

TEKST NR 137

1987

HOPMODELLER FOR ELEKTRISK LEDNING I UORDNEDE FASTE STOFFER
- Resume af licentiatafhandling

Af: Jeppe Dyre

Vejledere:

Niels Boye Olsen

Peder Voetmann Christiansen

TEKSTER fra

IMFUFA

ROSKILDE UNIVERSITETSCENTER
INSTITUT FOR STUDIET AF MATEMATIK OG FYSIK SAMT DERES
FUNKTIONER I UNDERVISNING, FORSKNING OG ANVENDELSER

IMFUFA, Roskilde Universitetscenter, Postbox 260, 4000 Roskilde.

HOPMODELLER FOR ELEKTRISK LEDNING I UORDNEDE FASTE STOFFER

- Resume af licentiatafhandling

IMFUFA tekst nr. 137/87

53 sider

ISSN 0106-6242

ABSTRACT:

Denne IMFUFA-tekst er det danske resume af en licentiatafhandling bestående af 9 artikler på engelsk. Emnet er hopmodeller for diffusion og elektrisk ledning i uordnede faste stoffer. Resumeets tre afsnit handler om hhv korrelationseffekter, ac ledning og Meyer-Neldel reglen.

INDHOLDSFORTEGNELSE

Forord	2
1. Korrelationseffekter i diffusion og ionledning	3
2. En model for ac ledning i uordnede stoffer	14
3. En model for Meyer-Neldel reglen	37
Referencer	42
Forsider af licentiatafhandlingens 9 publikationer	45

FORORD

Nærværende licentiatafhandling markerer afslutningen på et treårigt kandidatstipendium i fysik ved IMFUFA. Selve afhandlingen udgøres af 9 publikationer på engelsk hvis forsider er afbildet bagest i denne IMFUFA tekst. Teksten selv er et resume på dansk.

Det har været en entydigt positiv oplevelse at arbejde i IMFUFA. Fra alle sider har jeg mødt venlighed og forståelse. Jeg vil gerne rette en tak til Tage og til mine vejledere Boye og Peder for talrige frugtbare diskussioner. Jeanne takkes for moralsk opbakning. Endelig er jeg Eva dybt taknemmelig for at have tegnet figurerne som pryder afhandlingen.

1. KORRELATIONSEFFEKTER I DIFFUSION OG IONLEDNING

Studiet af korrelationseffekter i diffusion startede med pionerarbejdet af Bardeen og Herring fra 1952 [1], mens korrelationseffekter i ionledning først blev opdaget og diskuteret 20 år senere [2]. Det skyldes at man i 50' og 60'erne primært var interesseret i korrelationseffekter i forbindelse med diffusion i énkrystaller med små defekt-koncentrationer. I disse tilfælde finder man ingen korrelationseffekter i den elektriske ledning (når vi taler om elektrisk ledning antages det selvfølgelig at de diffunderende atomer er ioner). Sådanne korrelationseffekter optræder først når man diskuterer elektrisk ledning i materialer med stor defektkoncentration som for eksempel ikke-støkiometriske stoffer, typiske "super"ionledere, eller oxider som jo har en tendens til at danne et utal af defekter styret af en ligevægt med luftens oxygenpartialtryk. Materialer af de nævnte typer er meget moderne, så studiet af korrelations-effekter er bestemt stadig er af interesse.

Det klassiske eksempel på korrelationseffekter i diffusion er diffusion ved vacancymekanismen for små hulkoncentrationer. Betragt diffusion på et simpelt kubisk lattice med latticekonstant a . For én bestemt ion gælder for den middelkvadratiske forskydning i N hop ikke $\langle \Delta R^2 \rangle = Na^2$ som man ville forvente hvis ionhoppene var ukorrelerede, men derimod $\langle \Delta R^2 \rangle = fNa^2$ hvor $f < 1$. Denne ligning afspejler at hoppene er korrelerede således at efter ét hop vil det næste med størst sandsynlighed være et der går tilbage igen. Korrelationerne fremkommer fordi en ion kun kan hoppe ved at

bytte plads med et hul. Har ionen én gang gjort det har den stadig hullet som nabo. Nu kan to ting ske. Enten bytter hul og ion plads igen og så har vi den "konservative" effekt der bidrager til at gøre $f < 1$, eller også undslipper hullet og så vil det næste ionhop (om lang tid) være ukorreleret med det betragtede. Op gennem 50' og 60'erne blev der brugt megen energi på at beregne f for forskellige diffusionsmekanismer i forskellige gitter. Dette arbejde er opsummeret af Le Claire [3].

En sædvanlig, ukorreleret random walk har en hastigheds-autokorrelationsfunktion som er en deltafunktion og dermed en frekvensuafhængig ledningsevne i flg Kuboformlen $\sigma(\omega) \propto \int_0^{\infty} \langle v(0)v(t) \rangle e^{i\omega t} dt$. Men hvis hoppene er korrelerede som i ovenstående eksempel med $f < 1$ må der være en frekvensafhængighed af ledningsevnen (hvis ionerne antages at være indbyrdes ikke-vekselvirkende): I flg fluctuations-dissipations (FD) teoremet måler man i lineær responsteori så at sige bare ligevægtsfluktuationerne. Så når vi i ligevægt har en tendens til efter ét hop at hoppe tilbage igen betyder det at der i et ydre elektrisk felt har lettere ved at gå en vekselstrøm end en jævnstrøm. Hvis $\sigma(\infty)$ betegner højfrekvensgrænsen af ledningsevnen forventer vi altså $\sigma(0) < \sigma(\infty)$ når $f < 1$. Denne observation danner udgangspunkt for arbejdet med korrelationseffekter her, samtidig med at den er berøringspunktet mellem licentiatafhandlingens to hovedemner, korrelationseffekter og ac elektrisk ledning.

Da $f < 1$ sker netop når $\sigma(0) < \sigma(\infty)$ er det nærliggende at gætte på at der gælder

$$f = \frac{\sigma(0)}{\sigma(\infty)}$$

(1)

og faktisk viser denne ligning sig at slå til i et eksakt gennemregneligt tilfælde der er studeret i L1. Her betragtes random walk af ikke-vekselvirkende partikler i et uordnet system kendetegnet ved rumligt varierende hopfrekvenser. Hopfrekvenserne antages at være symmetriske i lattice sites. Hvis hop tænkes at foregå mellem potentiel energi minima svarer det til at alle minima er ens. Beviset for lign. (1) bygger på Nernst-Einstein relationen. I slutningen af L1 gennemgås et simpelt eksempel i én dimension med kun to hopfrekvenser. Her kan man benytte de eksakte formler til beregning af f [3] samtidig med at både $\sigma(0)$ og $\sigma(\infty)$ kan beregnes eksakt således at lign. (1) kan eftervises direkte.

Set med dagens øjne er lign. (1) nærmest trivial: Der kan ikke indgå korrelationseffekter i $\sigma(\infty)$ der jo bestemmer strømresponset umiddelbart efter at et E-felt kobles på og hvor der derfor højst kan nå at finde ét hop sted. På den anden side må korrelationseffekter med $f < 1$ nødvendigvis bidrage til at reducere $\sigma(0)$ med en faktor f i forhold til det ukorrelerede tilfælde; dette følger af Nernst-Einstein relationen ($\sigma(0) \propto D$ hvor D er diffusionskonstanten) kombineret med Einsteins ligning $D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta x^2(t) \rangle / 2t$. Ledningsevnen er bestemt ud fra middelhopsfrekvens, temperatur, ladning, etc, men da disse faktorer er ens for $\sigma(0)$ og $\sigma(\infty)$ må forholdet $\sigma(0)/\sigma(\infty)$ være lig med f . Vi har ikke i argumentet benyttet at alle energiminima er ens så lign. (1) gælder i et mere generelt tilfælde end studeret i L1. Derimod har vi faktisk benyttet at ionerne er indbyrdes ikke-vekselvirkende, detaljer overlades til læseren.

Det ikke-vekselvirkende tilfælde studeret i L1 er af ren akademisk interesse i relation til diffusion og ionledning i

virkeligheden. Efter opdagelsen af lign. (1) lå arbejdet stille og det var egentlig ikke planen at gå videre med korrelationseffekterne. Men en dag gik det op for mig at man let kunne få lign. (1) til at virke også i det realistiske tilfælde med ion-ion vekselvirkninger: Når korrelations-effekter diskuteres taler man normalt om tracerdiffusion og hentyder dermed til metoden der benyttes til måling af f , nemlig observation af tidsudviklingen af diffusionsprofilen for diffusion af radioaktivt mærkede ioner (eller atomer). Koncentrationen af mærkede ioner ("tracer" ioner) er altid meget lille. Tricket er nu at antage at de mærkede ioner bærer en særlig ladning som refererer til et hypotetisk felt der ikke vekselvirker med de umærkede ioner. Den elektriske ledningsevne i det hypotetiske felt er da udelukkende bestemt ved bevægelsen af de mærkede ioner. Da de, uanset hvor stærkt de vekselvirker med de omgivende ioner, er indbyrdes ikke-vekselvirkende pga deres lille koncentration gælder der med samme argumentation som førte til lign. (1)

$$f = \frac{\sigma^*(0)}{\sigma^*(\infty)} \quad (2)$$

hvor stjernen refererer til ledningsevne i det hypotetiske felt. Denne observation blev udgangspunkt for det fortsatte arbejde med korrelationseffekter [L2,L3,L4]. Disse artikler er skrevet sammen med G. E. Murch der er ekspert i Monte Carlo simulering af diffusion i faste stoffer. Han gjorde opmærksom på at Sato uafhængigt og stort set samtidigt også havde fået ideen at betragte de mærkede ioner som ladede og de andre som uladede [4,5]. Vi valgte at benytte Satos fremgangsmåde med at lade den relative koncentration af mærkede ioner variere og

studere korrelationseffekternes afhængighed af tracerion-koncentrationen. Dermed træder argumenter baseret på ledningsevnenes frekvensafhængighed i baggrunden. Det indskydes her at Sato benytter path probability metoden, en metode til approksimativ analytisk evaluering af Onsager koefficienterne (og dermed af alle korrelationseffekter). Vores arbejde, der resumeres nedenfor, benytter dels Monte Carlo simulering dels eksakte argumenter. Artiklerne L2 og L3 udgør skridt på vejen til en forståelse af korrelations-effekterne, mens arbejdet opsummeres og afrundes i L4.

Den såkaldte conductivity correlation factor, f_I , defineres ved

$$U = f_I U_{ideel} \quad (3)$$

hvor u er ionmobiliteten mens U_{ideel} er samme størrelse i fravær af ion-ion vekselvirkninger. I artikel L2 vises det at der er en forbindelse mellem f_I og den sædvanlige geometriske korrelationsfaktor f . Betragt som ovenfor et system hvor nogle af ionerne er mærkede og antag at kun disse kan føle ydre (hypotetiske) elektriske felter. I analogi med lign. (3) har tracerionerne, A^* , en conductivity correlation factor, $S_{A^*}^0$, defineret ved

$$U_{A^*}^0 = S_{A^*}^0 U_{A^*, ideel}^0 \quad (4)$$

Lad os betragte $S_{A^*}^0$ som en funktion af den relative tracerionkoncentration, C_{A^*} , for fastholdt total ionkoncentration: $C_A + C_{A^*} = \text{konst}$ (alle koncentrationer regnes relativt til antallet af lattice sites). For $C_A \rightarrow 0$ er alle ioner mærkede

og derfor gælder $S_{A^*}^0 = f_I$. For $c_{A^*} \rightarrow 0$ bliver tracerionerne indbyrdes ikke-vekselvirkende. Derfor gælder Nernst-Einstein relationen for systemet af tracerioner og det er lige ud ad landevejen at vise at $S_{A^*}^0 = f_I$ [L2]. Altså udgør $S_{A^*}^0(c_{A^*})$ en forbindelse mellem f_I og f . Dette illustreres i ref. L2 af Monte Carlo simuleringer. Det er jo let på en computer at vedtage at nogle af ionerne er ladede mens andre er uladede. I fig. 1 gengives resultaterne (korrelationsfaktoren $S_{A^*}^0$ vil ikke blive diskuteret her). De betragtede

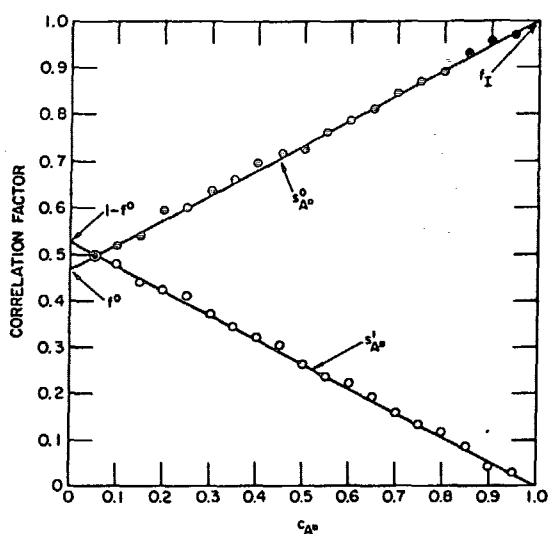


Fig. 1. The correlation factors $S_{A^*}^0$ and $s_{A^*}^0$ plotted as functions of c_{A^*} for the square planar lattice (100×100) with a single vacancy.

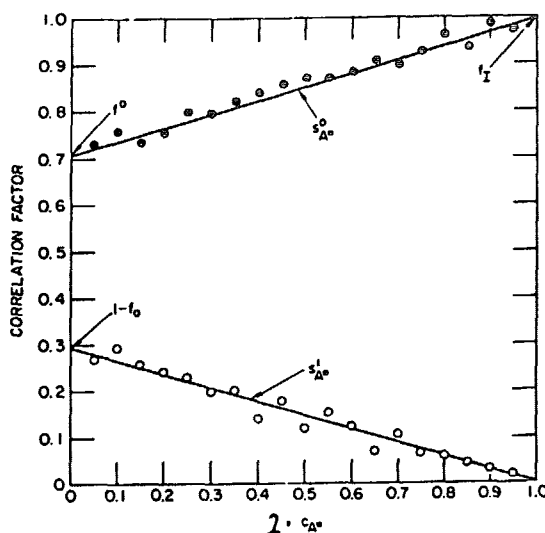


Fig. 2. The correlation factors $S_{A^*}^0$ and $s_{A^*}^0$ as functions of c_{A^*} for the square planar lattice (100×100) with 50% vacancies.

Fig. 1

systemer udgøres af to-dimensional diffusion ved vacancy-mekanismen for forskellig hulkoncentration. Det bemærkes at i disse systemer er der faktisk ingen conductivity correlation ($f_I=1$) men det er for så vidt ligegyldigt for pointen selv om arbejdet bl a er motiveret af ønsket om at få en bedre forståelse af netop f_I . Afsluttende i forbindelse med L2 bemærkes at den geometriske korrelationsfaktor specielt kan opfattes som en conductivity correlation factor, nemlig for

systemet af tracer ioner i grænsen $C_{A^*} \rightarrow 0$.

Det fremgår af Monte Carlo simuleringerne at $S_{A^*}^{\circ}(C_{A^*})$ er en lineær funktion. Det havde vi ikke specielt ventet. Hvorfor skulle det være tilfældet og er der grund til at tro at det gælder også i andre situationer? Dette spørgsmål besvares i artikel L3. Artiklen bygger på anvendelse af formlen

$$L_{ij} = \lim_{V \rightarrow \infty} \lim_{t \rightarrow \infty} (6Vkt)^{-1} \langle \overline{\Delta R^{(i)}(t)} \cdot \overline{\Delta R^{(j)}(t)} \rangle \quad (5)$$

hvor sædvanlige betegnelser benyttes og $\overline{\Delta R^{(i)}(t)}$ er den totale forskydning i termisk ligevægt i tiden t af species i . Vi minder om at Onsager koefficienterne L_{ij} defineres ved $J_i = \sum_j L_{ij} X_j$ hvor J_i er strømmen af species i og X_j er minus gradienten af det kemiske potential for species j . Formel (5) blev først opskrevet eksplicit af Allnatt i 1984 [6]. Selvom formlen bygger på almindelig lineær responsteori har man ikke kendt den før nu i diffusionssammenhænge. I en abstrakt udgave har lign. (5) ganske vidst været kendt i mange år [7] men ikke i den eksplicitte og lettilgængelige form (5). Faktisk har det været en udbredt opfattelse at så simple formler ikke fandtes for L_{ij} -koefficienterne (se f.eks. [5]).

