### UNIVERSITÄT OSNABRÜCK

MASTERARBEIT

# Modellierung von Charge-Attachment-Induced-Ion-Transport-Experimenten an Alkaliboratgläsern

Quinn Emilia Fischer

Erstprüfer Prof. Dr. Philipp Maass Zweitprüfer M.Sc. So Kumneth Sim

Abgabe am 06.11.2023

### Modellierung von Charge-Attachment-Induced-Ion-Transport-Experimenten an Alkaliboratgläsern

Quinn Emilia Fischer

#### Zusammenfassung

Modelle des Ionentransports in amorphen Materialien können neben der Voraussage von Leitfähigkeiten auch an der zeitlichen Entwicklung von Ionenkonzentrationsprofilen geprüft werden. Sogenannte "Charge-Attachment-Induced-Ion-Transport"-Experimente (CAIT) liefern durch Bombardierung der Probe mit einer zweiten Ionenspezies komplexe Konzentrationsprofile. Anhand dieser sollen zwei theoretische Ansätze auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden: die kontinuierliche Modellierung von Elektrodiffusion mittels gekoppelter Nernst-Planck- und Poissongleichungen sowie die diskrete Modellierung mittels kinetischer Monte-Carlo-Simulationen, die an die Bedingungen der CAIT-Experimente angepasst sind.

### Modellierung von Charge-Attachment-Induced-Ion-Transport-Experimenten an Alkaliboratgläsern

Quinn Emilia Fischer

#### Abstract

Models of ion transport in amorphous materials can be assessed not only by predicting conductivities but also by examining the temporal evolution of ion concentration profiles. So-called charge attachment induced ion transport (CAIT) experiments create complex concentration profiles by bombarding the sample with a second ion species. Based on these profiles, two theoretical approaches are to be assessed for their applicability: continuous modeling of electrodiffusion using coupled Nernst-Planck and Poisson equations, and discrete modeling through kinetic Monte Carlo simulations tailored to the conditions of CAIT experiments.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung	1				
2	Modellierung des Ionentransports mittels Nernst-Planck-Poisson-Gleich						
	2.1	Theorie	5				
		2.1.1 Kontinuumsbeschreibung des Ionentransports	5				
		2.1.2 Diskrete Näherung	7				
	2.2	Numerische Umsetzung: Start- und Randbedingungen	9				
	2.3	Diskussion der Ergebnisse	12				
3	Modellierung des Ionentransports mittels kinetischer Monte-Carlo-Simulationen 15						
	3.1	Einführung	15				
	3.2	Netzwerkbildner-Fallen-Modell der Energielandschaft	16				
	3.3	Anwendung auf CAIT-Experimente	19				
	3.4	KMC-Algorithmus	25				
	3.5	Ausblick	26				
4	Fazi	t	29				

### 1 Einleitung

Die Untersuchung des Ionentransports in amorphen Festkörpern ist von elementarer Bedeutung im Feld der Energiespeicherung. Ein besseres Verständnis der Transporteigenschaften ist vor allem im Anwendungsbereich der Feststoffbatterien von Relevanz, an welche große Hoffnungen in Bezug auf höhere Kapazitäten als bei den momentan verbreiteten Lithium-Ionen-Batterien bestehen. [1, 2, 3] Von großem Interesse ist dabei unter anderem die Bestimmung der Leitfähigkeit des untersuchten Materials, die experimentell etwa per Impedanzspektroskopie, Kernspinresonanz-Spektroskopie oder "tracer diffusion"-Techniken durchgeführt [4] und theoretisch mithilfe von "Hopping"-Modellen beschrieben werden kann. Diese können im Fall von Alkaliboratgläsern auf die chemische Zusammensetzung des Glases durch Netzwerkbildner zurückgreifen, um eine Energielandschaft der Aufenthaltsorte der Ionen aufzustellen, die im Gegensatz zum Ansatz über gängige Verteilungen die lokale Struktur des Glases berücksichtigt. [5] Daneben werden zur Berechnung der Leitfähigkeit auch Molekulardynamik-Simulationen und Monte-Carlo-Simulationen verwendet.

Neben der Leitfähigkeit ist besonders die Modellierung von Konzentrationsprofilen von hohem Interesse. Beispielsweise ist es möglich, Alkaliboratgläser zu erhitzen und durch Anlegen einer Spannung eine Verarmungszone der Ladungsträger zu erzeugen, die durch Abkühlen der Probe und der damit verbundenen verringerten kinetischen Energie der Ladungsträger dauerhaft verfestigt werden kann. Die theoretische Modellierung der Konzentrationsprofile erfolgt momentan hauptsächlich durch die Verwendung makroskopischer Elektrodiffusions-Gleichungen, wie den gekoppelten Nernst-Planck-Poissongleichungen. Daneben eignen sich wie zur Bestimmung der Leitfähigkeit auch Monte-Carlo-Simulationen zur Modellierung der Konzentrationsprofile.

Diese theoretischen Ansätze sollen in dieser Arbeit mithilfe sogenannter Charge-Attachment-Induced-Ion-Transport-Experimente (CAIT-Experimente) [6] auf ihre Anwendbarkeit auf diese Art von Experimenten geprüft werden.

Der typische Aufbau eines CAIT-Experiments ist in Abb. 1.1 skizziert. Dabei wird eine Glasprobe auf einer Seite mit einer Rückelektrode versehen, während die gegenüberliegende Seite mit einem fokussierten Ionenstrahl beschossen wird, der durch eine Maske gefiltert wird. Die Ladungsträger, die bereits vor dem CAIT-Experiment in der Glasprobe vorhanden sind, werden als A-Ionen bezeichnet. Die Ionen des Ionenstrahls werden als B-Ionen bezeichnet, wobei es sich im Allgemeinen um unterschiedliche Ionenspezies handelt. Die auf die Probenoberfläche treffenden B-Ionen heften sich an die Oberfläche, sodass sich eine Gegenspannung  $U_R$  einstellt, welche weitere eintreffende Ionen reflektiert. Da die Rückelektrode geerdet ist, kann das Potential  $\phi_0$  an der Probenoberfläche mit  $\phi_0 = U_R$  identifiziert werden. Durch die



Abbildung 1.1: Skizze des typischen Aufbaus von CAIT-Experimenten. Auf eine Glasprobe mit vorhandenen A-Ionen als Ladungsträger wird ein fokussierter B-Ionenstrahl ausgerichtet, der durch eine Maske gefiltert wird. Durch das Anheften der Ionen an die Probenoberfläche entsteht eine Spannung  $U_R = \phi_0$  zwischen der Oberfläche und der geerdeten Rückelektrode, durch die die A-Ionen in Richtung der Rückelektrode wandern und B-Ionen in die Probe eintreten können, um die so entstandene Verarmungszone auszugleichen. Der über die Rückelektrode eintretende Elektronenstrom, der die Ionen an der Rückelektrode neutralisiert, kann durch ein Amperemeter gemessen werden.

Spannung zwischen Oberfläche und Rückelektrode wandern die A-Ionen in Richtung der Elektrode, wo sie neutralisiert werden. Dadurch entsteht eine Verarmungszone in der Nähe der Oberfläche, welche im weiteren Verlauf des CAIT-Experiments durch die B-Ionen zur Erhaltung der Ladungsneutralität besetzt wird. Der eintretende Elektronenstrom, der die Ionen an der Elektrode neutralisiert, kann durch ein Amperemeter gemessen werden.



Abbildung 1.2: Beispielhafte resultierende Konzentrationsprofile bei CAIT-Experimenten nach einer Versuchsdauer von 24 Tagen. Abgebildet ist ein Ausschnitt nahe der Oberfläche bis zu einer Tiefe von 150 nm. Die A-Ionenkonzentration ist auf den Wert tief im Bulk normalisiert, während die B-Ionenkonzentration auf ihren Maximalwert normalisiert ist. Besonders markant ist die Diffusionsfront bei etwa z = 90 nm. Daten entnommen aus [4].

Eine markante Eigenschaft der CAIT-Experimente ist die Diffusionsfront, wie sie in Abb. 1.2 sichtbar ist. Es handelt sich dabei um die Front der Verarmungszone, welche nach und nach von den *B*-Ionen besetzt wird. Eine Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Messergebnissen, genauer mit den Konzentrationsprofilen und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Diffusionsfront, stellt hierbei die Prüfung der Modelle auf ihre Anwendbarkeit dar.

# 2 Modellierung des Ionentransports mittels Nernst-Planck-Poisson-Gleichungen

#### 2.1 Theorie

#### 2.1.1 Kontinuumsbeschreibung des Ionentransports

Eine Modellierung der Dynamik geladener Teilchen in Trägermedien, die sich prominent bei der Beschreibung der Elektrophorese bewährt hat, ist die Nernst-Planck Gleichung, die das zweite Ficksche Gesetz um den Einfluss externer und interner elektrostatischer Kräfte erweitert. Sie basiert auf der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n^{\alpha}}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} \cdot J^{\alpha}, \qquad (2.1)$$

welche das Verhältnis der zeitlichen Änderung der Konzentration  $n_{\alpha}$  der Teilchenspezies  $\alpha$  zur Divergenz der entsprechenden Teilchenstromdichte  $J_{\alpha}$  unter Teilchenzahlerhaltung beschreibt. Die Nernst-Planck-Gleichung setzt dabei eine Teilchenstromdichte der Form

$$\mathbf{J}^{\alpha} = -D^{\alpha} \boldsymbol{\nabla} n^{\alpha} + n^{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} + \beta D^{\alpha} z^{\alpha} e n^{\alpha} \mathbf{E}$$
(2.2)

an, wobei  $D^{\alpha}$  die Diffusionskonstante der Teilchenspezies  $\alpha$ ,  $\mathbf{v}_{\alpha}$  die Driftgeschwindigkeit im Trägermedium,  $z_{\alpha}$  die Wertigkeit der Teilchen, e die Elementarladung und  $\mathbf{E}$  das elektrische Feld ist und  $\beta = (k_B T)^{-1}$  mit der Boltzmannkonstante  $k_B$ und der Temperatur T gilt. Dabei beschreibt der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung den Strom, der durch Diffusion der Teilchen entsteht, der zweite Term die Advektion, die durch das sich bewegende Trägermedium entsteht und der dritte Term schließlich den Einfluss elektrostatischer Kräfte auf den Strom. Diese Arbeit widmet sich der Leitung von Ionen in Alkaliboratgläsern, deren zugrundeliegende Struktur als unbeweglich angenommen wird. Der Advektionsterm wird daher im Folgenden vernachlässigt.

