

Zum Mechanismus des Ladungstransports  
in  
ionischen Gläsern

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von  
Harald Cordes  
aus Oldenburg

Marburg/Lahn 2000

---

Vom Fachbereich Chemie  
der Philipps–Universität Marburg als Dissertation am 20. Dezember 2000 angenommen.  
Erstgutachter: Priv. Doz. Dr. S. D. Baranovskii, Prof. Dr. F. Hensel  
Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Thomas  
Tag der mündlichen Prüfung am 21. Dezember 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2. Grundlegende experimentelle Eigenschaften des Ladungstransports in ionischen Gläsern</b>	<b>7</b>
2.1. „Anomale“ Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ionenkonzentration . . .	7
2.2. Der Misch-Alkali-Effekt . . . . .	9
2.3. Diffusivität der einzelnen Ionenarten in Misch-Alkali-Gläsern . . . . .	16
2.4. Wechselstromleitfähigkeit ionischer Gläser . . . . .	16
<b>3. Modell der Glas-Struktur und zusammensetzungsbedingte Veränderungen</b>	<b>21</b>
3.1. Das „Continuous Random Network“-Modell der Glas-Struktur . . . . .	21
3.2. Ionischer Transport in dem Glasstrukturmodell . . . . .	23
<b>4. Formulierung eines möglichen Transportmodells ionischer Gläser</b>	<b>25</b>
4.1. Das „Random Energy“-Modell . . . . .	26
4.1.1. Variationen des „Random Energy“-Modells . . . . .	27
<b>5. Der Hopping-Transport im „Random Energy“-Modell: Teil I</b>	<b>30</b>
5.1. Der Elementare Hopping-Prozess . . . . .	30
5.2. Methoden zur Berechnung der Hopping-Leitfähigkeit in ungeordneten Systemen . . . . .	32
5.3. Das „Random Resistor Network“ . . . . .	32
<b>6. Kurzer Exkurs in die Perkolationstheorie</b>	<b>37</b>
6.1. Kritische Exponenten der Perkolation . . . . .	41
6.2. Struktur des unendlichen Clusters und „Finite Size“ Effekte . . . . .	43
<b>7. Der Hopping-Transport im „Random Energy“-Modell: Teil II</b>	<b>48</b>
7.1. Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit des „Random Resistor Networks“	48
7.1.1. „Critical Path Analysis“ . . . . .	48
7.1.2. Abschätzung der charakteristischen Länge $L$ . . . . .	50
7.2. Berechnung der Hopping-Leitfähigkeit im „Random-Energy-Model“ . . .	52
7.2.1. Änderung der äquivalenten Widerstände mit der Ionenkonzentration	55

7.3.	Änderung der Perkolationschwelle $p_c$ mit der Ionenkonzentration . . . . .	58
7.3.1.	Algorithmus zur Bestimmung der Perkolationschwelle . . . . .	59
7.3.2.	Veränderung der Perkolationschwelle mit der Zustandsdichte, der Barrierverteilung und des Fermi-niveaus . . . . .	60
<b>8.</b>	<b>Wechselstromleitfähigkeit des Hoppingtransports</b>	<b>65</b>
8.1.	Routineansatz zur Beschreibung der Antwort linearer Systeme auf peri- odische Störungen . . . . .	67
8.2.	Berechnung der Stromantwort auf das Einschalten des Feldes . . . . .	68
8.3.	Die Wechselstromleitfähigkeit ungeordneter Systeme nach der Cluster- Theorie von Zvyagin . . . . .	74
8.4.	Die Wechselstromleitfähigkeit ionischer Gläser nach dem „Random Energy“- Modell . . . . .	74
<b>9.</b>	<b>Über den Misch-Alkali-Effekt</b>	<b>78</b>
<b>10.</b>	<b>Transport-Modelle ionischer Gläser aus der Literatur</b>	<b>85</b>
10.1.	Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung . . . . .	85
10.2.	„Blocking“-Modelle . . . . .	87
10.3.	Das „Dynamic Structure“-Modell . . . . .	88
10.4.	Einbeziehung Struktureller Veränderungen in das „Random Barrier“-Modell	88
<b>11.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>90</b>

# 1. Einleitung

Die Glastechnik ist heute aufgrund einer Vielzahl an experimentellen Erfahrungen in der Lage, Gläser mit den unterschiedlichsten Leitfähigkeiten herzustellen. Eine Reihe technologischer Anwendungen benutzt diese Transporteigenschaften der Gläser bzw. hängt direkt von ihnen ab, wobei insbesondere der Ladungstransport durch Alkali-Ionen eine wesentliche Rolle spielt. Während einige Anwendungen eine niedrige Mobilität der Ionen z.B. zur Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit benötigen, wird für andere Anwendungen, wie z.B. Festkörper-Elektrolyten und Elektroden, eine möglichst hohe Mobilität angestrebt. Dabei ist der Ladungstransport in den Gläsern nicht hinreichend verstanden. Bis heute ist nicht ausreichend bekannt, wo sich die Ionen im Glas befinden und wie sie sich durch das Glas bewegen. Allgemeines großes Interesse besteht daran, diese Kenntnislücke zu schließen, in der Hoffnung dadurch die Transporteigenschaften der Gläser für die jeweiligen Anwendungen optimieren zu können.

Naheliegender ist hierzu der Ansatz, möglichst viel über die atomare Struktur der Gläser herauszufinden, um dadurch die Zusammenhänge zwischen den makroskopischen Eigenschaften, wie z.B. Diffusivität und Zusammensetzung des Glases, und den mikroskopischen Strukturveränderung verstehen zu können. Leider ist das Wissen über die atomare Struktur der Gläser noch zu gering, um allein daraus die Transporteigenschaften verstehen und vorhersagen zu können.

Ein anderer Weg ist, zunächst ein Modell für den Ladungstransport zu entwickeln, das die wichtigsten Transporteigenschaften erklärt und dazu noch mit dem vorhandenen Wissen über die Glasstruktur vereinbar ist. Anschließend könnte man die Gläser gezielt entsprechend den Vorraussagen des Modells verändern und so optimieren. Ein solches Modell gibt es bisher leider nicht. Die Literatur kennt dagegen eine Vielzahl an Modellen, die einzelne Phänomene des Ladungstransports, insbesondere den Misch-Alkali-Effekt, beschreiben können. Sie erklären aber zumeist nicht alle bekannten Transporteigenschaften in konsistenter Weise und basieren teilweise sogar auf unwahrscheinlichen Annahmen. In der aktuellen Diskussion findet man häufig die gleichzeitige Anwendung mehrerer dieser Modelle ungeachtet dessen, dass sie sich gegenseitig widersprechen.

Das wesentliche Anliegen der vorliegenden Arbeit ist es, zu zeigen, dass es auf der Basis eines sehr einfachen und allgemeinen Modells möglich ist, alle wichtigen Eigenschaften des ionischen Ladungstransports zu beschreiben und zu verstehen. Zunächst werden dazu die grundlegenden Transporteigenschaften ionischer Gläser und die heute allgemein akzeptierten Modellvorstellungen über die Glasstruktur kurz vorgestellt.

## 1. *Einleitung*

---

Das darauf basierende Transportmodell wird kurz erläutert und anschließend ausführlich dargelegt, wie die Transporteigenschaften innerhalb des Modells bestimmt werden können. Zum Schluß werden einige Transportmodelle aus der Literatur im Vergleich mit dem Transportmodell dieser Arbeit und den experimentellen Fakten diskutiert.

## 2. Grundlegende experimentelle Eigenschaften des Ladungstransports in ionischen Gläsern

Jede theoretische Beschreibung physikalischer Phänomene muss sich an den experimentellen Fakten messen lassen. Die experimentellen Phänomene des Ladungstransport sind vielfältig und zum Teil außergewöhnlich. Dabei sind sie nicht auf wenige spezielle Gläser beschränkt, sondern werden in fast allen ionischen Gläser qualitativ in derselben Weise beobachtet. Im Folgendem werden die in der Literatur als wesentlich genannten experimentellen Fakten [1, 2] kurz dargestellt. Eine erfolgreiche theoretische Beschreibung des Ladungstransports in ionischen Gläsern muss diese experimentellen Ergebnisse in einer einheitlichen Weise beschreiben können. Eine Theorie, die nur Teilaspekte des Ladungstransport wiedergibt andere jedoch nicht beschreiben kann, muss unvollständig oder falsch sein. Trotz zahlreicher Versuche kennt die Literatur bisher keine Theorie, die erfolgreich alle Aspekte des Ladungstransports beschreiben kann [1].

### 2.1. „Anomale“ Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ionenkonzentration

Eines der außergewöhnlichsten Phänomene ist die starke nichtlineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ionenkonzentration in ionischen Gläsern. Als Beispiel zeigt die Abb. 2.1 den starken Anstieg der Leitfähigkeit von  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  Gläsern mit der Natriumkonzentration. Bemerkenswert ist, dass beispielsweise eine Verdopplung der Ionenkonzentration von 20 auf 40 mol % bei  $300^\circ\text{C}$  zu einem Anstieg der Leitfähigkeit um drei Größenordnungen führt.

Eine ähnlich starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ladungsträgerkonzentration findet man in kompensierten Halbleitern, in denen die Ladungsträgerdichte über das Verhältnis der Donatordichte zur Akzeptordichte variiert wird. Bei tiefen Temperaturen erfolgt der Ladungstransport durch das Tunneln der Elektronen zwischen den

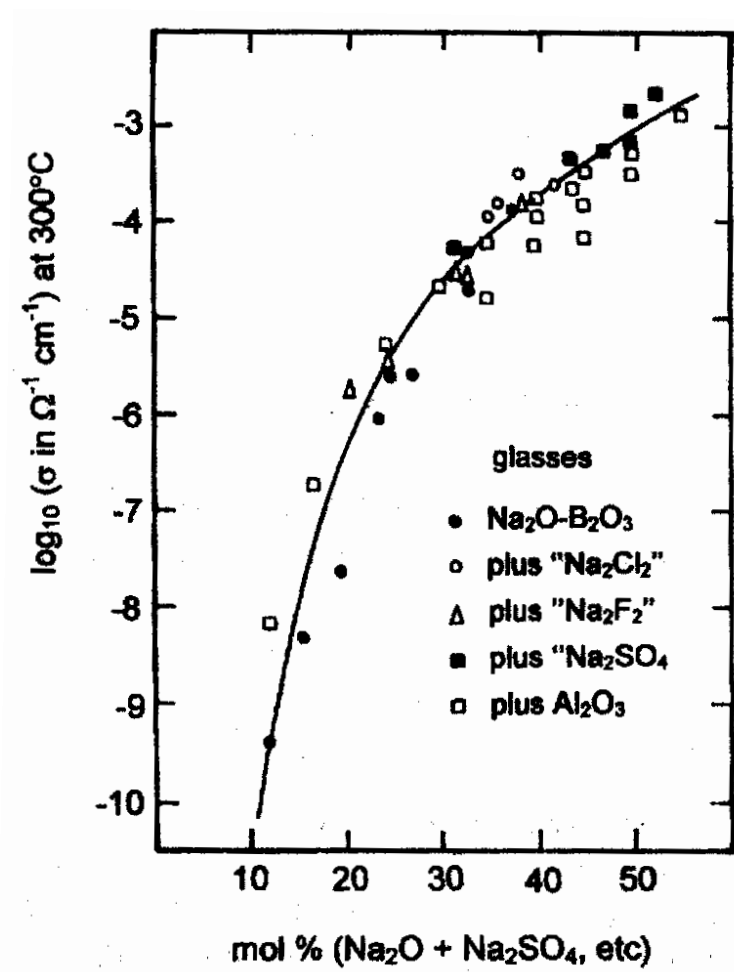


Abbildung 2.1.: Veränderung der Leitfähigkeit in leicht dotierten  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  Gläsern mit der Ionenkonzentration nach Ingram [2].



lokalisierten Donatorzuständen. Durch eine Erhöhung der Elektronenkonzentration über die Donatordichte wird hier auch der Tunnelabstand verringert und dadurch die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell erhöht. Die starke Leitfähigkeitsänderung erfolgt deshalb in kompensierten Halbleitern durch die drastische Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit. Die Ionen können dagegen nicht über weite Abstände im Glas tunneln, sondern bewegen sich „quasi klassisch“ durch die Glasstruktur, d.h. sie hüpfen nur zu direkt benachbarten Zuständen. Experimentell bestätigt wird dies durch die Beobachtung, dass sich die starke Leitfähigkeitsveränderung ausschließlich über die Veränderung der Aktivierungsenergie erklären lässt. Die Leitfähigkeit ionischer Gläser zeigt über einen weiten Temperaturbereich ein Arrheniusverhalten, d.h. der Logarithmus der Leitfähigkeit ist proportional zu der reziproken Temperatur (siehe Abb. 2.2). Die Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit  $\sigma$  wird somit am besten durch

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.1)$$

beschrieben, wobei  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $k$  der Boltzmannfaktor und  $A$  eine Proportionalitätskonstante sind. Für die Leitfähigkeiten der ionischen Gläser findet man, dass die gemessenen unterschiedlichen Aktivierungsenergien der einzelnen Gläser allein den drastischen Leitfähigkeitsanstieg mit der Ionenkonzentration erklären. Im Vergleich dazu, verändert sich dabei der Vorfaktor  $A$  aus Glg. (2.1) höchstens geringfügig. In dem oben genannten Beispiel kompensierter Halbleiter, dominiert dagegen die Veränderung des Vorfaktors  $A$  die Veränderung der Exponentialfunktion.

Die außergewöhnlich starke Leitfähigkeitsabhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration wird in einer Vielzahl ionischer Gläser beobachtet. Die Stärke der Veränderung kann dabei variieren und durch die unterschiedliche Glasstruktur bedingt sein. Qualitativ zeigen sie jedoch dasselbe Verhalten, so dass eine theoretische Beschreibung die Leitfähigkeitsveränderung mit der Ionenkonzentration in sehr allgemeiner Weise erklären sollte. In Abb. 2.3 sind für verschiedene Gläser die Leitfähigkeiten über die Ionenkonzentration aufgetragen. Ebenfalls dargestellt in der Abbildung sind die jeweiligen Aktivierungsenergien der Leitfähigkeiten der Gläser. Die eingezeichneten Geraden in den unteren Abbildungen veranschaulichen dabei die logarithmische Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Ionenkonzentration  $x$

$$E_a \propto -\ln x, \quad (2.2)$$

die für den starken nichtlinearen Anstieg der Leitfähigkeit verantwortlich ist.

## 2.2. Der Misch–Alkali–Effekt

Das wohl bekannteste experimentelle Phänomen in der Leitfähigkeit ionischer Gläser, ist der Misch–Alkali–Effekt, der erstmals von Gehlhoff und Thomas [4] im Jahr 1925

2. Grundlegende experimentelle Eigenschaften des Ladungstransports in ionischen Gläsern

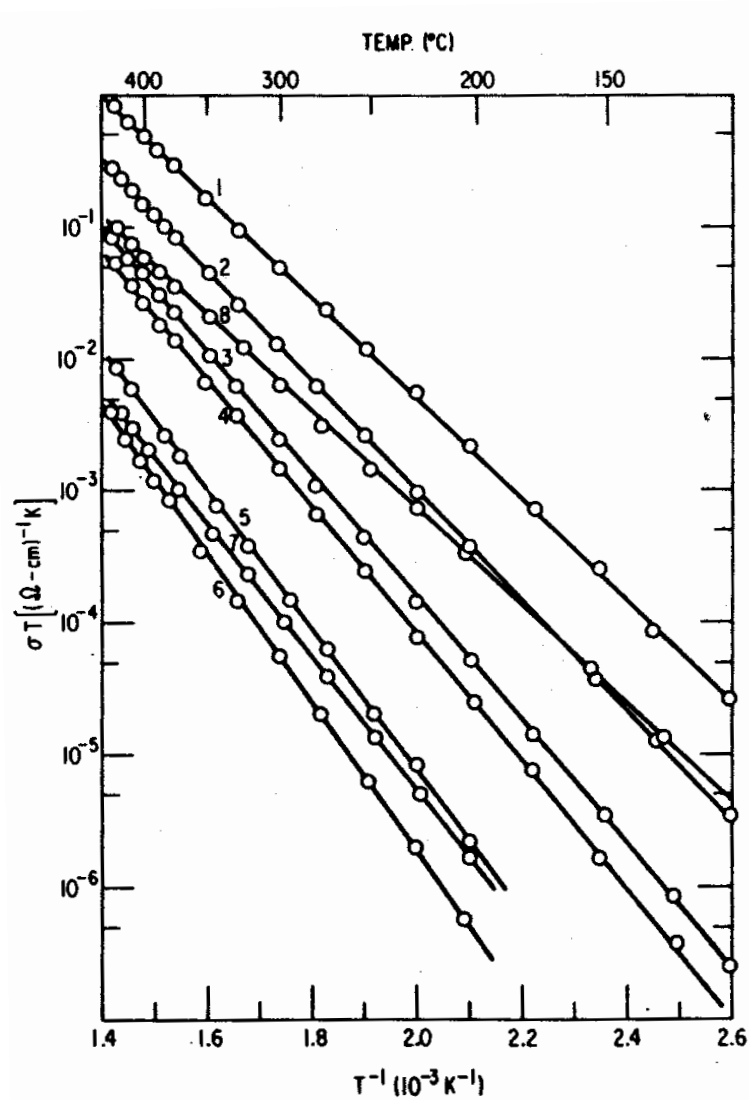


Abbildung 2.2.: Arrhenius Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von  $x\text{Na}(1-x)\text{Cs}_2\text{O}:3\text{SiO}_2$  Gläsern mit  $x=\{(1) 1, (2) 8.9, (3) 7.8, (4) 7.6, (5) 6.5, (6) 5.9, (7) 2.6, (8) 0\}$ . Nach Jain, Peterson und Downing [3].

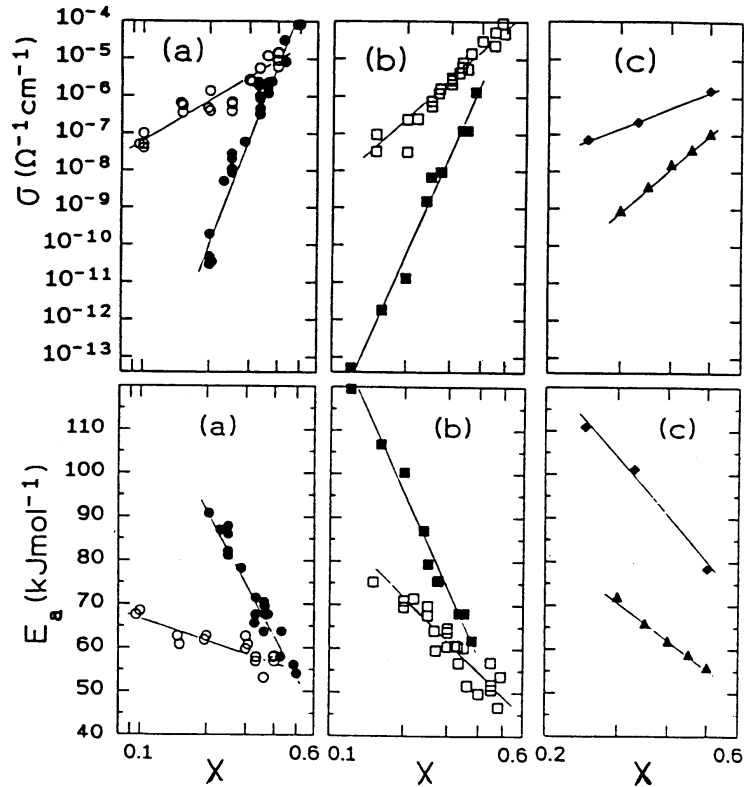


Abbildung 2.3.: Experimentelle Leitfähigkeiten bei  $150^\circ\text{C}$  und darunter die zugehörigen Aktivierungsenergien verschiedener Gläser nach Bunde u.a. [1].  
 (a)  $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{SiO}_2$  (offene Kreise),  $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  (ausgefüllte Kreise), (b)  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{SiO}_2$  (offene Quadrate),  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  (ausgefüllte Quadrate), (c)  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  (Diamante),  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)[4(\text{B}_2\text{O}_3)\text{Al}_2\text{O}_3]$  (Dreiecke).

beobachtet wurde. Wie oben beschrieben ändert sich die Leitfähigkeit ionischer Gläser mit nur einer Ionenart („Single Ion Glasses“) stark mit der Ionenkonzentration. Dagegen unterscheiden sich im allgemeinen die Leitfähigkeiten von Gläsern mit gleicher Ionenkonzentration aber unterschiedlicher Ionenart nicht so stark. Z.B. unterscheidet sich die Leitfähigkeit bei 150° C von  $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{SiO}_2$  von der in  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{SiO}_2$  bei hohen Konzentrationen nur um eine Größenordnung, bei kleineren Ionenkonzentrationen  $x$  eher weniger (siehe Abb. 2.3). In Borat-Gläsern ist der Unterschied etwas größer. Wenn man nun aber in einer Serie von Gläsern die gesamte Ionenkonzentration konstant hält und nur einen Teil einer Kationenart durch Kationen einer anderen Art ersetzt, wird man erwarten, dass sich die Leitfähigkeit annähernd linear mit dem Mischungsverhältnis der beiden Kationenarten verändert. Experimentell beobachtet wird hingegen eine dramatische Verringerung der Leitfähigkeit bis hin zu gleichen Mischungsanteilen. Die Abb. 2.4 zeigt beispielhaft für verschiedene Temperaturen den Misch-Alkali-Effekt in Silikatgläsern mit Cäsium und Natrium Ionen. Obwohl die gesamte Ionenkonzentration konstant gehalten wird, zeigt die Leitfähigkeit der Misch-Alkali-Gläser ein starkes Minimum bei mittleren Mischungsverhältnissen. Dieser Effekt ist keineswegs klein. Die Verringerung der Leitfähigkeit ist sogar größer, wenn ein Teil der Ionen einer Kationenart durch die gleiche Zahl Ionen einer anderen Art ersetzt wird, als wenn dieser Teil der Ionen einfach herausgenommen würde [5].

Bei tieferen Temperaturen ist das Minimum ausgeprägter, da die Leitfähigkeit auch in Misch-Alkali-Gläsern thermisch aktiviert ist. Mißt man die Leitfähigkeit bei höheren Frequenzen wird das Minimum zunehmend flacher [1].

Der Misch-Alkali-Effekt wurde in einer Vielzahl von Oxid-Gläsern, wie z.B. Silikat, Borat, Borosilikat, Phosphat und Germanat Gläsern beobachtet. Das Auftreten des Misch-Alkali-Effekts scheint deshalb im Wesentlichen unabhängig von dem glasbildenden Oxid zu sein [6]. Was die Auswahl der Ionen betrifft, so wurde der Misch-Alkali-Effekt nicht nur in Gläsern mit zwei unterschiedlichen Alkali-Ionen, sondern auch bei Erdalkali-Ionen [7] und Halogenid-Ionen beobachtet. Generell gilt dabei, dass das Minimum in der Leitfähigkeit umso ausgeprägter ist, je unterschiedlicher die Ionenradien bzw. Massen der beiden Ionenarten sind [5]. Zudem ist zumeist das Minimum der Leitfähigkeit zu Glaszusammensetzungen mit einem höherem Anteil an den jeweils schwereren Ionen verschoben.

In einer kürzlichen Veröffentlichung wurde von Maass [8] betont, dass die Krümmung der Leitfähigkeitskurven mit dem Mischungsverhältnis im Experiment durchweg positiv sei. Ein erfolgreiches Modell zur Beschreibung des Misch-Alkali-Effekts müsste demnach ebenfalls eine positive Krümmung vorhersagen. Meines Erachtens kann diese Aussage aber nicht durch die experimentellen Daten gestützt werden. Deutlicher noch als in Abb. 2.4 zeigen die Abb. 2.5 und Abb. 2.6, dass experimentell sowohl positive als auch negative Krümmungen der Leitfähigkeitskurven mit dem Mischungsverhältnis beobachtet werden.

Es muss betont werden, dass nicht alle Eigenschaften der Misch-Alkali Gläser ein starkes Abweichen von der linearen Veränderung mit dem Mischungsverhältnis zeigen.

2. Grundlegende experimentelle Eigenschaften des Ladungstransports in ionischen Gläsern

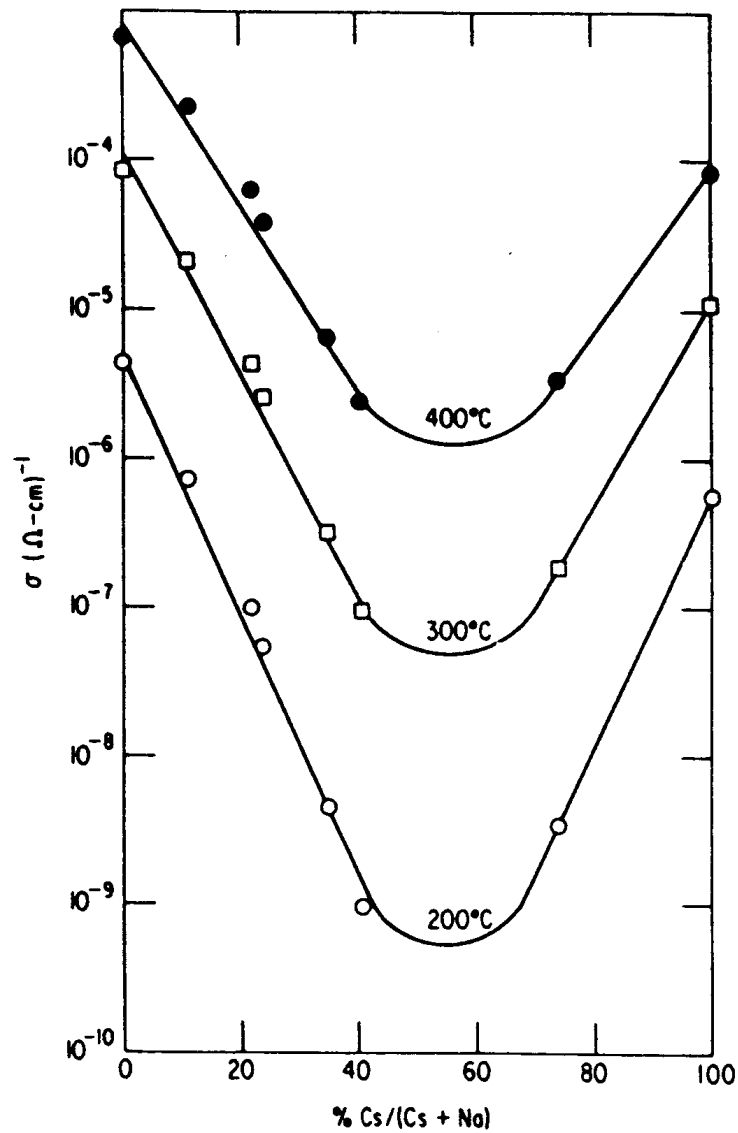


Abbildung 2.4.: Misch-Alkali-Effekt in der Leitfähigkeit von  $(\text{Na}, \text{Cs})_2\text{O}:3\text{SiO}_2$  Gläsern bei 200° C, 300° C und 400° C. Nach Jain, Peterson und Downing [3].

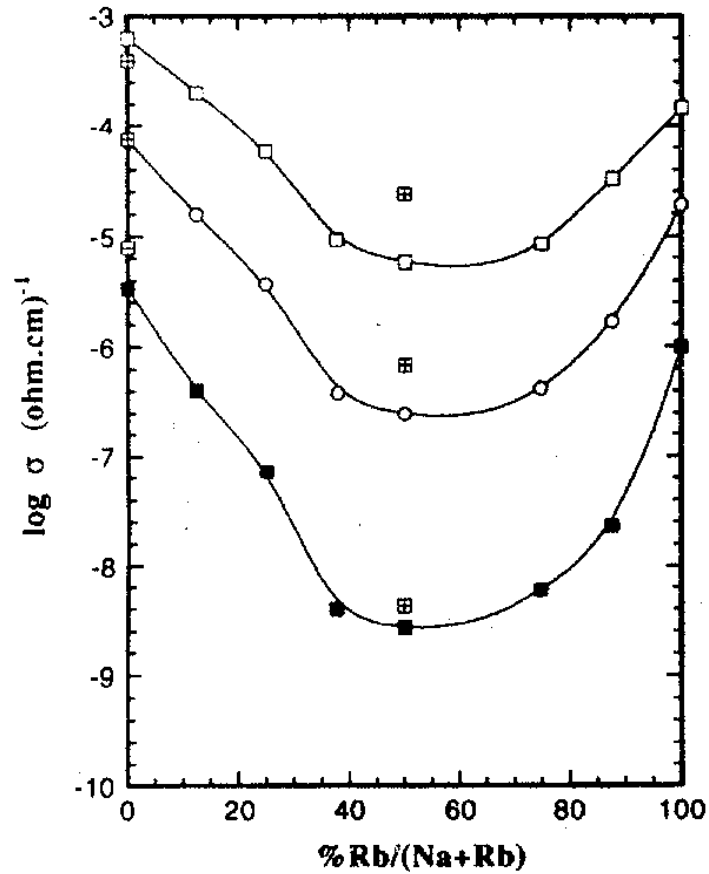


Abbildung 2.5.: Experimentelle Leitfähigkeiten von  $\text{Na}_x\text{Rb}_{(1-x)}\text{Si}_3\text{O}_7$  Gläsern bei 200° C (ausgefüllte Quadrate), 300° C (offene Kreise) und 400° C (offene Quadrate). Nach Sen, George und Stebbins [9].

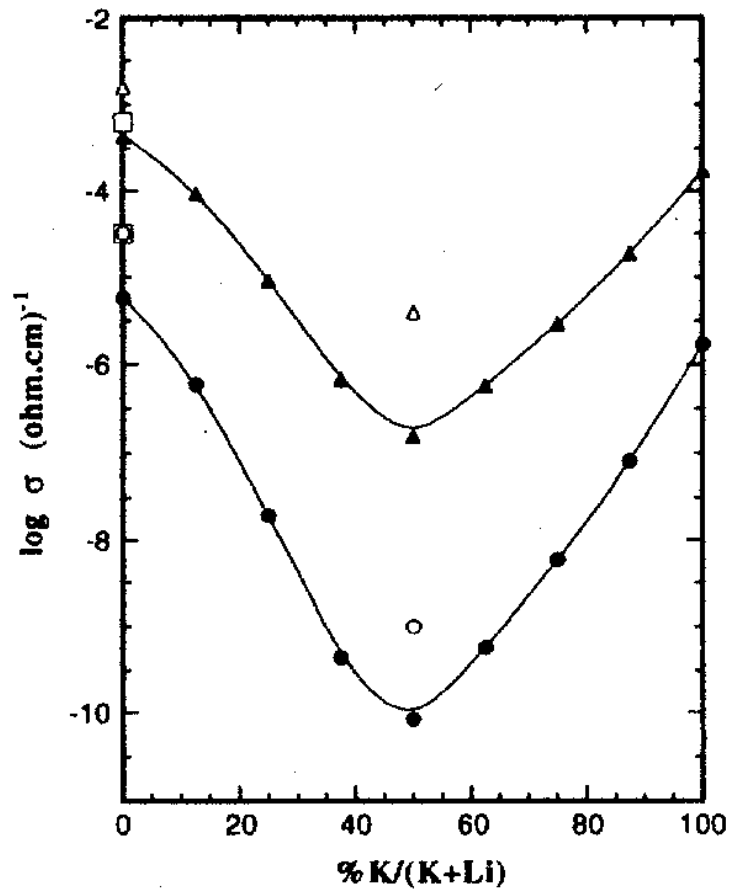


Abbildung 2.6.: Misch-Alkali-Effekt in der Leitfähigkeit von  $\text{Li}_x\text{K}_{(1-x)}\text{Si}_2\text{O}_5$  Gläsern bei 150° C (ausgefüllte Kreise) und 300° C (ausgefüllte Dreiecke). Nach Sen, George und Stebbins [9].

Im allgemeinen sind es nur diejenigen Eigenschaften, die auf die Beweglichkeit der Ionen zurückzuführen sind, wie z.B. die Leitfähigkeit, der elektrische Verlust, die Ionen-diffusivität, die interne Reibung, die Viskosität oder die chemische Widerstandsfähigkeit, die große Abweichungen vom linearen Verhalten aufweisen. Andere Eigenschaften, wie die Dichte oder der Brechungsindex, zeigen nur kleine Abweichungen und ihre Veränderung mit der Glaszusammensetzung kann als „normal“ angesehen werden [6].

### 2.3. Diffusivität der einzelnen Ionenarten in Misch–Alkali–Gläsern

Einen wichtigen Hinweis auf die Ursache des Misch–Alkali–Effekts liefert die „Tracer“-Diffusionsmessung. In ihr werden radioaktive Isotope der Ionen auf die Oberfläche der Gläser gebracht und deren Diffusion in das Glas zeitlich beobachtet. Dadurch ist es möglich, die Diffusionskonstanten der einzelnen Ionenarten zu bestimmen. Die Abb. 2.7 zeigt die gemessenen Diffusionskonstanten der Cäsium- und Natriumionen in  $x\text{Cs}_2\text{O}(1-x)\text{Na}_2\text{O}:3\text{SiO}_2$  bei  $396^\circ\text{C}$ .

Wie in den Natrium–Cäsium Silikatgläsern findet man auch für andere Misch–Alkali–Gläser ganz allgemein, dass die Zugabe der zweiten Ionenart im Vergleich zu dem „Single Ion“-Glas zu einer drastischen Abnahme der Diffusivität der Ionen der ersten Ionenart führt. Dabei ist es scheinbar gleichgültig, ob das zweite Ion größer oder kleiner ist. Durch weiteres Ersetzen der ersten Ionen wird deren Diffusivität weiter gesenkt, während gleichzeitig die Diffusivität der Ersatzionen zunimmt. Da sich die Diffusivitäten der Ionenarten zunächst stark unterscheiden, wird der Ladungstransport fast ausschließlich durch die Ionen der mobileren Ionenart getragen. Ab einer bestimmten Zusammensetzung schneiden sich die Diffusivitätskurven und der Ladungstransport wird fortan von der anderen Ionenart bestimmt. Am Übergang selbst ist die Diffusivität der mobileren den Ladungstransport bestimmenden Ionenart minimal, so dass hier auch die Leitfähigkeit der Gläser minimal ist.

### 2.4. Wechselstromleitfähigkeit ionischer Gläser

Die wesentlichen Eigenschaften der Wechselstromleitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  im Bereich niedriger Frequenzen  $\omega$ , d.h. unterhalb weniger MHz, sind seit langem bekannt [10].