For at udregne $S_{A^*}^{\circ}$ indsættes nu simpelthen $\overline{\Delta R^{(*)}}$, summen af de enkelte tracerioners forskydning, i lign. (5). Når parantesen ganges ud opdager man at det hele reduceres til en udregning af to korrelationsfaktorer, f og en ny to-partikel korrelationsfaktor g defineret ved [L3]

$$g = \lim_{V \rightarrow \infty} \lim_{t \rightarrow \infty} N \frac{\langle \overline{\Delta R_m(t)} \cdot \overline{\Delta R_n(t)} \rangle}{r t a^2} \quad (m \neq n) \quad (6)$$

hvor \bar{P} er middelhøpfrekvensen og N det totale antal lattice sites. Udtrykket for g udregnes i et endeligt volumen V med periodiske randbetingelser. Bemærk at g er veldefineret; specielt er det ligegyldigt om ion m og ion n er nær ved eller langt fra hinanden til $t=0$. Det skyldes at for $t \rightarrow \infty$ vil hele V efterhånden gennemtrævles af ionerne på deres random walk. Faktoren N kompenserer for at bevægelsen af m og n bliver mere og mere ukorreleret når $V \rightarrow \infty$ fordi de sjældnere vil møde hinanden i et stort volumen. Sammenholdes lign. (4), (5) og (6) finder man [L3]

$$S_{A^*}^{\circ} = f + c_{A^*} g \quad (7)$$

hvoraf vi konkluderer at $S_{A^*}^{\circ}$ generelt er en lineær funktion af c_{A^*} idet f og g kun afhænger af den totale ionkoncentration der holdes konstant i fig. 1. Betegnes den totale ionkoncentration relativt til antallet af lattice sites med c_a finder vi, idet $S_{A^*}^{\circ}(c_{A^*}=0) = f_I$,

$$f_I = f + c_a g. \quad (8)$$

Denne ligning fortæller at der ikke er noget kollektivt eller kooperativt over conductivity correlation som man før har troet: Vi har reduceret f_I til to faktorer der refererer direkte til bevægelse på det atomare niveau.

Lad os kort diskutere fysikken af topartikelkorrelationsfaktoren. Betragt først det klassiske tilfælde med diffusion ved vacancymekanismen for en lille hulkoncentration. I dette tilfælde er $c_a=1$, $f_I=1$ og $f < 1$ hvoraf vi af (8) slutter at $g > 0$. Dette kan forstås direkte: Antag at en ion lige har

byttet plads med et hul. Hvis de bytter plads igen bidrager det til at gøre $f < 1$. Hvis hullets næste hop er vinkelret på det foregående bidrager det hverken til f eller g , mens endelig hvis hullets næste hop ligger i forlængelse af det første giver det et positivt bidrag til g for de to involverede ioner. Det er næsten oplagt at g alt i alt ender med at være positiv. Situationer med $g > 0$ kan refereres til som "solid-like" idet $g > 0$ via FD-teoremet udtrykker at når man hiver i én ion følger de andre med (til en hvis grad i det mindste). Situationer med $g < 0$ kan også optræde, dette svarer til "liquid-like" situationer: når man hiver i én ion vil omgivelserne bevæge sig i modsat retning for ligesom at udfylde tomrummet skabt bag ionen der hives i.

Diskussionen af forbindelsen mellem f og f_I afrundes i artikel L4. Mens det i L2 blev vist at f kan opfattes som en conductivity correlation factor, nemlig for systemet af tracerioner i $C_A \rightarrow 0$ grænsen, vises det i L4 at man omvendt kan betragte f_I som en geometrisk korrelationsfaktor: f_I er intet andet end den geometriske korrelationsfaktor for vektoren $\overline{\Delta R}^{(a)}$, den totale forskydning af alle ionerne. Dette får en konsekvens der knytter an til lign. (1) og dermed slutter ringen tilbage til ref. L1. Ved at se på random walk af den totale forskydningsvektor $\overline{\Delta R}^{(a)}$, der også ligger på latticet, reduceres et vilkårligt kompliceret vekselvirkende system til bevægelsen af én vektor. Denne vektor kan man tænke på som stedvektoren for en hypotetisk partikel der således ikke vekselvirker med nogen andre. For denne partikel kan vi derfor bruge de samme argumenter som førte til lign. (1) til at vise at den geometriske korrelationsfaktor, som jo er f_I , er givet ved

$$\int I = \frac{\sigma(0)}{\sigma(\infty)} \quad (9)$$

Denne ligning optræder i litteraturen [8] uden at det har været klart om den er gyldig i almindelighed. Det er den. Bemærk at lign. (1) nu bliver et specialtilfælde af lign. (9) idet der for et system af ikke-vekselvirkende ioner gælder $g=0$ og dermed i flg lign. (8) $f = \int I$.

I 60'erne og 70'erne studerede man realistiske tilfælde med flere forskellige slags ioner, komplicerede ion-ion vekselvirkninger, etc, men vi har valgt at studere de enkleste tilfælde for at kaste lys over de grundlæggende problemstillinger. Diskussionen dengang var præget af en manglende forståelse af hvor enkel den underliggende fysik egentlig er, samt af at man ikke kendte eller brugte lign. (5). Som et eksempel på at diskussionen har været ret forplumret nævnes at der ofte i litteraturen er blevet refereret til at det var skelneligheden af radioaktive ioner fra normale der lå bag korrelationseffekterne, se f eks Howard og Liddiards review [9]. Det er faktisk det rene vrøvl, mærkede og umærkede ioner bevæger sig nøjagtig ens og så længe klassisk mekanik beskriver bevægelsen kan man for så vidt tænke sig ionerne individuelt mærkede. Ligning (5) afmystificerer emnet og gør det muligt at reducere beregning af L_{ij} til en beregning af to korrelationsfaktorer (i det enkleste tilfælde) der refererer direkte til det atomare niveau. Specielt bliver krydsleddet L_{AA^*} givet udelukkende ved g mens diagonalleddene L_{AA} og $L_{A^*A^*}$ involverer både f og g [L3]. Denne simple dekomponering har ikke været kendt før, jævnfør at der så sent som i 1985 blev skrevet en artikel om fortolkningen af

krydsleddet samt om hvorledes effekter fra krydsleddet virker
ind på diagonalleddene [5].

2. EN MODEL FOR AC LEDNING I UORDNEDE STOFFER

Gennem de sidste 40 år er den frekvensafhængige ledningsevne $\sigma(\omega)$ målt for et utal af uordnede stoffer med ion- og elektronledning. Det ser ud til at være en regel uden undtagelser at en stærk frekvensdispersion af σ observeres i disse stoffer, ofte helt ned til audiofrekvenser. Eksperimenter kan således udføres med et simpelt apparatur. Eksempler på stoffer hvori en stærkt frekvensafhængig ledningsevne observeres, er glasser, amorfe stoffer, polymerer, eller krystaller med mange defekter. Helt tilsvarende fænomener ses dog også i ionledende væsker. Det er et slående faktum at i alle disse forskellige tilfælde observeres de samme kvalitative træk mht ledningsevns frekvens- og temperaturafhængighed. Dette faktum danner udgangspunkt for arbejdet der resumeres nedenfor.

De næste par sider giver et rids af den historiske udvikling i emnet samt en gennemgang af de eksperimentelle karakteristika ved ac ledning i uordnede stoffer, før vi går over til at resumere afhandlingerne L5-L8. Historisk er det muligt at skelne to forskellige skoler indenfor emnet alt efter om man præsenterer data og teori i termer af den frekvensafhængige dielektricitetskonstant $\epsilon(\omega)$ (den dielektriske skole) eller i termer af $\sigma(\omega)$ som det foretrækkes her (den amorfe halvleder skole) [10]. Sammenhængen mellem $\epsilon(\omega)$ og $\sigma(\omega)$ er

$$\epsilon_0 \epsilon^*(\omega) = \frac{\sigma(\omega) - \sigma(0)}{i \omega} \quad (10)$$

hvor $\epsilon(\omega)$ er dielektricitetskonstanten målt i enheder af ϵ_0 .

Ac ledning blev først studeret i ionledende glasser. Baggrunden var bl a krav fra den elektriske industri der i halvtredserne begyndte at producere røntgenrør og senderrør etc i større skala og havde brug for at kende ac tabet i glas [11]. Målingerne rapporteredes i termer af $\epsilon(\omega)$, dette var naturligt da dielektrisk relaxation i væsker allerede da var studeret gennem mange år. Det eneste problem var at det for at få en endelig $\epsilon(0)$ var nødvendigt at fratække dc ledningsevnen (jvnf lign. (10)). Det gjorde man uden blusel, skønt det hurtigt viste sig at $\epsilon(\omega)$ er korreleret til $\sigma(0)$ [12]. For den observerede dielektriske relaxation i ionglasserne er hovedtrækkene, som de udkrystalliserede sig i slutningen af halvtredserne: 1) meget brede loss peaks (således at tabet er næsten konstant ved høje frekvenser) med en temperatur-uafhængig form, samt 2) en Arrhenius temperaturafhængig dielektrisk "loss peak frequency", ω_m , med samme aktiveringsenergi som dc ledningsevnen. Dette sidste punkt medfører at $\sigma(0)$ og ω_m er proportionale og i løbet af tresserne blev BNN-relationen etableret [13,14]

$$\sigma(0) = p \epsilon_0 \Delta \epsilon \omega_m \quad (11)$$

hvor $\Delta \epsilon$ er det totale dielektriske tab og p en temperatur-uafhængig konstant af orden 1. Vi vender senere tilbage til BNN-relationen og bemærker her blot at analogen for amorf halvledere først for alvor kom frem i lyset i 1985 [15].

Indenfor den amorf halvleder skole tog arbejdet sin begyndelse i 1961 med Pollak og Geballes eksperimenter på n-dopet krystallinsk silicium [16]. Her observerede man ved

lave temperaturer en stærkt frekvensafhængig ledningsevne og fortolkede det, utvivlsomt korrekt, som hidrørende fra hop mellem dopingatomerne. Bemærk at der er uorden også i disse systemer fordi dopingatomerne sidder tilfældigt indplaceret i latticet. Pollak og Geballe observerede en potenslov for $\sigma(\omega)$:

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega) \propto \omega^s \quad (12)$$

med s nær 0,8. Ligning (12) gælder selvfølgelig kun i frekvensområdet hvor $\operatorname{Re} \sigma(\omega) \gg \sigma(0)$; ved en karakteristisk lavere frekvens stabiliserer $\sigma(\omega)$ og nærmer sig $\sigma(0)$. Denne karakteristiske frekvens er simpelthen den dielektriske skoles loss peak frequency ω_m . Frekvensområdet $\omega \gg \omega_m$ blev ofret megen opmærksomhed indenfor den amorf halvleder skole; det skyldes at ledningsevnen normalt i krystallinske halvledere er frekvensuafhængig op til mikrobølgefrekvenser. I modsætning hertil har man ikke interesseret sig særligt meget for dette frekvensområde i den dielektriske skole, her observeres jo "bare" et stort set frekvensuafhængigt dielektrisk tab og det virker ikke særligt spændende.

Man observerer generelt en eksponent s i lign. (12) som er mindre end men tæt på 1 og som konvergerer mod 1 når temperaturen går mod nul. Et andet alment træk er at ac ledningsevnen (logaritmisk set) er meget mindre temperaturafhængig end dc ledningsevnen, og for $T \rightarrow 0$ bliver $\sigma(\omega)$ praktisk taget uafhængig af temperaturen. Disse træk gælder for alle uordnede stoffer, inklusive de ionledende glasser. Hvordan en temperaturafhængighed af s kan forliges med temperaturuafhængige loss peaks fremgår af modellen som præsenteres nedenfor. Det faktum at ionledning og

elektronledning i uordnede stoffer udviser ens træk har i øvrigt kun været kendt af ret få forskere (Isard, Owen, Mansingh, Jonscher) og det er stadig ikke almen viden indenfor området. Ion-elektron analogien betyder, på den ene side, at man ikke kan forvente at lære særligt meget om et stof ved at måle $\sigma(\omega)$, men på den anden side betyder analogien også at det burde være muligt at konstruere en simpel og almen fænomenologisk model for ac ledning i uordnede stoffer.

Gennem tiderne er der fremsat en række modeller til forklaring af ac eksperimenterne, men det var først i halvfjerdserne teoretikerne begyndte at interessere sig for emnet. Indenfor ionledning i glas er den ældste model Stevels' og Taylors "random potential energy model" fra 1957 [17,18] (ideen går dog tilbage til Garton (1946)). Stevels og Taylor antog at ionerne pga glassens uorden føler en rumligt tilfældigt varierende potentiel energi, og de forestillede sig at ac ledning foregår i områder med små energibarrierer mens dc ledning involverer også de største barrierer. Selvom ideen var tiltalende, var det gennem mange år opfattelsen at modellen ikke kunne være korrekt [19,20]. Man mente dels at modellen forudsiger en mindre aktiveringsenergi for ω_m end for $\sigma(0)$ (i direkte modstrid med BNN-relationen), dels at modellen implicerer en temperaturafhængig form af den dielektriske loss peak. Begge dele er forkerte som det vises nedenfor, og den model der studeres her er i virkeligheden bare Stevels' og Taylors gamle model. Andre modeller for ionledning i glas er Isards "inhomogen struktur" model der antager at den dielektriske relaxation skyldes glas inhomogeniteter [21], eller Charles' "defekt" model [22]. I de sidste 15-20 år er studiet af dielektricitetskonstantens

frekvensafhængighed trådt noget i baggrunden indenfor ionglasforskning, mens man mere har interesseret sig for dc ledningsevnenes afhængighed af ionkoncentration og glassammensætning, samt for mixed-alkali effekten.

Nogenlunde samtidig med at frekvensdispersion i ionglasser blev lagt delvis på hylden blev emnet populært indenfor amorf eller uordnede halvledere. Den mest benyttede model er her "par approksimationen" der antager at ledningsevnenes stærke frekvensafhængighed skyldes elektroner som tunnelerer mellem par af lokaliserede tilstande. Modellen benyttedes af Pollak og Geballe i 1961 [16] og blev overtaget af Austin og Mott i 1969 til beskrivelse af amorf halvledere [23]. Modellen har været populær i mange år på trods af at den helt åbenbart ikke kan forklare eksperimenterne: For sædvanlige laboratoriefrekvenser forudsiger modellen $s \approx 0.8$, den kan ikke forklare at $s \rightarrow 1$ for $T \rightarrow 0$. Modellen forudsiger at $s(\omega)$ er svagt aftagende, mens den eksperimentelt er svagt voksende. Endelig kan modellen ikke forklare overgangen til dc ledning ved lave frekvenser, dc ledning må tilskrives en helt anden mekanisme end ac ledning og dette er utilfredsstillende da der er korrelation mellem dc og ac ledning. En variant af par approksimationen blev foreslået af Elliott i en model baseret på hop over barrierer for hvilke der antages at være en korrelation mellem barrierehøjde og hopafstand [24]. Denne variant forudsiger $s \rightarrow 1$ for $T \rightarrow 0$, i overensstemmelse med eksperimenterne. - Generelle random walk modeller blev introduceret af Scher og Lax i et arbejde fra 1973 [25]. Her betragtedes random walk på et lattice med tilfældigt varierende hopfrekvenser. Den underliggende fysik er analog til Stevels' og Taylors model, specielt skyldes dc og ac

ledning samme mekanisme. Scher og Lax introducerede CTRW approksimationen (continuous time random walk); senere gik man over til at benytte CPA approksimationen der i random walk konteksten kom til at hedde EMA (effective medium approximation) [26]. Butcher og Summerfield har introduceret EPA (extended pair approximation), en metode der tager direkte udgangspunkt i par approksimationen og søger at klistre den sammen med en dc ledningsevne på fornuftig vis [27]. EPA minder meget om EMA, begge fører til selvkonsistente ligninger til bestemmelse af $\sigma(\omega)$; kun CTRW approksimationen giver direkte et udtryk for $\sigma(\omega)$. Der er også gjort brug af percolationsteori i random walk modellerne [28]. Random walk modellerne havde en opblomstring omkring 1980. Kort tid efter svandt interessen både teoretisk og eksperimentelt, formentlig fordi man følte at der ikke rigtigt var mere at lave.

Ovennævnte teorier og modeller bygger alle på hvad man kunne kalde stokastisk mekanik, på ligninger der er af første orden i tiden. Både hop over en energibarriere beskrevet ved klassisk mekanik og kvantemekanisk tunnelering gennem en barriere er tilfældige begivenheder der sker med en vis sandsynlighed pr tidsenhed, svarende til en bestemt relaxationstid. Det er karakteristisk for modellerne at uordenen antages at medføre en bred fordeling af relaxationstider. Dispersionen af ledningsevnen fremkommer som en effekt af de brede relaxationstidsfordelinger, mens altså det enkelte ladningsbærerhop er bestemt ved et simpelt eksponentielt henfald. En helt anden indfaldsvinkel har imidlertid også været benyttet. Man kan antage at den grundlæggende hopproces i sig selv er ikke-eksponentiel og at den målte ac ledningsevne således principielt giver os direkte

information om grundlæggende atomare processer. Man taler om ikke-markovske henfald, dvs henfald med en sandsynlighed der ikke er konstant i tiden men derimod afhænger af hvor længe ladningsbæreren har siddet stille. Denne ide benyttes af Jonscher, Hill og Dissado [29] samt af Ngai [30]. Man er endnu ikke kommet så langt at $\sigma(\omega)$ kan beregnes udfra et fornuftigt input, typisk er der i modellerne én justerbar parameter der i det væsentlige svarer til eksponenten s i lign. (12). Et praktisk problem med ideen er at man må forvente et element af uorden også i de ikke-markovske modeller, således at dispersionen af ledningsevnen tilskrives både uordenen og ikke-markovske processer (så ac ledningen alligevel ikke direkte giver information om de grundlæggende processer i stoffet). Jeg er skeptisk overfor ideen med de ikke-markovske processer og mener at man først bør se hvor langt man kan komme med modeller baseret på en fordeling af simple eksponentielle henfald, altså de sædvanlige random walk modeller. Det bør dog nævnes at ideen om de ikke-markovske hopprocesser ikke er så eksotisk som det umiddelbart kunne lyde, de enkelte hopprocesser i de modeller vi så på i første kapitel er faktisk ikke-markovske: I tilfældet med en lille hulkoncentration er hopsandsynligheden for en enkelt ion afhængig af hvor længe ionen har siddet stille; er ionen lige hoppet må den nemlig have et hul i nærheden og det er da langt mere sandsynligt end ellers at den igen snart hopper. I de tilfælde jeg kender giver dette dog ikke anledning til en frekvensafhængighed af ledningsevnen.

Efter denne gennemgang af emnets historie vender vi os til licentiatafhandlingens 4 publikationer L5-L8. I disse præsenteres arbejdet som udspringende i det faktum at et utal

af forskellige stoffer udviser kvalitativt samme opførsel, jvnf den ovenfor omtalte analogi mellem ionledende og elektronledende stoffer. I realiteten startede arbejdet med specialet, og dér var opgaven at forsøge at forstå BNN-relationen i ionledende glasser. Først senere forstod jeg hvor almene fænomenene egentlig er. De første par måneder af licentiatstudiet arbejdede jeg med en større artikel om BNN-relationen byggende på specialet. Dagen efter at den var færdig og indsendt gik det op for mig at den benyttede model kunne simplificeres betragteligt. Dette resulterede i artikel L5 samt i at den store artikel blev trukket tilbage. Artiklerne L6 og L7 giver supplerende bemærkninger til L5, mens L8 giver en afrundet diskussion af modellen med specielt henblik på BNN-relationen i ionledende glasser. Artiklerne resumeres i rækkefølge nedenfor, indflettet supplerende kommentarer.

I L5 understreges til en begyndelse "paradokset" at ion- og elektronledning i uordnede stoffer udviser ens opførsel [19, 31]. Ac ledning i amorfe halvledere skyldes kvantemekanisk tunnelering. Fysikken bag er således fundamentalt forskellig fra den klassiske mekanik der beskriver ionhop. Begge former for elektrisk ledning beskrives enklest ved at benytte en hopmodel hvori uordenen indbygges ved at antage rumligt tilfældigt varierende hopfrekvenser. I en sådan model er frekvensafhængigheden af ledningsevnen udelukkende bestemt ved $p(\gamma)$, sandsynlighedsfordelingen af hopfrekvenser. Givet denne model er den eneste mulige forklaring på ion-elektron analogien således at begge tilfælde har samme $p(\gamma)$. I iontilfældet gælder $\gamma \sim \exp(-\beta \Delta E)$ hvor ΔE er energibarrieren og β den inverse temperatur, mens der for en tunnelerende

elektron gælder $\chi \sim \exp(-\alpha r)$ hvor r er hopafstanden og α er den inverse Bohrradius for elektronens bølgefunktion. Hvis ΔE resp r varierer tilfældigt er $p(\chi)$ i begge tilfælde givet ved $p(\chi) \propto \chi^{-1}$. Tillades hop til flere forskellige sites eller at $p(r)$ forventes at variere som r^{-2} , ændrer det kun ubetydeligt ved $p(\chi)$ [LS]. Hvis random walk modellerne er korrekte må ion-elektron analogien altså skyldes at begge tilfælde er beskrevet ved $p(\chi) \propto \chi^{-1}$. Men denne hypotese kan checkes mod eksperimenterne: For at finde $\sigma(\omega)$ benyttes CTRW approksimationen [25,26]

$$\frac{1}{K^{-1}\sigma(\omega) + i\omega} = \left\langle \frac{1}{\chi + i\omega} \right\rangle \quad (13)$$

hvor K er en konstant afhængig af ladbærerkoncentration etc og middelværdien tages over $p(\chi)$. For at normalisere $p(\chi)$ er det nødvendigt at indføre to cut-off's, χ_{min} og χ_{max} . Det er muligt at eliminere χ_{max} ved at lade det gå mod uendelig [LS]. Ganske vidst divergerer ledningsevnen når vilkårligt høje hopfrekvenser tillades, men det er muligt at absorbere divergenserne i $\sigma(0)$, fuldkommen ligesom når man renormerer en feltteori. Det endelige resultat er [LS]

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \frac{i\omega\tau}{\ln(1+i\omega\tau)} \quad (14)$$

hvor $\tau = \chi_{min}^{-1}$. I fig. 2 sammenlignes lign. (14) med eksperimenter på en række systemer, primært amorf halvledere. Der er tilfredsstillende overensstemmelse mellem teori og eksperimenter. Ved høje frekvenser forudsiger teorien en approksimativ potenslov for $\text{Re } \sigma(\omega)$. I området $10^3 < \omega\tau < 10^6$ er eksponenten s i lign. (12) tæt på 0,8. Dette er en

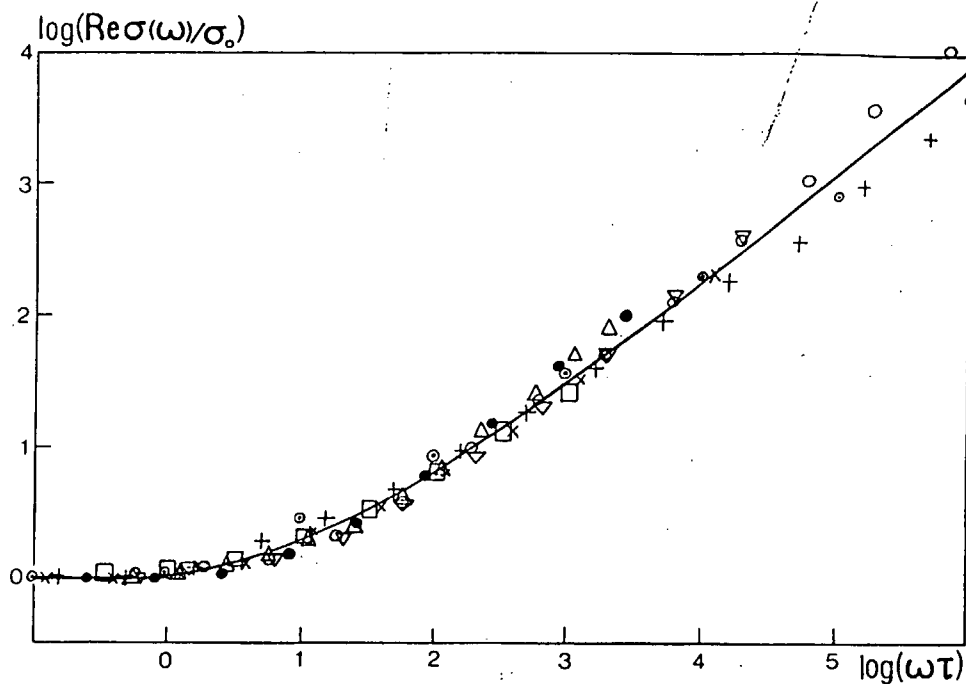


Fig. 1. Predictions of the model (full curve) and some experimental data for various hopping systems. The phenomenological time τ has been chosen for each data set to fit the curve as well as possible (τ varies between 10^{-7} s and 10^3 s). The data represent hopping conductivity in: (1) n-doped crystalline silicon (x) [1] (using the universal conductivity curve [12]), (2) sputtered films of arsenic at 295 K (•) [3], (3) ionically conducting glasses (e.g. sodium silicates etc.) (○) (σ_0 has been calculated using Namikawa's formula [19]), [5], (4) glow discharge silicon at 283 K (Δ) [20], (5) silicon monoxide at 241 K (+) [21], (6) amorphous germanium at 88.5 K (□) [22], (7) $Mn_{1.8}Ni_{0.6}Co_{0.6}O_4$ at various temperatures (using the universal curve of fig. 8a of ref. [23]) (▽), (8) monolayer of stearic acid at 300 K (o) [24].

Fig. 2

mulig forklaring på at man tidligere troede at 0,8 er en universel eksponent for ac ledning [32]. Længere ude på frekvensaksen går eksponenten efterhånden mod 1 efter udtrykket [L5]

$$S = 1 - \frac{2}{\ln(\omega\tau)} \quad (15)$$

Det er bemærkelsesværdigt at lign. (14) giver anledning til en approksimativ potenslov. "Forklaringen" er at man for at afsløre potenslove må benytte log-log plot. Sådanne plot er farlige, det er en gammel sandhed at stort set alt giver en ret linie i et log-log plot. Man skal altså være varsom med at konkludere at man har konstateret fundamentale potenslove,

selvom teori eller data danner rette linier i et log-log plot.

Det følger af lign. (13) at dc ledningsevnen er givet ved $\sigma(0) \propto \gamma_{\min} = T^{-1}$. Fortolkningen af dette resultat er, at det er de højeste barrierer og dermed de mindste hopfrekvenser der er afgørende for størrelsen af dc ledningsevnen. Ændres temperaturen ændrer $\sigma(0)$ og T^{-1} sig med samme faktor, så ledningsevnenes ny frekvensafhængighed fås derfor simpelthen ved at forskyde den gamle kurve i retning 45° på x-aksen i log-log plottet. En illustration af dette er målingerne præsenteret i fig. 3. Dette "masterkurveprincip" blev også opdaget af Boye (upubliceret) og af Summerfield [15].

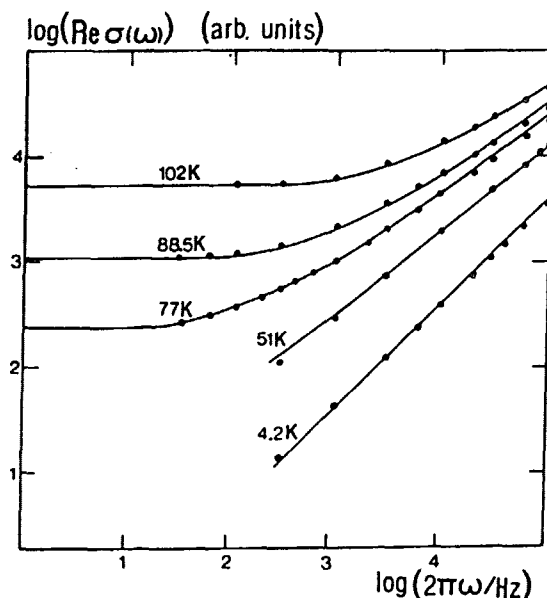


Fig. 2. Comparison between the prediction of eq. (13) (full curves) and measurements on amorphous germanium at various temperatures [22]. The universal conductivity curve has been fitted to the data at 77 K, and then displaced according to eq. (13) to fit the data at the other temperatures.

Fig. 3

Indenfor ionledning i glas har princippet egentlig været kendt længe; det følger af BNN-relationen kombineret med at de dielektriske loss peaks har en temperaturuafhængig form. Masterkurveprincippet medfører at man ved at måle i et bekvemt

frekvensinterval ved forskellige temperaturer, kan opnå at udmåle forskellige dele af masterkurven. Specielt vil man for $T \rightarrow 0$ måle længere og længere ude på kurven. Af lign. (15) konkluderer vi nu at $s \rightarrow 1$ for $T \rightarrow 0$. Dette observeres som nævnt alment i eksperimenter. Det har altid fremstået som lidt af et mysterium men kommer altså gratis ud af denne model. En anden følge af masterkurveprincippet er, at ac ledning i et log-log plot er mindre temperaturafhængig end dc ledning (jvnf fig. 3) samt at ac ledning bliver praktisk taget temperaturuafhængig for $T \rightarrow 0$. Også disse konklusioner er i overensstemmelse med eksperimenterne. Modellen reproducerer således alle kvalitative træk ved ac ledning i uordnede stoffer.

I reference 6 diskuteres modellen nærmere. Først bemærkes det at γ_{min} eksperimentelt ses som definerende overgangen fra dc til ac ledning. I modsætning hertil ses intet γ_{max} som en overgang til en frekvensuafhængig ledningsevne ved høje frekvenser. I stedet observeres ledningsevnen at stige med frekvensen indtil $\omega \approx 10^{12}$ Hz. Her er ledningsevnen af alle stoffer af størrelsesorden $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (ved endnu højere frekvenser falder ledningsevnen igen). Ledningsevnen stabiliserer derfor først når vi når frekvensområdet hvor stokastiske modeller ikke mere kan forventes at have gyldighed pga inertielle effekter. Det forekommer rimeligt at konkludere at stabiliseringen af ledningsevnen ved høje frekvenser ikke skyldes et øvre hopfrekvens cut-off, men derimod det gradvise sammenbrud af hopmodellerne. Er denne konklusion rigtig bør enhver hopmodel renormaliseres så effekter af γ_{max} elimineres helt. I vores model er dette gjort og al fysikken er en konsekvens af lavfrekvens cut-

off'et. Således er eksponenten s en funktion af den "logaritmiske afstand" fra ω til τ^{-1} (lign. (15)). Det er i denne sammenhæng instruktivt at sammenligne modellen med paraproksimationen. Her er al fysikken en konsekvens af højfrekvens cut-off'et idet eksponenten s er givet ved [32]

$$s = 1 + 4 / \ln(\omega \tau_{ph}) \quad (16)$$

hvor τ_{ph}^{-1} udgør det øvre cut-off.

Vores model er baseret på hopfrekvensfordelingen $p(\gamma) \propto \gamma^{-1}$ der fremkommer som det simpleste rimelige gæt ud fra vores viden om ion- og elektronhop. Det er imidlertid muligt at argumentere direkte for denne hopfrekvensfordeling, uden at kende spor til den mikroskopiske baggrund for hoppene. Ud fra de to eksperimentelle fakta at 1) loss peakene er temperaturuafhængige i formen, samt 2) at $s \rightarrow 1$ for $T \rightarrow 0$, slutter vi at der må findes en masterkurve og at $\sigma(\omega) \propto \omega$ for $\omega \rightarrow \infty$ på denne kurve. Ledningsevne har dimension af frekvens så konstanten K i $\sigma(\omega) = K\omega$ er dimensionsløs. Da der ikke kan være nogen effekt af γ_{min} på $\sigma(\omega)$ for $\omega \rightarrow \infty$ kan det konkluderes at $p(\gamma)$ ikke indeholder nogen konstant af dimension, hvorfor $p(\gamma) \propto \gamma^{-1}$.

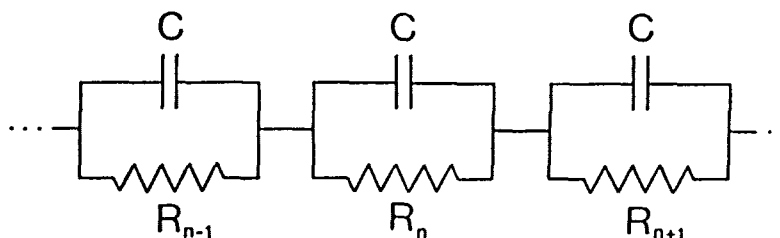


Fig. 2: Electrical equivalent-circuit used in the alternative derivation of eq. (2). The circuit was proposed by Macedo et al. to describe dielectric loss in ionically conducting oxide glasses [18].

Fig. 4

Det er muligt at konstruere et elektrisk ækvivalentkredsløb for modellen vist i fig. 4 [L6]. Kondensatorerne har alle kapaciteten C mens modstandene varierer. Impedansen hen over kredsløbet beregnes ved

$$Z = \left\langle \frac{1}{R^{-1} + i\omega C} \right\rangle_R \quad (17)$$

Antages modstandsfordelingen at være $p(R) \propto R^{-1}$ er det ligetil at beregne Z og man finder hvad der svarer til ledningsevnen i lign. (14). Den fordeling af modstande der her benyttes er den samme (logaritmiske) fordeling som bruges i modstandsfabrikationen. Man kan altså bygge et kredsløb med samme frekvensrespons som et typisk amorft stof, ved blot at tage modstande op af kassen i rækkefølge og lodde dem sammen med ens kondensatorer som vist i fig. 4.

Hvad er den fysiske fortolkning af ækvivalentkredsløbet? I L6 fokuseres på det at kredsløbet er en-dimensionalt. Pga de brede hopfrekvensfordelinger vil en ladningsbærer i det amorfe stof fra én plads helst hoppe til netop en anden, subsidiært to andre hvoraf den ene er langt foretrukket. Derfor bliver antallet af sandsynlige hopveje mellem 2 pladser langt fra hinanden stærkt begrænset i forhold til i det homogene tilfælde med alle γ ens. Stoffet antager en en-dimensional karakter og dette er en mulig forklaring på hvorfor kredsløbet i fig. 4 virker. Disse ideer går langt tilbage i tiden [33]. På basis heraf er det nærliggende at benytte percolationsbetragtninger til en beregning af ledningsevnen frekvensafhængighed. Man finder [28]

$$\sigma(\omega) \propto i\omega\tau \left[\ln(i\omega\tau) \right]^{-0,93} \quad (\omega\tau \gg 1), \quad (18)$$

Bemærk hvor tæt lign. (18) er på lign. (14). På baggrund af disse overvejelser konkluderes det i L6 at lign. (14) indeholder og via ækvivalentkredsløbet opsummerer ideerne om en effektiv lav dimensionalitet for elektrisk ledning i amorf stoffer.

Publikation L7 kommer med flere supplerende kommentarer til modellen. Først bemærkes det at ion- og elektrontilfældene kan betragtes under et som beskrevet af en model med tilfældige fri energi barrierer for hop: Ionerne føler varierende energibarrierer mens elektronernes varierende tunnelafstande svarer til varierende entropibarrierer.

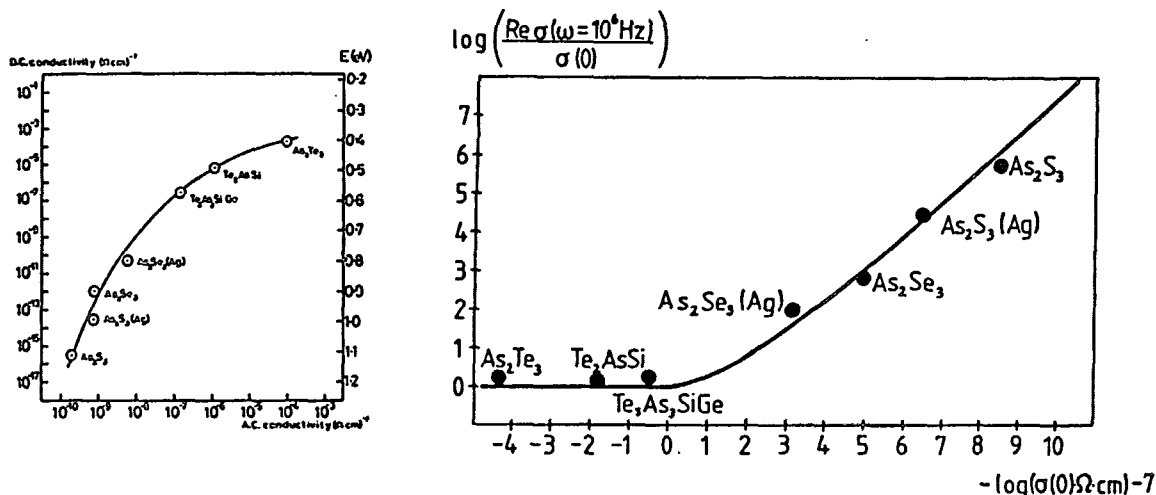


Fig. 1: This figure is a reinterpretation of an old figure (fig. 3 in ref. 713/) which shows a correlation for a number of chalcogenide glasses (at T = 300 K) between the dc conductivity and the ac conductivity at 10⁶ Hz. The solid line shows the prediction of eq. (2) if it is assumed that the glasses have the same dielectric loss $\Delta\epsilon$ (= 0,6).

Fig. 5

-- En berømt figur fra Mott og Davis [32] viser en korrelation mellem dc ledningsevnen og ac ledningsevnen ved $\omega = 10^6$ Hz for en række chalcogenid glasser (fig. 5). Denne korrelation er i høj grad overraskende hvis man som det er sædvane antager at dc og ac ledning i disse stoffer foregår ved forskellige

mekanismer. Antages derimod at vores hopmodel er gyldig, er det let at forstå korrelationen. Vi har ovenfor set at $\sigma(0) \propto \tau^{-1}$. Hvis proportionalitetskonstanten er ens for de forskellige glasser i fig. 5 gælder at størrelsen $\text{Re } \sigma(\omega) / \sigma(0)$ for fastholdt frekvens men varierende sample er samme funktion af $1/\sigma(0)$ som den er funktion af ω for ét sample. I fig. 5 er data fra Mott og Davis' figur replottet med $\text{Re } \sigma(\omega) / \sigma(0)$ som en funktion af $1/\sigma(0)$ i et log-log plot. Konstanten K er en fitteparameter. Værdien af K der passer bedst svarer til et dielektrisk tab på 0,6 [L7]. Dette er ikke helt ved siden af, typiske værdier af $\Delta \epsilon$ er 2-3 for disse systemer. I betragtning af teoriens enkelthed er afvigelsen ikke dramatisk, så modellen giver en rimelig forklaring på den af Mott og Davis konstaterede korrelation mellem dc og ac ledning i chalcogenid glasser.

I L7 diskuteres også kort hvor pålidelig CTRW approksimationen er. Det er slet ikke oplagt at approksimationen er anvendelig [34]. En mere pålidelig approksimation er EMA [26,35]. Bryksin har løst en model som minder meget om vores (han ser på tunnelerende elektroner med en fordeling af hopafstande $p(r) \propto r^{d-1}$ hvor d er dimensionen). Han finder følgende udtryk til bestemmelse af ledningsevnen [35]:

$$\frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)} \ln \left[\frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)} \right] = i \omega \tau^1 \quad (19)$$

hvor τ^1 er en karakteristisk tid. Løses vores model i EMA approksimationen finder man også lign. (19). I fig. 6 sammenlignes CTRW og EMA løsningerne, vi ser at de er næsten ens. Kvalitativt udviser de samme opførsel, specielt gælder lign. (15) også for Bryksins løsning [35].

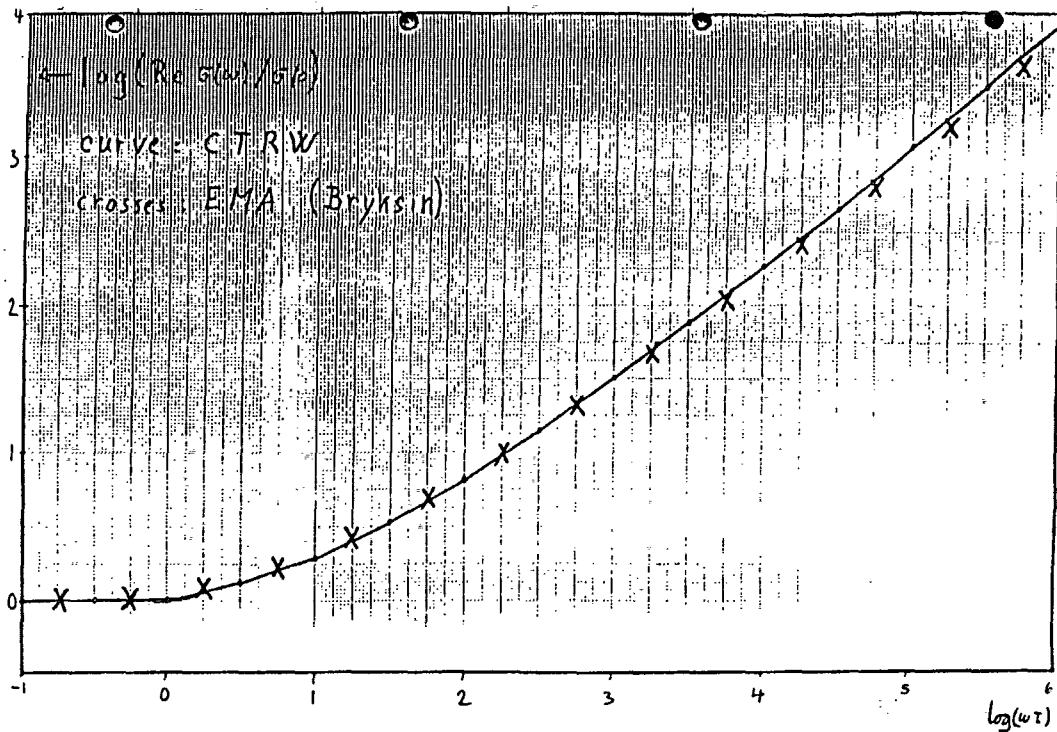


Fig. 6

En nøjere diskussion af $T \rightarrow 0$ grænsen er næste punkt der tages op i L7. Vi har ovenfor kvalitativt diskuteret denne grænse, det forventes at $s \rightarrow 1$ og at $\sigma(\omega)$ bliver temperatur-uafhængig. For imidlertid at gøre argumentet eksakt er det nødvendigt at vende tilbage til udgaven af modellen med et γ_{\max} . Medtages temperaturafhængighed etc af konstanten i lign. (13) finder man [L7]

$$\lim_{T \rightarrow 0} \operatorname{Re} \sigma(\omega) = \frac{\pi}{4} \frac{n q^2 a^2}{d \Delta E} \omega \sim \epsilon_0 \omega \quad (20)$$

hvor n er ladningsbærertætheden, q ladningen, a middelhoplængden, ΔE aktiveringsenergien for $\sigma(0)$ og d dimensionen. For realistiske værdier af disse konstanter er hele udtrykket af størrelsesorden $\epsilon_0 \omega$. Dette er en mulig forklaring på det af Jonscher konstaterede faktum at ac ledning ved høje frekvenser (hvilket svarer til lave

temperaturer) for mange helt forskellige stoffer er af samme størrelsesorden [36]. Bemærk i øvrigt at χ_{max} ikke optræder i den færdige formel (lign. (20)) skønt det er nødvendigt at forudsætte $\chi_{max} < \infty$ under udledningen. Grænsen $T=0$ nås ikke i laboratoriet, så det er relevant at spørge hvad modellen siger om målelige størrelser. Eksponenten s målt i et fast frekvensinterval er en sådan observabel. Substitueres $\tau = \tau_0 e^{\Delta E/kT}$ ind i lign. (15) finder man for $T \rightarrow 0$ [L7]

$$s = 1 - T/T_0, \quad kT_0 = \frac{1}{2} \Delta E. \quad (21)$$

Til sidst i L7 diskuteres ækvivalentkredsløbet fra fig. 4. Antag at kredsløbets elementer kan fortolkes bogstaveligt som repræsenterende forskellige dele af det uordnede stof. Pga kontinuitetsligningen løber der samme strøm i hvert element, så der kan ikke være samme spændingsfald over elementerne. Kredsløbet foreslår at det elektriske felt i det uordnede stof er inhomogent. Om det er rigtigt står hen i det uvisse, men det noteres at i alle hopmodeller antages det at feltet er rumligt homogent. De videre implikationer af disse forskelle er mig ubekendte, men punktet synes værd en nærmere undersøgelse.

Artikel L8 diskuterer modellen med henblik på BNN-relationen i ionledende glasser. I fig. 7 gives en illustration af hvor generel BNN-relationen er. Figuren er slående og synes at forslå at BNN-relationen udgør nøglen til en bedre forståelse af ionledning i glas. Et andet helt alment træk er som nævnt de brede dielektriske loss peaks. I L8 vises det at de hidtil benyttede modeller til forklaring af BNN-relationen er inkonsistente med brede loss peaks.

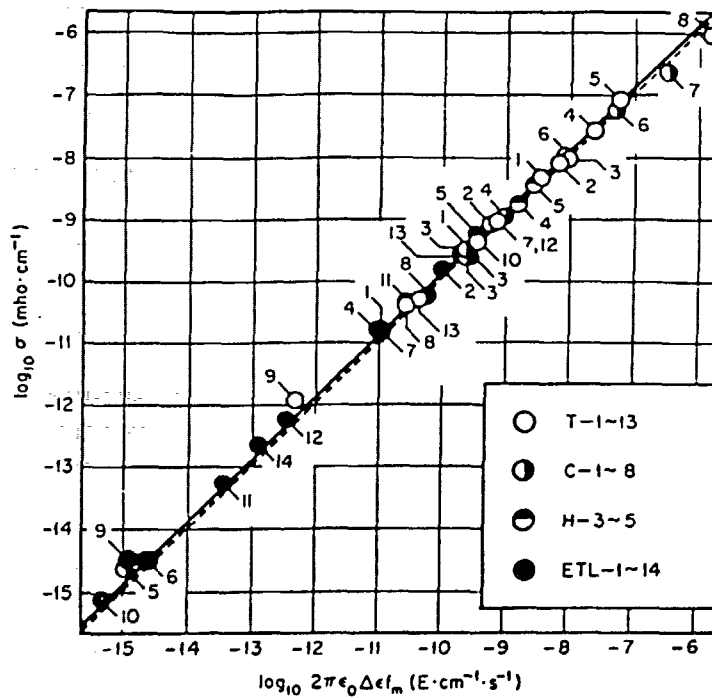


Fig. 1. Test of the BNN-relation for several glasses (reproduced from ref. [9]). Note that $2\pi f_m = \omega_m$.

Fig. 7

Argumentet der går tilbage til specialet, er følgende. For simpel Debye relaxation gælder at tilvæksten i ledningsevne fra lave til høje frekvenser er givet ved $\Delta\sigma = \epsilon_0 \Delta\epsilon \tau^{-1}$ hvor τ er relaxationstiden. Tilfredsstiller relaxationen BNN-relationen gælder derfor for alle ω [LØ]

$$\text{Re } \sigma(\omega) < (1+p^{-1}) \sigma(0) \quad (p \approx 1). \quad (22)$$

Denne ligning indeholder ikke τ og må også gælde hvis man indfører en fordeling af relaxationstider. Men lign. (22) er inkonsistent med brede loss peaks der specielt medfører at $\text{Re } \sigma(\omega) \gg \sigma(0)$ for $\omega \gg \omega_m$. Modellerne kan kun reddes hvis det antages at man ikke kan addere bidragene til $\sigma(0)$. I så fald har det imidlertid ringe mening at starte ud med simple Debye

processer der hver for sig tilfredsstillende BNN-relasjonen. Konklusionen er, at det for at forstå BNN-relasjonen er nødvendigt at benytte en model der lige fra starten indbygger brede relaxationstidsfordelinger. Denne konklusion bygger direkte på eksperimentelle kendsgerninger og kunne være nået for mange år siden. I LB fremstår konklusionen som baggrunden for at vi ser på Stevels' og Taylors model. For en gang skyld er her ikke tale om en efterrationalisering, det var faktisk i specialet baggrunden for at se på hopmodellen med $\rho(x) \propto x^{-1}$.

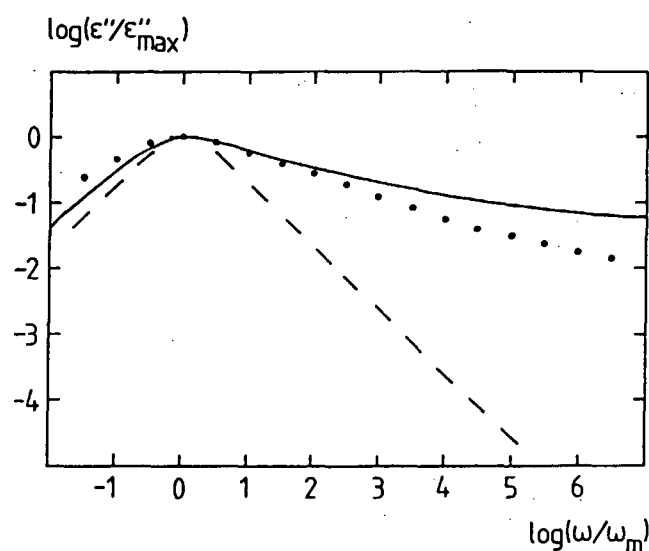


Fig. 2. Model prediction for the dielectric loss (full curve) and experimental data from a typical sodium-silicate glass (data taken from ref. [4]). The dashed curve is the Debye dielectric loss peak.

Fig. 8

Næste punkt i LB er udledningen af lign. (14), og dernæst en eftervisning af BNN-relasjonen: Det dielektriske tab findes let ud fra lign. (10) og (14); det er afbildet i fig. 8. Tabet har maksimum i $\omega = \omega_m$ hvor $\omega_m \tau = 4,71$. Idet $\epsilon_0 \Delta \epsilon = \frac{1}{2} \sigma / \omega \tau$ finder man at BNN-relasjonen er opfyldt med

$$\rho = 0,42 \quad (23)$$

Denne p-værdi må siges at være tilfredsstillende selvom et p-tættere på 1 ville passe bedre med eksperimenterne i fig. 7.

I diskussionen af modellen bemærkes det først at ækvivalentkredsløbet i fig. 4 er det samme som benyttet af Macedo, Moynihan og Bose i deres elektriske modulus indfaldsvinkel til ionledning i glas [37]. Denne formalisme betragter størrelsen M defineret ved

$$M = \frac{i\omega}{\sigma(\omega)} \quad (24)$$

som den fundamentale. At $\sigma(\omega)$ kommer i nævneren svarer til at det er impedanserne, og ikke admittanserne, der er additive i fig. 4. Indsættes lign. (14) i lign. (24) finder man

$$M = \frac{\ln(1+i\omega\tau)}{\tau \sigma(0)} \quad (25)$$

For $\omega \rightarrow \infty$ gælder $\text{Im } M(\omega) \rightarrow \text{konst.}$ Dette er i modstrid med eksperimenter hvor man altid, i ionledende glasser i det mindste, ser at $\text{Im } M(\omega)$ konvergerer mod nul for $\omega \rightarrow \infty$. Så vidt vides er denne diskrepans det eneste punkt hvor modellen kvalitativt er i uoverensstemmelse med eksperimenter. Fejlen skyldes næppe CTRW approksimationen idet Bryksins ligning (19) ikke klarer skærene bedre, men snarere at det er for simpelt at antage at alle energibarrierer er lige sandsynlige. Hvorom alting er mener jeg, at den fysiske fundamentale størrelse er ledningsevnen, den knytter direkte an til strøm-strøm korrelationerne i ligevægt og den bestemmer en fundamental størrelse som dissipationen.

Diskussionen i LB fortsætter med en kritik af den praksis der ligger bag lign. (10) med at trække $\sigma(0)$ fra $\sigma(\omega)$. I en

model som den benyttede er det ikke muligt at skelne hop der bidrager til dc ledningen fra hop der bidrager til $\sigma(\omega) - \sigma(0)$. Givet at modellen i det væsentlige er korrekt har subtraktionen af $\sigma(0)$ derfor ingen mening. Men udover at denne procedure ikke kan retfærdiggøres fysisk, har det direkte hæmmet forståelsen at man foretrak at afbilde data i termer af $\mathcal{E}(\omega)$. F.eks. har man i mange år ment, at det faktum at ω_m og $\sigma(0)$ har samme aktiveringsenergi medfører at ac hop har samme aktiveringsenergi som dc ledningen [19]. At dette er forkert fremgår hvis man i stedet plotter data i termer af $\text{Re}\sigma(\omega)$. Som tidligere nævnt ser man så at ac ledningen (i det sædvanlige log-log plot) er mindre temperaturafhængig end dc ledningen. Det kan direkte konkluderes heraf at der må findes hop med en mindre aktiveringsenergi end $\sigma(0)$. Et andet kritikpunkt mod Stevels' og Taylors model har været, at en model byggende på en fordeling af energibarrierer nødvendigvis må have temperaturafhængige loss peaks. Dette er korrekt for alle andre fordelinger end den konstante, som jo giver $p(x) \propto x^{-1}$ ved alle temperaturer. Men modeller med en næsten konstant energibarrierefordeling vil kun give en svag temperaturafhængighed i formen af $\mathcal{E}(\omega)$, så man kan ikke på basis af dette argument udelukke hopmodeller som Stevels' og Taylors. (Stevels blev forbavset da jeg fortalte ham dette i Grenoble i 1985. Men han er i øvrigt pensioneret og interesserede sig mere for at fotografere roserne i parken.) Ud fra $\sigma(\omega)$ -plot kan det for resten direkte sluttes at ω_m er minimum hopfrekvensen: På en tidsskala $\gg \omega_m^{-1}$ er ledningsevnen uafhængig af frekvensen hvorfor glassen "ser" homogen ud. Dette kan kun være tilfældet hvis mange hop nødvendigvis er involveret for frekvenser $\omega \ll \omega_m$ hvorfor ω_m må være den

mindste mulige hopfrekvens.

Afsluttende bemærkes det at den fremsatte model giver et kvalitativt korrekt billede af ac ledning i uordnede stoffer. Der er visse mangler ved modellen, f.eks. er det svært at forlige den med "variable range" temperaturafhængigheden af $\sigma(\omega)$ som ofte ses i amorfe halvledere, og modellen har ikke noget maksimum i $\text{Im } M(\omega)$. Det er næppe muligt at få disse træk med i en så simpel model. Jeg er tilbøjelig til at konkludere at modellen er den simplest tænkelige nogenlunde realistiske model der kan laves for ac ledning i uordnede stoffer.

3. EN MODEL FOR MEYER-NELDEL REGLEN

Meyer-Neldel reglen har været kendt i 50 år. Den udtaler sig om størrelsen af den preexponentielle faktor i udtrykket for temperaturafhængigheden af dc ledningen i visse halvledere. Reglen siger at

$$\sigma(T) = \sigma_{00} e^{\Delta E/kT_0} e^{-\Delta E/kT} \quad (26)$$

for en klasse af beslægtede halvledere med forskellige aktiveringsenergier. Meyer-Neldel reglen observeres i mange forskellige systemer, f.eks. kemisk nært beslægtede halvledere eller forskellige annealingstilstande af samme halvleder [L9]. MN-reglen er ofte opfyldt af klasser af mere eller mindre uordnede halvledere, men reglen observeres også i ionledende stoffer. I andre sammenhænge, når talen er om reaktionshastigheder, kaldes reglen for kompenationseffekten. Denne ses f.eks. i forbindelse med termisk elektron emission fra et metal, dekomponering af faste stoffer, eller i det grundigt studerede tilfælde af heterogen katalyse. Meyer-Neldel reglen er et specialtilfælde af kompenationseffekten, men nok det eksperimentelt lettest tilgængelige tilfælde.

I publikation L9 forsøges det at opstille en simpel model for MN-reglen. Da reglen observeres i mange helt forskellige stoffer må en universel model bygge på enkle fænomenologiske antagelser. I L9 argumenteres der som følger. Det antages at elektrisk ledning beskrives ved en hopmodel. Det eneste fælles træk ved de forskellige klasser af stoffer der adlyder MN-reglen er, at stofferne alle har et element af uorden i

sig [38]. Dette indbygges let i en hopmodel ved at antage rumligt tilfældigt varierende hopfrekvenser. Fra ac eksperimenter ved vi at der er en længste ventetid τ_{max} men ingen korteste (kap. 2). Et stof er altså kendetegnet ved dels et τ_{max} og dels en fordeling af ventetider $p(\tau)$ svarende til hopfrekvensfordelingerne benyttet i kap. 2. Stoffer der følger MN-reglen må have noget til fælles. Da τ_{max} må forventes at være stærkt korreleret til $\sigma(0)$ må τ_{max} variere fra stof til stof, så det må være fordelingen $p(\tau)$ som en klasse af MN-stoffer har til fælles. Akcepteres dette noget ueksakte argument, er det nu ligetil at vise at der kun er én ventetidsfordeling der reproducerer MN-reglen. Denne fordeling svarer til en eksponentiel fordeling af energibarrierer :

$$p(\Delta E') \propto e^{-\Delta E'/kT_0} \quad (27)$$

Beregnes frekvensresponsen via CTRW approksimationen lign. (13) finder man at ac ledningen har eksponenten s givet ved

$$s = 1 - T/\tau_0 \quad (28)$$

Modellen forudsiger altså en korrelation mellem MN-reglen og ac ledningen.

Modellen er fænomenologisk og kan let generaliseres til at redegøre for kompenationseffekten i almindelighed. Det antages at nettoreaktionen fremkommer som et resultat af en række parallelle delreaktioner med en fordeling af aktiveringsenergier som i lign. (27). Det kemiske systems tidsudvikling beskrives som en random walk i det abstrakte

tilstandsrum. Den kemiske reaktionshastighed for netto-reaktionen svarer til diffusionskonstanten for denne random walk. Man finder nu kompensations-effekten ved samme udregning som giver MN-reglen ud fra lign. (27).

Den eksponentielle fordeling af energibarrierer foreslås i L9 at stamme fra en glasovergang ved $T=T_0$: I middel må det forventes at $E = \text{konst} - \Delta E$ hvor E er den potentielle energi for en ladningsbærer. Ligning (27) svarer derfor til $p(E) \propto \exp(E/T_0)$. Systemer med denne energifordeling mærker en faseovergang ved $T=T_0$, hvor energifluktuationerne tager kraftigt til. Da E er vekselvirkningsenergien mellem partikel og underliggende lattice synes væksten af energifluktuationerne at foregå ved at latticet "smelter" ved T_0 , således at for $T > T_0$ er partikel og lattice i stand til at udveksle energi på en helt anden måde end for $T < T_0$. Argumentet er intuitivt og ikke nødvendigvis korrekt. Disse overvejelser førte i øvrigt senere til en teori for glasovergangen [39]. I følge denne teori vil man under visse omstændigheder (ved en såkaldt hurtig glasovergang) forvente eksponentielle fordelinger af alle fysiske størrelser frosset ind i glassen, specielt for aktiveringsenergiene for ladningsbærerhop. Men det er værd at bemærke at der ikke er nogen grund til at forvente $T_0 = T_g$.

Den væsentligste forudsigelse af modellen er en korrelation mellem MN-reglen og ac ledning. Ac ledningen får eksponenten $s = 1 - T/T_0$, og det lyder ikke helt åndssvagt idet vi fra eksperimenter ved at $s < 1$ og at $s \rightarrow 1$ for $T \rightarrow 0$ (kap. 2). Forudsigelsen er let at undersøge eksperimentelt, men selv efter en omfattende litteratursøgning fandt jeg ingen eksempler på at man havde målt ac ledning og MN-regel i samme

stoffer. Efter at have sendt preprintet ud modtog jeg et brev fra Almond som fortalte at han havde målt begge dele i en Ag ionledende glas, og at hans målinger passer med teorien [40]. På trods af denne overensstemmelse må det i dag konstateres at der er et alvorligt problem ved modellen. Udledningen af MN-reglen bygger på at $\sigma(\omega) \propto \langle \delta^2 \rangle^{-1}$ (lign. (13)) og dette er kun rigtigt hvis hoppene er geometrisk ukorrelerede. Men i så fald er der slet ingen ac ledning! - Dette følger af lign. (1). Denne kritik er så alvorlig at det meste af modellen, som den præsenteres i L9, må siges at ligge i ruiner. Nedenfor følger nogle kommentarer til situationen i dag.

Først noteres det at man faktisk længe har vidst at CTRW approksimationen giver en særdeles upræcis dc ledningsevne [34]. Det var en af grundene til at CTRW blev upopulær i slutningen af halvfjerdserne. Vores model fra kap. 2 påvirkes dog ikke af dette kedelige faktum, dette fremgår af fig. 6. Angående overvejelserne i L9 bemærkes tre ting: 1) Argumentet der førte til den eksponentielle energibarrierefordeling holder stadig når hoppene antages at være ukorrelerede; dette er ikke uinteressant. Vi kan bare ikke heraf slutte noget om ac ledningen (andet end at den faktisk slet ikke bør eksistere). 2) Det er muligt at få en korrelation mellem MN-regel og ac ledning ved at tage CTRW approksimationens matematik alvorligt: Glem alt om hopmodeller og definer modellen ud fra kredsløbet i fig. 4. Med en fordeling af modstande svarende til lign. (27) får man både MN-regel og ac ledning med $s=1-T/T_0$. 3) Vi kan også vende det hele på hovedet og bygge ovenpå indsigten fra kap. 2: Ledningsevnen er konstant for $\omega \ll \tau^{-1}$ og stiger stærkt med frekvensen for $\tau^{-1} \ll \omega \ll 10^{12}$ Hz hvor τ er en karakteristisk tid: $\tau^{-1} = \gamma_0 e^{-AE/kT}$.

Antag at $\sigma(\omega) \propto \omega^s$ med $s=1-T/T_0$. (dette kunne tænkes på en eller anden måde at komme ud af en eksponentiel energibarrierefordeling selvom jeg ikke ved hvordan). Så følger MN-reglen ud fra det eksperimentelle faktum at der altid gælder $\sigma(\gamma_0) \cong 1(\Omega \text{ cm})^{-1}$:

$$\frac{\sigma(0)}{\sigma(\gamma_0)} \cong \left(\frac{\tau^{-1}}{\gamma_0} \right)^{1-T/T_0} = e^{\Delta E/kT_0} e^{-\Delta E/kT} \quad (29)$$

Det fremgår, håber jeg, at matematikken "gerne vil" have en korrelation mellem MN-reglen og ac ledningen. Men om det er muligt at lave en tilfredsstillende mikroskopisk model for dette vides ikke, det står tilbage som et uløst problem.

REFERENCER

1. J. Bardeen and C. Herring, i "Imperfections in Nearly Perfect Crystals", ed. W. Shockley (Wiley, New York, 1952) p. 261.
2. H. Sato and R. Kikuchi, J. Chem. Phys. 55 (1971) 677.
3. A. D. Le Claire, i "Physical Chemistry - An Advanced Treatise", Vol. 10, ed. H. Eyring (Academic Press, New York, 1970) p. 261.
4. H. Sato, i "Nontraditional Methods in Diffusion", eds. G. E. Murch, H. K. Birnbaum, J. R. Cost (TMS: AIME, Warrendale, 1984) p. 203.
5. H. Sato, T. Ishikawa, and R. Kikuchi, J. Phys. Chem. Solids 46 (1985) 1361.
6. A. R. Allnatt and E. L. Allnatt, Phil. Mag. A 49 (1984) 625.
7. A. R. Allnatt, J. Chem. Phys. 43 (1965) 1855.
8. G. E. Murch, Solid State Ionics 7 (1982) 177.
9. R. E. Howard and A. B. Liddiard, Rep. Prog. Phys. 27 (1964) 161.
10. A. Mansingh, Bull. Mater. Sci. 2 (1980) 325.
11. J. M. Stevels, J. Physique Colloq. 46 (1985) C8-613.
12. H. E. Taylor, Trans. Farad. Soc. 52 (1956) 873.
13. J. L. Barton, Verres. Réfr. 20 (1966) 328.
14. H. Namikawa, J. Non-Cryst. Solids 18 (1975) 173.
15. S. Summerfield, Phil. Mag. B 52 (1985) 9.
16. M. Pollak and T. H. Geballe, Phys. Rev. 122 (1961) 1742.
17. J. M. Stevels, i "Handbuch der Physik", Vol. 20, ed. S. Flügge (Springer, Berlin, 1957) p. 350.
18. H. E. Taylor, J. Soc. Glass. Technol. 41 (1957) 350T.

19. J. O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids* 4 (1970) 357.
20. M. Tomozawa, in "Treatise on Materials Science", Vol. 12; ed. M. Tomozawa (Academic Press, New York, 1977) p.283.
21. J. O. Isard, *Proc. Inst. Elec. Eng. Suppl.* 22, 109 (Part B) 440.
22. R. J. Charles, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 1115.
23. I. G. Austin and N. F. Mott, *Adv. Phys.* 18 (1969) 41.
24. S. R. Elliott, *Phil. Mag.* 36 (1977) 1291.
25. H. Scher and M. Lax, *Phys. Rev. B* 12 (1973) 4491.
26. T. Odagaki and M. Lax, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 5284.
27. S. Summerfield and P. N. Butcher, *J. Phys. C* 15 (1982) 7003.
28. H. Böttger, V. V. Bryksin, and G. Y. Yashin, *J. Phys. C* 12 (1979) 3951.
29. A. K. Jonscher, "Dielectric Relaxation in Solids" (Chelsea Dielectric Press, London, 1983).
30. K. L. Ngai, *Comments Solid State Phys.* 9 (1979) 127, 141.
31. A. E. Owen, *J. Non-Cryst. Solids* 25 (1977) 372.
32. N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-crystalline Materials" (Clarendon Press, Oxford, 1971)
33. A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.* 120 (1960) 745.
34. P. N. Butcher, *J. Phys. C* 7 (1973) 2645.
35. V. V. Bryksin, *Sov. Phys. Solid State* 22 (1980) 1421.
36. A. K. Jonscher, *Nature* 267 (1977) 673.
37. P. B. Macedo, C. T. Moynihan, and R. Bose, *Phys. Chem. Glasses* 13 (1973) 171.
38. P. Irsigler, D. Wagner, and D. J. Dunstan, *J. Phys. C* 16 (1983) 6605.
39. J. C. Dyre, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 792.
40. D. P. Almond, G. K. Duncan, and A. R. West, *J. Non-Cryst.*

Solids 74 (1985) 285.

Conductivity correlation in systems of non-interacting particles

By JEPPE C. DYRE†

Physics Laboratory I, H. C. Ørsted Institute,
University of Copenhagen, DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark

[Received 27 January 1984 and accepted 3 June 1984]

ABSTRACT

A system of non-interacting particles assumed to move by random walks on a lattice with spatially varying jump frequencies is considered. It is shown that in this model the conductivity correlation factor f_c is equal to the usual geometrical correlation factor f .

§ 1. INTRODUCTION

Conductivity correlation was first considered quantitatively by Sato and Kikuchi (1971). In an interacting particle model of ionic conductivity in Na- β -alumina, they assumed that the d.c. conductivity σ_0 is given (Sato and Kikuchi 1971) by

$$\sigma_0 = \frac{f_c n q^2}{f k T} D^* \quad (1)$$

Here, n is the density of ions, q is the ionic charge, D^* is the ion self-diffusion constant, k is the Boltzmann constant, T is the temperature, f is the usual geometrical correlation factor, and f_c the so-called 'conductivity correlation factor'.

Conductivity correlation implies a smaller d.c. conductivity than high-frequency conductivity σ_∞ . Studies of various interacting models have shown that f_c is given (Murch 1982, Dieterich, Fulde and Peschel 1980) by

$$f_c = \sigma_0 / \sigma_\infty \quad (2)$$

However, there does not seem to exist any general proof of eqn. (1) with this interpretation of f_c . In the following eqn. (2) is taken as the *definition* of f_c .

In the absence of a proof of eqn. (1) it may be of interest to investigate particularly simple cases in order to obtain a better understanding of the conductivity correlation phenomenon. A very simple case is that of completely non-interacting ions, i.e. the case in which *all* ion-ion interactions (including self-blocking) are ignored. This case is usually not considered, perhaps because it is generally assumed that in the non-interacting limit $f = f_c = 1$ is always valid. However, this is not true. Below it is shown that f is less than one in a model of non-interacting ions assumed to move by random walks

† Present address: Institute of Mathematics and Physics, IMFUFA, University of Roskilde, Postbox 260, DK-4000 Roskilde, Denmark.

CORRELATION EFFECTS IN TRACER DIFFUSION AND IONIC CONDUCTIVITY

G.E. MURCH

Research Group, ICI Australia Operations Pty. Ltd., Newsom Street, Ascot Vale, Victoria 3032, Australia

and

Jeppe C. DYRE

Institute of Mathematics and Physics, IMFUFA, University of Roskilde, P.O. Box 260, DK-4000 Roskilde, Denmark

Received 23 October 1985

In this paper a conceptual link between the tracer correlation factor and the physical or conductivity correlation factor is explored in detail. As an aid to the discussion Monte Carlo simulation is used to calculate diagonal and cross phenomenological transport coefficients. It is shown that the tracer correlation factor can be regarded as a conductivity correlation factor and that the question of the formal correlation factor status of the conductivity correlation factor is meaningless.

1. Introduction

Correlation effects in the solid state diffusion process have attracted considerable attention ever since the discovery of the existence of such effects in tracer motion by Bardeen and Herring [1]. Much of the work up to 1970 was concerned with the calculation of the tracer correlation factor, f , for different mechanisms and models; this work has been reviewed in the excellent treatise by Le Claire [2]. Starting with the classic papers of Sato and Kikuchi [3,4], there has since been a greater concern with other types of correlation, particularly in the ionic conduction process. Sato and Kikuchi discovered that in some cases of ionic diffusion by the vacancy mechanism, when the vacancy concentration is not small, one is required to introduce a correlation factor into the expression for the dc ionic conductivity. This extra factor is called the physical or conductivity correlation factor and is symbolized by f_1 (sometimes f_c). For such cases it turns out that the Haven ratio, H_R , is now given by (assuming the vacancy mechanism) f/f_1 rather than f alone †.

The importance of conductivity correlation cannot

be overstated. Recent calculations for Y_2O_3 doped CeO_2 by Murray et al. [5] using a hybrid lattice relaxation/Monte Carlo simulation scheme showed that the conductivity correlation factor can reduce the ionic conductivity by more than 1.5 orders of magnitude.

The formal correlation factor status of f_1 has been a matter of difficulty. Sato and Kikuchi [3,4] originally argued that f_1 is a correlation factor in the ionic conductivity in much the same way as f is a correlation factor in the tracer diffusivity. More recently, Sato and Kikuchi [8] have referred to it as a correlation factor or efficiency of motion of the assembly of atoms relative to a random walk. One implication of this could seem to be that f_1 represents the correlation factor of charged atoms in an ionic conductor or, more generally, unmarked atoms. This latter interpretation was used in much of the early Monte Carlo work of Murch and Thorn [9,10]. Later Murch [6] argued against this formal description since it was based on an out-of-context use of the Nernst–Einstein equation. Nonetheless, one has an intuitive feel that f and f_1 are related and have similar interpretations. It is this point which will be explored in the present paper.

In a recent review Sato [11] discussed briefly what amounts to a formal connection between f and f_1 . He focused on the dependence of the correlation factor on tracer concentration for various boundary condi-

† The subject of the Haven ratio has been reviewed in detail by Murch [6].

CORRELATION EFFECTS IN TRACER DIFFUSION AND IONIC CONDUCTIVITY. II

Jeppe C. DYRE

Institute of Mathematics and Physics, IMFUFA, University of Roskilde, P.O. Box 260, DK-4000 Roskilde, Denmark

and

G.E. MURCH

Department of Chemical and Materials Engineering, University of Newcastle, N.S.W. 2308, Australia

Received 12 December 1985

In this paper it is shown that the physical or conductivity correlation factor can be simply and directly expressed in terms of the well-known tracer correlation factor and a new two particle correlation factor. A Monte Carlo calculation of these correlation factors was performed to illustrate the use of the expression. The physics of the two-particle correlation factor are discussed.

1. Introduction

In the preceding paper [1], hereafter referred to as I, it was shown that there exists a formal link between the geometrical correlation factor, f , and the physical or conductivity correlation factor f_1 . The idea developed in I was to study the tracer ionic mobility as a function of the tracer concentration at a fixed total ion concentration with the restriction that the host ions carried no charge. The correlation factor contained in this tracer ionic mobility reduces to f at low tracer concentration and f_1 at high tracer concentration. This was illustrated by Monte Carlo simulations of diffusion by the vacancy mechanism on a square planar lattice. In this case the link between f and f_1 turned out to be a linear function of the tracer concentration. In the present paper this will be proved analytically to be generally the case. The proof relies on a reduction of the phenomenological coefficients to two correlation factors which refer directly to motion at the atomic level: the usual single-particle correlation factor f , and a new two-particle correlation factor g .

By showing that f_1 can be decomposed into f and g we remove the mystery which has surrounded f_1 ever since its introduction in 1971 by Sato and

Kikuchi [2]. The question of the correlation factor status of f_1 is finally settled, in addition, a good deal of insight into the physics of f_1 is obtained.

2. Reduction of the phenomenological coefficients to two atomic level correlation factors

For simplicity we assume diffusion to take place on a three dimensional simple-cubic lattice by means of the vacancy mechanism but the discussion below can be generalized to any other lattice and diffusion mechanism. The lattice has a volume V and a lattice constant a . The jump frequencies may vary, the lattice may have traps, complicated ion-ion interactions may be present, etc. The only assumption to be made is that the lattice is macroscopically isotropic and homogeneous. The numbers of tracer ions, unmarked ions and vacancies are denoted by N_{A^*} , N_A and N_V , respectively. The total number of ions is given by N_a and $N = N_{A^*} + N_A + N_V$ ‡. The corresponding concentrations ($= N_{A^*}/V$ etc.) are denoted by n_{A^*} , n_A , n_V , and n_a

‡ Note that N is here defined as the total number of entities whereas in I it was defined as the total number of entities per unit volume.

L 4

TRACER AND PHYSICAL CORRELATION FACTORS IN DIFFUSION:

A REVIEW OF RECENT FINDINGS

(To appear in *Advances in Ceramics 1987*)

G. E. Murch

Department of Chemical and Materials Engineering

University of Newcastle

NSW 2308

Australia

and

J. C. Dyre

Institute of Mathematics and Physics

IMFUFA

University of Roskilde

P. O. Box 260

DK-4000 Roskilde

Denmark

Abstract:

Recent findings in the study of the relationship of the physical or conductivity correlation factor to the tracer correlation factor are reviewed. It is shown that the tracer correlation and the physical correlation factors are linked via the mobility of tracer ions moving in a neutral host. The physical correlation factor is shown to be expressible in terms of the tracer correlation factor and a new two-particle correlation factor.

A SIMPLE MODEL OF AC HOPPING CONDUCTIVITY IN DISORDERED SOLIDS

Jeppé C. DYRE

*Institute of Mathematics and Physics, IMFUFA, University of Roskilde,
Postbox 260, DK-4000 Roskilde, Denmark*

Received 13 November 1984; revised manuscript received 16 January 1985; accepted for publication 19 February 1985

Using the CTRW approximation the simplest possible nontrivial model of ac hopping conductivity in disordered solids, is constructed. The model predicts universality of the frequency-dependent conductivity, independent of temperature, chemical composition, and conductivity mechanism, in reasonably good agreement with experiments. It is shown that all qualitative features of experimental ac hopping conductivity can be understood within the model.

Hopping conductivity in disordered solids has been studied for several years. The basic characteristic of ac hopping conductivity is a power-law frequency dependence of the real part of the conductivity, $\sigma(\omega)$, at high frequencies, ω ,

$$\text{Re } \sigma(\omega) \propto \omega^s, \quad (1)$$

as was first observed by Pollak and Geballe in 1961 [1]. They found that conductivity in n-type doped crystalline silicon is well described by an exponent s equal to 0.8. Since then, power-law frequency-dependent conductivity has been observed in a wide variety of disordered solids, including amorphous semiconductors, organic solids, and oxide glasses [2]. One finds values of s between 0.5 and 1.0, often close to one [3]. AC hopping conductivity has been reviewed by several authors [3-6].

When discussing hopping conductivity one usually thinks of electronic or polaronic hopping. For instance, conductivity in amorphous semiconductors is believed to be due to phonon-assisted quantum-mechanical tunneling of electrons/polarons between localized states in the mobility gap [3]. But hopping conductivity arises also in the entirely different context of ionic conductivity in oxide glasses (reviewed in refs. [5,7,8]). Glass ionic conductivity also obeys eq. (1). Actually, there seems to be a close relationship between ionic and electronic conductivity in oxide glasses. Both give rise to exactly identical dielectric

loss peaks, as has been emphasized by Isard and by Owen [9,5]. This fact is very surprising because ionic conductivity is a classical, thermally activated process, while electronic hopping conductivity involves quantum-mechanical tunneling. This "paradox" presents a challenge to any theory of hopping conductivity in disordered solids.

An approach which is frequently adopted in the calculation of ac loss in amorphous semiconductors, is the pair approximation. It is assumed that ac loss is mainly due to electron jumps between pairs of localized states [10]. In this model there is an approximate power-law behaviour of the conductivity at high frequencies with the exponent s given by [11]

$$s \equiv d \ln \text{Re } \sigma(\omega) / d \ln \omega = 1 + 4 / \ln(\omega \tau_{\text{ph}}). \quad (2)$$

Here τ_{ph} is a characteristic phonon time (or order 10^{-12} s). For usual laboratory frequencies eq. (2) yields a value of s close to 0.8, which in the early days of amorphous physics was thought to be the universal exponent of ac hopping conductivity [11]. However, the pair approximation suffers from several weaknesses. First or all, the approximation certainly does not apply at low frequencies, and the transition to dc conductivity cannot be understood within this approximation. But even at high frequencies there are problems. Eq. (2) predicts that s is a slowly decreasing function of the frequency. This has never been observed, if s varies at all it is an increasing function

L 6

TEKST NR 97

19 85

ON THE PHYSICS OF A.C. HOPPING CONDUCTIVITY

Jeppe C. Dyre

TEKSTER fra

IMFUFA

ROSKILDE UNIVERSITETSCENTER

INSTITUT FOR STUDIET AF MATEMATIK OG FYSIK SAMT DERES
FUNKTIONER I UNDERVISNING, FORSKNING OG ANVENDELSER

A SIMPLE MODEL OF ac HOPPING CONDUCTIVITY

J.C. Dyre

*Institute of Mathematics and Physics, IMFUFA, University of Roskilde,
Postbox 260, DK-4000 Roskilde, Denmark*

Résumé - La physique du mécanisme de conductivité par sauts dans les solides désordonnés est discutée à la lumière d'un modèle proposé récemment.

Abstract - The physics of ac hopping conductivity in disordered solids is discussed in the light of a recently proposed model. Several new comments are made.

One of the most interesting facts about conductivity in disordered solids is the surprising similarity between ionic and electronic conductivity. The same kinds of non-linearities in strong electric fields are observed, and ionic and electronic conductivity have similar temperature and frequency dependence [1,2]. In a recent paper by the author it was suggested that the latter similarities are observed because ionic and electronic hopping conductivity have the same jump frequency distribution $p(\gamma)$. In the ionic case, the jump frequency γ is given by $\gamma = \exp(-\beta\Delta E)$ where β is the inverse temperature and ΔE is the energy barrier. In the case of tunneling electrons, γ is essentially given by $\gamma = \exp(-\alpha r)$ where α is the decay parameter for the wavefunctions and r is the jump distance. If ΔE resp. r are randomly varying, one finds in both cases that $p(\gamma)$ varies as $1/\gamma$. From a phenomenological point of view, ionic and electronic conductivity in disordered solids are thus claimed both to be characterized by randomly varying free energy barriers.

In order to check this hypothesis, the frequency-dependent conductivity $\sigma(\omega)$ must be calculated. In the CTRW approximation one finds [3-6]

$$\sigma(\omega) = \frac{nq^2 a^2}{2dkT} \left\{ -i\omega + i\omega \ln \lambda \left[\ln \left(\frac{1 + i\omega/\gamma_1}{1 + i\omega/\gamma_0} \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (1)$$

Here q and n are charge resp. density of the charge carriers, a^2 is the mean square jump distance in the x -direction, d is the dimensionality, k is the Boltzmann constant, T is the temperature, γ_1 and γ_0 are the smallest and largest jump frequencies, and $\lambda = \gamma_0/\gamma_1$. By letting γ_0 go to infinity the following expression is obtained where $\tau = 1/\gamma_1$ [3]

$$\sigma(\omega) = \sigma(C) \frac{i\omega\tau}{\ln(1+i\omega\tau)} \quad (2)$$

ON THE MECHANISM OF GLASS IONIC CONDUCTIVITY

Jeppe C. DYRE

*Institute of Mathematics and Physics, IMFUFA, University of Roskilde,
PO Box 260, DK-4000 Roskilde, Denmark*

Received 19 February 1986

Revised manuscript received 13 August 1986

It is shown that most models cannot explain the broad dielectric loss peaks and the correlation between dielectric loss and dc conductivity, which are both universal features of glass ionic conductivity. However, these features are reproduced by Stevels' and Taylor's old "random potential energy model" as is shown from a recent approximate solution of the model. It is argued that experimental data should preferably be presented in terms of the frequency-dependent conductivity instead of as dielectric loss.