Im Allgemeinen lässt sich das elektrische Feld E<br/> aus dem elektrischen Potential  $\phi$ und dem magnetischen Vektor<br/>potential A nach

$$\mathbf{E} = -\boldsymbol{\nabla}\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \tag{2.3}$$

bestimmen. Es sei hier angenommen, dass nur der elektrostatische Anteil relevant ist. Dann bestimmt einzig das elektrische Potential  $\phi$  das elektrische Feld und es kann die Poissongleichung zur Bestimmung von  $\phi$  angesetzt werden:

$$\Delta \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_{\rm r}} \tag{2.4}$$

Dabei steht  $\rho$  für die räumliche Ladungsverteilung. Die Permittivität ist durch die elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0$  und die stoffabhängige Permittivitätszahl  $\epsilon_r$  gegeben. Um die Poissongleichung für ein Alkaliboratglassystem aufstellen zu können, muss demnach dessen Ladungsverteilung modelliert werden. Das Glassystem kann in zwei Komponenten unterteilt werden: das starre amorphe Glasnetzwerk und die Ionen, die sich durch dieses Netzwerk bewegen. Ersteres besitzt eine negative Ladung, die durch die positive Ladung der Letzteren kompensiert wird, sodass die elektrische Neutralität nach außen gegeben ist:

$$Q_0 + \sum_{\alpha} Q_{\alpha} = 0. \tag{2.5}$$

Die Summe wird hier über verschiedenen Ionenspezies geführt, wobei  $Q_0$  die Gesamtladung des Netzwerks und  $Q_{\alpha}$  die Gesamtladung der Ionenspezies  $\alpha$  ist. Lokal ist die Ladungsverteilung damit durch die Ladung Netzwerks und der lokalen Ionenkonzentrationen gegeben. Befindet sich nur eine Teilchenspezies A im System und befindet sich das System im Gleichgewicht, wie es auf ein Alkaliboratglas vor einem CAIT-Experiment zutrifft, kann die Verteilung  $n_0^A$  der Ionen als homogen angenommen werden. Da dessen Gesamtladung die des Netzwerks kompensiert, kann die Ladungsverteilung des Netzwerks ebenfalls als homogen modelliert werden. Diese entspricht damit exakt mit anderem Vorzeichen der konstanten Ladungsverteilung der Ionen. Es ergibt sich so

$$\Delta \phi = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_{\rm r}} \left( \sum_{\alpha} z^{\alpha} n^{\alpha}(\mathbf{r}) - z^A n_0^A \right).$$
(2.6)

Werden lediglich einwertige Ionen betrachtet, lässt sich die Exzesskonzentration  $n^+(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} n^{\alpha}(\mathbf{r}) - n_0^A$  einführen, welche die Abweichung der gesamten Ionenkonzentration vom homogenen Wert  $n_0^A$  beschreibt. Die Poissongleichung für die vorliegenden Systeme lässt sich damit zusammenfassend darstellen als

$$\Delta \phi = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_{\mathbf{r}}} n^+(\mathbf{r}). \tag{2.7}$$

Die Nernst-Planck Gleichung wird damit mit der Poissongleichung gekoppelt. Dies bedeutet, dass die zeitliche Entwicklung der Ionenkonzentration durch das elektrostatische Feld beeinflusst wird, welches wiederum durch die Ionenkonzentration beeinflusst wird und die resultierenden Gleichungen werden als Nernst-Planck-Poisson-Gleichungen (NPP-Gleichungen) bezeichnet.

Im Folgenden werden die Gleichungen auf eine räumliche Dimension z zurückgeführt. Die Betrachtung in höherer Dimensionalität ist beinahe analog zur eindimensionalen Betrachtung. Bezogen auf die Experimente übersetzt sich dies auf eine kleine longitudinale Ausdehnung der Probe bei großer radialer Ausdehnung und möglichst guter Rotationssymmetrie. Diese Eigenschaften werden in realen CAIT-Experimenten umgesetzt, weshalb eine eindimensionale Betrachtung als gerechtfertigt angesehen wird [4].

Da bei den Experimenten die Spannung zwischen der Oberfläche der Probe (z = 0)und der Rückelektrode  $(z = L_{sys} \text{ mit } L_{sys} \text{ als Gesamtlänge des Systems})$  kontrolliert werden kann, werden Dirichlet-Randbedingungen an den beiden Enden des Systems mit  $\phi(z = 0) = \phi_0$  und  $\phi(z = L_{sys}) = 0$  verwendet.

Die NPP-Gleichungen bilden in dieser Form die Grundlage für die weiteren numerischen Berechnungen.

#### 2.1.2 Diskrete Näherung

Eine analytische Lösung der NPP-Gleichungen erweist sich im Allgemeinen als schwierig, ist aber für ausgewählte Anfangsverteilunen der Ladung möglich. Bei der Modellierung von einfließenden Ionen wie bei CAIT-Experimenten müssen Lösungen jedoch numerisch gefunden werden. Dazu müssen die NPP-Gleichungen zunächst in eine diskrete Form überführt werden.

Die räumliche Dimension des Systems wird dabei auf eine Menge  $\Omega_z$  von M diskreten Raumpunkten  $z_i$  reduziert:

$$\Omega_z = \{ i \in \mathbb{N} | 1 \le i \le M \}.$$
(2.8)

Die Raumpunkte sind nicht notwendigerweise äquidistant. Der Abstand  $\Delta z_{i,i+1}$ benachbarter Raumpunkte *i* und *i* + 1 ist gegeben durch

$$\Delta z_{i,i+1} = z_{i+1} - z_i. \tag{2.9}$$

Das Potential an den Punkten i = 1 und i = M wird durch die Poissongleichung definiert. Um die dort enthaltene zweite Ableitung numerisch bilden zu können, werden mindestens drei benachbarte Punkte i - 1, i und i + 1 benötigt, weshalb imaginäre Punkte an den Stellen i = 0 und i = M + 1 hinzugefügt werden. Das Potential ist demnach definiert auf der Menge

$$\Omega_{\phi} = \Omega_z \cup \{0, M+1\}.$$
 (2.10)

Die zeitliche Dimension t wird in äquidistanten Schritten  $\Delta_t$  diskretisiert:

$$\Omega_t = \{ j \in \mathbb{N} | 0 \le j \le \frac{T_{\text{tot}}}{\Delta t} \}.$$
(2.11)

Dabei sei j der Index der Zeitschritte und  $T_{tot}$  das gesamte betrachtete Zeitfenster.

Die Nernst-Planck-Gleichung kann damit mit dem Euler-Verfahren integriert werden. Für die Ionenkonzentration gilt dann

$$\frac{n_{i,j+q}^{\alpha} - n_{i,j}^{\alpha}}{\Delta t} = -\frac{J_{i\to i+1}^{\alpha} - J_{i-1\to i}^{\alpha}}{\Delta z_{i-1,i+1}}.$$
(2.12)

mit der Stromdichte  $J_{i\to i+1}^{\alpha}$  eines Teilchens der Spezies  $\alpha$  von Punkt i zu i+1:

$$J_{i \to i+1}^{\alpha} = -e\beta D_{i}^{\alpha} n_{i}^{\alpha} \frac{\phi_{i+1} - \phi_{i}}{\Delta z_{i,i+1}} - D_{i}^{\alpha} \frac{n_{i+1}^{\alpha} - n_{i}^{\alpha}}{\Delta z_{i,i+1}}.$$
(2.13)

Gleichung (2.7) kann durch die Betrachtung der numerischen zweiten Ableitung für nicht-äquidistante Gitter diskret formuliert werden:

$$\underbrace{\frac{2\phi_{i-1}}{\Delta z_{i-1,i} \cdot \Delta z_{i-1,i+1}}}_{\alpha_i \phi_{i-1}} - \underbrace{\frac{2\phi_i}{\Delta z_{i,i+1} \cdot \Delta z_{i-1,i}}}_{\beta_i \phi_i} + \underbrace{\frac{2\phi_{i+1}}{\Delta z_{i,i+1} \cdot \Delta z_{i-1,i+1}}}_{\gamma_i \phi_{i+1}} = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} n_i^+.$$
(2.14)