Ein typisches Beispiel der Leitfähigkeitsdispersion zeigt die Abb. 2.8. Bei niedrigen Frequenzen findet man üblicherweise ein Plateau in  $\sigma(\omega)$ , das als Gleichstrom-Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{dc}}$  interpretiert wird. Oberhalb einer von  $\sigma_{\text{dc}}$  abhängigen Übergangsfrequenz kann die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit annähernd durch ein Potenzgesetz  $\sigma_\omega \propto \omega^n$  beschrieben werden, wobei  $n$  nahe 1 ist.

Frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessungen desselben Glases bei verschiedenen Temperaturen zeigen ein bemerkenswertes Skalierungsverhalten. Bei allen Temperaturen und



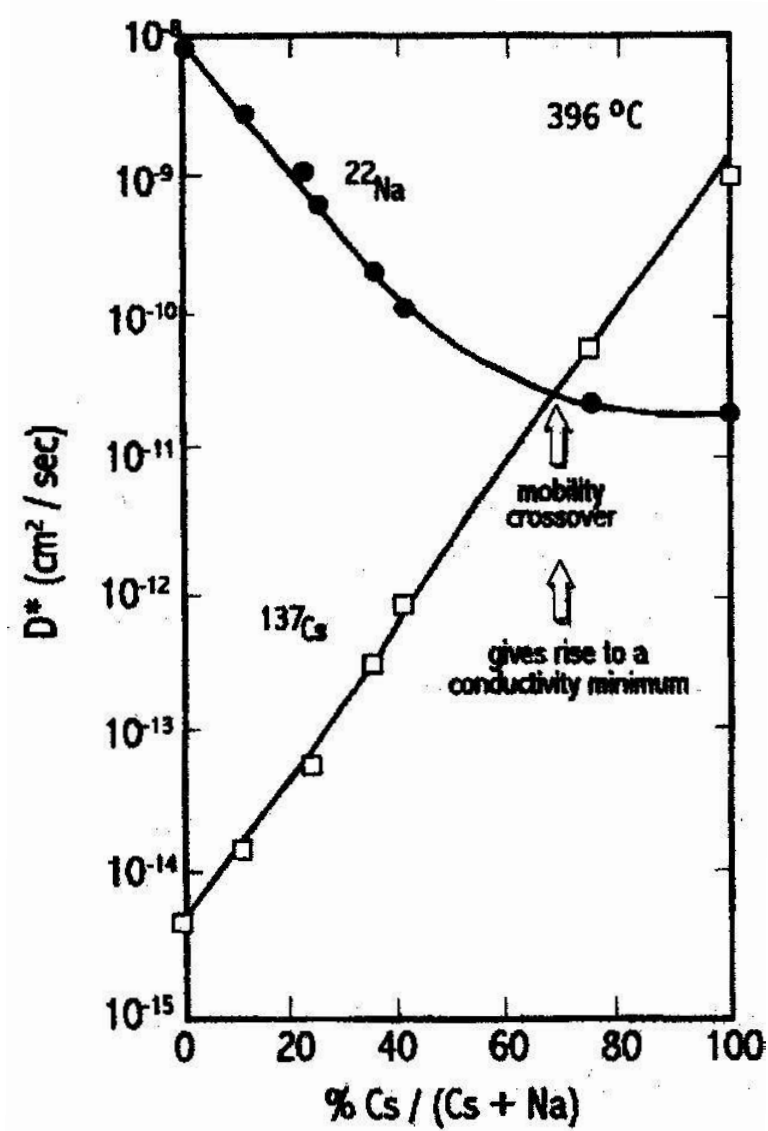


Abbildung 2.7.: Diffusionskonstanten der Na- und Cs-Ionen in  $(\text{Na}, \text{Cs})_2\text{O}:3\text{SiO}_2$  Gläsern bei  $396^\circ\text{C}$  aus Tracer-Diffusionsmessungen. Nach Jain, Peterson und Downing [3].

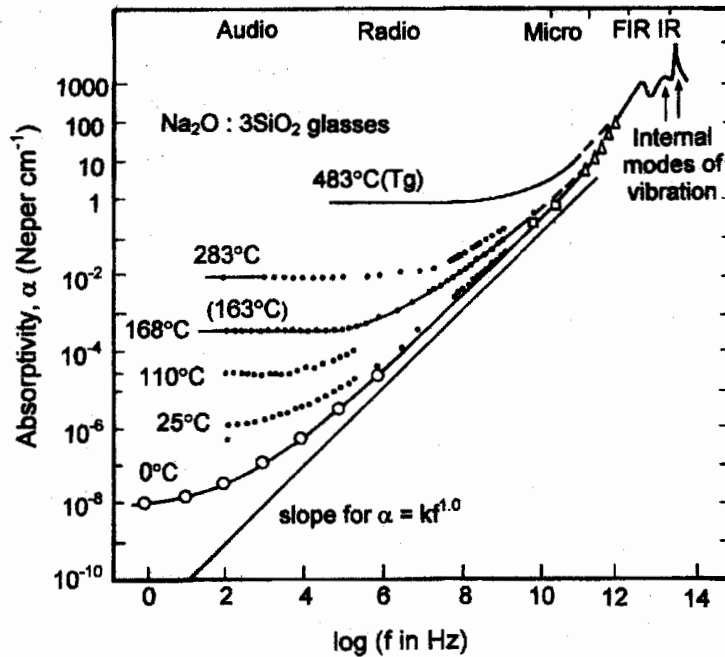


Abbildung 2.8.: Absorptions- und Leitfähigkeitsspektrum von  $\text{Na}_2\text{O}:\text{3SiO}_2$  Gläsern bei verschiedenen Temperaturen. Nach Burns u.a. [11].

allen Frequenzen folgt die Leitfähigkeit einer einzigen Skalierungsfunktion  $f$

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\text{dc}} f\left(\frac{\omega}{\sigma_{\text{dc}} T}\right), \quad (2.3)$$

so dass bereits das gesamte Spektrum der Leitfähigkeit (unterhalb einiger MHz) bei jeder beliebigen Temperatur vollständig durch die jeweilige Gleichstromleitfähigkeit bestimmt ist. Die Abb. 2.9 zeigt die Leitfähigkeitsspektren eines  $0.3\text{Na}_2\text{O}:0.7\text{B}_2\text{O}_3$  Glases bei verschiedenen Temperaturen. Durch die geeignete Skalierung der Messergebnisse fallen alle Spektren auf eine einzige „Master“-Kurve zusammen (siehe Abb. 2.10).

Diese typischen Eigenschaften der Wechselstromleitfähigkeit einschließlich des bemerkenswerten einfachen Skalierungsverhaltens sind jedoch nicht einzigartig, sondern werden in einer Vielzahl amorpher Leiter beobachtet [13]. Obwohl die untersuchten Materialien und die jeweiligen Transportmechanismen sich stark unterscheiden, zeigen alle diese Materialien sehr ähnliche Leitfähigkeitsspektren und Temperaturabhängigkeiten. Die Literatur kennt deshalb den Begriff des „universal' dielectric response“ (UDR), und es erscheint unwahrscheinlich, dass man aus der Frequenz- oder der Temperaturabhängigkeit irgendwelche Details über den Transportmechanismus herausfinden kann [14].

In einer kürzlichen Veröffentlichung haben Roling, Happe, Funke und Ingram [12] für Natriumborat Gläser,  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , eine erweiterte Skalierungseigenschaft gefunden. Sie konnten zeigen, dass sogar die Leitfähigkeitsspektren unterschiedlicher Gläser

2. Grundlegende experimentelle Eigenschaften des Ladungstransports in ionischen Gläsern

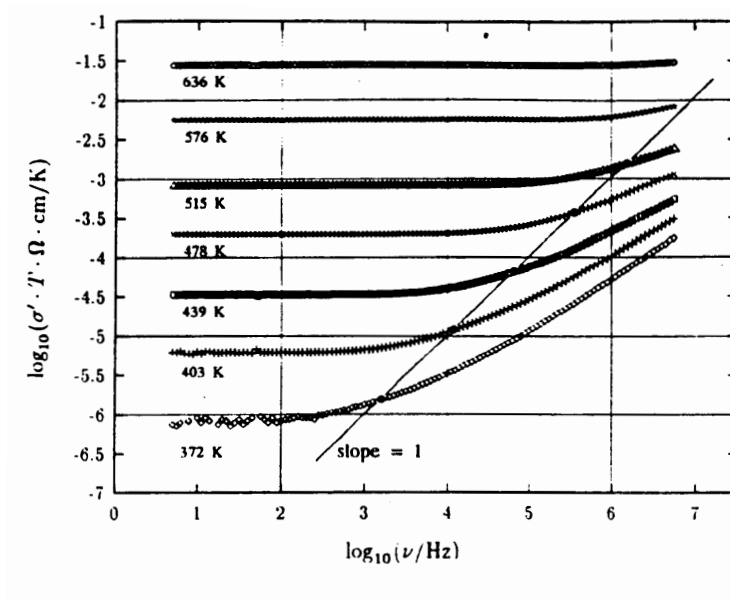


Abbildung 2.9.: Leitfähigkeitsspektren für  $0.3\text{Na}_2\text{O}:0.7\text{B}_2\text{O}_3$  Gläser bei verschiedenen Temperaturen. Nach Roling, Happe, Funke und Ingram [12].

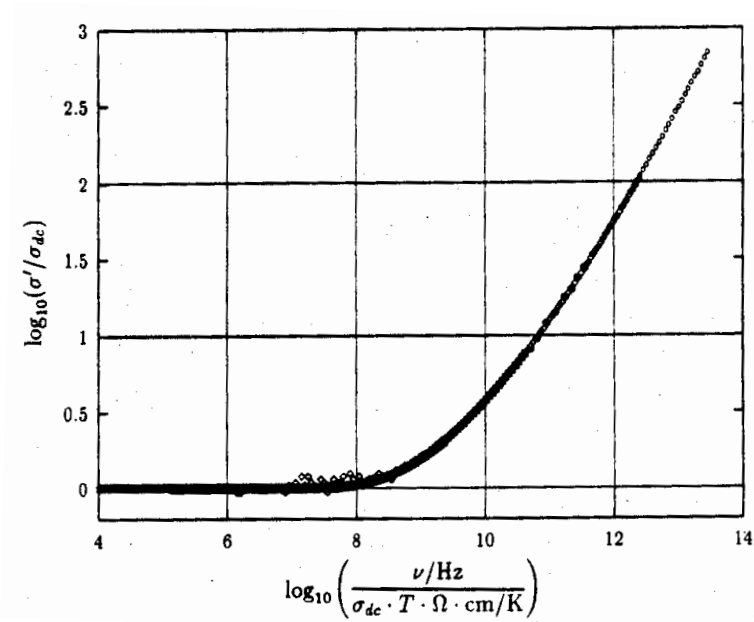


Abbildung 2.10.: „Master“-Kurve der Leitfähigkeit für  $0.3\text{Na}_2\text{O}:0.7\text{B}_2\text{O}_3$ . Nach Roling, Happe, Funke und Ingram [12].

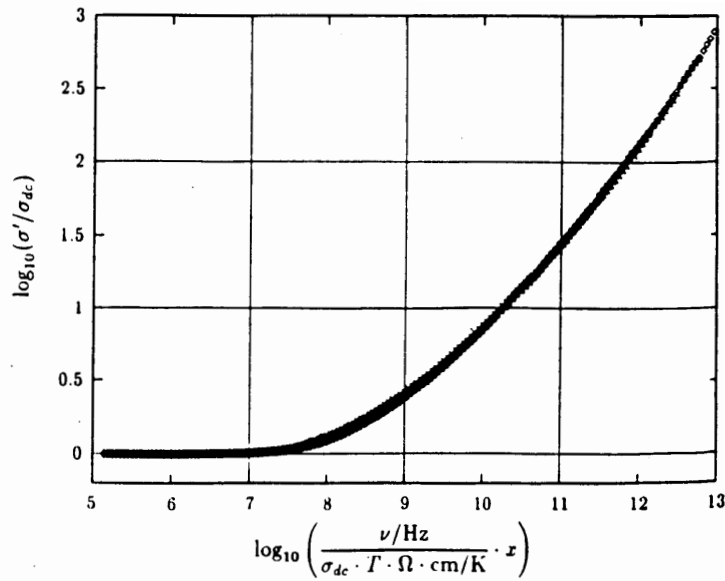


Abbildung 2.11.: „Master“-Kurve der Leitfähigkeit für  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  Gläser, wobei die Ionenkonzentration  $x$  als zusätzlicher Skalierungsparameter mit einbezogen wurde. Nach Roling, Happe, Funke und Ingram [12].

mit einer einzigen Skalierungsfunktion in Deckung gebracht werden können. Nimmt man Gläser einer Art, z.B. Natriumboratgläser, aber mit unerschiedlichen Ionenkonzentrationen  $x$  und bestimmt für eines das Leitfähigkeitsspektrum, so lassen sich wiederum die gesamten Leitfähigkeitsspektren aller anderen dieser Gläser allein aus ihren jeweiligen Gleichstromleitfähigkeiten vorhersagen.

Die Abb. 2.11 zeigt die Skalierbarkeit der Leitfähigkeitsspektren verschiedener Natriumboratgläser.

Die Skalierungsfunktion  $f'$  enthält gegenüber der bekannten Skalierungseigenschaft als zusätzlichen Parameter nur die Ionenkonzentration  $x$ ,

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\text{dc}} f' \left( \frac{\omega}{\sigma_{\text{dc}} T} x \right). \quad (2.4)$$

Dabei scheint die Skalierungsfunktion  $f'$  nahezu unabhängig von dem untersuchten Glas zu sein [1]. Jedoch konnte diese erweiterte Skalierungseigenschaft nicht in allen Gläser beobachtet werden [15].

# 3. Modell der Glas–Struktur und zusammensetzungsbedingte Veränderungen

Gläser als amorphe Festkörper besitzen keine Translations– oder Rotationssymmetrien und damit einhergehend keine langreichweitige periodische Ordnung der Struktur wie Kristalle. Auf kurzen Längenskalen, d.h. wenigen Angström, weisen jedoch auch amorphe Festkörper im allgemeinen eine weitgehende strukturelle Ordnung auf. Selbst in nicht kovalent bindenden Materialien ist der Abstand zum nächstem Nachbar–Atom aufgrund der Packungsbeschränkungen nie statistisch zufällig.

Durch spektroskopische Untersuchungen läßt sich die lokale Struktur (bis zum zweiten Nachbarn) und ihre Ordnung, wie z.B. die Geometrie der  $\text{SiO}_4$  Tetraeder in Silikat Gläsern, sehr gut bestimmen. Über diese lokale Struktur hinaus können dagegen die experimentellen Methoden bisher nur wenig aussagen [16]. Auch Computersimulationen liefern nur bedingt aussagekräftige Informationen. Z.B. werden sie wegen der limitierten Rechenzeit nur in endlichen Systemen und bei hohen Temperaturen durchgeführt und die direkte Übertragbarkeit der Simulationsergebnisse auf größere Systeme oder auf niedrigere Temperaturen ist zumindest fraglich. Aufgrund der Schwierigkeiten, die Struktur amorpher Materialien über die lokale Struktur hinaus zu bestimmen, ist man auf Strukturmodelle angewiesen. Diese Modelle sollten mit den experimentell bestimmbar lokalen Strukturen übereinstimmen und darüber hinaus auch den weniger aussagekräftigen Messungen nicht widersprechen. Z.B. kann man anhand der Modelle Streuexperimente simulieren und mit den entsprechenden Messdaten vergleichen.

## 3.1. Das „Continuous Random Network“–Modell der Glas–Struktur

Für amorphe Materialien mit ionisch–kovalenten Bindungen, wie es die in dieser Arbeit behandelten ionischen Gläser sind, ist das geeigneteste Modell für die Glasstruktur das „Continuous Random Network“ (CRN) Modell. Es wurde bereits 1932 von Zachariasen vorgeschlagen [17] und findet heute immer mehr experimentelle Bestätigung [16].

In dem CRN sind alle Atome mit der ihren chemischen Valenzen entsprechenden Anzahl benachbarter Atome verbunden, d.h. es gibt keine Koordinationsdefekte und die Modellstruktur ist kontinuierlich (engl.: „continuous“). Strukturelle Unordnung entsteht in dem Modell durch kleine Variationen in der Bindungslänge ( $\Delta r/r \approx 10^{-3}$ ) und durch größere in den Bindungswinkeln ( $\Delta\theta/\theta \approx 10^{-1}$ ) benachbarter Atome. Die Translationsymmetrie des Kristalles wird aber hauptsächlich durch Fluktuationen in dem Anordnungswinkel benachbarter elementarer Struktureinheiten zerstört. In Silikat-Gläsern können z.B. zwei  $\text{SiO}_4$  Tetraeder, die nur ein gemeinsames Sauerstoffatom besitzen, nahezu beliebige Rotationswinkel um die gemeinsame Achse durch ihre beiden Siliziumatome einnehmen. Eine breite Verteilung dieser Winkel verhindert jede strukturelle Erinnerung eines Ortes an die lokale Struktur eines anderen nur wenige Atomabstände entfernten Ortes.

Was die in dieser Arbeit behandelten Oxidgläser betrifft, so beschreibt das CRN-Modell die Struktur von Oxidgläsern als Netzwerk von Tetraedern bzw. Dreiecken von Sauerstoffatomen, in dessen Zentren die Ionen wie  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  usw. sitzen. Einzelne Polyeder sind über gemeinsame Sauerstoffatome („bridging oxygen ions“) miteinander verbunden und bilden so ein unregelmäßiges Netzwerk mit zum Teil großen Zwischenräumen. Sauerstoffatome, die nur zu einem Polyeder gehören, bezeichnet man als „non-bridging oxygen ions“. In einem reinen Oxidglas, also ohne zusätzliche Ionen, wären die nicht brückenbildenden Sauerstoffatome Koordinationsdefekte und deshalb im CRN-Modell nicht vorhanden.

Anders sieht es bei Oxidgläser mit signifikanter Ionenkonzentration aus. Durch die Zugabe von den sogenannten „network modifier“ ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  usw.) zu den „network former“ ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usw.) bei der Präparation der Gläser kann die Zahl der „non-bridging oxygen ions“ drastisch erhöht werden. Einfach gesagt, „brechen“ die zusätzlichen Sauerstoffatome die Sauerstoffbrücken des Netzwerks auf. Dabei wird je eine Brücke durch zwei, negativ geladene, „non-bridging oxygen“-Atome ersetzt. Die Ladungsneutralität wird durch die gleichzeitig zugefügten Kationen gewahrt, die sich in den Zwischenräumen der Glasstruktur an die negativ geladenen Sauerstoffatome anlagern (siehe Abb. 3.1).

Die durch die „network former“ gebildete Netzwerkstruktur des CRN wird also durch die Hinzugabe der Kationen modifiziert. Dieses auf dem CRN basierende Strukturmodell für ionische Gläser wird deshalb in der Literatur häufig „modified random network“ (MRN) genannt [19].

Uneinigkeit besteht in der Literatur darüber, ob die Kationen homogen verteilt sind, oder ob sie zur Clusterbildungen neigen. Während Molekulardynamik-Simulationen auf die Existenz von Kationen-reichen und Kationen-armen Bereichen innerhalb der Glasstruktur hinweisen [19, 20], lassen sich NMR Studien besser mit einer homogenen Ionenverteilung beschreiben [21, 22, 23, 24]. Wegen der bekannten Schwierigkeiten aus Computersimulationen die Struktur bei niedrigen Temperaturen zu bestimmen halte ich die NMR Studien für belastbarer, eine homogene Verteilung der Ionen daher für wahrscheinlicher.

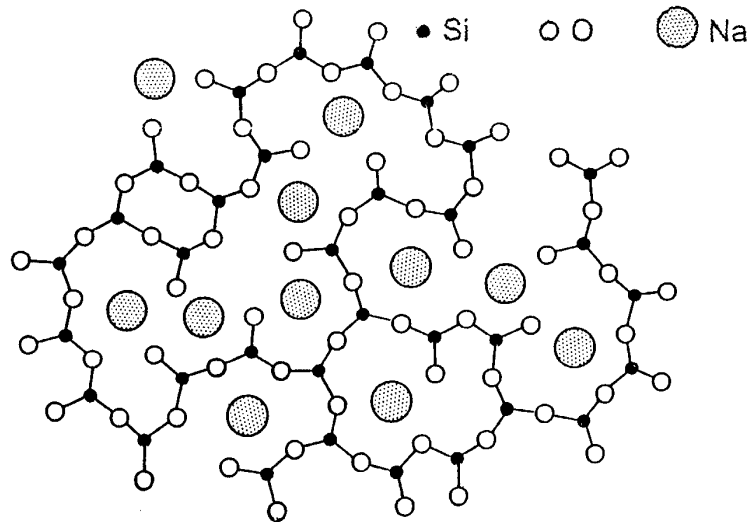


Abbildung 3.1.: Das „Random Network“-Strukturmodell für Alkali-Silicat-Gläser nach Warren und Bischoe [18]. Wegen der 2-dimensionalen Darstellung werden nur drei der vier Siliziumbindungen dargestellt. Die vierte Bindung zeigt abwechselnd in das Papier hinein bzw. aus ihm heraus.

### 3.2. Ionischer Transport in dem Glasstrukturmodell

Für die Formulierung eines Transportmodells der Ionen innerhalb des Glases ist es nicht nur entscheidend, wo sich die Ionen typischerweise in der Glasstruktur aufhalten, sondern auch wie sie sich durch die Struktur bewegen und welche Energiebarrieren sie dazu überwinden müssen. Z.B. wird sich die Gesamtenergie eines Platzes als lokales Subsystem des Glases ändern je nachdem ob der Platz und von welchem Kation (z.B. Li oder Na) besetzt ist oder nicht. Wegen der Unterschiedlichkeit der Plätze wird sich auch ihre Energieänderung unterscheiden und die entscheidende Frage ist wie? Leider ist zur Beantwortung dieser Fragen das Wissen über die komplexe Struktur der verschiedenen Gläser bei weitem nicht ausreichend, obwohl es in den letzten Jahren durch neue Methoden rapide zugenommen hat und zunimmt. Zu erwähnen sind dabei Methoden wie NMR Techniken, X-ray und extended X-ray-Absorption Fine Structure Spectroscopy (XFAS und EXAFS), konventionelle Röntgen und Neutronenstreuung, infrarot und Raman Spektroskopie, X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS) sowie ab initio molekular Rechnungen und molekular Dynamiksimulationen (siehe [8] und Referenzen darin).

Bis das Wissen für eine quantitative Beschreibung der Plätze und damit eventuell auch des Ionentransports ausreicht, ist man auf Näherungen und Annahmen über die Glasstruktur und die bevorzugten Ionenplätze darin beschränkt. Meines Erachtens muss ein Transportmodell in seiner Grundform sehr allgemein gültig sein, da die experimentellen Eigenschaften der Gläser in Hinblick auf den Ionentransport qualitativ immer

### *3. Modell der Glas-Struktur und zusammensetzungsbedingte Veränderungen*

---

übereinstimmen, obwohl die Gläser selbst sehr unterschiedlich sein können.



## 4. Formulierung eines möglichen Transportmodells ionischer Gläser

Das Ziel ist es, ein möglichst allgemeines Transportmodell zu formulieren, das die qualitativ gleichen Transporteigenschaften der verschiedenen Gläser erklären kann und nicht auf spezifische Eigenschaften einzelner Gläser angewiesen ist.

Allen ionischen Gläsern gemein ist, dass die Kristallisation bzw. die Glasbildung ein Zusammenspiel zwischen den Bindungsbedingungen der Kationen für die Bildung energetisch günstiger Umgebungen (Plätze) und der Fähigkeit der anionischen Glasstruktur, diese günstigen Plätze auszubilden, ist. Während der Glasbildung durch Abkühlung aus der Schmelze verhindert die Kinetik die thermodynamisch günstige Bildung einer stabilen kristallinen Struktur. Daher werden nicht alle Kationen während der Glasbildung in der Lage sein, sich optimale Umgebungen in der Glasstruktur vergleichbar mit denen der entsprechenden kristallinen Verbindung zu schaffen. Daraus resultiert eine energetische Verteilung der Kationen-Plätze in der die Kationen im Gegensatz zu kristallinen Verbindungen auch nicht optimale Plätze besetzen [25].

Da der Ladungstransport durch die Kationen getragen wird, müssen diese durch die Glasstruktur wandern können, wobei angenommen wird, dass das Netzwerk der Polyeder weitgehend starr bleibt. Da zwei Kationen nicht denselben Platz besetzen können, müssen innerhalb der Glasstruktur mehr Kationenplätze als Kationen vorhanden sein. Der Ladungstransport erfolgt dann durch das Hüpfen (engl. „to hopp“) der Kationen zwischen benachbarten Plätzen.

Die grundlegenden Eigenschaften, die ein Transportmodell der Ionen in Gläsern aufweisen muss, sind deshalb die Existenz ausreichender lokalisierter Zustände zwischen denen die Ionen hüpfen können und die eine energetische Verteilung aufweisen. Wünschenswert wäre auch die zusätzliche Einbeziehung der Coulomb-Wechselwirkung der Kationen untereinander. Es zeigt sich jedoch, dass die analytische Behandlung eines solchen Modells äußerst schwierig ist und bisher nicht gelöst wurde. Da meines Erachtens die Coulomb-Wechselwirkung allein wichtige Transporteigenschaften, wie z.B. den Misch-Alkali-Effekt, nicht erklären kann, sollte auf sie zugunsten der energetischen Ordnung der Kationenplätze zunächst verzichtet werden (vgl. dazu Kap. 10).

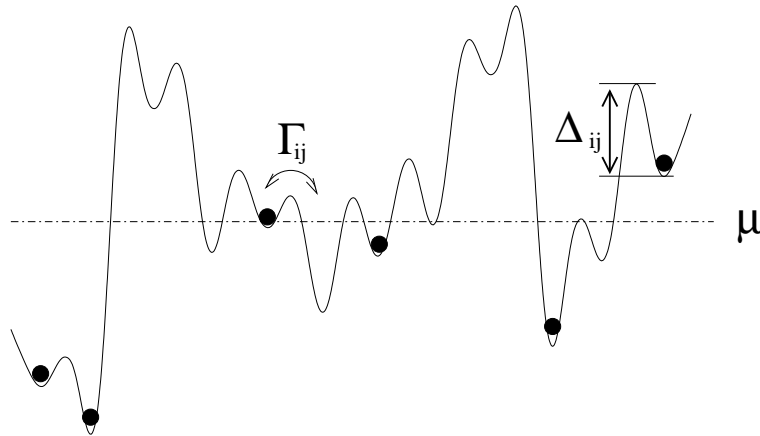


Abbildung 4.1.: Potentialrelief oder Energielandschaft der Ionen entlang einer zufälligen Raumrichtung in dem „Random Energy“-Modell. Die Ionen halten sich vorwiegend in den Minima des Potentials, den Ionenplätzen, auf. Um von einem Platz  $i$  zu einem benachbarten Platz  $j$  zu hüpfen, müssen die Ionen zusätzlich zu dem Energieunterschied der beiden Plätze die dazwischen liegende Energiebarriere  $\Delta_{ij}$  überwinden. Im thermischen Gleichgewicht besetzen die Ionen entsprechend der Fermiverteilung und ihres chemischen Potentials  $\mu$  die jeweiligen Ionenplätze.  $\Gamma_{ij}$  bezeichnet die Sprungrate an Ionen zwischen benachbarten Plätzen.

## 4.1. Das „Random Energy“-Modell

Die oben genannten grundlegenden Eigenschaften werden durch das „Random Energy“-Modell, das von Stevels bereits 1957 formuliert wurde [26], erfüllt. In diesem Modell bildet das anionische Netzwerk ein starres Potentialrelief, in dem sich die Ionen bewegen können. Ein Beispiel einer solchen Energielandschaft zeigt die Abbildung 4.1. In ihr ist die potentielle Energie der Ionen über dem Ort für eine beliebige Raumrichtung dargestellt. Die lokalisierten Zustände (Kationenplätze) sind die jeweiligen Minima dieser „Energielandschaft“.

Welche physikalischen Kräfte die Höhe des Potentials an einem Ort bestimmen, ist für das Modell unerheblich. Natürlich bestimmen diese Kräfte, wie z.B. die Coulomb-Wechselwirkung der Kationen mit dem „non-bridging-oxygen“ oder die strukturelle Anpassungsenergie der Umgebung, das Potential. Da darüber aber wenig bekannt ist, kann und muss die Energielandschaft den experimentellen Transporteigenschaften angepasst werden. Nochmals zu betonen ist, dass *keine* Wechselwirkungen zwischen den Kationen selbst angenommen werden. D.h. sowohl die direkte Coulomb-Wechselwirkung der Kationen als auch denkbare indirekte Wechselwirkungen über das Glasnetzwerk werden vollständig vernachlässigt. Als einzige Kationen-Wechselwirkung enthält das Modell die vernünftige Annahme, dass keine zwei Kationen denselben Platz besetzen können.

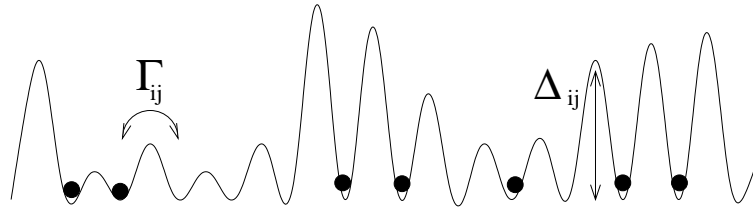


Abbildung 4.2.: Typische Energielandschaft des „Random Barrier“-Modells.

Indirekte Wechselwirkungen wurden zum einen aufgrund ihrer engen Verknüpfung mit der jeweiligen Glasstruktur vernachlässigt, da ihre Einbeziehung dem Ziel eines allgemeinen Transportmodells widerspräche. Zum anderen sind die Wirkung und das Ausmaß solcher Wechselwirkungen noch sehr unklar und daher rein spekulativ. Der Grund für die Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung ist, dass es bisher keine analytische Beschreibung des Ionentransports in einer ungeordneten Energielandschaft mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung gibt.

Beim Sprung zu einem benachbarten Platz, muss das Kation ein Maximum in der Energielandschaft überwinden. Die Herkunft dieser Barriere ist für das Modell wiederum unerheblich. Das „klassische“ Modell von Anderson und Stuart [27] beinhaltet neben der Coulombbarriere durch die elektrostatische Bindung der positiv geladenen Kationen an die negativen Sauerstoffatome auch zwischenzeitliche strukturelle Veränderungen der lokalen Glasstruktur. Die Vorstellung dabei ist, dass die Ionen, um zum benachbarten Platz zu gelangen, die dazwischen liegende Struktur erst aufweiten müssen.

Während eine Abschätzung der Höhe der strukturellen Barrieren schwierig erscheint, haben Greaves und Ngai [20] mit Hilfe von aus XAFS-Messungen gewonnenen Kation-Kation und Kation-Sauerstoff Abständen die Coulombbarriere auf 0,1–0,2 eV abgeschätzt. Wegen der Variation dieser Abstände und der wahrscheinlichen Variation der strukturellen Barrieren wird in dem Modell neben einer energetischen Verteilung der Energieminima auch eine Verteilung der Barrierenhöhen angenommen.

#### 4.1.1. Variationen des „Random Energy“-Modells

##### Das „Random Barrier“-Modell

Eine Variation des „Random Energy“-Modells ist das „Random Barrier“-Modell. Dabei wird angenommen, dass alle Kationenplätze isoenergetisch sind und nur die Barrierenhöhen zwischen den Plätzen verteilt sind (siehe Abb. 4.2).

Dem Einwand, dass eine isoenergetische Verteilung der Kationenplätze unwahrscheinlich ist, kann entgegen gehalten werden, dass im Falle einer breiten Verteilung der Barrierenhöhen eine engere Verteilung der Platzenergien für die Berechnung des Ladungstransports vernachlässigbar ist. Svare, Borsa, Torgeson und Martin [28] und später Sen, George und Stebbins [9] haben gezeigt, dass die experimentellen Phänomene mit Hilfe des „Random Barrier“-Modells qualitativ und auch quantitativ beschrieben werden

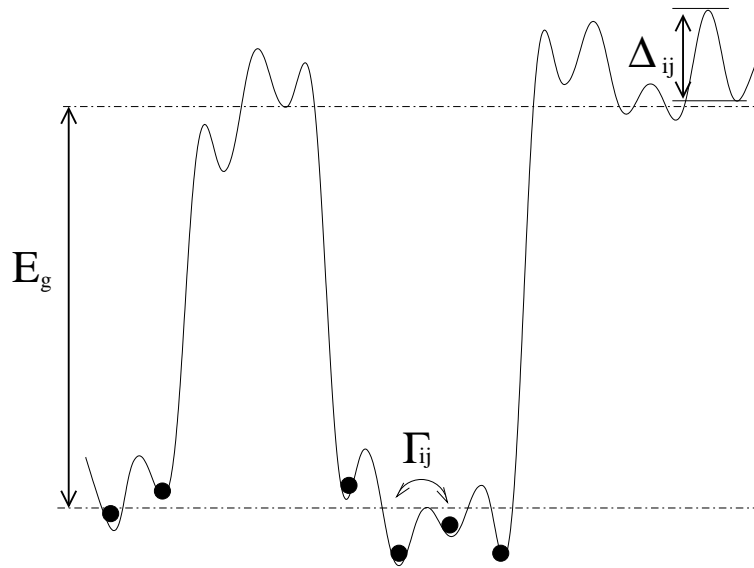


Abbildung 4.3.: Das „Halbleiter“-Modell der Energielandschaft. In ihm schaffen sich die Ionen während der Glasbildung ihre für sie günstigen Ionenplätze selbst. Diese liegen dann energetisch wesentlich günstiger als Plätze, die nicht von den Ionen beeinflusst wurden.

können. Allerdings mussten sie dazu annehmen, dass sich die Barrierenhöhen mit der Kationkonzentration bzw. dem Mischungsverhältnis verschiedener Kationenarten stark und entsprechend den experimentellen Ergebnissen ändern. Es zeigt sich, dass in dem allgemeineren „Random Energy“-Modell diese Annahme nicht notwendig ist.

### Das „Halbleiter“-Modell

Eine weitere Variation des „Random Energy“-Modells ist ein Modell, das hier „Halbleiter“-Modell genannt werden soll. Es scheint vernünftig anzunehmen, dass Plätze, an denen sich während der Glasbildung kein Kation aufgehalten hat, energetisch höher liegen als die Plätze, an denen sich während der Glasbildung ein Kation aufgehalten und die dortige lokale Struktur eventuell zu seinen Gunsten beeinflusst hat. Einfach gesagt, geht das Modell davon aus, dass sich die Ionen während der Glasbildung ihre für sie günstigen Plätze selbst schaffen. Die Abbildung 4.3 zeigt eine typische, dem „Halbleiter“-Modell entsprechende energetische Verteilung der Ionen-Plätze.

