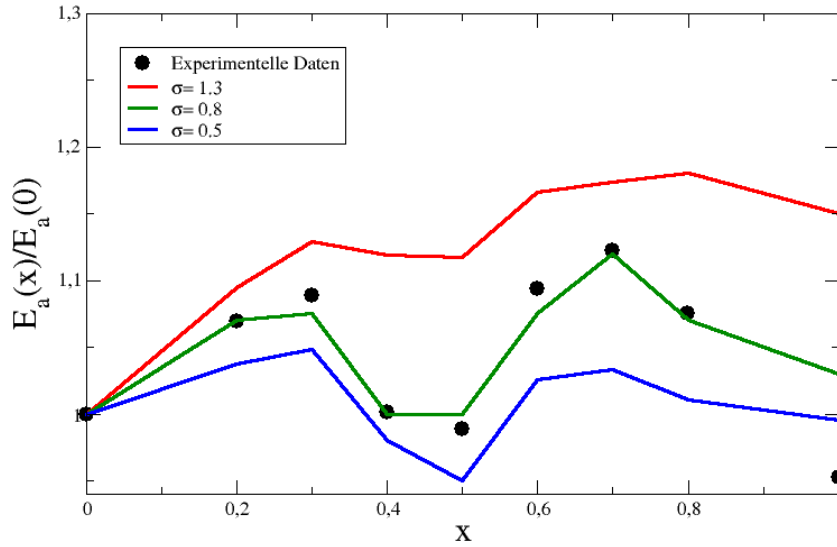


Abbildung 6.7: Vergleich der relativen Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der mit der Hilfe der Theorie von Kapitel 4 und der im Abschnitt (6.3) vorgestellten Methode berechneten Aktivierungsenergien (Linien) mit den experimentellen gemessenen Aktivierungsenergien (Symbole) in den natriumleitenden Germaniumsulfid- / Phosphorsulfid-Gläsern der chemischen Zusammensetzung $y\text{Na}_2\text{S}-(1-y)[x\text{Ge}_2\text{S}_2-(1-x)\text{PS}_{5/2}]$ für $y=0,5$ [63] als Funktion des Mischungsgrads x für verschiedene Werte des Parameters σ für die statistische Verschmierung der Energielandschaft.

Linien repräsentieren die theoretisch berechneten Ergebnisse gemittelt über 16 Konfigurationen. Die Symbole sind die experimentellen Resultate für die natriumleitenden Germaniumsulfid- / Phosphorsulfid- Gläser [63]. Wir sehen eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen Ergebnissen (Linien) und den experimentellen Daten (Symbole) für den Wert $\sigma = 0,8$ des Parameters für statistische Verschmierung der Energielandschaft. Aus der Abb. 6.7 sehen wir auch, dass die Aktivierungsenergien größer werden, wenn der Parameter σ zunimmt, weil die Gaußsche Verteilung der energetischen Unordnung flacher wird. Für den Wert $\sigma = 0,8$ ist die Gaußsche Verteilung der energetischen Unordnung flacher als die für den Wert $\sigma = 0,5$. Dies führt dazu, dass wenige Energieplätze bei dem chemischen Potential μ den beweglichen Ionen zur Verfügung stehen. Es müssen dann weit von μ entfernte Energieplätze berücksichtigt und somit wird die Aktivierungsenergie $E_a(x)$ größer, weil nur eine kleine Anzahl an Ionen diese Plätze erreichen können.

Mit einer analogen Methodik haben wir die Aktivierungsenergien in den natriumleitenden Tellurit-Borat-Gläsern der chemischen Zusammensetzung $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$ für $y=0,33$ und den natriumleitenden Tellurit-Phosphat-Gläsern $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ für $y=0,33$ berechnet. Die Abbildung 6.9 und 6.8 zeigen die relative Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Netzwerkbildner-Mischungsgrad. Die Linien