1. Introduction

Despite several years of research the mechanism of glass ionic conductivity is still not understood (some reviews of the subject are found in refs. [1-7]). In ionic conductive glasses one always observes both dc conductivity and dielectric relaxation. It is very interesting that these two phenomena are correlated, an observation of seemingly universal validity. If $\sigma(0)$ denotes the dc conductivity, Barton, Nakajima and Namikawa (BNN) discovered [8,9,10] that most glasses obey

$$\sigma(0) = p\epsilon_0 \Delta\epsilon\omega_m, \quad (1)$$

where ϵ_0 is the vacuum permittivity, $\Delta\epsilon$ is the relaxation strength, ω_m is the loss peak frequency, and p is a temperature-independent numerical constant of order one. We remind that in media with a non-zero dc conductivity, the complex dielectric constant $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ is defined [4] by

$$\epsilon_0\epsilon^*(\omega) = \frac{\sigma(\omega) - \sigma(0)}{i\omega}, \quad (2)$$

where ω is the angular frequency and $\sigma = \sigma' + i\sigma''$ is the frequency-dependent conductivity.

Equation (1) will be referred to as the *BNN-relation*. In particular it implies that $\sigma(0)$ and ω_m have the same activation energy. This was actually discovered before the BNN-relation, demonstrating that the dielectric relaxation is due to ionic motion [11]. The correlation between $\sigma(0)$ and $\epsilon_0\Delta\epsilon\omega_m$ is

A phenomenological model for the Meyer-Neldel rule

Jeppé C Dyre

Institute of Mathematics and Physics, Imfufa, University of Roskilde, Postbox 260,
DK-4000 Roskilde, Denmark

Received 18 November 1985, in final form 24 April 1986

Abstract. In this paper it is argued that the generality of the Meyer-Neldel rule compels one to adopt a phenomenological approach if a universally valid model is aimed at. It is shown that there exists only one possible phenomenological model. This model is based on an exponential probability distribution of energy barriers. The model predicts a power-law frequency dependence of the AC conductivity with the exponent s given by $s = 1 - T/T_0$ where T_0 is the characteristic temperature of the Meyer-Neldel rule. It is conjectured that the exponential energy barrier distribution derives from a 'glass transition' at T_0 . The generalisation of the model to account for the compensation effect in other contexts is briefly discussed, using the case of heterogeneous catalysis as an example.

1. Introduction

Semiconductors are characterised by the temperature dependence of their electrical conductivity. If $\sigma(0)$ denotes the DC conductivity one usually writes

$$\sigma(0) = A e^{-\Delta E/kT} \quad (1)$$

where ΔE is the activation energy, k is the Boltzmann constant, T is the temperature, and A is the so-called pre-exponential factor. Almost 50 years ago, Meyer and Neldel (1937) found for some oxide semiconductors that when the semiconductor is prepared or annealed under different conditions, the activation energy varies and that A depends exponentially on ΔE . Their discovery has become known as the Meyer-Neldel (MN) rule. It states that the DC conductivity is given by

$$\sigma(0) = \sigma_{00} e^{\Delta E/kT_0} e^{-\Delta E/kT} \quad (2)$$

where σ_{00} and T_0 are constants within a class of related semiconductors.

The MN rule is an empirical relation which has been observed in very many different semiconductors. These include single-crystal and polycrystalline semiconductors, amorphous semiconductors, organic semiconductors, and even ionically conducting crystals and glasses (Rosenberg *et al* 1968, Roberts 1971, Carlson and Wronski 1979, Dosdale and Brook 1983). The rule applies to chemically closely related semiconductors or to a single semiconductor prepared in various ways. For instance one may vary the degree of non-stoichiometry, the dopant concentration, the oxygen partial pressure at annealing, etc. The MN rule seems to be an almost universal characteristic of semiconductors which have in common only the property of being inhomogeneous from



- 1/78 "TANKER OM EN PRAKSIS" - et matematikprojekt.
 Projekt rapport af: Anne Jensen, Lena Lindenskov, Marianne Kesselhahn og Nicolai Lomholt.
 Vejleder: Anders Madsen
- 2/78 "OPTIMERING" - Menneskets forøgede beherskelsesmuligheder af natur og samfund.
 Projekt rapport af: Tom J. Andersen, Tommy R. Andersen, Gert Krenøe og Peter H. Lassen
 Vejleder: Bernhelm Boss.
- 3/78 "OPCAVESAMLING", breddekursus i fysik.
 Af: Lasse Rasmussen, Aage Bonde Kræmmer og Jens Højgaard Jensen.
- 4/78 "TRE ESSAYS" - om matematikundervisning, matematiklæreruddannelsen og videnskabsrindalismen.
 Af: Mogens Niss
 Nr. 4 er p.t. udgået.
- 5/78 "BIBLIOGRAFISK VEJLEDNING til studiet af DEN MODERNE FYSIKS HISTORIE".
 Af: Helge Kragh.
 Nr. 5 er p.t. udgået.
- 6/78 "NOGLE ARTIKLER OG DEBATINDLÆG OM - læreruddannelse og undervisning i fysik, og - de naturvidenskabelige fags situation efter studenteroprøret".
 Af: Karin Beyer, Jens Højgaard Jensen og Bent C. Jørgensen.
- 7/78 "MATEMATIKKENS FORHOLD TIL SAMFUNDSØKONOMIEN".
 Af: B.V. Gnedenko.
 Nr. 7 er udgået.
- 8/78 "DYNAMIK OG DIAGRAMMER". Introduktion til energy-bond-graph formalismen.
 Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 9/78 "OM PRAKSIS' INDFLYDELSE PÅ MATEMATIKKENS UDVIKLING". - Motiver til Kepler's: "Nova Stereometria Doliorum Vinariorum".
 Projekt rapport af: Lasse Rasmussen.
 Vejleder: Anders Madsen.
-
- 10/79 "TERMODYNAMIK I GYMNASIET".
 Projekt rapport af: Jan Christensen og Jeanne Mortensen,
 Vejledere: Karin Beyer og Peder Voetmann Christiansen.
- 11/79 "STATISTISKE MATERIALER".
 Af: Jørgen Larsen.
- 12/79 "LINEÆRE DIFFERENTIALLIGNINGER OG DIFFERENTIALLIGNINGSSYSTEMER".
 Af: Mogens Brun Heefelt.
 Nr. 12 er udgået.
- 13/79 "CAVENDISH'S FORSØG I GYMNASIET".
 Projekt rapport af: Gert Kreinøe.
 Vejleder: Albert Chr. Paulsen.
- 14/79 "BOOKS ABOUT MATHEMATICS: History, Philosophy, Education, Models, System Theory, and Works of".
 Af: Else Høyrup.
 Nr. 14 er p.t. udgået.
- 15/79 "STRUKTUREL STABILITET OG KATASTROFER i systemer i og udenfor termodynamisk ligevægt".
 Specialeopgave af: Leif S. Striegler.
 Vejleder: Peder Voetmann Christiansen.
- 16/79 "STATISTIK I KRÆFTFORSKNINGEN".
 Projekt rapport af: Michael Olsen og Jørn Jensen.
 Vejleder: Jørgen Larsen.
- 17/79 "AT SPØRGE OG AT SVARE i fysikundervisningen".
 Af: Albert Christian Paulsen.
- 18/79 "MATHEMATICS AND THE REAL WORLD", Proceedings af an International Workshop, Roskilde University Centre, Denmark, 1978.
 Preprint.
 Af: Bernhelm Booss og Mogens Niss (eds.)
- 19/79 "GEOMETRI, SKOLE OG VIRKELIGHED".
 Projekt rapport af: Tom J. Andersen, Tommy R. Andersen og Per H.H. Larsen.
 Vejleder: Mogens Niss.
- 20/79 "STATISTISKE MODELLER TIL BESTEMMELSE AF SIKRE DOSER FOR CARCINOGENE STOFFER".
 Projekt rapport af: Michael Olsen og Jørn Jensen.
 Vejleder: Jørgen Larsen
- 21/79 "KONTROL I GYMNASIET-FORMÅL OG KONSEKVENSER".
 Projekt rapport af: Crilles Bacher, Per S.Jensen, Preben Jensen og Torben Nysteen.
- 22/79 "SEMIOTIK OG SYSTEMEGENSKABER (1)".
 1-port lineært response og støj i fysikken.
 Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 23/79 "ON THE HISTORY AF EARLY WAVE MECHANICS - with special emphasis on the role af reality".
 Af: Helge Kragh.
-
- 24/80 "MATEMATIKOPFATTELSE HOS 2.G'ERE".
 a+b
 1. En analyse. 2. Interviewmateriale.
 Projekt rapport af: Jan Christensen og Knud Lindhardt Rasmussen.
 Vejleder: Mogens Niss.
- 25/80 "EKSAMENSOPGAVER", Dybdemodulet/fysik 1974-79.
- 26/80 "OM MATEMATISKE MODELLER".
 En projekt rapport og to artikler.
 Af: Jens Højgaard Jensen m.fl.
- 27/80 "METHODOLOGY AND PHILOSOPHY AF SCIENCE IN PAUL DIRAC'S PHYSICS".
 Af: Helge Kragh.
- 28/80 "DILENTRISK RELAXATION - et forslag til en ny model bygget på væskernes viscoelastiske egenskaber".
 Projekt rapport af: Gert Kreinøe.
 Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 29/80 "ODIN - undervisningsmateriale til et kursus i differentiaalligningsmodeller".
 Projekt rapport af: Tommy R. Andersen, Per H.H. Larsen og Peter H. Lassen.
 Vejleder: Mogens Brun Heefelt.
- 30/80 "FUSIONSENERGIEN - - - ATOMSAMFUNDETS ENDESTATION".
 Af: Oluf Danielsen.
 Nr. 30 er udgået.
- 31/80 "VIDENSKABSTEORETISKE PROBLEMER VED UNDERVISNINGSSYSTEMER BASERET PÅ MÆNGDELÆRE".
 Projekt rapport af: Troels Lange og Jørgen Karrebæk.
 Vejleder: Stig Andur Pedersen.
 Nr. 31 er p.t. udgået.
- 32/80 "POLYMERE STOFFERS VISCOELASTISKE EGENSKABER - BELYST VED HJÆLP AF MEKANISKE IMPEDANSMÅLINGER - GER MOSSBAUEREFFEKTIVITÄT".
 Projekt rapport af: Crilles Bacher og Preben Jensen.
 Vejledere: Niels Boye Olsen og Peder Voetmann Christiansen.
- 33/80 "KONSTITUERING AF FAG INDEN FOR TEKNISK - NATURVIDENSKABELIGE UDDANNELSER. I-II".
 Af: Arne Jakobsen.
- 34/80 "ENVIRONMENTAL IMPACT AF WIND ENERGY UTILIZATION".
 ENERGY SERIES NO. I.
 Af: Bent Sørensen
 Nr. 34 er udgået.

- 35/80 "HISTORISKE STUDIER I DEN NYERE ATOMFYSIKS UDVIKLING".
Af: Helge Kragh.
- 36/80 "HVAD ER MENINGEN MED MATEMATIKUNDERVISNINGEN?".
Fire artikler.
Af: Mogens Niss.
- 37/80 "RENEWABLE ENERGY AND ENERGY STORAGE".
ENERGY SERIES NO. 2.
Af: Bent Sørensen.
-
- 38/81 "TIL EN HISTORIE TEORI OM NATURERKENDELSE, TEKNOLOGI OG SAMFUND".
Projektrapport af: Erik Gade, Hans Hedal, Henrik Lau og Finn Physant.
Vejledere: Stig Andur Pedersen, Helge Kragh og Ib Thiersen.
Nr. 38 er p.t. udgået.
- 39/81 "TIL KRITIKKEN AF VÆKSTØKONOMIEN".
Af: Jens Højgaard Jensen.
- 40/81 "TELEKOMMUNIKATION I DANMARK - oplæg til en teknologivurdering".
Projektrapport af: Arne Jørgensen, Bruno Petersen og Jan Vedde.
Vejleder: Per Nørgaard.
- 41/81 "PLANNING AND POLICY CONSIDERATIONS RELATED TO THE INTRODUCTION OF RENEWABLE ENERGY SOURCES INTO ENERGY SUPPLY SYSTEMS".
ENERGY SERIES NO. 3.
Af: Bent Sørensen.
- 42/81 "VIDENSKAB TEORI SAMFUND - En introduktion til materialistiske videnskabsopfattelser".
Af: Helge Kragh og Stig Andur Pedersen.
- 43/81 1. "COMPARATIVE RISK ASSESSMENT OF TOTAL ENERGY SYSTEMS".
2. "ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF DECENTRALIZATION".
ENERGY SERIES NO. 4.
Af: Bent Sørensen.
- 44/81 "HISTORISKE UNDERSØGELSER AF DE EKSPERIMENTELLE FORUDSÆTNINGER FOR RUTHERFORDS ATOMMODEL".
Projektrapport af: Niels Thor Nielsen.
Vejleder: Bent C. Jørgensen.
-
- 45/82 Er aldrig udkommet.
- 46/82 "EKSEMPLARISK UNDERVISNING OG FYSISK ERKENDELSE-
1+11 ILLUSTRERET VED TO EKSEMPLER".
Projektrapport af: Torben O. Olsen, Lasse Rasmussen og Niels Dreyer Sørensen.
Vejleder: Bent C. Jørgensen.
- 47/82 "BARSEBÄCK OG DET VÆRST OFFICIELT-TÆNKELIGE UHELD".
ENERGY SERIES NO. 5.
Af: Bent Sørensen.
- 48/82 "EN UNDERSØGELSE AF MATEMATIKUNDERVISNINGEN PÅ ADGANGSKURSUS TIL KØBENHAVNS TEKNIKUM".
Projektrapport af: Lis Eilertzen, Jørgen Karrebæk, Troels Lange, Preben Nørregaard, Lissi Pedersen, Laust Rishøj, Lill Røn og Isac Showiki.
Vejleder: Mogens Niss.
- 49/82 "ANALYSE AF MULTISPEKTRALE SATELLITBILLEDER".
Projektrapport af: Preben Nørregaard.
Vejledere: Jørgen Larsen og Rasmus Ole Rasmussen.
- 50/82 "HERSLEV - MULIGHEDER FOR VEDVARENDE ENERGI I EN LANDSBY".
ENERGY SERIES NO. 6.
Rapport af: Bent Christensen, Bent Hove Jensen, Dennis B. Møller, Bjarne Laursen, Bjarne Lillethorup og Jacob Mørch Pedersen.
Vejleder: Bent Sørensen.
- 51/82 "HVAD KAN DER GØRES FOR AT AFHJÆLPE PIGERS BLOKERING OVERFOR MATEMATIK?".
Projektrapport af: Lis Eilertzen, Lissi Pedersen, Lill Røn og Susanne Stender.
- 52/82 "DESUSPENSION OF SPLITTING ELLIPTIC SYMBOLS".
Af: Bernhelm Booss og Krzysztof Wojciechowski.
- 53/82 "THE CONSTITUTION OF SUBJECTS IN ENGINEERING EDUCATION".
Af: Arne Jacobsen og Stig Andur Pedersen.
- 54/82 "FUTURES RESEARCH" - A Philosophical Analysis of Its Subject-Matter and Methods.
Af: Stig Andur Pedersen og Johannes Witt-Hansen.
- 55/82 "MATEMATISKE MODELLER" - Litteratur på Roskilde Universitetsbibliotek.
En biografi.
Af: Else Høystrup.
Vedr. tekst nr. 55/82 se også tekst nr. 62/83.
- 56/82 "EN - TO - MANGE" -
En undersøgelse af matematisk økologi.
Projektrapport af: Troels Lange.
Vejleder: Anders Madsen.
-
- 57/83 "ASPECT EKSPERIMENTET"-
Skjulte variable i kvantemekanikken?
Projektrapport af: Tom Juul Andersen.
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen.
Nr. 57 er udgået.
- 58/83 "MATEMATISKE VANDRINGER" - Modelbetragtninger over spredning af dyr mellem småbiotoper i agerlandet.
Projektrapport af: Per Hammershøj Jensen og Lene Vagn Rasmussen.
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 59/83 "THE METHODOLOGY OF ENERGY PLANNING".
ENERGY SERIES NO. 7.
Af: Bent Sørensen.
- 60/83 "MATEMATISK MODEKSPERTISE"- et eksempel.
Projektrapport af: Erik O. Gade, Jørgen Karrebæk og Preben Nørregaard.
Vejleder: Anders Madsen.
- 61/83 "FYSIKS IDEOLOGISKE FUNKTION, SOM ET EKSEMPEL PÅ EN NATURVIDENSKAB - HISTORISK SET".
Projektrapport af: Annette Post Nielsen.
Vejledere: Jens Høystrup, Jens Højgaard Jensen og Jørgen Vogelius.
- 62/83 "MATEMATISKE MODELLER" - Litteratur på Roskilde Universitetsbibliotek.
En biografi 2. rev. udgave.
Af: Else Høystrup.
- 63/83 "GREATING ENERGY FUTURES: A SHORT GUIDE TO ENERGY PLANNING".
ENERGY SERIES No. 8.
Af: David Crossley og Bent Sørensen.
- 64/83 "VON MATEMATIK UND KRIEG".
Af: Bernhelm Booss og Jens Høystrup.
- 65/83 "ANVENDT MATEMATIK - TEORI ELLER PRAKSIS".
Projektrapport af: Per Hedegård Andersen, Kirsten Habekost, Carsten Holst-Jensen, Annelise von Moos, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.
Vejledere: Bernhelm Booss og Klaus Grünbaum.
- 66/83 "MATEMATISKE MODELLER FOR PERIODISK SELEKTION I ESCHERICHIA COLI".
Projektrapport af: Hanne Lisbet Andersen, Ole Richard Jensen og Klavs Frisdahl.
Vejledere: Jørgen Larsen og Anders Hede Madsen.
- 67/83 "ELEPSOIDE METODEN - EN NY METODE TIL LINEÆR PROGRAMMERING?".
Projektrapport af: Lone Billmann og Lars Boye.
Vejleder: Mogens Brun Heefelt.
- 68/83 "STOKASTISKE MODELLER I POPULATIONSGENETIK" - til kritikken af teoriladede modeller.
Projektrapport af: Lise Odgård Gade, Susanne Hansen, Michael Hviid og Frank Mølgård Olsen.
Vejleder: Jørgen Larsen.