Anhand der Frequenzabhängigkeit der Aktivierungsenergie zeigt sich aber, dass die Energielücke zwischen den in der Glasbildung besetzten und unbesetzten Plätzen vernachlässigbar gering gegenüber der Energievariationen der beiden Platzarten selbst sein muss. Eine deutliche Energielücke, wie sie z.B. in Halbleitern auftritt, würde zu einer über einem breiten Frequenzbereich konstanten Aktivierungsenergie, die der Energielücke entspricht, führen. Die Ionen müssen ja zuerst genau diese Energielücke überwinden, um zu

einem unbesetzten Platz zu gelangen und so zur Leitfähigkeit bei Frequenzen unterhalb der Vibrationsfrequenz beizutragen.

Eine mögliche Erklärung für das Verschwinden dieser Energielücke ist die Annahme, dass die Ionen während der Glasbildung wandern, sich dabei unterschiedlich lange auf verschiedenen Plätzen aufhalten und so alle während der Glasbildung besuchten Plätze für sich entsprechend ihrer Aufenthaltsdauer energetisch günstiger gestalten. Daraus würde dann eine energetische Verteilung der Plätze resultieren, die keine große Lücke mehr aufweisen muss.

Diese Annahme allein erklärt auch die starke Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Ionenkonzentration, da umso mehr Plätze energetisch günstig gestaltet werden, je mehr Ionen vorhanden sind. Um durch das System zu gelangen, könnten die Ionen dann ausschließlich günstige Plätze benutzen.

Jedoch widerspricht diese Annahme meines Erachtens dem Misch–Alkali–Effekt. Eine höhere Ionenkonzentration führt der Annahme nach dazu, dass mehr Plätze günstig gestaltet werden und so die Ionen besser wandern können. Es ist aber nicht anzunehmen, dass verschiedene Ionen die Plätze für die jeweils andere Ionenart energetisch ähnlich oder sogar schlechter gestalten als es ohne diese der Fall wäre. Die Leitfähigkeit von Misch–Alkali–Gläsern mit einer hohen Ionenkonzentration müsste der Annahme nach wesentlich höher sein, als die der jeweiligen „Single Ion“ Gläser mit einer niedrigeren Konzentration. Wie in Kap. 2 ausgeführt, wird das genaue Gegenteil beobachtet.

Daher ist die Ionenkonzentration meines Erachtens für die energetische Verteilung der Plätze nicht entscheidend im Hinblick auf die Erklärung der Leitfähigkeitsphänomene. Sie kann deshalb in erster Näherung als weitgehend unabhängig von der Ionenkonzentration angenommen werden.

### **Exponentielle energetische Verteilung der Ionenplätze**

Die genaue analytische Berechnung der Leitfähigkeit, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt wird, zeigt, dass eine starke energetische Verteilung der Ionenplätze angenommen werden muss, um die experimentellen Leitfähigkeitsdaten zu beschreiben. Dies ergibt sich hauptsächlich durch die starke nichtlineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ionenkonzentration und der Bedingung, diese mit einer von der Konzentration weitgehend unabhängigen Platzverteilung nachzuvollziehen.

Weiterhin wird sich zeigen, dass die Barrierenverteilung im Vergleich zu der energetischen Verteilung der Ionenplätze gering sein muss. Die genaue Form der Barrierenverteilung spielt bei der Beschreibung der Leitfähigkeitsphänomene keine wesentliche Rolle. Der Einfachheit halber wird deshalb für die Barrierenverteilung eine Gauss–Funktion und für die Zustandsdichte eine Exponentialfunktion angenommen.

Zuvor wird in den nächsten Kapiteln jedoch dargestellt, wie die Leitfähigkeit in dem „Random Energy“-Modell berechnet werden kann.

# 5. Der Hopping–Transport im „Random Energy“-Modell: Teil I

## 5.1. Der Elementare Hopping–Prozess

Der Ladungstransport in Gläsern erfolgt durch Sprünge der Kationen zu benachbarten Plätzen. Im Gegensatz zu Elektronen in dotierten Halbleitern können die Ionen nur zu den direkt benachbarten Plätzen wechseln. Ein Hopping–Prozess zu weiter entfernten Plätzen („next–nearest neighbours“) z.B. durch Tunneln ist nicht möglich.

Bei dem Sprung müssen die Kationen sowohl die Barriere  $\Delta_{ij}$  zwischen den Plätzen als auch eine mögliche Differenz in den Energien  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_j$  der beiden Kationenplätze überwinden. Beides muss in der Sprungwahrscheinlichkeit zwischen den benachbarten Plätzen berücksichtigt werden. Zudem muss die aus der Sprungwahrscheinlichkeit resultierende Sprungrate im thermischen Gleichgewicht die Bedingung des „detailed balance“ erfüllen. Das Prinzip des „detailed balance“ verlangt, dass im thermischen Gleichgewicht im zeitlichen Mittel genauso viele Ionen von einem Platz  $i$  zu einem benachbarten Platz  $j$  hüpfen wie umgekehrt von  $j$  nach  $i$ .

Die von Maass [8] gewählte symmetrische Sprungwahrscheinlichkeit

$$\gamma_{ij} = \gamma_0 \exp \left( -\frac{\Delta_{ij}}{kT} - \frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{2kT} \right), \quad (5.1)$$

mit  $\gamma_0$  als „attempt–to–escape“-Frequenz, erfüllt diese Bedingung. Es ist aber nicht einzu- sehen, warum ein negativer Energieunterschied zwischen dem Ausgangszustand und dem Endzustand die Sprungwahrscheinlichkeit erhöhen sollte. Maass rechtfertigt seine An- nahme damit, dass andere Sprungwahrscheinlichkeiten, die in Einklang mit dem Prinzip des „detailed balance“ stehen, nur zu geringfügigen Abweichungen in den langreichwei- tigen Transporteigenschaften führen sollten. Für den Spezialfall des ein–dimensionalen Transports nicht wechselwirkender Teilchen in einer Gauß–artigen Zustandsdichte findet man jedoch stark unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit, wenn man zum einen symmetrische Sprungraten wie in Glg. (5.1) wählt und zum anderen modifizierte Miller–Abrahams Raten, die ebenfalls das Prinzip des „detailed balance“ er- füllen, verwendet [29]. Insofern kann die Verwendung physikalisch umstrittener Sprung- wahrscheinlichkeiten wie die der Glg. (5.1) nicht ohne weiteres als unproblematisch an- gesehen werden.

Für den Hopping-Transport von Elektronen zwischen lokalisierten Zuständen haben Miller und Abrahams eine detailliertere Analyse durchgeführt [30]. Sie gehen davon aus, dass ein Elektron ein Phonon absorbieren muss, um zu einem energetisch höheren Zustand zu gelangen. Umgekehrt muss ein Elektron ein Phonon emittieren, wenn es in einen tieferen Zustand springt. Für hinreichend tiefe Temperaturen, d.h.  $|\epsilon_j - \epsilon_i| > kT$ , ergibt die detaillierte Betrachtung [30, 31]

$$\gamma_{ij} = \gamma_0 e^{-2r_{ij}/\alpha} \begin{cases} 1 & \epsilon_j - \epsilon_i < 0 \\ \exp\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{kT}\right) & \epsilon_j - \epsilon_i > 0 \end{cases} \quad (5.2)$$

als Sprungwahrscheinlichkeiten der Elektronen zwischen lokalisierten Zuständen. Dabei sind  $r_{ij}$  der Abstand der Zustände und  $\alpha$  die Lokalisierungslänge der Wellenfunktionen. Die exponentielle Abhängigkeit von der Sprungweite  $r_{ij}$  resultiert aus der Möglichkeit der Elektronen über größere Entfernungen zu tunneln.

Die Sprungwahrscheinlichkeiten in Glg. (5.2) werden üblicherweise Miller-Abrahams Wahrscheinlichkeiten genannt und sind inzwischen wegen ihres Erfolgs in der Beschreibung zahlreicher Systeme für den elektronischen Hopping-Transport allgemein akzeptiert. In Anlehnung an Glg. (5.2) werde ich deshalb

$$\gamma_{ij} = \gamma_0 e^{-\frac{\Delta_{ij}}{kT}} \begin{cases} 1 & \epsilon_j - \epsilon_i < 0 \\ \exp\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{kT}\right) & \epsilon_j - \epsilon_i > 0 \end{cases} \quad (5.3)$$

als Sprungwahrscheinlichkeit für die Ionen annehmen. Der Tunnelterm wird dabei durch die exponentielle Abhängigkeit der Sprungwahrscheinlichkeit von der Barriere ersetzt, da die Ionen nicht tunneln können. Es ist leicht nachzuprüfen, dass die gewählten Sprungwahrscheinlichkeiten das Prinzip des „detailed balance“ erfüllen.

Bei der Herleitung der Sprungwahrscheinlichkeit der Elektronen, wird angenommen, dass der Sprung durch Absorption bzw. Emission von Phononen zustande kommt. Die „attempt-to-escape“-Frequenz  $\gamma_0$  hängt deshalb zwar von der Elektron-Phonon-Kopplungsstärke, der Zustandsdichte der Phononen und anderen Materialeigenschaften ab, aber nur schwach von den Lokalisationsenergien der Elektronen [31]. Die „attempt-to-escape“-Frequenz kann deshalb als konstant für alle Zustände angesehen werden und sollte in der Größenordnung der Phononenfrequenz (ca.  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) liegen.

Für das Hopping der Ionen findet man in der Literatur häufig einen anderen Ansatz zur Bestimmung von  $\gamma_0$ . Dabei wird angenommen, dass die „attempt-to-escape“-Frequenz gleich der Oszillator-Frequenz der Ionen in dem Potential-Minimum an dem Ionenplatz ist. Diese hängt natürlich von der Krümmung des Potentials ab und ist damit im allgemeinen für unterschiedliche Plätze verschieden. In einem „Random Barrier“-Modell mit einem Sinus-Potential findet man z.B., dass die „attempt-to-escape“-Frequenz ungefähr gleich  $(\Delta/2m)^{1/2}/d$  sein muss, wobei  $m$  die Masse des Kations und  $d$  der Abstand der Potentialminima sind. Das entspricht einer Frequenz im Bereich von  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  –  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  [28, 32].

## 5.2. Methoden zur Berechnung der Hopping-Leitfähigkeit in ungeordneten Systemen

Im Vergleich zu kristallinen Materialien ist die Beschreibung des Ladungstransport in ungeordneten Systemen wesentlich komplizierter. Neben die Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander tritt hier die energetische Unordnung der Platzenergien und die topologische Unordnung der Plätze selbst. Eine exakte Lösung zur Berechnung der Leitfähigkeit in 3-dimensionalen ungeordneten Systemen auch ohne die gegenseitige Wechselwirkung der Ladungsträger ist bisher nicht bekannt. Auch Monte-Carlo-Simulationen sind bei großen Unordnungen wegen den exponentiell längeren Rechenzeiten nur bedingt geeignet.

Miller und Abrahams haben jedoch gezeigt, dass sich das Problem des Hoppingtransports innerhalb einer ungeordneten Energielandschaft näherungsweise auf die Berechnung der Leitfähigkeit eines äquivalenten Netzwerks aus elektrischen Widerständen reduzieren lässt [30]. Obwohl das Widerstandsnetz bereits eine weitgehende Vereinfachung des ursprünglichen Problems ist, lässt sich auch dafür die Leitfähigkeit nicht allgemein berechnen und man ist auf weitere Näherungen angewiesen. Man trennt dabei zwei extreme Fälle.

Für den Fall geringer Unordnung, in dem sich die Widerstände in ihrer Höhe nicht stark unterscheiden, kann die Leitfähigkeit des Widerstandsnetzes mit Hilfe einer Effektiv-Medium-Methode bestimmt werden [33]. Für den entgegengesetzten Fall, d.h. starker Unordnung, wie es bei den ionischen Gläsern der Fall ist, ist diese Methode nicht geeignet. Die Leitfähigkeit lässt sich hier aber mit Hilfe der Perkolationstheorie berechnen [34].

Im Folgenden wird deshalb zunächst das dem Hoppingtransport innerhalb einer ungeordneten Energielandschaft entsprechende Widerstandsnetz formuliert, um anschließend dessen Leitfähigkeit zu berechnen. Dazwischen werden jedoch im nächsten Kapitel die zur Berechnung der Leitfähigkeit eines Widerstandsnetzes notwendigen Kenntnisse aus der Perkolationstheorie dargestellt.

## 5.3. Das „Random Resistor Network“

Der Hoppingtransport innerhalb einer (ungeordneten) Energielandschaft lässt sich näherungsweise auf ein äquivalentes Widerstandsnetz reduzieren. Die folgende Formulierung eines solchen Widerstandsnetzes lehnt sich weitgehend an die Herleitung von Ambegaokar, Halperin und Langer [31] an.

In ionischen Gläsern ist die Sprung-Wahrscheinlichkeit  $\gamma_{ij}$  eines Ions auf dem Platz



$i$  zu einem benachbartem unbesetzten Platz  $j$  nach Glg. (5.3)

$$\gamma_{ij} = \gamma_0 e^{-\Delta_{ij}/kT} \begin{cases} 1 & \epsilon_j - \epsilon_i < 0 \\ \exp\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{kT}\right) & \epsilon_j - \epsilon_i > 0 \end{cases} . \quad (5.4)$$

Da ein Ion am Platz  $i$  nur dann zu einem benachbarten Platz  $j$  springen kann, wenn dieser unbesetzt ist, ist die mittlere Sprungrate  $\Gamma_{ij}$ , d.h. die mittlere Anzahl an Sprüngen pro Zeit zu dem benachbarten Platz, ein Produkt aus der Sprungwahrscheinlichkeit und den Besetzungszahlen  $n_i$  und  $n_j$ :

$$\Gamma_{ij} = \langle n_i \gamma_{ij} (1 - n_j) \rangle . \quad (5.5)$$

Dabei sind sowohl die Besetzungszahlen  $n_i$ ,  $n_j$  als auch die Sprungwahrscheinlichkeiten  $\gamma_{ij}$  im allgemeinen zeitlich nicht konstant. Die zeitlichen Variationen in  $\gamma_{ij}$  stammen aus den Änderungen der Platzenergien  $\epsilon_i$  und  $\epsilon_j$  und den Barrieren  $\Delta_{ij}$  durch die Wechselwirkungen der Ladungsträger. Z.B. kann sich  $\epsilon_i$  ändern, wenn benachbarte Plätze besetzt bzw. wieder frei werden. Wenn man solche Wechselwirkungen vernachlässigt, wird  $\gamma_{ij}$  zeitlich konstant. Im thermischen Gleichgewicht sind dann die Besetzungszahlen statistisch unabhängig  $\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$  und entsprechen der Fermi-Verteilung

$$\langle n_i \rangle = n_i^0 = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}\right)} . \quad (5.6)$$

Für den Elektronentransport bezeichnet  $\mu$  das Fermi-Niveau, für den Ladungstransport durch Ionen entsprechend das chemische Potential der Ionen.

Die Netto-Sprungrate an Ladungsträgern zwischen zwei benachbarten Plätzen multipliziert mit deren Ladung  $e$  entspricht dem elektrischen Strom oder dem Ladungsfluss zwischen den beiden Plätzen,

$$J_{ij} = e(\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji}) . \quad (5.7)$$

Im thermischen Gleichgewicht muss nach dem Prinzip des „detailed balance“ der Strom bzw. die Netto-Sprungrate zwischen allen Platzpaaren verschwinden. Wegen der Fermi-Verteilung der Besetzungszahlen verlangt deshalb das Prinzip des „detailed balance“, dass die Sprungwahrscheinlichkeiten die Bedingung

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ji} \exp\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{kT}\right) \quad (5.8)$$

erfüllen. Es ist leicht nachzuprüfen, dass sowohl die von Maass vorgeschlagenen Sprungwahrscheinlichkeiten (Glg. (5.1)) als auch die Wahrscheinlichkeiten nach Glg. (5.3) dieser Bedingung entsprechen.

Ein äußeres elektrisches Feld  $\vec{E}$  stört nun das thermodynamische Gleichgewicht, so dass eine von Null verschiedene Nettorate, und damit ein elektrischer Strom  $J_{ij}$  zwischen

den beiden Plätzen entsteht. Die Störung der Besetzungszahlen kann durch die Änderung des chemischen Potentials  $\delta\mu_i$  auf den jeweiligen Plätzen ausgedrückt werden:

$$n_i = n_i^0 + \delta n_i = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu - \delta\mu_i}{kT}\right)}. \quad (5.9)$$

Die Störung der Sprungwahrscheinlichkeiten  $\gamma_{ij}$  durch das elektrische Feld kommt zum einen durch die Veränderung der Barriere,  $\Delta_{ij} = \Delta_{ij}^0 - e\vec{E} \cdot \vec{d}/2$ , und zum anderen durch die Veränderung der Energiedifferenz  $\epsilon_j - \epsilon_i = \epsilon_j^0 - \epsilon_i^0 - e\vec{E} \cdot \vec{d}$  zustande, wobei  $\vec{d}$  der Abstand zwischen den benachbarten Plätzen ist.

Formal ändert das elektrische Feld die Hopptrate zu dem benachbarten Platz in

$$\begin{aligned} n_i \gamma_{ij}(1 - n_j) &= n_i^0 \frac{n_i^0 + \delta n_i}{n_i^0} \gamma_{ij}^0 + \delta \gamma_{ij} (1 - n_j^0) \frac{1 - n_j^0 - \delta n_j}{1 - n_j^0} \\ &= \Gamma_{ij}^0 \left[ \left(1 + \frac{\delta n_i}{n_i^0}\right) \left(1 + \frac{\delta \gamma_{ij}}{\gamma_{ij}^0}\right) \left(1 - \frac{\delta n_j}{1 - n_j^0}\right) \right]. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Dabei bezeichnen  $\gamma_{ij}^0$  und  $\Gamma_{ij}^0 = n_i^0 \gamma_{ij}^0 (1 - n_j^0)$  die Sprungwahrscheinlichkeit bzw. die Hopptrate im thermischen Gleichgewicht. Bei schwachen elektrischen Felder kann die Änderung in guter Näherung auf die linearen Terme beschränkt werden:

$$n_i \gamma_{ij}(1 - n_j) \simeq \Gamma_{ij}^0 \left[ 1 + \frac{\delta n_i}{n_i^0} + \frac{\delta \gamma_{ij}}{\gamma_{ij}^0} - \frac{\delta n_j}{1 - n_j^0} \right]. \quad (5.11)$$

Der durch das äußere Feld erzeugte Strom  $J_{ij}$  zwischen den Plätzen  $i$  und  $j$  ist demnach gleich

$$\begin{aligned} J_{ij} &= e(\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji}) \\ &\simeq e\Gamma_{ij}^0 \left[ \frac{\delta \gamma_{ij}}{\gamma_{ij}^0} - \frac{\delta \gamma_{ji}}{\gamma_{ji}^0} + \frac{\delta n_i}{n_i^0(1 - n_i^0)} - \frac{\delta n_j}{n_j^0(1 - n_j^0)} \right]. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Mit den Relationen

$$\delta n_i = (n_i^0)^2 \exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}\right) \frac{\delta \mu_i}{kT} = n_i^0(1 - n_i^0) \frac{\delta \mu_i}{kT} \quad (5.13)$$

und

$$\frac{\delta \gamma_{ij}}{\gamma_{ij}^0} - \frac{\delta \gamma_{ji}}{\gamma_{ji}^0} = \frac{e}{kT} \vec{E} \cdot \vec{d}, \quad (5.14)$$

wobei für die zweite Relation die Bedingung an die Sprungwahrscheinlichkeiten aus dem Prinzip des „detailed balance“ (Glg. (5.8)) benutzt wurde, ergibt sich für den Strom in der linearen Näherung

$$J_{ij} = \frac{e}{kT} \Gamma_{ij}^0 \left( e\vec{E} \cdot \vec{d} + \delta \mu_i - \delta \mu_j \right). \quad (5.15)$$

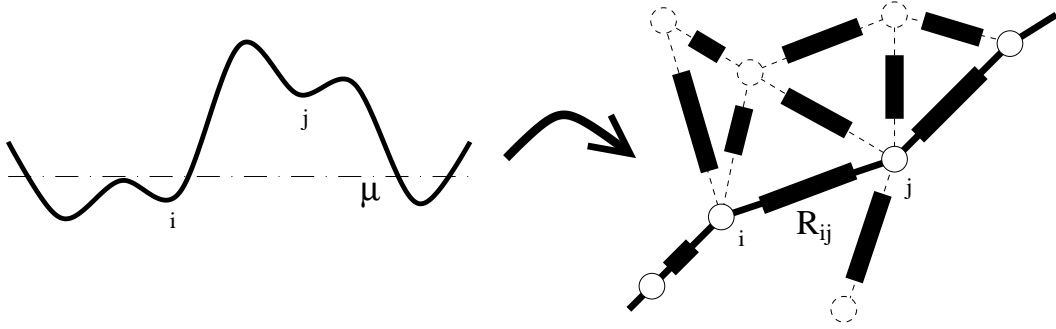


Abbildung 5.1.: Reduktion des „Random Energy“-Modells auf das äquivalente „Random Resistor Network“. Die Widerstände zwischen benachbarten Plätzen sind eindeutig durch die Platzenergien und die Barrieren des „Random Energy“-Modells bestimmt.

Der Term in den Klammern entspricht der Differenz des elektrochemischen Potentials der Ionen auf den beiden Plätzen. Durch die Ionenladung dividiert kann er deshalb als Spannungsabfall  $\Delta U_{ij}$  zwischen den Plätzen interpretiert werden und der Verbindung der beiden Plätze somit ein äquivalenter Widerstand von

$$R_{ij} = \frac{kT}{e^2} (\Gamma_{ij}^0)^{-1} \quad (5.16)$$

zugeordnet werden. Über diesen Widerstand würde bei gleicher angelegter Spannungsdifferenz derselbe elektrische Strom fließen, wie zwischen den beiden Plätzen der ungeordneten Energielandschaft.

Wenn man auf diese Weise jeder Verbindung einen Widerstand zuordnet, erhält man ein Netzwerk aus Widerständen, die alle durch Glg. (5.16) eindeutig mit den Energien und Barrieren aus dem „Random Energy“-Modell verknüpft sind (siehe Abb. 5.1).

Bei genauerer Betrachtung der Herleitung wird deutlich, dass die Wahl der Sprungwahrscheinlichkeiten keine Rolle spielt. Für die Herleitung ist nur die Erfüllung des Prinzips des „detailed balance“ (Glg. (5.8)) notwendig. Das „Random Resistor Network“ kann also sowohl für die symmetrischen Sprungwahrscheinlichkeiten der Glg. (5.1) formuliert werden, als auch für die Miller-Abrahams Wahrscheinlichkeiten und deren Übertragung auf den ionischen Transport (Glg. (5.3)).

Die Wahl der Sprungwahrscheinlichkeiten geht über die Gleichgewichts-Hopprate  $\Gamma_{ij}^0 = n_i^0(1 - n_j^0)\gamma_{ij}^0$  natürlich in die Bestimmung der Widerstände ein. Wählt man die Sprungwahrscheinlichkeiten aus Glg. (5.3), so lassen sich die Hopp-Raten noch zu

$$\Gamma_{ij}^0 = \gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta_{ij}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right) \quad (5.17)$$

vereinfachen, wobei  $\epsilon_{ij} = (|\epsilon_i - \epsilon_j| + |\epsilon_i - \mu| + |\epsilon_j - \mu|)/2$  ist.

Da die Widerstände  $R_{ij}$  zwischen den Plätzen im Wesentlichen gleich den jeweiligen inversen Hoppraten sind, werden sie nicht nur mit der Barriere  $\Delta_{ij}$  und der Energiedifferenz der beiden Plätze  $|\epsilon_i - \epsilon_j|$  größer, sondern auch mit dem Abstand beider Plätze von dem Fermi-Niveau bzw. dem chemischen Potential  $\mu$ . Diese Abhängigkeit spiegelt die Annahme wider, dass nur dann Ionen zwischen benachbarten Plätzen springen können, wenn sowohl der Ausgangszustand besetzt als auch der Endzustand frei ist. Aus Plätzen die weit ober dem Fermi-Niveau liegen, können nur wenige Ionen springen, da nur wenige Ionen diese Plätze erreichen. Deshalb wird der Strom zwischen zwei Plätzen weit oberhalb von  $\mu$  auch dann gering sein, wenn die Energiedifferenz und die Barriere zwischen den beiden klein sind. Umgekehrt kann ein Ion nur selten zwischen zwei Plätzen weit unterhalb des Fermi-Niveaus wechseln, da zumeist beide Plätze besetzt sind und so der Platzwechsel verhindert wird. Deshalb wird auch hier nur ein geringer Strom bei angelegtem Feld fließen. Falls zur Berechnung der Widerstände die symmetrischen Sprungwahrscheinlichkeiten (Glg. (5.1)) herangezogen werden, muss qualitativ dasselbe gelten.

## 6. Kurzer Exkurs in die Perkolationstheorie

Perkolationskonzepte wurden erstmals von Flory [35] und Stockmayer [36] zur Beschreibung der Gelation entwickelt. Während der Gelation reagieren kleine Moleküle zu großen Makromolekülen und können so ein sich über das gesamte System erstreckendes Netzwerk bilden. Der englische Ausdruck „percolation“ („to percolate“ = „durchsickern“ ) wurde 1957 von Broadbent und Hammersley [37] in einer Arbeit über die Ausdehnung von Flüssigkeiten in ungeordneten Systemen vorgeschlagen, in der sie ebenfalls Konzepte der Perkolationsstheorie benutzt haben.

Die Perkolationsstheorie ist eine einfache mathematische Beschreibung ungeordneter Systeme. Sie untersucht mit Hilfe wahrscheinlichkeitstheoretischer Konzepte ausschließlich den geometrischen Zusammenhang der Systeme. Details der mikroskopischen Bindungen im System, wie z.B. deren Stärke oder physikalische Ursache, gehen in die Betrachtung nicht ein. Es ist gerade die Reduktion auf die geometrischen Aspekte, die die Perkolationsstheorie zu einem wertvollen Werkzeug für eine Vielzahl physikalischer Systeme macht.

In einem typischen Perkolationsproblem werden die Gitterpunkte oder Gitterplätze (engl. „sites“) z.B. eines quadratischen Gitters mit einer Wahrscheinlichkeit  $p$  besetzt bzw. mit der Wahrscheinlichkeit  $1 - p$  nicht besetzt. Ein besetzter Platz kann dabei für unterschiedliche physikalische Eigenschaften stehen. Je nachdem welches System betrachtet wird, können dies z.B. eine von zwei Atomarten in einer Legierung oder, wie im Folgenden zum Zwecke der sprachlichen Vereinfachung angenommen, Poren in einem Gestein sein. Eine in den Poren des Gesteins enthaltene Flüssigkeit, z.B. Öl, könnte dann nur zwischen benachbarten Poren hin- und herfließen.

Bei niedrigen Konzentrationen  $p$  werden die Poren weitgehend voneinander isoliert sein und nur kleine Cluster von benachbarten Poren bilden. Wenn die Konzentration, also die Anzahl, der Poren erhöht wird, werden immer mehr Poren benachbarte Poren finden, so dass die Cluster stetig größer werden. Ab einer bestimmten Konzentration, der Perkolationschwelle  $p_c$ , gibt es einen Cluster, der sich über das gesamte Gitter erstreckt, und durch den das Öl durch das gesamte Gitter bzw. das Gestein fließen kann. Dieser Cluster wird *unendlicher* oder *perkolierender* Cluster genannt.

Cluster, die sich nicht über das gesamte System erstrecken, heißen entsprechend *endlich*. Unterhalb der Perkolationschwelle gibt es nur endliche Cluster. Oberhalb existiert

Tabelle 6.1.: Perkolationschwellen der „Site“- $p_{cs}$ , und der „Bond“-Perkolationschwelle,  $p_{cb}$ , in verschiedenen Gittern. Die mit \* gekennzeichneten Werte sind exakte Ergebnisse, die anderen numerisch erhalten [38].

Gitter	$p_{cs}$	$p_{cb}$
Quadratisch	0.5927	$1/2^*$
Dreiecksgitter	$1/2^*$	$2 \sin(\pi/18)^*$
Diamant	0.4299	0.3886
Kubisch	0.3116	0.2488

neben den endlichen Clustern ein unendlicher Cluster. Erst für  $p = 1$  sind alle Gitterpunkte besetzt und damit alle Cluster verbunden, so dass es nur noch einen, den unendlichen Cluster gibt. Die Perkolationsstheorie versucht nun die Höhe der Perkolationschwelle für verschiedenen Gitterarten zu bestimmen.

In dem oben beschriebenen Perkolationsproblem werden die Gitterpunkte („sites“) zufällig, d.h. mit der Wahrscheinlichkeit  $p$  und voneinander unabhängig, besetzt. Diese Art der Perkolationsstheorie heißt deshalb „site percolation“. In einer anderen Variante der Perkolationsstheorie werden nicht die Gitterpunkte zufällig besetzt, sondern die Bindungen (engl. „bonds“) zwischen den Gitterpunkten. Durch besetzte oder geschlossene Bindungen kann die Flüssigkeit, der elektrische Strom usw. fließen, durch unbesetzte (offene) nicht. Einzelne Bindungen sind zufällig und unabhängig voneinander mit der Wahrscheinlichkeit  $p$  besetzt bzw. mit der Wahrscheinlichkeit  $1-p$  unbesetzt. Zwei Gitterpunkte gehören dann zu demselben Cluster, wenn es mindestens einen Weg aus besetzten Bindungen zwischen ihnen gibt. Wiederum ab einer bestimmten Perkolationschwelle  $p_c$  gibt es einen unendlichen Cluster, der sich über das gesamte System erstreckt. Zur Unterscheidung nennt man diese Variante „bond percolation“. In Tabelle 6.1 sind die Perkolationschwellen der „Site“- und „Bond“-Perkolationsstheorie für einige Gitterarten aufgeführt.

Natürlich kann mit in der „Site“-Perkolationsstheorie auch den Anteil der besetzten Bindungen,

$$x_b = \frac{\text{Anzahl der geschlossenen Bindungen}}{\text{Anzahl aller Bindungen}} \quad (6.1)$$

bestimmen. Ist  $z$  die Anzahl an Nachbarn pro Gitterpunkt, so besitzt jeder besetzte Gitterpunkt im Mittel  $x_s z$  besetzte Nachbarn.  $x_s$  ist der Anteil der besetzten Plätze und für unendliche Systeme gleich der Besetzungswahrscheinlichkeit  $p$  der Gitterpunkte. Bei  $N_s$  Gitterplätzen ist  $x_s N_s$  die Zahl der besetzten Plätze und somit der Anteil geschlossener

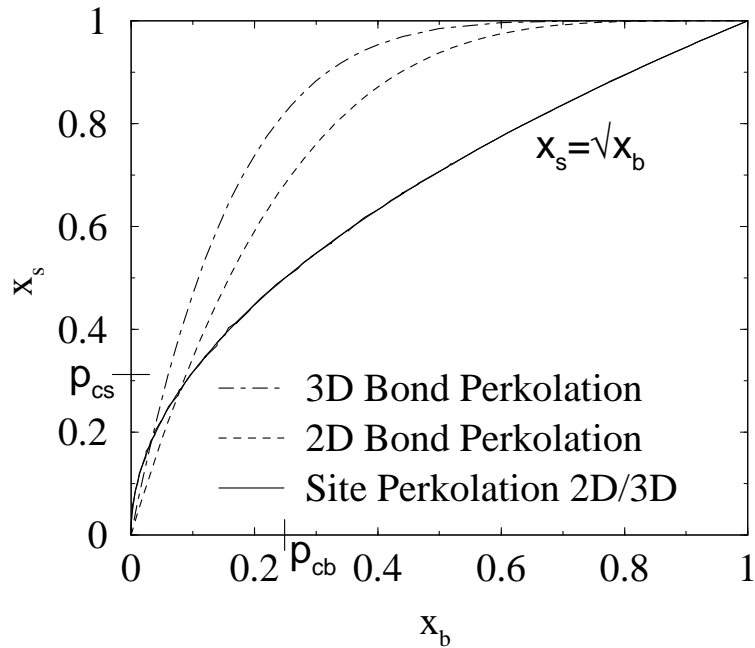


Abbildung 6.1.: Korrelation der Anteile der besetzten Gitterpunkte  $x_s$  und der besetzten Bindungen  $x_b$  bei der „Site“- und der „Bond“-Perkolations für quadratische und kubische Gitter. Bei der „Site“-Perkolations ist der Anteil der besetzten Bindungen proportional zu  $x_s^2$ .

Bindungen im Mittel gleich

$$x_b = \frac{x_s N_s \times x_s z / 2}{N_s \times z / 2} = x_s^2. \quad (6.2)$$

Die Umrechnung von  $x_b$  nach  $x_s$  in der „Bond“-Perkolations ist schwieriger. Ein Gitterpunkt gilt als besetzt, falls eine der angrenzenden Bindungen besetzt ist. Bei geringen Konzentrationen besetzter Bindungen führt jede besetzte Bindung zu zwei besetzten Punkten, so dass die Zahl der besetzten Plätze (jede Bindung produziert 2 Plätze) gleich  $2x_b N_b = x_s N_s$  ist. Dabei ist  $N_b$  als Anzahl aller besetzten und unbesetzten Bindungen gleich  $N_b = z N_s / 2$ . Bei niedrigen Konzentrationen  $x_b$  gilt demnach  $x_s = z x_b$ . Bei hohen Konzentrationen sind fast alle Gitterplätze schon besetzt, so dass weitere besetzte Bindungen keine neuen besetzten Gitterpunkte einführen. Die Abbildung 6.1 zeigt den Zusammenhang von  $x_s$  und  $x_b$  für die „Site“- und die „Bond“-Perkolations.

Das Verhältnis der besetzten Gitterpunkte zu den besetzten Bindungen unterscheidet sich nach Abb. 6.1 zwischen den unterschiedlichen Perkolationsarten. Eine besondere Konsequenz hat das für die Perkolationschwelle. Während in einem kubischen Gitter bei der „Site“-Perkolations nur ungefähr ein Drittel der Plätze besetzt sein muss, damit ein perkolierender Cluster existiert, sind es in der „Bond“-Perkolations ungefähr die Hälfte

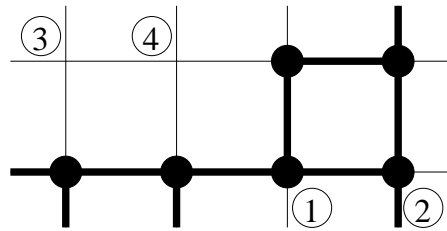


Abbildung 6.2.: In der reinen „Site“-Perkolation werden benachbarte besetzte Gitterpunkte immer miteinander verbunden. Offene Bindungen zwischen zwei besetzten Gitterpunkten, wie sie in der „Bond“-Perkolation auftreten können, sind hier nicht möglich.