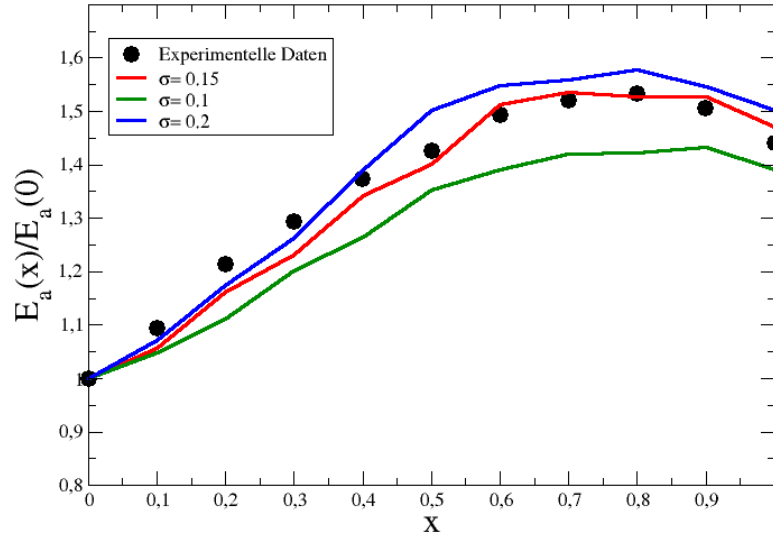


Abbildung 6.8: Vergleich der relativen Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der mit der Hilfe der Theorie von Kapitel 4 und der im Abschnitt (6.3) vorgestellten Methode berechneten Aktivierungsenergien (Linien) mit den experimentellen gemessenen Aktivierungsenergien (Symbole) natriumleitenden Tellurat-Phosphat-Gläser $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ $y=0.33$ [64] als Funktion des Mischungsgrads x für verschiedene Werte des Parameters σ für die statistische Verschmierung der Energielandschaft.

repräsentieren die theoretischen Ergebnisse gemittelt über 16 Konfigurationen, die mit Hilfe der Perkolationstheorie berechnet wurden und die Symbole die experimentellen Resultate für diese Gläser. Für diese Misch-Netzwerkbildner-Gläser kann durch Anpassung des Parameters σ für die Verschmierung der energetischen Unordnung eine gute Anpassung der theoretischen Ergebnisse an die experimentellen Daten erzielt werden.

Es ist erstaunlich, dass wir die Aktivierungsenergie in MNBGn trotz der Komplexität dieser Systeme mit Hilfe der Perkolationstheorie nur mit einem einzigen frei anpassbaren Parameter erfolgreich modellieren konnten, obwohl einigen Abweichungen zwischen den experimentellen Daten der Aktivierungsenergien und den Vorhersagen der Perkolationstheorie in einigen MNBGn auftreten. Weitere Untersuchungen kann man durchführen, um diese Abweichungen zu beheben und somit eine bessere Übereinstimmung zu erzielen. Weitere Untersuchungen können auch durchgeführt werden, um folgende Fragen zu beantworten: i) liegt eine Korrelation zwischen unserem einzigen frei anpassbaren Parameter σ und dem Mischungsgrad x der Netzwerkbildner in den untersuchten MNBGn vor?

ii) Könnte die Perkolationstheorie den Verlauf der Aktivierungsenergie in einem MNBG vorhersagen, wenn nur die Aktivierungsenergien für die binären Gläser in diesem Glassystem und die experimentellen NBE-Konzentrationen vorgegeben sind? iii) Ist der Beitrag der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beweglichen Ionen, die wir in unseren Modellierungen vernachlässigt haben, relevant für den Ionentransport oder vernachlässigbar?

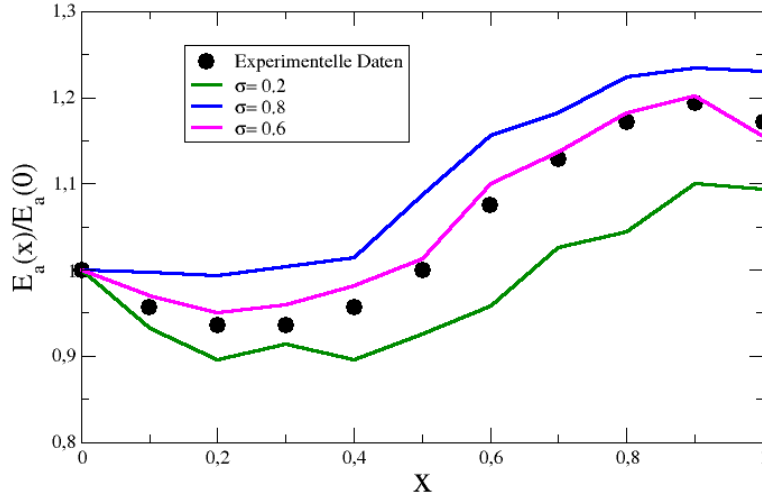


Abbildung 6.9: Vergleich der relativen Änderung $E_a(x)/E_a(0)$ der mit der Hilfe der Theorie von Kapitel 4 und der im Abschnitt (6.3) vorgestellten Methode berechneten Aktivierungsenergien (Linien) mit den experimentellen gemessenen Aktivierungsenergien (Symbole) in den natriumleitenden Tellurit-Borat-Gläsern der chemischen Zusammensetzung $y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)[2x\text{TeO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3]$ für $y=0.33$ [64] als Funktion des Mischungsgrads x für verschiedene Werte des Parameters σ für die statistische Verschmierung der Energielandschaft.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit werden wir uns mit der dritten Frage beschäftigen, so dass wir weitere Modellierungen unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beweglichen Ionen durchführen. Wir werden dabei überprüfen, wie groß der Anteil ist, den die Coulomb-Wechselwirkung zum Ionentransport beiträgt und ob wir den Effekt dieser Wechselwirkung durch Anpassung von σ beschreiben können.