Die auf der Platzierung der Raumpunkte basierenden Vorfaktoren der Potentialterme werden dabei zu  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  und  $\gamma_i$  zusammengefasst. Gleichung (2.14) geht in die übliche Form der numerischen zweiten Ableitung über, wenn die Punkte äquidistant mit Abstand  $\Delta z$  gewählt werden. Dann gilt

$$\frac{\phi_{i-1} - 2\phi_i + \phi_{i+1}}{(\Delta z)^2} = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} n_i^+$$
(2.15)

und die Koeffizienten in Gleichung (2.14) gehen in  $\alpha_i = 1$ ,  $\beta_i = -2$  und  $\gamma_i = 1$ über. Mit Gleichung 2.15 kann ein lineares Gleichungssystem

$$\mathbf{T}\phi = \hat{\rho} \tag{2.16}$$

aufgestellt werden, mit dem das Potential berechnet werden kann. Hier bezeichnet  $\phi$  das diskrete Potential in Vektorform und  $\hat{\rho}$  die vektorisierte Form der rechten Seite von Gleichung (2.14) inklusive der Dirichlet-Randbedingungen für i = 0 und i = M + 1. Die Matrix **T** besteht aus den Koeffizienten  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  und  $\gamma_i$  wie folgt:

$$T_{i,i-1} = \alpha_i$$

$$T_{i,i} = -\beta_i$$

$$T_{i,i+1} = \gamma_i,$$
(2.17)

mit  $1 \leq i \leq M$ . Um die Dirichlet-Randbedingungen zu berücksichtigen, werden zunächst zusätzlich die Einträge  $T_{0,0} = T_{M+1,M+1} = 1$  eingefügt. Das Gleichungssystem besitzt dann die Form

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \alpha_1 & -\beta_1 & \gamma_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha_2 & -\beta_2 & \gamma_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 & -\beta_3 & \gamma_3 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \alpha_M & -\beta_M & \gamma_M \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_0 \\ \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \vdots \\ \phi_M \\ \phi_{M+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_0 \\ -e/(\epsilon_0\epsilon_r)n_1^+ \\ -e/(\epsilon_0\epsilon_r)n_2^+ \\ -e/(\epsilon_0\epsilon_r)n_3^+ \\ \vdots \\ -e/(\epsilon_0\epsilon_r)n_M^+ \\ 0 \end{bmatrix}$$
(2.18)

Das System lässt sich durch Eliminieren der hinzugefügten äußersten Reihen und Spalten vereinfachen:

$$\begin{bmatrix} -\beta_{1} & \gamma_{1} & 0 & \dots & 0 \\ \alpha_{2} & -\beta_{2} & \gamma_{2} & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \alpha_{M-1} & -\beta_{M-1} & \gamma_{M-1} \\ 0 & \dots & 0 & \alpha_{M} & -\beta_{M} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_{1} \\ \phi_{2} \\ \vdots \\ \phi_{M-1} \\ \phi_{M} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -e/(\epsilon_{0}\epsilon_{r})n_{1}^{+} - \alpha_{1}\phi_{0} \\ -e/(\epsilon_{0}\epsilon_{r})n_{2}^{+} \\ \vdots \\ -e/(\epsilon_{0}\epsilon_{r})n_{M-1}^{+} \\ -e/(\epsilon_{0}\epsilon_{r})n_{M}^{+} - \gamma_{M}\phi_{M+1} \end{bmatrix}$$
(2.19)

Da es sich bei der Matrix in Gleichung (2.19) um eine tridiagonale Matrix handelt, kann das Gleichungssystem effizient mit dem generalisierten Thomas-Algorithmus gelöst werden.

Mit den hier beschriebenen diskreten Gleichungen ist eine numerische Behandlung der NPP-Gleichungen ermöglicht. Die Details der Umsetzung werden im folgenden Kapitel erläutert.

#### 2.2 Numerische Umsetzung: Start- und Randbedingungen

Bei der numerischen Berechnung der NPP-Gleichung werden bei jedem Zeitschritt zunächst die Ionenkonzentrationen mithilfe des vorhandenen Potentials angepasst, woraufhin das Potential mithilfe der geänderten Ionenkonzentrationen neu berechnet wird. Für die Umsetzung müssen im Vorfeld zunächst die Start- und Randbedingungen des Systems definiert werden. Um einen aussagekräftigen Vergleich mit CAIT-Daten zu erzielen, werden zudem die Parameter des Systems an die experimentellen Bedingungen angepasst, welche [4] entnommen wurden. Es handelt sich dabei um Gläser mit den Zusammensetzungen K<sup>+</sup>@(Na<sub>2</sub>O)<sub>0.25</sub>[(CaO)<sub>0.4</sub>(P<sub>2</sub>O)<sub>0.6</sub>]<sub>0.75</sub>, K<sup>+</sup>@Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub> und Cs<sup>+</sup>@Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub>. Dabei bezeichnet in der Schreibweise B<sup>+</sup>@A das B<sup>+</sup>-Ion die Ionenspezies, die dem System während des CAIT-Experiments zugeführt wird und A das bombardierte Material. Im ersten Material wird demnach

	$K^{+}@Li_{3}B_{7}O_{12}$	$Cs^+@Li_3B_7O_{12}$	$K^{+}@(Na_{2}O)_{0.25}[(CaO)_{0.4}(P_{2}O)_{0.6}]_{0.75}$
$D^A$ in m <sup>-3</sup>	$2.280 \cdot 10^{-18}$	$2.328 \cdot 10^{-18}$	$1.03 \cdot 10^{-19}$
$D^B$ in m <sup>-3</sup>	$1.735 \cdot 10^{-20}$	$1.36 \cdot 10^{-21}$	$2.0 \cdot 10^{-22}$
$L_{\rm sys}$ in m	$2.700 \cdot 10^{-3}$	$2.700 \cdot 10^{-3}$	$1.543 \cdot 10^{-3}$
$z_{\rm sim}$ in m	$8.000 \cdot 10^{-7}$	$2.756 \cdot 10^{-7}$	$1.492 \cdot 10^{-7}$
$\epsilon_{ m r}$	7	7	10
$\phi_0$ in V	20	15	100
$T_{\rm tot}$ in d	10	8	24

Tabelle 2.1: Übersicht der betrachteten material- und experimentabhängigen Eigenschaften der modellierten Versuche.

 $K^+$  als *B*-Ion und Na<sup>+</sup> als *A*-Ion identifiziert. In den anderen Materialien erfüllen dagegen  $K^+$  und Cs<sup>+</sup> die Rolle der *B*-Ionen und Li<sup>+</sup> die Rolle der *A*-Ionen.

Die Eigenschaften des Glases ergeben sich aus der Konzentration der vor dem Experiment im Glas vorliegenden A-Ionen  $n_0^A$ , der stoffabhängigen Permittivitätszahl  $\epsilon_r$ , die im gesamten Glas als konstant angenommen wird, sowie den Diffusionskoeffizienten  $D^{\alpha}$  der beteiligten Ionenspezies.<sup>1</sup> Eine Übersicht der material- und experimentabhängigen Eigenschaften ist in Tab. 2.1 aufgeführt.

Im Experiment beträgt die Gesamtlänge der Probe  $L_{sys}$ . Erfahrungsgemäß ist jedoch besonders das Volumen nahe der Oberfläche interessant, weshalb die Berechnungen lediglich bis zum Punkt  $z = z_{sim}$  geführt werden, wobei M = 100 bei konstantem Abstand gewählt wurde. Der Zeitschritt beträgt in allen Simulationen  $\Delta t = 10^{-4}$  s.

Die Startbedingung für das Potential ergibt sich aus der Bedingung für ein räumlich konstantes elektrisches Feld. Für das Potential wird daher mit

$$\phi(z,t=0) = \phi_0 \frac{L-z}{L}$$
(2.20)

ein linearer Ansatz gewählt. Da nur ein kleiner Teil der Probe modelliert werden soll, muss das Potential angepasst werden, um die Randbedingungen umsetzen zu können. Konkret muss der Gradient des Potentials erhalten bleiben, um das gleiche elektrische Feld zu modellieren, was mit der Eichung  $\phi(z = L_{sys}) = 0$  zu

$$\phi(z,t=0) = \phi'_0 \frac{L-z}{z_{\rm sim}} \quad \text{mit} \quad \phi'_0 = \phi_0 \frac{z_{\rm sim}}{L}$$
(2.21)

führt. In den Berechnungen wird  $\phi_0$  entsprechend den experimentellen Bedingungen in Tab. 2.1 angesetzt.

Für  $D^{\text{Na}^+}$  im K<sup>+</sup>@(Na<sub>2</sub>O)<sub>0.25</sub>[(CaO)<sub>0.4</sub>(P<sub>2</sub>O)<sub>0.6</sub>]<sub>0.75</sub>-System werden zwei verschiede-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Die Werte der entnommenen Diffusionskoeffizienten haben sich zum Zeitpunkt des Schreibens um den Faktor 17 als fehlerhaft herausgestellt. Die Resultate werden im Weiteren dennoch auf Grundlage des älteren Stands interpretiert.

ne Ansätze gewählt: Der Wert wird im ersten Ansatz mit  $D^{\mathrm{Na}^+} = 1.03 \cdot 10^{-19} \,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$  als konzentrationsunabhängig behandelt. Im zweiten Ansatz wird eine Abhängigkeit  $D^{\mathrm{Na}^+}(n^{\mathrm{Na}^+})$  der Form

$$D^{\mathrm{Na}^{+}}(n^{\mathrm{Na}^{+}}) = 10^{-24} \,\mathrm{m}^{2}/\mathrm{s} + \frac{1.03 \cdot 10^{-19} \,\mathrm{m}^{2}/\mathrm{s}}{1 + 2 \cdot 10^{4} \exp\left(-12.5 \cdot n^{\mathrm{Na}^{+}}/n_{\mathrm{Na}^{+}}^{0}\right)}$$
(2.22)

angesetzt, während in allen Systemen dem Diffusionskoeffizienten  $D^B$  der *B*-Ionen Konzentrationsunabhängigkeit unterstellt wird.