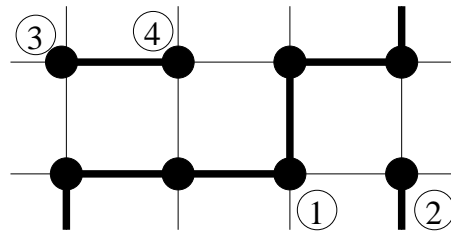


Abbildung 6.3.: Bei „Bond“-Perkolation werden die Bindungen zufällig und unabhängig voneinander besetzt. Benachbarte schon besetzte Gitterpunkte (z.B. Nr. 1 und 2 in der Abbildung) werden bei Hinzufügen einer weiteren Bindung mit derselben Wahrscheinlichkeit verbunden, wie bis dahin unbesetzte Nachbarpunkte (Nr. 3 und 4).

aller Plätze. Generell gilt, dass das Verhältnis an geschlossenen Bindungen zu besetzten Gitterpunkten außer bei sehr kleinen Wahrscheinlichkeiten  $p$  bei der „Site“-Perkolation größer ist. Ursache dafür ist, dass in der „Site“-Perkolation benachbarte besetzte Plätze stets verbunden sind, in der „Bond“-Perkolation jedoch nicht (siehe Abb. 6.2 und 6.3).

Eine Mischung der „Site“- und der „Bond“-Perkolation ist die „Site-Bond“-Perkolation. Bei ihr sind die Gitterpunkte mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit  $x_s$  besetzt, die Verbindungen zwischen benachbarten Plätzen jedoch nur mit der Wahrscheinlichkeit  $x_b$  geschlossen. Die Perkolationsschwellen  $p_{cs}$  bzw.  $p_{cb}$  werden dabei entscheidend von dem Verhältniss der Wahrscheinlichkeiten  $x_s$  und  $x_b$  bestimmt [39].

Neben einer Vorhersage über die Höhe der Perkolationsschwelle für verschiedene Gitter- und Perkulationsarten, versucht die Perkolationstheorie auch Antworten zu geben auf Fragen wie: Wie wächst die mittlere Ausdehnung der endlichen Cluster, wenn man die Konzentration  $p$  bis zur Schwelle  $p_c$  erhöht? Wie wächst die Dichte des unendlichen Clusters oberhalb  $p_c$ ? Wie sieht die Verteilung der Clustergrößen in Abhängigkeit von  $p$  aus?



## 6.1. Kritische Exponenten der Perkolation

Da es ebensoviele verschiedene Gitterarten geben muss, wie es (un)geordnete Systeme gibt, liegt der Gedanke nahe, dass eine vielleicht mühselig erhaltene Aussage über den geometrischen Zusammenhang eines Systems, im allgemeinen nicht übertragbar auf andere Systeme ist. Jedoch ist das Verhalten vieler Größen der Perkolationstheorie nahe der Perkolationsschwelle ähnlich wie das Verhalten vieler thermodynamischer Eigenschaften nahe der kritischen Temperatur, unabhängig von der Art oder der Struktur des Gitters und auch unabhängig von der Art der Perkolation („Site“- oder „Bond“-Perkolation).

Quantitativ wird das nichtlineare Verhalten dieser Größen nahe der Perkolationsschwelle durch Potenzgesetze beschrieben. Die Exponenten der Potenzgesetze beschreiben das kritische Verhalten nahe der Perkolationsschwelle und heißen daher kritische Exponenten. Diese Exponenten sind universell und hängen nicht von strukturellen Details des Gitters oder der Art der Perkolation ab. Selbst langreichweitige aber endliche Korrelationen der Besetzungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Plätze oder Bindungen ändern nicht ihre Werte. Deshalb spielen sie in der Beschreibung vieler physikalischer Eigenschaften ungeordneter Systeme eine entscheidende Rolle. Wenn zwei physikalische Phänomene durch unterschiedliche kritische Exponenten beschrieben werden, müssen die physikalischen Gesetze hinter den Phänomenen fundamental unterschiedlich sein. Die Vorfaktoren der Potenzgesetze und die Größe der Perkolationsschwelle selbst sind dagegen nicht universell und hängen von strukturellen Details der Gitter ab.

Eine wichtige Größe der Perkolationstheorie ist die Stärke des unendlichen Clusters  $P_\infty$ . Sie ist definiert als die Wahrscheinlichkeit, dass ein beliebiger Gitterpunkt zu dem unendlichen Cluster gehört: Sei  $n_s$  die Anzahl der Cluster mit  $s$  Gitterpunkten pro Gitterpunkt. (Natürlich ist die Anzahl der Cluster mit  $s$  Punkten abhängig von der Größe des Systems und wird unendlich für ein unendliches System. Deshalb normiert man alle Größen auf die Gesamtzahl der Gitterpunkte.) Die Summe  $\sum_s s n_s$  über alle endlichen Clustergrößen  $s$  ist der Anteil der besetzten Punkte, die nicht zu dem unendlichen Cluster gehören. Da  $p$  die Wahrscheinlichkeit ist, dass eine beliebiger Gitterpunkt besetzt ist, gilt

$$P_\infty(p) = p - \sum_s n_s. \quad (6.3)$$

Unterhalb der Perkolationsschwelle  $p_c$  ist die Stärke des unendlichen Clusters Null, da alle Cluster endlich sind. Oberhalb  $p_c$  wächst sie stetig von  $P_\infty(p_c) = 0$  an der Perkolationsschwelle  $p_c$  bis zu  $P_\infty(1) = 1$ , wenn alle Gitterpunkte besetzt sind, an. Dicht bei  $p_c$  wird der Anstieg durch ein Potenzgesetz

$$P_\infty \propto (p - p_c)^\beta \quad (6.4)$$

beschrieben, mit  $\beta$  als kritischen Exponenten der Clusterstärke.

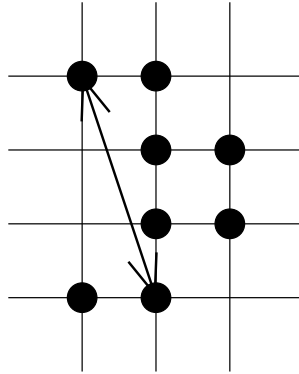


Abbildung 6.4.: Lineare Ausdehnung eines Clusters oder maximaler Abstand zweier Gitterpunkte in einem Clusters.

Die zweite wichtige Größe ist die mittlere Clustergröße  $S$  der endlichen Cluster

$$S(p) = \frac{\sum_s n_s s^2}{\sum_s n_s s}. \quad (6.5)$$

Dabei ist  $n_s s / \sum_s n_s s$  die Wahrscheinlichkeit, dass der Cluster, zu dem ein beliebiger besetzter Gitterpunkt gehört, aus genau  $s$  Punkten besteht. (Alle Summen „ $\sum_s$ “ gehen nur über endliche Cluster.) Auch die mittlere Clustergröße folgt nahe  $p_c$  einem Potenzgesetz. Sie divergiert für  $p \rightarrow p_c$  wie,

$$S(p) \propto |p - p_c|^{-\gamma} \quad (6.6)$$

mit demselben Exponenten oberhalb und unterhalb der Perkolationsschwelle.

Die Korrelations- oder Zusammenhangslänge  $\xi$  wird definiert als der mittlere Abstand zweier Gitterpunkte, die zu demselben endlichen Cluster gehören (siehe Abb. 6.4). Abgesehen von numerischen Faktoren ist die Korrelationslänge gleich dem Radius derjenigen Cluster, die nahe der Perkolationsschwelle den Hauptbeitrag zum zweiten Moment der Verteilungsfunktion für die Clustergröße,  $\sum_s n_s s^2$ , liefern [39]. Es ist daher natürlich, die Korrelationslänge  $\xi$  als die mittlere lineare Ausdehnung dieser typischen Cluster anzusehen. Typisch heißen diese Cluster, weil sie maßgeblich die physikalischen Eigenschaften des Systems nahe der Perkolationsschwelle bestimmen. Mit der Größe der typischen Cluster divergiert auch die Korrelationslänge nahe  $p_c$ ,

$$\xi \propto |p - p_c|^{-\nu}. \quad (6.7)$$

Die Clusterzahlen  $n_s$  nahe der Perkolationsschwelle nehmen mit der Clustergröße  $s$  zunächst einem Potenzgesetz folgend ab und sinken dann ab einer kritischen Clustergröße  $s_c$  exponentiell weiter. Diese kritischen Cluster der Größe  $s_c$  entsprechen genau den typischen Clustern, d.h. es sind die kritischen Cluster, die das zweite Moment der

Tabelle 6.2.: Einige Werte kritischer Exponenten in  $d = 2$  und  $d = 3$  Dimensionen (\* exakte Werte). Nach Bunde und Hablin [40].

Exponent	$d = 2$	$d = 3$
$\beta$	$5/36^*$	$0.417 \pm 0.003$
$\gamma$	$43/18^*$	$1.795 \pm 0.0005$
$\nu$	$4/3^*$	$0.875 \pm 0.008$

Verteilungsfunktion der Clustergrößen bestimmen [34]. Die Größe der kritischen Cluster ändert sich mit der Besetzungswahrscheinlichkeit  $p$  ebenfalls nach einem Potenzgesetz,

$$s_c \propto |p - p_c|^{-\Delta}. \quad (6.8)$$

Da  $\xi$  die typische Ausdehnung der kritischen Cluster ist, gilt die Relation

$$s_c \propto \xi^{d_f} \propto |p - p_c|^{-\nu d_f}, \quad (6.9)$$

wobei  $d_f$  nicht die Raumdimension, sondern, wie im nächsten Abschnitt erläutert, die fraktale Dimension der typischen Cluster ist. Demnach ist  $\Delta = \nu d_f$ .

In der Tabelle 6.2 sind einige kritische Exponenten, die entweder mathematisch exakt hergeleitet oder durch Computersimulationen bestimmt wurden, aufgeführt.

## 6.2. Struktur des unendlichen Clusters und „Finite Size“ Effekte

Die Korrelationslänge  $\xi$  entspricht sowohl unterhalb als auch oberhalb der Perkolationschwelle der typischen Clustergröße. Oberhalb von  $p_c$  gibt es allerdings einen unendlichen Cluster, so dass  $\xi$  die typische Größe der übrigen endlichen Cluster angibt. Da diese in den Zwischenräumen innerhalb des unendlichen Clusters liegen, kann  $\xi$  als typische Ausdehnung dieser Zwischenräume oder Löcher im unendlichen Cluster interpretiert werden (siehe Abb. 6.5).

An der Perkolationschwelle  $p_c$  divergiert  $\xi$  und der unendliche Cluster weist Löcher in allen Größen auf. Oberhalb von  $p_c$  sind  $\xi$  und damit auch die Löcher endlich. Betrachtet man also Längenskalen, die größer als die Korrelationslänge sind, erscheint das System homogen. Unter anderem bedeutet das, dass die makroskopischen Eigenschaften des Systems dann nicht von der Systemgröße  $L$  abhängen. Auf kleineren Längenskalen ist das System jedoch nicht homogen und viele seiner Eigenschaften von der Systemgröße  $L$  abhängig. In diesem Bereich ist sich der unendliche Cluster statistisch selbstähnlich auf allen Längenskalen kleiner als  $\xi$  (und größer als der Gitterabstand) und seine Masse

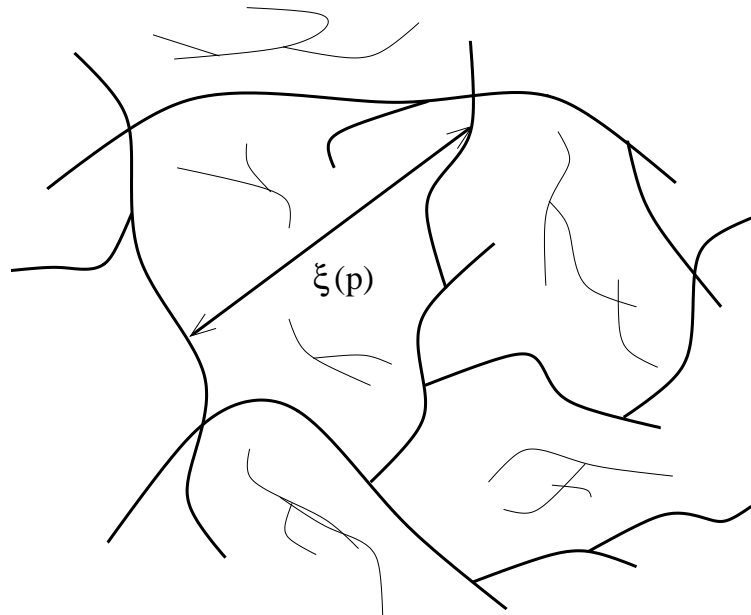


Abbildung 6.5.: Schematische Darstellung des unendlichen Clusters (dicke Linie) und typischer endlicher Cluster. Die Korrelationslänge  $\xi$  entspricht der typischen Größe der Zwischenräume innerhalb des unendlichen Clusters.

$M$  als Anzahl seiner Gitterpunkte im Gitterausschnitt der Kantenlänge  $L$  skaliert mit der fraktalen Dimension  $d_f$  (siehe Abb. 6.6).

Auf Längenskalen größer als  $\xi$  ist das System homogen, der unendliche Cluster kein Fraktal und seine Masse skaliert mit der Raumdimension des Systems  $d$ , d.h.

$$\langle M(p, L) \rangle \propto \begin{cases} L^{d_f}, & L \gg \xi \\ L^d, & L \ll \xi \end{cases}, \quad (6.10)$$

wobei die Mittellung über verschiedene Ausschnitte geht.

Da man in Computersimulationen nur endliche Gitter betrachten kann, läßt gerade die Divergenz der Korrelationslänge nahe der Perkolationschwelle eine genaue Bestimmung der Perkolationsparameter nicht zu. Das Kernproblem ist, dass man  $p$  nicht gegen  $p_c$  gehen lassen kann, ohne dass Effekte aufgrund der endlichen Systemgröße (engl. „finite size effects“) auftreten. Z.B. gibt es in endlichen Systemen keine wohldefinierte Perkolationschwelle  $p_c$ , oberhalb derer immer und unterhalb derer nie ein perkolierender Cluster auftritt. In endlichen Systemen gibt es nur eine von der Konzentration  $p$  und der Kantenlänge  $L$  abhängende Wahrscheinlichkeit, dass mindestens ein das System überbrückender Cluster existiert. Erhöht man in einem endlichen System kontinuierlich die Konzentration  $p$  der besetzten Gitterpunkte bzw. Bindungen, tritt ab einer bestimmten Konzentration  $p = p_c(L)$  erstmals ein perkolierender Cluster auf. Da die Besetzung der Gitterpunkte zufällig ist, variiert der Schwellenwert  $p_c(L)$  zwischen jeder Realisierung

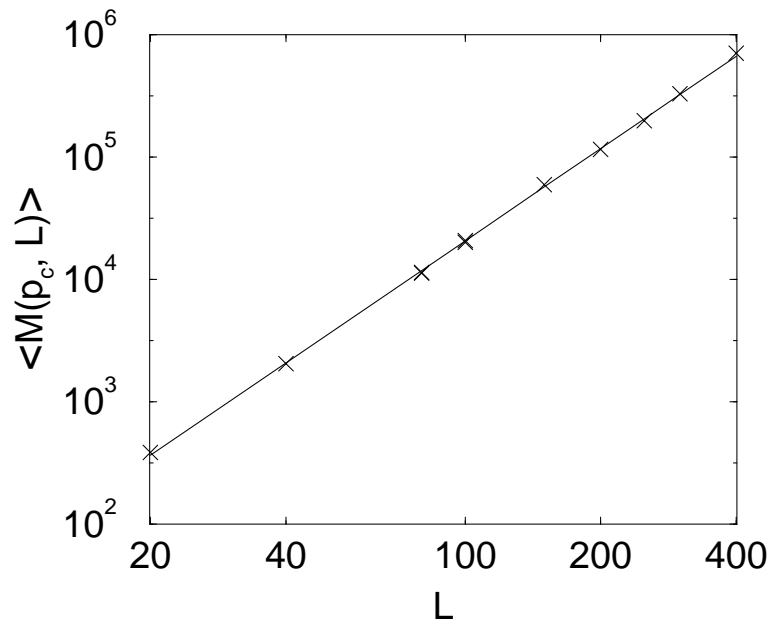


Abbildung 6.6.: Numerisch bestimmte mittlere Masse des unendlichen Clusters an der Perkolationschwelle  $p_c$  für kubische Gitter in Abhängigkeit von der Systemgröße. Die lineare Regression liefert  $d_f = 2.51$  als fraktale Dimension des unendlichen Clusters. Der Wert ist vergleichbar mit dem genaueren Wert  $d_f = 2.53 \pm 0.02$  aus der Simulation von Systemen mit Kantenlängen bis zu  $L = 10001$  [41].

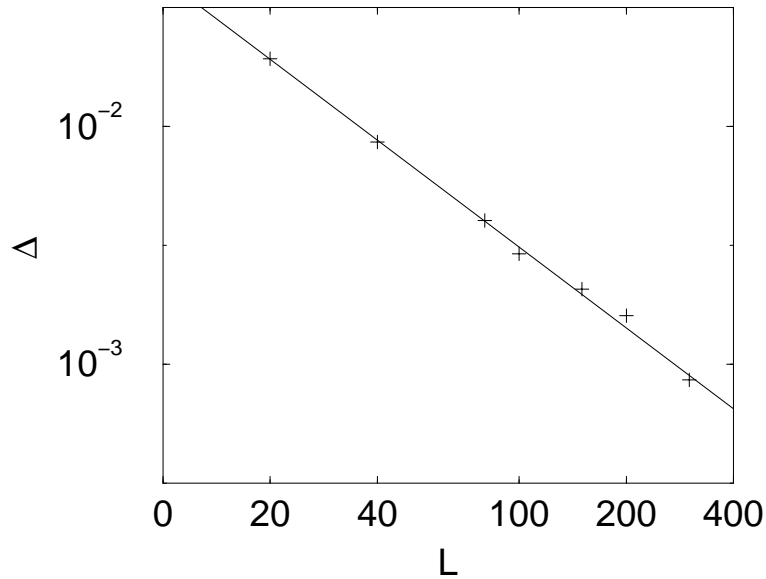


Abbildung 6.7.: Standardabweichung  $\Delta$  der mittleren Perkolationschwelle  $\langle p_c(L) \rangle$  endlicher kubischer Gitter in Abhängigkeit ihrer Systemgröße  $L$ . Die lineare Regression ergibt zusammen mit dem Skalengesetz aus Glg. (6.13) als kritischen Exponenten der Korrelationslänge  $\nu = 0.885$ . In der Literatur findet man als Vergleich  $\nu = 0.875 \pm 0.008$  (siehe Tabelle 6.2).

der Besetzung. Der Mittelwert über viele Realisierungen  $\langle p_c(L) \rangle$  weicht dabei umso stärker von der Perkolationschwelle des unendlichen Systems  $p_c$  ab, je kleiner das System ist. Mit Hilfe der Theorie des „finite size scaling“ findet man [39],

$$\langle p_c(L) \rangle - p_c \propto L^{-1/\nu}. \quad (6.11)$$

Diese Beziehung kann anschaulich wie folgt hergeleitet werden: Der perkolierende Cluster tritt in endlichen Systemen im Mittel erstmals dann auf, wenn die typische Clustergröße die Systemgröße erreicht, d.h. falls  $\xi \simeq L$ . Mit Glg. (6.7) gilt daher

$$\xi \simeq L \propto |\langle p_c(L) \rangle - p_c|^{-\nu}. \quad (6.12)$$

Die Umkehrung dieser Beziehung liefert Glg. (6.11). Für die Standardabweichung der Perkolationschwelle endlicher Systeme  $\Delta = \langle \langle p_c(L) \rangle^2 - p_c(L)^2 \rangle$  liefert das „finite size scaling“ [39],

$$\Delta \propto L^{-1/\nu}. \quad (6.13)$$

Aus der Standardabweichung von  $p_c(L)$  läßt sich also der Parameter  $\nu$  direkt gewinnen (siehe Abb. 6.7).

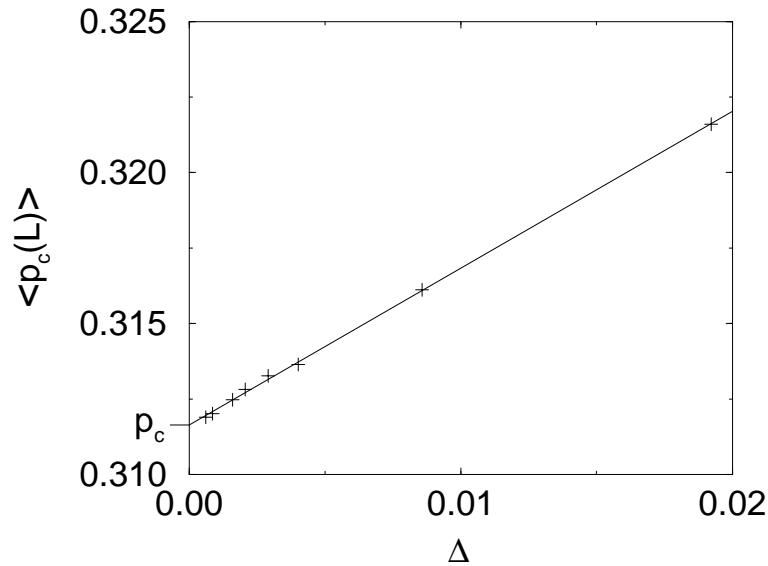


Abbildung 6.8.: Mittlere Perkolationschwelle  $\langle p_c(L) \rangle$  endlicher kubischer Gitter aufgetragen über ihrer Standardabweichung  $\Delta$ . Nach Glg. (6.14) ist die Abweichung  $\langle p_c(L) \rangle$  von  $p_c$  proportional zu  $\Delta$ . Die Verlängerung der Ausgleichsgeraden auf das unendliche System ( $\Delta = 0$ ) schätzt die Perkolationschwelle auf  $p_c = 0.3116$  und damit zufällig genau auf den Literaturwert aus Tabelle 6.2 ab.

Die aus der Kombination der Gleichungen (6.11) und (6.13) resultierende Beziehung,

$$\langle p_c(L) \rangle - p_c \propto \Delta, \quad (6.14)$$

kann man benutzen, um die Perkolationschwelle  $p_c$  selbst zu bestimmen (siehe Abb. 6.8).

Die Daten der Abb. 6.6–6.8 wurden durch eigene Computer-Simulationen erzielt. Das dazu benutzte Computerprogramm basiert auf dem Hoshen–Kopelman Algorithmus [42], der sich durch seine Schnelligkeit und einem geringen Speicherbedarf auszeichnet. Ausführliche Beschreibungen des Algorithmus und Beispielprogramme findet man in Lehrbüchern [43, 39].

Die in den Abb. 6.6–6.8 gezeigten Ergebnisse sind alle für den Fall der „Site“-Perkolations durchgeführt. Trotz der vergleichbar kleinen Systemgrößen, die dazu verwendet wurden, stimmen die Ergebnisse gut mit denen der wesentlich besseren (und aufwendigeren) Simulationen der Literatur überein. Dieser Vergleich zeigt, dass das benutzte Programm vernünftige Werte liefert. Eine abgewandelte Version des Programms wird im nächsten Kapitel zur Bestimmung der Leitfähigkeit ionischer Gläser benutzt. Die modifizierte Version betrachtet nicht mehr die reine „Site“-Perkolations, sondern eine korrelierte „Site-Bond“-Perkolations, für die es bisher in der Literatur keine Daten gibt. Diese Art der „Site-Bond“-Perkolations ist aber für die Beschreibung des Hoppingtransports innerhalb des „Random Energy“ Modells notwendig (siehe Kap. 7.3.2)

# 7. Der Hopping–Transport im „Random Energy“-Modell: Teil II

## 7.1. Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit des „Random Resistor Networks“

In Kapitel 5 wurde dargestellt, wie der Hopping–Transport in energetisch ungeordneten Systemen, die durch das „Random Energy“-Modell beschrieben werden können, in ein äquivalentes Netzwerk aus unterschiedlich großen Widerständen überführt werden kann. Zur Berechnung der Leitfähigkeit dieses „Random Resistor Networks“ wurde für den Fall kleiner energetischer Unordnung auf die „effective medium“ Methode hingewiesen. Für ionische Gläser eignet sich die „effective medium“ Methode jedoch nicht, da hier die energetische Unordnung der Ionenplätze groß ist. Stattdessen muss man auf die Konzepte der Perkolationstheorie zurückgreifen. Die konkrete Berechnung der Leitfähigkeit mit Hilfe der Perkolationstheorie, wie sie von Ambegaokar, Halperin und Langer vorgeschlagen wurde [31], wird in der Literatur häufig als „critical path analysis“ bezeichnet.

### 7.1.1. „Critical Path Analysis“

Bei einer großen energetischen Unordnung des betrachteten Systems müssen die Widerstände des dem System äquivalenten Widerstandsnetzwerks ebenfalls stark ungeordnet, d.h. stark unterschiedlich sein. Deshalb werden die Ladungsträger während des Ladungstransports die großen Widerstände meiden und über kleinere parallele Widerstände zu umgehen versuchen. Der Gesamtstrom durch das System wird letztlich fast ausschließlich von den Widerständen getragen, die nicht über noch kleinere Widerstände umgangen werden können. Die Höhe des Gesamtstroms bestimmt dabei der Serienwiderstand dieser kleinen Widerstände, der wiederum durch den innerhalb der Widerstandskette höchsten Widerstand bestimmt wird. Mit Hilfe der Perkolationstheorie kann man nun die Größe dieses den Gesamtstrom bestimmenden Widerstands berechnen.

Zunächst werden gedanklich alle Widerstände des „Random Resistor Networks“ entfernt, so dass kein Strom mehr fließen kann. Anschließend werden sie ihrer Größe nach mit dem kleinsten Widerstand beginnend solange wieder eingesetzt, bis ein perkolierender Cluster auftritt, der den Ladungsträgern erstmals einen Weg durch das gesamte



System bietet. Dieser kleinste perkolierende Cluster wird als Perkolationspfad oder „critical path“ bezeichnet.

Der zuletzt eingesetzte und damit höchste zur Bildung des perkolierenden Clusters notwendige Widerstand  $R_c$  bestimmt in stark ungeordneten Systemen zusammen mit einer charakteristischen Länge  $L$  die Leitfähigkeit  $\sigma$  des gesamten Netzwerks,

$$\sigma = (LR_c)^{-1}. \quad (7.1)$$

Nach der Perkolationstheorie ist der Anteil der benötigten Widerstände genau gleich der Perkolationsschwelle  $p_c$ . Kennt man also die Verteilung der Widerstände, so läßt sich auch  $R_c$  bestimmen.

Im Falle ionischer Gläser hat eine Verbindung zwischen benachbarten Plätzen  $i$  und  $j$  nach Glg. (5.16) und Glg. (5.17) den äquivalenten Widerstand

$$R_{ij} = R_0 \exp(\Lambda_{ij}), \quad (7.2)$$

wobei  $\Lambda_{ij} = (\Delta_{ij} + \epsilon_{ij})/kT$  und  $R_0 = kT/e^2\gamma_0$  sind. Wenn nun  $\Lambda$  nach der Funktion  $f(\Lambda)$  verteilt ist, so kann man den höchsten für die Bildung eines unendlichen Cluster nötigen Widerstand über die Bedingung

$$p_c = \int_0^{\Lambda_c} f(\Lambda) d\Lambda \quad (7.3)$$

und  $R_c = R_0 \exp(\Lambda_c)$  bestimmen. Kurz zusammengefaßt wird in der „critical path analysis“ der Anteil der Widerstände, die kleiner als der kritische Widerstand  $R_c$  sind, gleich der Perkolationsschwelle  $p_c$  des zugrundeliegenden Gitters gesetzt und so  $R_c$  selbst bestimmt. Die Höhe von  $p_c$  hängt dabei von der Art der Perkolation und des Gitters ab, die Verteilungsfunktion der Widerstände von den Verteilungen der Platzenergien  $\epsilon_i$  und der Barrieren  $\Delta_{ij}$  zwischen benachbarten Plätzen.

Ambegaokar, Halperin und Langer begründen ihre Methode damit, dass das Widerstandsnetz in folgende drei Teile unterteilt werden kann [31]:

1. Isolierte endliche Cluster mit ausschließlich kleinen Widerständen  $R_{ij} \ll R_c$ .
2. Eine kleine Zahl an Widerständen mit einer dem kritischen Widerstand  $R_c$  ähnlichen Größe. Diese verbinden die obigen Cluster aus kleinen Widerständen miteinander und bilden dabei zusammen den unendlichen Cluster.
3. Die restlichen Widerstände mit  $R_{ij} \gg R_c$ .

Die Leitfähigkeit der endlichen Cluster mit kleinen Widerständen kann gleich unendlich gesetzt werden, da der Strom über die exponentiell größeren Widerstände mit  $R \simeq R_c$  fließen muss, die dann den Gesamtwiderstand des unendlichen Clusters und des Systems bestimmen. Die restlichen Widerstände mit  $R_{ij} \gg R_c$  spielen keine Rolle, da sie über Widerstände mit  $R_{ij} \lesssim R_c$  umgangen werden können.

### 7.1.2. Abschätzung der charakteristischen Länge $L$

Mit der „critical path analysis“ kann man nur den kritischen Widerstand  $R_c$  bestimmen. Für die charakteristische Länge  $L$ , die ebenfalls in die Berechnung der Leitfähigkeit eingeht, geben Ambegaokar, Halperin und Langer keine Berechnungsmethode an. Mit Hilfe der Perkolationstheorie kann man aber auch sie abschätzen.

Wie schon in Kapitel 6 erwähnt, ist ein System nahe seiner Perkolationsschwelle ( $p \gtrsim p_c$ ) auf Längenskalen, die größer als die Korrelationslänge  $\xi$  sind, homogen auf kleineren hingegen inhomogen. Von einem beliebigen Punkt des Gitters aus startend, gelangt man daher im Mittel erst nach der Korrelationslänge  $\xi$  wieder an einen Punkt, der eine statistisch ähnliche Umgebung wie der Ausgangspunkt hat. Das gilt insbesondere auch für die Punkte des unendlichen Clusters und spiegelt sich in dem von Stanley [44] vorgeschlagenen „Linien-Knoten-Blasen“-Modell des unendlichen Clusters wieder. Das Modell besteht aus einem Netz von Knotenpunkten im Abstand  $\xi$ , die untereinander durch Linien verbunden sind (vgl. Abb. 6.5). Diese Verbindungslinien selbst bestehen aus einfachen Verbindungsstücken und aus Blasen von mehreren parallelen Verbindungsstücken.

Nach Glg. (6.7) divergiert die Korrelationslänge  $\xi$  und damit der Abstand der Knoten bei  $p_c$ . Wegen des fraktalen Charakters des unendlichen Clusters auf Längenskalen kleiner als  $\xi$  divergiert die Länge der Verbindungslinie als kürzester Weg auf dem unendlichen Cluster zwischen zwei Knotenpunkten sogar schneller als  $\xi$ . Nahe der Perkolationsschwelle müssen die Ladungsträger deshalb weite (Um-)Wege gehen, um von einem Knotenpunkt zum nächsten und dadurch durch das gesamte System zu gelangen. Es kann daher für die Ladungsträger günstiger sein, zusätzlich einige Widerstände, die größer als  $R_c$  sind, zu überwinden, wenn der Weg dadurch entscheidend kürzer wird. Entscheidend dafür, welchen Weg die Ladungsträger wählen, um durch das System zu gelangen, ist der Serienwiderstand des Weges.

Nach Pike und Stanley [45] nimmt die kürzeste Weglänge zwischen zwei Punkten und mit ihr die Anzahl der auf dem kürzesten Weg zu überwindenden Widerstände proportional zu  $(p - p_c)^{-1}$  ab. Nach einer rapiden Verkürzung der Weglänge zu Beginn und einer dadurch bedingten Abnahme des Serienwiderstandes, verringert die Hinzunahme noch größerer Widerstände die Weglänge zwischen zwei Gitterpunkten nur noch gering und führt somit wieder zu einer Zunahme des Serienwiderstands. Das Minimum des Serienwiderstands bestimmt den Anteil der Widerstände mit  $R > R_c$ , die zusätzlich überwunden werden. Wegen der rapiden Verkürzung der Weglänge mit  $p$  liegt es trotz der breiten Verteilung der Widerstände nahe bei  $p_c$ . Der exakte Anteil der Widerstände ist dabei abhängig von der Verteilungsfunktion der Widerstände.

Für eine exponentielle Verteilung wie in Glg. (7.2) geben Shklovskii und Efros  $R = R_0 \exp(\Lambda_c + 1)$  als Richtwert für den höchsten zusätzlich zu überwindenden Widerstand an [34]. Die Ladungsträger benutzen demnach viele parallele Wege mit Widerständen  $R_{ij} \leq R_0 \exp(\Lambda_c + 1)$ , um durch das System zu gelangen. Der Gesamtwiderstand des Systems errechnet sich aus der Mittelung der Leitwerte dieser parallelen Wege, und wird

wegen der exponentiellen Verteilung der Widerstände und der daraus folgenden breiten Verteilung der Leitwerte fast vollständig durch den Weg mit dem größten Leitwert bestimmt. Der größte Leitwert entspricht dabei genau dem kritischen Widerstand  $R_c$ . Das Einbeziehen größerer Widerstände als  $R_c$  ändert somit den in Glg. (7.1) einzusetzenden Widerstand nicht. Die charakteristische Länge  $L$ , auf der typischerweise die Widerstände  $R \simeq R_c$  überwunden werden müssen, entspricht hingegen genau der Korrelationslänge des unendlichen Clusters  $\xi(\tilde{p})$ , wobei die „Bond“-Besetzungswahrscheinlichkeit  $\tilde{p}$  gleich dem Anteil der Widerstände ist, die kleiner als der größte noch mit einbezogenen Widerstand sind. Bei einer exponentiellen Verteilung wie in Glg. (7.2) ist das der Anteil der Widerstände mit  $R \leq R_0 \exp(\Lambda_c + 1)$ . Zur Bestimmung der Leitfähigkeit muss also nur noch die Korrelationslänge  $\xi$  bei  $\tilde{p}$  berechnet werden.

Der Anteil der Widerstände  $R_{ij}$  mit  $R_{ij} \leq R_0 \exp(\Lambda)$ ,

$$F(\Lambda) = \int_0^\Lambda f(\Lambda') d\Lambda', \quad (7.4)$$

ist bei  $\Lambda = \Lambda_c$  gleich der Perkolationsschwelle  $p_c$ . Etwas oberhalb der Perkolationsschwelle ist der Anteil in linearer Näherung gleich

$$\tilde{p} = p_c + \left. \frac{dF(\Lambda)}{d\Lambda} \right|_{\Lambda_c} \Delta\Lambda = p_c + f(\Lambda_c), \quad (7.5)$$

wobei  $\Delta\Lambda = 1$  benutzt wurde. Nach Glg. (6.7) variiert  $\xi$  mit der „Bond“-Konzentration  $p$  wie

$$\xi/l_0 = \alpha (p_c - p)^{-\nu}, \quad (7.6)$$

wobei  $\xi$  hier nicht mehr wie in Glg. (6.7) in Einheiten der Gitterkonstanten  $l_0$  sondern in absoluten Längeneinheiten gemessen wird, und die Proportionalitätskonstante  $\alpha$  in der Größenordnung von 1 ist. Die charakteristische Weglänge  $L = \xi(\tilde{p})$  ist somit gleich

$$L/l_0 = \alpha (\tilde{p} - p_c)^{-\nu} = \alpha f(\Lambda_c)^{-\nu}. \quad (7.7)$$

Mit den Glgn. (7.1) und (7.2) ergibt sich daraus endgültig für die Leitfähigkeit des Gesamtsystems

$$\sigma = \frac{e^2 f(\Lambda_c)^\nu}{l_0 k T \alpha} \gamma_0 \exp(-\Lambda_c), \quad (7.8)$$

wobei  $\Lambda_c$  durch die „critical path“-Bedingung  $F(\Lambda_c) = p_c$  zu bestimmen ist. Für eine homogene Verteilung von  $\Lambda$ ,  $f(\Lambda) = 1/\Lambda_0$  und  $0 \leq \Lambda \leq \Lambda_0$  findet man so beispielsweise als Leitfähigkeit [34]

$$\sigma = \frac{e^2}{k T l_0 \alpha \Lambda_0^\nu} \gamma_0 \exp(-\Lambda_c). \quad (7.9)$$

## 7.2. Berechnung der Hopping-Leitfähigkeit im „Random-Energy-Model“

In der „critical path analysis“ wird die Leitfähigkeit in stark ungeordneten Systemen bis auf den preexponentiellen Faktor allein durch den größten der äquivalenten Widerstände bestimmt, der zur Bildung des Perkolationspfades noch notwendig ist. Dabei muss nach Glg. (7.3) der Anteil der Widerstände mit  $R_{ij} \leq R_c$  gleich der Perkolationschwelle  $p_c$  sein. In dem „Random Energy“-Modell und mit den modifizierten Miller-Abrahams-Raten aus Glg. (5.3) als Hopping-Raten der Ionen sind die einem Paar benachbarter Zustände äquivalenten Widerstände durch die Gleichungen (5.16) und (5.17) gegeben. Gesucht wird daher der Wert  $\Lambda_c$ , bei dem der Anteil der Bindungen zwischen benachbarten Zuständen, die die Bedingung

$$\Delta_{ij} + (|\epsilon_i - \epsilon_j| + |\epsilon_i - \mu| + |\epsilon_j - \mu|)/2 \leq \Lambda_c kT \quad (7.10)$$

erfüllen, gleich  $p_c$  ist. Wenn  $g(\epsilon)$  die Dichte der Ionenplätze mit Energie  $\epsilon$  bezeichnet,  $f(\Delta)$  die Verteilungsfunktion der strukturellen Barrieren  $\Delta_{ij}$  zwischen zwei Zuständen ist und die Barrieren unabhängig von den Zustandsenergien sind, dann ist

$$F(\Lambda) = \int_0^{\Lambda kT} f(\Delta) \left[ \int_{\mu}^{\mu + \Lambda kT - \Delta} g(\epsilon_i) \int_{\epsilon_i - \Lambda kT + \Delta}^{\mu + \Lambda kT - \Delta} g(\epsilon_j) d\epsilon_j d\epsilon_i + \int_{\mu - \Lambda kT + \Delta}^{\mu} g(\epsilon_i) \int_{\mu - \Lambda kT + \Delta}^{\epsilon_i + \Lambda kT - \Delta} g(\epsilon_j) d\epsilon_j d\epsilon_i \right] d\Delta \quad (7.11)$$

der Anteil der Bindungen mit äquivalentem Widerstand kleiner als  $R_0 \exp(\Lambda)$ . Der kritische Widerstand  $R_c = R_0 \exp(\Lambda_c)$  und damit die Leitfähigkeit des Systems ergibt sich durch die Bedingung  $F(\Lambda_c) = p_c$ . Voraussetzung für die Leitfähigkeitsberechnung ist allerdings die Kenntnis der beiden Verteilungsfunktionen  $g(\epsilon)$  und  $f(\Delta)$ .

Die in der Literatur vorgeschlagenen Zustandsdichten für die Ionenplätze reichen von der isoenergetischen [28] bis hin zu der exponentiellen [8] Verteilung der Zustände. Ebenso und entsprechend unterscheiden sich die vorgeschlagenen Barrierenverteilungen. Es wurde auch gezeigt, dass sich die experimentell gewonnenen Leitfähigkeitsdaten mit beiden fundamental unterschiedlichen Ansätzen beschreiben lassen [8, 28]. Dabei ist die Messung eines einzelnen Glases mit fester Ionenkonzentration  $x$  wenig aussagekräftig, da die Leitfähigkeit in der „critical path analysis“ allein durch die Bedingung bestimmt wird, dass der Anteil der Widerstände unterhalb des kritischen Widerstands gleich  $p_c$  sein muss. Die Perkolationschwelle  $p_c$  selbst ist aber nicht bekannt, da sie stark von der angenommenen Glasstruktur abhängt. Zudem gilt grundsätzlich, dass die Leitfähigkeit unsensibel für die Form der Verteilungsfunktion der Widerstände ist, da nur das Integral über die Verteilung entscheidend ist. Deshalb ist aus einer einzelnen Leitfähigkeitsmessung eine Beurteilung verschiedener Verteilungsfunktionen nicht möglich.

Eine wichtige Eigenschaft der Leitfähigkeit ionischer Gläser, die ein Modell widerspiegeln sollte, ist die starke nichtlineare Änderung der Leitfähigkeit mit der Ionenkonzentration  $x$  und mit dem Mischungsverhältnis der Ionenarten in Misch-Alkali Gläsern. Bei einer isoenergetischen Verteilung der Zustände kann diese Änderung nur durch eine entsprechende Veränderung der Barrierenverteilung nachvollzogen werden [28]. Nun weiß man, dass starke strukturelle Veränderungen auftreten, wenn die Ionenkonzentration verändert wird. Daher ist es durchaus sinnvoll anzunehmen, dass sich die Barrierenverteilung mit  $x$  ändert und dass dadurch allein die Leitfähigkeitsänderungen zu erklären ist. Andererseits ist nicht einzusehen, warum sich in Misch-Alkali-Gläsern, in denen die Strukturveränderungen wesentlich geringer sein sollten, die Barrierenverteilung mindestens im gleichen Maße ändern sollte. Ich glaube deshalb, dass die Leitfähigkeitsänderungen nicht sinnvoll durch Änderungen der Barrieren erklärt werden können, und ein Modell die experimentellen Phänomene zumindest qualitativ auch ohne Anpassung der Barrierenverteilung erklären sollte. Das gleiche gilt in ähnlicher Form für mögliche Änderungen der Zustandsdichte. Ziel ist es also, die Leitfähigkeitsveränderung mit konstanter Barrierenverteilung und konstanter Zustandsdichte zu erklären.

Maass [8] hat betont, dass eine starke energetische Unordnung der Ionenplätze nötig ist, um die Leitfähigkeitsänderungen mit der Ionenkonzentration zu erklären. Eine einfache exponentielle Verteilung

$$g(\epsilon) = \epsilon_0^{-1} \exp\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \quad (7.12)$$

mit charakteristischer Energie  $\epsilon_0$ , erfüllt die Bedingung starker Unordnung. Als Barrierenverteilung erscheint mir die Gaußverteilung

$$f(\Delta) = (2\pi\sigma_\Delta^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(\Delta - \Delta_0)^2}{2\sigma_\Delta^2}\right) \quad (7.13)$$

als natürliche Wahl. Mit diesen Verteilungen und mit  $p_c = 0.25$  als Perkolationschwelle eines einfachen kubischen Gitters, erhält man durch numerische Integration entsprechend der Glg. (7.11) die in Abb. 7.1 dargestellte Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Ionenkonzentration. Dabei wurden die Werte  $\Delta_0 = 0,35$  eV bzw.  $\Delta_0 = 0,26$  eV, sowie  $\sigma_\Delta = 0,15$  eV und  $\epsilon_0 = 0,6$  eV aus der Anpassung an die experimentellen Daten für Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gläser von Ingram [2] gewonnen. Vgl. dazu auch Abb. 2.1.

Für die Berechnung der Gleichstromleitfähigkeit nach Glg. (7.8) kann das Integral der Glg. (7.11) wie folgt angenähert werden: Wegen der aus der Anpassung an die experimentellen Daten resultierenden geringen Breite  $\sigma_\Delta$  der Barrierenverteilung  $f(\Delta)$  kann die Gaußverteilung durch eine Deltafunktion um die mittlere Barrierenhöhe  $\Delta_0$  ersetzt werden, d.h.  $f(\Delta) \approx \delta(\Delta - \Delta_0)$ . Das dann nach der Integration über  $\Delta$  aus der Glg. (7.11) entstehende Integral wird wegen der exponentiellen Zustandsdichte nur durch seine oberen Integrationsgrenzen bestimmt. Näherungsweise ist also der Anteil der Widerstände kleiner als  $R_0 \exp(\Lambda)$  gleich

$$F(\Lambda) \simeq \exp[2(\mu + \Lambda kT - \Delta_0)/\epsilon_0]. \quad (7.14)$$

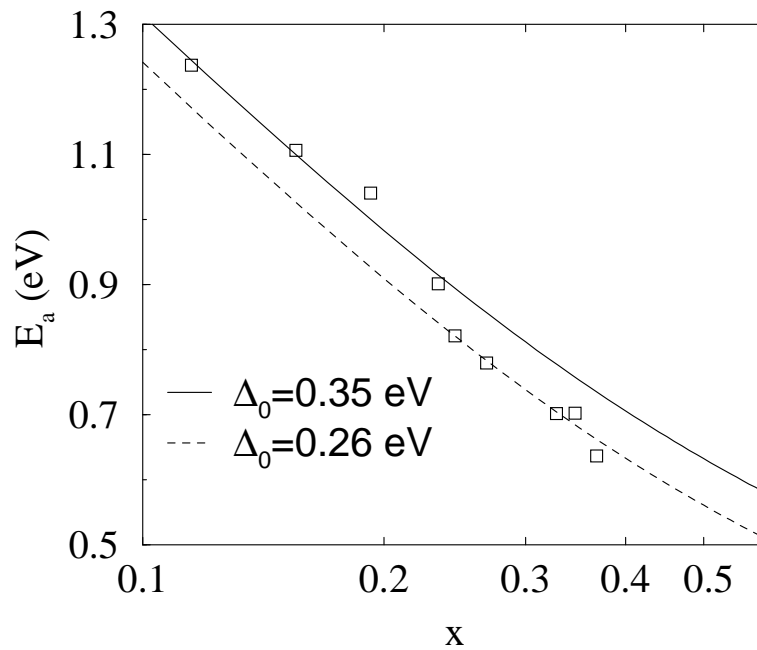


Abbildung 7.1.: Nach Glg. (7.11) berechnete Änderung der Aktivierungsenergie mit der Ionenkonzentration  $x$  für eine exponentielle Zustandsdichte (Glg.(7.12)) mit  $\epsilon_0 = 0.6$  eV und einer gauß'schen Barrierenverteilung (Glg. (7.13)) mit  $\Delta_0 = 0.35$  eV (durchgezogene Linie) bzw.  $\Delta_0 = 0.26$  eV (gestrichelte Linie). Die experimentellen Daten für  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  Gläser von Ingram [2] werden als Quadrate gezeigt.

Wegen

$$f(\Lambda_c) = \left. \frac{dF(\Lambda)}{d\Lambda} \right|_{\Lambda_c} = F(\Lambda_c) \frac{2kT}{\epsilon_0} \quad (7.15)$$

und  $F(\Lambda_c) = p_c$  ist die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  für Gläser mit einer exponentiellen Zustandsdichte und einer engen Barrierenverteilung gleich

$$\sigma = \frac{e^2 (p_c 2kT \epsilon_0^{-1})^\nu}{l_0 kT \alpha} \gamma_0 \exp(-\Lambda_c). \quad (7.16)$$

Die Anpassung an die experimentellen Daten für  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  Gläser von Ingram [2] mit  $\epsilon_0 = 0.6\text{eV}$  und den angenommenen Werten  $p_c = 0,25$  und  $\alpha = 1$  erfordert ein Verhältnis  $\gamma_0/l_0 \approx 10^{21}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Nimmt man als „attempt-to-escape“ Frequenz den von Svare u.a. [28] vorgeschlagenen Wert  $\gamma_0 = 3 \cdot 10^{13}\text{s}^{-1}$ , ergibt sich als Abstand benachbarter Ionenplätze der Wert  $l_0 \approx 3 \cdot 10^{-8}\text{cm}$ . Diese Abschätzung zeigt, dass die Berechnung der Leitfähigkeit mit Hilfe der Perkolationstheorie nicht nur zu einer qualitativen Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sondern sogar zu vernünftigen absoluten Werten führt.

### 7.2.1. Änderung der äquivalenten Widerstände mit der Ionenkonzentration

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass sich die außergewöhnliche Leitfähigkeitsänderung ionischer Gläser mit ihrer Ionenkonzentration  $x$  mit dem einfachen Modell einer festen Zustandsdichte und einer festen Barrierenverteilung hervorragend wiedergeben lässt. Im Detail stellt sich heraus, dass die starke Veränderung der Aktivierungsenergie  $E_a$  mit  $x$  durch die exponentielle Zustandsdichte verursacht wird, während die Barrierenverteilung nur zu einer von  $x$  unabhängigen Erhöhung von  $E_a$  um ungefähr der mittleren Barrierenhöhe  $\Delta_0$  führt. Warum dies so ist, zeigen die folgenden Überlegungen:

Mit der Ionenkonzentration  $x$  verändert sich das chemische Potential  $\mu$  der Ionen entsprechend der Relation

$$x = \int g(\epsilon) f(\mu - \epsilon, kT) d\epsilon \simeq \int_{\infty}^{\mu} g(\epsilon), \quad (7.17)$$

wobei in der zweiten Gleichungsrelation die Fermiverteilung  $f(\mu - \epsilon, kT)$  für tiefe Temperaturen durch die Stufenfunktion  $\Theta(\epsilon - \mu)$  ersetzt wurde. Mit dem chemischen Potential ändern sich nach Glg. (5.16) die äquivalenten Widerstände. Die Widerstände verringern sich, wenn beide Zustandsenergien  $\epsilon_i$  und  $\epsilon_j$  der benachbarten Zustände näher an das Ferminiveau  $\mu$  rücken. Die Änderung erfolgt dabei nur über den zweiten Term  $\epsilon_{ij} = (|\epsilon_i - \epsilon_j| + |\epsilon_i - \mu| + |\epsilon_j - \mu|)/2$ . Die Barrierenhöhe  $\Delta_{ij}$  zwischen den Zuständen wird

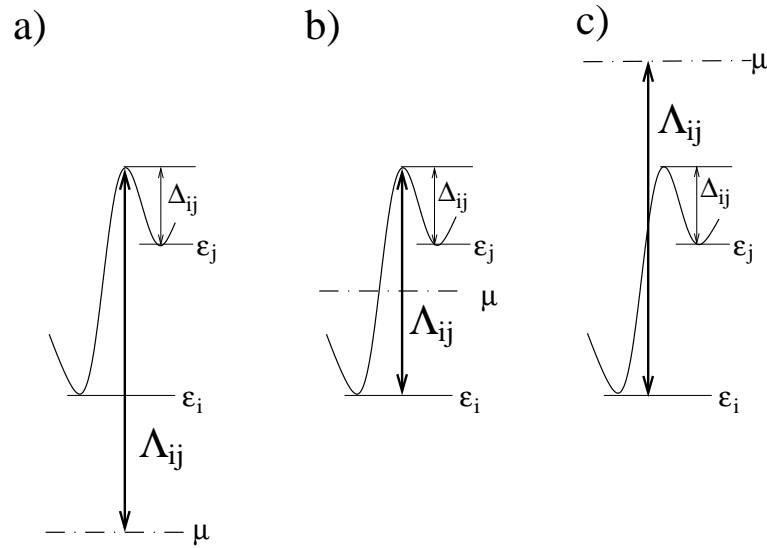


Abbildung 7.2.: Der äquivalente Widerstand  $R_{ij} = R_0 \exp(\Lambda_{ij})$  zwischen zwei benachbarten Zuständen  $i$  und  $j$  wird minimal, wenn das Fermienergielevel energetisch zwischen den beiden Zuständen liegt.

durch das Fermienergielevel nicht beeinflusst und bildet so einen von der Ionenkonzentration unabhängigen additiven Anteil zum Widerstand. Der Widerstand wird minimal, wenn  $\mu$  zwischen den Zustandsenergien der beiden Plätze liegt (siehe Abb. 7.2).

Durch eine Verschiebung des chemischen Potentials verändern sich daher alle äquivalenten Widerstände, wobei die Widerstände zwischen den Zuständen um so kleiner sind, je näher deren Zustandsenergien am Fermienergielevel liegen. Daher erfolgt der Ladungstransport vorwiegend über die Zustände um das Fermienergielevel. Für die Perkolations durch das gesamte System müssen hinreichend viele Zustände in der Nähe des Fermienergielevels mit einbezogen werden. Dabei ist es gleichgültig ob diese Zustände oberhalb oder unterhalb des Fermienergielevels liegen. Der größte energetische Abstand zwischen dem Fermienergielevel und einem der zur Perkolations benötigten Zustände entspricht in etwa der um die mittlere Barrierehöhe  $\Delta_0$  verminderten Aktivierungsenergie  $E_a$ .

Abb. 7.3 zeigt schematisch die Veränderung der Aktivierungsenergie mit der Position des Fermienergielevels in einer exponentiellen Zustandsdichte. Je größer die Zustandsdichte bei  $\mu$  ist, desto weniger weit von  $\mu$  entfernte Zustände müssen berücksichtigt werden, und desto kleiner wird die Aktivierungsenergie. In einer exponentiellen Zustandsdichte führt die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration  $x$  zu einer Verschiebung des chemischen Potentials in eine exponentiell größere Zustandsdichte und dadurch zu einer drastischen Verringerung der Aktivierungsenergie.

In der Literatur wird häufig die Änderung von  $E_a$  mit  $\mu$  mit Hilfe eines Perkolationsenergielevels  $E_c$  erklärt [8, 46, 47]. Hierbei wird angenommen, dass die Ladungsträger, um durch



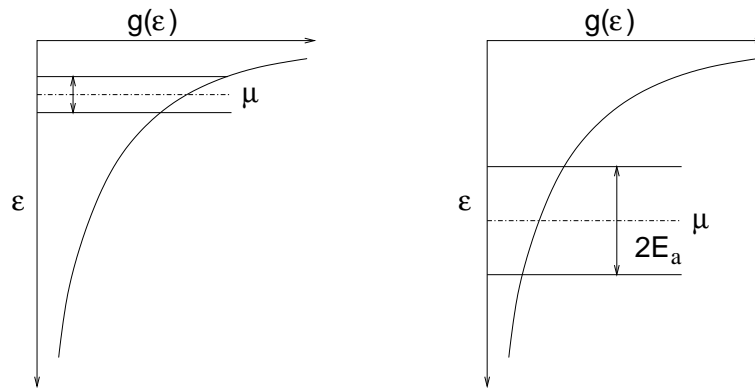


Abbildung 7.3.: Veränderung der Aktivierungsenergie  $E_a$  mit der Lage des chemischen Potentials  $\mu$  in einer exponentiellen Zustandsdichte.

das gesamte System zu perkolieren und so zum Gleichstrom-Ladungstransport beizutragen, den Anteil der Ionenplätze durchlaufen müssen, der der Perkolationschwelle der „Site“-Perkolation des zugrundegelegtem Gitters entspricht. Energetisch tiefe Zustände sind für die Ladungsträger leichter zu erreichen als hohe. Die Perkolationschwelle  $E_c$  entspricht der Energie des höchsten noch zu benutzenden Ionenplatzes, zu dem die Ladungsträger thermisch aktiviert werden müssen. Die Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit ist somit gleich dem Abstand  $E_c - \mu$ . Steigt nun mit der Ionenkonzentration das Fermi-niveau, so sinkt die Aktivierungsenergie in gleichem Maße. Bei der exponentiellen Zustandsdichte aus Glg. (7.12) ändert sich die Aktivierungsenergie nach Glg. (7.17) mit

$$E_a \simeq E_c + \epsilon_0 \ln(1/x), \quad (7.18)$$

also sehr ähnlich wie die mittels des äquivalenten Widerstandsnetzes und der „critical path analysis“ berechnete Aktivierungsenergie (siehe Abb. 7.1). D.h. diese sehr viel einfachere Sichtweise liefert in diesem Fall offenbar dieselben Ergebnisse wie die des äquivalenten Widerstandsnetzes.

Nicht berücksichtigt wird bei dieser Sichtweise aber, dass die Zustände weit unterhalb des Fermi-niveaus größtenteils besetzt sind und Ladungsträger in diesen tiefen Zuständen typischerweise nur in Zustände nahe oder oberhalb des Fermi-niveaus hüpfen können. Wegen der dazu notwendigen hohen Aktivierungsenergie bleiben die tiefen Zustände dauerhaft besetzt und stehen somit nicht für andere Ladungsträger zur Verfügung. Dies wird in der Glg. (5.16) berücksichtigt, nach der der Widerstand zu und aus diesen tiefen Zuständen mit deren energetischem Abstand zu  $\mu$  größer wird. Für eine exponentielle Verteilung der Zustände wie in Glg. (7.12) eignet sich die Perkolationschwelle zur Berechnung der Aktivierungsenergie dennoch sehr gut. Hier sind fast alle der zur Perkolation benötigten Zustände oberhalb des Fermi-niveaus bei  $E_c$  und die

unkorrekte Miteinbeziehung der wenigen tiefen Zustände nicht relevant. Bei nicht exponentiellen Verteilungen wird diese Berechnungsmethode aber falsche Ergebnisse liefern. Wenn zum Beispiel das Ferminiveau knapp oberhalb eines Maximums der Zustandsdichte liegt, führt eine Erhöhung des Ferminiveaus zu einer Erhöhung der äquivalenten Widerstände zwischen den Zuständen am Maximum und somit zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie. Für den Fall, dass das Ferminiveau oberhalb  $E_c$  liegt, ergibt diese Berechnung der Aktivierungsenergie negative Werte und daher selbst bei exponentiellen Zustandsdichten keinen Sinn mehr.

Obwohl zu vereinfachend ist der Perkolationsschwellen-Ansatz wegen seiner anderen Sichtweise bei der Berechnung der Leitfähigkeit dennoch interessant. Während in der „critical path analysis“ des äquivalenten Widerstandsnetzes nach dem zur Perkolation notwendigen Anteil an Widerständen, also an Bindungen zwischen benachbarten Ionenplätzen, gesucht wird, sucht man hier nach dem für die Perkolation ausreichenden Anteil an Ionenplätzen. Während ersteres einem „Bond“-Perkulationsproblem entspricht, geht der Perkolationsschwellen-Ansatz von einem „Site“-Perkulationsproblem aus. Dieser Unterschied in der Betrachtungsweise ist durchaus nicht unerheblich. So ist der Anteil der zur Perkolation durch das System notwendigen Bindungen  $x_b$  in einem kubischen Gitter in der „Bond“-Perkolation ungefähr gleich 0.249 (vgl. Tab. 6.1), in der „Site“-Perkolation aber wegen  $x_b = x_s^2$  (Glg. (6.2)) nur 0,0971. Nach diesen unterschiedlichen Ansätzen müssten also unterschiedlich viele Widerstände überwunden werden, obwohl beide Ansätze zumindest für eine exponentielle Zustandsdichte gleichermaßen anwendbar sein sollten. Die Auflösung dieses Widerspruchs liegt darin, dass bei den Werten für die jeweiligen Perkolationsschwellen aus der Tab. 6.1 eine unkorrelierte Perkolation angenommen wurden. D.h. für die „Bond“-Perkolation, dass die Höhe der Widerstände als vollkommen unabhängig voneinander angenommen wurde. Das ist jedoch falsch, da die Höhe der äquivalenten Widerstände zwischen benachbarten Ionenplätzen nach Glg. (5.16) von der Energie der Plätze abhängt. Deshalb sind Widerstände, die zu demselben Ionenplatz gehören nicht voneinander unabhängig, die Widerstände somit korreliert. Eine Korrelation der Widerstände führt aber zu einer anderen Perkolationsschwelle, so dass die angenommene Perkolationsschwelle  $p_c = 0.25$  falsch ist. Die richtige Höhe der Perkolationsschwelle hängt von der Art der Korrelation ab und kann durch entsprechend angepasste Computer-Simulationen bestimmt werden.

### 7.3. Änderung der Perkolationsschwelle $p_c$ mit der Ionenkonzentration

Bei der Berechnung der Leitfähigkeit der Gläser mit verschiedener Ionenkonzentration wurde als Perkolationsschwelle  $p_c$  die Perkolationsschwelle der „Bond“-Perkolation des kubischen Gitters  $p_c = 0.25$  angenommen. Wie die Tab. 6.1 zeigt, hängt die Perkolationsschwelle von der betrachteten Gitterart ab und natürlich entspricht die reale

Glasstruktur nicht einem idealen kubischen Gitter. Neben der (unbekannten) zugrunde zu legenden Gitterstruktur bestimmt auch die Korrelation der äquivalenten Widerstände zwischen benachbarten Gitterplätzen die Höhe der Perkolationsschwelle. Nun ist der genaue Wert der gewählten Perkolationsschwelle bei einer exponentiellen Zustandsdichte nicht entscheidend, da ebenso die absolute Lage des Fermi-niveaus im exponentiellen Ausläufer der Zustandsdichte nicht zwangsläufig bekannt ist. Sie kann durch Änderungen der Zustandsdichte bei hohen Energien weit oberhalb des Fermi-niveaus so angepasst werden kann, dass die aus der „critical path analysis“ resultierende Aktivierungsenergie auch bei geänderter Perkolationsschwelle dem experimentellen Wert entspricht. Auf die relative Änderung der Aktivierungsenergie mit der Ionenkonzentration hat die Wahl der Perkolationsschwelle bei einer exponentiellen Zustandsdichte keinen Einfluss. Im Allgemeinen jedoch beeinflusst die Höhe der Perkolationsschwelle auch die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit, so dass im allgemeinen die genaue Bestimmung der Perkolationsschwelle unabdingbar ist.

### 7.3.1. Algorithmus zur Bestimmung der Perkolationsschwelle

Eine Abwandlung des Hoshen-Kopelman-Algorithmus [42, 43, 39] wird benutzt, um ein endliches kubisches Gitter mit Seitenlänge  $L$  zu analysieren. Die Methode durchläuft die Punkte des Gitters schichtweise mit der obersten Schicht des kubischen Gitters beginnend. Dabei wird dem aktuell betrachteten Gitterpunkt  $i$  per Zufallsgenerator und mit einer der gewählten Zustandsdichte entsprechenden Wahrscheinlichkeit eine Energie  $\epsilon_i$  zugeordnet. Anschließend wird jeder der drei Verbindungen zu den zuvor durchlaufenden benachbarten Punkten links, hinter und oberhalb des aktuellen Gitterpunkts eine der Barrierenverteilung  $f(\Delta)$  entsprechende Barriere  $\Delta$  zugeordnet und überprüft, ob der dieser Verbindung äquivalente Widerstand nach Glg. (5.16) kleiner als der angenommene Wert für den kritischen Widerstand  $R_c$  ist. Verbindungen mit äquivalenten Widerständen kleiner als  $R_c$  gelten als geschlossen (besetzt). Ist der aktuelle Gitterpunkt mit einem der drei Punkte verbunden, erhält er dieselbe Clusternummer wie dieser. Falls er mit mehr als einem Gitterpunkt verbunden ist, wird die kleinste Clusternummer gewählt. Da dadurch zwei bisher getrennte Cluster verbunden werden, wird der Cluster mit der höheren Clusternummer als zu dem mit der kleineren Nummer gehörig markiert. Ist der Punkt mit keinem der vorherigen Punkte verbunden, wird eine neue Clusternummer vergeben. Danach wird dasselbe für den nächsten Gitterpunkt durchgeführt. Zum Schluss wird überprüft, ob ein Cluster sich durch das gesamte System erstreckt oder nicht. Durch Variation des angenommenen kritischen Widerstands und anschließender Wiederholung des Algorithmus, bei Vergabe der gleichen Werte der Zustandsenergien und Barrieren an die Gitterpunkten bzw. Verbindungen, kann der genaue kritische Widerstand  $R_c = R_0 \exp(-\epsilon_a/kT)$  und somit auch die Aktivierungsenergie  $\epsilon_a$  der Leitfähigkeit dieses Gitters bestimmt werden. Durch Mittelung von  $\epsilon_a$  über viele verschiedene Gitter erhält man die mittlere Aktivierungsenergie  $\langle \epsilon_a(L) \rangle$  eines kubischen Gitters der Länge  $L$ . Ebenso kann die mittlere Bond-Perkolationsschwelle  $\langle p_{cb}(L) \rangle$  als mittlerer zur Per-

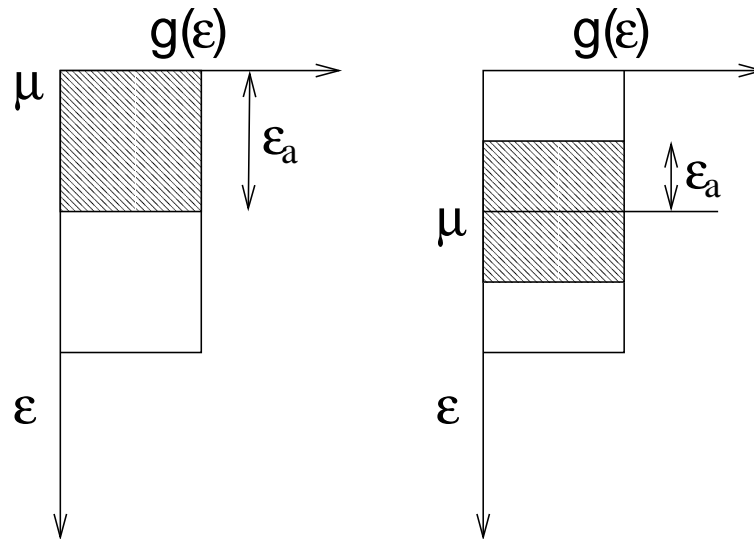


Abbildung 7.4.: Homogene Zustandsdichte. Die Aktivierungsenergie ist gleich dem größten energetischen Abstand des chemischen Potentials zu einem der zur Perkolation notwendigen Zustände.

kolation notwendiger Anteil der geschlossenen Bindungen bestimmt werden.

### 7.3.2. Veränderung der Perkolationsschwelle mit der Zustandsdichte, der Barrierenverteilung und des Fermi-niveaus

Als erstes einfachstes Beispiel wird ein kubisches Gitter der Länge  $L = 60$  untersucht, in dem alle Barrieren verschwinden ( $\Delta_{ij} = 0$  für alle  $i, j$ ) und die Zustandsenergien der Gitterpunkte homogen zwischen 0 und 1 eV verteilt sind (siehe Abb. 7.4).

Die Abb. 7.5 zeigt die Änderungen der Aktivierungsenergie  $\epsilon_a$  und der „Bond“-Perkolationsschwelle  $p_{cb}$  mit dem chemischen Potential  $\mu$  der Ionen. Die Aktivierungsenergie wird jeweils an den Rändern der Zustandsdichte maximal und bleibt bei Variation von  $\mu$  um die Mitte der Zustandsdichte konstant. Dieses Verhalten ist anhand der Abb. 7.4 leicht zu verstehen. Die Aktivierungsenergie  $\epsilon_a$  ist gleich dem größten energetischen Abstand zwischen dem Fermi-niveau und der Energie eines der zur Perkolation notwendigen Gitterpunkte. Falls das Fermi-niveau in der Mitte der Zustandsdichte liegt, liegen die benötigten Punkte gleichverteilt oberhalb und unterhalb des Fermi-niveaus. Eine leichte Verschiebung des Fermi-niveaus führt zwar dazu, dass andere Gitterpunkte ausgewählt werden, aber ihr Anteil und ihre Verteilung um das Fermi-niveau bleiben gleich, so dass auch die Aktivierungsenergie unverändert bleibt. Nähert sich das Fermi-niveau jedoch dem oberen Rand der Zustandsdichte, müssen die Ladungsträger verstärkt über Gitterpunkte unterhalb des Fermi-niveaus perkolieren, wodurch die Aktivierungsenergie

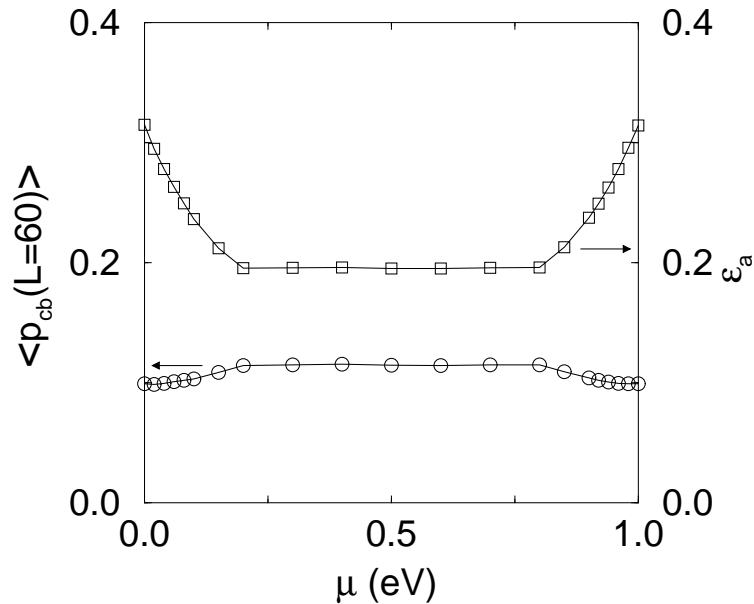


Abbildung 7.5.: Änderung der Aktivierungsenergie und der Perkolationschwelle  $p_{cb}$  mit dem chemischen Potential innerhalb der homogenen Zustandsdichte.

ansteigt. Bei Annäherung an den unteren Rand der Zustandsdichte gilt entsprechendes.