7 Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung auf die Modellierung des Ionentransports

7.1 Einleitung

Die bisher durchgeführten Modellierungen zur Beschreibung des Ionentransports in MNBGn haben die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung der beweglichen Ionen untereinander nicht berücksichtigt. Trotz der Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung der beweglichen Ionen konnten mit den durchgeführten Modellierungen gute Übereinstimmungen zwischen den experimentellen Daten und den theoretisch berechneten Werten für die Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit erzielt werden.

In diesem Kapitel werden weitere Modellierungen unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung durchgeführt. Dabei wird überprüft, wie groß der Anteil ist, den die Coulomb-Wechselwirkung zum Ionentransport beiträgt.

7.2 Modellierung des Ionentransports innerhalb einer Energieunordnung mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung

Zur Modellierung des Ionentransports der beweglichen Ionen unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung in MNBGn, wie zum Beispiel Borophosphatsgläser der chemischen Zusammensetzung $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ wird Energielandschaft mithilfe des NBEF-Modells wie in Kapitel 6 zuvor beschrieben erzeugt. Im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Modellierungen für den Ionentransport werden wir nun die Coulomb-Wechselwirkung in den aktuellen Modellierungen berücksichtigen. Im Fall der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen gilt

$$E = \left(\frac{1}{2} \right) \sum_{i \neq k} \frac{q^2}{|r_i - r_k|} n_i n_k, \quad (7.1)$$

wobei r_i den Ort des i -ten Platzes bezeichnet.

Nun wird ein konstantes elektrisches Feld E in Richtung einer Achse (z. B. x -Achse) des Gitters angelegt. Die Amplitude des Feldes sei klein und erfülle die Bedingung $\frac{eE_0a}{k_B T} \ll 1$, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist. Durch das Feld werden die Sprünge in Richtung des Feldes wahrscheinlicher und gegen das Feld unwahrscheinlicher, während sich die Sprungwahrscheinlichkeiten in den Richtungen, die zum Feld orthogonal sind, nicht ändern. Die Bewegung der Ionen bei Anwesenheit des elektrischen Feldes wird wie in Kapitel 5 zuvor beschrieben simuliert. Es ändert sich dabei nur die Berechnung der Übergangsenergie ΔE .

Bei der Berechnung der Übergangsenergie ΔE müssen Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung neben den $(N-1)$ übrigen Ionen auch noch unendlich vielen Spiegelbildern, die sich auf den gedachten periodischen Fortsetzungen des Gitters befinden, Rechnung getragen werden. Die Übergangsenergie ΔE für den Sprungversuch eines beweglichen Ions vom Platz r_i zu einem nächsten Nachbarplatz $r_i + u$ wird durch

$$\Delta E = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_j \sum_l \left(\frac{1}{|r_i + u - r_j + L_l|} - \frac{1}{|r_i - r_j + L_l|} \right), \quad (7.2)$$

gegeben. Die erste Summe läuft über alle Ionen bis zum l -ten und die zweite Summe über alle Tripel (l_1, l_2, l_3) ganzer Zahlen. Die Berechnung der zweiten Summe wird aufwendig, weil das Coulomb-Potential langreichweitig ist. Daher werden wir sie mit der Ewald-Methode [91] auswerten. Die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung wird in der Modellierung durch den Plasmaparameter charakterisiert. Der Plasmaparameter ist durch $\Gamma = \frac{q^2}{k_B T r_s}$ definiert, wobei r_s der Ionenshärenradius ist. Dieser Ionenshärenradius ist gegeben durch $r_s = (3/4\pi c)^{(1/3)}$ [15]. Die Leitfähigkeit des Systems werden wir wie in Kapitel 5 zuvor beschrieben bestimmen.

7.3 Modellierungsergebnisse des Ionentransports innerhalb einer Energieunordnung mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung

In diesem Abschnitt werden die numerischen Ergebnisse für die oben beschriebene Modellierung dargestellt, die in einem einfach kubischen Gitter der Länge $L = 30a$ für die Ionenkonzentration $c = 0.05$ und verschiedene Temperaturen und ein elektrisches Feld $E = 0.1$ durchgeführt wurden. Um eine gute Statistik zu erhalten, wurden die Ergebnisse der Simulationen über 100 Konfigurationen gemittelt.