- 69/83 "ELEVFORUDSÆTNINGER I FYSIK"
- en test i l.g med kommentarer.
Af: Albert C. Paulsen.
- 70/83 "INDLÆRINGS - OG FORMIDLINGSPROBLEMER I MATEMATIK PÅ VOKSENUNDERVISNINGSNIVEAU".
Projekt rapport af: Hanne Lisbet Andersen, Torben J. Andreasen, Svend Åge Houmann, Helle Glerup Jensen, Keld Fl. Nielsen, Lene Vagn Rasmussen.
Vejleder: Klaus Grünbaum og Anders Hede Madsen.
- 71/83 "PIGER OG FYSIK"
- et problem og en udfordring for skolen?
Af: Karin Beyer, Sussann Blegaa, Birthe Olsen, Jette Reich og Mette Vedelsby.
- 72/83 "VERDEN IFØLGE PEIRCE" - to metafysiske essays, om og af C.S Peirce.
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 73/83 "EN ENERGIANALYSE AF LANDBRUG"
- økologisk contra traditionelt.
ENERGY SERIES NO. 9
Specialeopgave i fysik af: Bent Hove Jensen.
Vejleder: Bent Sørensen.
-
- 74/84 "MINIATURISERING AF MIKROELEKTRONIK" - om videnskabeliggjort teknologi og nytten af at lære fysik.
Projekt rapport af: Bodil Harder og Linda Szkotak Jensen.
Vejledere: Jens Højgaard Jensen og Bent C. Jørgensen.
- 75/84 "MATEMATIKUNDERVISNINGEN I FREMTIDENS GYMNASIUM"
- Case: Lineær programmering.
Projekt rapport af: Morten Blomhøj, Klavs Frisdahl og Frank Mølgaard Olsen.
Vejledere: Mogens Brun Heefelt og Jens Bjørneboe.
- 76/84 "KERNEKRAFT I DANMARK?" - Et høringssvar indkaldt af miljøministeriet, med kritik af miljøstyrelsens rapporter af 15. marts 1984.
ENERGY SERIES No. 10
Af: Niels Boye Olsen og Bent Sørensen.
- 77/84 "POLITISKE INDEKS - FUP ELLER FAKTA?"
Opinionsundersøgelser belyst ved statistiske modeller.
Projekt rapport af: Svend Åge Houmann, Keld Nielsen og Susanne Stender.
Vejledere: Jørgen Larsen og Jens Bjørneboe.
- 78/84 "JÆVSTRØMSLEDNINGSEVNE OG GITTERSTRUKTUR I AMORFT GERMANIUM".
Specialrapport af: Hans Heddal, Frank C. Ludvigsen og Finn C. Physant.
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 79/84 "MATEMATIK OG ALMENDANNELSE".
Projekt rapport af: Henrik Coster, Mikael Wennerberg Johansen, Povl Kattler, Birgitte Lydholm og Morten Overgaard Nielsen.
Vejleder: Bernhelm Booss.
- 80/84 "KURSUSMATERIALE TIL MATEMATIK B".
Af: Mogens Brun Heefelt.
- 81/84 "FREKVENSafhængig LEDNINGSEVNE I AMORFT GERMANIUM".
Specialrapport af: Jørgen Wind Petersen og Jan Christensen.
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 82/84 "MATEMATIK - OG FYSIKUNDERVISNINGEN I DET AUTOMATISEREDE SAMFUND".
Rapport fra et seminar afholdt i Hvidovre 25-27 april 1983.
Red.: Jens Højgaard Jensen, Bent C. Jørgensen og Mogens Niss.
- 83/84 "ON THE QUANTIFICATION OF SECURITY":
PEACE RESEARCH SERIES NO. 1
Af: Bent Sørensen
nr. 83 er p.t. udgået
- 84/84 "NOGLE ARTIKLER OM MATEMATIK, FYSIK OG ALMENDANNELSE".
Af: Jens Højgaard Jensen, Mogens Niss m. fl.
- 85/84 "CENTRIFUGALREGULATORER OG MATEMATIK".
Specialrapport af: Per Hedegård Andersen, Carsten Holst-Jensen, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
- 86/84 "SECURITY IMPLICATIONS OF ALTERNATIVE DEFENSE OPTIONS FOR WESTERN EUROPE".
PEACE RESEARCH SERIES NO. 2
Af: Bent Sørensen.
- 87/84 "A SIMPLE MODEL OF AC HOPPING CONDUCTIVITY IN DISORDERED SOLIDS".
Af: Jeppe C. Dyre.
- 88/84 "RISE, FALL AND RESURRECTION OF INFINITESIMALS".
Af: Detlef Laugwitz.
- 89/84 "FJERNVARMEOPTIMERING".
Af: Bjarne Lillethorup og Jacob Mørch Pedersen.
- 90/84 "ENERGI I L.G - EN TEORI FOR TILRETTELÆGGELSE".
Af: Albert Chr. Paulsen.
-
- 91/85 "KVANTETEORI FOR GYMNASIET".
1. Lærervejledning
Projekt rapport af: Biger Lundgren, Henning Sten Hansen og John Johansson.
Vejleder: Torsten Meyer.
- 92/85 "KVANTETEORI FOR GYMNASIET".
2. Materiale
Projekt rapport af: Biger Lundgren, Henning Sten Hansen og John Johansson.
Vejleder: Torsten Meyer.
- 93/85 "THE SEMIOTICS OF QUANTUM - NON - LOCALITY".
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 94/85 "TREENIGHEDEN BOURBAKI - generalen, matematikeren og ånden".
Projekt rapport af: Morten Blomhøj, Klavs Frisdahl og Frank M. Olsen.
Vejleder: Mogens Niss.
- 95/85 "AN ALTERNATIV DEFENSE PLAN FOR WESTERN EUROPE".
PEACE RESEARCH SERIES NO. 3
Af: Bent Sørensen
- 96/85 "ASPEKTER VED KRAFTVARMEFORSYNING".
Af: Bjarne Lillethorup.
Vejleder: Bent Sørensen.
- 97/85 "ON THE PHYSICS OF A.C. HOPPING CONDUCTIVITY".
Af: Jeppe C. Dyre.
- 98/85 "VALGMULIGHEDER I INFORMATIONSAlderEN".
Af: Bent Sørensen.
- 99/85 "Der er langt fra Q til R".
Projekt rapport af: Niels Jørgensen og Mikael Klintorp.
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
- 100/85 "TALSystEMETS OPBYGNING".
Af: Mogens Niss.
- 101/85 "EXTENDED MOMENTUM THEORY FOR WINDMILLS IN PERTURBATIVE FORM".
Af: Ganesh Sengupta.
- 102/85 OPSTILLING OG ANALYSE AF MATEMATISKE MODELLER, BELYST VED MODELLER OVER KØERS FODEROPTAGELSE OG - OMSÆTNING".
Projekt rapport af: Lis Eilertzen, Kirsten Habekost, Lill Røn og Susanne Stender.
Vejleder: Klaus Grünbaum.

- 103/85 "ØDSLE KOLDKRIGERE OG VIDENSKABENS LYSE IDEER".
 Projekt rapport af: Niels Ole Dam og Kurt Jensen.
 Vejleder: Bent Sørensen.
- 104/85 "ANALOGREGNEMASKINEN OG LORENZLIGNINGER".
 Af: Jens Jæger.
- 105/85 "THE FREQUENCY DEPENDENCE OF THE SPECIFIC HEAT OF THE GLASS TRANSITION".
 Af: Tage Christensen.
- "A SIMPLE MODEL OF AC HOPPING CONDUCTIVITY".
 Af: Jeppe C. Dyre.
 Contributions to the Third International Conference on the Structure of Non - Crystalline Materials held in Grenoble July 1985.
- 106/85 "QUANTUM THEORY OF EXTENDED PARTICLES".
 Af: Bent Sørensen.
- 107/85 "EN MYG GØR INGEN EPIDEMI".
 - flodblindhed som eksempel på matematisk modellering af et epidemiologisk problem.
 Projekt rapport af: Per Hedegård Andersen, Lars Boye, Carsten Holst Jensen, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.
 Vejleder: Jesper Larsen.
- 108/85 "APPLICATIONS AND MODELLING IN THE MATHEMATICS CURRICULUM" - state and trends -
 Af: Mogens Niss.
- 109/85 "COX I STUDIETIDEN" - Cox's regressionsmodel anvendt på studenteroplysninger fra RUC.
 Projekt rapport af: Mikael Wennerberg Johansen, Poul Kattler og Torben J. Andreassen.
 Vejleder: Jørgen Larsen.
- 110/85 "PLANNING FOR SECURITY".
 Af: Bent Sørensen
- 111/85 "JORDEN RUNDT PÅ FLADE KORT".
 Projekt rapport af: Birgit Andresen, Beatriz Quinones og Jimmy Staal.
 Vejleder: Mogens Niss.
- 112/85 "VIDENSKABELIGGØRELSE AF DANSK TEKNOLOGISK INNOVATION FREM TIL 1950 - BELYST VED EKSEMPLER".
 Projekt rapport af: Erik Odgaard Gade, Hans Hedal, Frank C. Ludvigsen, Annette Post Nielsen og Finn Physant.
 Vejleder: Claus Bryld og Bent C. Jørgensen.
- 113/85 "DESUSPENSION OF SPLITTING ELLIPTIC SYMBOLS II".
 Af: Bernhelm Booss og Krzysztof Wojciechowski.
- 114/85 "ANVENDELSE AF GRAFISKE METODER TIL ANALYSE AF KONTIGENSTABELLER".
 Projekt rapport af: Lone Billmann, Ole R. Jensen og Anne-Lise von Moos.
 Vejleder: Jørgen Larsen.
- 115/85 "MATEMATIKKENS UDVIKLING OP TIL RENÆSSANCEN".
 Af: Mogens Niss.
- 116/85 "A PHENOMENOLOGICAL MODEL FOR THE MEYER-NELDEL RULE".
 Af: Jeppe C. Dyre.
- 117/85 "KRAFT & FJERNVARMEOPTIMERING".
 Af: Jacob Mørch Pedersen.
 Vejleder: Bent Sørensen
- 118/85 "TILFÆLDIGHEDEN OG NØDVENDIGHEDEN IFØLGE PEIRCE OG FYSIKKEN".
 Af: Peder Voetmann Christiansen
- 120/86 "ET ANTAL STATISTISKE STANDARDMODELLER".
 Af: Jørgen Larsen
- 121/86 "SIMULATION I KONFINUERT TID".
 Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 122/86 "ON THE MECHANISM OF GLASS IONIC CONDUCTIVITY".
 Af: Jeppe C. Dyre.
- 123/86 "GYMNASIEFYSIKKEN OG DEN STORE VERDEN".
 Fysiklærerforeningen, IMFUFA, RUC.
- 124/86 "OPGAVESAMLING I MATEMATIK".
 Samtlige opgaver stillet i tiden 1974-jan. 1986.
- 125/86 "UVBY, 8 - systemet - en effektiv fotometrisk spektral-klassifikation af B-, A- og F-stjerner".
 Projekt rapport af: Birger Lundgren.
- 126/86 "OM UDVIKLINGEN AF DEN SPECIELLE RELATIVITETSTEORI".
 Projekt rapport af: Lise Odgaard & Linda Szkotak Jensen
 Vejledere: Karin Beyer & Stig Andur Pedersen.
- 127/86 "GALOIS' BIDRAG TIL UDVIKLINGEN AF DEN ABSTRAKTE ALGEBRA".
 Projekt rapport af: Pernille Sand, Heine Larsen & Lars Frandsen.
 Vejleder: Mogens Niss.
- 128/86 "SMÅRYB" - en ikke-standard analyse.
 Projekt rapport af: Niels Jørgensen & Mikael Klintorp.
 Vejleder: Jeppe Dyre.
- 129/86 "PHYSICS IN SOCIETY"
 Lecture Notes 1983 (1986)
 Af: Bent Sørensen
- 130/86 "Studies in Wind Power"
 Af: Bent Sørensen
- 131/86 "FYSIK OG SAMFUND" - Et integreret fysik/historie-projekt om naturanskuelsens historiske udvikling og dens samfundsmæssige betingethed.
 Projekt rapport af: Jakob Heckscher, Søren Brønd, Andy Wierød.
 Vejledere: Jens Høyrup, Jørgen Vogelius, Jens Højgaard Jensen.
- 132/86 "FYSIK OG DANNEELSE"
 Projekt rapport af: Søren Brønd, Andy Wierød.
 Vejledere: Karin Beyer, Jørgen Vogelius.
- 133/86 "CHERNOBYL ACCIDENT: ASSESSING THE DATA. ENERGY SERIES NO. 15.
 Af: Bent Sørensen.
-
- 134/87 "THE D.C. AND THE A.C. ELECTRICAL TRANSPORT IN AsSeTe SYSTEM"
 Authors: M.B.El-Den, N.B.Olsen, Ib Høst Pedersen, Petr Visčor
- 135/87 "INTUITIONISTISK MATEMATIKS METODER OG ERKENDELSESTEORETISKE FORUDSÆTNINGER"
 MATEMATIKSPECIALE: Claus Larsen
 Vejledere: Anton Jensen og Stig Andur Pedersen
- 136/87 "Mystisk og naturlig filosofi: En skitse af kristendommens første og andet møde med græsk filosofi"
 Projekt rapport af Frank Colding Ludvigsen
 Vejledere: Historie: Ib Thiersen
 Fysik: Jens Højgaard Jensen
- 137/87 "HOPMODELLER FOR ELEKTRISK LEDNING I UORDNEDE FASTE STOFFER" - Resume af licentiatafhandling
 Af: Jeppe Dyre
 Vejledere: Niels Boye Olsen og Peder Voetmann Christiansen.
- 119/86 "DET ER GANSKE VIST -- EUKLIDS FEMTE POSTULAT KUNNE NOK SKABE RØRE I ANDEDAMMEN".
 Af: Iben Maj Christiansen
 Vejleder: Mogens Niss.