Die Symmetrie in der Veränderung von  $\epsilon_a$  oder auch der Perkolationschwelle  $p_{cb}$  mit  $\mu$  spiegelt die um  $\mu$  symmetrische Zuordnung der äquivalenten Widerstände zu benachbarten Gitterpunkten mit Platzenergien  $\epsilon_i$  und  $\epsilon_j$  nach Glg. (5.16) wieder. Ganz offensichtlich kann die gefundene Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von  $\mu$  in keiner Weise mit einer Perkolationschwelle  $E_c$  erklärt werden.

Interessant ist der genaue Wert der Perkolationschwelle. Falls das Fermi-niveau direkt auf dem Rand der Zustandsdichte liegt,  $\mu = 0$  bzw.  $\mu = 1$  eV, entspricht  $p_{cb}$  genau dem Wert der reinen unkorrelierten „Site“-Perkolationschwelle,  $p_{cb} = 0,0971$ . Nach Glg. (5.16) haben benachbarte Punkte mit Platzenergien „auf der gleichen Seite des Fermi-niveaus“ dann einen äquivalenten Widerstand kleiner als  $R_c = R_0 \exp(-\epsilon_a/kT)$ , falls beide näher als  $\epsilon_a$  von  $\mu$  entfernt sind. Falls  $\mu = 0$  oder  $\mu = 1$  eV ist, liegen alle Punkte auf derselben Seite von  $\mu$  und alle Punkte bis  $\mu \pm \epsilon_a$  gelten, wie in der „Site“-Perkolationschwelle, automatisch als verbunden. Falls das Fermi-niveau im mittleren Bereich der Zustandsdichte liegt, steigt die  $p_{cb}$  leicht, da dann Gitterpunkte sowohl oberhalb als auch unterhalb von  $\mu$  benutzt werden und diese nicht immer miteinander verbunden sein müssen. Allerdings ist dieser Anstieg gering und der maximale Wert von  $p_{cb}$  noch weit entfernt von der Perkolationschwelle der unkorrelierten „Bond“-Perkolationschwelle des kubischen Gitters 0,248. D.h. ein Gitter mit einer homogenen Verteilung der Platzenergien und verschwindenden Barrieren wird sehr gut durch die Perkolationschwelle der unkorrelierten „Site“-Perkolationschwelle beschrieben. Für nicht verschwindende Barrieren wird eine qualitative Änderung der

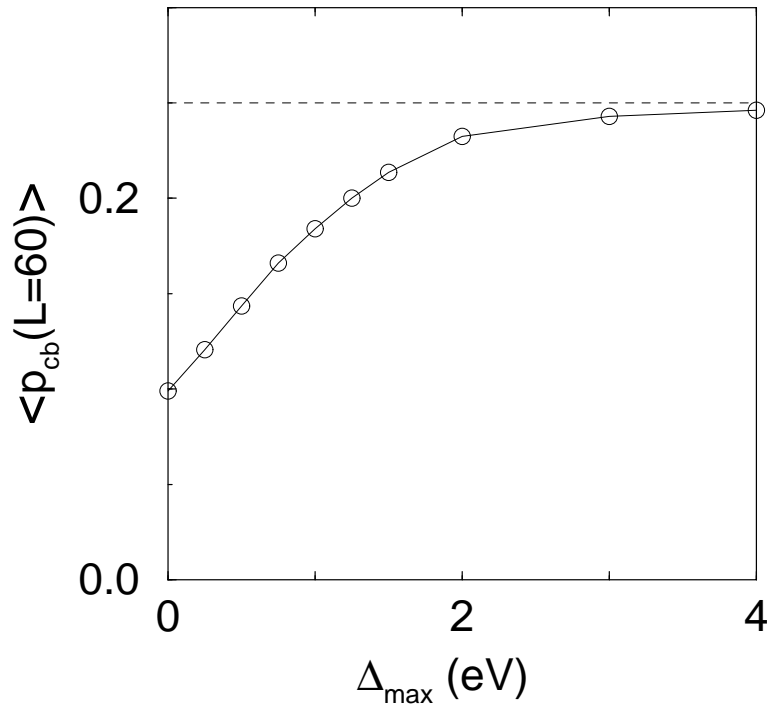


Abbildung 7.6.: Änderung der Perkolationschwelle  $p_{cb}$  mit der maximalen Höhe der Barrieren. Die Barrieren wurden homogen zwischen 0 und  $\Delta_{max}$  verteilt. Die energetische Verteilung der Zustände ist homogen, wobei das Fermiveneau  $\mu$  bei 0 eV liegt.

Perkolationsart in Richtung der „Bond“-Perkolation erwartet. Falls die Unterschiede der Platzenergien gegenüber den Barrieren vernachlässigbar sind, erhält man eine reine unkorrelierte „Bond“-Perkolation. Genau dieses erwartete Verhalten wird durch die Computersimulation bestätigt, wie die Abb. 7.6 zeigt. Dabei wurden die Barrieren homogen zwischen 0 und  $\Delta_{max}$  verteilt.

Die Änderungen der Aktivierungsenergie und der mittleren Perkolationschwelle  $\langle p_{cb}(L) \rangle$  in einer exponentiellen Zustandsdichte

$$g(\epsilon) = \begin{cases} 0 & \epsilon < 0 \\ \exp(-\epsilon) & \epsilon > 0 \end{cases} \quad (7.19)$$

zeigt die Abb. 7.7 zum einen für verschwindende Barrieren und zum anderen für eine homogene Barrierenverteilung mit  $\Delta_{max} = 0,5$  eV. Das Absenken der Perkolationschwelle zu  $\mu = 0$  eV liegt an der verschwindenden Zustandsdichte unterhalb 0 eV. Bei der Berechnung der Aktivierungsenergien der Abb. 7.1 nach Glg. (7.11) wurde das Fermiveneau nie soweit erhöht, dass über Zustände außerhalb des exponentiellen Teils der Zustandsdichte integriert werden musste. Daher wurde auch kein Anstieg der Aktivierungsenergie bei hohen Ionenkonzentrationen beobachtet. Nach diesem ersten Anstieg der Perkolations-

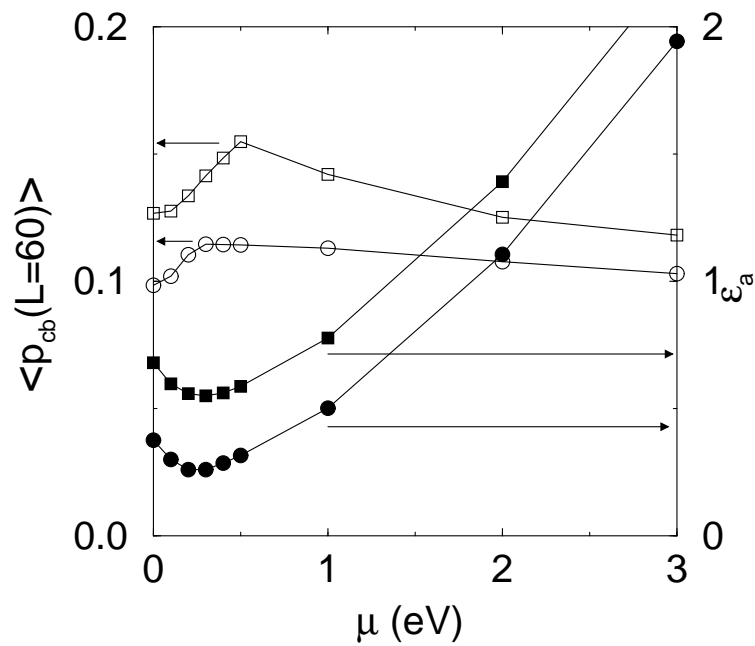


Abbildung 7.7.: Änderung der Aktivierungsenergie und der Perkolationschwelle  $p_{cb}$  mit dem Fermi-niveau innerhalb einer exponentiellen Zustandsdichte. Die Kreise markieren die Ergebnisse für verschwindende Barrieren, die Quadrate die Ergebnisse für eine homogene Barrierenverteilung zwischen 0 und 0,5 eV.

schwelle ist  $p_{cb}$  bei verschwindenden Barrieren mit  $\mu$  nahezu konstant. Deshalb ist hier die Berechnung der Ionenkonzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie anhand der „critical path analysis“ mit einer konstanten Perkolationschwelle eine sehr gute Näherung. Bei einer nicht verschwindenden Barrierenverteilung mit  $\Delta_{max} = 0,5$  eV zeigt die Abb. 7.7 jedoch ein erneutes Absinken von  $p_{cb}$  mit  $\mu$  ab 0,5 eV. Während die Barrierenhöhen konstant bleiben, steigt der durch die Platzenergien bestimmte Anteil am äquivalenten Widerstand mit dem Fermi-niveau. Während also bei kleinen Energien die Barrieren vergleichbar sind mit dem energetischen Anteil und so der „Bond“-Charakter der Perkolation verstärkt wird, sind die Barrieren vernachlässigbar bei größeren Fermi-niveaus. Die Perkolationschwelle strebt deshalb mit  $\mu$  gegen den Wert der „Site“-Perkolation. Bei nichtverschwindenden Barrieren, die bei einigen der betrachteten Ionenkonzentrationen vergleichbar sind mit den resultierenden Aktivierungsenergien  $\epsilon_a$ , ist deshalb eine Bestimmung der Leitfähigkeit mit Hilfe der „critical path analysis“ und einer konstanten Schwelle nicht geeignet. Diese Einschränkung gilt jedoch nur dann, wenn die Barrieren auch weit verteilt sind. Falls die Barrieren zwar vergleichbar hoch aber alle gleich sind, ändern sie nichts an dem Charakter der Perkolation und an der Perkolationschwelle, sondern führen nur zu einer mit der Ionenkonzentration konstanten Erhöhung der Aktivierungsenergie. Da die Anpassung der Zustandsdichte und der Barrierenverteilung an die experimentellen Daten für die ionischen Gläser eine vergleichbar geringe mittlere Barrierenhöhe und eine dadurch bedingte enge Verteilung der Barrieren ergab, bestätigen die Simulationsergebnisse die Anwendbarkeit einer konstanten Perkolationschwelle. Die Höhe der Schwelle entspricht dabei eher dem Wert der „Site“- als der „Bond“-Perkolation. Bei einer exponentiellen Zustandsdichte ist die genaue Wahl von  $p_c$  jedoch wie erwähnt nicht entscheidend.



## 8. Wechselstromleitfähigkeit des Hoppingtransports

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl wertvoller experimenteller Daten über die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit ionischer Gläser gewonnen (siehe z.B. [1, 12, 48, 49, 50] und Abschnitt 2.4). Dabei weisen die ionischen Gläser dieselben typischen Eigenschaften auf wie eine Vielzahl anderer amorpher Materialien mit ionischer sowie auch mit elektronischer Leitung. Neben einem Tieffrequenzplateau und einem durch Vibrationspitzen überlagerten Hochfrequenzplateau findet man im mittleren Frequenzbereich typischerweise ein Skalierungsverhalten, bei dem die Höhe der Wechselstromleitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  unter anderem durch die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{dc}$  skaliert wird (vgl. Abschnitt 2.4).

Während die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{dc}$  hervorragend mit Hilfe der Perkolationstheorie beschrieben werden kann, erweist sich das Paar-Modell (engl. : „pair approximation“) von Pollak und Geballe [51], das Hüpfp Prozesse zwischen Paaren von Ionenplätzen betrachtet, als gute Beschreibung der Leitfähigkeit bei sehr hohen Frequenzen. Obwohl es seit langem bekannt ist, dass das Paar-Modell für die Beschreibung des mittleren Frequenzbereichs nicht geeignet ist [14], wird es von vielen Experimentatoren immer noch wegen seiner Einfachheit bevorzugt. Ziel dieses Abschnitts ist es, zum einen eine korrekte Beschreibung der Hopping-Leitfähigkeit ungeordneter Systeme bei mittleren Frequenzen vorzustellen und zum anderen zu zeigen, dass das im Experiment beobachtete typische Skalierungsverhalten mit dieser theoretischen Beschreibung konsistent ist.

Einige verschiedene theoretische Modelle für die Wechselstromleitfähigkeit des Hopping-Transports sind mittlerweile in Übersichtsartikeln aufgeführt, wobei die Artikel von Long [52] und Dyre [14] am vollständigsten erscheinen.

Eine lange Zeit galt die „pair approximation“ (PA) als die einzige vernünftige Theorie für die Frequenzabhängigkeit des Hopping-Transports. In der PA wird die Stromantwort des gesamten Systems gleich der Summe der einzelnen Antworten der Paare von Plätzen gesetzt, die zufällig im System verteilt sind. Da Paare von Plätzen bei  $\omega = 0$  keinen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten, wurde die Antwort des Hopping-Systems im gesamten Frequenzbereich üblicherweise als Summe der Gleichstromleitfähigkeit und der Antwort der Paare gemäß der PA gesetzt. Auf diese Weise erreicht man eine gute Beschreibung der Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen, wo der Beitrag der Paare verschwindet, und bei hohen Frequenzen, wo der Beitrag der Paare dominant wird. Ungeeignet ist diese Her-

angehensweise jedoch für die Beschreibung der Leitfähigkeit bei mittleren Frequenzen, bei denen der dominante Beitrag zur Stromantwort von Clustern kommt, die aus mehr als zwei Plätzen bestehen. In realen Hopping-Systemen ändert sich die typische Größe, der die Stromantwort bestimmenden Cluster, mit der Frequenz  $\omega$ . Bei  $\omega = 0$  fließt der Strom durch den gesamten unendlichen Cluster. Mit steigender Frequenz bestimmen mehr und mehr Cluster kleinerer Größe die Stromantwort des Systems und nur bei sehr hohen Frequenzen kommt der dominante Beitrag ausschließlich von Paaren von Plätzen. Erst hier gilt das Paar-Modell.

Die vorgeschlagenen theoretischen Modelle zur Beschreibung der Hopping-Leitfähigkeit im mittleren Frequenzbereich lassen sich in drei Klassen unterteilen. Die erste Klasse basiert auf verschiedenen Modifikationen der PA. Am bekanntesten sind die „effective medium“-Modelle [53] und die „extended pair approximation“-Modelle [54], in denen das ungeordnete Medium um ein bestimmtes Paar von Plätzen ersetzt wird durch ein effektives homogenes Medium oder durch einen einfachen äquivalenten Stromkreis, der über eine geeignete Mittelung selbstkonsistent angepasst wird. Obwohl diese Modelle in der Lage sind, eine Vielzahl experimenteller Beobachtungen zu beschreiben, bieten sie keinen Einblick in die grundlegenden physikalischen Ursachen der Frequenzabhängigkeit, d.h. konkret in das Zwischenspiel der Beiträge von Clustern verschiedener Größe bei verschiedenen Frequenzen. Die zweite Klasse von Modellen basiert auf der „continuous-time random-walk“ (CTRW) Näherung (vgl. z.B. Ref. [14]). Die CTRW-Näherung ist immer auf eine Mittelung von Hopp-Zeiten angewiesen, was nur schwer zu begründen ist [55]. Zudem zeigt sich, dass die CTRW-Näherung die Gleichstromleitfähigkeit um mehrere Größenordnungen falsch abschätzt [14]. Die dritte Klasse bilden die Cluster-Modelle. Sie betrachten die unterschiedlichen Beiträge endlicher Cluster bei den verschiedenen Frequenzen und verfolgen damit die physikalische Ursache der Leitfähigkeitsdispersion am konsequentesten. Im Einklang mit der Perkolations-theorie gehen sie davon aus, dass bei  $\omega = 0$  der Perkolationspfad innerhalb des unendlichen Clusters die Leitfähigkeit bestimmt. Mit zunehmender Frequenz des angelegten elektrischen Feldes schwindet die Notwendigkeit für die Ladungsträger durch das gesamte System zu hüpfen, und die Cluster, die die Stromantwort bestimmen, werden zunehmend kleiner. Im Grenzfall sehr hoher Frequenzen reduziert sich die typische Größe der bestimmenden Cluster auf zwei Plätze und die Cluster-Modelle gehen in die PA über. Cluster-Modelle zur Beschreibung der Wechselstromleitfähigkeit wurden von verschiedenen Gruppen entwickelt [56, 57, 58, 59]. Die Theorie von Böttger u.a. [58] beschreibt das Problem der „r-percolation“, in dem die Ladungsträger (Elektronen) über unterschiedliche Distanzen tunneln können. Sie ist für die Beschreibung des Hopping-Transports durch Ionen ungeeignet, da Ionen nur zum nächsten Nachbarn hüpfen können. Die Cluster-Theorie von Zvyagin [56, 57] kann hingegen sehr einfach zur Beschreibung des Ionentransport angewendet werden. Deshalb wird sie im Folgenden vorgestellt und anschließend gezeigt, dass sie alle wesentlichen Eigenschaften der Wechselstromleitfähigkeit, insbesondere das Skalierungsverhalten, erklärt.

Zvyagin benutzt in seiner Cluster-Theorie, ebenso wie Pollak und Geballe [51] in

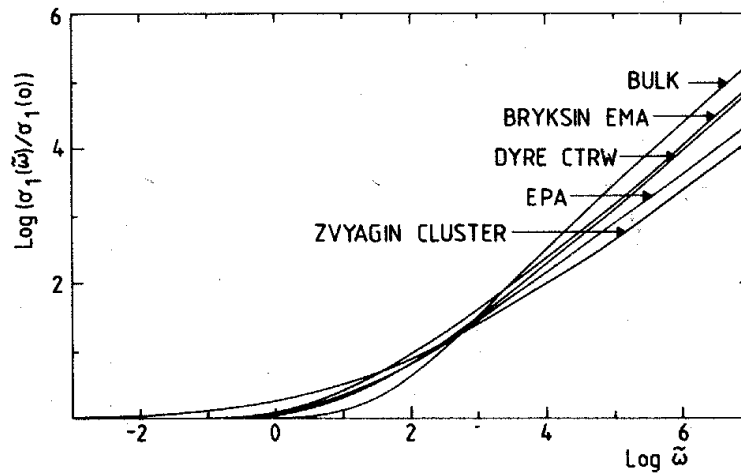


Abbildung 8.1.: Verschiedene theoretische Berechnungen der skalierten Wechselstromleitfähigkeit im mittleren Frequenzbereich. Detaillierte Beschreibungen der benutzten Modelle finden sich in der Referenz [52], aus der auch dieses Bild entnommen wurde.

ihrer PA, den Routineansatz, erst die Stromantwort auf das Einschalten des elektrischen Feldes bei  $t = 0$  zu berechnen und hinterher eine Fouriertransformation durchzuführen, um die Wechselstromleitfähigkeit  $\sigma_{ac}$  zu berechnen. Daher soll dieser Routine-Ansatz, der für alle linearen und zeitunabhängigen Systeme gültig ist, in einem kurzen Einschub zunächst begründet werden.

Überraschend ist, dass die verschiedenen Theorien, die zum Teil vollkommen unterschiedliche Ansätze verfolgen, in ihrer vorhergesagten Wechselstromleitfähigkeit weitgehend übereinstimmen [52]. Es ist also zu vermuten, dass andere Theorien für die Leitfähigkeit des Ionentransports ähnliche Ergebnisse liefern, wie die hier verwendete Theorie von Zvyagin. Dabei ist jedoch die Leitfähigkeitsdispersion der Cluster-Theorie von Zvyagin etwas schwächer als die der anderen Theorien (vgl. Abb. 8.1).

## 8.1. Routineansatz zur Beschreibung der Antwort linearer Systeme auf periodische Störungen

Jede beliebige Störung  $s(t)$  des Systems läßt sich mit Hilfe der Sprungfunktion

$$\Theta = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (8.1)$$

ausdrücken als

$$s(t) = \int_{-\infty}^t \Theta(t - \tau) \frac{ds(\tau)}{d\tau} d\tau. \quad (8.2)$$

Unter der Voraussetzung, dass das System linear und zeitunabhängig auf Störungen antwortet, ist die Systemantwort  $g(t)$  auf eine beliebige Störung  $s(t)$  gleich der Superposition aller mit der Änderung von  $s(\tau)$  gewichteten Sprungantworten  $h(t - \tau)$ ,

$$g(t) = \int_{-\infty}^t h(t - \tau) \frac{ds(\tau)}{d\tau} d\tau. \quad (8.3)$$

Die Sprungantwort  $h(t)$  ist die Systemantwort auf die Sprungfunktion  $\Theta$ . Bei einer periodischen Störung  $s(t) = \exp(i\omega t)$  ist die Antwort  $g(t)$  wiederum periodisch,

$$g(t) = i\omega \int_{-\infty}^t h(t - \tau) \exp(i\omega\tau) d\tau = i\omega \exp(i\omega t) \int_{-\infty}^t h(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau. \quad (8.4)$$

Bei der Messung der Wechselstromleitfähigkeit wird das System durch ein periodisches Feld  $E(t) = E \exp(i\omega t)$  gestört. Dadurch entsteht ein Strom  $j(t) = \sigma(\omega)E(t)$  mit

$$\sigma(\omega)E = i\omega \int_{-\infty}^t \exp(-i\omega\tau) h(\tau) d\tau, \quad (8.5)$$

wobei  $h(\tau)$  hier die Stromantwort des Systems auf das Einschalten eines elektrischen Feldes  $E$  bei  $t = 0$  ist.

Um die Wechselstromleitfähigkeit zu berechnen, genügt es also die Stromantwort des Systems auf das Einschalten eines elektrischen Feldes bei  $t = 0$  zu kennen. Zu betonen ist, dass die zur Berechnung der Wechselstromleitfähigkeit notwendige Einschränkung auf kleine Felder, bei denen das System linear ist, keine weitere Einschränkung ist, sondern dass sie schon zuvor bei der Reduzierung des Hoppingtransports der Ladungsträger innerhalb eines ungeordneten Potentials auf das äquivalente Widerstandsnetz vorausgesetzt wurde. Dem Ansatz von Zvyagin [56] folgend soll nun diese Antwort mit Hilfe der Perkolations-theorie berechnet werden.

## 8.2. Berechnung der Stromantwort auf das Einschalten des Feldes

Bei der Berechnung der Gleichstromleitfähigkeit in Kapitel 7 wurde gezeigt, wie das Problem des Hoppingtransports von Ionen innerhalb einer ungeordneten Energielandschaft

auf die Berechnung der Leitfähigkeit eines äquivalenten Widerstandsnetzes reduziert werden kann. Dabei wurde jedem Übergang zwischen benachbarten Zuständen  $i$  und  $j$  ein Widerstand

$$R_{ij} = R_0 \exp(\Lambda_{ij}) \quad (8.6)$$

mit  $\Lambda_{ij} = (\Delta_{ij} + \epsilon_{ij})/kT$  und  $R_0 = \frac{kT}{e^2} \gamma_0^{-1}$  zugeordnet. Dabei ist  $\Delta_{ij}$  die Barriere zwischen den benachbarten Zuständen und  $\epsilon_{ij} = (|\epsilon_i - \mu| + |\epsilon_j - \mu| + |\epsilon_i - \epsilon_j|)/2$  (vgl. Abschnitt 5.3, Glg. (5.17)). Mit  $\epsilon_i$  und  $\epsilon_j$  werden die Energien der Ionen auf den jeweiligen Plätzen  $i$  und  $j$  bezeichnet. Die Widerstände  $R_{ij}$  sind eindeutig über  $\frac{kT}{e^2}/R_{ij} = \gamma_0 \exp(-\Lambda_{ij})$  mit den Übergangsraten  $\Gamma_{ij}$  zwischen den benachbarten Zuständen verknüpft.

Um auf die Perkolationsstheorie zurückgreifen zu können, gelten für eine gegebene Rate  $\Gamma_t$  alle Übergänge mit  $\Gamma_{ij} > \Gamma_t$  als geschlossene (besetzte) Bindungen, die anderen als offen (unbesetzt). Ist  $\Gamma_t$  groß, bilden sich nur isolierte endliche Cluster, die wachsen, wenn  $\Gamma_t$  kleiner wird, bis sich an der Perkolationschwelle  $\Gamma_c$  ein unendlicher Cluster bildet.

Für ein gegebenes  $\Gamma_t > \Gamma_c$  besteht das System nur aus endlichen Clustern. Im Folgenden sei mit  $\Gamma_r$  die kleinste Übergangsrates innerhalb des Clusters  $r$  und mit  $\tau(\Gamma_r)$  die Zeit bezeichnet, die der Cluster braucht um das quasi-thermische Gleichgewicht zu erreichen. Dabei bedeutet quasi-thermisches Gleichgewicht innerhalb eines Clusters, dass für exponentiell größere Zeiten der Cluster nicht länger als isoliert betrachtet werden kann, da dann die Übergangsraten zu benachbarten Clustern nicht mehr vernachlässigt werden können.

In stark ungeordneten Systemen, in denen die Übergangsraten  $\Gamma_{ij}$  exponentiell verteilt sind, ist die Konzentration der Cluster mit  $\Gamma_r \approx \Gamma_t$  klein und die Raten in Zustände außerhalb der Cluster exponentiell größer als  $\Gamma_t$ . Deshalb wird zur Zeit

$$t \approx \tau(\Gamma_t) \quad (8.7)$$

die Ladungsverteilung von den Clustern mit  $\Gamma_r \geq \Gamma_t$  bestimmt, wobei in nahezu allen dieser Cluster das quasi-thermische Gleichgewicht zur Zeit  $t$  nach dem Einschalten des externen elektrischen Feldes bereits erreicht ist.

Die Stromdichte  $j(t)$  als Sprungantwort des Systems nach dem Einschalten des elektrischen Feldes lässt sich nun über die zeitliche Veränderung der Größe und Anzahl der Cluster im quasi-thermischen Gleichgewicht mit  $\Gamma_t = \Gamma_r(t)$  ausdrücken. Da bis zur Zeit  $t$  keine Ladung aus einem Cluster  $r$  mit  $\Gamma_r = \Gamma_t$  heraus oder hereinfließen kann, ist die Stromdichte  $j(t)$  gleich

$$j = (1/V) \frac{d}{dt} \sum_r D_r, \quad (8.8)$$

wobei die Summe über alle Cluster im quasi-thermischen Gleichgewicht innerhalb des Volumen  $V$  geht.  $D_r$  ist das Dipolmoment

$$D_r = e \sum_i \lambda_i f(\epsilon_i) \quad (8.9)$$

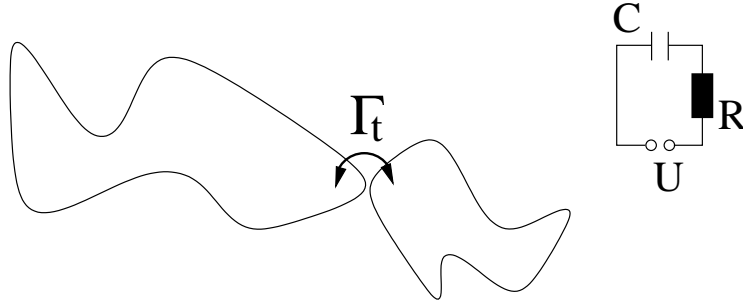


Abbildung 8.2.: Schematisches Bild eines Clusterpaares, das über einen Übergang mit der Sprungrate  $\Gamma_t$  verbunden ist, und das dem Clusterpaar entsprechende Ersatzschaltbild.

des Clusters  $r$  mit  $\lambda_i$  als Projektion des Ortsvektors des Clustersites  $i$  auf die Feldrichtung und  $f(\epsilon_i)$  als Besetzungsfunktion des Sites im Gleichgewicht unter Berücksichtigung des elektrischen Feldes  $E$ .

Der vom elektrischen Feld abhängige Anteil des Dipolmoments  $D_r$  ist [57]

$$D_r(F) = s_r l_r^2 C_r E, \quad (8.10)$$

wobei  $s_r$  die Anzahl der Sites im Cluster  $r$  ist,  $l_r$  die lineare Clusterausdehnung und  $C_r$  gegeben ist durch

$$C_r = \frac{e^2}{kT} s_r^{-1} l_r^{-2} \sum_i \lambda_i^2 f(\epsilon_i) [1 - f(\epsilon_i)]. \quad (8.11)$$

Hier geht die Summe über alle Sites  $i$ , die zu dem Cluster  $r$  gehören. Da die Ladungsträger ihre Cluster nur über Übergänge mit Raten größer als  $\Gamma_t$  verlassen können, muss die Gesamtladung innerhalb der Cluster bis zur Zeit  $t$  erhalten bleiben. Deshalb ist die Wahl des Ursprungs für die Ortsvektoren zu den Clustersites über die Bedingung

$$\frac{d}{dt} \sum_i e f(\epsilon_i) = \frac{e^2}{kT} \sum_i \lambda_i f(\epsilon_i) [1 - f(\epsilon_i)] = 0 \quad (8.12)$$

festgelegt. Im statistischen Mittel sind  $\epsilon_i$  und  $\lambda_i$  unabhängig, weshalb die Ortsvektoren im Mittel vom Clusterschwerpunkt ausgehen.

Bisher in Glg. (8.10) unberücksichtigt geblieben ist die schon vor dem Zeitpunkt  $t$  abgeschlossene Umverteilung der Ladungen innerhalb von Teilen des Clusters. Ein Cluster, dessen schwerster Übergang  $\Gamma_t$  ist, läßt sich gedanklich in zwei kleinere Cluster zerteilen, die mit  $\Gamma_t$  verbunden sind (vgl. Abb. 8.2). In jedem dieser Cluster ist die kleinste Übergangsrates exponentiell größer als  $\Gamma_t$ , weshalb in beiden isoliert bereits ein quasi-thermisches Gleichgewicht etabliert ist. Wenn beide Cluster gleich groß sind, ändert sich an der Ladungsumverteilung zwischen beiden Clustern nach Glg. (8.10) nichts. Ist aber

einer kleiner, so ist der Clusterschwerpunkt nicht mehr direkt auf dem Übergang  $\Gamma_t$  und die Ladungsumverteilung im größeren Cluster zum Teil bereits vollzogen. Die Stromdichte innerhalb eines Clusters  $r$  zum Zeitpunkt  $t$  muss also im allgemeinen um einen Faktor  $\beta_r < 1$  korrigiert werden. Eine genauere Abschätzung der mittleren Größe  $\beta = \bar{\beta}_r$  fällt schwer. Es erscheint aber wahrscheinlich, dass  $\beta \ll 1$  ist.

Bei der Berechnung der Stromdichte in Glg. (8.8) kann die Summe über alle Cluster ersetzt werden durch die Summe über alle Clustergrößen  $s$ , wenn man die Clustergrößen mit der Konzentration  $n_s$  der Cluster der Größe  $s$  wichtet und annimmt, dass  $C_r$  von der Clustergröße unabhängig ist. Die Stromdichte berechnet sich dann wie

$$j = \frac{d}{dt} \sum_s n_s D_s = \beta C_0 E \frac{d}{dt} \sum_s s n_s l_s^2, \quad (8.13)$$

wobei der Korrekturfaktor  $\beta$  eingesetzt wurde und

$$C_0 = \frac{e^2}{kT} \sum_i f(\epsilon_i) [1 - f(\epsilon_i)] \quad (8.14)$$

ist.

In dem Exkurs über die Perkolationsstheorie (Kapitel 6) wurde gesagt, dass es eine typische Clustergröße  $s_c$  gibt, die das zweite Moment der Verteilungsfunktion für die Clustergröße  $\sum n_s s^2$  fast vollständig bestimmt. Die Cluster der Größe  $s_c$  werden typische oder auch kritische Cluster, die Größe  $s_c$  kritische Clustergröße genannt. Genauso kann gezeigt werden [34], dass die typischen (kritischen) Cluster auch die Summe in Glg. (8.13) bestimmen, da für  $s \ll s_c$  die Clusterkonzentration  $n_s$  langsamer mit der Clustergröße abnimmt als das Produkt  $l_s^2 s$  gleichzeitig zunimmt. Andererseits nimmt die Konzentration  $n_s$  für  $s \gg s_c$  viel schneller als  $l_s^2 s$  ab. Deswegen kann  $l_s$  in Glg. (8.13) durch die Länge der typischen Cluster ersetzt werden. Wie in Kapitel 6 erwähnt, entspricht die Länge der typischen Cluster der Korrelationslänge  $\xi$  des Systems. Unter der Annahme, dass die kritischen Cluster das gesamte Systemvolumen ausfüllen, kann man ihre Konzentration auf  $n_{s_c} \approx \xi^{-3}$  abschätzen. Damit vereinfacht sich Glg. (8.13) nochmals zu

$$j = \beta C_0 E \frac{d}{dt} s_c \xi^{-1}. \quad (8.15)$$

Um bei einer gegebenen Verteilung  $f(\Lambda)$  der Übergangsraten, die kritische Clustergröße  $s_c$  und die typische Clustergröße  $\xi$  zum Zeitpunkt  $t$  abzuschätzen, kann man analog zu der Abschätzung der Korrelationslänge  $\xi$  bei der Gleichstromleitfähigkeit in Abschnitt 7.1.2 vorgehen: In dem zur ungeordneten Energielandschaft äquivalenten Widerstandsnetz ist der Anteil der geschlossenen Bindungen  $p$  zur Zeit  $t$  nach dem Einschalten des elektrischen Feldes gleich dem Anteil der Widerstände  $R_{ij}$  mit  $R_{ij} \leq R_0 \exp(\Lambda_t)$ , bzw. mit einer Relaxationrate  $\Gamma_{ij} \geq \Gamma_t = \gamma_0 \exp(-\Lambda_t)$ . D.h. in dem Perkolationsbild des äquivalenten Widerstandsnetzes wächst die Anzahl der geschlossenen Bindungen  $p$  nach dem

Einschalten stetig mit der Zeit  $t$ , so dass sich immer größere Cluster bilden. Zu einem gegebenen Zeitpunkt  $t$  ist der Anteil der geschlossenen Bindungen  $p_t$  gleich

$$F(\Lambda_t) = \int_0^{\Lambda_t} f(\Lambda') d\Lambda', \quad (8.16)$$

wobei  $f(\Lambda)$  die Verteilung der Widerstände ist. Nahe der Perkolationschwelle ist  $p_t$  in linearer Näherung gleich

$$p_t = p_c + \left. \frac{dF(\Lambda)}{d\Lambda} \right|_{\Lambda_c} \Delta\Lambda = f(\Lambda_c)(\Lambda_c - \Lambda_t). \quad (8.17)$$

Nach Glg. (6.7) variiert die Korrelationslänge  $\xi$  mit der „Bond“-Konzentration  $p$  wie

$$\xi/l_0 = \alpha (p_c - p)^{-\nu}, \quad (8.18)$$

wobei hier, wie in Abschnitt 7.1.2,  $\xi$  in absoluten Längeneinheiten gemessen wird,  $l_0$  die Gitterkonstante und die Proportionalitätskonstante  $\alpha$  in der Größenordnung von 1 ist. Für die typische Clusterlänge  $\xi$  zur Zeit  $t$  kann in Glg. (8.15) deshalb

$$\xi = \alpha l_0 f(\Lambda_c)^{-\nu} (\Lambda_c - \Lambda_t)^{-\nu} \quad (8.19)$$

eingesetzt werden. Entsprechend kann die kritische Clustergröße  $s_c$  wegen Glg. (6.8),  $s_c = (p_c - p)^{-\Delta}$  durch

$$s_c = f(\Lambda_c)^{-\Delta} (\Lambda_c - \Lambda_t)^{-\Delta} \quad (8.20)$$

ersetzt werden.