In der Abbildung 7.1 haben wir die relative Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsgrad x unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung (Symbole) im Vergleich zu den Ergebnissen bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung (Linie) gezeigt. Die Simulationen wurden für den Wert $\sigma = 0.25$ für die statistische Verschmierung der Energielandschaft, die mithilfe des NBEF-Modells für $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$

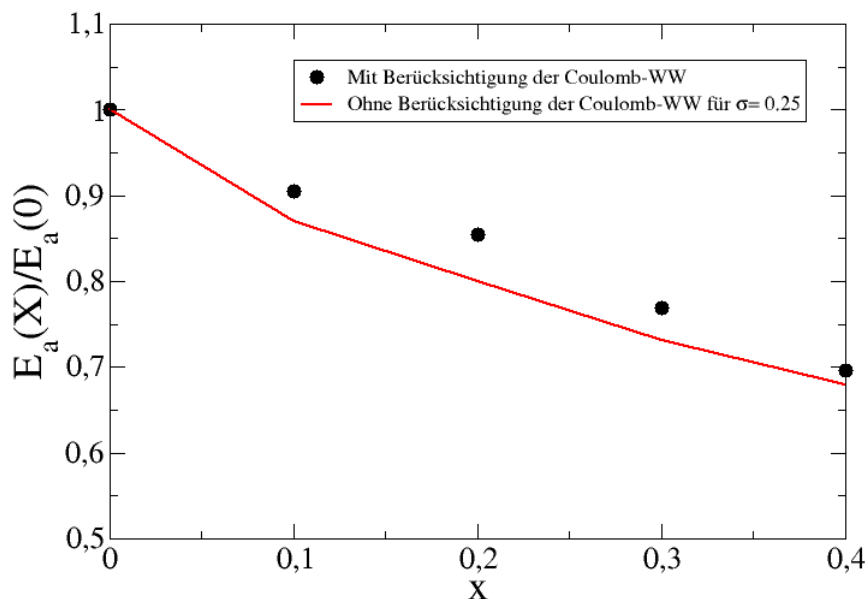


Abbildung 7.1: Vergleich der relativen Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsgrad x mit/ohne der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung. Die Ergebnisse mit der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung sind durch Symbole und bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung durch Linie dargestellt. Als Parameter wurden $c = 0.05$ und $\sigma = 0.25$ verwendet. Die strukturelle Energielandschaft wurde gemäß des NBEF-Modells für $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ erzeugt (vgl. Kap. 3.1).

erzeugt wird. Wie man sieht, weichen die Werte für die Aktivierungsenergie unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung von den berechneten Werte ohne Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung ab. Diese Abweichungen lassen sich so erklären, dass der Beitrag der Coulomb-Energie in der Übergangsenergie ΔE groß im Vergleich zum Beitrag der sich aus dem NBEF-Modell ergebenden Energie ist. Deswegen wird die Aktivierungsenergie des Systems in diesem Fall von der Coulomb-Wechselwirkung beeinflusst, so dass Abweichungen zwischen den ohne und mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung berechneten Aktivierungsenergien auftreten. Daher werden wir nun überprüfen, ob sich der Beitrag der Coulomb-Energie klein lässt, so dass die Übergangsenergie nur vom Energie-Beitrag aus dem NBEF-Modell dominiert wird. Das werden wir durch Anpassung des Parameters für die Verschmierung der energetischen Unordnung.

In der Abbildung 7.2 haben wir die relative Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsgrad x unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung (Symbole) im Vergleich zu den Ergebnissen bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung (Linie) für verschiedene Werte des Parameters σ für die Verschmierung der energetischen Unordnung gezeigt. Wie man aus Abb. 7.2 sieht, liegt eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten der Aktivierungsenergie, die mit/ohne Berücksichtigung der Coulomb-wechselwirkung

berechnet wurden, für $\sigma = 0.3$ vor. Dies heißt, dass sich der Beitrag der Coulomb-Energie in der Übergangsenergie durch Änderung des Parameters σ ändert und schließlich klein wird, so dass die Übergangsenergie nur von der Energie aus dem NBEF-Modell für $\sigma = 0.3$ dominiert wird. Infolge dieser Modellierungen unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung kann die Annahme, dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beweglichen Ionen bei der Modellierung des Ionentransports in MNBGn vernachlässigt wird, gerechtfertigt werden.

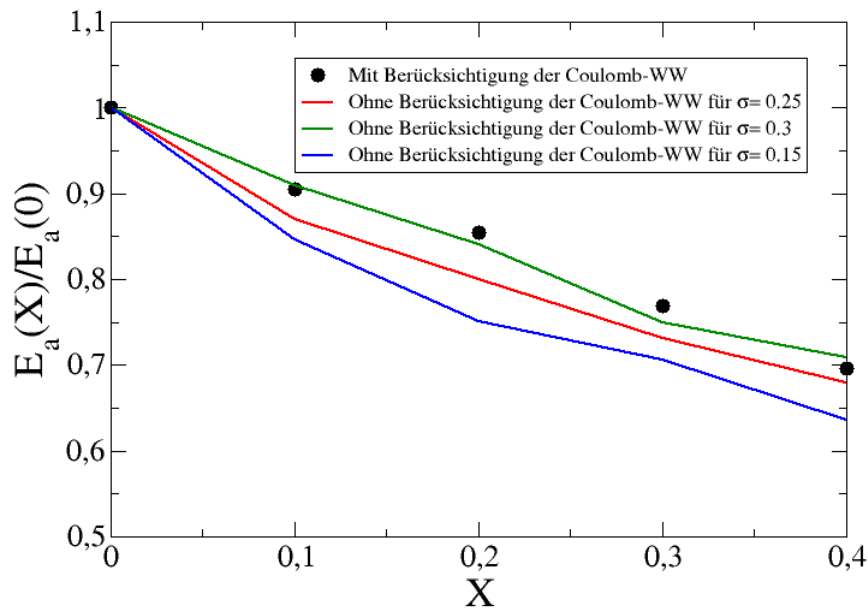


Abbildung 7.2: Vergleich der relativen Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Mischungsgrad x mit/ohne der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung. Die Ergebnisse mit der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung sind durch Symbole und bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung durch Linie dargestellt. Als Parameter wurden $c = 0.05$ und $\sigma = 0.15, 0.25, 0.3$ verwendet. Die strukturelle Energielandschaft wurde gemäß des NBEF-Modells für $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ erzeugt (vgl. Kap. 3.1).

A Abkürzungen

MGFEMisch-Netzwerkbildner-Effekt (engl. „Mixed Glass Former Effect“)

NFUsNetzwerkbildner-Einheiten (engl. „Network Forming Units“)

MGFMischglasbildner (engl. „Mixed Glas Former“)

BONetzwerkbildner-Einheiten-Falle (engl. „Network Unit Trap“)

NBOBrückende Sauerstoffatome (engl. „bridging oxygen“)

NUTnicht-brückenden Sauerstoffatome (engl. „non-bridging oxygen“)

J Stromdichte

c Konzentration beweglicher Ionen

D Diffusionskoeffizient

k_B Boltzmann Konstante

T Temperatur

ΔH Aktivierungsenthalpie

σ_{dc} elektrische Gleichstromleitfähigkeit

q Ladung der beweglichen Teilchen

μ Beweglichkeit der beweglichen Teilchen

N Ladungsträgerdichte

E_a Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit

T_g Glasübergangtemperatur

Dichte

r_{ion} Radius des beweglichen Ions

r_d Radius der Engstelle

G Elastizitätsmodul

A Abkürzungen

γ relative dielektrische Permittivität

β madelung-Konstante

λ durchschnittliche Sprunglänge

Γ_{ij} mittlere Sprungrate

γ_{ij} Sprungwahrscheinlichkeiten

n_i Besetzungszahl des Platzes i

n_j Besetzungszahl des Platzes j

ε_i Platzenergie des Ionplatzes i

ε_j Platzenergie des Ionplatzes j

E elektrische Feldstärke

d Abstand zwischen zwei benachbarten Plätzen

Γ_{ij}^0 mittlere Sprungrate im Gleichgewicht

γ_{ij}^0 Sprungwahrscheinlichkeiten im Gleichgewicht

σ_{ij} Leitfähigkeit zwischen den Plätzen i und j

ξ_{ij} Barriere zwischen den Plätzen i und j

p_c^{bond} Kantenperkolationschwelle (engl. „bond percolation“)

$f(\xi)$ Barriereverteilung

$g(\varepsilon)$ Dichte der Ionenplätze mit der Energie ε

E_c charakteristische Energie

p_c^{site} Knotenperkulationsschwelle (engl. „site percolation“)

E_f Fermienergie

L Gitterlänge

τ_0 Residenzzeit

P_∞ Ordnungsparameter

β kritische Exponent für den Ordnungsparameter

ξ Korrelationslänge

ν kritische Exponent für die Korrelationslänge

$M(r)$	Masse eines Clusters
d_f	fraktale Dimension

B Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei nachstehenden Personen besonders bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben:

Mein besonderer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Philipp Maaß, für die Betreuung dieser Arbeit, die freundliche Hilfe und die hilfreiche Ideengebung bei der Bearbeitung dieser Arbeit. Die zahlreichen Gespräche, die ich mit ihm auf wissenschaftlicher und persönlicher Ebene durchgeführt habe, werden mir immer in Erinnerung bleiben. Ich habe unsere Dialoge stets als Ermutigung und Motivation empfunden.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. Michael Schuch, der immer zum Diskutieren bereit und helfend zur Stelle war.