Ein wesentlicher Parameter der Simulation ist die einfließende *B*-Teilchenstromdichte am linken Rand  $J_{<}^{B}$ . Nach [6] ergibt sich diese aus der Spannung zwischen der Probenoberfläche und der Elektrode, welche aus dem sich an der Oberfläche aufbauenden Gegenfeld entsteht. Sie wird gemäß

$$J^B_{<,\text{low}} = \frac{\phi_0}{eAR} \tag{2.23}$$

unter Berücksichtigung der bombardierten Fläche A, dem Widerstand der Probe R und der Eichung des Potentials berechnet.

Da die so berechneten Stromdichten jedoch zu Diffusionsfronten führen, die sich langsamer als im Experiment ausbreiten, wird zusätzlich ein zweiter Ansatz betrachtet. Dabei wird betrachtet, dass die vom linken Rand abfließenden A-Ionen durch einfließende B-Ionen kompensiert werden. Dazu wird die einfließende Stromdichte auf

$$J^B_{<,\text{high}} = e\beta D^A(n_0^A) n_0^A E^{<}$$
(2.24)

gesetzt, wobei zeitlich konstant die A-Ionenkonzentration zu Beginn des Experiments und das elektrische Feld am linken Rand  $E^{<}$  verwendet wird. Unabhängig von der Methode zur Berechnung der einfließenden B-Stromdichte wird die ausfließende A-Stromdichte am rechten Rand nach

$$J_{>}^{A} = e\beta D^{A}(n_{0}^{A})n_{0}^{A}E^{>}$$
(2.25)

mit dem zeitlich variablen elektrischen Feld am rechten Rand  $E^>$  bestimmt. Die ausfließende *B*-Stromdichte wird vernachlässigt und auf 0 gesetzt.

In Tab. 2.2 ist eine Übersicht der verwendeten Start- und Randbedingungen abgebildet. Mit den so bestimmten Start- und Randbedingungen können Simulationen aufgestellt werden, dessen Ergebnisse den experimentellen Daten entsprechen sollten.

	$z_0$	$z_0 \rightarrow z_1$	$z_1 \le z_i \le z_{M-1}$	$z_M \to z_{M+1}$	$z_{M+1}$
$\phi$	$\phi_0$	-	-	-	0
$J^A$	-	0	-	$e\beta D^A(n_0^A)n_0^A E^>$	-
$J^B_{ m low}$	-	$\phi_0/(eAR)$	-	0	-
$J^B_{\rm high}$	-	$e\beta D^A(n_0^A)n_0^A E^{<}$	-	0	-
$n^A(t=0)$	-	-	$n_0^A$	-	-
$n^B(t=0)$	-	_	0	_	_

Tabelle 2.2: Übersicht der verwendeten Start- und Randbedingungen.

#### 2.3 Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Konzentrationsprofilen ist in Abb. 2.1 dargestellt. Zur Vergleichbarkeit sind die Ergebnisse und die Daten normiert worden. Die A-Ionenkonzentrationen sind relativ zum Bulkwert  $n_0^A$  tief im Material angegeben, während die B-Ionenkonzentrationen relativ zu ihrem jeweiligen Maximalwert betrachtet werden. Die z-Achse ist auf die jeweilige maximale Simulationslänge  $z_{sim}$  normiert.

Der Vergleich der Konzentrationsprofile des K<sup>+</sup>@(Na<sub>2</sub>O)<sub>0.25</sub>[(CaO)<sub>0.4</sub>(P<sub>2</sub>O)<sub>0.6</sub>]<sub>0.75</sub>-Systems weist darauf hin, dass eine Beschreibung mittels konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten den Verlauf besonders nahe der Oberfläche besser beschreibt. Desweiteren lässt sich erkennen, dass die Steigung im Wendepunkt der Diffusionsfront bei variablem Diffusionskoeffizienten genauer rekonstruiert wird. Beide Ansätze liefern jedoch eine Diffusionsfront, die sich langsamer als im Experiment gemessen im Material ausbreitet. Eine Erhöhung des einfließenden *B*-Ionenstroms von dem bisher gewählten Ansatz nach  $J^B_{<,low}$  auf  $J^B_{<,high}$  führt zu einer Diffusionsfront, die sich nach einer Simulationszeit von  $T_{tot}$  jenseits der maximal simulierten Länge  $z_{sim}$  befindet und deshalb nicht abgebildet wurde.

Für das K<sup>+</sup>@Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub>-System ergibt sich ein anderes Bild. Dort entsteht für den Ansatz  $J_{<,\text{low}}^B$  keine sichtbare Diffusionsfront. Erst durch die Betrachtung von  $J_{<,\text{low}}^B$  kann eine Diffusionsfront simuliert werden, die sich jedoch erneut als langsamer als im Experiment erweist.

Im Falle des  $Cs^+@Li_3B_7O_{12}$ -Systems ergibt sich ebenfalls für  $J^B_{<,low}$  keine Diffusionsfront. Für  $J^B_{<,high}$  ist die Diffusionsfront in diesem Fall jedoch zu schnell und befindet sich nach Ende der Simulation am Rand des simulierten Abschnittes.

Da die Simulation in allen betrachteten Systemen eine langsamere Diffusionsfront voraussagt, wird die treibende Kraft, die Mobilität der Ionen oder die Zahl der einfließenden Ionen vermutlich unterschätzt. Da dies jedoch selbst bei dem Ansatz  $J_{<,high}^B$  im K<sup>+</sup>@Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub>-System beobachtbar ist, scheint eine Unterschätzung von nur  $J_{<}^B$  unwahrscheinlich.

Eine zukünftige Möglichkeit zur Fehleranalyse wäre, den Wert für  $J^B_{<,high}$  zu finden,



Abbildung 2.1: Vergleich der Simulationsergebnisse mit gemessenen Konzentrationsprofilen in CAIT-Experimenten. Von oben nach unten sind die Ergebnisse der Materialien (1) K<sup>+</sup>@(Na<sub>2</sub>O)<sub>0.25</sub>[(CaO)<sub>0.4</sub>(P<sub>2</sub>O)<sub>0.6</sub>]<sub>0.75</sub>, (2) K<sup>+</sup>@Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub> und (3) Cs<sup>+</sup>@Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub> dargestellt. Die z-Achse ist auf die jeweils maximal simulierte Länge  $z_{\rm sim}$  normiert. Die Normalisierung der A-Ionenkonzentrationen erfolgt über den Bulkwert  $n_0^A$  weit rechts der Diffusionsfront, während sie bei den B-Ionenkonzentrationen über ihren jeweiligen Maximalwert erfolgt. Die Daten in (1) sind [4] entnommen, in (2) und (3) wurden sie vertraulich von P. Maaß und M. Bosi übermittelt.

welcher die gemessenen Konzentrationsprofile zum aktuellen Stand der Simulation am besten beschreibt und mit diesem Wert passendere Start- und Randbedingungen aufzustellen.

Desweiteren wird in den bisher durchgeführten, zitierten Modellierungen die Breite  $\Delta z_{0,1}$  des ersten Volumenelements bedeutend kleiner als die Breite der restlichen Elemente gewählt. Dem wurde versucht durch die Verringerung der simulierten Länge Rechnung zu tragen. Dennoch erscheint eine Prüfung des Verhaltens der Systeme auf eine Variation von  $\Delta z_{0,1}$  sinnvoll.

Ebenfalls sollten für die Lithiumboratsysteme die Konzentrationsabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten  $D^A$  berücksichtigt werden. Dennoch sollten auch das Modell kritisch betrachtet werden, da es davon ausgeht, dass die Diffusionskoeffizienten  $D^B$  konstant sind, wofür eine physikalische Begründung offen bleibt. Ebenfalls variiert  $D^A$  für das K<sup>+</sup>@(Na<sub>2</sub>O)<sub>0.25</sub>[(CaO)<sub>0.4</sub>(P<sub>2</sub>O)<sub>0.6</sub>]<sub>0.75</sub>-System über mehrere Größenordnungen auf kurzer räumlicher Distanz. Eine fast stufenförmige Veränderung des Diffusionskoeffizienten führt zu einer Grenzfläche zwischen Abschnitten verschiedener Leitfähigkeiten. Eine kontinuierliche Beschreibung könnte an dieser Stelle durch ihre räumlich mittelnde Betrachtung physikalischer Größen qualitativ falsche Ergebnisse liefern.

Im folgenden Kapitel wird daher eine Methode vorgestellt, die einen diskreten Ansatz zur Bestimmung der Konzentrationsprofile verfolgt.

## 3 Modellierung des Ionentransports mittels kinetischer Monte-Carlo-Simulationen

#### 3.1 Einführung

Kontinuierliche Beschreibungen des Ionentransports, wie die Modellierung durch Nernst-Planck-Poisson-Gleichungen, vernachlässigen häufig den Einfluss lokaler Effekte sowie der Struktur des Mediums, um ein makroskopisches Modell bilden zu können: In der Beschreibung des Ionentransports im Kontinuum durch die NPP-Gleichungen ist dieser Einfluss beispielsweise auf die Diffusionskoeffizienten  $D^{\alpha}$  reduziert. Eine Möglichkeit der umfassenderen Einbeziehung dieser Einflüsse ist die diskrete Beschreibung durch kinetische Monte-Carlo-Simulationen (KMC-Simulationen).