Die Größe  $f(\Lambda_c)$  ist von der Verteilung der Widerstände abhängig. Für eine homogene (konstante) Verteilung von  $\Lambda$ ,  $f(\Lambda) = 1/\Lambda_0$  und  $0 \leq \Lambda \leq \Lambda_0$ , ist sie beispielsweise und trivialerweise gleich  $1/\Lambda_0$ . Mit den obigen Relationen aus der Perkolationstheorie wird die Stromdichte  $j$  gleich

$$j = \frac{\beta C_0}{l_0 \alpha} E f(\Lambda_c)^{\nu-\Delta} \frac{d}{dt} (\Lambda_c - \Lambda_t)^{1-\zeta}, \quad (8.21)$$

wobei  $\zeta = \Delta - \nu + 1$  zur Vereinfachung der weiteren Formeln eingeführt wurde. Für 3-dimensionale Systeme ist wegen  $\Delta = \nu d_f$  (Glg. (6.9)),  $\nu \approx 0.88$  (vgl. Tab. 6.2) und  $d_f \approx 2.53$  (vgl. Abb. 6.6)  $\Delta \approx 2.2$  und  $\zeta \approx 2.3$ .

Wegen  $\Lambda_c - \Lambda_t = \ln(\Gamma_t/\Gamma_c)$  ist

$$j = \frac{\beta C_0}{l_0 \alpha} E f(\Lambda_c)^{\nu-\Delta} (1 - \zeta) \ln^{-\zeta}(\Gamma_t/\Gamma_c) \Gamma_t^{-1} \frac{d}{dt} \Gamma_t, \quad (8.22)$$



wobei die Zeitabhängigkeit der charakteristischen Übergangsrate  $\Gamma_t$  nach Glg. (8.7) von der Relaxationszeit  $\tau$  der kritischen Cluster bestimmt wird. Zur Begründung einer Abschätzung von  $\tau$  ist in Abb. 8.2 ein dem durch  $\Gamma_t$  verbundenen Clusterpaar analoges Ersatzschaltbild dargestellt. Dessen Relaxationszeit und deshalb ungefähr auch die des Clusters ist

$$\tau = RC = \frac{kT}{e^2}C/\Gamma_t, \quad (8.23)$$

wobei die Kapazität des Clusters  $C = \beta C_0 s_c$  von der Clustergröße abhängt [47]. Mit Glg. (8.20) folgt daraus,

$$\Gamma_t = \frac{kT}{e^2} \beta C_0 f(\Lambda_c)^{-\Delta} \ln^{-\Delta}(\Gamma_t/\Gamma_c) t^{-1}, \quad (8.24)$$

so dass schließlich

$$\Gamma_t^{-1} \frac{d}{dt} \Gamma_t = -t^{-1}, \quad (8.25)$$

wobei die gegenüber  $t^{-1}$  schwache Zeitabhängigkeit des logarithmischen Terms vernachlässigt wurde.

Die Stromantwort auf das Einschalten des elektrischen Feldes  $E$  ist daher

$$j = \frac{\beta C_0}{l_0 \alpha} E f(\Lambda_c)^{\nu-\Delta} (\zeta - 1) \ln^{-\zeta}(\Gamma_t/\Gamma_c) t^{-1}. \quad (8.26)$$

Die Glg. (8.26) verliert ihre Gültigkeit bei zu kurzen und zu langen Zeiten. Falls die kritischen Cluster die Größe des kritischen Clusters an der Perkolationsschwelle erreichen,  $\xi \approx \xi_c$ , ist die zeitliche Veränderung der minimalen Übergangsrate innerhalb der Cluster nicht länger exponentiell und die angeführten Argumente treffen nicht mehr zu [56]. Andererseits müssen die kritischen Cluster hinreichend groß sein, damit die linearen Entwicklungen von  $\xi$  und  $s_c$  um die Perkolationsschwelle zulässig bleiben. Als Zeitintervall, in dem die Glg. (8.26) gültig ist, gibt Zvyagin deshalb

$$\Gamma_c \ll \Gamma_t \ll \gamma_0 \quad (8.27)$$

an [56]. Zu längeren Zeiten etabliert sich nach Glg. (7.8) als Gleichstrom

$$j(t \geq t(\Gamma_c)) = \frac{e^2 f(\Lambda_c)^\nu}{l_0 k T \alpha} \Gamma_c E, \quad (8.28)$$

während für kleine  $t$  die „Pair Approximation“ gilt.

Als Extrapolation der Glg. (8.26) zu langen Zeiten unter der Bedingung, dass sie die korrekte Gleichstromdichte liefert, hat Zvyagin die folgende Form vorgeschlagen [56]:

$$j(t) = A \Gamma_t E, \quad (8.29)$$

wobei  $A = \frac{e^2}{kT} f(\Lambda_c)^\nu (l_0 \alpha)^{-1}$  ist und  $\Gamma_t$  durch die Gleichung

$$\Gamma_t \ln^\zeta(\Gamma_t/\Gamma_c) = \frac{kT}{e^2} \beta C_0 f(\Lambda_c)^{-\Delta} (\zeta - 1) t^{-1} \quad (8.30)$$

bestimmt wird.

### 8.3. Die Wechselstromleitfähigkeit ungeordneter Systeme nach der Cluster–Theorie von Zvyagin

Die Frequenzabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit kann nach Glg. (8.5) durch eine Fouriertransformation der Stromantwort  $j(t)$  aus den Gleichungen (8.29) und (8.30) gewonnen werden [56]. Man erhält

$$\sigma(\omega) = A\Gamma(\omega) \quad (8.31)$$

mit

$$\Gamma(\omega) \ln^\zeta(\Gamma(\omega)/\Gamma_c) = \omega \frac{kT}{e^2} \beta C_0 f(\Lambda_c)^{-\Delta} (\zeta - 1). \quad (8.32)$$

Diese Gleichung gilt wegen der beschränkten Gültigkeit der Ausgangsgleichungen nur für Frequenzen  $\Gamma_c \ll \omega \ll \gamma_0$ . Dieser Frequenzbereich ist jedoch extrem breit.

Anhand der Glgn. (8.31) und (8.32) ist bereits leicht zu erkennen, dass die normierte Wechselstromleitfähigkeit  $\sigma(\omega)/\sigma_{dc} = \Gamma(\omega)/\Gamma_c$  eine universelle Funktion von

$$\omega \frac{kT}{\Gamma_c e^2} \beta C_0 f(\Lambda_c)^{-\Delta} (\zeta - 1) = \left( \frac{\omega}{\sigma_{dc} kT} \right) \underbrace{\frac{\beta C_0 kT}{l_0 \alpha} f(\Lambda_c)^{\nu - \Delta} (\zeta - 1)}_{:=\mathcal{A}} \quad (8.33)$$

ist. Um das Skalierungsverhalten der Wechselstromleitfähigkeit ionischer Gläser zu beschreiben, müsste daher  $\mathcal{A} \approx x$  sein, wobei  $x$  die Ionenkonzentration ist (vgl. Abschnitt 2.4). Falls man das „Random Barrier“-Modell der Beschreibung der Leitfähigkeit ionischer Gläser zugrunde legt, ist  $\mathcal{A}$  zwar proportional zu  $x$  aber auch stark temperaturabhängig [47]. D.h. das „Random Barrier“-Modell beschreibt nicht das experimentell beobachtete Skalierungsverhalten ionischer Gläser. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass das „Random Energy“-Modell neben der Abhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit von der Ionenkonzentration  $x$  auch das Skalierungsverhalten von  $\sigma(\omega)$  wiedergibt.

### 8.4. Die Wechselstromleitfähigkeit ionischer Gläser nach dem „Random Energy“-Modell

Nimmt man wie bei der Gleichstromleitfähigkeit eine exponentielle Zustandsdichte  $g(\epsilon) = \exp(\epsilon/\epsilon_0)/\epsilon_0$  und eine gauß-förmige Barrierenverteilung  $f(\Delta)$  an, so folgt wiederum

$$f(\Lambda_c) \approx \frac{2p_c kT}{\epsilon_0}. \quad (8.34)$$

Die Kapazität  $C_0$  erhält man, wenn man die Summe über alle Sites des typischen Clusters in Glg. (8.14) durch die Integration über die Energien der Sites  $\epsilon_i$  ersetzt. Mit Glg. (8.14)

erhält man so,

$$C_0 = \frac{e^2}{kT} \int f(\epsilon)[1 - f(\epsilon)]g(\epsilon)d\epsilon. \quad (8.35)$$

Da das Produkt  $f(\epsilon)[1 - f(\epsilon)]$  eine exponentiell abklingende Funktion des Parameters  $|\epsilon - \mu|/kT$  ist, kommt der Hauptbeitrag zur Kapazität  $C_0$  von den Plätzen mit Energien nahe des Ferminiveaus  $\mu$  im Bereich  $|\epsilon - \mu| \leq kT$ . Die Anzahl dieser Plätze ist proportional zu  $kT$ . Daher ist  $C_0$  annähernd unabhängig von  $T$ . Wenn die Zustandsdichte  $g(\epsilon)$  stark mit  $\epsilon$  ansteigt, so dass der Großteil der Ladungsträger nahe des Ferminiveaus ist, so ist  $C_0 \approx e^2 x$ . Für die hier angenommene exponentielle Zustandsdichte ist dies offensichtlich der Fall. Insgesamt erhält man als Skalierungsparameter der Frequenzabhängigkeit von  $\sigma$ ,

$$\left( \frac{\omega x}{\sigma_{dc} kT} \right) \frac{\beta e^2 (kT)^{1+\nu-\Delta}}{l_0 \alpha} (2p_c/\epsilon_0)^{\nu-\Delta} (\zeta - 1). \quad (8.36)$$

Dieser Parameter ist wie im Experiment proportional zu  $x$  und seine Temperaturabhängigkeit weicht nur geringfügig um den Faktor  $(kT)^{1+\nu-\Delta} \approx (kT)^{-0.32}$  von der experimentell beobachteten ab.

In Abb. 8.3 sind die numerisch aus den Gln. (8.31), (8.32) und (8.36) berechneten Lösungen von  $\sigma_{ac}(\omega, x, T)/\sigma_{dc}$  für verschiedene Konzentrationen  $x$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ ) und Temperaturen  $T$  ( $T=300; 400; 500; 600$  K) dargestellt. Zugrunde gelegt wurde dieselbe exponentielle Zustandsdichte und Barrierenverteilung wie bei der Berechnung der Gleichstromleitfähigkeit mit  $\epsilon_0 = 0,6$  eV,  $\gamma_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und  $l_0 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Der Wert für den Koeffizienten  $\beta$  wurde durch Anpassung an die experimentellen Daten für die  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  Gläser aus Ref. [12] (in der Abb. durch die Quadrate dargestellt) gewonnen. Die beste Anpassung wurde für  $\beta = 0,008$  erzielt, wodurch die Vermutung  $\beta \ll 1$  bestätigt wird. Zu betonen ist, dass  $\beta$  der einzige noch verbleibende Anpassungsparameter war. Alle anderen sind schon durch die Anpassung an die Gleichstromleitfähigkeitsdaten festgelegt.

An der Abb. 8.3 fällt zunächst auf, dass die Leitfähigkeitsdispersion der theoretischen Kurven leicht schwächer ist, als die des Experiments. Zwei verschiedene Gründe für diesen Unterschied sind denkbar: Zum einen ist es möglich, dass das betrachtete Modell nicht vollständig genug ist, zum anderen kann es sein, dass die Theorie nicht genau genug ist. Für den zweiten Grund spricht, dass die anderen Theorien eine stärkere Dispersion vorhersagen (siehe Abb. 8.1). Auch werden in der Herleitung von  $\sigma(\omega)$  viele Abschätzungen gemacht, die das Ergebniss verfälschen können. Die wesentlichen Eigenschaften von  $\sigma_{ac}(\omega)$  gibt die Cluster-Theorie jedoch wieder. Die kleinen Unterschiede zwischen den verschiedenen numerisch berechneten Leitfähigkeitskurven der Abb. 8.3 kommen von der oben genannten leicht anderen Temperaturabhängigkeit des Skalierungsparameters. Die Unterschiede sind jedoch vollständig innerhalb der Messgenauigkeit, weshalb sie keinen Anlass dazu geben, das Modell zu variieren oder gar zu verwerfen.

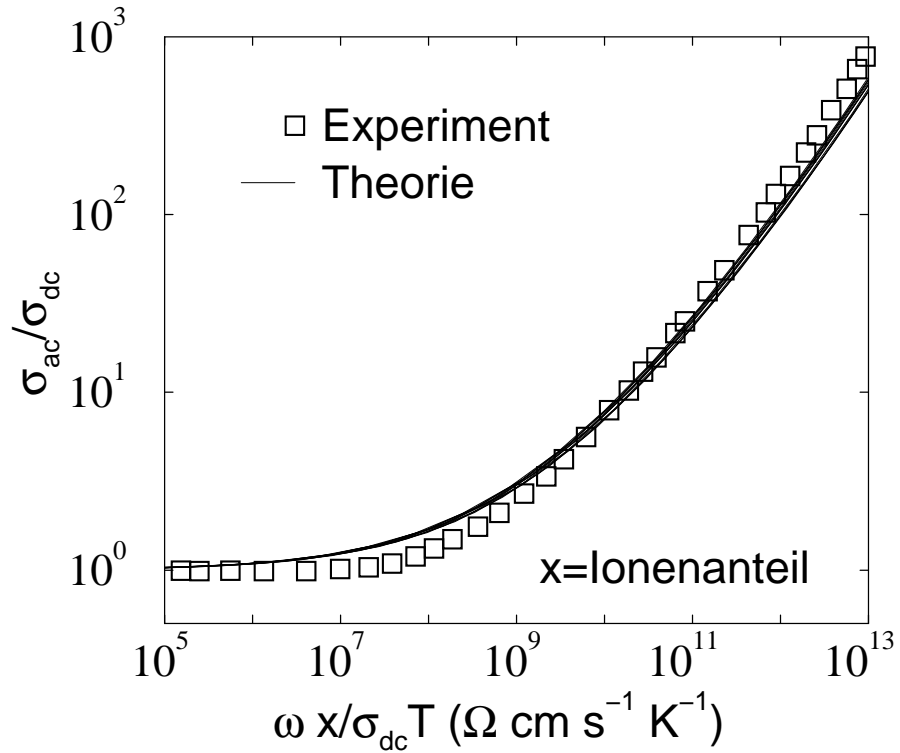


Abbildung 8.3.: Die normierte Wechselstromleitfähigkeit  $\sigma(\omega)/\sigma_{dc}$  als Funktion des Parameters  $\omega x / (\sigma_{dc} k T)$ . Die theoretischen Ergebnisse für verschiedene Wertepaare von  $x$  und  $T$  sind durch die durchgezogenen Linien dargestellt. Die Quadrate zeigen die experimentellen Daten aus der Ref. [12].

Was die Vollständigkeit des verwendeten Modells betrifft, so ist in Hinblick auf die Frequenzabhängigkeit vor allem die vernachlässigte Coulomb–Wechselwirkung der Ladungsträger zu nennen. Monte–Carlo–Simulationen haben gezeigt, dass durch sie auch in geordneten Systemen eine (schwache) Leitfähigkeitsdispersion auftritt [60, 61]. Es liegt daher nahe, dass das Fehlen der Coulomb–Wechselwirkung für die Unterschiede zwischen den theoretischen und den experimentellen Dispersionskurven der Leitfähigkeit hauptsächlich verantwortlich ist.

Zusammenfassend muss betont werden, dass innerhalb des „Random Energy“-Modells nicht nur die Konzentrationsabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit, sondern auch die wesentlichen Eigenschaften der Wechselstromleitfähigkeit hervorragend erklärt werden können. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, dass auch der Misch–Alkali–Effekt als letzter noch nicht erklärter Effekt innerhalb des „Random–Energy“-Modells zu verstehen ist.

## 9. Über den Misch–Alkali–Effekt

In einer Serie von Gläsern, in der bei gleichbleibender Gesamt–Konzentration der Ionen ein zunehmender Anteil einer Ionenart durch eine andere Ionenart ersetzt wird, beobachtet man ein ausgeprägtes Minimum in der elektrischen Leitfähigkeit bei mittleren Mischungsverhältnissen. Dieser Misch–Alkali–Effekt (MAE) wird in vielen Silikat–, Borat–, Phosphat–, Germanat– und Halogenidgläsern beobachtet (vgl. Ref. [62] oder auch Abschnitt 2.2).

Eine qualitative Erklärung des Misch–Alkali–Effekts innerhalb des „Random Energy“–Modells wurde schon von Stevels vorgeschlagen [26]. Er nahm an, dass Ionen unterschiedlicher Größe leichter in die ungeordnete Glasstruktur eingebaut werden können als Ionen gleicher Größe (vgl. auch Ref. [5]). Deshalb sei die Bindungsenergie der Ionen beider Arten größer und deren chemische Potentiale niedriger als in Gläsern mit nur einer Ionenart, weshalb die jeweiligen Aktivierungsenergien der Ionenarten höher sein müssen. Tatsächlich führt die Absenkung des chemischen Potentials zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie, wenn das Potential in einer stark ansteigenden, z.B. exponentiellen, Zustandsdichte liegt (vgl. Kapitel 7). Wie im Experiment beobachtet, wird nach Stevels der größte Effekt dann erreicht, wenn sich die Größen der beiden Ionenarten am stärksten unterscheiden. Dieser sehr intuitiven Erklärung des MAE wird vorgeworfen [5], dass danach auch das molare Volumen ein Minimum bei mittleren Mischungsverhältnissen aufweisen sollte. Ein Misch–Alkali–Effekt bezüglich des molaren Volumen wird aber im allgemeinen nicht beobachtet. Wesentlich für Stevels Erklärung des MAE ist jedoch nicht der geometrische Aspekt, dass Ionen unterschiedlicher Größe besser in eine ungeordnete Struktur eingebaut werden können, sondern allein die Annahme, dass diese Ionen im Mischungsfall energetisch stärker gebunden werden.

Eine Vielzahl weiterer zumeist phänomenologischer Theorien zur Erklärung des MAE wurde in den letzten vierzig Jahren vorgeschlagen. Ein Teil der neueren wird im nächsten Kapitel angesprochen. Andere sind in verschiedenen Übersichtsartikeln (z.B. [5, 6, 63]) vorgestellt worden. Auffallend ist, dass viele dieser Theorien explizit oder implizit davon ausgehen, dass sich die lokalen Umgebungen, die die Ionenarten bevorzugen, unterscheiden. Es sind deshalb verschiedene Plätze innerhalb der Glasstruktur, die die unterschiedlichen Ionenarten bevorzugen und die energetisch für sie günstiger sind (vgl. Ref. [9] und Referenzen darin).

Heute sind sich die Forscher weitgehend darüber einig, dass unterschiedliche Ionen tatsächlich verschiedene lokale Umgebungen (Plätze) in der Glasstruktur bevorzugen (s.

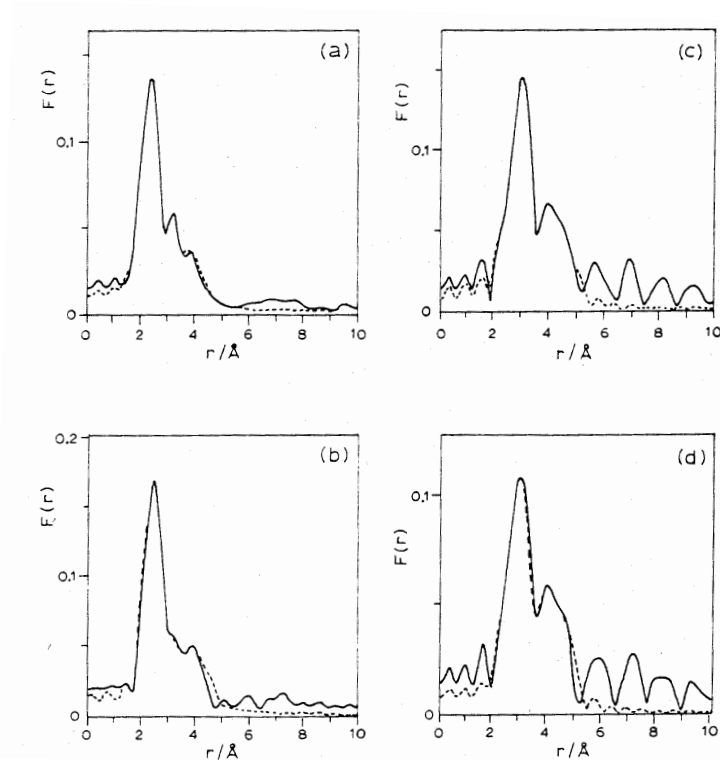


Abbildung 9.1.: Fourier-Transformierte gewichteter „Extended X-Ray Absorption Fine-Structure“(EXAFS) Spektren nach Greaves u.a. [65].

z.B. [1, 64]). „Extended X-Ray Absorption Fine-Structure“(EXAFS) [65, 66] Messungen (vgl. Abb. 9.1) aber auch schon die „far-infrared spectroscopy“ [67] weisen darauf hin, dass die lokalen Umgebungen der Ionen einer Art in Misch-Alkali-Gläsern und in Gläsern mit nur einer Ionenart ähnlich sind. Demgegenüber unterscheiden sich die lokalen Umgebungen von Ionen unterschiedlicher Art deutlich. In ihrem „Dynamic Structure“-Modell schlossen Bunde u.a. [68, 69] daraus, dass die Ionen ihre jeweilige lokale Umgebung innerhalb der Glasstruktur während des Transports zu ihren Gunsten verändern. Dies widerspricht der allgemein akzeptierten Vorstellung einer festen Glasstruktur unterhalb der Schmelztemperatur. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass der MAE auch ohne die Annahme struktureller Veränderungen erklärt werden kann. Dabei kommt zu dem bisher verwendeten „Random Energy“-Modell lediglich die oben begründete Annahme der Bevorzugung unterschiedlicher Plätze durch verschiedene Ionen.

Wenn in einem Glas nur Ionen vom Typ A vorhanden sind, werden diese vorwiegend die für sie günstigen Plätze besetzen. Dagegen bleiben Plätze, die für Ionen des Typs B günstig sind, weitgehend frei. Wenn man nun beginnt, die Ionen von Typ A durch Ionen des Typs B auszutauschen, werden zunächst die am schwächsten gebundenen A-Ionen ersetzt. Das bedeutet jedoch nicht, dass die neuen Ionen Typs B ebenso nur

schwach gebunden sind, da für sie die frei gewordenen Plätze oder die noch unbesetzten Plätze energetisch tief liegen können. Durch die Herausnahme der schwach gebundenen A-Ionen sinkt das chemische Potential  $\mu_A$  der A-Ionen und deren Aktivierungsenergie steigt. Gleichzeitig werden die tiefen Plätze der B-Ionen stetig aufgefüllt, das chemische Potential  $\mu_B$  steigt und die Aktivierungsenergie der B-Ionen sinkt. Genau wie im Fall einer Leitfähigkeitsmessung an einer Serie von zwei parallel geschalteten Gläsern, von denen das eine Glas nur Ionen des Typs A enthält das andere nur die des Typs B, und in der man die Konzentration der A-Ionen zugunsten der Konzentration der B-Ionen senkt, führt die Bevorzugung unterschiedlicher Plätze auch in Misch-Alkali-Gläsern zu einem Minimum in der Leitfähigkeit bei mittleren Mischungsverhältnissen. Die einfache Addition der Leitfähigkeiten von Gläsern mit nur einer Ionenart („Single Ion Glasses“) mit den entsprechenden Ionenkonzentrationen, beschreibt im Wesentlichen schon den MAE. Da die Ionen aber nicht in unterschiedlichen Gläsern sitzen, sondern sich durch dieselbe Glasstruktur bewegen müssen, können und werden sie sich gegenseitig blockieren. Diese gegenseitige Blockade führt zu einer leichten weiteren Anhebung der Aktivierungsenergien beider Ionenarten, während die chemischen Potentiale davon unbeeinflusst bleiben. Es muss betont werden, dass die Blockade nur zu einer leichten Verstärkung des durch die Verschiebungen von  $\mu_A$  und  $\mu_B$  verursachten Minimums in der Leitfähigkeit führt, nicht aber dessen hauptverantwortliche Ursache ist, wie in der Literatur verschiedentlich vorgeschlagen (siehe z.B. [70, 71]).

Für eine mathematische Formulierung dieser qualitativen Erklärung des Misch-Alkali-Effekts muss man das bisherige Modell entsprechend erweitern. Statt nur einer Zustandsdichte für alle Ionen, gibt es nun zwei,  $g_A(\epsilon)$  und  $g_B(\epsilon)$ . Dabei ist  $g_A(\epsilon)$  die Dichte der Zustände, auf denen Ionen des Typs A die Energie  $\epsilon$  haben und  $g_B(\epsilon)$  die entsprechende Dichte für die B-Ionen. Die Form der beiden Zustandsdichten wird sich im allgemeinen unterscheiden, wobei natürlich  $\int g_A(\epsilon) d\epsilon = \int g_B(\epsilon) d\epsilon$  gilt. Anzunehmen ist auch, dass die jeweiligen Zustandsdichten ähnlich sind wie in den entsprechenden Gläsern mit nur einer Ionenart („Single Ion“-Gläser). Ionen von Typ A werden vorwiegend die energetisch tiefen Zustände von  $g_A(\epsilon)$  besetzen. Völlig analog werden die Ionen vom Typ B versuchen, für sie energetisch günstige, also die tiefen Plätze von  $g_B(\epsilon)$  zu besetzen. Weil die Ionen beider Ionenarten in derselben Glasstruktur sitzen, besetzen B-Ionen auch Zustände in  $g_A(\epsilon)$  und A-Ionen Zustände in  $g_B(\epsilon)$ . Wo die besetzten Zustände energetisch in der jeweils anderen Zustandsdichte liegen, hängt von der Korrelation der beiden Zustandsdichten ab. Liegen z.B. dieselben Zustände in den beiden Zustandsdichten energetisch tief, werden beide Ionenarten versuchen, dieselben Plätze zu belegen. Diese Art der Korrelation scheint experimentell widerlegt (siehe oben), sie widerspricht der Annahme einer Bevorzugung unterschiedlicher Plätze. Andere Formen der Korrelation sind denkbar. Wie jedoch die richtige Korrelation aussehen muss, ist schwer zu entscheiden, zumal selbst die Form der einzelnen Zustandsdichten experimentell bei weitem nicht hinreichend bestimmt werden kann. Der Einfachheit halber gehe ich deshalb davon aus, dass die Zustandsenergien der beiden Ionenarten völlig unkorreliert sind. Die B-Ionen werden sich demnach willkürlich auf die Zustände der Zustandsdichte  $g_A(\epsilon)$



verteilen, und entsprechend auch die A-Ionen in  $g_B(\epsilon)$ . Durch die Besetzung der Zustände durch die B-Ionen steht den A-Ionen nur noch eine „reduzierte“ Zustandsdichte  $g_A^*(\epsilon) = g_A(\epsilon)(1 - x_B)$  zur Verfügung. Analog reduziert sich die Zustandsdichte der B-Ionen zu  $g_B^*(\epsilon) = g_B(\epsilon)(1 - x_A)$ . Dabei sind  $x_A$  und  $x_B$  die Konzentrationen der jeweiligen Ionenarten. Um die Aktivierungsenergie der A-Ionen bei gegebener Zustandsdichte  $g_A(\epsilon)$  und Barrierenverteilung  $F(\Delta)$  auszurechnen, muss man nun in Glg. (7.11) statt  $g(\epsilon)$  die reduzierte Dichte  $g_A^*(\epsilon) = g_A(\epsilon)(1 - x_B)$  einsetzen,

$$p_c = \int_0^{\Lambda kT} f(\Delta) \left[ \int_{\mu}^{\mu + \Lambda kT - \Delta} g^*(\epsilon_i) \int_{\epsilon_i - \Lambda kT + \Delta}^{\mu + \Lambda kT - \Delta} g^*(\epsilon_j) d\epsilon_j d\epsilon_i + \int_{\mu - \Lambda kT + \Delta}^{\mu} g^*(\epsilon_i) \int_{\mu - \Lambda kT + \Delta}^{\epsilon_i + \Lambda kT - \Delta} g^*(\epsilon_j) d\epsilon_j d\epsilon_i \right] d\Delta. \quad (9.1)$$

Mathematisch ist dies äquivalent zu einer effektiven Erhöhung der Perkolationschwelle  $p_c^* = p_c / (1 - x_B)^2$ . Das chemische Potential  $\mu = \mu_A$  ist durch  $x_A = \int f(\epsilon) g^*(\epsilon) d\epsilon$  bestimmt, wobei  $f(\epsilon)$  wieder die Fermiverteilung ist.

Die Abb. 9.2 zeigt die numerisch berechneten Leitfähigkeiten nach den Glgn. (9.1) und (7.16) bei verschiedenen Temperaturen. Dabei wurde für beide Zustandsdichten dieselbe Exponentialfunktion gewählt, wie schon bei der Anpassung an die experimentellen Daten der „Single Ion“-Gläser (vgl. Abb. 7.1). D.h.:  $g_A(\epsilon) = g_B(\epsilon) = \epsilon_0^{-1} \exp(\epsilon/\epsilon)$ , mit  $\epsilon_0 = 0,6$  eV. Auch wurde die gaußartige Barrierenverteilung  $F(\Delta) = (2\pi\sigma_\Delta^2)^{-1/2} \exp[-(\Delta - \Delta_0)^2 / 2\sigma_\Delta^2]$  mit  $\Delta_0 = 0,35$  eV und  $\sigma_0 = 0,15$  eV übernommen. Man sieht, dass das verwendete Modell den Misch-Alkali-Effekt mit seinem ausgeprägtem Minimum über mehrere Größenordnungen in der Leitfähigkeit qualitativ gut wiedergibt. Die Abb. 9.3 zeigt zudem, dass wie im Experiment die Leitfähigkeiten der einzelnen Kationenarten kontinuierlich mit ihrer Konzentration abnehmen. Auch zeigt sie, dass das Minimum ebenfalls wie im Experiment stärker ist, als es in parallel geschalteten „Single Ion“-Gläsern mit entsprechenden Ionenkonzentrationen ist.

Insgesamt lassen sich also alle wichtigen experimentellen Eigenschaften der Leitfähigkeit ionischer Gläser innerhalb der „Random Energy“-Modells auf natürliche Weise beschreiben. Dabei basiert das Modell auf wenigen und sehr vernünftigen Annahmen und zeigt somit, dass andere schlecht begründbare Annahmen, wie z.B. strukturelle Veränderungen unterhalb der Schmelztemperatur, zur Erklärung der experimentellen Eigenschaften nicht notwendig sind.

In der vorgestellten Beschreibung des Misch-Alkali-Effekts wird davon ausgegangen, dass sich die Glasstruktur nicht mit dem Mischungsverhältnis ändert. In der Glg. (9.1) drückt sich das in den festen Funktionen  $g^*(\epsilon)$  und  $F(\Delta)$  aus. Diese Annahme einer nicht veränderten Glasstruktur steht im Einklang mit der Annahme einer festen Glasstruktur bei der Beschreibung der Leitfähigkeitsveränderung mit der Ionenkonzentration  $x$  in „Single Ion“-Gläsern. Unzweifelhaft lassen sich die experimentellen Daten besser an-

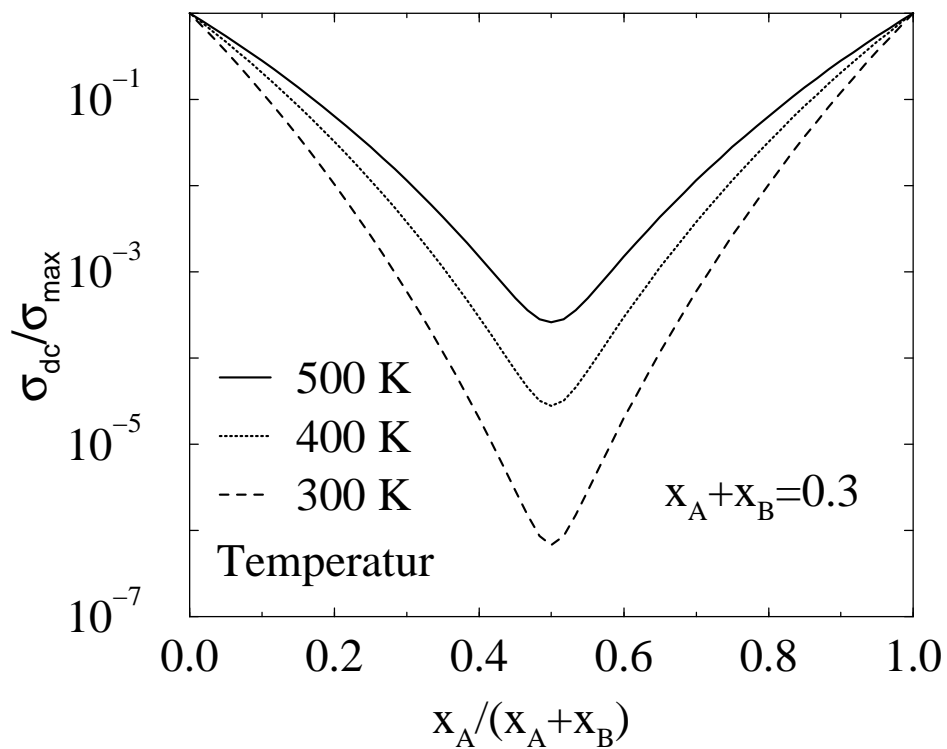


Abbildung 9.2.: Numerisch berechnete normierte Leitfähigkeit  $\sigma_{dc}/\sigma_{max}$  von Misch-Alkali-Gläsern als Funktion des Mischungsverhältnisses bei verschiedenen Temperaturen. Die ionische Gesamtkonzentration  $x_A + x_B$  ist 0,3.