Großer Dank gilt auch allen Kollegen in der Arbeitsgruppe von Herrn Maaß, besonders Matthias Wolffund Dominik Lips, für die freundliche Betreuung bei den technischen Fragen.

Herzlichen Dank an Dr. rer. nat. Monika Wesner für die moralische Unterstützung und die freundliche Hilfe, die Dissertation hinsichtlich der deutschen Sprache verbessert hat.

Sehr besonderer Dank gilt meiner Frau, Sakina Hishia, für ihre unglaublich hilfreiche Unterstützung und ihr Verständnis bei der Anfertigung dieser Dissertation.

Tief verbunden und dankbar bin ich meiner Familie in Syrien, die mich trotz aller Schwierigkeiten unterstützt und mir meinen bisherigen Lebensweg ermöglicht hat.

C Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir andere Personen weder entgeltlich noch unentgeltlich geholfen.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Osnabrück, den 25. Juli 2019

Mohamad Alhamad

Literaturverzeichnis

- [1] A. Gillhuber: „Versagen und Nachlässigkeit führten zum Kurzschluss“, unter: <https://www.elektroniknet.de/elektronik/power/versagen-und-nachlaessigkeit-fuehrten-zum-kurzschluss-115192.html> (abgerufen am 22.08.2018).
- [2] J. Martin: „Charakterisierung der Ionendynamik in ionenleitenden Gläsern und PrMnO_3 niederenergetische Alkaliionen-Bombardement“, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (2016).
- [3] W. H. Zachariasen, J. Chem. Soc.**54**, 3841 (1932).
- [4] J. S. Jen und M. R. Kalinowski, J. Non-Cryst. Solids**39**, 21 (1980).
- [5] H. Maekawa und T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids **127**, 53 (1991).
- [6] L. Adkins und A. Cormack, J. Non-Cryst. Solids**357**, 2538 (2011).
- [7] H. W. Nesbitt, G. M. Bancroft, G. S. Henderson, R. Ho, K. N. Dalby und Y. Huang, Z. Yan, J. Non-Cryst. Solids**357**, 170 (2011).
- [8] Chemie.de: „Diffusion“, unter: <http://www.chemie.de/lexikon/Diffusion.html> (abgerufen am 07.09.2018).
- [9] Wikipedia: „Diffusion“, unter: <https://de.wikipedia.org/wiki/Diffusion> (abgerufen am 06.12.2018).
- [10] J. Crank, in *Mathematics of Diffusion*, (Third Edition. Clarendon Press, Oxford, 1995).
- [11] T. Heumann, H. Mehrer, in *Diffuion in Metallen*, (Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1992).
- [12] A. Einstein, M. Smoluchowski, in *Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung / Abhandlung über die Brownsche Bewegung und Verwandte Erscheinungen*, (Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt a. M., 2005).
- [13] P. Maass, A. Bunde und M. D. Ingram, Phys. Rev. Lett.**68**, 3064 (1992).
- [14] M. D. Ingram, Phys. Chem. Glasses**28**, 215 (1987).
- [15] P. Maass: „Ionentransport in ungeordneten Leitern“, Dissertation, Hamburg Universität (1992).

- [16] A. K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, 2nd ed. (Society of Glass Technology, Sheffield, UK, 2006).
- [17] P. K. Gupta und A. R. Cooper, J. Non-Cryst. Solids**123**, 14 (1990).
- [18] L. W. Hobbs, J. Non-Cryst. Solids**193**, 79 (1995).
- [19] N. Greaves, J. Non-Cryst. Solids**71**, 203 (1985).
- [20] N. Greaves, J. Non-Cryst. Solids**222**, 13 (1997).
- [21] G. N. Greaves und S. Sen, Adv. Phys.**56**, 1 (2007).
- [22] J. C. Mauro, J. Chem. Phys.**138**, 12A522 (2013).
- [23] M. Schuch: „The Mixed Glass Former Effect-Modeling of the Structure and Ionic Hopping Transport“, Universität Osnabrück, Dissertation (2013).
- [24] A. Pradel, N. Kuwata und M. Ribes, J. Phys.: Condens. Matter**15**, 1561 (2003).
- [25] D. Coppo, M. J. Duclot und J. L. Souquet, Solid State Ionics**90**, 111 (1996).
- [26] B. V. R. Chowdari und P. P. Kumari, Solid State Ionics**88**, 521 (1996).
- [27] B. V. R. Chowdari und P. P. Kumari, J. Phys. Chem. Solids**58**, 515 (1996).
- [28] R. V. G. Sarma, S. Radhakrishna und J. Mater. Sci. Lett.**9**, 1237 (1990).
- [29] Y. Kim, J. Saienga und S. W. Martin, J. Phys. Chem. B**110**, 16318 (2006).
- [30] Y. Kim und S. W. Martin, Solid State Ionics**177**, 2881 (2006).
- [31] T. Tsuchiya und T. Moriya, J. Non-Cryst. Solids**38**, 323 (1980).
- [32] A. Magistris, G. Chiodelli und M. Duclot, Solid State Ionics**9**, 611 (1983).
- [33] G. Chiodelli, G. Campari-Vigano, G. Flor, A. Magistris und M. Villa, J. Thermal Anal.**29**, 673 (1984).
- [34] G. Chiodelli und A. Magistris, M. Villa, Solid State Ionics**18**, 356 (1986).
- [35] D. Zielniok, C. Cramer und H. Eckert, Chem. Mater.**19**, 3162 (2007).
- [36] F. Munoz, L. Montagne, L. Pascual, und A. Duran, J. Non-Cryst. Solids**355**, 2571 (2009).
- [37] T. D. Tho, R. Prasada Rao, und S. Adams, Phys. Chem. Glasses**52**, 91 (2011).
- [38] M. Tatsumisago, N. Machida, T. Minami und Y. Kyokaishi,**95**, 197 (1987).
- [39] L. F. Maia und A. C. M. Rodrigues, Solid State Ionics**168**, 87 (2004).
- [40] K. Otto, Phys. Chem. Glasses**7**, 29 (1966).
- [41] P. Kluvanek, R. Klement und M. Karacon, J. Non-Cryst. Solids**353**, 2004 (2007).

- [42] P. Maass: Modeling and Simulation of Structure and Dynamics in Mixed Glass Former Glasses: Modeling and Simulation of Structure and Dynamics in Mixed Glass Former Glasses (im Materials World Network Verbund-projekt „An International Collaborative Educational and Research Program in the Study of the Mixed Glass Former Phenomena in Materials“). Abschlussbericht MA 1636/3-1, Osnabrück: DFG - Deutsche Forschungsgemeinschaft 2012.
- [43] P. Maass, J. Non-Cryst. Solids**255**, 35 (1999).
- [44] P. J. Bray und J. G. O. Keefe, Phys. Chem. Glasses**4**, 37 (1963).
- [45] P. J. Bray und M. L. Liu, in „Structure and Bonding in Noncrystalline Solids“, hrsg. v. G. E. Walrafen und A. G. Revesz (Plenum Press, New York, 1986).
- [46] M. Schuch, C. Trott und P. Maass, RSC Adv.**1**, 1370 (2011).
- [47] M. Schuch, C. R. Müller, P. Maass und S. W. Martin, Phys. Rev. Lett.**102**, 145902 (2009).
- [48] B. A. Shakhmatkin und M. M. Shultz, Fiz. Khim. Stekla**4**, 271 (1978).
- [49] B. A. Shakhmatkin und M. M. Shultz, Fiz. Khim. Stekla**8**, 270 (1982).
- [50] B. A. Shakhmatkin und M. M. Shultz, Fiz. Khim. Stekla**6**, 129 (1980).
- [51] B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva, M. M. Shultz, und A. C. Wright, J. Non-Cryst. Solids**177**, 249 (1994).
- [52] B. A. Shakhmatkin, N.M. Vedishcheva und A.C. Wright, Proceedings XIX International Congress on Glass, Invited papers (Soc. Glass Technology, Sheffield, 2001, p. **52**).
- [53] N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin und A. C. Wright, J. Non-Cryst. Solids **345–346**, 39 (2004).
- [54] N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin und A. C. Wright, Phys. Chem. Glasses**46**, 99 (2005).
- [55] L. Cormier, G. Calas und B. Beuneu, Eur. J. Glass Sci. Technology B: Phys. Chem. Glasses**50**, (2009).
- [56] A. A. Osipov and L.M. Osipova, Russ. J. Glass Physics Chemistry**35**, 121 (2009).
- [57] M. M. Shultz, N.M. Vedishcheva, B.A. Shakhmatkin und A.M. Starodubtsev, Sov. J. Glass Phys. Chem.**11**, 299 (1985).
- [58] B. A. Shakhmatkin, N.M. Vedishcheva und A.C. Wright, Journal of Non-Crystalline Solids**293-295**, 220 (2001).
- [59] N. M. Vedishcheva, B.A. Shakhmatkin, M.M. Shultz und A.C. Wright, Journal of Non-Crystalline Solids**196**, 239 (1996).
- [60] D. Larink und H. Eckert, J. Phys. Chem.**116**, 26162 (2012).

- [61] P. Beekenkamp, in Physics of Non-Cryst. Solids, ed. J. A. Prins, North-Holland, Amsterdam, (1965), P. Beekenkamp: "Colour Centres in Borate, Phosphate and Borophosphate Glasses", Dissertation, Technische Universität Eindhoven, (1965).
- [62] D. B. Raskar, M. T. Rinke und H. Eckert, J. Phys. Chem. C**112**, 12530 (2008).
- [63] C. Bischoff, K. Schuler, und S. W. Martin, J. Phys. Chem. B**118**, 3710 (2014).
- [64] D. Larink, H. Eckert J. Non-Cryst. Solids**426**, 150-158 (2015)
- [65] D. Larink, T. Rinke und H. Eckert, J. Phys. Chem.**119**, 17539 (2015).
- [66] F. Behrens, H. Eckert, J. Phys. Chem. C**118**, 10283 (2014).
- [67] H. Cordes: „Zum Mechanismus des Ladungstransports in ionischen Gläsern“, Dissertation, Marburg Universität (2000).
- [68] A. Miller und E. Abrahams Phys. Rev.**120**, 745 (1960).
- [69] N. F. Mott und W. D. Twose, Adv. Phys.**10**, 707 (1961).
- [70] B. I. Shklovskii und A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, Heidelberg, 1984).
- [71] V. Ambegaokar und B. I. Halperin, J. S. Langer Phys. Rev.**4**, 2612 (1971).
- [72] D. Stauffer und A. Aharony: "Introduction to Percolation Theory", 2nd ed., Taylor und Francis, London (1994).
- [73] H. Cordes, S. D. Baranovskii, und J. Greif, Phys. Stat. Sol. B**230**, 243 (2002).
- [74] M. Porto, P. Maass, M. Meyer, A. Bunde und W. Dieterich, Phys. Rev. B**61**, 6057 (2000).
- [75] P. Maass, M. Meyer, A. Bunde, und W. Dieterich, Phys. Rev. Lett.**77**, 1528 (1996).
- [76] J. Reinisch und A. Heuer, Phys. Rev. B**66**, 064301 (2002).
- [77] O. L. Anderson und D. A. Stuart, J. Am. Ceram. Soc.**37**, 573 (1954).
- [78] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, pp. 10-11., Oxford University Press, New York, (1947).
- [79] D. K. McElfresh and D. G. Howitt, J. Am. Ceram. Soc.**69**, C-237 (1986).
- [80] A. Heuer, H. Lammert und M. Kunow, Z. Phys. Chem.**218**, 1429 (2004).
- [81] R. Peibst, C. Schott and P. Maass, Phys. Rev. Lett.**95**, 115901, (2005).
- [82] A. Bunde, M. D. Ingram, and S. Russ, Phys. Chem. Chem. Phys.**6**, 3663 (2004).
- [83] Y. Kim, J. Saienga und S. W. Martin, J. Phys. Chem. B**110**, 16318 (2006).
- [84] J. Hoshen, R. Kopelman, Phys. Rev.**14**, 3438 (1976).
- [85] T. Höher, Diplomarbeit, 2000.

- [86] W. Dieterich, Stochastische Prozesse in der Physik kondensierter Materie, Vorlesungsskriptum, 1983.
- [87] N. G. van Kampen, Stochastic Processes in Physics and Chemistry, North-Holland Publishing Company, 1981.
- [88] K. Binder, Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Springer-Verlag, 1979.
- [89] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A.H. Teller und E. Teller, J. Chem. Phys.**21**, 1087 (1953).
- [90] Cosmos indirekt: „Mittlere quadratische Verschiebung“, unter: [https://physik.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/Mittlere quadratische Verschiebung](https://physik.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/Mittlere_quadratische_Verschiebung) (abgerufen am 14.10.2018).
- [91] P. P. Ewald, Ann. Physik**64**, 503 (1921).
- [92] A. Bunde und S. Halvin, in *Fractals and Disordered Systems*, (Springer, Heidelberg, 1991).
- [93] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc.**63**, 3038,3091,3096 (1941).
- [94] W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys.**11**, 45 (1943).
- [95] A. Bunde und S. Halvin, in *Fractals and Disordered Systems*, (Second ed., Springer, Berlin, 1996).