Ziel der KMC-Methode ist Allgemeinen die Simulation der zeitlichen Entwicklung eines physikalischen Prozesses. KMC-Simulationen sind Markov-Prozesse, was bedeutet, dass der Prozess als Folge diskreter Zustände modelliert wird und der Prozess durch die Transitionswahrscheinlichkeiten P(x'|x), dass das modellierte System vom gegebenen Zustand x in den Zustand x' wechselt, definiert ist. Die Wahrscheinlichkeiten P(x'|x) setzen sich dabei aus den Wahrscheinlichkeiten zusammen, dass der Zustand x' als Kandidat für den nächsten Zustand gewählt wird, wenn der Zustand x gegeben ist, sowie der Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand x' als Folgezustand akzeptiert wird.

Bezogen auf CAIT-Experimente bieten sich zur Modellierung des Ionentransports "Lattice-Monte-Carlo-Simulationen" an, bei denen sich Teilchen auf einem Gitter bewegen können. Dies entspricht dem Gedanken, dass sich die Ionen innerhalb des Glases hüpfend zwischen Potentialminima fortbewegen. Die diskreten Zustände sind dabei durch die Positionen der Teilchen auf dem Gitter gegeben. Die Transitionswahrscheinlichkeiten müssen durch das zu beschreibende System gegeben sein, und ergeben sich hier aus der uniform zufälligen Auswahl des zu bewegenden Teilchens und der beim Sprung zu überwindenden Energiebarriere  $\Delta$ . Um diese zu bestimmen, wird mit dem Netzwerkbildner-Fallen-Modell ein Ansatz zur Bestimmung der Energien der Gitterplätze (Platzenergien) verwendet, welcher die chemische Zusammensetzung des Glases und die resultierende Struktur der dreidimensionalen Energielandschaft eines Alkaliboratglases berücksichtigen soll.

Zudem müssen die für CAIT-Experimente spezifischen Bedingungen modelliert werden. Konkret müssen folgende Parameter berücksichtigt werden: die initiale *A*-Ladungsträgerkonzentration, der einfließende *B*-Teilchenstrom, der ausfließende Teilchenstrom, das elektrische Potential, das durch an die Oberfläche angeheftete B-Ionen sowie durch das Konzentrationsprofil der Ladungsträger entsteht, und die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Ionenspezies.

#### 3.2 Netzwerkbildner-Fallen-Modell der Energielandschaft

Die Modellierung des Ionentransports mittels kinetischer Monte-Carlo-Simulationen setzt die Kenntnis einer initialen Energielandschaft voraus, die der eines Alkaliboratglases entsprechen sollte. Eine Annäherung an eine solche Energielandschaft stellt die zufällige Generierung aus zuvor geschätzten Energieverteilungen wie etwa einer Gaußverteilung dar. Der Nachteil dieser Herangehensweise ist jedoch die Vernachlässigung der Struktur des Glases.

Ein Ansatz, der den Einfluss der Struktur berücksichtigt, ist das Netzwerkbildner-Fallen-Modell. Grundlage des Modells ist die Generierung einer Energielandschaft aus dem zugrundeliegenden Glasnetzwerk, genauer den Netzwerkbildnern, den grundlegenden Einheiten, aus denen das Netzwerk aufgebaut ist. Diese sind in ihrer Summe negativ geladen, sodass die negative Ladung durch positiv geladene Ionen ausgeglichen wird. Diese positiv geladenen Ionen sind mobil. Sie können sich, thermisch oder extern angeregt, in Hüpfbewegungen zwischen den negativen Netzwerkbildnerladungen bewegen. Die Orte, an denen die Ionen temporär durch die negative Ladung des Netzwerks gebunden sind, stellen die Minima in der Energielandschaft der Ionen dar und werden als Fallen bezeichnet. Die potentielle Energie der Ionen an den Fallen bestimmen die Energielandschaft. Die Beschreibung des Transports erfolgt über das Modell eines Fermi-Gittergases. Dies hat zur Folge, dass die Anordnung der Fallen vereinfachend als einfaches kubisches Gitter beschrieben wird.

Im Folgenden wird ein Alkaliboratglas der Zusammensetzung  $y \text{Li}_2 - (1-y) \text{B}_2 \text{O}_3$  betrachtet. Um das Netzwerk zu modellieren, müssen dessen Netzwerkbildner bekannt sein. In diesem Fall handelt es sich um die Einheiten B<sup>(2)</sup>, B<sup>(3)</sup> und B<sup>(4)</sup>, welche in Abb. 3.1 dargestellt sind. Diese bestehen aus Borionen und deren angrenzenden Sauerstoffionen und besitzen je nach Netzwerkbildner  $\alpha$  eine unterschiedliche Gesamtladung  $q_{\alpha}$ . Ist ein Netzwerkbildner nicht elektrisch neutral, konzentriert sich die Ladung an dessen nicht-brückenbildenden Sauerstoffionen ("non-bridging oxygen", nbO). Besitzt er keine nbO, ist die Ladung über den gesamten Netzwerkbildner, inklusive der brückenbildenden Sauerstoffionen ("bridging oxygen", bO) delokalisert.

Die Netzwerkbildner werden zunächst zufällig gemäß ihren Konzentrationen im Material auf einem einfachen kubischen Subgitter platziert, während sich die Fallen auf einem Subgitter befinden, dessen Punkte sich jeweils innerhalb der kubischen Einheitszelle befinden, wie es in Abb. 3.2 simplifizierend zweidimensional illustriert ist.



Abbildung 3.1: Illustration der Netzwerkbildnereinheiten  $B^{(2)}$ ,  $B^{(3)}$  und  $B^{(4)}$  eines Lithiumboratglases. Unterhalb der Skizzen ist die Ladung  $q_{\alpha}$  in Einheiten der Elementarladung angegeben. Die bei  $B^{(2)}$  am nbO lokalisierte Ladung ist rot markiert. Die Ladung der  $B^{(4)}$ -Einheit ist delokalisiert und daher nicht eingezeichnet.

Das Fallengitter besteht aus Minima, die entweder von Ionen besetzt oder vakant sind. Der Anteil der besetzten Minima ergibt sich aus dem Mengenverhältnis der mobilen Ionen und der Netzwerkbildner y/(1-y). Diese Annahme bildet jedoch den vakanten Anteil der Minima noch nicht ausreichend ab, da dieser im Allgemeinen viel zu hoch eingeschätzt wird: Für y = 1/3 ergibt sich beispielsweise ein Anteil vakanter Minima von 50%. Molekulardynamik-Simulationen zeigen jedoch, dass der Anteil bei unter 10% liegt. Daher werden einige zufällige vakante Plätze als für Ionen unzugängliche blockierte Plätze markiert, was die Zahl der zugänglichen Plätze reduziert. Es wird dabei der Anteil  $f_0$  fixiert, der die Zahl der vakanten Plätze relativ zur Zahl der zugänglichen Plätze darstellt. Der Anteil  $f_{bl}$  der blockierten Plätze relativ zur Gesamtzahl aller Plätze im Fallengitter ergibt sich damit aus

$$f_{bl} = 1 - \frac{1}{1 - f_0} \frac{y}{1 - y}.$$
(3.1)

In Abb. 3.2 ist das Vorgehen zur Bestimmung der Energielandschaft dargestellt. Die zufällig platzierten Netzwerkbildner besitzen  $0 \le z_{\alpha} \le 8$  zugängliche Nachbarplätze auf dem Subgitter der Fallen. Da davon ausgegangen wird, dass die Ladung auf den  $k_{\alpha}$  nbOs lokalisiert ist, werden  $k_{\alpha}$  zufällige Nachbarplätze ausgewählt, die von der Ladung  $q_{\alpha}$  insofern beeinflusst werden, dass ein Ladungsanteil  $q_{\alpha}/k_{\alpha}$  auf den Platz addiert wird. Ist die Ladung des Netzwerkbildners delokalisiert, werden alle benachbarten zugänglichen Plätze mit  $q_{\alpha}/z_{\alpha}$  beeinflusst. Auf diese Weise wird Ladung gemäß der umgebenden Netzwerkbildner auf die Fallen addiert, sodass sich aus den Teilladungen eine Gesamtladung  $q_i^{\text{str}}$  am Platz *i* ergibt.

Sollten die direkten Nachbarplätze eines geladenen Netzwerkbildners lediglich aus blockierten Plätzen bestehen, wechselt dieser den Platz mit einer neutralen  $B^{(3)}$ -Einheit, um die transportbeeinflussende Ladung zu erhalten.

Die Platzenergien  $\tilde{\epsilon}_i$  aus Sicht der Ionen können daraufhin mithilfe eines Skalie-



Abbildung 3.2: Illustration des Vorgehens zur Bestimmung der Energielandschaft. Die Ladung  $q_{\alpha}$  der Netzwerkbildner beeinflusst  $k_{\alpha}$  (Anzahl der nbOs des Netzwerkbildners) der  $z_{\alpha}$  umliegenden zugänglichen Plätze mit einer effektiven Ladung  $q_{\alpha}/k_{\alpha}$ . Im Fall der B<sup>(4)</sup>-Einheit beeinflusst die Ladung mit  $q_{\alpha}/z_{\alpha}$  homogen die umliegenden zugänglichen Plätze. Durch Addition der Ladungsbeiträge ergibt sich für jeden zugänglichen Platz eine Gesamtladung  $q_i^{\text{str}}$ .

rungsfaktors  $V_0$  berechnet werden. Zusätzlich wird eine Gaußsche Zufallszahl  $\eta_i$ mit Standardabweichung  $\sigma_Q$  zur Ladung addiert, sodass sich  $\tilde{\epsilon}_i$  letztendlich aus

$$\tilde{\epsilon}_i = V_0 \left( q_i^{\text{str}} / e + \eta_i \right) \tag{3.2}$$

ergibt, wobei e die Elementarladung darstellt. Für das vorliegende Lithiumboratglas kann  $V_0$  mit  $V_0 = 0.64 \,\mathrm{eV}$  und die Standardabweichung des Gaußschen Parameters mit  $\sigma_Q = 0.42$  abgeschätzt werden.[5] Die Einführung des Gaußschen Zufallsparameters  $\eta_i$  dient dem statistischen Einbezug nicht detaillierter betrachteter Einflüsse wie etwa den variablen Abständen der Fallen oder der Coulomb-Wechselwirkung. Die Resultate in [7] deuten darauf hin, dass eine derartige Vereinfachung der Coulomb-Wechselwirkung in diesem Modell gerechtfertigt ist.