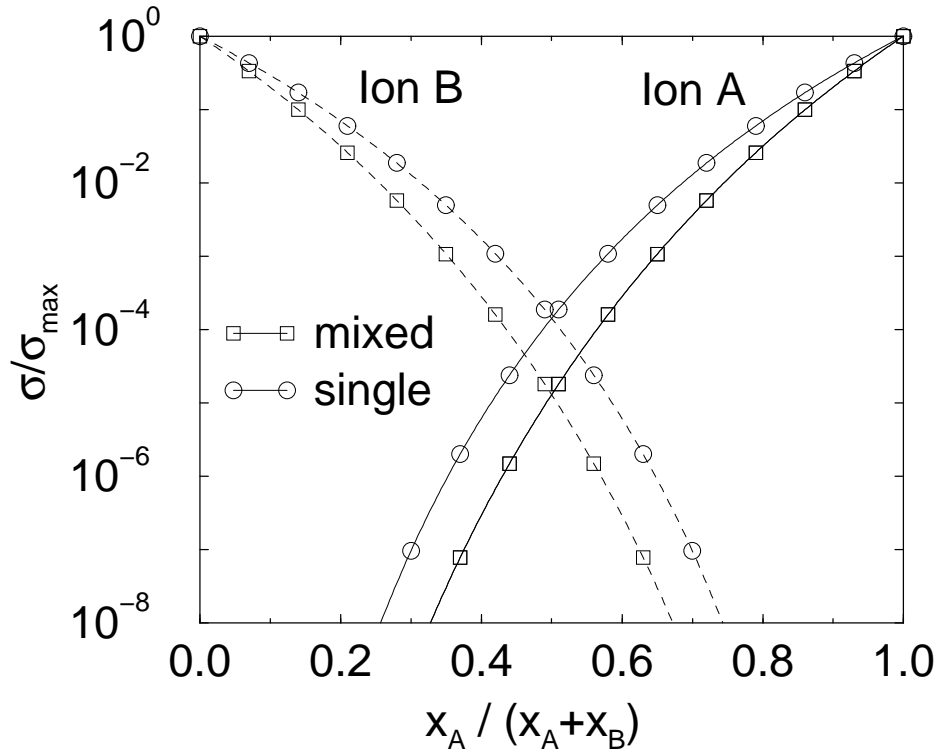


Abbildung 9.3.: Numerisch berechnete normierte Leitfähigkeit von Misch-Alkali-Gläsern als Funktion des Mischungsverhältnisses bei 300° C. Im Vergleich dazu sind durch Kreise die Leitfähigkeiten dargestellt, die Gläser mit jeweils nur einer der Kationenarten in der jeweiligen Konzentration  $x_A$  bzw.  $x_B$  hätten. Die ionische Gesamtkonzentration bei den Misch-Alkali-Gläsern  $x_A + x_B$  ist 0,3.

passen, wenn man Veränderungen in den Zustandsdichten oder der Barrierenverteilung zulässt. Sen u.a. [9] haben gezeigt, dass sich die experimentellen Daten sogar innerhalb des „Random Barrier“-Modells hervorragend anpassen lassen, wenn man Veränderungen der Barrierenverteilung mit dem Mischungsverhältnis zulässt. Das hier verwendete „Random Energy“-Modell ist eine Erweiterung des von Sen u.a. verwendeten Modells, so dass auch damit eine nahezu perfekte Anpassung an die experimentellen Daten möglich sein sollte. Weitere Möglichkeiten, die theoretischen Ergebnisse besser an die experimentellen Daten anzupassen, sind die Wahl verschiedener Zustandsdichten  $g_A(\epsilon)$  und  $g_B(\epsilon)$ , sowie die Wahl anderer Korrelationen zwischen beiden. Zu betonen ist aber, dass selbst das so einfache Modell mit festen Zustandsdichten den außergewöhnlichen Misch-Alkali-Effekt qualitativ wiedergibt und zudem in unveränderter Form auch die anderen wesentlichen experimentellen Eigenschaften ionischer Gläser beschreibt.

Bisher undiskutiert ist die Wahl der Perkolationsschwelle  $p_c$  geblieben. Zur Berechnung der Leitfähigkeitskurven in Abb. 9.2 wurde die „Bond“-Perkolationsschwelle  $p_c = 0,25$  verwendet. In Kapitel 7 wurde jedoch bereits erwähnt, dass der Ladungstransport innerhalb der ungeordneten Energielandschaft kein reines „Bond“-Perkulationsproblem ist. Für die „Single Ion“-Gläser muss man deshalb eine andere Perkolationsschwelle wählen. Gleiches gilt natürlich auch für die „Mixed Ion“-Gläser. Hinzu kommt noch das Blockieren von Sites durch die jeweils anderen Ionen. Dies verschiebt die Art der Perkolation noch stärker in Richtung „Site“-Perkolation (vgl. dazu auch das Problem der „Site-Bond“-Perkolation in Ref. [39]). In einem reinen „Site“-Perkolationproblem ist aber die effektive Perkolationsschwelle nicht wie im reinen „Bond“-Perkolationproblem  $p_c^* = p_c/(1-x_B)^2$  sondern  $p_c^* = p_c/(1-x_B)$ . Deshalb muss man richtigerweise  $p_c^* = p_c/(1-x_B)^\alpha$  annehmen, wobei der Exponent  $\alpha$  durch Computer-Simulationen ähnlich der aus Kapitel 7 ermittelt werden kann. An der qualitativen Form der Leitfähigkeitskurven ändert diese Korrektur jedoch nur wenig und kann deshalb ausgelassen werden.

# 10. Transport–Modelle ionischer Gläser aus der Literatur

Der Ladungstransport durch Ionen in Gläsern steht seit vielen Jahren im Blickpunkt der Forschung. Zahlreiche Theorien zur Beschreibung der Transporteigenschaften wurden bis heute entwickelt. Besonderes Interesse galt dabei seit seiner erstmaligen systematischen Beobachtung im Jahr 1925 [4] dem überraschenden Misch–Alkali–Effekt. Viele dieser Theorien gelten heute als widerlegt, andere bestehen heute noch oder wurden in den letzten Jahren in veränderter oder erweiterter Form wieder publiziert. Ich werde hier nicht versuchen alle vorgeschlagenen Modelle der Literatur vorzustellen. Übersichten dazu finden sich in verschiedenen Übersichtsartikeln [5, 6, 63]. Im Folgenden werde ich vielmehr einige der Theorien, die bis heute noch Bestand haben, kurz vorstellen. Dabei erhebe ich keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da jedes Jahr neue Modelle hinzukommen. In kurzen Kommentaren versuche ich zu erläutern, warum das hier verwendete „Random Energy“-Modell zur Beschreibung des Ionentransports besser geeignet ist.

## 10.1. Einfluss der Coulomb–Wechselwirkung

Das in dieser Arbeit verwendete Modell zur Beschreibung des Ionentransports hat die Coulomb–Wechselwirkung zwischen den mobilen Ionen vollständig vernachlässigt. Andere Modelle der Literatur benutzen dagegen gerade die Coulomb–Wechselwirkung, um die experimentellen Eigenschaften der Leitfähigkeit zu beschreiben. So haben Greaves und Ngai [20] betont, dass mit der Erhöhung der Ionenkonzentration  $x$  eine Erhöhung der Dipoldichte einhergeht. Dies führt zu größeren Coulombfluktuationen, die allein den experimentell beobachteten Anstieg in der Leitfähigkeit verursachen können.

In seinem „Jump Relaxation“-Modell [72, 49, 50] sieht Funke die Coulomb–Wechselwirkung zwischen den mobilen Ionen als Ursache für die Dispersion in der Wechselstromleitfähigkeit. Das „Jump Relaxation“-Modell geht zunächst davon aus, dass jedes Ion in einem Minimum des Coulomb–Potentials der umgebenden Ionen sitzt (vgl. Abb. 10.1). Wenn das Ion diesen Platz verläßt, ist es für das Ion solange energetisch günstiger wieder zurückzuspringen, bis die ihn umgebenden Ionen ebenfalls durch Sprünge zu anderen Plätzen den neuen Platz durch das dann veränderte Coulomb–Potential attraktiv gemacht haben. Es besteht daher nach einem Sprung eines Ions eine erhöhte Wahr-

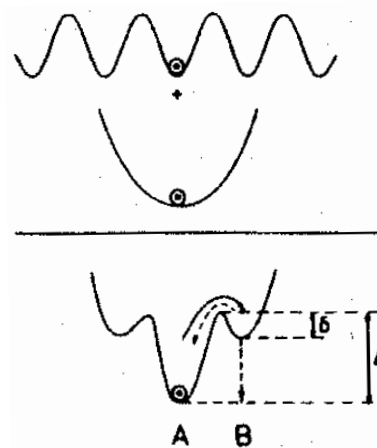


Abbildung 10.1.: Grundidee des „Jump Relaxation“-Modells [72]: Ursprünglich isoenergetische Ionenplätze werden durch die Coulomb-Wechselwirkung der Ionen energetisch verteilt. Ein Ion, das von einem potentiellen Minimum A zu einen benachbarten Platz B hüpfen will, muss diese Coulomb-Wechselwirkung überwinden. Nach dem Sprung entwickelt sich entweder Platz B durch Hopping der umgebenden Ionen zu einem neuen Minimum, oder das Ion springt zurück zu A und trägt somit nicht zur Leitfähigkeit bei.

scheinlichkeit, dass das Ion wieder auf den alten Platz zurückspringt. Diese „Backward“-Korrelation verursacht in dem Modell von Funke alleine die Leitfähigkeitsdispersion. Tatsächlich haben Monte-Carlo-Simulationen [60, 61] gezeigt, dass die Coulombwechselwirkung zu einer Leitfähigkeitsdispersion führt, die aber im Vergleich mit dem Experiment zu schwach ist<sup>1</sup>. Zumindest qualitativ lassen sich jedoch sowohl die Konzentrationsabhängigkeit als auch die Dispersion der Leitfähigkeit allein mit der Coulomb-Wechselwirkung erklären. Ich sehe jedoch keine Möglichkeit mit ihr den Misch-Alkali-Effekt zu erklären. Warum sollte der Austausch einiger Ionen durch andere Ionen, die die gleiche Ladung haben – die das Coulombpotential also nicht ändern – zu einer noch deutlicheren Absenkung der Leitfähigkeit führen, als es die einfache Herausnahme der Ionen bewirken würde? Da die Coulomb-Wechselwirkung der Ionen alleine den Misch-Alkali-Effekt als einer der wichtigsten Eigenschaften der ionischen Gläser nicht beschreiben kann, sind auf die Coulomb-Wechselwirkung beschränkte Modelle meines Erachtens nicht zutreffend. Die Coulomb-Wechselwirkung sollte vielmehr als Ergänzung zu einem bestehenden Modell herangezogen werden, das alleine schon zumindest qualitativ alle wesentlichen Eigenschaften beschreibt. Natürlich wäre ein solches Modell das in dieser Arbeit vorgestellte „Random Energy“-Modell.

<sup>1</sup>Die Autoren betonen, dass auch die Unordnung alleine die Dispersion nicht hinreichend wiedergibt. Meines Erachtens liegt das aber an der zu geringen energetischen Unordnung in ihren Simulationen ( $\sigma_\epsilon = 3kT$  im Vergleich zu  $15 < E_a/kT < 30$  im Experiment [15]).

## 10.2. „Blocking“-Modelle

Viele der in der Literatur vorgeschlagenen Modelle erklären den Misch-Alkali-Effekt über verschiedene Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Kationen, die zu einem „unlike cation pairing“ führen [73, 74, 75, 76, 77, 21]. Die Wechselwirkungen selbst und ihre Ursache unterscheiden sich bei den einzelnen Modellen. Gemeinsam ist den Modellen jedoch, dass die durch die Wechselwirkung gebildeten Paare unbeweglich sind und so die ungepaarten beweglichen Ionen blockieren. Zum einen lassen sich jedoch die angenommenen Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Kationen nur schwer begründen und wurden zum Teil auch widerlegt, zum anderen zeigen neuere Spin-Echo-Doppelresonanz NMR-Untersuchungen [22, 23, 24], dass selbst die Annahme der Paarbildung nicht richtig sein kann.

Ein weiteres Problem der „Blocking“-Modelle ist, dass die vorhergesagte Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem Mischungsverhältnis nicht dem Experiment entspricht. Im Experiment führt das Ersetzen bereits eines geringen Anteils der Ionen durch andere Ionen zu einem starken Abfall in der Leitfähigkeit [78]. Durch „unlike cation pairing“ werden bei kleinen Konzentrationen der zweiten Ionenart jedoch nur entsprechend wenige Paare gebildet, so dass den weiterhin ungepaarten Ionen genügend Platz bleibt, diese zu umgehen. Deshalb führen reine „Blocking“-Modelle erst bei größeren Konzentrationen der Fremdkationen zu einer Herabsetzung der Leitfähigkeit. Harder, Bunde und Dietrich [71] haben die Veränderungen der Leitfähigkeit mit dem Mischungsverhältnis der beiden Ionenarten durch Monte-Carlo-Simulationen für das „Blocking“-Modell bestimmt. Neben dem zu langsamen Abfall der Leitfähigkeit mit der Konzentration der zweiten Kationenart, fanden sie eine verschwindende Leitfähigkeit bei mittleren Mischungsverhältnissen. Dies widerspricht natürlich dem Experiment, kann aber aufgelöst werden, wenn man annimmt, dass die Kationenpaare sich wieder trennen können.

Eine Variation des „Blocking“-Modells versucht die falsche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Mischungsverhältnis aufzulösen, indem es von bevorzugten Pfaden innerhalb der Glasstruktur ausgeht. Inseln innerhalb der Glasstruktur, die keine Kationen enthalten, werden nach dem Modell durch sogenannte „conduction channels“, auf denen die Kationen sitzen, voneinander getrennt. Der Ladungstransport findet nur entlang dieser Pfade statt, so dass bereits wenige Fremdionen einzelne Pfade blockieren können und so die Leitfähigkeit absenken [70, 19]. Ingram [78] hat jedoch betont, dass dieses Modell eine systematische Abnahme in dem Leitfähigkeitsabfall durch wenige Fremdionen mit der Gesamtkonzentration der Ionen vorhersagt, die experimentell nicht bestätigt wird. Außerdem betont Ingram, dass dieses Modell eine starke Abhängigkeit von der Glasstruktur erwarten würde, die ebenfalls experimentell nicht beobachtet wird. Schließlich widersprechen auch neuere NMR-Messungen [22, 23, 24] der Existenz von „conduction channels“.

### 10.3. Das „Dynamic Structure“-Modell

In den letzten Jahren scheint das „Dynamic Structure“-Modell von Maass, Bunde und Ingram [64, 69, 1] das am stärksten propagierte Modell zu sein. In ihrem Modell gehen die Autoren davon aus, dass sogar weit unterhalb der Schmelztemperatur des Glases entscheidende Relaxationen in der Glasstruktur stattfinden können. Die zentrale Idee dabei ist, dass sich die lokale Glasstruktur nach einem Platzwechsel eines Ions, der veränderten Situation anpasst. So „schaffen sich die Ionen die nach jedem Sprung selbst eine für sie günstige Umgebung auf dem neuen Platz“, während lokale Strukturrelaxationen des alten verlassenen Platzes diesen langsam zu einem für die Ionen ungünstigeren Platz verändert. Die jeweilig angenommenen Relaxationszeiten sind vergleichbar mit den Zeiten der Hoppingtransport-Prozesse. Maass, Bunde und Ingram [64, 69, 1] konnten zeigen, dass sich mit diesen Annahmen die Leitfähigkeitsveränderungen mit der Ionenkonzentration und der Misch-Alkali-Effekt qualitativ erklären lassen. Die Annahme entscheidender Relaxationen der Glasstruktur auf diesen kurzen Zeitskalen sind aber in keiner Weise vereinbar mit den üblichen Relaxationszeiten der Glasstruktur.

Eine Möglichkeit auf die strukturellen Relaxationen unterhalb der Schmelztemperatur zu verzichten, ist die Annahme, dass die Ionen die Plätze in der Glasstruktur nur während der Abkühlung aus der Schmelze verändern, die Struktur unterhalb der Schmelztemperatur jedoch starr ist. Die während der Abkühlung noch sehr mobilen Ionen würden verschiedene Plätze je nach ihrer Aufenthaltsdauer auf diesen Plätzen im unterschiedlichen Maße für sie günstig gestalten. Höhere Ionenkonzentrationen würden so zu mehr für die Ionen günstigen Plätzen führen und deshalb zu einem Anstieg in der Leitfähigkeit führen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit in „Single Ion“-Gläsern lässt sich mit diesem Modell leicht erklären. Um jedoch auch den Misch-Alkali-Effekt zu erklären, müsste man annehmen, dass die Fremdionen die Plätze in der Glasstruktur mindestens ähnlich schlecht gestalten, wie diese Plätze ohne jedes Ion gestaltet würden. Das erscheint jedoch unwahrscheinlich. Dies gilt in gleicher Weise auch für das ursprüngliche Modell mit Strukturrelaxationen unterhalb der Schmelztemperatur. Tatsächlich zeigen die Computer-Simulationen von Maass u.a. [64] für das „Dynamic Structure“-Modell keine überhöhte Leitfähigkeitsabnahme bei Misch-Alkali-Gläsern gegenüber den „Single Ion“-Gläsern.

### 10.4. Einbeziehung Struktureller Veränderungen in das „Random Barrier“-Modell

Eine weitere Klasse an Modellen basiert auf der gleichzeitigen Betrachtung von NMR- und Leitfähigkeitsmessungen [48, 28]. Obwohl Messungen der NMR Spin-Gitter Relaxationen lokale Bewegungen der Ladungsträger betrachten, während die Leitfähigkeiten von dem Ladungstransport über mittlere bis große Distanzen abhängen, kann die gleichzeitige Betrachtung beider Messungen zur Aufklärung des mikroskopischen Trans-



portprozesses beitragen [48]. Svare u.a. [28] ist es dadurch erstmals gelungen den Ionen-transport innerhalb der Perkolationstheorie quantitativ zu beschreiben. Später haben Sen u.a. [9] gezeigt, dass der benutzte Perkolationsansatz auch den Misch-Alkali-Effekt beschreiben kann. Ihr Perkolationsmodell geht von dem „Random Barrier“-Modell aus, in dem die Ionen über Barrieren unterschiedlicher Höhe hüpfen müssen. Um die Veränderungen in der Leitfähigkeit mit der Ionenkonzentration oder dem Mischungsverhältnis verschiedener Ionenarten zu beschreiben, mussten Svare u.a. [28] bzw. Sen u.a. [9] eine gleichzeitige Veränderung der Barrierenverteilung annehmen. Warum sich die Barrierenverteilung entsprechend ändert, wurde von ihnen nicht diskutiert. Mit dergleichen Veränderungen konnten gleichzeitig auch die Änderungen in den NMR-Messungen beschrieben werden.

Diesem Modell ist nicht viel entgegenzusetzen, da es natürlich möglich ist, dass sich die Glasstruktur und mit ihr die Barrierenverteilung entsprechend der experimentellen Ergebnisse der Leitfähigkeit oder der Spin-Gitter-Relaxation mit der Ionenkonzentration oder dem Mischungsverhältnis ändern. Zwar führt die Cluster-Theorie von Zvyagin [56] für das „Random Barrier“-Modell zu einer anderen Temperaturabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit als im Experiment beobachtet, doch werden in ihr einige grobe Abschätzungen gemacht, die zu dieser Diskrepanz führen können. Das „Random Energy“-Modell ist für die Beschreibung des Ionentransports meines Erachtens dennoch besser geeignet, da es als Erweiterung des „Random Barrier“-Modells natürlich all dessen Vorzüge aufweist und zusätzlich die experimentell beobachteten Leitfähigkeitsveränderungen auch ohne entsprechende Strukturveränderungen erklären kann.

# 11. Zusammenfassung

Der Ladungstransport durch Ionen in ionischen Gläsern steht seit vielen Jahren im großen wissenschaftlichen Interesse. Zahlreiche Experimente an einer Vielzahl unterschiedlicher Gläser haben zu einem umfangreichen Wissen über die generellen makroskopischen Transporteigenschaften ionischer Gläser geführt. Zu nennen sind hier im besonderen die nichtlineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ionenkonzentration, die Skalierungseigenschaft der Wechselstromleitfähigkeit und der Misch–Alkali–Effekt.

Ein theoretisches Modell, das alle bekannten wesentlichen Transporteigenschaften in einer konsistenten Weise erklärt, war in der Literatur bisher unbekannt. Zahlreiche phänomenologische Modelle konnten bisher nur Teilaspekte des Ionenverkehrs erklären oder basierten auf heute widerlegten oder willkürlichen Annahmen wie z.B. über mögliche strukturelle Veränderungen. Das „Random Energy“-Modell, das von Stevels [26] bereits 1957 vorgeschlagen wurde, scheint mir dagegen ein realistisches und vernünftiges Modell für den Ionenverkehr in Gläsern zu sein. Die einzigen Annahmen, die es macht, sind zum einen, dass die Energien, die die Ionen auf den Plätzen innerhalb der Glasstruktur haben, zufällig und breit verteilt sind, und dass zum anderen benachbarte Plätze durch energetische Barrieren getrennt sind.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass alle wesentlichen Transporteigenschaften der ionischen Gläser, innerhalb des „Random Energy“-Modells beschrieben und erklärt werden können. Dabei wurde zunächst angenommen, dass die Ionen sich durch Hüpfen in direkt benachbarte Plätze bewegen und dass die Hüpfwahrscheinlichkeit  $\Gamma_{ij}$  zwischen zwei Plätzen  $i$  und  $j$  von den Platzenergien  $\epsilon_i$  und  $\epsilon_j$  und von der Barriere  $\Delta_{ij}$  zwischen den Plätzen nach  $\Gamma_{ij} = \gamma_0 \exp[-(\epsilon_j - \epsilon_i)/kT] \exp(-\Delta_{ij}/kT)$  abhängt.

Mit sehr gut verstandenen und getesteten analytischen Methoden aus der Literatur konnten dann sowohl die Ionen–Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit als auch die Leitfähigkeitsdispersion erklärt werden. Für die Beschreibung der Gleichstromleitfähigkeit wurde die „Critical Path Analysis“ nach Ambegaokar u.a. [31] angewendet und für die Wechselstromleitfähigkeit die Cluster–Theorie von Zvyagin [56]. Um die Theorien auf das betrachtete „Random Energy“-Modell anwenden zu können, mussten sie entsprechend angepasst werden. Da beide Theorien auf der Perkolationstheorie basieren, wurden die benötigten Ergebnisse aus der Perkolationstheorie in einem eigenen Kapitel kurz vorgestellt.

Durch Computer–Simulationen konnte gezeigt werden, dass die benutzte Methode der „Critical Path Analysis“ zusammen mit einer festen Perkolationsschwelle in der in die-

ser Arbeit verwendeten Form mit einer exponentiellen Zustandsdichte und einer schmalen Barrierenverteilung auf den Ionen­transport in Gläsern angewandt werden können.

Um zusätzlich den Misch–Alkali–Effekt innerhalb des verwendeten Modells erklären zu können, wurde das Modell um die Annahme einer Bevorzugung unterschiedlicher Plätze durch verschiedene Ionenarten erweitert. Diese zusätzliche Annahme ist experimentell unterlegt und heute weitgehend akzeptiert. Betont werden muss aber, dass die verwendeten Parameter nur einmal an die Daten der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit angepasst wurden. Für die Wechselstromleitfähigkeit und den Misch–Alkali–Effekt wurden dagegen dieselben Parameter benutzt. D.h., es ist möglich, alle drei experimentellen Phänomene mit demselben Parametersatz zu beschreiben.

Zusammenfassend konnten alle wesentlichen Transporteigenschaften innerhalb eines einfachen aber sehr realistischen Modells erklärt und quantitativ beschrieben werden, wobei auf die quantitative Übereinstimmung mit den Experimenten kein besonderer Wert gelegt wurde. Bei der Formulierung des Modells gemachte Näherungen, wie z.B. die Vernachlässigung der Coulomb–Wechselwirkung oder eventueller struktureller Veränderungen, wurden begründet und deren wahrscheinliche Auswirkung auf die Modellvorhersagen kurz diskutiert. Im abschließenden Kapitel wurde auf einige wichtige Literaturmodelle zum Ionen­transport eingegangen und begründet, weshalb das in dieser Arbeit verwendete Modell mir als besser geeignet erscheint.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. Bunde, K. Funke und M. D. Ingram, *Solid State Ionics* **105**, 1 (1998).
- [2] M. D. Ingram, *Physica A* **266**, 390 (1999).
- [3] H. Jain, N. L. Peterson und H. L. Downing, *J. Non-Cryst. Solids* **55**, 283 (1983).
- [4] G. Gehlhoff und M. Thomas, *Z. Tech. Phys.* **6**, 544 (1925).
- [5] J. O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 235 (1969).
- [6] D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **21**, 343 (1976).
- [7] B. Roling und M. D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids* **265**, 113 (2000).
- [8] P. Maass, *J. Non-Cryst. Solids* **255**, 35 (1999).
- [9] S. Sen, A. M. George und J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* **197**, 53 (1996).
- [10] J. Wong und C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy* (Dekker, New York, 1976).
- [11] A. Burns, G. D. Chryssikos, E. Tombari, R. H. Cole und W. M. Risen, *Phys. Chem. Glasses* **30**, 264 (1989).
- [12] B. Roling, A. Happe, K. Funke und M. D. Ingram, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2160 (1997).
- [13] A. K. Jonscher, *Nature* **267**, 673 (1977).
- [14] J. C. Dyre, *J. App. Phys.* **64**, 2456 (1988).
- [15] B. Roling: private Mitteilung.
- [16] A. N. Cormack, *J. Non-Cryst. Solids* **232–234**, 188 (1998).
- [17] W. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- [18] B. E. Warren und J. Bischoe, *J. Am. Ceram. Soc.* **21**, 49; *ibid* 259 (1938).
- [19] G. N. Greaves, *J. Non-Cryst. Solids* **71**, 203 (1985).

- [20] G. N. Greaves und K. L. Ngai, Phys. Rev. B **52**, 6358 (1995).
- [21] R. K. Sato, R. J. Kirkpatrick und R. K. Brown, J. Non-Cryst. Solids **143**, 257 (1992).
- [22] B. Gee, H. Eckert, A. Pradel, G. Thailades und M. Ribes, J. Non-Cryst. Solids **215**, 32 (1997).
- [23] B. Gee, M. Janssen und H. Eckert, J. Non-Cryst. Solids **215**, 41 (1997).
- [24] E. Ratai, M. Janssen und H. Eckert, Solid State Ionics **105**, 25 (1998).
- [25] E. I. Kamitsos und G. D. Chryssikos, Solid State Ionics **105** 75–85 (1998).
- [26] J. M. Stevels, in *Handbuch der Physik*, Band 20, Editor S. Flügge (Springer-Verlag, Berlin, 1957).
- [27] O. L. Anderson und D. A. Stuart, J. Am. Ceram. Soc. **37**, 573 (1954).
- [28] I. Svare, F. Borsa, D. R. Torgeson und S. W. Martin, Phys. Rev. B **48**, 9336 (1993).
- [29] H. Cordes, S. D. Baranovskii, K. Kohary, P. Thomas, S. Yamasaki, F. Hensel, Phys. Rev. B **63**, (2001), im Druck.
- [30] A. Miller und E. Abrahams, Phys. Rev. **120**, 745 (1960).
- [31] V. Ambegaokar, B. I. Halperin und J. S. Langer, Phys. Rev. B **4**, 2612 (1971).
- [32] I. Svare, Solid State Ionics **125**, 47 (1999).
- [33] N. F. Mott, W. D. Twose, Adv. Phys. **10**, 707 (1961).
- [34] B. I. Shklovskii und A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, Heidelberg, 1984).
- [35] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3038, 3091, 3096 (1941).
- [36] W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **11**, 45 (1943).
- [37] S. R. Broadbent und J. M. Hammersley, Proc. Camb. Phil. Soc. **53**, 629 (1957).
- [38] M. Sahimi, Rev. Mod. Phys. **65**, 1393 (1993).
- [39] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor and Francis, London, 1985).
- [40] A. Bunde, S. Hablin (Eds.), *Fractals and Disordered Systems* (Second ed., Springer, Berlin, 1996).
- [41] N. Jan und D. Stauffer, IJMP C **9**, 341 (1998).

- [42] J. Hoshen und R. Kopelman, Phys. Rev. B **14**, 3428 (1976).
- [43] K. Binder (Ed.), *Applications of Monte Carlo Method in Statistical Physics* (Springer, Berlin, 1984).
- [44] H. E. Stanley, J. Phys. A **10**, L211 (1977).
- [45] R. Pike und H. E. Stanley, J. Phys. A **14**, L169 (1981).
- [46] A. Hunt, J. Non-Cryst. Solids **220**, 1 (1997).
- [47] S. D. Baranovskii und H. Cordes, J. Chem. Phys. **111**, 7546 (1999).
- [48] F. Borsa, D. R. Torgeson, S. W. Martin und H. K. Patel, Phys. Rev. B **46**, 795 (1992).
- [49] K. Funke, Solid State Ionics **94**, 27 (1997).
- [50] K. Funke, Defect Diffus. Forum **143–147**, 1243 (1997).
- [51] M. Pollak und T. H. Geballe, Phys. Rev. **122**, 1742 (1961).
- [52] A. R. Long in *Hopping Transport in Solids*, M. Pollak und B. Shklovskii (Ed.), (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [53] B. Movaghar und W. Schirmacher, J. Phys. C **14**, 859 (1981).
- [54] S. Summerfield und P. N. Butcher, J. Phys. C **15**, 7003 (1982); *ibid.* **16**, 295 (1983).
- [55] S. Baranovskii, T. Faber und P. Thomas, J. Non-Cryst. Solids **198–200**, 222 (1996).
- [56] I. P. Zvyagin, Phys. Status Solidi B **97**, 143 (1980).
- [57] I. P. Zvyagin, *Kinetic Phenomena in Disordered Semiconductors*, (Universität Moskau, 1984, auf Russisch).
- [58] H. Böttger, V. V. Bryksin und G. Yu. Yashin, J. Phys. C **12**, 3951 (1979).
- [59] R. Odagaki und M. Lax, Phys. Rev. B **26**, 6480 (1982).
- [60] P. Maass, J. Petersen, A. Bunde, W. Dietrich und H. E. Roman, Phys. Rev. Lett. **66**, 52 (1991).
- [61] P. Maass, M. Meyer und A. Bunde, Phys. Rev. B **51**, 8164 (1995).
- [62] W. C. LaCourse und A. N. Cormack, Trans. Am. Cryst. Assoc. **27**, 211 (1991).
- [63] K. Matusita, S. Takayama und S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids **40**, 149 (1980).

- [64] P. Maass, A. Bunde, und M. D. Ingram, Phys. Rev. Lett. **68**, 3064 (1992).
- [65] G. N. Greaves, S. J. Gurman, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, S. N. Houde-Walter, C. M. B. Henderson und B. R. Dobson, Phil. Mag. A **64**, 1059 (1991).
- [66] S. N. Houde-Walter, J. M. Inman, A. J. Dent und G. N. Greaves, J. Phys. Chem. **97**, 9330 (1993).
- [67] G. B. Rouse, P. J. Miller und W. M. Risen, J. Non-Cryst. Solids **28**, 193 (1978).
- [68] A. Bunde und P. Maass, Physica A **200**, 80 (1993).
- [69] A. Bunde, M. D. Ingram und P. Maass, J. Non-Cryst. Solids **172–174**, 1222 (1994).
- [70] G. Tomandl und H. A. Schaeffer, J. Non-Cryst. Solids **75**, 179 (1985).
- [71] H. Harder, A. Bunde und W. Dietrich, J. Chem Phys. **86**, 4123 (1986).
- [72] K. Funke, J. Non-Cryst. Solids **172**, 1215 (1994).
- [73] O. V. Mazurin, in *Structure of Glass*, Vol. 4 (Consultants Bureau, New York, 1969), S. 5–55.
- [74] J. R. Hendrickson und P. J. Bray, Phys. Chem. Glasses **13**, 107 (1972).
- [75] A. H. Dietzel, Phys. Chem. Glasses **24**, 172 (1983).
- [76] M. D. Ingram, Phys. Chem. Glasses **28**, 215 (1987).
- [77] M. D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids **131–133**, 1089 (1991).
- [78] M. D. Ingram, Phil. Mag. **B60**, 729 (1989).

# Danksagung

Eine Arbeit in diesem Umfang ist ohne die wissenschaftliche und technische Unterstützung zahlreicher Menschen nicht denkbar. Deshalb möchte ich mich hier bei allen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, ganz herzlich bedanken. Besonderer Dank gilt dabei Herrn Priv. Doz. Dr. Baranovskii, der nicht nur mein wissenschaftlicher Mentor in dieser Arbeit war, sondern der mir auch sonst jede denkbare Unterstützung gewährt hat und während der ganzen Zeit für eine konstruktive und freundschaftliche Zusammenarbeit gesorgt hat.

Ebenso besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hensel, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe mit vielen Freiheiten ausgestattet mitzuwirken, und darüber hinaus immer bereit war, mich in Diskussionen und Gesprächen von seinem unendlichen Schatz an Wissen und Erfahrungen in der Wissenschaft profitieren zu lassen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Hensel danke ich für den herzlichen Umgang und für ihre stete Unterstützung sowohl in wissenschaftlichen Fragen als auch bei technischen Problemen.

Herrn Prof. Dr. Thomas danke ich für seine nie endende Bereitschaft, meine wissenschaftlichen Fragen zu diskutieren, und dafür, dass er es mir immer wieder ermöglicht hat, Einblicke in die aktuelle Forschung der Marburger Physik zu bekommen.

Für die fruchtbaren Diskussionen über die experimentellen Ergebnisse im Bereich der ionischen Gläser bedanke ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Funke und Herrn Dr. Roling, die mich mit ihrem weiten Überblick über das Thema auf die wesentlichen experimentellen Ergebnisse aufmerksam gemacht haben.

Bei Herrn Prof. Dyre möchte ich mich herzlichst für seine freundschaftliche Unterstützung in den theoretischen Fragen dieser Arbeit bedanken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Claudia für ihre Unterstützung und ihre Geduld.



# Lebenslauf

18. August 1970	Geboren in Oldenburg Eltern: Hans-Hermann Cordes und Wilhelmina Cordes (geb. Scholte)
1976–1980	Grundschule Ofenerdiek
1980–1982	Orientierungsstufe im Schulzentrum Ofenerdiek/Oldenburg
1982–1989	Gymnasium Cäcilien-schule Oldenburg
08. Mai 1989	Abitur
01. Juni 1989–30. September 1990	Zivildienst in der ev. Kirchengemeinde Rastede
1990–1998	Studium der Physik an der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg
26. Januar 1998	Erlangung des Hochschulgrads: Diplom-Physiker
01. Februar 1998–31. März 1998	Wiss. Mitarbeiter der Technischen Universität München
seit 01. April 1998	Wiss. Mitarbeiter der Philipps-Universität Marburg