Der letzte Schritt der Generierung der Energielandschaft besteht im Wechsel in ein Leerstellenbild, in dem, analog zu Teilchen und Löchern des elektronischen Transports, der Transport der Leerstellen statt der Ionen betrachtet wird. Die Energie  $\epsilon_i$  der Leerstellen ergibt sich dann aus

$$\epsilon_i = -\tilde{\epsilon}_i \tag{3.3}$$

durch einen Vorzeichenwechsel.

Da der Anteil der Leerstellen relativ zur Zahl der zugänglichen Plätze bedeutend kleiner ist als der Anteil der Ionen, und eine harte Ausschlusswechselwirkung angenommen wird, wird der Transport hauptsächlich durch die Bewegung der wenigen vorhandenen Leerstellen vermittelt. Zudem wird die KMC-Simulation beträchtlich beschleunigt, da in jedem Zeitschritt deutlich weniger Sprungversuche ausgeführt werden müssen.

#### 3.3 Anwendung auf CAIT-Experimente

Nachdem der Einfluss der Glasstruktur auf die Platzenergien bekannt ist, kann ein Modellsystem für die KMC-Simulation aufgestellt werden, welche die Besonderheit eines CAIT-Experimentes berücksichtigt. Konkret müssen dazu der ein- und ausfließende Ionenstrom, die Unterscheidbarkeit und unterschiedlichen Eigenschaften der Ionen sowie die Potentiallandschaft des Systems, welche durch die angelegte Spannung, die vorliegende momentane Ladungsverteilung und den konstanten strukturellen Einfluss gebildet wird, einbezogen werden.

Ein vereinfachtes Konzept des Modells ist in Abb. 3.3 illustriert. Die Plätze, auf denen sich Ionen, Leerstellen oder blockierte Plätze befinden können, sind kubisch im Abstand a angeordnet. Um das Potential eindimensional betrachten zu können, wird angenommen, dass es nur entlang der z-Achse veränderlich ist. In diese Richtung ist das System auf die Länge  $L_{sim}$  mit  $N_{\parallel}$  Plätzen beschränkt, die mit i indiziert werden. Dabei ist  $L_{sim}$  deutlich kleiner als die Gesamtlänge der realen Proben, da die bei einem CAIT-Experiment relevanten Effekte nahe der Oberfläche stattfinden. Die Länge  $L_{\perp}$  beschreibt die Ausdehnung in x- und y-Richtung. Für diese Richtungen werden im Folgenden periodische Randbedingungen angenommen.



Abbildung 3.3: Vereinfachende Skizze des Modellsystems. Betrachtet wird ein dreidimensionales System der Länge  $L_{sim}$ , welches entlang der z-Richtung (diskreter Index *i*) in  $N_{\parallel}$ Teilelemente mit Abstand *a* diskretisiert wird. Da die Konzentration der zugeführten Ionen im Inneren der Probe verschwindend gering ist, wird jenseits des rechten Rands ein Bad aus A-Teilchen mit chemischem Potential  $\mu_R$  angenommen, die in das System eintreten können und in welches Teilchen aus dem System austreten können. Am linken Rand treten B-Teilchen mit dem chemischen Potential  $\mu_L$  in das System ein.

Am linken Rand des Systems können von der Ebene i = 0 in die Ebene i = 1 B-Ionen eintreten. Es wird angenommen, dass keine Ionen aus dem System austreten können, weshalb ab dem äußeren linken Rand an i = 0 effektiv ein B-Teilchenbad mit chemischem Potential  $\mu_L \to \infty$  für die Leerstellen vorliegt. Am rechten Rand des Systems können Teilchen sowohl in das System hinein- als auch aus dem System heraustreten. Da die Konzentration der B-Ionen im Inneren der Probe erfahrungsgemäß auch nach langer Experimentdauer verschwindend gering ist, wird ab dem äußeren rechten Rand an  $i = N_{\parallel} + 1$  ein A-Teilchenbad mit chemischem Potential  $\mu_R$  für die Leerstellen angenommen. Dieses kann allgemein durch

$$\int \mathrm{d}\epsilon \, \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu_R)}+1} = f_{\mathrm{v}} \tag{3.4}$$

bestimmt werden, wobei  $f_v = f_0(1 - y/(1 - y))$  den Anteil der Leerstellen an der Gesamtzahl der Plätze bezeichnet. Die Funktion  $g(\epsilon)$  bezeichnet die Verteilung der Energien im System. Diese bestehen lediglich aus dem strukturellen Anteil der Platzenergien. Um  $g(\epsilon)$  ausreichend präzise bestimmen zu können, werden Platzenergien nach der Netzwerkbildner-Fallen-Methode für ein System mit größerer Ausdehnung in z-Richtung bestimmt, welches im Anschluss auf  $L_{sim}$  eingekürzt wird. Eine numerische Berechnung von  $\mu_R$  nach Gl. (3.4) erfolgt über Verfahren zur Bestimmung von Nullstellen wie etwa der Bisektion, bei der als initiale Grenzen die Werte herangezogen werden können, die sich aus der Fermi-Energie  $\epsilon_F$  ergeben. Diese können aus Gl. (3.4) für  $T \to 0$  nach

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \mathrm{d}\epsilon \, g(\epsilon) = f_{\mathrm{v}} \tag{3.5}$$

bestimmt werden.

Um das bei CAIT-Experimenten zu Beginn und im weiteren Verlauf des Experiments vorliegende Potential modellieren zu können, wird zur Lösung der Poissongleichung ein Ansatz über die Greensche Funktion gewählt. Konkret wird angenommen, dass die Greensche Funktion  $G_D(z, z')$  des Potentials am Ort z der Punktladung an Ort z' die dirichletschen Randbedingungen

$$G_D(0, z') = \phi_0$$
  
 $G_D(L, z') = 0$  (3.6)

sowie die Poissongleichung mit

$$\frac{\partial^2 G_D(z,z')}{\partial z^2} = -\frac{\delta(z-z')}{\epsilon}$$
(3.7)

erfüllt, wobei die Permittivität zu  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  zusammengefasst wird und L die Gesamtlänge der betrachteten Probe darstellt, von welchem nur ein kleiner Teil nahe der Oberfläche simuliert wird.

Die Lösungen des Potentials aus der Poissongleichung sind abhängig von der Ladungsverteilung  $\rho(z)$  und ergeben sich aus der Greenschen Funktion nach

$$\phi(z) = \int_0^L \mathrm{d}z' \, G_D(z, z') \rho(z') - \epsilon \left[ \phi(z') \frac{\partial G_D(z, z')}{\partial z'} \right]_{z'=0}^{z'=L}, \tag{3.8}$$

was durch Einsetzen der Randbedingungen (3.6) zu

$$\phi(z) = \int_0^L \mathrm{d}z' \, G_D(z, z') \rho(z') + \epsilon \phi_0 \frac{\partial G_D(z, z')}{\partial z} \tag{3.9}$$

vereinfacht werden kann.

Um einen Ausdruck für die Greenschen Funktion zu erhalten, werden diese nach den Eigenfunktionen  $\psi_n(z)$  des eindimensionalen Laplace-Operators der Poissongleichung entwickelt. Dazu wird die Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi_n}{\partial z^2} = \lambda_n \psi_n \tag{3.10}$$

betrachtet, wobe<br/>i $\lambda_n$ die Eigenwerte des Laplace-Operators darstellen. Die Greenschen Funktionen werden dann nach

$$G_D(z,z') = \sum_n^\infty c_n(z')\psi_n(z)$$
(3.11)

als Linearkombinationen der Eigenfunktionen mit den z'-abhängigen Koeffizienten  $c_n(z')$  gebildet. Diese Koeffizienten lassen sich durch Einsetzen in die Poissongleichung

$$\Delta G_D(z, z') = -\frac{\delta(z - z')}{\epsilon} \tag{3.12}$$

bestimmen. Unter Berücksichtigung der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(x)\psi_n(x') = \delta(x - x')$$
(3.13)

der vollständigen Orthonormalbasis der Eigenfunktionen gilt für die Greensche Funktion demnach der Zusammenhang

$$G_D(z, z') = -\frac{1}{\epsilon} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\psi_n(z')\psi_n(z)}{\lambda_n},$$
(3.14)

der sich mit den Eigenwerten und -funktionen aus Gl.(3.10) ergibt. Weiter können

 $\psi_n(z)$  sowie  $\lambda_n$  durch Betrachtung eines Exponential<br/>ansatzes in Gl.(3.10) zu

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right), \ \lambda_n = \frac{n^2 \pi^2}{L^2}$$
(3.15)

bestimmt werden. Die Zusammenführung der Gln.(3.9), (3.14) und (3.15) führt auf

$$\phi(z) = \frac{2L}{\pi^2 \epsilon} \int_0^L \mathrm{d}z' \,\rho(z') \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^2} \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \sin\left(\frac{n\pi z'}{L}\right) + \frac{2\phi_0}{\pi} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right).$$
(3.16)

Der erste Summand beschreibt dabei das Potential, das sich aus einer gegebenen Ladungsverteilung  $\rho(z)$  ergibt, während der zweite Summand das an das System angelegte konstante elektrische Feld bzw. linear abfallende Potential darstellt: Der Term entspricht im Bereich  $z \in [0, L[$  der Fourierdarstellung der linear abfallenden Funktion

$$\frac{2\phi_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) = \frac{\phi_0}{L}(L-z),$$
(3.17)

welche an den Punkten z = 0 und z = L den Wert 0 betragen müsste. Da eine Änderung um  $\phi_0 \gg 0$  des Potentials bei infinitesimal kleinen Abständen jedoch unphysikalisch ist, wird Gl.(3.17) auch auf die Grenzen angewandt. Durch die Ausführung des Integrals in Gl. (3.16) kann die Gleichung zu

$$\phi(z) = \frac{\phi_0}{L}(L-z) - \frac{2}{\pi\epsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n} \cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right)$$
(3.18)

vereinfacht werden. Die Koeffizienten  $c_n$  betragen dabei

$$c_n = \int_0^L \mathrm{d}z \,\rho(z) \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right). \tag{3.19}$$

Dies ist die kontinuierliche Darstellung des Potentials. Die diskrete Variante erfordert eine Diskretisierung der räumlichen Dimensionen sowie der Ladungsverteilung, um den Beitrag  $\phi(z_i)$  zu berechnen, der den Einfluss des Potentials auf die Punkte in der Ebene *i* beschreibt. Das Potential in Gln. (3.18) und (3.19) hängt von der Gesamtlänge *L* der Probe ab. Dennoch ist es nur im Teilbereich  $i \in \{0, \ldots, N_{\parallel} + 1\}$ definiert. Das Potential  $\phi(z_{N_{\parallel}+1})$  ist dabei das zeitlich variable Potential des Bads, wobei im Allgemeinen  $\phi(z_{N_{\parallel}+1}) \neq 0$  gilt. Da angenommen wird, dass das Potential nur in z-Richtung variiert, werden die Ladungen zu Gesamtladungen  $q_i$  der Ebenen *i* mit

$$q_{i} = e \sum_{j,k=1}^{N_{\perp}} \left( n_{i,j,k}^{A} + n_{i,j,k}^{B} \right) + \sum_{j,k=1}^{N_{\perp}} q_{i,j,k}^{\text{str}}$$
(3.20)

zusammengefasst. Dabei ist  $N_{\perp}$  die Zahl der Plätze entlang der x- bzw.y-Achse,  $n_{i,j,k}^A \in \{0,1\}$  bzw.  $n_{i,j,k}^B \in \{0,1\}$  die Besetzungszahl der A- bzw. B-Ionen am Platz (i, j, k) und  $q_{i,j,k}^{\text{str}}$  die Ladung der Struktur, die den Platz (i, j, k) beeinflusst. Die diskrete Ladungsverteilung kann damit durch

$$\rho(z_i) = \frac{1}{L_{\perp}^2 a} \sum_{i=1}^{N_{\parallel}+1} q_i \delta(z - z_i)$$
(3.21)

berechnet werden. Die Koeffizienten  $c_n$  ergeben sich im diskreten Fall demnach aus

$$c_n = \frac{1}{L_{\perp}^2} \sum_{i=1}^{N_{\parallel+1}} q_i \sin\left(\frac{n\pi z_i}{L}\right),$$
 (3.22)

was für  $E_i$  letztlich auf den Ausdruck

$$\phi(z_i) = \frac{\phi_0}{L}(L - z_i) - \frac{2}{\pi\epsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n} \cos\left(\frac{n\pi z_i}{L}\right)$$
(3.23)

führt. Eine Anpassung des Potentials muss durchgeführt werden, falls ein Teilchen die Position in z- bzw. *i*-Richtung wechselt: Angenommen ein Teilchen springt aus der Ebene i = l zur Ebene  $i = l \pm 1$ . Da sich die Ladung an den Plätzen gemäß  $q_l \mapsto q_l - e$  und  $q_{l\pm 1} \mapsto q_{l\pm 1} + e$  ändert, müssen die mit der veränderten Ladung in Verbindung stehenden Anteile an den Koeffizienten  $c_n$  gemäß

$$c_n \mapsto c_n - \frac{e}{L_{\perp}^2 a} \sin\left(\frac{n\pi z_l}{L}\right) + \frac{e}{L_{\perp}^2 a} \sin\left(\frac{n\pi z_{l\pm 1}}{L}\right)$$
(3.24)

addiert bzw. subtrahiert werden. Die Änderung der Energien muss demnach mit

$$\phi(z_i) \mapsto \phi(z_i) - \frac{e}{L_{\perp}^2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi z_l}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi z_i}{L}\right) + \frac{e}{L_{\perp}^2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi z_{l\pm 1}}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi z_i}{L}\right)$$
(3.25)

bei jedem Sprung entlang der z-Achse berücksichtigt werden.

Die Platzenergien, die zuvor in Gl. (3.2) bestimmt wurden, werden so um den Einfluss des Potentials erweitert. Um den im Allgemeinen beobachtbaren niedrigeren Diffusionskoeffizienten  $D_B$  der B-Ionen zu modellieren, wird zusätzlich eine konstante Energie  $\Delta$  auf die Platzenergien für die B-Ionen addiert, sollte die Energie niedriger als das chemische Potential  $\mu_R$  des A-Bads sein.



Abbildung 3.4: Skizze der zu überwindenenden Energiebarriere, die durch die Platzenergien und die zwischen ihnen liegende Sattelpunktsenergie gebildet wird. Durch Anwendung des CLB-Modells können aus diesen Energien die für die KMC-Simulation zu bestimmenden Sprungraten gewonnen werden.

Die Platzenergien ändern sich zusammenfassend demnach gemäß

$$\widetilde{\epsilon}_{i,j,k}^{\prime A} = \widetilde{\epsilon}_{i,j,k}^{A} + e\phi(z')$$

$$\widetilde{\epsilon}_{i,j,k}^{\prime B} = \widetilde{\epsilon}_{i,j,k}^{A} + e\phi(z') + \begin{cases} \Delta, & \widetilde{\epsilon}_{i,j,k}^{A} < \mu_{R} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases},$$
(3.26)

wobei das Vorzeichen der Energien  $\epsilon'_{i,j,k}$  für die Leerstellen gespiegelt ist, und werden bei Sprüngen der Teilchen gemäß Gl. (3.25) geändert.

Die auf diese Weise bestimmten Platzenergien  $\tilde{\epsilon}_i^{\alpha}$  der Ionenspezies  $\alpha$ , wobei *i* im Folgenden als Multiindex (i, j, k) zu verstehen ist, beeinflussen in der kinetischen Monte-Carlo-Simulation die Wahrscheinlichkeit, dass ein zuvor ausgewählter Sprung von Platz *i* zu Platz *j* akzeptiert wird. Wie in Abb. 3.4 dargestellt, ist dazu im Allgemeinen eine Energiebarriere  $\Delta_{ij}$  zu überwinden, die von den Energien  $\tilde{\epsilon}_i^{\alpha}$ ,  $\tilde{\epsilon}_j^{\alpha}$  sowie der Sattelpunktenergie  $\tilde{\epsilon}_{ij}^{s} \geq \max(\tilde{\epsilon}_i^{\alpha}, \tilde{\epsilon}_j^{\alpha})$  zwischen den Plätzen abhängt.

Es wird angenommen, dass die Sprungraten  $\omega_{ij}^{\alpha}$  der Plätze i zu den benachbarten Plätzen j von den Sattelpunktenergien gemäß

$$\omega_{ij}^{\alpha} = \nu \exp\left(-\beta \left(\tilde{\epsilon}_{ij}^{s} - \tilde{\epsilon}_{i}^{\alpha}\right)\right) \tag{3.27}$$

abhängen, wobe<br/>i $\nu$ die Versuchsrate ist, mit der eine Akzeptanz des Sprungs von <br/>inach jgetestet wird. Ein einfacher Ansatz zur Einbeziehung der Sattelpunkten<br/>ergien ist das "Constant Lower Barrier Model" (CLB-Modell). Dabei wird für die Verteilung der Sattelpunkten<br/>ergien eine  $\delta$ -Distribution angesetzt. Somit lassen sie sich auch durch

$$\tilde{\epsilon}_{ij}^{\rm s} = \max(\tilde{\epsilon}_i^{\alpha}, \tilde{\epsilon}_j^{\alpha}) + u_0 \tag{3.28}$$

darstellen, wobei  $u_0 \ge 0$  die minimale Energiebarriere zwischen den Plätzen *i* und *j* darstellt. Im Folgenden wird angenommen, dass  $\Delta_{ij}$  nur von der Platzenergiedifferenz  $\tilde{\epsilon}_i^{\alpha} - \tilde{\epsilon}_j^{\alpha}$  abhängt, was  $u_0 = 0$  im CLB-Modell bedeutet. Gl. (3.27) transformiert sich damit in die Metropolis-Form

$$\omega_{ij}^{\alpha} = \nu \min\left(1, \exp\left(-\beta(\tilde{\epsilon}_j^{\alpha} - \tilde{\epsilon}_i^{\alpha})\right)\right). \tag{3.29}$$

Bezogen auf die KMC-Simulation bedeutet dies, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Sprungversuch akzeptiert wird, durch  $p_{ij}^{\alpha} = \omega_{ij}^{\alpha} / \nu$  gegeben ist.

#### 3.4 KMC-Algorithmus

Die Durchführung der KMC-Simulationen setzt die Implementierung eines entsprechenden Algorithmus voraus. Wie bereits erläutert wurde, wird statt der Bewegung der Ionen der Leerstellentransport simuliert. Dabei wird zwischen der veränderlichen Zahl  $N_v^b$  der Leerstellen im Bulk und der festgesetzten Zahl  $N_v^{N_{\parallel}} = f_v N_{\perp}^2$  der Leerstellen in der "virtuellen Schicht" am linken Rand des A-Teilchenbads gegenüber der Schicht  $i = N_{\parallel}$  am rechten Rand des Bulks unterschieden.

Nach der Generierung der Platzenergien und der Platzierung der Ionen, Leerstellen und blockierten Plätzen nach dem Netzwerkbildner-Fallen-Modell sowie nach der Addition des Potentials, beginnt der KMC-Algorithmus. Zunächst wird eine zu bewegende Leerstelle zufällig uniform ausgewählt. Die Wahrscheinlichkeit  $p_b$ , dass sich diese Leerstelle im Bulk aufhält, beträgt

$$p_b = \frac{N_{\rm v}^{\rm b}}{N_{\rm v}^{\rm b} + \frac{1}{6}N_{\rm v}^{N_{\parallel}}}.$$
(3.30)

Die Leerstellen  $N_v^{N_{\parallel}}$  in der rechten virtuellen Grenzschicht gehen dabei mit dem Faktor  $\frac{1}{6}$  in den Nenner ein, da nur in  $\frac{1}{6}$  der Fälle die Sprungrichtung in Richtung des Bulks gewählt wird und die Leerstelle damit für die Akzeptanzprüfung infrage kommt. Nach jeder erfolgreichen oder gescheiterten Akzeptanzprüfung wird die momentane Zeit mit

$$t \mapsto t + \frac{1}{N_{\rm v}^{\rm b} + \frac{1}{6}N_{\rm v}^{N_{\parallel}}}$$
 (3.31)

aktualisiert und eine neue zu bewegende Leerstelle gewählt.

Am häufigsten befindet sich die Leerstelle im Bulk. Es wird eine zufällige Sprungrichtung gewählt, um einen Kandidatensprung vom Startplatz i zum anvisierten Zielplatz j aufzustellen. Ist der Zielplatz leer oder blockiert, scheitert die Akzeptanzprüfung. Ist er mit  $\alpha \in A, B$  besetzt, wird der Sprung mit der Wahrscheinlichkeit  $p_{ij}^{\alpha}$  ausgeführt.

Befindet sich der Zielplatz links außerhalb des Bulks, gelingt die Akzeptanzprüfung immer und die Leerstelle wird durch ein *B*-Ion ersetzt, wodurch der einfließende *B*-Ionenstrom modelliert werden soll. Dadurch sinkt die Zahl der Leerstellen im Bulk mit  $N_{\rm v}^{\rm b} \mapsto N_{\rm v}^{\rm b} - 1$ .

Befindet sich der Zielplatz rechts außerhalb des Bulks, ist er mit der Wahrscheinlichkeit y/(1-y) mit einem A-Ion besetzt, andernfalls kann kein Austausch mit dem rechten Rand erfolgen und der Sprung wird abgelehnt. Ist der Zielplatz besetzt, wird der Sprung mit  $p_{ij}^{\alpha}$  akzeptiert, wobei für  $\tilde{\epsilon}_i^{\alpha}$  die Energie des Platzes im rechten Rand mit

$$\tilde{\epsilon}^{A}_{N_{\parallel}+1} = \mu_{R} + e\phi(z_{N_{\parallel}+1})$$
(3.32)

eingeht. Im alternativen Fall, dass die zu bewegende Leerstelle nicht im Bulk sondern im rechten Rand gewählt wird, wird in der Schicht bei  $z = z_{N_{\parallel}+1}$  ein zufälliger Platz gewählt. Als Zielplatz wird der sich im Bulk befindende gegenüberliegende Platz gewählt. Ist er leer oder blockiert, scheitert auch hier die Akzeptanzprüfung. Bei einer Besetzung mit einem *B*-Ion wird der Sprung in jedem Fall ausgeführt, während bei einer Besetzung mit einem *A*-Ion die Sprungwahrscheinlichkeit  $p_{ij}^{\alpha}$  mit Gl. (3.32) für  $\tilde{\epsilon}_i^{\alpha}$  verwendet wird. In beiden Fällen wird  $N_v^{\rm b} \mapsto N_v^{\rm b} + 1$  aktualisiert.

Bei einem Sprung in z-Richtung wird das Potential mit Gl. (3.25) an die neue Ladungsverteilung angepasst.

#### 3.5 Ausblick

Zum momentanen Zeitpunkt liegen noch keine aussagekräftigen Ergebnisse der Modellierung mittels der vorgestellten KMC-Simulation vor. Sobald diese vorhanden sind, kann das Modell z.B. durch die Existenz einer Diffusionsfront, der Form der Konzentrationsprofile und der Konzentrationsabhängikeit der sich ergebenden Diffusionskoeffizienten bewertet werden. Da ähnliche KMC-Simulationen mit nur einer Ionenspezies und ohne einfließende Teilchen Leitfähigkeiten in Alkaliboratgläsern bestimmen können [5], und diese Herangehensweise nicht auf einer mittelnden Kontinuumsbeschreibung fußt, ist die Vermutung jedoch begründet, dass dieses Modell die experimentell beobachtbaren Eigenschaften der CAIT-Experimente reproduzieren kann.

Möglicherweise muss dazu das Modell in einigen Punkten angepasst werden. Ähnlich der Modellierung mittels NPP-Gleichungen muss gegebenenfalls die einfließende Stromdichte justiert werden, um realistische Ergebnisse zu erhalten. In der Simulation kann dies durch Anpassen der Wahrscheinlichkeit, dass sich eine Leerstelle in den linken äußeren Rand bewegt, realisiert werden. Zudem könnte die Modellierung der Platzenergien der *B*-Ionen  $\tilde{\epsilon}_{i,j,k}^{\prime B}$  durch Addition eines konstanten Energiebetrags zu simplifiziert sein. Durch Tests an einfache, beispielhafte Systeme kann zudem die "First-Reaction"-Methode implementiert werden, um das Änderungen am Modell schneller bewerten zu können und so ein angemessenes Modell zu entwickeln.

### 4 Fazit

Die Modellierung der CAIT-Experimente mittels NPP-Gleichungen konnte getestet werden. Eine abschließende Aussage über diese Herangehensweise konnte jedoch nicht getroffen werden, wobei einige leicht umsetzbare Ansätze vorgestellt wurden, um diese zukünftig aufstellen zu können. Zweifel an diesem Modell bleiben jedoch weiterhin bestehen, insbesondere an der Einführung der Konzentrationsunabhängikeiten von Diffusionskoeffizienten und darüber hinaus an der Verwendung einer Kontinuumsbeschreibung bei räumlich rapide variierenden Ionenkonzentrationen.

Ein alternatives Modell wurde mit der auf CAIT-Experimente angepassten KMC-Simulation vorgestellt. Aussagekräftige Ergebnisse konnten zum Zeitpunkt des Schreibens nicht erzielt werden. Dennoch scheint es sinnvoll, diese Herangehensweise weiter zu verfolgen, da sie eine mittelnde Beschreibung des Ionentransports vermeidet und keine Vorwissen über Diffusionskoeffizienten voraussetzt.

### Literaturverzeichnis

- B. Ellis, P. S. Herle, Y.-H. Rho, L. F. Nazar, R. Dunlap, L. K. Perry, and D. H. Ryan, "Nanostructured materials for lithium-ion batteries: Surface conductivity vs. bulk ion/electron transport," *Faraday Discuss.*, vol. 134, pp. 119–141, 2007.
- [2] P. G. Bruce, "Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries," Solid State Ionics, vol. 179, pp. 752–760, sep 2008.
- [3] N. Terada, "Development of lithium batteries for energy storage and EV applications," *Journal of Power Sources*, vol. 100, pp. 80–92, nov 2001.
- [4] K.-M. Weitzel, L. Rossrucker, P. V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, and B. Roling, "Bombardment induced potassium ion transport through a sodium ion conductor: Conductivities and diffusion profiles," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 226, pp. 341–353, may 2012.
- [5] M. Bosi and P. Maass, "Predicting conductivities of alkali borophosphate glasses based on site energy distributions derived from network former unit concentrations," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 236, pp. 1055–1076, nov 2021.
- [6] M. Schäfer and K.-M. Weitzel, "Bombardment induced ion transport. part i: Numerical investigation of bombardment induced ion transport through glasses and membranes on the basis of the nernst–planck–poisson equations," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 45, p. 20112, 2011.
- [7] J. Leiber, "Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung auf Gleichgewichts- und Transporteigenschaften des klassischen Fermi-Gittergases mit Platzenergieunordnung," bachelorarbeit, Universität Osnabrück, sep 2022.
- [8] M. Bosi, Q. E. Fischer, and P. Maass, "Network-forming units, energy landscapes, and conductivity activation energies in alkali borophosphate glasses: Analytical approaches," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, pp. 6260– 6268, mar 2021.

## Erklärung der Urheberschaft

Ich versichere, dass ich die eingereichte Masterarbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift