

IMPEDANZMESSUNGEN ZUR BESTIMMUNG  
DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEITEN  
VON ZINKSILICATEN UND PHOSPHATEN  
IM TEMPERATURBEREICH  
 $300^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1500^{\circ}\text{C}$

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physikerin Sylvia Flügel  
geboren am 17.05.1979 in Halberstadt

**Gutachter:**

1. **HDoz. Dr. sc. nat. Doris Ehrt**  
Otto-Schott-Institut für Materialforschung  
Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. **Prof. Dr. rer nat. Dr.-Ing. habil. Christian Rüssel**  
Otto-Schott-Institut für Materialforschung  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

**Tag der öffentlichen Verteidigung: 09.07.2014**

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Grundlagen</b>	<b>5</b>
1.1 Der glasige Zustand . . . . .	5
1.2 Die spezifische elektrische Leitfähigkeit als physikalische Eigenschaft von Gläsern und deren Schmelzen . . . . .	8
1.2.1 Definition und Einordnung . . . . .	8
1.2.2 Mikroskopische Betrachtungen und Gleichstromleitfähigkeit . . .	10
1.2.3 Aus der Viskosität abgeleitete Modelle zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	12
1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	16
1.3.1 Messprinzip und Grenzen der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie . . . . .	17
1.3.2 Modellierung des Ersatzschaltbildes . . . . .	19
<b>2 Experimentelles</b>	<b>23</b>
2.1 Glassysteme . . . . .	23
2.1.1 Zinksilicate . . . . .	23
2.1.2 Metaphosphate . . . . .	28
2.2 Messaufbau und Durchführung der Impedanzmessungen . . . . .	30
2.2.1 Tablettenmessung . . . . .	31
2.2.2 Doppelzylindermessung . . . . .	33
2.3 Weitere Messungen zur Probencharakterisierung . . . . .	36
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>40</b>
3.1 Zinksilicate . . . . .	40
3.1.1 Charakterisierung . . . . .	40
3.1.2 Auswertung der Impedanzspektren . . . . .	42
3.1.3 Elektrische Leitfähigkeiten . . . . .	44
3.1.4 Anwendung der Modellgleichungen . . . . .	59
3.2 Metaphosphate . . . . .	68
3.2.1 Charakterisierung . . . . .	68
3.2.2 Auswertung der Impedanzspektren . . . . .	73
3.2.3 Elektrische Leitfähigkeiten . . . . .	75
3.2.4 Anwendung der Modellgleichungen . . . . .	83
3.3 Vergleich der Glassysteme . . . . .	86
3.3.1 Struktur, Besonderheiten und charakteristische Eigenschaften . .	86
3.3.2 Impedanzspektren . . . . .	88

---

3.3.3	Elektrische Leitfähigkeiten . . . . .	90
3.3.4	Ergebnisse der Modellgleichungen . . . . .	95
<b>Zusammenfassung</b>		<b>98</b>
<b>Anhang</b>		<b>101</b>
<b>A Zusätzliche Auswertungen</b>		<b>101</b>
A.1	Modellberechnungen der Zinksilicate . . . . .	102
A.2	Modellberechnungen der Phosphate . . . . .	103
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>104</b>
<b>Danksagung</b>		<b>112</b>
<b>Selbständigkeitserklärung</b>		<b>113</b>

# Abkürzungsverzeichnis

$E_a$	Aktivierungsenergie
$\hat{I}(\omega)$	komplexe Schreibweise des frequenzabhängigen Stroms, Wechselstrom
$\hat{U}(\omega)$	komplexe Schreibweise der frequenzabhängigen Spannung, Wechselspannung
$T_g$	Transformationstemperatur, Glasübergangstemperatur
$T_s$	Schmelztemperatur
Mol%	Molprozent
TABM	Tablettenmessung
DZM	(Koaxial)Doppelzylindermessung
FF	Festfrequenz
NWB	Netzwerkbilder
NWW	Netzwerkwanler
ZWO	Zwischenoxid
BO	Bridging Oxygen, „Brückensauerstoffion“
NBO	Non-Bridging Oxygen, „Trennstellensauerstoffion“
MAE	Mischalkaliefekt
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Abb.	Abbildung
Abs.	Abschnitt, Kapitel
Gl.	Gleichung
Ref.	Referenz
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
vgl.	vergleiche
d. h.	das heißt
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
i. d. R.	in der Regel

# Einleitung

Ob als Fensterglas, optisches Glas, medizinisches Implantat oder Datenübertragungskabel - das Besondere an dem Werkstoff Glas bzw. Glaskeramik ist seine vielfältige Einsatzmöglichkeit in den unterschiedlichsten Bereichen. Glas ist seit Tausenden von Jahren bekannt, auf die unterschiedlichsten Anwendungen speziell angepasst und doch nicht vollständig verstanden [1]. Modellvorstellungen zum Verständnis der Struktur des Glases und zur Beschreibung der Vorgänge im Glas entstanden in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts und sind bis in die Gegenwart Gegenstand der Forschung [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Die experimentelle Beobachtung der Struktur nichtkristalliner Materialien wie Gläsern mit Hilfe von abbildenden (Rasterkraftmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie) oder spektroskopischen (Kernspinresonanzspektroskopie, Röntgenabsorptionsspektroskopie) Methoden ist auf Grund der nicht vorhandenen Fernordnung der Atome lediglich auf deren Nahordnung beschränkt. Aus dieser Einschränkung der experimentellen Abbildungsmöglichkeit von Gläsern verglichen mit kristallinen Festkörpern und durch die rasante Weiterentwicklung der Computertechnologie in den letzten Jahrzehnten nehmen die theoretischen Beschreibungen nichtkristalliner Substanzen mit Hilfe von Computersimulationen deutlich zu und helfen beim Aufklären der Struktur von Gläsern [10, 11, 12, 13]. Der Vergleich der Ergebnisse aus diesen Simulationen mit experimentellen Beobachtungen erfordert eine Zusammenarbeit von Theorie und Experiment.

Ein bis heute für oxidische Gläser angewandtes Strukturmodell des unendlichen, unregelmäßigen Netzwerks (*Continuous Random Network - CRN*) beruht auf der *Netzwerkhypothese* von Zachariasen [2, 3] (siehe Abs. 1.1). Weiterentwicklungen und Erweiterungen auf andere Glassysteme folgten beispielsweise durch Greaves [14, 15] und Gaskell [16].

Dabei stehen vor allem die dynamischen Eigenschaften wie beispielsweise der Transport und Umbau von molekularen Baugruppen, beschrieben durch die Viskosität, im Mittelpunkt [17]. Es existieren diverse Modelle und Gleichungen, die die temperaturabhängige Viskosität von Gläsern beschreiben, wobei in der Regel eine Unterteilung des Temperaturbereichs in  $T < T_g$  und  $T > T_g$ , mit  $T_g$  als Glasübergangstemperatur, vorgenommen

wird. Für  $T < T_g$  handelt es sich um einen einfach *ARRHENIUS*-aktivierten Prozess mit einer bestimmten Aktivierungsenergie  $E_a$ . Für  $T > T_g$  ist die Beschreibung im Allgemeinen komplexer, was durch eine temperaturabhängige Aktivierungsenergie  $E_a(T)$  beschrieben werden kann. In den 50er und 60er Jahren des letzten Jahrhunderts entwarfen Adam und Gibbs [4, 5] eine molekular-kinetische Theorie, die die Temperaturabhängigkeit des molekular-dynamischen bzw. dielektrischen Relaxationsverhaltens in glasbildenden Flüssigkeiten erklärt. Ihr liegt die Idee zu Grunde, dass man bei tiefen Temperaturen die Relaxationsdynamik als eine Reihe von einzelnen Ereignissen beschreiben kann, bei der ein Unterbereich der Flüssigkeit zu einer neuen lokalen Anordnung relaxiert. Diese Umordnungen sind keine einzelnen Sprünge von Atomen wie beispielsweise in Kristallen, sondern wirken zusammen [18]. Das *Free Volume Modell*, entwickelt in den 60er bis 70er Jahren von Cohen und Grest [19], beschreibt das Viskositätsverhalten in Gläsern unter der Annahme, dass sich die Atome nur dann bewegen können, wenn Platz ("freies Volumen") da ist. Dabei befinden sich die Atome in Zellen, die durch ihre nächsten Nachbarn definiert werden. Überschreitet das "Zellen-Volumen" einen kritischen Wert, kann das "freie Volumen" zwischen den anderen Zellen umverteilt werden. Diese Umverteilungen erlauben den Atomen zu diffundieren.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den elektrischen Leitfähigkeiten von Gläsern und deren Schmelzen. In Analogie zur Viskosität handelt es sich hier ebenfalls um eine Transporteigenschaft, bei der die meist schwach gebundenen Kationen des Netzwerkwanderanteils transportiert werden und die sich von der Schmelz- bis zur Raumtemperatur um mehrere Dekaden ändert. Sie steigt im Gegensatz zur Viskosität mit der Temperatur an. Ähnlich wie für die Viskosität beschrieben, kann eine Unterteilung des Temperaturbereichs in  $T < T_g$  und  $T > T_g$  vorgenommen werden und es lassen sich ähnliche Modelle und Gleichungen auf die Daten anwenden.

Das *Concept of Mismatch and Relaxation (CMR)* von Funke et al. [7] beschreibt die Dynamik mobiler Ionen in Kristallen, Gläsern und Schmelzen und beruht auf der Annahme, dass jede Translationsbewegung eines Ions ein Ungleichgewicht zwischen dem Ion und seiner Nachbarschaft verursacht. Die Relaxation des Systems kann dann auf zwei Arten stattfinden. Entweder führt das Ion selbst eine Rückwärtsbewegung aus oder im Gitter kommt es zu einer Umordnung der benachbarten Ionen. In ionischen Schmelzen, wo keine beständigen Plätze existieren, kommen beide Arten der Relaxation gleichzeitig vor. Auch Souquet et al. haben die Beschreibung des Ionentransports für Temperaturen unter und vor allem oberhalb von  $T_g$  weiterentwickelt [20, 21, 22].

### **Gegenstand dieser Arbeit**

Wie funktioniert der Ladungstransport in Gläsern und wie verändert er sich möglicherweise mit steigender Temperatur? Welche Rückschlüsse lassen sich aus der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit auf den Prozess des Ionentransports in Schmelzen und Gläsern ziehen? Diese Fragen sind Gegenstand der Forschung [23, 24] und sollen im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen.

Dafür werden elektrische Leitfähigkeiten für spezielle Zinksilicatgläser und -schmelzen im Temperaturbereich von 300°C bis 1500°C und für einzelne Metaphosphate im Temperaturbereich von 300°C bis 1250°C ermittelt. Experimentelle Daten für die elektrischen Leitfähigkeiten von Gläsern existieren meist nur bis Temperaturen von ca. 300°C bzw. bis kurz unterhalb der Transformationstemperatur [25]. Zu höheren Temperaturen bis hin zur Glasschmelze sind experimentelle Daten sehr selten, da es sich um einen aufwändigen, nicht automatisierbaren Messprozess handelt.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 1200°C bis 400°C mit Hilfe einer Vier-Elektroden-Anordnung für ein spezielles Natriumborosilicat wurde 2003 von einer französischen Arbeitsgruppe um C. Simonnet veröffentlicht [26]. Eine Zwei-Elektroden-Messzelle zur Messung der absoluten spezifischen Leitfähigkeit von Glas- und Salzschnmelzen ist in [27] beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit werden zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten ebenfalls Zwei-Elektroden-Anordnungen zur Aufnahme von Impedanzspektren benutzt. Sie werden in Abs. 2.2 beschrieben. Die Spektren im Bereich von  $0,1 \text{ Hz} < f < 6 \text{ MHz}$  werden mit Schwerpunkt auf den Widerstand der untersuchten Zusammensetzungen mittels eines speziellen Ersatzschaltbildes analysiert. Daraus werden die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen berechnet und deren Temperaturabhängigkeit ermittelt. Der Beitrag der einzelnen Kationen zur elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der beiden Glassysteme wird ermittelt. Ebenso wird für die Zinksilicate der Einfluss des Netzwerks bzw. das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{ZnO}$  auf den Ladungstransport beschrieben.

Die ermittelten temperaturabhängigen Daten der elektrischen Leitfähigkeit werden auf die drei wichtigen „Drei-Parameter-Gleichungen“ VOGEL-FULCHER-TAMMAN-GLEICHUNG (VFT), AVRAMOV-MILCHEV-GLEICHUNG (AM) [28, 29] und MYEGA-GLEICHUNG von Mauro, Yue, Ellison, Gupta und Allan [8] zur Beschreibung von Viskositäts- und Leitfähigkeitsdaten für Temperaturen  $T > T_g$  angewendet. Die Validität wird überprüft und eine Beschreibung der Gläser mit Hilfe der jeweils drei Parameter angestrebt, um eine Systematik hinsichtlich der Glaszusammensetzung zu erhalten.

## Untersuchte Glassysteme

Reine Silicatgläser sind auf Grund der hohen Schmelz- und Verarbeitungstemperaturen teuer in der Herstellung und deshalb nur für sehr spezielle Anwendungen von Bedeutung. Die hier untersuchten Zinksilicate dienen unter anderem als Modellgläser zur Entwicklung von Datenübertragungskabeln im Automobil und in der Automation mit ganz speziellen Eigenschaften, wie beispielsweise hoher Brechzahl und guter Säure- und Alkaliresistenz. Bei der Herstellung solcher optischer Fasern ist es äußerst wichtig Verunreinigungen bereits beim Schmelzen der Gläser so gering wie möglich zu halten, da diese zu Dämpfungen führen. Dies kann mit Hilfe einer neuen induktiven Schmelztechnologie garantiert werden. Für diese sogenannte *Skull-Melting-Technologie* [30, 31] sind die Kenntnis von elektrischen Leitfähigkeiten und dem Kristallisationsverhalten der Zusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen von entscheidender Bedeutung.

Viele verschiedene Anwendungsmöglichkeiten von Phosphatgläsern beruhen auf ihren Strukturen auf Molekularebene, welche bereits ausgiebig untersucht und dokumentiert wurden [32, 33, 34]. Dabei bilden kovalent über den Sauerstoff gebundene  $\text{PO}_4$ -Tetraeder die Grundlage eines Phosphatglasnetzwerks. Die in dieser Arbeit untersuchten Metaphosphate mit 50 Mol%  $\text{P}_2\text{O}_5$  bilden Kettenstrukturen aus. Sie finden vor allem Anwendung als Laser- und UV-Filtergläser, welche hochrein sein müssen. Die oben erwähnte *Skull-Melting-Technologie* kann auch hier zu einer Verbesserung der Reinheit bei der Herstellung der Phosphatgläser beitragen. Jedoch gibt es für dieses System keine Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten bei hohen Temperaturen bis hin zur Schmelze. Für tiefere Temperaturen existieren Messungen der Ionenleitfähigkeiten von Reau et.al. im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  bei  $T = 200^\circ\text{C}$  [35] und von Rao für Phosphatgläser der Form  $\text{A}_x\text{B}_y\text{P}_3\text{O}_{12}$  bei  $25^\circ\text{C}$  [36]. Des Weiteren beschäftigte sich Abe sehr ausführlich mit dem System der Alkali- und Erdalkaliphosphate bis Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  [37, 38, 39]. Er hat festgestellt, dass für Erdalkalimetaphosphatgläser in diesem Temperaturbereich die Protonenleitfähigkeit den Ladungstransport dominiert.

# Kapitel 1

## Grundlagen

### 1.1 Der glasige Zustand

Dieses Unterkapitel soll einen kurzen Überblick über die Chemie des Glases geben. Genauere Ausführungen sind unter anderem in den Referenzen [40] und [41] zu finden. Glas wird im physikalisch-chemischen Sinne als „eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit“ bezeichnet. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 1.1 die Volumenänderungen von Glas und Kristall bei der Herstellung aus der Schmelze schematisch dargestellt.

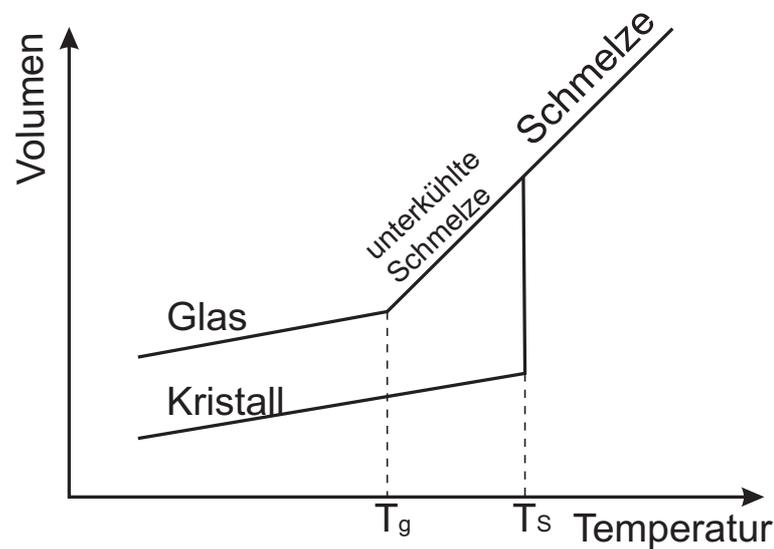


Abbildung 1.1: V(T)-Diagramm zur Veranschaulichung der Definition von Glas

Beim langsamen Abkühlen aus dem schmelzflüssigen für Glas und Kristall gleichen Zustand, kommt es zu einer Volumenverkleinerung bis zur Temperatur  $T_s$ . Bei dieser Temperatur verringert sich für den Kristall das Volumen sprunghaft, um bei weiterer Abkühlung wieder kontinuierlich zu sinken. Dieser Kurvenverlauf entspricht thermodynamischen Gleichgewichtszuständen. Wird hingegen schnell abgekühlt, kommt es

bei  $T_S$  nicht zur Kristallisation und das Volumen verringert sich weiter kontinuierlich. Die Schmelze geht über in den metastabilen Gleichgewichtszustand der „unterkühlten Schmelze“. Bei weiterer Unterkühlung kommt es dann zu einem Abknicken der Kurve, die Schmelze friert ein und es liegt der thermodynamische Ungleichgewichtszustand des Glases vor. Die Temperatur, bei der es zum Abknicken der  $V(T)$ -Kurve und einem linearen Zusammenhang mit kleinerem Anstieg bzw. kleinerem Ausdehnungskoeffizienten als in der Flüssigkeit kommt, wird Transformationstemperatur  $T_g$  genannt. In der Dilatometrie benutzt man genau diesen Effekt zur Bestimmung des  $T_g$ , indem der Schnittpunkt der beiden  $V(T)$ -Geraden ermittelt wird. Die Temperatur des Transformationsbereichs ist eine glasspezifische Größe, die das Glas charakterisiert und den Vernetzungsgrad seiner Bausteine repräsentiert. Sie ist sowohl von der Zusammensetzung des Glases als auch von dessen thermischer Vorgeschichte und den Kühlgeschwindigkeiten abhängig.

Nach Zachariasen bestehen Gläser aus einem unregelmäßigen Netzwerk, das aus den gleichen Struktureinheiten aufgebaut ist wie der entsprechende Kristall, mit dem entscheidenden Unterschied der Anordnung [2, 3]. Für den Kristall sind die Bausteine regelmäßig angeordnet, zeigen Translationssymmetrie und somit Fernordnung. Wohingegen sich im Glas ein *unregelmäßiges Netzwerk* der selben Bausteine ohne Translationssymmetrie, d. h. keine Fernordnung, ausbildet.

Man kann die Kationen und deren Funktion innerhalb des Netzwerks gut mit der *Dietzelschen Feldstärke* [42] beschreiben. Diese Weiterführung der *Netzwerktheorie* berücksichtigte erstmals die Ladung und damit auch die elektrische Wechselwirkung der beteiligten Ionen. Die *Feldstärke nach Dietzel*  $F_D = Z / a^2$  bei der  $Z$  die Wertigkeit des Kations und  $a$  die Summe aus Kation- und Anionradius ist, leitet sich aus dem COULOMB GESETZ ab und betrachtet die von einem einzelnen Ion ausgehende Kraftwirkung. In der nachfolgenden Tabelle 1.1 sind  $F_D$ -Werte der in dieser Arbeit relevanten Kationen in oxidischen Gläsern, d.h. mit  $a = r_K + r_{O^{2-}}$  (Radius des Sauerstoffions:  $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$  bei KZ = 6), und die entsprechenden Kationradien nach ihrer jeweils häufigsten Koordinationszahl aufgelistet.

Man unterteilt die Ionen bzw. deren Oxide anhand ihrer Feldstärke  $F_D$  in die drei Funktionsgruppen *Netzwerkbildner* (NWB), *Netzwerkwandler* (NWW) und *Zwischenoxide* (ZWO), wobei die vornehmlich ionisch gebundenen NWW bzw. deren „Hüpf-Bewegungen“ für den Ladungstransport verantwortlich sind.

- $F_D \approx 1,4 \dots 2,0 \implies$  NWB
- $F_D \approx 0,5 \dots 1,0 \implies$  ZWO
- $F_D \approx 0,1 \dots 0,4 \implies$  NWW

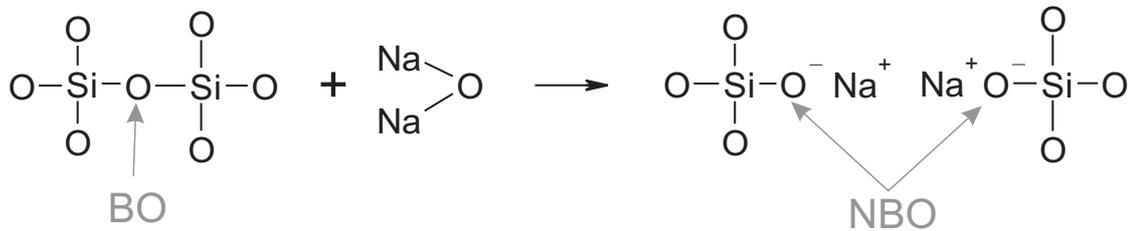
Bei oxidischen Gläsern, wie sie in dieser Arbeit ausschließlich untersucht wurden, kommt es beim Einbau von NWW oder ZWO in ein Gerüst aus NWB zu entscheidenden

Ion	Koordinationszahl KZ	Ionenradius $r_I$ in Å	Ionenabstand a in Å	Feldstärke $F_D=Z/a^2$
K <sup>+</sup>	6	1,38	2,78	0,13
	8	1,51	2,91	0,12
Na <sup>+</sup>	6	1,02	2,42	0,17
	8	1,18	2,58	0,15
Li <sup>+</sup>	6	0,76	2,16	0,21
	8	0,92	2,32	0,19
Ba <sup>2+</sup>	8	1,42	2,82	0,25
	6	1,35	2,75	0,26
Sr <sup>2+</sup>	8	1,26	2,66	0,28
	6	1,18	2,58	0,30
Ca <sup>2+</sup>	8	1,12	2,52	0,31
	6	1,00	2,40	0,35
Mg <sup>2+</sup>	6	0,72	2,12	0,44
	4	0,57	1,97	0,52
	8	0,89	2,29	0,38
Zn <sup>2+</sup>	6	0,74	2,14	0,44
	4	0,60	2,00	0,50
Al <sup>3+</sup>	6	0,54	1,94	0,80
	4	0,39	1,79	0,94
Si <sup>4+</sup>	4	0,26	1,66	1,45
	6	0,40	1,80	1,23
P <sup>5+</sup>	4	0,17	1,57	2,03
	6	0,38	1,78	1,58

**Tabelle 1.1:** In dieser Arbeit verwendete Kationen mit Koordinationszahl KZ, Ionenradius  $r_I$  (aus [43]) und daraus berechnetem Ionenabstand a und *Dietzelscher Feldstärke*  $F_D$ . Weitere Erläuterungen im Text.

Struktur- und damit Eigenschaftsänderungen. Reines Kieselglas besteht aus einem unregelmäßigen Netzwerk von SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, deren Verknüpfung über Sauerstoff-Ecken

(Bridging Oxygen - BO) erfolgt. Bringt man nun  $\text{Na}_2\text{O}$  ein, so kommt es zum Aufspalten des Netzwerks und es bilden sich „Trennstellensauerstoffionen“ (Non-Bridging Oxygen - NBO) an die die  $\text{Na}^+$ -Ionen ionisch gebunden werden. Die Prinzipskizze in Abb. 1.2 soll den Vorgang schematisch darstellen.



**Abbildung 1.2:** Prinzipskizze: Einbau von  $\text{Na}_2\text{O}$  in Kieselglas. Aus einem „Brückensauerstoffion“ (Bridging Oxygen - BO) werden zwei „Trennstellensauerstoffionen“ (Non-Bridging Oxygen - NBO)

Diese Aufspaltung des Netzwerks zeigt sich beispielsweise in einer deutlichen Verringerung des  $T_g$  von  $1130^\circ\text{C}$  für  $\text{SiO}_2$  auf  $470^\circ\text{C}$  für Natriumdisilicat ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). Zwischenoxide dagegen können sowohl als NWB als auch als NWW fungieren, abhängig von der eingebrachten Menge und der Temperatur. Aufgabe dieser Arbeit war es unter anderem den Einfluss von verschiedenen NWW und die Rolle des ZWO Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit im Zinksilicatsystem zu untersuchen.

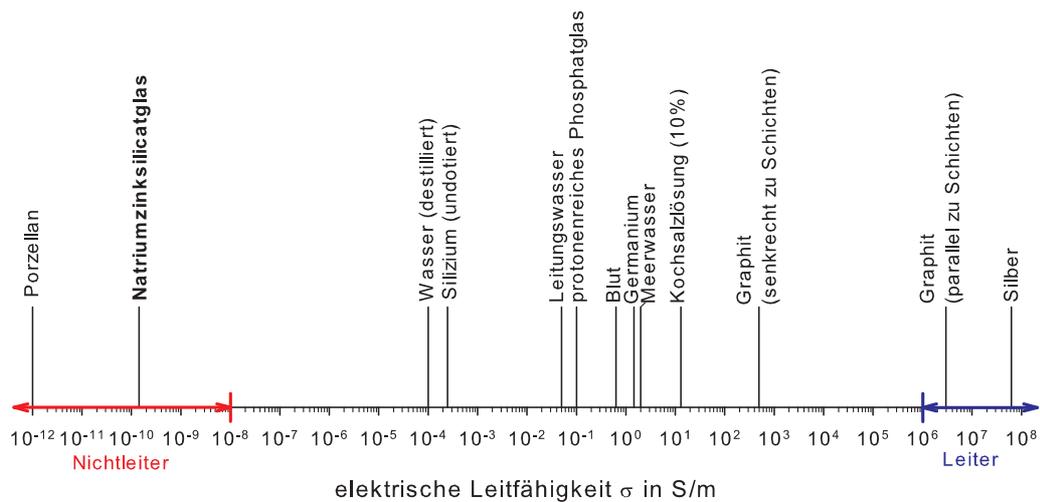
## 1.2 Die spezifische elektrische Leitfähigkeit als physikalische Eigenschaft von Gläsern und deren Schmelzen

### 1.2.1 Definition und Einordnung

**Allgemeine Betrachtungen:** Dass die elektrische Leitfähigkeit in Gläsern aufgrund der Bewegung der Ionen erfolgt, konnte bereits 1884 durch Warburg nachgewiesen werden. Sie ist abhängig von Art, Konzentration und Beweglichkeit der Ionen und von der Temperatur. Die SI-Einheit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ist  $\text{S/m}$ , wobei  $1 \text{ S} = 1 \text{ } \Omega^{-1}$  ist. Zur Einordnung der Leitfähigkeit von Gläsern wird oft auch der sogenannte  $T_{x100}$ -Wert angegeben, welcher der Temperatur bei  $\sigma = 100 \cdot 10^{-10} \text{ S/cm}$  entspricht.

In Abbildung 1.3 sind spezifische elektrische Leitfähigkeiten verschiedenster Materialien und Substanzen bei einer Temperatur von ca.  $25^\circ\text{C}$  logarithmisch aufgetragen.

Die Werte für Porzellan, Wasser (destilliert), Meerwasser, Blut, Kochsalzlösung und Silber stammen aus [44], die für Silizium und Leitungswasser aus [45] und die für Graphit aus [46]. Das in der Abb. 1.3 aufgeführte Natriumzinksilicatglas (**ZSN**) hat die



**Abbildung 1.3:** Elektrische Leitfähigkeiten verschiedener Substanzen bei  $T \approx 25^\circ\text{C}$ . Quellenangaben im Text.

Zusammensetzung (in Mol%)  $50 \text{ SiO}_2 - 30 \text{ ZnO} - 20 \text{ Na}_2\text{O}$  und wurde im Rahmen dieser Arbeit temperaturabhängig untersucht. Der Wert der Leitfähigkeit bei  $T = 25^\circ\text{C}$  von  $\sigma \approx 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ S/m}$  wurde aus den Messwerten der Tablettenmessung (siehe Abschnitt 3.1.3) extrapoliert. Der Wert für das protonenreiche Phosphatglas  $\sigma \approx 0,1 \text{ S/m}$  ist aus [47] und zeigt wie variabel Gläser im Bereich der elektrischen Leitfähigkeiten und somit für spezielle Anwendungen sind.

Man unterteilt die Stoffe allgemein in Leiter, Halbleiter und Nichtleiter. Klassisch gehören Gläser zu den Nichtleitern, was bedeutet, dass nur sehr wenige freie Ladungsträger, meist die relativ schwach ionisch gebundenen Kationen, vorliegen und elektrische Leitfähigkeiten von  $\sigma < 10^{-8} \text{ S/m}$  erreicht werden. Bei hohen Ionenkonzentrationen mit leichtem Valenzwechsel kann jedoch auch Halbleitung [48] in Gläsern auftreten. Auf diesen Spezialfall wird nicht weiter eingegangen, da die in dieser Arbeit untersuchten Gläser ausschließlich Ionenleitung zeigen.

Klassische Leiter, wie Silber oder Kupfer, sind gekennzeichnet durch Elektronenleitung mit Werten von  $\sigma > 10^6 \text{ S/m}$ . Die Werte für Graphit  $\perp$  und  $\parallel$  zur Schicht deuten auf die Richtungsabhängigkeit in anisotropen Medien und die Werte für Wasser auf die Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration der elektrischen Leitfähigkeit hin.

**Experimentelle Bestimmung:** Da die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  nicht direkt gemessen werden kann, wird sie experimentell über den elektrischen Widerstand unter Berücksichtigung der Geometrie der Probe bestimmt:

$$R = \left(\frac{1}{\sigma}\right) \cdot \left(\frac{l}{A}\right) = \left(\frac{1}{\sigma}\right) \cdot G \quad (1.1)$$

Diese grundlegende Gleichung zur experimentellen Bestimmung der Leitfähigkeit beinhaltet den Widerstand der Probe  $R$  und den Geometriefaktor  $G$ , der sich wiederum aus dem Quotienten von effektiver Länge  $l$  und effektiver Durchtrittsfläche  $A$  des Stromwegs bildet. Die genaue Bestimmung des Widerstands wird in Abschnitt 1.3 und die Definitionen von  $A$  und  $l$  werden in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 erläutert.

**Definitionsgleichung:** Es gelten beim Stromtransport aufgrund der Ionenleitung in Gläsern und Schmelzen die FARADAYSCHEN GESETZE. Aus diesem Grund kommt es beim Anlegen einer Gleichspannung an den Elektrolyten zu einer chemischen Reaktion, der Elektrolyse, bei der eine Stoffmenge transportiert und proportional zur elektrischen Ladung an der Elektrode abgeschieden wird. Um diesen Effekt zu verhindern, legt man an die Probe mit beweglichen Ladungsträgern ein elektrisches Wechselfeld der Form

$$\vec{E}(t) = \int d\omega \vec{E}(\omega) \cdot e^{i\omega t} \quad (1.2)$$

mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$  an. Dieses bewirkt eine Ionenstromdichte

$$\vec{j}(t) = \int d\omega \vec{j}(\omega) \cdot e^{i\omega t}. \quad (1.3)$$

Es gilt ein linearer Zusammenhang zwischen elektrischem Wechselfeld und Ionenstromdichte, wobei die Proportionalitätskonstante die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ist:

$$\vec{j}(\omega) = \sigma(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) \quad (1.4)$$

## 1.2.2 Mikroskopische Betrachtungen und Gleichstromleitfähigkeit

Nimmt man ein Frequenzspektrum auf, beobachtet man aufgrund der verschiedenen Zeitfenster unterschiedliche physikalische Vorgänge, die dem gesamten Messsystem (Probeneigenschaften, Elektrodenphänomene, Zuleitungen) zuzuordnen sind. Das ist das Grundprinzip der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, welches in Abschnitt 1.3 genauer erklärt wird. Die elektrische Leitfähigkeit bzw. den elektrischen Widerstand des untersuchten Materials erkennt man in einem bestimmten Frequenzbereich daran, dass sich ein konstanter, frequenzunabhängiger Wert einstellt, der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{dc} = \sigma(\omega = 0)$  genannt wird. Er ergibt sich aus folgenden Faktoren:

$$\sigma_{dc} = q \cdot C_+ \cdot \mu_+ \quad (1.5)$$

mit  $q$  als Ladung des Ions,  $C_+$  als Ladungsträgerkonzentration und  $\mu_+$  als Beweglich-

keit der Ladungsträger. Die Beweglichkeit  $\mu_+$  wiederum wird von vielen anderen Faktoren und Bedingungen wie beispielsweise Bindungsstärken, Sprungwahrscheinlichkeiten und -distanzen sowie der Temperatur beeinflusst. Man kann sie mit Hilfe der EINSTEIN-BEZIEHUNG und damit über den Diffusionskoeffizienten beschreiben [49]:

$$\mu_+ = \frac{q \cdot D_T}{k \cdot T} \quad (1.6)$$

wobei  $q$  die Ladung,  $D_T$  den Tracer-Diffusionskoeffizienten,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur darstellen. Man erhält somit aus den Gleichungen 1.5 und 1.6 für die Leitfähigkeit:

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2 \cdot C_+ \cdot D_T}{k \cdot T} \quad (1.7)$$

Es ist zu beachten, dass es sich bei  $D_T$  um den mittels Tracer-Diffusionsexperimenten bestimmten Diffusionskoeffizienten handelt, bei dem einzelne Atome radioaktiv markiert und deren unkorrelierte Sprünge ausgewertet werden. Bei Leitfähigkeitsmessungen dagegen sind alle Ionen am Vorgang beteiligt und es kommt zu Korrelationseffekten der Ionen untereinander. Daraus ergibt sich eine Ungleichheit der beiden Diffusionskoeffizienten, wobei der Tracer-Diffusionskoeffizient  $D_T$  kleiner ist als der aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Diffusionskoeffizient  $D_\sigma$ . Man bezeichnet das Verhältnis  $H_R = D_T/D_\sigma \leq 1$  als HAVEN-Verhältnis [50], [51].

Der Diffusionskoeffizient wiederum lässt sich über die Sprungwahrscheinlichkeit in alle sechs Raumrichtungen darstellen als:

$$D_T = \frac{l^2 \cdot \nu}{6} \quad (1.8)$$

In dieser Gleichung sind  $l$  die durchschnittliche Entfernung zweier Kationen-Plätze und  $\nu$  die Sprungrate. Die Sprungrate  $\nu$  ist thermisch aktiviert und kann mit der ARRHENIUS-Gleichung 1.9 beschrieben werden, in der  $\nu_0$  die Anklopf- oder Versuchsfrequenz und  $E_a$  die Aktivierungsenergie für diesen Prozess darstellen.

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right) \quad (1.9)$$

Setzt man nun die Gleichungen 1.8 und 1.9 in die Gleichung für die Gleichstromleitfähigkeit 1.7 ein, so erhält man:

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2 \cdot C_+ \cdot l^2 \cdot \nu_0}{6 \cdot k \cdot T} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right) \quad (1.10)$$

$$\sigma_{dc} \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right) \quad (1.11)$$

$$\text{mit } \sigma_0 = \frac{q^2 \cdot C_+ \cdot l^2 \cdot \nu_0}{6 \cdot k} \quad (1.12)$$

Die Gleichstromleitfähigkeit ist ein thermisch aktivierter Prozess. Der präexponentielle Faktor entspricht dem Wert der elektrischen Leitfähigkeit für  $T \rightarrow \infty$  und lässt sich mit  $q = 1,602177 \cdot 10^{-19}$  C (Elementarladung),  $C_+ \approx 1 \cdot 10^{22}$  cm<sup>-3</sup> (Ladungsträgerkonzentration),  $l = \sqrt[3]{(1/C_+)} \approx 4,64 \cdot 10^{-8}$  cm (durchschnittliche Sprungentfernung),  $\nu_0 = 10^{13}$  Hz (Versuchsfrequenz) und  $k = 1,380658 \cdot 10^{-23}$  J/K (BOLTZMANN-KONSTANTE) abschätzen zu  $\sigma_0 \approx 66714$  SKcm<sup>-1</sup> bzw.  $\log \sigma_0 \approx 4,82$ .

### 1.2.3 Aus der Viskosität abgeleitete Modelle zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit

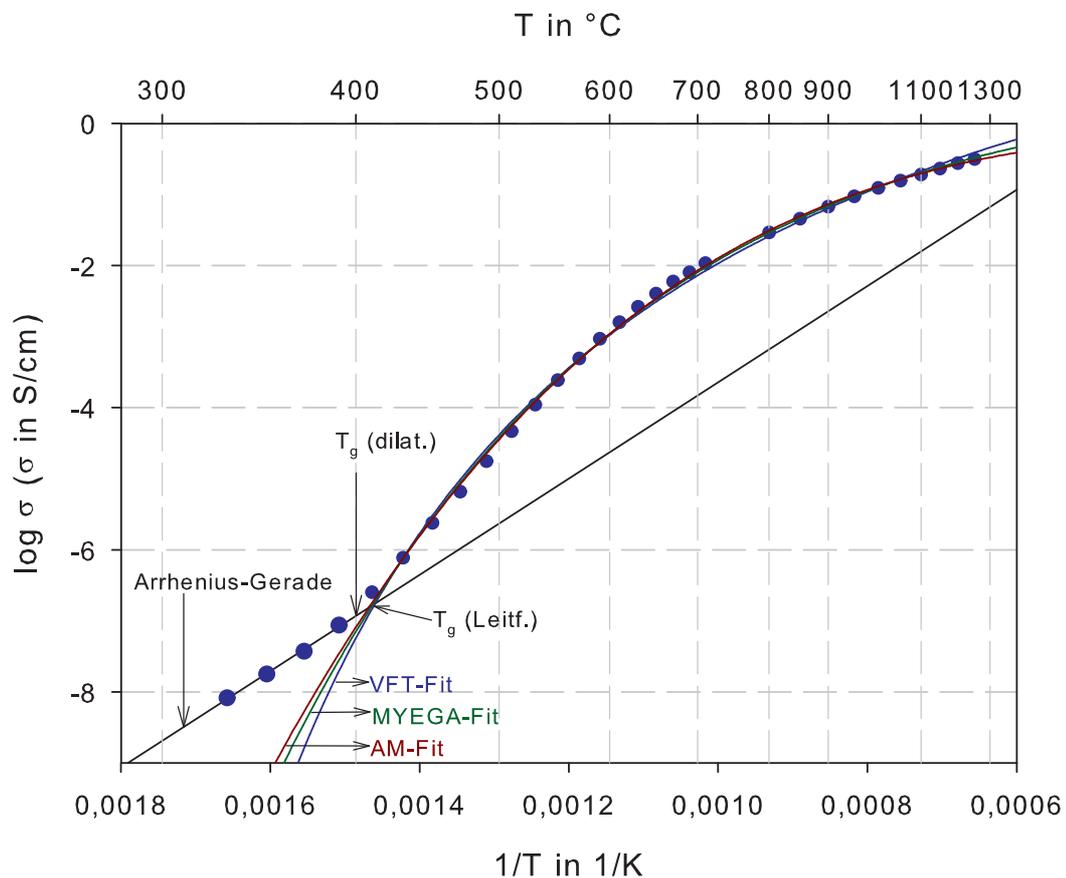
#### Hopping Theorie und Aktivierungsenergie

Bei der mikroskopischen Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern und Schmelzen geht man meist von der sogenannten Hopping-Theorie in kristallinen Strukturen aus und überträgt diese auf die amorphe Flüssigkeitsstruktur in Gläsern und Schmelzen. Im Kristallgitter mit regelmäßiger Anordnung der Atome „hüpfen“ die Ladungsträger von einem Potentialminimum zum nächsten. Dabei überwinden sie den „Potentialwall“, dessen Höhe durch die materialspezifische Aktivierungsenergie des Transportprozesses definiert ist. Die Bewegung der Ionen erfolgt auf Grund der thermischen Energie, die sie besitzen bzw. die ihnen zugeführt wird. Die elektrische Leitfähigkeit in Gläsern und Schmelzen ist, wie auch die Viskosität, ein thermisch aktivierter Vorgang und kann mit der sogenannten ARRHENIUS-Gleichung beschrieben werden (siehe Abs. 1.2.2 und Gl. 1.9). Die Mobilität der Ladungsträger hängt neben der Temperatur auch von der Anzahl der Defekte ab. Diese Tatsache wird beispielsweise bei der Dotierung von Halbleitern genutzt, bei der durch Einbau von Fremdatomen die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband verringert wird. Die Bedingungen für einen guten kristallinen Ionenleiter lauten: geringe Ladung und geringe Koordination des wandernden Ions, hohe Vakanzenkonzentration und eine strukturell günstige Sprungstrecke [40]. Gläser und Schmelzen besitzen wegen ihrer Flüssigkeitsstruktur keine wohldefinierten Sprungbahnen, eine breite Strukturvariation, hohe Ionenkonzentrationen und einen Transformationsbereich, der

von der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit (Temperaturvorgeschichte) abhängt.

### ARRHENIUS-Darstellung mit $T_g$ als Grenze

Will man die elektrische Leitfähigkeit von Gläsern und Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben, muss man zuerst eine Einteilung in mindestens zwei Temperaturbereiche, unterhalb und oberhalb der Transformationstemperatur  $T_g$ , vornehmen. Oft, besonders bei der Beschreibung von Relaxationsprozessen, wird ein dritter Bereich um  $T_g$  definiert. In dieser Arbeit wird für die Modellberechnungen eine Einteilung in zwei Bereiche vorgenommen. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 1.4 die temperaturabhängige Leitfähigkeit mit den angewendeten Modellen für das Phosphatglas **NSP** (10 Mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  - 40 Mol%  $\text{SrO}$  - 50 Mol%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) dargestellt.



**Abbildung 1.4:** Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für das Phosphatglas **NSP** mit ARRHENIUS-Gerade für  $T < T_g$  und Berechnungen der Modelle VFT (blau), MYEGA (grün) und AM (dunkelrot) für  $T > T_g$ . Weitere Erläuterungen im Text.

Bei Temperaturen kleiner als  $T_g$  ergibt sich in ARRHENIUS-Darstellung die typische ARRHENIUS-Gerade mit der für diesen Prozess definierten Aktivierungsenergie  $E_a$  und dem präexponentiellen Faktor  $\log \sigma_0$ . Für Temperaturen größer als  $T_g$  ist die Aktivie-

rungsenergie  $E_a$  nicht mehr konstant sondern temperaturabhängig. Dies wird in einer Krümmung der Kurve deutlich, die glasspezifisch ist und deren Grad in einzelnen Modellgleichungen quantitativ erfasst wird. In Abb. 1.4 sind drei verschiedene Modelle angewendet. Sie geben die Messwerte der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit sehr genau wieder und werden im folgenden Abschnitt genauer erläutert. Mit Hilfe des Schnittpunkts von ARRHENIUS-Gerade und Modellgleichung lässt sich die Transformationstemperatur der Zusammensetzung bestimmen. Da es sich bei  $T_g$ , wie in Abs. 1.1 erläutert, genau genommen um ein Temperaturintervall handelt, das von der Temperaturvorgeschichte abhängt, müssen die Werte nicht exakt mit den dilatometrisch ermittelten übereinstimmen.

Um die Temperaturabhängigkeit der Viskositäten für verschiedene Glaszusammensetzungen besser vergleichen zu können, wurde bereits in den 60er und 70er Jahren des letzten Jahrhunderts über eine Normierung der Temperaturachse nachgedacht [52, 53]. Diese wurde dann durch C. A. Angell, als sogenannter „Angell-Plot“ und mit den Bezeichnungen *strong* und *fragile* in den 1980er Jahren bekannt [54, 55]. Diese Art der Darstellung wird in der vorliegenden Arbeit auf einige ausgewählte Beispiele der elektrischen Leitfähigkeit angewendet.

### Modellgleichungen

Mit thermisch aktivierten Transportvorgängen in Gläsern und Schmelzen und deren mathematischer Beschreibung beschäftigen sich weltweit viele Arbeitsgruppen. Dabei steht die Viskosität, der die Bewegung von Baugruppen zu Grunde liegt im Vordergrund. Der Ladungstransport, der wie oben beschrieben (siehe Abschnitt 1.2) hauptsächlich über die Kationen stattfindet, ist davon nicht unbeeinflusst. Es gibt Ansätze, die den Zusammenhang zwischen diesen beiden Transportprozessen zu beschreiben versuchen [56, 57, 58]. Aufgrund dessen, dass es sich bei beiden um thermisch aktivierte Prozesse handelt, sind die empirischen Gleichungen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit meist von denen zur Beschreibung der Viskosität übernommen. Der Übersichtlichkeit halber werden die Modellgleichungen in diesem Abschnitt des Ursprungs wegen lediglich für die Viskosität aufgeschrieben. Sie können aber genauso für die Leitfähigkeit angewendet werden. Die ARRHENIUS-Gerade, die wie oben beschrieben, den Zusammenhang sowohl im Fall der Viskosität als auch für die elektrische Leitfähigkeit, für Temperaturen kleiner als  $T_g$  sehr gut beschreibt, besitzt zwei Parameter. Es ist möglich in ausreichend kleinen Temperaturbereichen oberhalb  $T_g$  auch lineare Zusammenhänge zu finden. Dies ist allerdings für eine prinzipielle und allgemeingültige Beschreibung unbefriedigend. Zur Modellierung des gesamten Kurvenverlaufs oberhalb  $T_g$  benötigt man mindestens einen weiteren Parameter.

Bei den Modellgleichungen mit drei Parametern sei an erster Stelle die sogenannte

VOGEL-FULCHER-TAMMANN-GLEICHUNG (VFT) genannt [59, 60], die in ihrer ursprünglichen Form

$$\log \eta(T) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1.13)$$

über der Temperatur aufgetragen wird und mit ihren Parametern  $A$ ,  $B$  und  $T_0$  der Bestimmung der Viskosität  $\eta$  einer Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur  $T$  dient. Sie ist allgemein anerkannt zur empirischen Beschreibung der temperaturabhängigen Viskosität und soll in dieser Arbeit mit teilweise anderen Bezeichnungen für die Parameter dargestellt werden, um den Vergleich mit weiteren Modellen übersichtlich zu halten:

$$\log \eta(T, x) = \log \eta_\infty(x) + \frac{A(x)}{T - T_0(x)} \quad (1.14)$$

Hier stehen  $\eta$  für die Viskosität,  $T$  für die Temperatur,  $x$  für die Zusammensetzung und  $\eta_\infty$ ,  $A$  und  $T_0$  für die drei VFT-Parameter. Der Parameter  $\eta_\infty$  entspricht physikalisch gerade der Viskosität bei unendlich hoher Temperatur und der Parameter  $T_0$  steht für eine finite Temperatur bzw. mathematisch für eine Singularität. Klassisch wird diese Berechnung über der Temperatur meist in °C aufgetragen. In Abb. 1.4 ist sie für die Zusammensetzung **NSP** über  $1/T$  in  $1/K$  als blaue Linie dargestellt.

Ein anderes Modell mit drei Parametern ist die AVRAMOV-MILCHEV-GLEICHUNG (AM) [28, 29, 61]

$$\log \eta(T, x) = \log \eta_\infty(x) + \left( \frac{B(x)}{T} \right)^{\alpha(x)} \quad (1.15)$$

das in Abb. 1.4 für die Zusammensetzung **NSP** dunkelrot dargestellt ist. In dieser Gleichung lauten die Parameter  $\eta_\infty$  (mit der gleichen physikalischen Bedeutung wie im VFT-Modell),  $B(x)$  und  $\alpha(x)$ , der mathematisch direkt den Grad der Krümmung der Kurve wiedergibt und somit ein Maß für die sogenannte *Fragilität* des Systems ist [29, 62, 63]. Ein Wert von eins entspricht einem linearen Verlauf und lässt auf ein *strong glass* schließen. Je größer der Wert für  $\alpha(x)$ , desto mehr ist das Glas *fragile* [62]. Bei Anwendung des AM-Modells auf die Messdaten der elektrischen Leitfähigkeit muss der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung subtrahiert werden, da sonst  $B(x)$  negativ wird.

Die letzte hier aufgeführte „Drei-Parameter-Gleichung“ wurde 2009 von den fünf Wissenschaftlern Mauro, Yue, Ellison, Gupta und Allan als MYEGA-GLEICHUNG veröffentlicht [8].

$$\log \eta(T, x) = \log \eta_\infty(x) + \frac{K(x)}{T} \cdot \exp\left(\frac{C(x)}{T}\right) \quad (1.16)$$

In Abb. 1.4 angewendet auf **NSP**, ergibt sich der grüne Kurvenverlauf. Auch in dieser Gleichung hat der Parameter  $\eta_\infty$  die gleiche physikalische Bedeutung, wie in den beiden oben vorgestellten Gleichungen 1.14 und 1.15. Die anderen beiden Parameter lauten hier  $K(x)$  und  $C(x)$ . Die oben erwähnte *Fragilität* eines Glases lässt sich mit der MYEGA-

GLEICHUNG ebenfalls bestimmen und kann zur systematischen Untersuchung von Glas-systemen benutzt werden [9]. Jedoch ist eine direkte Übertragung des Begriffs der *Fragilität* auf die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit fragwürdig und soll bei dieser Untersuchung nicht im Mittelpunkt stehen.

Wie gut diese drei Gleichungen die in dieser Arbeit bestimmten temperaturabhängigen Leitfähigkeitsverläufe wiedergeben und ob es mit Hilfe der Parameter möglich ist, Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit der einzelnen Spezies und auf die Zusammensetzung des Glases zu ziehen, soll in den Abs. 3.1.4 für die Zinksilicate und 3.2.4 für die Metaphosphate erläutert werden.

Andere Ansätze, wie beispielsweise die COHEN-GREST-GLEICHUNG [19] oder die SOUQUET-GLEICHUNG [20, 21, 22], haben meist auch einen theoretischen Hintergrund und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten; sind aber mit mehr als drei Parametern oft sehr fehlerbehaftet und unsicher. Einen guten Überblick über bisherige Erkenntnisse und wichtige Fragen im Zusammenhang mit Transportvorgängen und Relaxationen in glasbildenden Flüssigkeiten gibt der Artikel von Angel et al. [55].

### 1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Definitionsgleichung der elektrischen Leitfähigkeit 1.4 führt im Spezialfall der konstanten elektrischen Leitfähigkeit bei  $\omega = 0$  zur Definitionsgleichung des reinen Ohmschen Widerstands  $R$ , allgemein bekannt als OHMSCHES GESETZ:

$$R = \frac{U}{I} \quad (1.17)$$

Diese Gleichung gibt den prinzipiellen Zusammenhang bei der experimentellen Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit Hilfe der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie wider. Spannung  $U$  und Strom  $I$  sind messbar und bestimmen den Widerstand  $R$ . Der wiederum lässt sich unter Einbeziehung der Geometrie der Probe (siehe Gl. 1.1) zur spezifischen elektrischen Leitfähigkeit umrechnen.

Die Impedanz  $\hat{Z} = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z) = R + iX$  ist der komplexe Widerstand, wobei der Realteil auch Wirkwiderstand oder Resistanz  $R$  und der Imaginärteil Reaktanz oder Blindwiderstand  $X$  genannt wird. Der Kehrwert der Impedanz wird Admittanz  $\hat{Y} = 1/\hat{Z} = \text{Re}(Y) + i \cdot \text{Im}(Y)$  oder auch komplexer Leitwert genannt, mit Leitwert und Suszeptanz. Eine weitere gebräuchliche Messgröße der Impedanzspektroskopie, die hier lediglich erwähnt werden soll, ist die komplexe Kapazität bzw. die komplexe Dielektrizitätskonstante.

Die Impedanzspektroskopie ist eine hervorragende Methode zur Untersuchung von elektrischen Eigenschaften von Materialien sowie Ionentransportvorgängen in Festkörpern

und Flüssigkeiten. Außerdem können die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie genutzt werden, um Informationen über Korrosionsvorgänge, Mikrostrukturen, Defekte oder chemische Reaktionen in den Proben zu erhalten. Beispielfürhaft dafür steht die Arbeit [64], die sich mit der, mittels Impedanzspektroskopie untersuchten, Kristallisation bzw. Phasenumwandlung im System BaO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschäftigt.

### 1.3.1 Messprinzip und Grenzen der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Bei der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird eine sinusförmige Wechselspannung  $\hat{U}(\omega) = U_0 \cdot e^{i\omega t}$  mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$  und einer kleiner Amplitude  $U_0$  an die zu untersuchende Probe angelegt. Der resultierende phasenverschobene Wechselstrom gleicher Frequenz  $\hat{I}(\omega) = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi(\omega))}$  wird gemessen. Der komplexe Widerstand, die Impedanz  $\hat{Z}(\omega)$  der Probe ergibt sich aus dem Quotienten von Spannung und Strom. Er wird häufig als Betrag der Impedanz  $|\hat{Z}(\omega)| = \frac{U_0}{I_0}$  und Phasenverschiebung  $\varphi(\omega)$  ausgedrückt (siehe Gleichung 1.18, rechts) und im sogenannten *Bode Diagramm*, d.h. über dem Logarithmus der Frequenz, dargestellt.

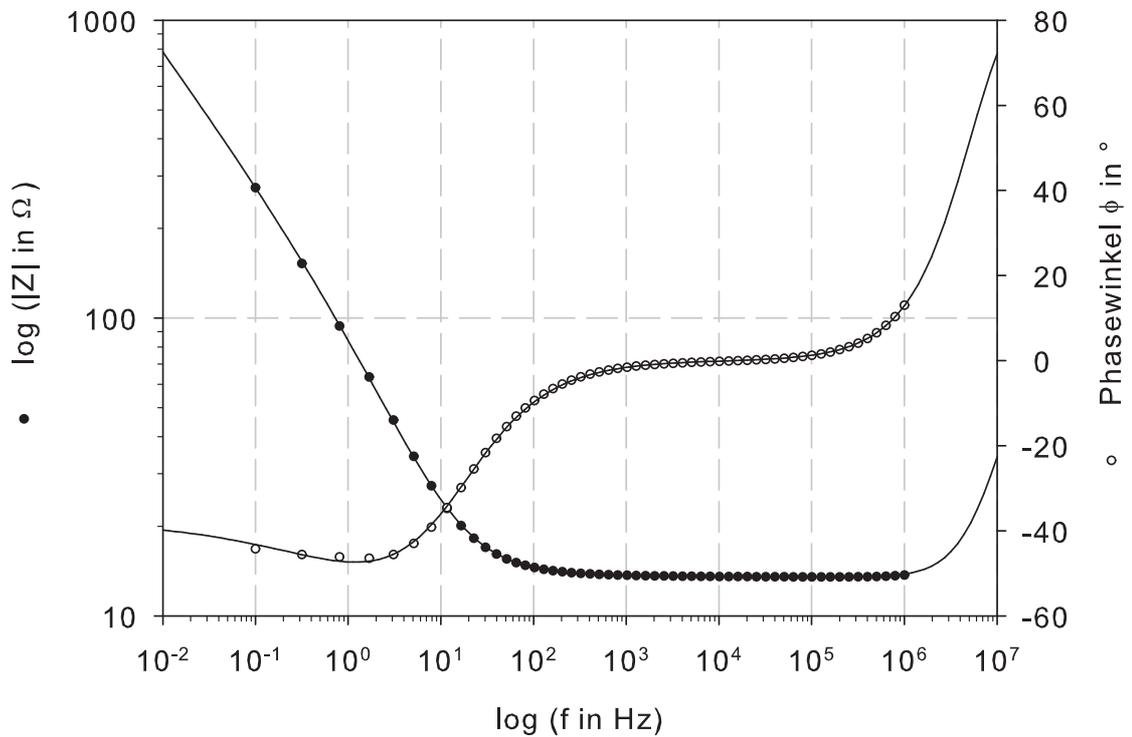
$$\hat{Z}(\omega) = \frac{\hat{U}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} = \frac{U_0 \cdot e^{i\omega t}}{I_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{-i\varphi} = |\hat{Z}| \cdot e^{-i\varphi} \quad (1.18)$$

Als Beispiel ist in Abb. 1.5 ein typisches Frequenzspektrum ( $100 \text{ MHz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$ ) eines Zinksilicatglases, welches in dieser Arbeit behandelt wird, bei einer Temperatur von 900°C zu sehen. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Simulationen mit dem Ersatzschaltbild in Abb. 1.7 und geben die Messdaten sehr genau wieder. Sämtliche in dieser Arbeit verwendete Impedanzspektren werden in *Bode Diagrammen* dargestellt.

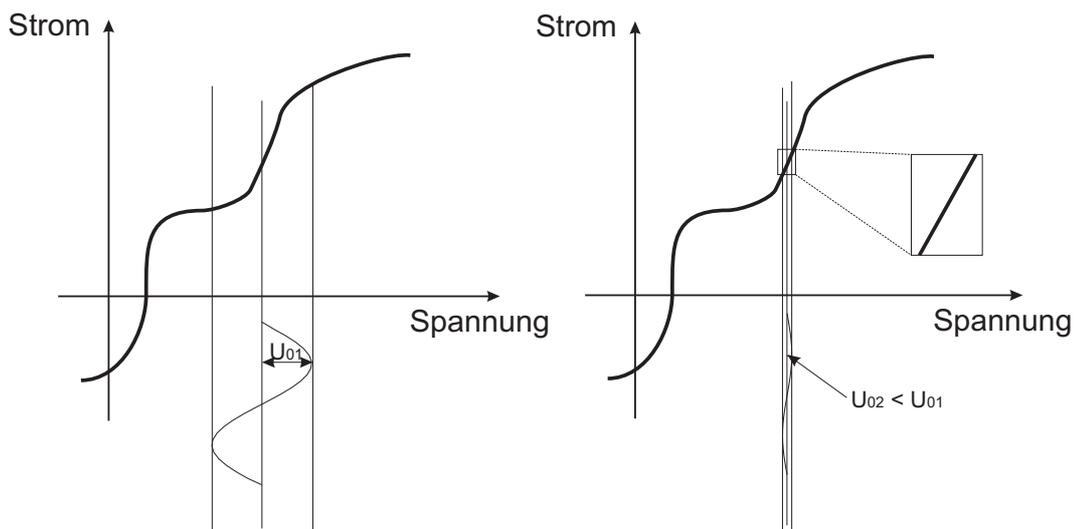
Da die mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersuchten Systeme nicht linear sind, ist zu beachten, dass die angelegte Amplitude  $U_0$  sehr klein (1 - 50 mV) ist, damit das System als pseudo-linear betrachtet werden kann (siehe Abb. 1.6).

Ist das System nicht linear, enthält die Stromantwort Oberschwingungen der Anregungsfrequenz. Man kann demnach im Umkehrschluss große Anregungsamplituden nutzen, um die Linearität bzw. Nichtlinearität eines Systems zu überprüfen.

Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus der Tatsache, dass das untersuchte System in einem thermodynamisch stabilen Zustand sein muss bzw. die Messung in einem Zeitfenster erfolgt, in dem keine Systemveränderungen stattfinden. Solche Systemveränderungen können z.B. entstehen durch Temperaturänderungen, Kristallisationen, Verdampfung. Auch die Tatsache, dass der gesamte Messprozess an sich sehr zeitaufwendig ist, führt zur Einschränkung des Frequenzbereichs zu kleinen Frequenzen hin, da gilt  $f = \frac{1}{t}$ . Zu großen Frequenzen hin ist die Messung messtechnisch begrenzt, da bei Frequenzen  $f > 1 \text{ GHz}$  starke Störsignale, wie parasitäre Kapazitäten und vor allem



**Abbildung 1.5:** Bode Diagram ( $\bullet$  Betrag der Impedanz  $|\hat{Z}|$ ,  $\circ$  Phasenwinkel  $\varphi$ ) einer TABM des Zinksilicatglases ZSNK bei  $T = 900^\circ\text{C}$  im Frequenzbereich  $100 \text{ mHz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$  und Anwendung des Ersatzschaltbildes (— Simulation, siehe Abb. 1.7).



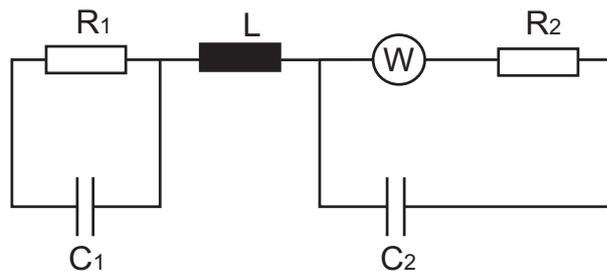
**Abbildung 1.6:** Strom-Spannungs-Kennlinie mit nicht linearem Zusammenhang. Links: Anregungsspannung mit großer Anregungsamplitude  $U_{01}$  führt zu Oberschwingungen in der Stromantwort. Rechts: Ist die Amplitude  $U_{02} \ll U_{01}$  klein genug, kann das System als pseudo-linear betrachtet werden.

Induktivitäten, das Messsignal überlagern.

### 1.3.2 Modellierung des Ersatzschaltbildes

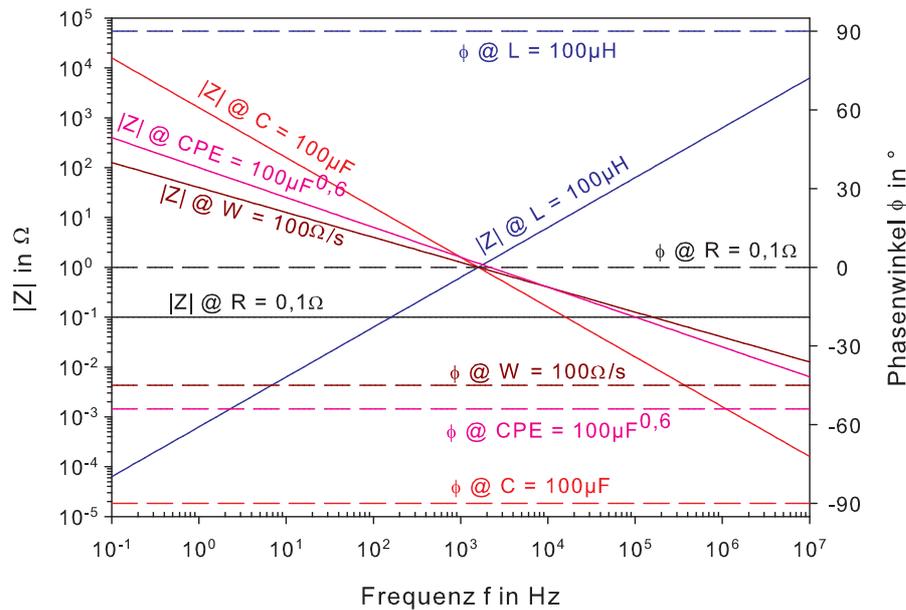
Da das gemessene Impedanzspektrum in der Regel das gesamte System aus untersuchtem Material, Elektroden und Zuleitungen wiedergibt,  $\hat{Z}_{\text{Messung}} = \hat{Z}_{\text{Probe}} + \hat{Z}_{\text{Elektrode}} + \hat{Z}_{\text{Kabel}}$ , ist es nötig sich mit Hilfe von theoretischen Überlegungen zuerst ein physikalisches und dann ein mathematisches Modell zu schaffen, das wiederum durch ein Ersatzschaltbild wiedergegeben wird. Durch Simulationsprozeduren werden dann die Parameter der einzelnen Elemente des Ersatzschaltbildes ermittelt. Weisen Simulation und Messdaten eine akzeptable Übereinstimmung auf, so kann das untersuchte System charakterisiert werden. Ist das nicht der Fall müssen Modell und Parameter variiert und angepasst werden. Komplizierter wird es, wenn zwar eine gute Übereinstimmung von Messdaten und Simulation erzielt wurde, aber eine Interpretation der Parameter unmöglich ist. Bei riesigen Störungen von außen, defekter Messapparatur oder Veränderung der Probe während der Messzeit, ist es nicht möglich ein interpretierbares Ersatzschaltbild zu finden.

Eine Schaltung, die den Transportprozess in Gläsern und Schmelzen gut widerspiegelt, ist in Abb. 1.7 dargestellt und besteht im Wesentlichen aus den drei elektronischen Grundelementen Widerstand, Induktivität und Kapazität und der sogenannten Warburg-Impedanz.



**Abbildung 1.7:** Ersatzschaltbild für Impedanzmessung an Gläsern und Schmelzen.  $R_1$ : Widerstand der Probe;  $C_1$ : Dielektrizität der Probe;  $L$ : Zuleitungsinduktivität;  $R_2$ : Durchtrittswiderstand, Umkoordinationen;  $C_2$ : Doppelschichtkapazität;  $W$ : Warburgdiffusion, diffusiver Transport.

Alternativ zur Warburg-Impedanz wurde für einige Modellierungen eine Verlustkapazität, auch „constant phase element“ (CPE) genannt, benutzt. Diese Elemente sollen im Folgenden zum besseren Verständnis des verwendeten Ersatzschaltbildes in Abb. 1.7 kurz eingeführt und charakterisiert werden. In Abb. 1.8 sind die Frequenzabhängigkeiten der Impedanzen der einzelnen Elemente im *Bode Diagramm* dargestellt.



**Abbildung 1.8:** Impedanzen im Frequenzbereich  $100 \text{ mHz} \leq f \leq 10 \text{ MHz}$  für die elektrischen Elemente Widerstand  $R$ , Induktivität  $L$ , Kapazität  $C$ , Warburg-Impedanz  $W$  und constant phase element  $CPE$  im *Bode Diagramm* (— Betrag der Impedanz  $|\hat{Z}|$ , - - - Phasenwinkel  $\varphi$ ).

Zunächst fällt auf, dass alle Elemente jeweils einen konstanten Phasenwinkel  $\varphi$  haben. Beim reinen Ohmschen Widerstand (schwarze Kurven) ist dieser Null ( $\varphi = 0^\circ$ ), d.h. angelegte Spannung und resultierender Strom schwingen in Phase. Die Impedanz von  $R$  ist konstant und frequenzunabhängig und es gilt:

$$\hat{Z}_R = R \quad (1.19)$$

Trivial beschrieben, entsprechen große Werte für  $R$  einer besseren Unterbrechung und kleinere Werte einem besseren Kurzschluss. Widerstände treten z. B. in Elektrolyten oder beim Ladungstransfer auf.

Die Induktivität  $L$  (blaue Kurven) besitzt einen Phasenwinkel von  $\varphi = +90^\circ$ , d.h. die Spannung eilt dem Strom um  $\frac{\pi}{2}$  voraus. Die Impedanz von  $L$  steigt mit steigender Frequenz und es gilt:

$$\hat{Z}_L = i \cdot \omega \cdot L \quad (1.20)$$

Man kann sagen, dass  $L$  für hohe Frequenzen wie eine Unterbrechung wirkt und bei niedrigen wie ein Kurzschluss. Je größer der Wert von  $L$ , desto besser ist die Unterbrechung und je kleiner der Wert von  $L$ , desto besser ist die Wirkung als Kurzschluss. Beispielsweise Zuleitungen werden durch Induktivitäten beschrieben.

Bei der Kapazität  $C$  (rote Kurven) beträgt der Phasenwinkel genau  $\varphi = -90^\circ$ , d.h. hier

eilt der Strom der Spannung um  $\frac{\pi}{2}$  voraus. Die Impedanz von  $C$  fällt mit steigender Frequenz und es gilt:

$$\hat{Z}_C = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C} \quad (1.21)$$

Bildlich gesprochen gelten für  $C$  die umgekehrten Beschreibungen zu  $L$ : bei hohen Frequenzen wirkt  $C$  wie ein Kurzschluss, bei niedrigen wie eine Unterbrechung, wobei hohe Werte für  $C$  einen besseren Kurzschluss und niedrige Werte für  $C$  eine bessere Unterbrechung bedeuten. Kapazitäten treten bei Dielektrika und Doppelschichten auf.

Die beiden Elemente Warburg-Impedanz  $W$  (dunkelrote Kurven) und Verlustkapazität  $CPE$  (rosafarbene Kurven) zeigen in Abb. 1.8 ähnlich wie die Kapazität eine umgekehrte Frequenzabhängigkeit jedoch mit jeweils anderen Steigungen in  $|\hat{Z}|$  und anderen Phasenverschiebungen. Bei der Verlustkapazität  $CPE$  ist die Phasenverschiebung ebenfalls frequenzunabhängig, jedoch nicht fixiert, sondern abhängig vom Parameter  $\alpha$  (in *Bode Darstellung* gilt:  $\varphi = -90^\circ \cdot \alpha$ ). Die Verlustkapazität ist folgendermaßen definiert:

$$\hat{Z}_{CPE} = \frac{1}{\omega_0 \cdot V} \cdot \left( \frac{i \cdot \omega}{\omega_0} \right)^{-\alpha} \quad (1.22)$$

wobei  $V$  die Verlustkapazität und  $\omega_0$  eine Normierungsfrequenz darstellen. Der Parameter  $\alpha$ , der Verlustvektor, steht bildlich gesprochen für den Grad des Verlustes. Angewendet wird dieses Element beispielsweise bei porösen Oberflächen.

Die Warburg-Impedanz ist im Grunde ein Spezialfall der  $CPE$  mit einer Phasenverschiebung  $\varphi = -45^\circ$ :

$$\hat{Z}_W = \frac{W}{\sqrt{i \cdot \omega}} \quad (1.23)$$

Die Warburg-Impedanz wurde entwickelt, um in elektrochemischen Systemen die Diffusion der Ionen an den Grenzflächen widerzugeben.

Für die Art der Verschaltung gilt allgemein, dass bei serieller Schaltung die Unterbrechung, d.h. die größere Teilimpedanz und bei paralleler Schaltung der Kurzschluss, d.h. die kleinere Teilimpedanz dominiert. Genauere Ausführungen zur Impedanzspektroskopie bzw. zur Elektrochemischen Impedanzspektroskopie finden sich in den Referenzen [65] und [66].

In dem Ersatzschaltbild in Abb. 1.7 entsprechen die parallel geschalteten Elemente  $R_1$  und  $C_1$  den Volumeneigenschaften, sprich den Eigenschaften der Probe. Diese setzen sich aus Elektrolytwiderstand  $R_1$  und Dielektrizität des Elektrolyten  $C_1$  zusammen. Die Elemente  $R_2$ ,  $C_2$  und  $W$  geben die Elektrodenphänomene dieses Systems wider, welche im unteren Frequenzbereich (siehe Abb. 1.5,  $|\hat{Z}|$  für  $f < 100$  Hz) auftreten. Sie sind insbesondere bei hohen Temperaturen gut eliminierbar. Die Kapazität  $C_2$ , die normalerweise durch eine Verlustkapazität mit Verlustvektoren von 0,8 bis 0,9 dargestellt wird, gibt die sogenannte Doppelschicht wider. Diese entsteht an der Grenze

zwischen dem Elektronenleiter und dem Ionenleiter, bei Anlegen einer Spannung an die Elektrode, da sich wie bei einem geladenen Plattenkondensator zwei unterschiedlich geladene Schichten ausbilden [67]. Bei Anlegen einer Wechselspannung werden die Doppelschichten an den Elektroden ständig umgeladen und es fließt ein Wechselstrom. Parallel zu  $C_2$  ist der sogenannte Durchtrittswiderstand  $R_2$  angeordnet. Dieser beschreibt den Einfluss der Reaktionskinetik auf die Redoxreaktion außerhalb der Doppelschicht, im Wesentlichen die Umkoordinationen nach erfolgtem Valenzwechsel. Er wurde aber in Gläsern und Schmelzen noch nie sicher nachgewiesen [68]. Das letzte den Elektrodenphänomenen zuzuordnende Element ist die Warburg-Impedanz. Aufgrund des durch die Wechselspannung resultierenden Wechselstroms entstehen an den Elektroden Konzentrationsschwingungen, die sich für diffusionsbestimmte Reaktionen in Form einer gedämpften Welle in das Elektrolytinnere fortsetzen [67]. Diesen potentialabhängigen diffusiven Transport beschreibt die Warburg-Impedanz. Der Beitrag der Zuleitungen wird durch  $L$  widergegeben und für hohe Frequenzen relevant (siehe Abb. 1.5 positive Phasenwinkel für  $f > 500$  kHz).

Es ist äußerst nützlich sich bereits vor der Messung der Problematik zu nähern, indem man charakteristische Eigenschaften mit anderen Methoden bestimmt, das Viskositäts- und Kristallisationsverhalten untersucht und entscheidet, welche Information aus der Impedanzspektroskopie gewonnen werden soll. In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Bestimmung des Probenwiderstands  $R_1$  und der Untersuchung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit für verschiedene Gläser und Schmelzen über einen weiten Temperaturbereich. Dieser Widerstand liegt dabei zu kleinen Werten begrenzt durch Zuleitungsinduktivitäten im Bereich  $10 \text{ m}\Omega \leq R_1 \leq 200 \text{ M}\Omega$  abhängig vom untersuchten Glassystem und der eingestellten Temperatur.

# Kapitel 2

## Experimentelles

### 2.1 Glassysteme

#### 2.1.1 Zinksilicate

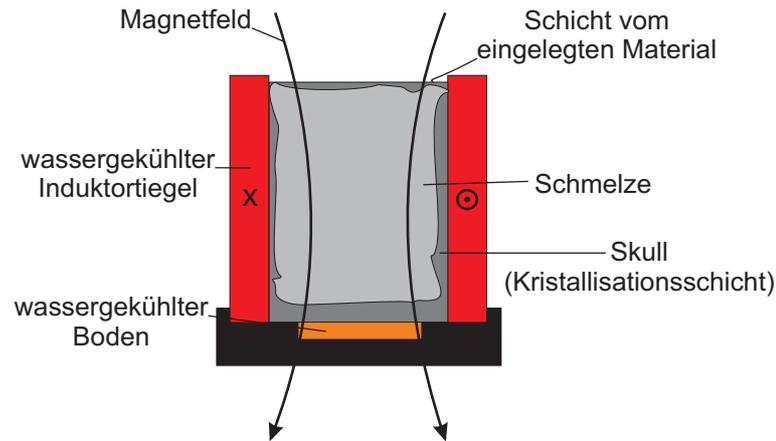
##### Motivation und Skull-Melting-Verfahren

Die in dieser Arbeit untersuchten Zinksilicate sind Modellgläser, die innerhalb eines Projektes <sup>1</sup> zur Entwicklung von Datenübertragungsfasern für kurze Reichweiten in der Automation und im Automobil, hergestellt und charakterisiert wurden. Eine Aufgabe innerhalb dieses Projektes war es eine Glaszusammensetzung mit ganz speziellen Eigenschaften, wie hoher Brechzahl für große Aperturen und einfache Steckverbindungen, Bleifreiheit, guter Säure- und Alkaliresistenz, Dämpfungen von 100 dB/km bei Wellenlängen von 650 und 800 nm, zu optimieren. Um speziell den letzten Punkt zu realisieren, wurde eine innovative induktive Schmelztechnologie, ebenfalls innerhalb dieses Projektes entwickelt, bei der die Kenntnis von elektrischen Leitfähigkeiten und Kristallisationseigenschaften der Schmelze erforderlich ist. Sie soll im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Die induktive Skull-Melting-Technik (ISMT, siehe Abb. 2.1 und [30],[31]) ermöglicht das Hochtemperatur-Schmelzen elektrisch schwach leitfähiger Werkstoffe. Der entscheidende Vorteil dieser Methode ist, dass die Wärme im Gegensatz zu den klassischen Induktionsschmelzen direkt in dem zu schmelzenden Werkstoff erzeugt wird und somit praktisch keine Verunreinigungen durch den Schmelzcontainer eingebracht werden. Dabei wird das Ausgangsmaterial direkt in der Spule mit Hilfe elektromagnetischer Hochfrequenzfelder geschmolzen, wobei spezielle Vorheizprozesse den Schmelzvorgang einleiten. Mit steigender Temperatur steigt auch die elektrische Leitfähigkeit an, das Material koppelt an das äußere Feld und schmilzt. Aufgrund von intensiver Wasserkühlung von Induktor und Boden bildet sich eine Kristallisationsschicht („skull“) aus

---

<sup>1</sup>BMBF-Verbundprojekt mit SCHOTT AG, U.L.M. Photonics, ETP Uni Hannover, Otto-Schott-Institut der Universität Jena u.a.; Nr. 03X4004D



**Abbildung 2.1:** Schemaskizze des Skull-Melting-Verfahren [30],[31]. Durch intensive Wasserkühlung bildet sich ein Skull aus, der sowohl Tiegel als auch Schmelze schützt. Weitere Erläuterungen im Text.

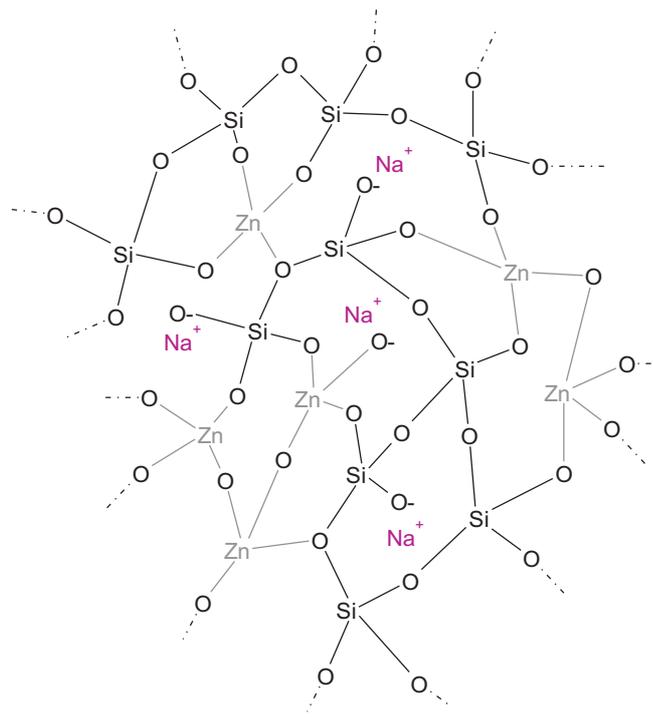
und schützt die Schmelze vor Tiegel-Verunreinigungen und den Induktor-Tiegel bzw. die Spule vor dem Angriff der korrosiven Schmelze. Diese Methode bietet die Möglichkeit von Hochtemperaturschmelzen bis zu  $3000^{\circ}\text{C}$ , die herkömmliche Schmelzanlagen aufgrund der Schmelztemperaturen der Tiegelmateriale nicht aushalten.

### Zusammensetzung und Herstellung der Zinksilicate

In Abb. 2.2 ist als Beispiel vereinfacht die Netzwerkstruktur des Natriumzinksilicatglases (ZSN), aufgebaut aus  $[\text{SiO}_4]$ - und  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraedern dargestellt.

Zinkoxid kann, abhängig von den beteiligten Alkali- und Erdalkalioxiden, sowohl als NWB als auch als NWW fungieren. Es wird davon ausgegangen, dass das Zink bei tiefen Temperaturen, unterhalb von  $T_g$  hauptsächlich vierfach koordiniert vorliegt und somit die Rolle eines NWB übernimmt. Die Natriumionen brechen das Netzwerk, wie oben beschrieben (siehe Abs. 1.1 und Abb. 1.2) auf und sind für den Ladungstransport zuständig. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der Zinkionen mit sechsfacher Koordination zu und das Netzwerk bekommt mehr Kanäle und Lücken, die den Ladungstransport vereinfachen und somit die elektrische Leitfähigkeit erhöhen. Dieser Wandel der Rolle des Zinks innerhalb des untersuchten Systems war ein Schwerpunkt dieser Arbeit. Auch der Einfluss der verschiedenen NWW-Kationen auf das Netzwerk und die elektrische Leitfähigkeit soll dargestellt werden.

Die untersuchten Gläser bzw. Schmelzen haben einen relativ geringen  $\text{SiO}_2$ -Anteil von 45 bis 60 Mol%. Das ZWO ZnO war mit einem Anteil von 20 bis 50 Mol% in den Gläsern vorhanden. Es diente hierbei der Einstellung der optischen Eigenschaften der Kernfaser. Die Lichtmenge, die in eine solche Faser eingekoppelt werden kann, ist proportional zum Quadrat der numerischen Apertur der Faser und der Querschnittsfläche des Faserkerns.



**Abbildung 2.2:** Strukturmodell für das Glas der Zusammensetzung (in Mol%)  
50 SiO<sub>2</sub> - 30 ZnO - 20 Na<sub>2</sub>O

Eingebracht in Silicatgläser bewirkt ZnO eine Erhöhung des Brechwerts und damit der numerischen Apertur. Dabei ist es im Gegensatz zu PbO, welches ebenfalls zu einer Brechwerterhöhung führt, ungiftig und preiswert verfügbar. Des Weiteren ist ZnO ein in hoher Reinheit erhältlicher Rohstoff, dessen Eigenabsorption weit im ultravioletten Spektralbereich liegt und somit das sichtbare Spektrum wenig beeinflusst.

Auch das ZWO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde in einer kleinen Serie mit und ohne NWW-Anteil eingebracht. Dies führt zur Schließung von Trennstellen, was wie eine Verringerung des Alkalioxidgehalts wirkt und somit einer Erhöhung der Viskosität entspricht [40]. Des Weiteren wurde der Einfluss verschiedener NWW-Ionen, wie Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> und in kleinen Mengen (2 bis 3 Mol% der entsprechenden Oxide) Sr<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup> und Zr<sup>4+</sup> untersucht. Eine Übersicht der untersuchten Zinksilicate ist in Tabelle 2.1 zu sehen.

Man kann die Zinksilicate in Gruppen entsprechend ihrem SiO<sub>2</sub>/ZnO - Verhältnis einteilen (siehe Tab. 2.1, letzte Spalte) und sowohl innerhalb dieser Gruppen den Einfluss der Kationen als auch bei Vergleich der Gruppen untereinander die Rolle des Netzwerks und des Zinks untersuchen.

Die Herstellung sämtlicher Zinksilicate aus hochreinen Rohstoffen erfolgte in 200 - 300 g Schmelzen im Platin-Tiegel bei Temperaturen von rund 1600°C für ca. 3 bis 4 Stunden im Superkantofen. Meist wurden die Schmelzen zusätzlich „gefrittet“, d.h. in kaltes Wasser gegossen, getrocknet und erneut eingeschmolzen, um eine hohe Homoge-

Glas	Zusammensetzung in Mol%							Verhältnis SiO <sub>2</sub> / ZnO
	SiO <sub>2</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	BaO,SrO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,ZrO <sub>2</sub>	
<b>ZS50</b>	50	50	-	-	-	-	-	1,0
<b>ZSN</b>	50	30	20	-	-	-	-	1,6̄
<b>ZSK</b>	50	30	-	20	-	-	-	
<b>ZSNK</b>	50	30	10	10	-	-	-	
<b>ZSNL</b>	50	30	10	-	10	-	-	
<b>ZSNB</b>	50	30	10	-	-	10 BaO	-	
<b>ZSN6</b>	60	20	20	-	-	-	-	3,0
<b>ZSK6</b>	60	20	-	20	-	-	-	
<b>Z14</b>	60	26	14	-	-	-	-	≈ 2,3
<b>Z15</b>	60	26	7	7	-	-	-	
<b>Z16</b>	60	26	-	14	-	-	-	
<b>Z5</b>	45	45	-	-	-	10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,0
<b>Z6</b>	45	35	10	-	-	10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	≈ 1,3
<b>Z7</b>	45	35	5	5	-	10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	≈ 1,3
<b>Z9</b>	55	28	7	4	2	2 BaO	2 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈ 2,0
<b>Z10</b>	55	28	7	4	2	2 SrO	2 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Z3</b>	55	28	9	5	-	-	3 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈ 2,0
<b>Z11</b>	55	28	9	5	-	-	3 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
<b>Z12</b>	55	28	9	5	-	-	3 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
<b>Z13</b>	55	28	9	5	-	-	3 ZrO <sub>2</sub>	

**Tabelle 2.1:** Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Zinksilicate

nität der Gläser zu gewährleisten. Nach dem Gießen in Kohlenstoff- oder Kupferformen wurden die Gläser kurz oberhalb ihrer Transformationstemperatur  $T_g$  beginnend in Muffelöfen gekühlt. Danach wurden sie für sämtliche Untersuchungen (siehe Abschnitt 2.3) bearbeitet.

Wie im ZnO-SiO<sub>2</sub>-Phasendiagramm in Abb. 2.3 [69] zu sehen ist, sind die Schmelztemperaturen der beiden reinen Ausgangsstoffe SiO<sub>2</sub> und ZnO sehr hoch. Ausgehend vom eutektischen Punkt bei rund 50 Mol% ZnO und 1432°C wurde die erste Zusammensetzung **ZS50** mit jeweils 50 Mol% ZnO und SiO<sub>2</sub> geschmolzen. Das SiO<sub>2</sub>/ZnO - Verhältnis ist hier eins und enthält keine typischen NWW. Diese Zusammensetzung war sehr stark kristallisationsanfällig, wobei die Hauptkristallphase Willemite war. Innerhalb der Reihe

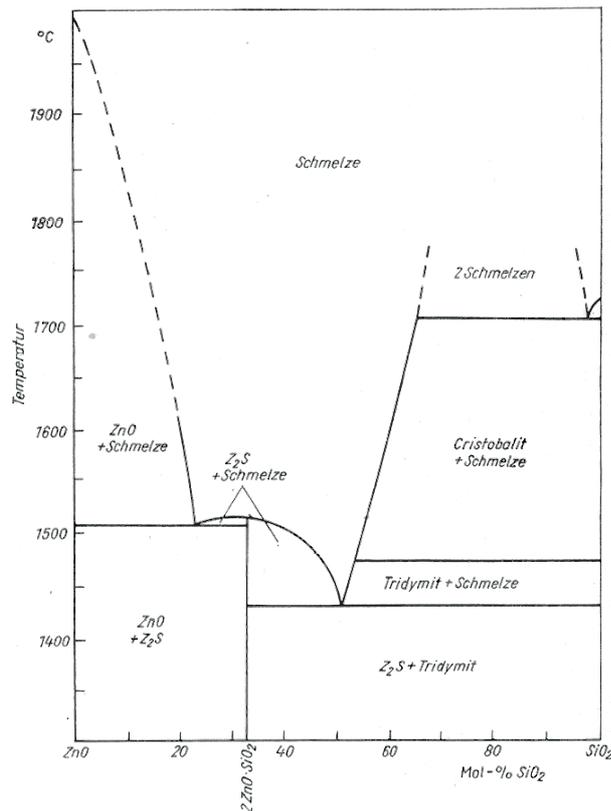


Abbildung 2.3: Phasendiagramm ZnO - SiO<sub>2</sub> (aus [69]). Z<sub>2</sub>S steht für Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Willemit).

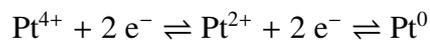
mit dem SiO<sub>2</sub>/ZnO - Verhältnis von  $1,6$  wurde der Einfluss der NWW-Ionen Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> untersucht. Hier wurden gute Gläser erhalten, wobei **ZSNL** und **ZSNB** stark kristallisationsanfällig waren. Die Gruppen mit den SiO<sub>2</sub>/ZnO - Verhältnis von 3 (**ZSN6**, **ZSK6**) und 2,3 (**Z14**, **Z15**, **Z16**), gerade auch im Vergleich mit der vorher erwähnten Gruppe mit SiO<sub>2</sub>/ZnO =  $1,6$ , dienten vornehmlich zur Untersuchung der Rolle des Zinkoxids innerhalb des Netzwerks. Diese Gläser zeigten gute bis sehr gute Glasbildung bzw. geringe bis sehr geringe Kristallisationstendenzen.

Die Zinkalumosilicate der Gruppe mit SiO<sub>2</sub>/ZnO  $\approx 1$  (**Z5**, **Z6**, **Z7**) waren ähnlich wie **ZS50** stark kristallisationsanfällig. Die Gläser **Z3** und **Z9** bis **Z13** waren sowohl in ihren Zusammensetzungen als auch in ihren daraus resultierenden elektrischen Leitfähigkeiten sehr ähnlich und nehmen in Auswertung und Diskussion der Ergebnisse (siehe Abs. 3.1.3) nur einen kleinen Raum ein. Auch diese Gläser zeigten gute Glasbildung. Auffällig war die besonders gute Glasbildung bei den Proben, die Kalium enthalten wie **ZSK**, **ZSK6**, **Z16**. Erst nach langen Temperzeiten im Kristallisationsbereich konnte die Kristallphase hergestellt und anschließend untersucht werden.

## 2.1.2 Metaphosphate

### Motivation

Phosphatgläser werden wegen ihrer hohen UV-Transmission als UV-Filtergläser verwendet. Außerdem werden beispielsweise Neodym- und Erbium-dotierte Phosphatgläser wegen ihres athermalen Verhaltens und hohen Emissionsquerschnitts für Laseranwendungen genutzt. Für diese Anwendungen sind hohe Reinheiten erforderlich [70]. Werden die Phosphatgemenge im Platin-Tiegel eingeschmolzen, kommt es zur Auflösung der dünnen  $\text{PtO}_2$ -Schicht an der Oberfläche des Tiegels und die  $\text{Pt}^{4+}$ -Ionen führen in der Schmelze zu einer Gelbfärbung. Durch Reduktion mit niederwertigen Phosphorspezies kann dann atomares Platin entstehen.



Dies kann mit Phosphor eine niedrig schmelzende Legierung bilden und so den Platin-Tiegel zerstören. Das Platin führt in Lasergläsern zur Zerstörung des Glases und in UV-Filtergläsern zu einer Absorptionsbande bei 400 nm. Eine Möglichkeit den Platineintrag zu verhindern, bietet das oben vorgestellte *Skull-Melting-Verfahren* (siehe Abb. 2.1), bei dem elektrische Leitfähigkeiten und Kristallisationsverhalten bekannt sein müssen.

Des Weiteren wurde auch für dieses Glassystem der Leitfähigkeitsmechanismus untersucht. Nach Abe [37, 38, 39] wird der Ladungstransport in Erdalkalimetaphosphaten bei niedrigen Temperaturen von der Protonenleitfähigkeit dominiert und ist demnach von der OH-Konzentration abhängig. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei Temperaturen größer als 300°C die elektrische Leitfähigkeit in Metaphosphaten hauptsächlich vom Erdalkaliumion abhängt (siehe Abs. 3.2.3).

### Zusammensetzung und Herstellung der Metaphosphate

Phosphorpentoxid  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist wie Siliziumdioxid  $\text{SiO}_2$  ein NWB und kann ein unregelmäßiges Netzwerk aus  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern mit drei BO und einem NBO bilden [71, 72]. Aufgrund der Koordination von Phosphor  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$  entsteht eine lokalisierte Doppelbindung (II-Bindung), d.h. die Vernetzung geschieht über drei Sauerstoffatome je Phosphoratom.  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist im Gegensatz zu  $\text{SiO}_2$  weniger chemisch stabil, hygroskopisch und hat deutlich geringere charakteristische Temperaturen wie  $T_S$  und  $T_g$ . Gibt man nun Alkali- oder Erdalkalioxid hinzu, so entsteht eine Resonanzbindung, d.h. aus Doppel- und Einfachbindung wird eine delokalisierte  $1\frac{1}{2}$ -fach Bindung. Der Vernetzungsgrad nimmt ab und es entsteht eine Kettenstruktur aus  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern mit zwei BO und zwei NBO (siehe Abb. 2.4).

Die nachfolgende Tabelle 2.2 zeigt die Zusammensetzungen der untersuchten Metaphosphate.

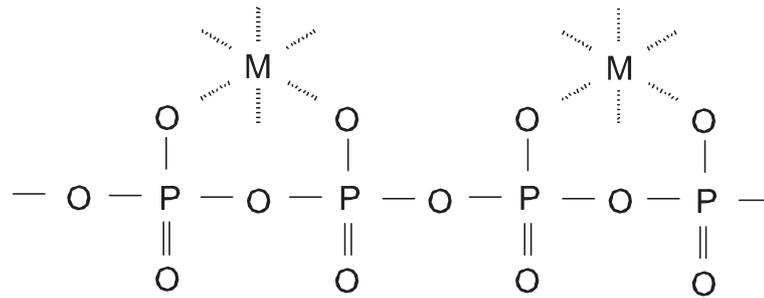


Abbildung 2.4: Kettenstruktur der Metaphosphate, aus [70]

Glas	Zusammensetzung in Mol%						
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	SrO	BaO
<b>NaP</b>	50	50	-	-	-	-	-
<b>KP</b>	50	-	50	-	-	-	-
<b>MgP</b>	50	-	-	50	-	-	-
<b>CaP</b>	50	-	-	-	50	-	-
<b>SrP</b>	50	-	-	-	-	50	-
<b>BaP</b>	50	-	-	-	-	-	50
<b>NSP</b>	50	10	-	-	-	40	-

Tabelle 2.2: Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Metaphosphate

Für **MgP** im glasigen Zustand existiert die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von [MgO<sub>4</sub>]-Baugruppen und somit eine stärkere Vernetzung und Verdichtung des Glasnetzwerks [41].

Wegen des oben beschriebenen Platinangriffs wurden alle Metaphosphate in SiO<sub>2</sub>-Tiegeln bei ca. 1250°C aus teilweise hochreinen Rohstoffen erschmolzen. Die Schmelze wurde dann in Kohlenstoffformen gegossen, spannungsfrei gekühlt und für die weiteren Messungen bearbeitet. Für die Impedanzmessung im niedrigviskosen Bereich wurde die Schmelze direkt in den Messtiegel gegossen. Alle Glasproben wurden nach dem Gießen im Muffelofen von  $T \approx T_g + 50 \text{ K}$  auf Raumtemperatur gekühlt.

NaPO<sub>3</sub> ist sehr hygroskopisch und wird auch als Trockenmittel verwendet. Aus diesem Grund wurde die Probe besonders schnell bearbeitet und vermessen. Da KPO<sub>3</sub> stark kristallisationsanfällig ist, konnten einige Messungen nicht fehlerfrei durchgeführt werden. Es betrifft die dilatometrische Messung und somit die Bestimmung von  $T_g$  und thermischen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$ , die Brechzahlbestimmung und die Impedanzmessung bei tieferen Temperaturen (Tablettenmessung). Beide Alkalimetaphosphate haben einen niedrigen  $T_g$ , was die Tablettenmessung zusätzlich erschwerte. Eine Beschreibung des

Mechanismus der nichtstationären Keimbildung und des Kristallwachstums in dem Modellglas  $\text{NaPO}_3$  ist in der Referenz [73] zu finden.

Die Erdalkaliphosphate konnten komplett charakterisiert werden, wobei  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  und  $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$  starke Kristallisationstendenzen bei den Impedanzmessungen in der Schmelze zeigten.  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  und auch die gemischte Zusammensetzung **NSP** zeigten dagegen keine Kristallisation bei den Impedanzmessungen.

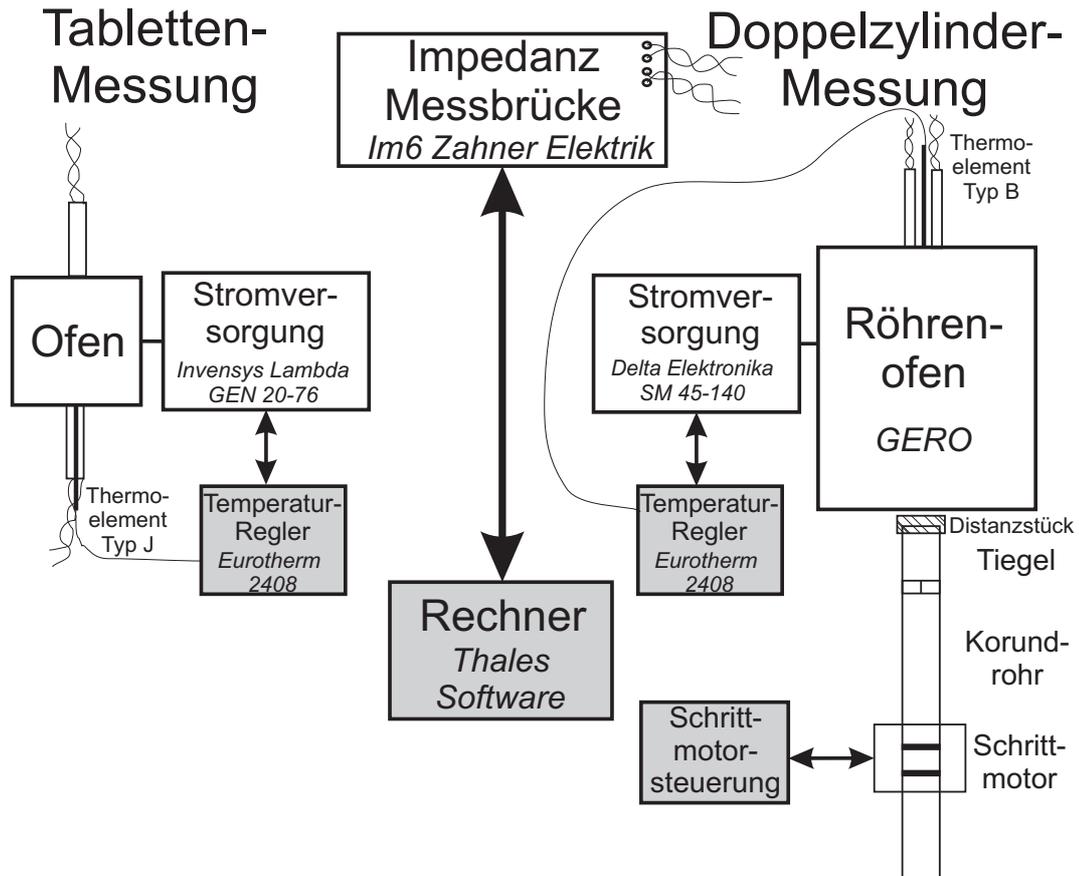
## 2.2 Messaufbau und Durchführung der Impedanzmessungen

Die durchgeführten Impedanzmessungen erstrecken sich über einen Temperaturbereich von  $300^\circ\text{C}$  bis  $1500^\circ\text{C}$  und erforderten aus diesem Grund zwei Messaufbauten, die in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert werden sollen. Beide Messaufbauten können einzeln an die Impedanzmessbrücke Im6 der Firma *Zahner*<sup>®</sup> angeschlossen werden, welche von einem Rechner mit dem Programm *Thales*, *Zahner*<sup>®</sup> angesteuert und bedient wird (siehe Abb. 2.5).

Strom- und Spannungsmessung werden jeweils zusammen in mehrkanäligen Korundröhrchen innerhalb der Öfen geführt. Außerhalb der Öfen wurden die Zuleitungen so kurz wie möglich gehalten und jeweils die Kabel der Spannungs- und Strommessung, die mit Kunststoff isoliert waren, verdreht, um die Grenzfrequenz, ab der die Induktivität der Zuleitung einen maßgeblichen Einfluss auf die Messung hat, zu erhöhen.

In der Regel wurde zuerst die Tablettenmessung bei Temperaturen bis ca.  $900^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dabei wurde die Messeinheit der Tablettenmessung mit eingebauter Probe (siehe Abb. 2.6) an die Messbrücke angeschlossen. Der eigens gebaute Ofen wird über das Stromversorgungsgerät *Invensys Lambda GEN 20-76* betrieben und mit Hilfe des Temperaturreglers *Eurotherm 2408* gesteuert. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement Typ J (Fe-Cu/Ni).

Der Aufbau der Doppelzylindermessung besteht aus einem Stromversorgungsgerät (*Delta Elektronika SM 45-140*), das den vertikalen Röhrenofen *GERO* betreibt und über den Temperaturregler *Eurotherm 2408* gesteuert wird. Das verwendete Thermoelement zur Temperaturmessung ist vom Typ B (PtRh30-PtRh6). Die Messeinheit wird von oben in den Ofen eingebaut, mit Schrauben fixiert und an die Messbrücke angeschlossen. Der Platin-Tiegel mit der zu messenden Probe und einem ringförmigen, zentrisch aufgesetzten Distanzstück ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wird unterhalb des Ofens auf einem Korundrohr platziert. Zur Fixierung dienen ein Platinkreuz unter dem Tiegel und entsprechende Aussparungen im Korundrohr. Das Rohr ist an einem Schrittmotor befestigt und kann mittels einer Schrittmotorsteuerung auf einer vertikalen Schiene in Schritten von  $12,77 \mu\text{m}$  hoch und runter



**Abbildung 2.5:** Messplatzaufbau: An den Rechner (Software *Thales*, *Zahner*<sup>®</sup>) und die Impedanzmessbrücke Im6 (*Zahner*<sup>®</sup>) können die Tablettenmessung ( $\eta > 10^4$ ,  $\eta$  in dPas) oder die Doppelzylindertauchmessung ( $\eta < 10^4$ ,  $\eta$  in dPas) angeschlossen werden.

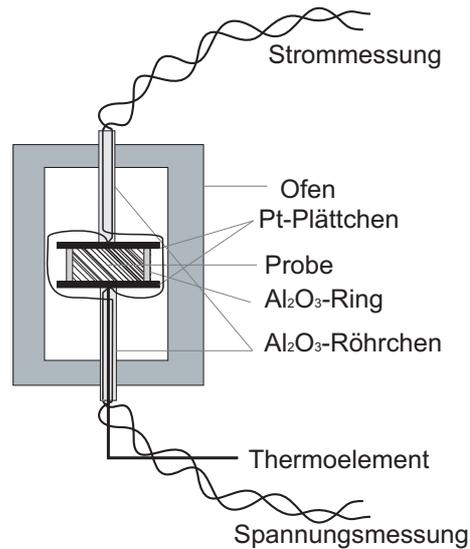
bewegt werden. Die Justage von Messeinheit und Tiegel in der Mitte des Ofens erfolgt mit einem Spiegel. Das Distanzstück auf dem Tiegel, dessen Innendurchmesser ca. 5 mm kleiner ist als der Durchmesser des Tiegels, dient der zentralen Ausrichtung des Doppelzylinders im Tiegel.

### 2.2.1 Tablettenmessung

#### Methoden

Die Tablettenmessung (TABM) ist geeignet für Messungen von Gläsern im hochviskosen Bereich  $\eta > 10^4$  dPas, was Temperaturen von 300°C bis ca. 700°C für die Metaphosphate bzw. von 300°C bis ca. 900°C für die Zinksilicate entspricht. Eine Prinzipskizze der TABM ist in Abb. 2.6 dargestellt.

Die Glasproben haben eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von ca. 10 mm und einer Höhe von ca. 5 mm. Begrenzt wird die Probe von einem Korundring und zwei als Elektroden fungierenden Platin-Plättchen, die für die Formgebung und somit für den



**Abbildung 2.6:** Prinzipieller Aufbau der Tablettenmessung (TABM). Erläuterungen im Text.

Geometriefaktor (siehe Kapitel 1.3) entscheidend sind. Dieser wird aus mittels Schiebellehre gemessener Höhe und Durchmesser des Korundrings berechnet (siehe Gl. 1.1). Die Temperaturmessung erfolgt direkt unter der Probe.

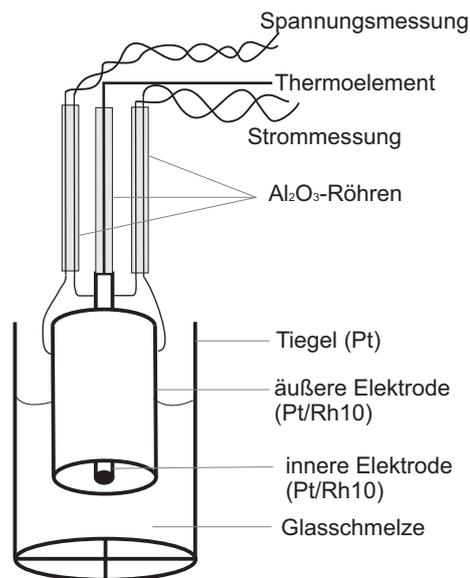
### Verlauf

Der typische Ablauf einer TABM erfolgte in vier Schritten. Zuerst wurde die Probe auf eine Temperatur kurz oberhalb der Transformationstemperatur  $T_g$  erhitzt, um die Kontaktierung und die Geometrie herzustellen. Bei dieser Temperatur wurde das erste Impedanzspektrum aufgenommen. Bei Proben mit starker Kristallisationsneigung muss bereits bei diesem ersten Schritt sehr vorsichtig vorgegangen werden, da Kristallisation vermieden werden sollte, um das Ergebnis nicht zu verfälschen. Danach wurde die Probe meist in 100 K-Schritten bis 300°C gekühlt und gemessen. Im Anschluss wurde die sogenannte Heizkurve aufgenommen. Diese beruht auf Impedanzspektren in verschiedenen Temperaturschritten bis zu einer Maximaltemperatur, jeweils angepasst an  $T_g$  und die Eigenschaften des Glases. Zuletzt wurden noch einmal während des Abkühlens Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Die Messungen während der ersten und der zweiten Kühlung dienen der Überprüfung der Stabilität der Probe. Die Heizkurve der TABM ist in der Regel die zur Auswertung dargestellte Messung. Der angewendete Frequenzbereich lag meist bei  $100 \text{ MHz} \leq f \leq 2 \text{ MHz}$ . Die Spannungsamplitude war mit ca. 50 mV relativ groß. Die Anregungsspannung und die Stromantwort konnten während der Messung sowohl in Zeit- als auch in Frequenz-Darstellung beobachtet werden, um eventuell auftretende Oberschwingungen auszuschließen und die Pseudolinearität des Systems sicher zu stellen (siehe Abschnitt 1.3 und Abbildung 1.6).

## 2.2.2 Doppelzylindermessung

### Methode

Bei der Koaxialdoppelzylindermessung (DZM) [74] werden Viskositäten  $\eta < 10^4$  dPas benötigt, damit die beiden zylindrischen Elektroden in der zu untersuchenden Probe bewegt werden können. Ein prinzipieller Aufbau ist in Abb. 2.7 dargestellt.



**Abbildung 2.7:** Prinzipieller Aufbau der Koaxialdoppelzylindermessung (DZM). Erläuterungen im Text.

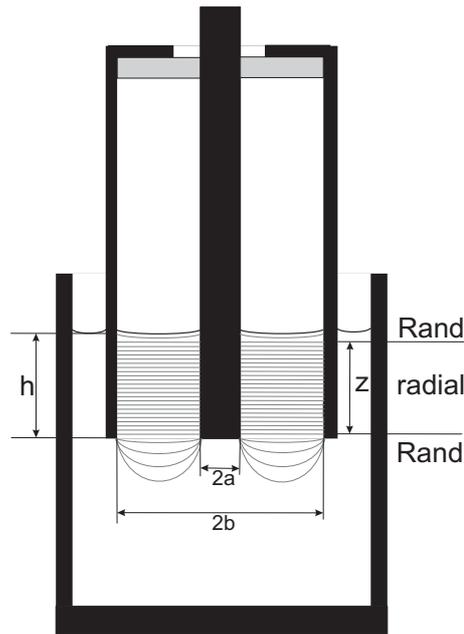
Diese Methode ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten und somit auch von korrosiven Glasschmelzen, ohne eine zusätzliche Kalibrierungsflüssigkeit. Das Prinzip soll nachfolgend kurz erläutert werden und basiert auf der Veröffentlichung von Schiefelbein et al. [74]. Der Stromfluss findet zwischen dem inneren und dem äußeren Zylinder statt. Beim Tauchen des Doppelzylinders in die Schmelze existieren neben dem radialen Anteil des Stromflusses oberhalb und unterhalb auch Rand-Anteile (siehe Abb. 2.8).

Da es sich um parallele Stromkanäle handelt, setzt sich der Gesamtwiderstand entsprechend Gl. 2.1 zusammen.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{radial}} + \frac{1}{R_{Rand}} \quad (2.1)$$

Für  $R_{radial}$  und die Koaxialzylindergeometrie mit dem äußeren Radius der inneren Elektrode  $a$ , dem inneren Radius der äußeren Elektrode  $b$  und der Länge des radialen Anteils des Stromweges  $z$  besteht folgender Zusammenhang (siehe [75, 76] und 1.1).

$$\frac{1}{R_{radial}} = \sigma \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot z}{\ln(b/a)} \right) \quad (2.2)$$



**Abbildung 2.8:** Zur Definition von radialem Anteil und Randanteil und zur Herleitung der Gl. 2.3. Mit  $a$ : äußerer Radius der inneren Elektrode;  $b$ : innerer Radius der äußeren Elektrode;  $h$ : Tauchtiefe;  $z$ : Länge des radialen Anteils des Stromwegs.

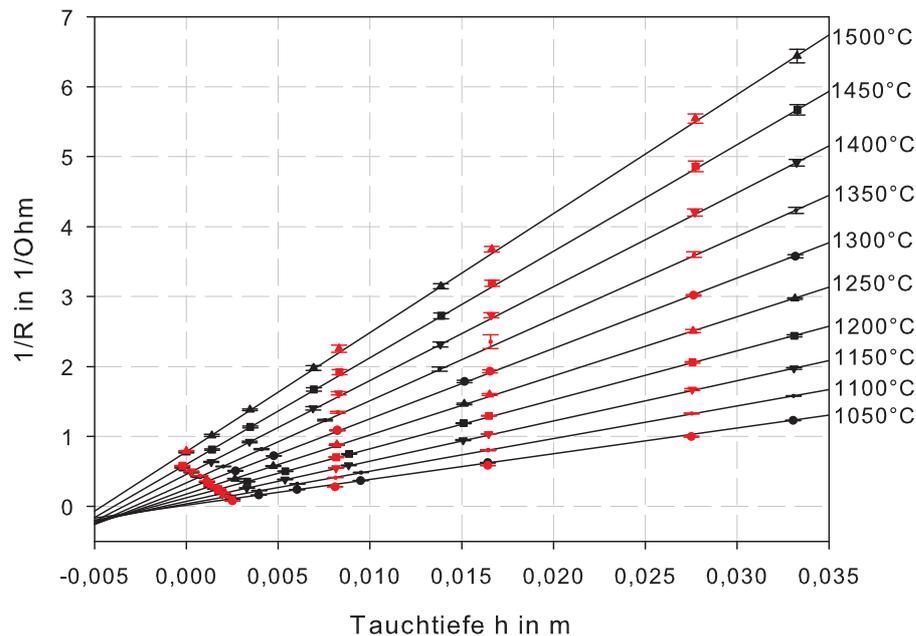
Die Randanteile des Stromweges  $R_{Rand}$  sind unabhängig von der Tauchtiefe  $h$  und lassen sich deshalb vom radialen Anteil  $R_{radial}$  separieren, indem man  $R$  für mehrere Tauchtiefen  $h$  bestimmt und Gl. 2.1 nach  $z$  differenziert. Es verschwinden die Randanteile  $R_{Rand}$  und man erhält mit  $dh = dz$  (da  $h = z + c$ ,  $c$ : Konstante) die Gleichung zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit für Flüssigkeiten und Schmelzen mit der Koaxialdoppelzylindermessung gemäß:

$$\sigma = \left( \frac{\ln(b/a)}{2 \cdot \pi} \right) \cdot \left( \frac{d(1/R)}{dh} \right) \quad (2.3)$$

Das Auftragen von  $1/R$  über der Tauchtiefe  $h$  für jede Temperatur  $T$  ergibt eine Gerade mit dem Anstieg  $\frac{d(1/R)}{dh} = \sigma \cdot \frac{2\pi}{\ln(b/a)}$ . Multipliziert man diesen mit dem Geometriefaktor, so erhält man die Leitfähigkeit der Probe bei der Temperatur  $T$ .

### Verlauf

Bei der DZM wurde nach Einbau und Justage von Messeinheit und Tiegel die Maximaltemperatur des jeweiligen Glassystems (1500°C für die Zinksilicate und 1250°C für die Phosphate) mit einer Heizrate von 600 K/h eingestellt. Es wurden für jeweils 10 Tauchtiefen pro Temperatur die Impedanzspektren im Frequenzbereich  $1 \text{ Hz} \leq f \leq 6 \text{ MHz}$  aufgenommen. Dabei wurden sechs Tauchtiefen bis maximal  $\sim 3 \text{ cm}$  unter der Schmelzenoberfläche während des Eintauchens und weitere vier Tauchtiefen während des Rausziehens gemessen, um die Stabilität der Messung zu kontrollieren. Die Temperatur wurde



**Abbildung 2.9:** Zur DZM: Darstellung von  $1/R$  über Tauchtiefe  $h$  für die Probe ZSK im Temperaturbereich  $1050^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1500^{\circ}\text{C}$ . Multipliziert man die Anstiege der Geraden  $\frac{d(1/R)}{dh}$  mit dem Geometriefaktor, so erhält man die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  für die entsprechenden Temperaturen.

in 50 K Schritten gesenkt bis zu der Minimaltemperatur, die durch die Viskosität der Probe und den Messprozess bestimmt wurde. Es wurden für alle Temperaturen jeweils zehn Impedanzspektren, wie oben beschrieben, aufgenommen.

Im Anschluss wurde die Probe ein weiteres Mal bis zur Maximaltemperatur erhitzt, eine Tauchtiefe von ca. 2,5 cm eingestellt und, bei konstanter Frequenz und variabler Temperatur, Impedanz  $|\hat{Z}|$  und Phasenverschiebung  $\varphi$  bis  $T = 550^{\circ}\text{C}$  alle 30 Sekunden gemessen. Die untere Grenze von  $550^{\circ}\text{C}$  ist durch die Genauigkeit des Ofens bzw. dessen Regler begrenzt. Der Ofen wurde i.d.R. mit einer Rate von 60 K/h betrieben und so programmiert, dass auch die Heizkurve aufgenommen werden konnte. Dieser Vorgang wurde bei einer Tauchtiefe von ca. 1 cm wiederholt. Aus beiden Messungen bei unterschiedlichen Tauchtiefen wurden dann, ähnlich wie bei der klassischen DZM (siehe oben), die Leitfähigkeiten ohne Randanteile bestimmt. Der Einfachheit halber wird diese Messmethode in den weiteren Ausführungen „FF-DZM“ genannt.

Bei dieser Messmethode mit konstanter Tauchtiefe und Frequenz ist die Auswahl der passenden Frequenz von großer Bedeutung. Es wird nach erster Betrachtung der vorher durchgeführten DZM mit variabler Tauchtiefe gerade die Frequenz gewählt, bei der die Gleichstromleitfähigkeit dominiert. Diese Frequenz bzw. dieser Frequenzbereich ist von der Temperatur und der Tauchtiefe abhängig. Der Vergleich der Ergeb-

nisse der FF-DZM mit denen der klassischen DZM zeigte für alle untersuchten Gläser gute Übereinstimmung. Diese Methode hat den Vorteil, dass die untere Temperaturgrenze nicht durch die Probe bestimmt ist und im Idealfall ein Temperaturbereich von  $1500/1250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$  gemessen werden konnte. Phasenübergänge oder andere Effekte können so „sichtbar“ gemacht werden. Sie hat den Nachteil, dass sie wegen der Dauer des Messprozesses und der Sensibilität der Impedanzmessung oft zum Absturz der Messbrücke oder des Rechners führte. Aus diesem Grund konnte nicht für alle Gläser die Messkurve ohne Randanteile bis  $550^{\circ}\text{C}$  bestimmt werden. Es werden im Abs. 3.2.3 vereinzelt auch „FF-DZM mit Randanteilen“ dargestellt, bei der lediglich eine Tauchtiefe (ca. 2,5 cm) gemessen werden konnte. Diese werden „unkorrigierte FF-DZM“ genannt. Für die Zinksilicate mit Aluminium (**Z5**, **Z6**, **Z7**, siehe Tab. 2.1) wurden mit dieser Variation der DZM Widerstände mit Kühl- bzw. Heizgeschwindigkeiten von 60 K/h, 120 K/h, 300K/h und 600 K/h temperaturabhängig aufgenommen, um die Kristallisation in diesem System genauer zu untersuchen.

### 2.3 Weitere Messungen zur Probencharakterisierung

Alle Gläser wurden des Weiteren mit verschiedenen Methoden der Thermoanalyse wie Dilatometrie, Differenzthermoanalyse (DTA), Differentialkalorimetrie (DSC) und Viskosimetrie in Abhängigkeit von der Temperatur charakterisiert. Außerdem wurden für sämtliche Proben Dichte, Brechzahl und Abbe-Zahl bestimmt und für einige UV/Vis/NIR-Spektren aufgenommen. Die Messmethoden und wichtige Gleichungen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die Ausführungen zu den thermoanalytischen Methoden beruhen im Wesentlichen auf den Ausführungen in Ref. [77]; die zu den physikalischen Eigenschaften auf Ref. [49].

Bei der **Längendilatation** (*Netzsch DIL 402 PC*) wird die stabförmige Glasprobe in ein Messsystem bekannter thermischer Ausdehnung eingespannt und die durch Temperaturänderung  $\Delta T$  hervorgerufene Längenänderung  $\Delta l$  induktiv gemessen. Es gilt, mit  $l_0$  als Ausgangslänge der Glasprobe, für den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  folgender Zusammenhang:

$$\alpha = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.4)$$

Geht man von einem isotropen Medium aus, gilt für den Volumenausdehnungskoeffizienten  $\beta = 3 \cdot \alpha$ . Die in dieser Arbeit ermittelten Werte für  $\alpha$  beziehen sich auf eine Temperatur von  $400^{\circ}\text{C}$  und liegen im Bereich  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Dabei wurden Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeiten von 5 K/min verwendet. Bei Phasenübergängen erster

Ordnung, wie beispielsweise der Kristallisation, kommt es zu einer Unstetigkeit in der  $l(T)$ - bzw.  $V(T)$ -Kurve am Schmelzpunkt  $T_S$  (siehe Abb. 1.1). Für Gläser sind zwei weitere Temperaturen, die mit dieser Methode ermittelt werden, von großer Bedeutung: die Transformationstemperatur  $T_g$  und die dilatometrische Erweichungstemperatur  $E_g$ , d.h. die Temperatur bei der die Messprobe ihre Form verändert. Diese glasspezifischen Temperaturen sind abhängig von Temperaturverlauf und -geschwindigkeit. Die Transformationstemperatur ergibt sich aus dem Schnittpunkt der beiden angelegten Tangenten (siehe Abschnitt 1.1). Die Einfriertemperatur entspricht gerade der Temperatur, bei der die Kurve von der Gleichgewichtslage abweicht und ist größer als  $T_g$ .

Bei der **Differenzthermoanalyse** (DTA) (*Shimadzu DTA 50*) werden die Probe und eine chemisch inerte Referenzsubstanz in einem Ofen erhitzt. Sie befinden sich auf einer isothermen Fläche und haben jeweils ein Thermoelement. Die Heizgeschwindigkeit für die in dieser Arbeit untersuchten Gläser war 10 K/min. Kommt es in der Probe zu exothermen oder endothermen Reaktionen bzw. Phasenumwandlungen, äußert sich das in einer Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Probe und Referenzsubstanz. Diese Temperaturdifferenz wird über der Temperatur aufgetragen und gibt die Reaktionen in der Probe durch positive bzw. negative Abweichungen wieder. Mit dieser Methode können die Glasübergangstemperatur  $T_g$  und andere Phasenübergänge, wie Kristallisationen, mit den dazugehörigen Enthalpien ermittelt werden. Durch verschiedene Versuchsanordnungen können die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen problemspezifisch angepasst werden.

Ähnlich wie bei der DTA wird auch bei der **Differentialkalorimetrie** (DSC) (*DSC 822 Mettler Toledo*) die Probe und eine Inertsubstanz erhitzt. Im Unterschied zur DTA erfolgt dies mit zwei getrennten Heizelementen und einem Regelkreis. Die Temperaturen der Probe und der Referenzsubstanz werden in kurzen Zeitabständen gemessen und verglichen. Die Temperaturdifferenzen werden dann mit Hilfe der Regelungseinheit abgeglichen. Es wird die Energie, die zum Ausgleich nötig ist bzw. frei wird, über der Temperatur aufgetragen.

Die **Viskositätsmessungen** erfolgten im Hochtemperaturbereich bei Viskositäten von  $10^{1,5}$  dPas  $< \eta < 10^5$  dPas mit einem Rotationsviskosimeter (*Haake VT 501* oder *Bähr VIS 401*), bei dem ein an einem Rotationsstab befestigter Messkopf in die Schmelze im Platintiegel getaucht wird. Dabei konnte die Rotationsfrequenz von 25 bis  $250 \text{ min}^{-1}$  variiert werden. Das Drehmoment gibt über einen einfachen Zusammenhang Auskunft über die Viskosität. Im Tieftemperaturbereich bei Viskositäten von  $10^9$  dPas  $< \eta < 10^{13}$  dPas wurde ein Balkenbiegeviskosimeter (*Bähr VIS 403*) verwendet. Hier wird die stabförmige

ge Glasprobe mit bekannter Länge, Breite und Höhe auf zwei Auflagepunkte mit bekanntem Abstand gelegt. Über einen dritten mittig angeordneten Punkt wirkt eine Kraft. Es kommt bei Erwärmung mit der Zeit zu einer Biegung der Probe. Diese wird gemessen und zur Berechnung der Viskosität genutzt.

Die **Dichtebestimmung** erfolgte nach dem *Archimedischen Prinzip*, wonach das Volumen eines vollständig in eine Flüssigkeit eingetauchten Körpers  $V_K$  genau dem Volumen der verdrängten Flüssigkeit  $V_{Fl}$  entspricht und es gilt mit  $V = m/\rho$  für die gesuchte Dichte  $\rho_K$ :

$$\rho_K = \rho_{Fl} \cdot \frac{m_K}{m_{Fl}} \quad (2.5)$$

Die verwendete Flüssigkeit war Tetrachlormethan  $\text{CCl}_4$  mit einer Dichte von  $1,58 \text{ g/cm}^3$  und die Waage *Satorius MCI Analytic AC 210P*.

Licht wird bei Durchgang durch Glas an den Grenzflächen abhängig von der einfallenden Wellenlänge unterschiedlich stark gebrochen. Es gilt mit  $\alpha_1$  als Einfallswinkel und  $\alpha_2$  als Austrittswinkel nach SNELLIUS:

$$n_e = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} \quad (2.6)$$

wobei  $n_e$  den **Brechungsindex** darstellt. Die Brechzahlen der untersuchten Gläser wurden mit einem Pulfrich-Refraktometer (*Carl Zeiss Jena PR2*) mit Genauigkeiten von  $\Delta n = \pm 2 \cdot 10^{-5}$  bestimmt.

Wie oben bereits erwähnt ist die Brechzahl abhängig von der eingestrahnten Wellenlänge, was Dispersion genannt wird. Die **Abbe-Zahl**  $v_e$  auch Dispersionskoeffizient genannt, ist ein Maß für die Dispersion und nach ABBE folgendermaßen definiert:

$$v_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}} \quad (2.7)$$

In dieser Gleichung entsprechen die Indizes an den Brechzahlen gerade den FRAUNHOFER LINIEN: e  $\rightarrow$  546,1 nm (Hg, grün),  $F'$   $\rightarrow$  480,0 nm (Cd, blau) und  $C'$   $\rightarrow$  643,8 nm (Cd, rot).

Für die **Absorptionsspektren** im Bereich 190 - 3200 nm (*Shimadzu UV 3101 PC*) wurden Proben von 2 mm oder 10 mm Dicke hergestellt und planparallel poliert. Bei Durchgang von Licht durch Glas bestimmter Dicke kommt es zu einer Schwächung der Lichtintensität abhängig von der eingestrahnten Wellenlänge. Die Gleichung zur Beschreibung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung ist das LAMBERT-BEERSCHE GESETZ:

$$E_\lambda = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (2.8)$$

Hier sind  $E_\lambda$  die Extinktion oder auch Absorbanz des Materials bezogen auf eine bestimmte Wellenlänge;  $I$  die Intensität der transmittierten Strahlung;  $I_0$  die Intensität der einfallenden Strahlung;  $\epsilon_\lambda$  der dekadische Extinktionskoeffizient;  $c$  die Konzentration der absorbierenden Probe und  $d$  die Schichtdicke der durchstrahlten Probe. Aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit ist für die Charakterisierung der Phosphatgläser eine Bestimmung des OH-Gehalts empfehlenswert. Dies ist theoretisch mit Gleichung 2.8 möglich. Praktisch ergeben sich Probleme bei der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  und es wird deshalb der Quotient  $E/d$  als Maß für den OH-Gehalt verwendet [78].

Des Weiteren wurden die entstandenen Kristallphasen mit **Röntgendiffraktometrie** (*Diffraktometer Siemens D5000*) bestimmt und zum Teil mit einem **Polarisationsmikroskop** oder **Elektronenmikroskop** (*Feldemissionsrasterelektronenmikroskop JEOL 7001F*) aufgenommen und charakterisiert.

# Kapitel 3

## Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Zinksilicate

#### 3.1.1 Charakterisierung

Sämtliche Zinksilicate wurden, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, charakterisiert. In der nachfolgenden Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt [79].

Die dilatometrisch bestimmten Transformationstemperaturen der Zinksilicate liegen zwischen 465°C (**ZSNL**) und 615°C (**ZSK6**). Die Gläser mit den höchsten Werten für  $T_g$  von ca. 730°C und 700°C wurden mit der DTA ermittelt und gehören zu der eutektischen Zusammensetzung **ZS50** und dem Alumoszinksilicat **Z5**. Ersetzt man einen Teil des Natriumanteils in **ZSN** durch das kleinere Lithium (**ZSNL**), so wird die Transformationstemperatur  $T_g$  von 500°C auf 465°C erniedrigt. Wird ein größeres Ion wie Kalium (**ZSNK**) oder das zweifach geladene Barium (**ZSNB**) eingebracht, so steigt wie erwartet  $T_g$ . Vergleicht man die Ionenradien des einfach geladenen  $K^+$  und des zweifach geladenen  $Ba^{2+}$  miteinander (siehe Tab. 1.1), so zeigen diese sehr ähnliche Werte von ca. 1,4 Å. Auch der Ionenabstand von Kation und Sauerstoffion ist mit ca. 2,8 Å für beide Kationen gleich. Die Glasübergangstemperatur liegt jedoch für **ZSNB** um etwa 25°C höher als für **ZSNK**. Diese Differenz lässt sich auf die zweifache Ladung der  $Ba^{2+}$ -Ionen in **ZSNB** bzw. auf die doppelte Anzahl der  $K^+$ -Ionen in **ZSNK** zurückführen. Dies führt zu mehr Ionen im Netzwerk und so zu einer weniger starken Vernetzung in **ZSNK** als in **ZSNB**.

Vergleicht man die Transformationstemperaturen bzw. die Transformationsbereiche, welche mit den thermischen Analysemethoden Dilatometrie und DTA (siehe Abs. 2.3) ermittelt wurden, so fällt auf, dass die DTA-Werte für  $T_g$  für sämtliche Zusammensetzungen über den dilatometrisch ermittelten Werten liegen. Das ist im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeiten von 10 K/min für die DTA- und 5 K/min für die Dilatometrie-Messung zurückzuführen und unterstreicht nochmals

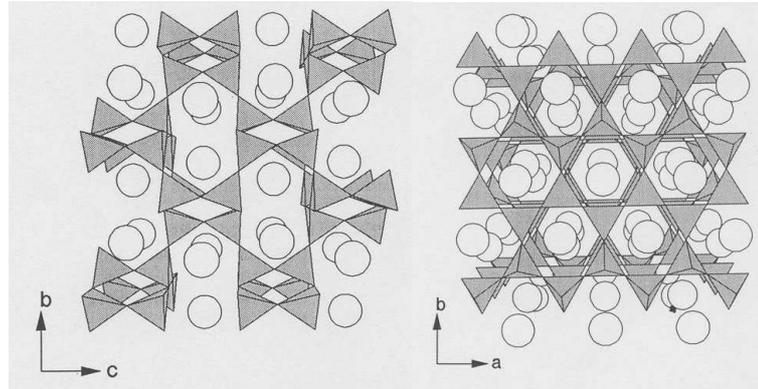
Glas	Dilatometrie		DTA	Dichte	Brechzahl	Abbe-Zahl
	$T_g$ [°C] ±3	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ] ±0,1	$T_g$ [°C] ±3	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] ±0,002	$n_e$ ±0,0001	$v_e$ ±1
<b>ZS50</b>	-	-	730	3,60	-	-
<b>ZSN</b>	500	12,5	535-560	3,11	1,5799	48
<b>ZSK</b>	610	11,0	?-675	3,00	1,5677	51
<b>ZSNK</b>	520	11,9	545-560	3,08	1,5770	49
<b>ZSNL</b>	465	11,0	475-500	3,14	1,5979	50
<b>ZSNB</b>	545	9,6	575-600	3,57	1,6212	49
<b>ZSN6</b>	500	14,0	535-565	2,89	1,5440	-
<b>ZSK6</b>	615	11,3	660-690	2,76	1,5376	54
<b>Z14</b>	530	9,6	575-600	2,98	1,5638	52
<b>Z15</b>	530	10,7	575-600	2,98	1,5600	52
<b>Z16</b>	610	10,5	635-685	2,90	1,5540	53
<b>Z5</b>	-	3,4	695-708	3,49	1,6620	47
<b>Z6</b>	590	7,3	630-650	3,20	1,5983	50
<b>Z7</b>	608	8,8	630-660	3,13	1,5883	49
<b>Z9</b>	505	9,96	550	3,27	1,6039	52
<b>Z10</b>	507	9,51	555	3,25	1,6026	49
<b>Z3</b>	540	11,2	590	3,29	1,6052	51
<b>Z11</b>	550	10,6	600	3,16	1,6161	44
<b>Z12</b>	590	9,5	615	3,38	1,6161	46
<b>Z13</b>	575	9,5	610	3,11	1,5945	-

**Tabelle 3.1:** Wichtige Eigenschaften der Zinksilicate. [79]

die Besonderheit dieser charakteristischen Temperatur.

Auffällig ist der starke Anstieg von  $T_g$  und die deutliche Verringerung der Kristallisationstendenz bei komplettem Austausch von Natrium durch Kalium. Die Zusammensetzungen mit Kalium (**ZSK**, **ZSK6** und **Z16**) weisen demnach stabilere Strukturen auf als die Zusammensetzungen der Natriumzinksilicate. Um die jeweiligen Gerüstsilicatstrukturen zu erzeugen wurden Temperversuche bei  $700^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$  für 2 Stunden bis 10 Tage und Gemengesinterungsprozesse der Proben **ZSN6** und **ZSK6** durchgeführt. Anschließende röntgendiffraktometrische Untersuchungen und polarisationsmikroskopische Aufnahmen ergaben für **ZSN6** verschiedene Natriumzinksilicate und für **ZSK6** hauptsächlich  $\text{K}_2(\text{ZnSi}_3\text{O}_8)$ . Die Struktur dieser Kristallphase ist in Ref. [80] beschrie-

ben und in Abb. 3.1 dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Struktur des Gerüstsilicats  $K_2(ZnSi_3O_8)$  (links: entlang der a-Achse; rechts: entlang der c-Achse), aufgebaut aus, zu einem Raumnetz verknüpften,  $(Si,Zn)O_4$ -Tetraedern (grau). In den Hohlräumen befinden sich die Kaliumionen. Quelle: [80]

Es handelt sich um ein sehr stabiles Gerüstsilicat, das aus  $[SiO_4]$ - und  $[ZnO_4]$ -Tetraedern, welche wie abgebildet zu einem Raumnetz verknüpft sind, aufgebaut ist. Die Kaliumionen sind in den Kanälen dazwischen angeordnet.

Den niedrigsten thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  besitzt **Z5** mit  $3,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  und den höchsten Wert für  $\alpha$  zeigt **ZSN6** mit  $14 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Erneut zeigt sich bei den Verbindungen mit ausschließlich Natrium bzw. Kalium als NWW eine Besonderheit. Die Ausdehnungskoeffizienten der Natriumverbindungen **ZSN6** und **Z14** variieren um  $4,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , wobei sich die der Kaliumverbindungen **ZSK6** und **Z16** nur um  $0,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  unterscheiden.

Die Dichten  $\rho$  der untersuchten Zinksilicate reichen von  $2,76 g/cm^3$  für **ZSK6** bis  $3,60 g/cm^3$  für **ZS50**. Bei den Brechzahlen  $n_e$  besitzt ebenfalls **ZSK6** den niedrigsten Wert mit 1,5376. Der höchste gemessene Wert für  $n_e$  mit 1,6620 gehört zu der Alumozinksilicatverbindung **Z5**. Für die Dichten und somit auch für die Brechzahlen lässt sich folgender Zusammenhang mit Hilfe der *Dietzelschen Feldstärke*  $F_D$  (siehe Tab. 1.1) formulieren: Je größer  $F_D$  der beteiligten Kationen, desto größer ist die Coulombenergie zwischen den Kationen und den Sauerstoffionen und desto größer sind Dichte und Brechzahl.

Die Abbe-Zahl als Maß für die Dispersion des Materials ist innerhalb der untersuchten Zinksilicate für die Verbindung **Z11** mit 44 am kleinsten und für **ZSK6** mit 54,2 am größten.

### 3.1.2 Auswertung der Impedanzspektren

Die Impedanzspektren wurden wie in Abschnitt 1.3 beschrieben ausgewertet. Es wurde i. d. R. das Ersatzschaltbild in Abb. 1.7 angewendet. Speziell bei hohen Temperaturen

musste es teilweise leicht modifiziert werden, d.h. die Warburg-Impedanz wurde durch eine Verlustkapazität ersetzt. Es wird deutlich, wie sich die einzelnen Erscheinungen im gemessenen Frequenzbereich mit der Temperatur verschieben. Die Gleichstromleitfähigkeit der Probe stand im Fokus der Untersuchungen und war im gewählten Frequenz- und Temperaturbereich immer dominant. So war eine sehr genaue Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mit Hilfe der Impedanzmessung gewährleistet. Die Fehler bei der Bestimmung der Widerstände der Probe aus der Simulation waren meist ca. 2%, jedoch nie größer als 5%. Die dielektrischen Eigenschaften der Probe, wiedergegeben durch die Werte für  $C_1$  im Ersatzschaltbild Abb. 1.7 liegen bei 0,1 bis 10 nF und haben keinen Anteil am Widerstand der Probe. Die Genauigkeit dieser Werte war nicht sehr hoch und ließ keine genauere Analyse zu. Die Werte für die Induktivität bewegten sich bei 100 nH, die Widerstände  $R_2$  waren meist ca.  $1/10 \cdot R_1$ . Die Verlustkapazitäten  $C_2$  und  $C_3$  bzw. die Warburg-Impedanz  $W$  werden ebenfalls wegen der fehlenden Genauigkeit nicht quantitativ ausgewertet.

### Doppelzylindertauchmessung

In Abb. 3.2 sind vier Impedanzspektren der DZM im Frequenzbereich  $1 \text{ Hz} \leq f \leq 500 \text{ kHz}$  für die Probe **ZSK** für zwei Temperaturen (1050°C und 1500°C) und zwei Tauchtiefen ( $\approx 0 \text{ cm}$  und  $\approx 2,5 \text{ cm}$ ) dargestellt.

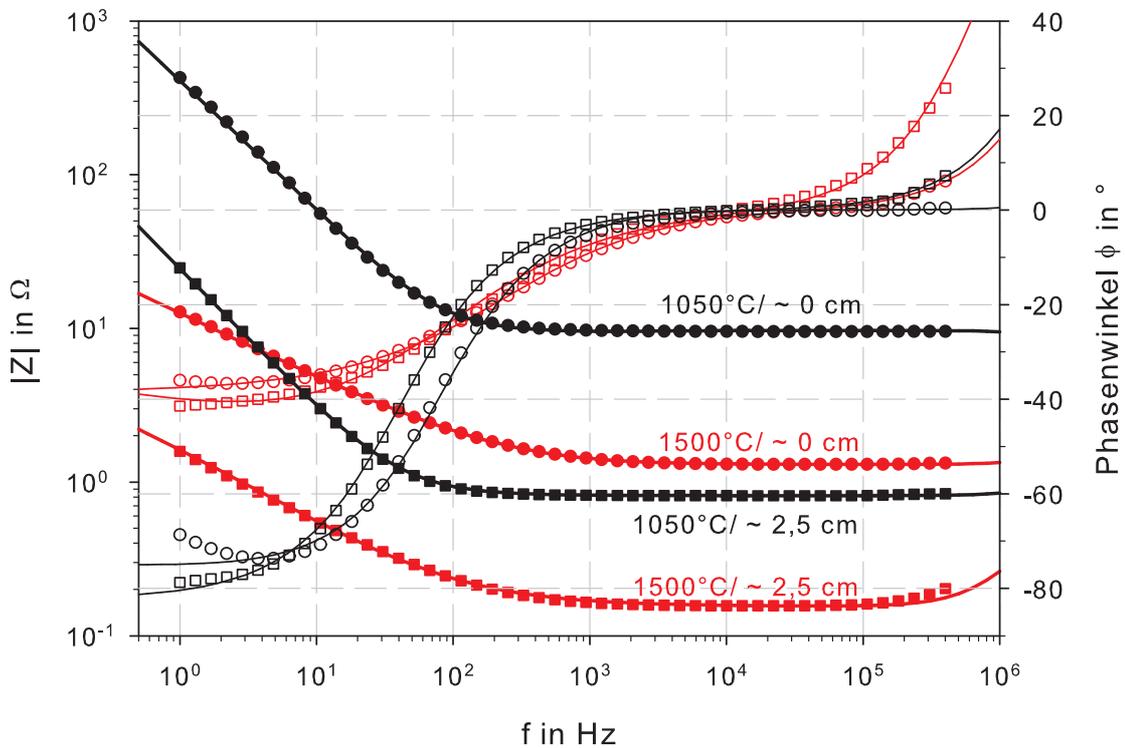
Betrachtet man die Unterschiede bei variabler Temperatur, so erkennt man im unteren Frequenzbereich einen stärkeren Anstieg des Betrags der Impedanz  $|\hat{Z}|$  bzw. Abfall des Phasenwinkels für kleinere Temperaturen. Die Phasenwinkel fallen für 1050°C bis ca.  $-75^\circ$  und für 1500°C bis ca.  $-40^\circ$ . Der Frequenzbereich, bei dem der Ohmsche Widerstand dominiert ( $\varphi \approx 0^\circ$ ), ist bei 1050°C ausgeprägter als bei 1500°C. Die Induktivitäten werden für  $|\hat{Z}| \leq 10 \Omega$  im hohen Frequenzbereich sichtbar.

Bei Variation der Tauchtiefen wird in erster Linie  $|\hat{Z}|$  beeinflusst: je größer die Tauchtiefe, desto kleiner der Widerstand. Der Einfluss der Tauchtiefe auf die Elektrodenphänomene ist bei kleinen Frequenzen erkennbar. In diesem Frequenzbereich ist für  $\varphi$ , insbesondere bei  $T = 1050^\circ\text{C}$  und minimaler Tauchtiefe, eine leichte Abweichung von Messung und Simulation zu sehen.

### Tablettenmessung

In Abb. 3.3 sind drei TABM der Probe **ZSK** bei Temperaturen von 300°C (schwarz), 600°C (grün) und 950°C (rot) im Frequenzbereich  $0,1 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$  dargestellt.

Auf den ersten Blick fällt die Verschiebung des Gleichstromplateaus zu größeren Frequenzen und die Verringerung von  $|\hat{Z}|$  mit steigender Temperatur auf. Die Messung bei 300°C zeigt im Frequenzbereich  $800 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$  einen deutlich ausgeprägten kap-

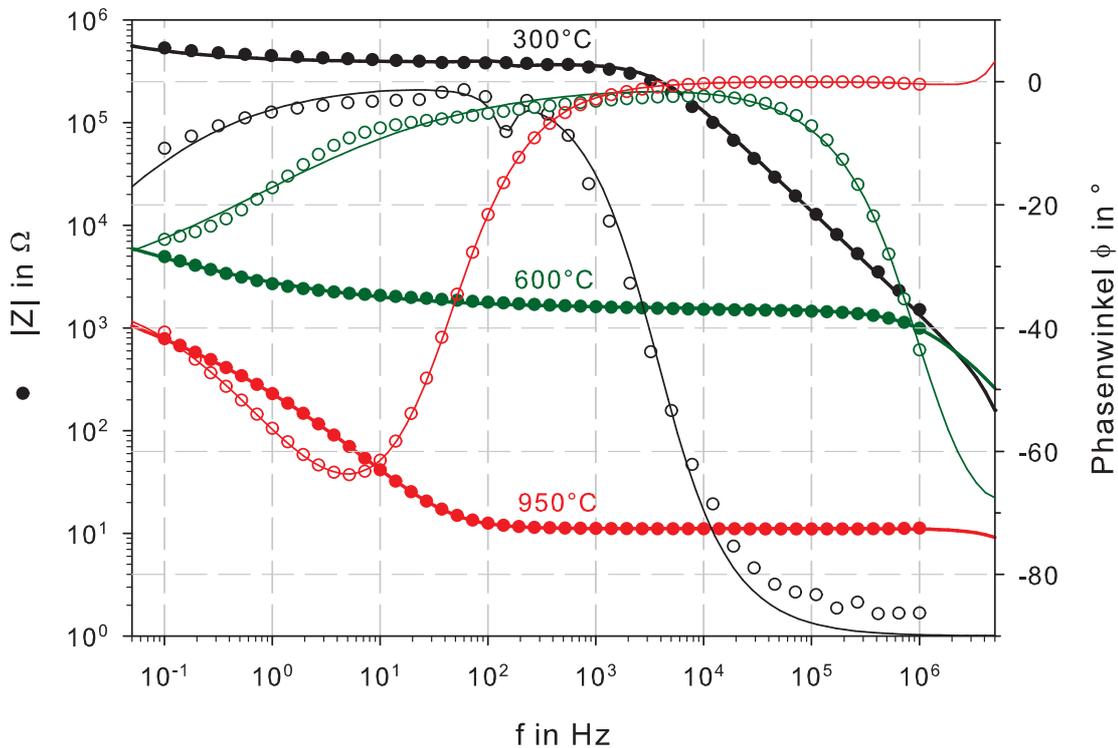


**Abbildung 3.2:** Impedanzspektren (DZM) der Probe **ZSK** bei Temperaturen von 1050°C (schwarz) und 1500°C (rot) und bei den Tauchtiefen  $h \approx 0$  cm (● Betrag der Impedanz  $|\hat{Z}|$ , ◦ Phasenwinkel  $\varphi$ ) und  $h \approx 2,5$  cm (■ Betrag der Impedanz  $|\hat{Z}|$ , □ Phasenwinkel  $\varphi$ ); — Simulation (siehe Abb. 1.7).

zitativen Verlauf. Dieser verschiebt sich mit steigender Temperatur zu hohen Frequenzen. Die Einflüsse der Zuleitungen (Induktivität) sind in den Messungen nicht zu sehen. Für Frequenzen kleiner 1 Hz sind die Kapazitäten der Elektroden bei 300°C angedeutet, bei 600°C weiter ausgeprägt und bei 950°C deutlich erkennbar. Die Warburgimpedanz ist erst bei hohen Temperaturen im gemessenen Frequenzbereich nachweisbar.

### 3.1.3 Elektrische Leitfähigkeiten

In diesem Abschnitt sollen die elektrischen Leitfähigkeiten der untersuchten Zinksilicate in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt werden. Dazu wird meist die ARRHENIUS-Darstellung verwendet. Die i. d. R. mit aufgeführten Aktivierungsenergien  $E_a$  des Ladungstransports sind für Temperaturen kleiner  $T_g$  physikalisch begründbar. Die Einteilung der Kurven oberhalb von  $T_g$  in drei Temperaturbereiche und die Bestimmung der entsprechenden Aktivierungsenergien ist subjektiv und soll lediglich der qualitativen Beschreibung dienen. Eine genaue Interpretation der Werte für  $E_a$  ist in diesem Temperaturbereich nicht möglich, da mehrere Prozesse wie beispielsweise Ladungstransport,



**Abbildung 3.3:** Impedanzspektren (TABM) der Probe **ZSK** bei Temperaturen von 300°C (schwarz), 600°C (grün) und 950°C (rot) mit ● Betrag der Impedanz  $|Z|$ , ○ Phasenwinkel  $\varphi$  und — Simulation (siehe Abb. 1.7).

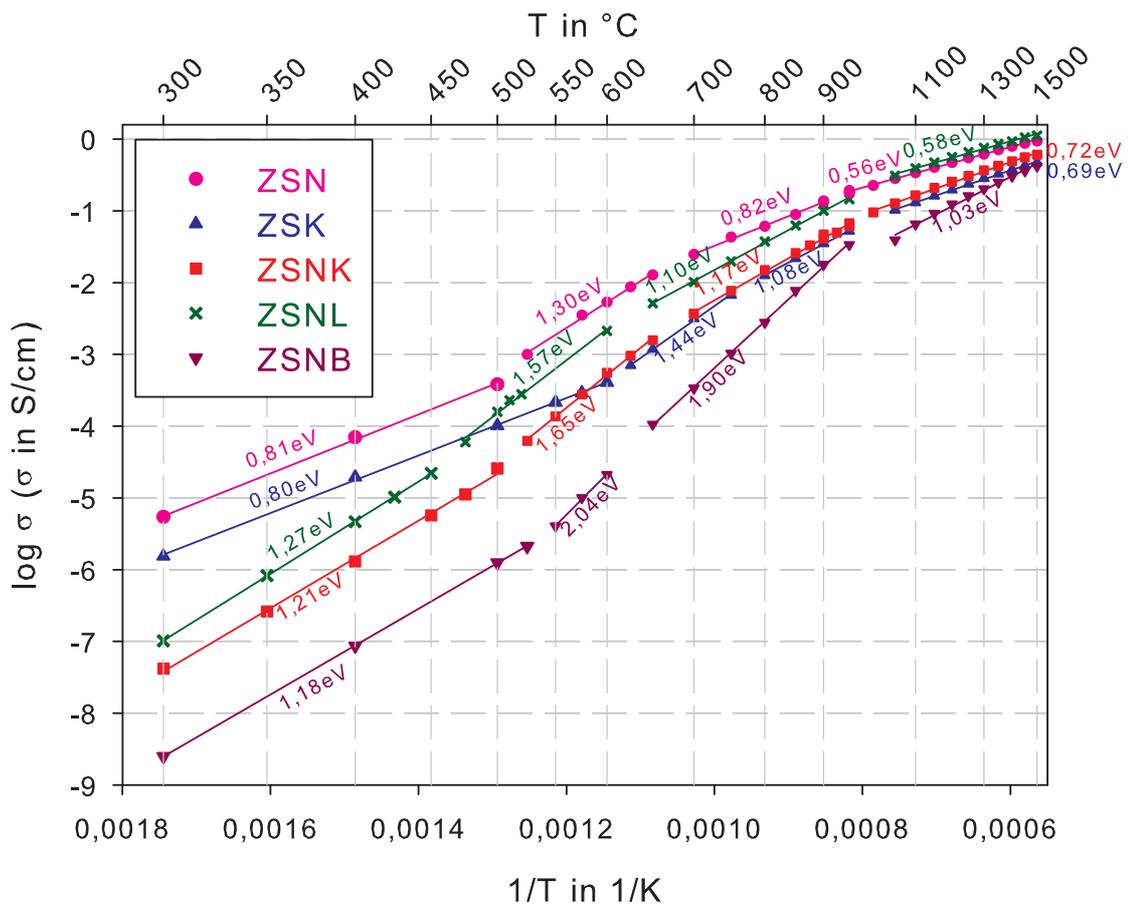
Aufbrechen und Umordnen des Netzwerks parallel ablaufen, sich beeinflussen und nicht eindeutig unterscheidbar sind.

### **Einfluss des Alkali- bzw. Erdalkaliions**

In der nachstehenden Abbildung 3.4 sind die elektrischen Leitfähigkeiten der Zinksilicate der Zusammensetzung 50 SiO<sub>2</sub> - 30 ZnO - 20 M<sub>2</sub>O/M' O (in Mol%; M = Na, K, Li; M' = Ba) mit einem SiO<sub>2</sub>/ZnO-Verhältnis von 1,6 über 1/T dargestellt (siehe Tabelle 2.1, [81]).

Für die Zusammensetzungen **ZSN** und **ZSNK** konnte ein Überlappen der Temperaturmessbereiche der DZM und TABM realisiert werden. Die ermittelten Werte für  $\sigma$  in diesem Überlappungsbereich der zwei Messmethoden zeigen für beide Gläser gute Übereinstimmung.

Das Glas **ZSN** mit ausschließlich Natrium als potentiellern Ladungsträgerion besitzt bis ca. 950°C (Obergrenze der TABM) die größte Leitfähigkeit. Ab etwa 1000°C zeigt **ZSNL** die größten Werte für  $\sigma$ . Die Zusammensetzung mit dem zweifach geladenen Bariumion **ZSNB** hat über den gesamten gemessenen Temperaturbereich die geringste elektrische



**Abbildung 3.4:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten im System 50 SiO<sub>2</sub> - 30 ZnO - 20 M<sub>2</sub>O/M'O (in Mol%; M = Na, K, Li; M' = Ba) mit Aktivierungsenergien über den gesamten gemessenen Temperaturbereich von 300°C bis 1500°C in ARRHENIUS-Darstellung. Weitere Erläuterungen im Text.

Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeitsverläufe nähern sich mit steigender Temperatur einander an.

Es wird auf den ersten Blick der zweigeteilte Verlauf mit  $T_g$  als Grenze sichtbar.

Von 300°C bis ca.  $T_g$  zeigt sich für alle Gläser ein linearer Zusammenhang von  $\log \sigma$  über  $1/T$  und der Transportprozess der elektrischen Leitfähigkeit besitzt in diesem Temperaturbereich für jede Zusammensetzung genau eine Aktivierungsenergie  $E_a$ . Diese ist für die Einalkali-Zusammensetzungen **ZSN** und **ZSK** annähernd 0,8 eV und für die Mischalkali-Zusammensetzungen **ZSNK**, **ZSNL** und **ZSNB** rund 1,2 bis 1,3 eV. Das bedeutet, dass  $E_a$  unterhalb von  $T_g$  weniger von der Art des Ladungsträgerions als mehr von der Mischung der Ionensorten abhängig ist. Das ist eine Erscheinung des sogenannten Mischalkaliefekts (MAE) [82, 83, 84]. Dieser wird mit steigender Temperatur schwächer und betrifft auch die Alkali-Erdalkali-Zusammensetzung **ZSNB** [85].

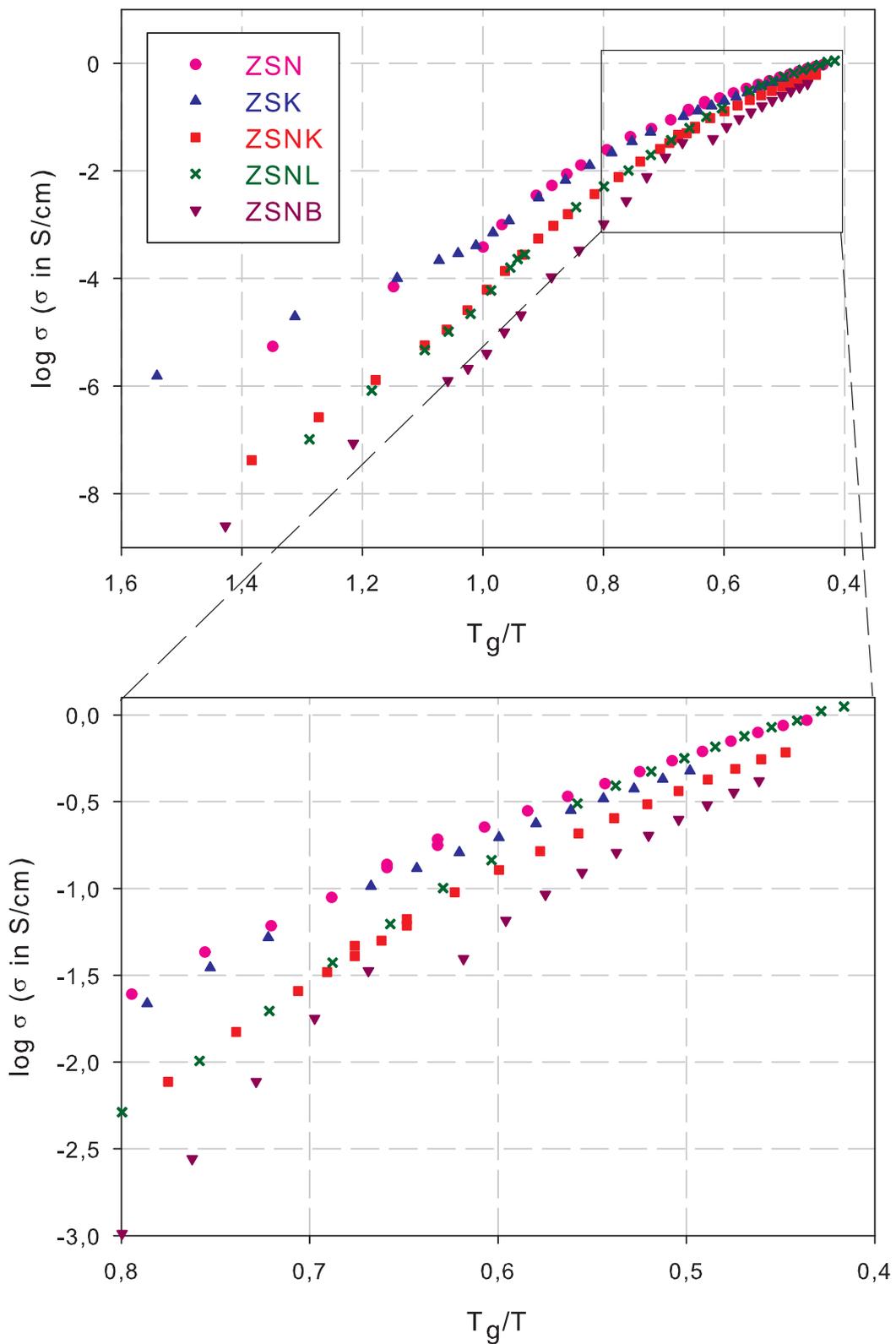
Für die Temperaturen oberhalb  $T_g$  sind deutlich die Abweichungen von der ARRHENIUS-

Geraden erkennbar und die Aktivierungsenergie selbst ist eine Funktion der Temperatur. Kurz über  $T_g$  steigt die Leitfähigkeit für alle Gläser zunächst deutlich an, um dann wieder in einen weniger steilen Verlauf überzugehen. So ist es möglich aus dem Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit ebenfalls den Bereich der Transformationstemperatur zu bestimmen. Bereits aus den dilatometrisch bestimmten Werten für  $T_g$  ist die stärkere Vernetzung von **ZSK** ersichtlich. Diese kann mit der  $\sigma(T)$ -Abhängigkeit bestätigt werden. Das Bariumion in **ZSNB** wird erst bei hohen Temperaturen beweglich genug um am Ladungstransport teilzunehmen, was in dem steileren Verlauf der  $\sigma(T)$ -Messung in der Schmelze erkennbar ist. Im Temperaturbereich der Schmelze  $1000^\circ\text{C} \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$  kann man die Reihenfolge der elektrischen Leitfähigkeiten der Alkaliionen-Zusammensetzungen **ZSN**, **ZSK**, **ZSNL**, **ZSNK** in Abhängigkeit vom durchschnittlichen Alkaliionenradius  $\bar{r}_I$  (siehe Tab. 1.1) beschreiben  $\sigma_{\text{ZSNL}}(\bar{r}_I = 0,89\text{\AA}) \geq \sigma_{\text{ZSN}}(\bar{r}_I = 1,02\text{\AA}) \geq \sigma_{\text{ZSNK}}(\bar{r}_I = 1,2\text{\AA}) \geq \sigma_{\text{ZSK}}(\bar{r}_I = 1,38\text{\AA})$  und es gilt: je kleiner  $\bar{r}_I$ , desto größer der Wert der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ .

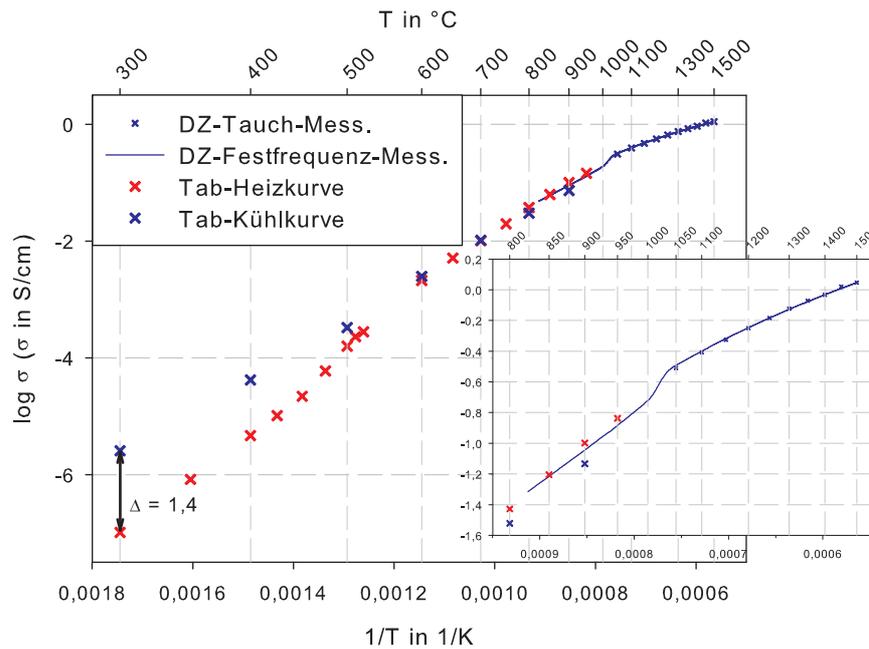
In der folgenden Darstellung Abb. 3.5 sollen die Ladungsträger unter Berücksichtigung ihrer Transformationstemperatur  $T_g$  ausgewertet werden. Dazu wurde für jede dieser Zusammensetzungen die x-Achse mit dem entsprechenden Wert für  $T_g$  multipliziert.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Zusammensetzungen mit einer Alkaliionen-Sorte **ZSN** und **ZSK** verlaufen sehr ähnlich. Ebenso die Kurvenverläufe der Zusammensetzungen mit zwei Alkaliionen-Sorten **ZSNL** und **ZSNK**. Diese Beobachtung kann mit dem MAE begründet werden. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Transformationstemperatur  $T_g$  der Gläser macht es bis zur Schmelze keinen großen Unterschied, ob Natrium- oder Kaliumionen für den Ladungstransport verantwortlich sind. Einen größeren Einfluss auf den temperaturabhängigen Verlauf von  $\sigma$  hat ein Mischen von Alkaliionen. Diese scheinen sich beim Ladungstransport im Glas zu behindern. In der Schmelze hingegen können sich die Ionen mehr oder weniger frei bewegen und das kleine Lithiumion zeigt die größte Beweglichkeit. Unterhalb der Alkaliionen-Zusammensetzungen verläuft die  $\sigma(T)$ -Kurve der Alkali-Erdalkali-Zusammensetzung **ZSNB**. Hier kommt zu der Behinderung der Ladungsträgerionen untereinander, die stärkere Bindung des Bariumions an das Netzwerk, was zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit führt.

Für die Zusammensetzungen mit Lithium und Barium sind Unstetigkeiten in den Messungen erkennbar. Diese sind auf Kristallisationsphänomene zurückzuführen. Dieser Effekt wird noch deutlicher, wenn man sich zusätzlich die Kühlkurve der TABM und die FF-DZM dieser Gläser anschaut (Abb. 3.6 und 3.8).



**Abbildung 3.5:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten im System 50 SiO<sub>2</sub> - 30 ZnO - 20 M<sub>2</sub>O/M'O (in Mol%; M = Na, K, Li; M' = Ba) über  $T_g/T$ . Der Ausschnitt (unten) zeigt den Bereich der hohen Temperaturen genauer.

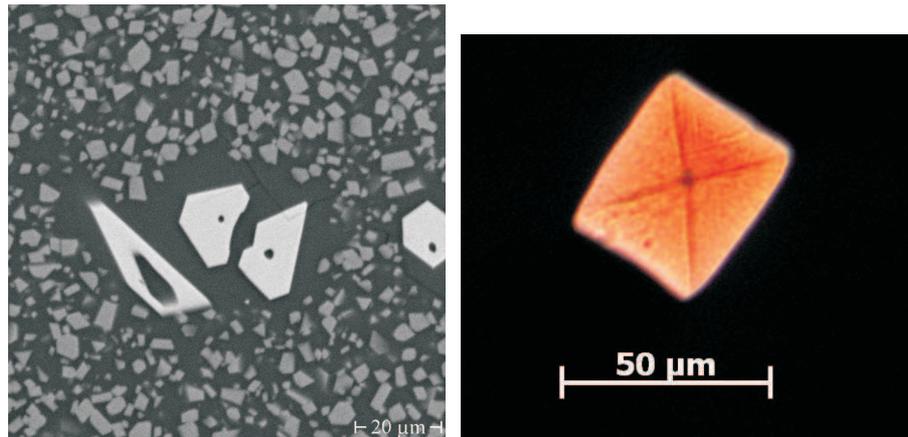


**Abbildung 3.6:** Die spezifische elektrische Leitfähigkeit im System 50 SiO<sub>2</sub> - 30 ZnO - 10 Na<sub>2</sub>O - 10 Li<sub>2</sub>O (in Mol%) in Abhängigkeit von der Temperatur. Der kleine Graph (rechts unten) dient der Verdeutlichung des Phasenübergangs bei T ≈ 1025°C.

Aus der Schmelze kommend fällt die Leitfähigkeit der FF-DZM bei T ≈ 1025°C sprunghaft ab, um dann ab ca. 1000°C wieder kontinuierlich zu sinken. Schaut man sich die Heiz- und Kühlkurve der TABM an, so fällt auf, dass die Kristallisation hier schon bei tieferen Temperaturen stattgefunden hat. Dies ist nicht ungewöhnlich, da wie in Abschnitt 1.1 beschrieben, die Vorgeschichte und das Temperaturmanagement einen Einfluss auf die Glaseigenschaften haben. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass es bereits bei tieferen Temperaturen zu einer Kristallisation gekommen ist. Die kristallisierte Probe besitzt eine um etwa 1,4 Größenordnungen größere elektrische Leitfähigkeit als die glasige Probe.

Die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme der Probe nach der TABM bis 950°C in Abb. 3.7 links zeigt sehr viele kleinere hellgraue Kristalle und wenige größere weiße Kristalle in einer dunkelgrauen Glasmatrix.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen ergaben für die kleinen Kristalle die Zusammensetzung Li<sub>1,14</sub>Zn<sub>1,43</sub>SiO<sub>4</sub>. Ein einzelner solcher Kristall, der bereits beim Herstellungsprozess während des Abkühlens der Schmelze am Boden entstanden ist, ist in der polarisationsmikroskopischen Aufnahme in Abb. 3.7 rechts zu sehen. Bei den großen, weißen Kristallen handelt es sich um Willemit Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Die Struktur der Li<sub>1,14</sub>Zn<sub>1,43</sub>SiO<sub>4</sub>-Kristalle kann man sich ähnlich wie die Willemitstruktur vorstellen. Jedoch sind einige Zn<sup>2+</sup>-Ionen durch 2 Li<sup>+</sup>-Ionen ausgetauscht [86, 87].



**Abbildung 3.7:** Links: REM-Aufnahme der Kristalle nach der TABM. Viele kleinere hellgraue  $\text{Li}_{1,14}\text{Zn}_{1,43}\text{SiO}_4$ -Kristalle und wenige größere weiße Willemite-Kristalle. Rechts: Polarisationsmikroskop-Aufnahme eines  $\text{Li}_{1,14}\text{Zn}_{1,43}\text{SiO}_4$ -Kristalls in der Probe **ZSNL** direkt nach dem Herstellungsprozess. [81]

In [88] wurde das elektrische Verhalten zweier Gläser bzw. Glaskeramiken im System  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$  untersucht. Auch hier konnte ein Anstieg der Leitfähigkeit beim Übergang vom Glas zur Glaskeramik beobachtet werden.

Die Impedanzmessungen der Zusammensetzung mit Barium **ZSNB**, dargestellt in Abb. 3.8, machen ebenfalls einen Phasenübergang deutlich.

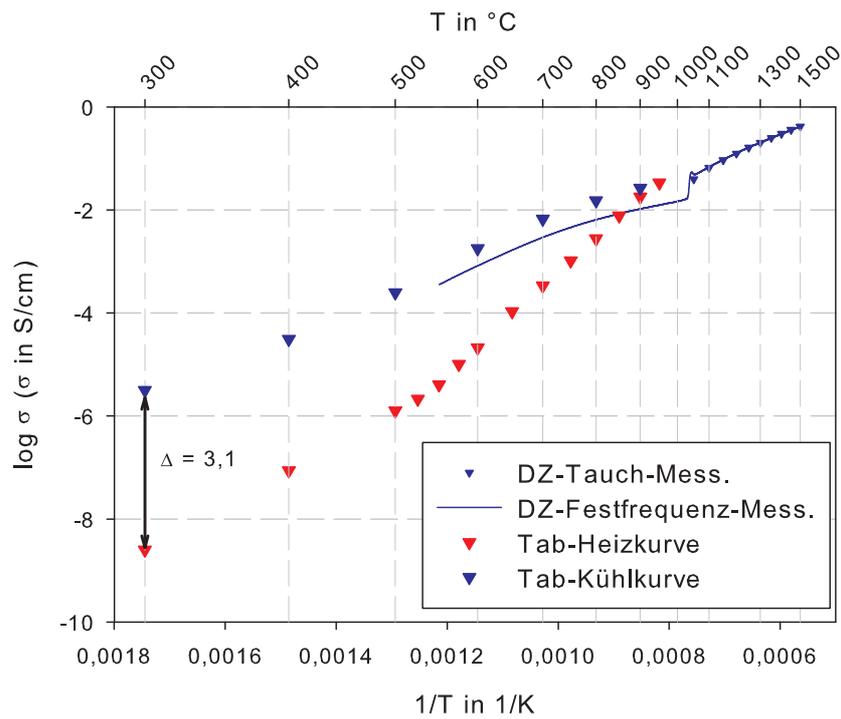
Bei einer Temperatur von ca.  $1050^\circ\text{C}$  zeigt die Kühlkurve der FF-DZM erst einen leichten Anstieg und anschließend einen deutlichen Abfall der Leitfähigkeit. Auch die TABM (Heizen und Kühlen) bis  $950^\circ\text{C}$  bestätigen die Veränderung des Glases während der Temperaturbehandlung. Die Leitfähigkeit der kristallisierten Probe war um ca. 3,1 Größenordnungen höher als die im glasigen Zustand. Die Analyse der Probe nach der Messung mittels Röntgendiffraktometrie und REM (siehe Abb. 3.9) ergab  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristalle.

Die Kristallisation der Zusammensetzung **ZSNB** wurde in der Ref. [89] elektronenmikroskopisch genauer untersucht und es wurde für die  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristalle über dendritisches Wachstum berichtet.

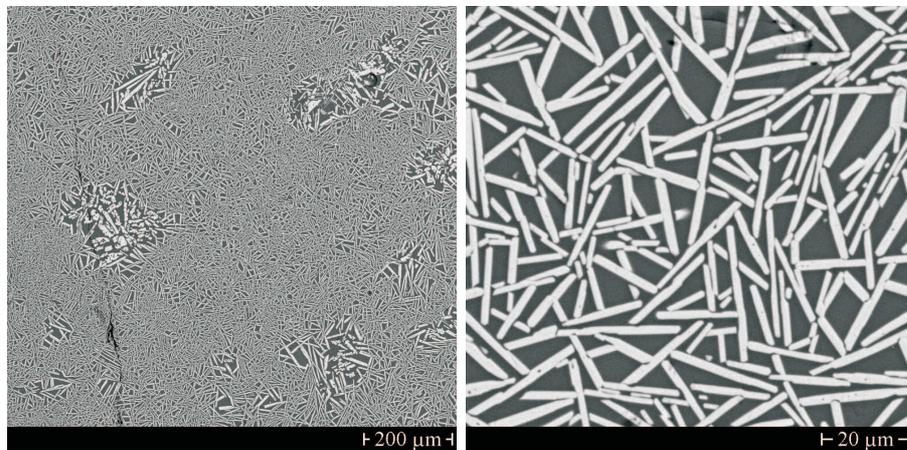
### **Einfluss des Netzwerks**

Im Folgenden soll die Rolle des Netzwerks der untersuchten Zinksilicate erläutert werden. Dazu werden die Gläser mit den  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ -Verhältnissen von  $1,6$ ;  $2,3$  und  $3,0$  (siehe Tab. 2.1) dargestellt.

In Abb. 3.10 sind die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der natriumhaltigen Zusammensetzungen **ZSN**, **Z14** und **ZSN6** oben, die der kaliumhaltigen Zusammensetzungen **ZSK**, **Z16** und **ZSK6** in der Mitte und die der Mischalkali-Zusammensetzungen **ZSNK** und **Z15** unten aufgetragen. Der Übersichtlichkeit halber wurden sie in drei Diagrammen nach ihren NWW-Ionen geordnet und mit ihren temperaturabhängigen Akti-

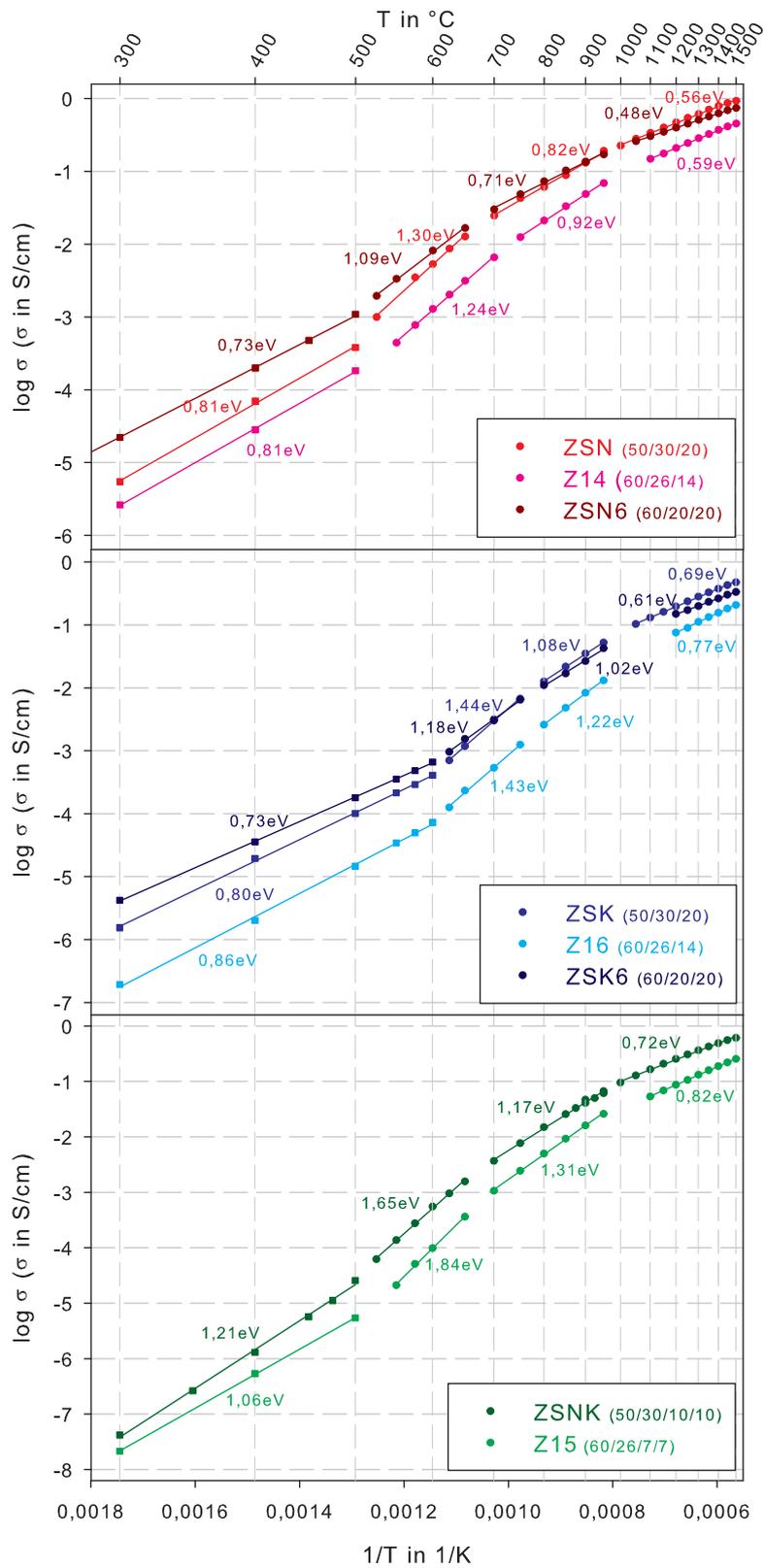


**Abbildung 3.8:** Die spezifische elektrische Leitfähigkeit im System 50 SiO<sub>2</sub> - 30 ZnO - 10 Na<sub>2</sub>O - 10 BaO (in Mol%) in Abhängigkeit von der Temperatur.



**Abbildung 3.9:** REM-Aufnahme der kristallisierten Probe **ZSNB** nach der Impedanzmessung bis 950°C (TABM) mit BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Kristallen (hellgrau) in der Glasmatrix (dunkelgrau) mit zwei verschiedenen Maßstäben (linkes Bild: 200 μm, rechtes Bild: 20 μm).

vierungsenergien dargestellt. Betrachtet man zunächst das **ARRHENIUS**-Diagramm in Abb. 3.10 oben mit dem Natriumion als potentiellen Ladungsträger, so fällt auf, dass die Zusammensetzung **ZSN6** mit einem SiO<sub>2</sub>/ZnO-Verhältnis von 3 für Temperaturen bis ca. 900°C die größte Leitfähigkeit zeigt. Die Kurve für **ZSN** mit gleichem Na<sub>2</sub>O-Anteil von



**Abbildung 3.10:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur mit Aktivierungsenergien für die **Oben)** natriumhaltigen Verbindungen **ZSN, Z14, ZSN6,** **Mitte)** kaliumhaltigen Verbindungen **ZSK, Z16, ZSK6,** **Unten)** Mischalkali-Verbindungen **ZSNK und Z15.**

20 Mol% und dem kleinsten SiO<sub>2</sub>/ZnO-Verhältnis von 1,6̄ liegt in diesem Temperaturbereich darunter und weist ab ca. 900°C die höchsten Werte für  $\sigma$  innerhalb dieser Gruppe auf. Die Leitfähigkeit der Verbindung **Z14** mit 14 Mol% Na<sub>2</sub>O und einem SiO<sub>2</sub>/ZnO-Verhältnis von 2,3 liegt für den gesamten gemessenen Temperaturbereich unter den beiden anderen Leitfähigkeiten.

Einen ähnlichen Verlauf zeigen die kaliumhaltigen Zusammensetzungen im mittleren Teil der Abb. 3.10. Unterschiede ergeben sich in den Absolutwerten der entsprechenden Verbindungen, in den deutlich größeren Werten für T<sub>g</sub> und in der Temperatur, ab der die Leitfähigkeit für **ZSK** über der für **ZSK6** liegt. Diese Temperatur beträgt hier ca. 700°C. Die Unterschiede sind auf das Kaliumion zurückzuführen und bestätigen die Ausführungen im oberen Teilabschnitt.

Der Einfluss des Netzwerks, bestehend aus SiO<sub>2</sub> und ZnO, ändert sich demnach mit der Temperatur und ist von den NWW abhängig. Dabei hat ZnO wegen seiner Rolle als ZWO zwei Möglichkeiten die Struktur zu beeinflussen: als ZnO<sub>4</sub>-Polyeder wie ein NWB oder als ZnO<sub>6</sub>-Polyeder wie ein NWW [81]. Das im glasigen Zustand etwas weniger dichte Netzwerk in **ZSN6** ( $\rho = 2,89 \text{ g/cm}^3$ ) bzw. **ZSK6** ( $\rho = 2,76 \text{ g/cm}^3$ ; siehe Tab. 3.1) mit einem SiO<sub>2</sub>/ZnO-Verhältnis von 3 ermöglicht im unteren Temperaturbereich bis ca. 900°C für die Natriumverbindung und bis ca. 700°C für die Kaliumverbindung einen besseren Ladungstransport als die jeweils etwas dichteren Netzwerke in **ZSN** ( $\rho = 3,11 \text{ g/cm}^3$ ) bzw. **ZSK** ( $\rho = 3,00 \text{ g/cm}^3$ ) mit gleichem NWW-Ionen-Anteil und annähernd halb so großem SiO<sub>2</sub>/ZnO-Verhältnis. Oberhalb dieser spezifischen Temperaturen ändert sich die Rolle des ZWO ZnO. Dieses nimmt bei hohen Temperaturen am Ladungstransport teil und erhöht die Leitfähigkeit der Verbindungen mit mehr ZnO (**ZSN**, **ZSK**) schneller und deutlicher, als die der Verbindungen mit 10 Mol% weniger ZnO (**ZSN6**, **ZSK6**). Die Leitfähigkeiten der Verbindungen **Z14** bzw. **Z16** verlaufen nahezu parallel nach unten verschoben zu den Verbindungen **ZSN** bzw. **ZSK**. Die kleineren Absolutwerte sind im Wesentlichen auf den um 7 Mol% geringeren NWW-Anteil und die Parallelität der Kurven auf ähnliche Netzwerkstrukturen zurückzuführen.

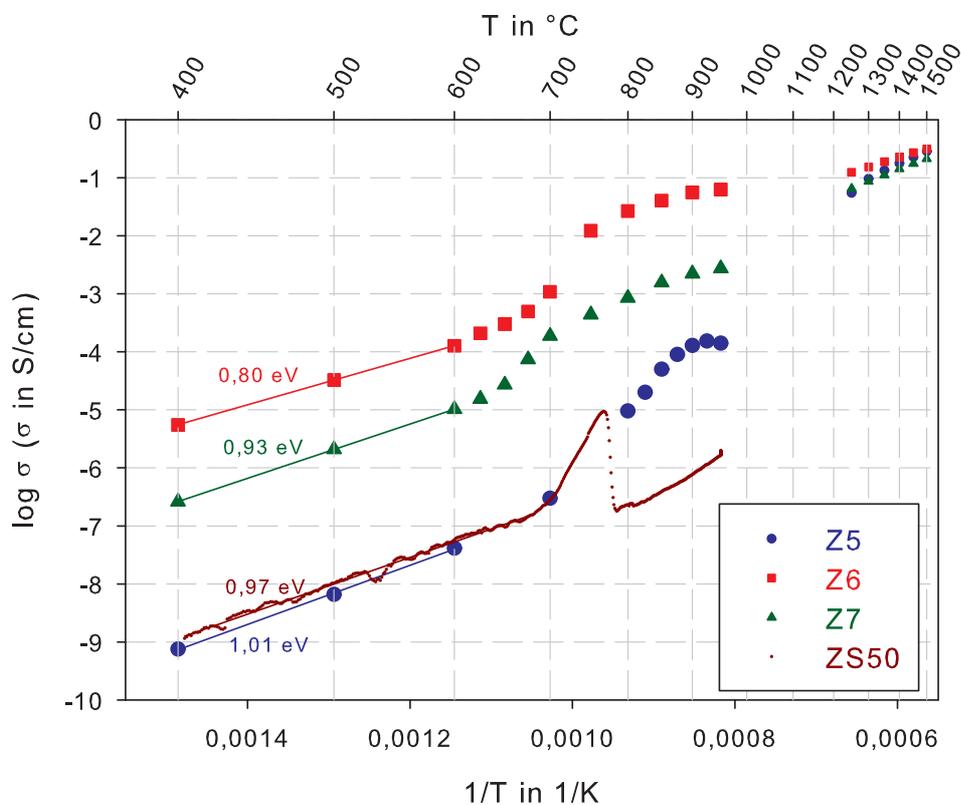
Auch die Leitfähigkeiten der Mischalkali-Zusammensetzungen **ZSNK** und **Z15** in Abb. 3.10 unten und ihre Veränderungen mit der Temperatur bestätigen die oben aufgeführten Erläuterungen.

Die für Temperaturen unter T<sub>g</sub> bestimmten Aktivierungsenergien E<sub>a</sub> des Transportprozesses sind für **ZSN6** und **ZSK6** am kleinsten mit 0,73 eV. Für **ZSN**, **ZSK** und **Z14** beträgt E<sub>a</sub> jeweils ca. 0,80 eV. Auch die Zusammensetzung **Z16** liegt mit 0,86 eV in diesem Bereich. Die Mischalkali-Zusammensetzungen **ZSNK** und **Z15** besitzen die größten Aktivierungsenergien in diesem Temperaturbereich mit 1,21 eV bzw. 1,06 eV. Es zeigt sich demnach auch für diese Zusammensetzungen der oben in Abs. „Einfluss des Alkali- bzw. Erdalkaliions“ erläuterte Zusammenhang beim Mischen von NWW-Ionen. Des Weiteren

scheint  $E_a$  leicht zu fallen, wenn das  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ -Verhältnis deutlich steigt. Alle Zusammensetzungen zeigen einen signifikanten Anstieg der Aktivierungsenergie kurz über  $T_g$ . Danach wird sie wieder geringer, um dann in der Schmelze ihren jeweils kleinsten Wert anzunehmen.

**Zugabe des ZWO  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

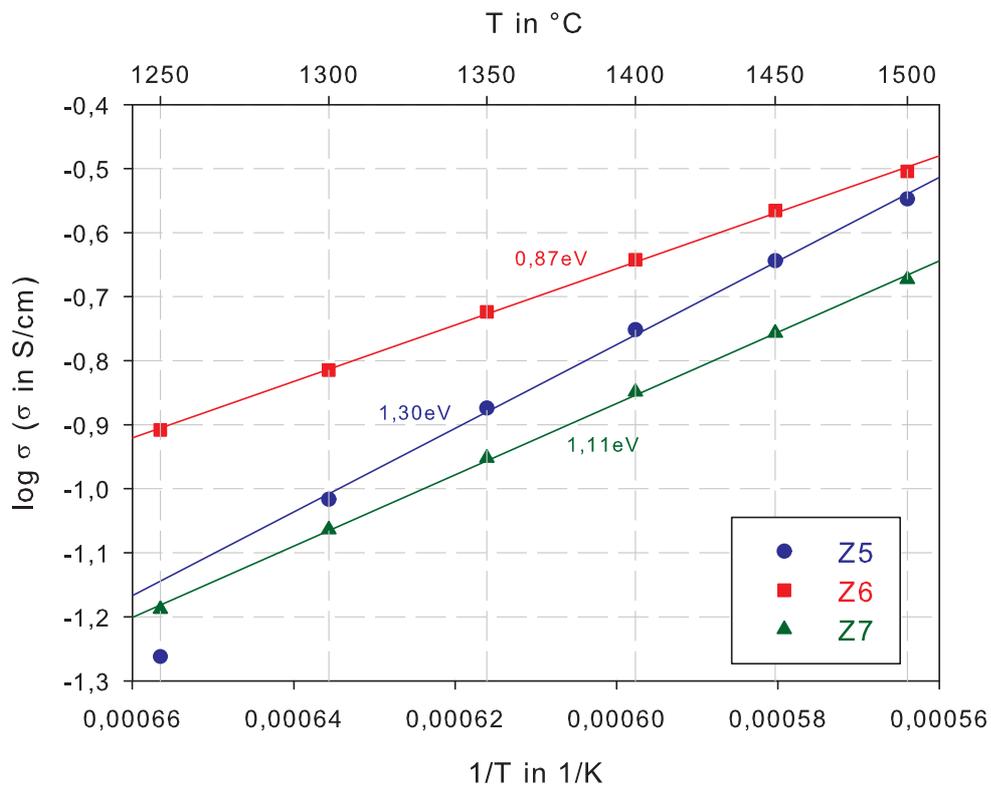
In der nachstehenden Abbildung 3.11 sind die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsverläufe der eutektischen Zusammensetzung **ZS50** und der Gläser **Z5**, **Z6**, **Z7** mit jeweils 10 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einem  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ -Verhältnis von ca. 1 dargestellt (siehe Tab. 2.1).



**Abbildung 3.11:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur der Zusammensetzungen **ZS50** (50  $\text{SiO}_2$  - 50  $\text{ZnO}$ ), **Z5** (45  $\text{SiO}_2$  - 45  $\text{ZnO}$  - 10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), **Z6** (45  $\text{SiO}_2$  - 35  $\text{ZnO}$  - 10  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10  $\text{Na}_2\text{O}$ ) und **Z7** (45  $\text{SiO}_2$  - 35  $\text{ZnO}$  - 10  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5  $\text{Na}_2\text{O}$  - 5  $\text{K}_2\text{O}$ ) mit Aktivierungsenergien für  $T < T_g$ . Die kleinen Symbole stehen für die DZM, die großen für die TABM.

Für die Probe **ZS50** wurde die TABM bei konstanter Frequenz von 1,78 Hz durchgeführt. Der Ofen durchlief dabei folgendes Programm:  $650^\circ\text{C} \searrow 400^\circ\text{C} \xrightarrow{1h} 400^\circ\text{C} \nearrow 950^\circ\text{C} \xrightarrow{2h} 950^\circ\text{C} \searrow 400^\circ\text{C}$  mit einer Rate von 60K/h und Messwertaufnahme alle 60 Sekunden. Hier dargestellt ist der Heizprozess  $400^\circ\text{C} \nearrow 950^\circ\text{C}$ . Eine Messung in der

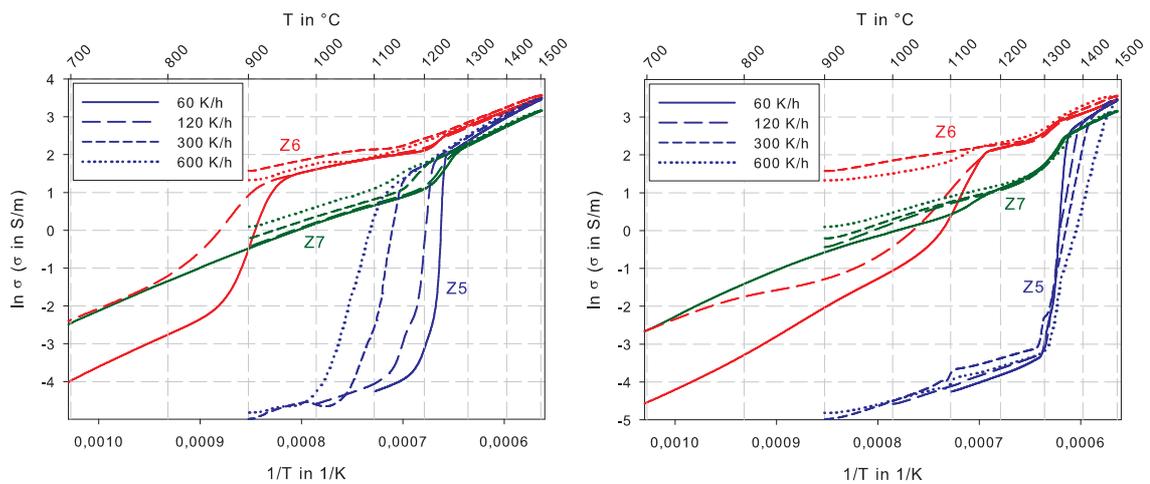
Schmelze wurde für diese Zusammensetzung nicht durchgeführt. Die Leitfähigkeiten der Zusammensetzungen **ZS50** und **Z5** ohne potentielle Ladungsträgerionen verlaufen von 400°C bis ca. 700°C nahezu identisch mit Aktivierungsenergien von je ca. 1,0 eV. Der Einbau von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat in diesem Temperaturbereich weder Einfluss auf die Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeit noch auf die Aktivierungsenergie dieses Prozesses. Lediglich die Kristallisationseffekte verschieben sich zu höheren Temperaturen. Für Temperaturen unter 500°C kann man diese beiden Gläser als Isolatoren bezeichnen. Die anderen beiden Gläser dieser Gruppe, bei denen im Vergleich zu **Z5** 10 Mol% ZnO durch Na<sub>2</sub>O in **Z6** bzw. Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O in **Z7** ersetzt wurden, zeigen für Temperaturen unterhalb T<sub>g</sub> deutlich größere Werte für die elektrische Leitfähigkeit. Auch hier ist, wie in den Gruppen zuvor, der MAE sichtbar. **Z6** zeigt die größten Werte für  $\sigma$  bei kleinster Aktivierungsenergie von 0,80 eV. Die Mischalkali-Zusammensetzung **Z7** liegt darunter mit einer Aktivierungsenergie von 0,93 eV. In der Schmelze unterscheiden sich die Leitfähigkeiten der Zusammensetzungen kaum noch. In Abb. 3.12 sind die Verläufe im Temperaturbereich 1250°C ≤ T ≤ 1500°C genauer dargestellt.



**Abbildung 3.12:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in der Schmelze (DZM) in Abhängigkeit von der Temperatur der Zusammensetzungen **Z5** (45 SiO<sub>2</sub> - 45 ZnO - 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), **Z6** (45 SiO<sub>2</sub> - 35 ZnO - 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10 Na<sub>2</sub>O) und **Z7** (45 SiO<sub>2</sub> - 35 ZnO - 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5 Na<sub>2</sub>O - 5 K<sub>2</sub>O) mit Aktivierungsenergien.

In dieser Graphik bestätigt sich der oben in diesem Abschnitt beschriebene temperaturabhängige Rollenwechsel des ZWO ZnO vom NWB zum NWW. Die Zusammensetzung ohne potentielle Ladungsträger **Z5** zeigt in der Schmelze größere Werte für  $\sigma$  als die Mischalkali-Zusammensetzung **Z7**. In diesem Temperaturbereich findet der Ladungstransport nicht nur über die Alkaliionen sondern auch über die nun frei beweglichen Zinkionen statt. Unterschiede ergeben sich in den Aktivierungsenergien. Die Aktivierung der Zinkionen erfordert mit  $E_a = 1,30$  eV für **Z5** mehr Energie als die Aktivierung der Ionen des Natrium, Kalium und Zink mit  $E_a = 1,11$  eV für **Z7**. Die kleinste Aktivierungsenergie in diesem Temperaturbereich besitzt die Verbindung **Z6** mit Natrium und Zink als potentiellen Ladungsträgern mit  $E_a = 0,87$  eV. Für diese Alumozinksilicate zeigt sich die kleinste Aktivierungsenergie nicht in der Schmelze, sondern im glasigen Zustand unterhalb von  $T_g$ .

Des Weiteren wurden von den Proben **Z5**, **Z6** und **Z7** FF-DZM mit verschiedenen Kühl- bzw. Heizraten durchgeführt, um die Kristallisationserscheinungen genauer zu untersuchen. Dazu sind in Abb. 3.13 die entsprechenden temperaturabhängigen Leitfähigkeiten dargestellt.



**Abbildung 3.13:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur der Zusammensetzungen **Z5** ( $45 \text{ SiO}_2 - 45 \text{ ZnO} - 10 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ), **Z6** ( $45 \text{ SiO}_2 - 35 \text{ ZnO} - 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 10 \text{ Na}_2\text{O}$ ) und **Z7** ( $45 \text{ SiO}_2 - 35 \text{ ZnO} - 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{ Na}_2\text{O} - 5 \text{ K}_2\text{O}$ ), aufgenommen mit der FF-DZM bei verschiedenen Temperaturraten (60, 120, 300, 600 K/h). Links: Kühlen. Rechts: Heizen

Betrachtet man zunächst die Kühlkurven der drei Schmelzen im linken Graphen mit einer Starttemperatur von  $1500^\circ\text{C}$ , so fällt für **Z5** ein Abfall der Leitfähigkeit von  $\ln \sigma \approx 2$  auf  $-4$  um ca. 6 Größenordnungen bei ca.  $1250^\circ\text{C}$  auf. Dieser verschiebt sich mit steigender Kühlgeschwindigkeit zu niedrigeren Temperaturen. Auch der Gradient des Anstiegs bzw. Abfalls wird von der Kühlgeschwindigkeit beeinflusst: Je größer die Kühlrate, desto flacher der Gradient. In der Messung mit einer Rate von  $120 \text{ K/h}$  ist zwischen  $1120^\circ\text{C}$

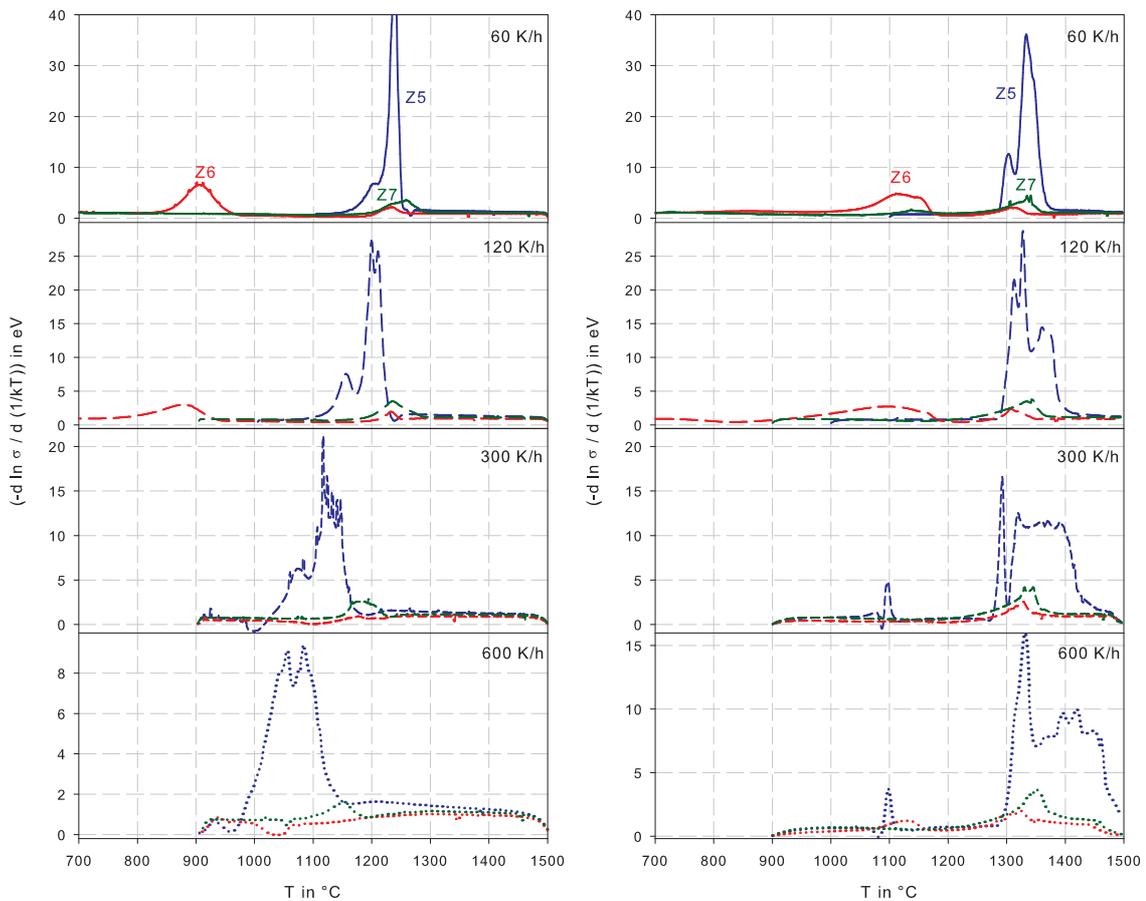
und 1150°C zusätzlich eine Schulter erkennbar. Für die Zusammensetzung **Z6**, bei der im Vergleich zu **Z5** 10 Mol% Na<sub>2</sub>O im Austausch für ZnO eingebracht wurden, zeigt sich ebenfalls bei ca. 1250°C (60 K/h) ein Abfall der Leitfähigkeit, der auf eine Kristallisation schließen lässt. Jedoch erstreckt sich dieser lediglich über ca.  $1/2$  Größenordnung. Eine ausgeprägtere Unstetigkeit zeigt sich für diese Zusammensetzung bei ca. 900°C, bei der vermutlich eine zweite Kristallphase entsteht. Auch hier verschieben sich die Kristallisationserscheinungen zu kleineren Temperaturen mit steigender Kühlgeschwindigkeit und schwächen sich ab. Für **Z7** mit Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O als NWW-Komponente ist erneut die geschwindigkeitsabhängige Kristallisation bei ca. 1250°C erkennbar. Zu kleineren Temperaturen verlaufen die Messungen mit verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten wieder stetig und nahezu parallel zueinander. Der Temperaturbereich der Kristallisation ist durchlaufen, die Kristallisation abgeschlossen und der Absolutwert der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ist bestimmt von deren Ausmaß.

Schaut man sich nun die entsprechenden Messungen während des Heizens im rechten Bild an, so zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie bei den Kühlkurven, wobei die Auffälligkeiten zu höheren Temperaturen verschoben sind. Die Kristallphasen schmelzen wieder auf. Es ist besonders deutlich für **Z5** erkennbar, dass der Beginn des Phasenübergangs hier weniger von der Heizgeschwindigkeit abhängt. Jedoch je schneller geheizt wird, desto weiter erstreckt sich der Aufschmelzprozess.

Um das Verhalten der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Temperaturgeschwindigkeit während der Phasenumwandlungen besser darzustellen, werden in Abb. 3.14 die Anstiege von  $\ln \sigma$  gegen  $1/T$  dargestellt, d.h. die Messungen in Abb. 3.13 werden differenziert.

Es sollen zunächst die Kühlkurven betrachtet werden. Bei Temperaturen von 1500°C bis 1300°C verlaufen die Differentiationen der drei Zusammensetzungen für alle Kühlraten annähernd gleich bei ca. 1 bis 1,5 eV. Ab Temperaturen von 1250°C sind Maxima erkennbar, die für die verschiedenen Zusammensetzungen unterschiedlich stark ausgeprägt sind, wobei **Z5** mit Abstand das größte Maximum bei einer Kühlrate von 60 K/h und einer Temperatur von ca. 1240°C aufweist.

Bei dieser Messung (**Z5**, 60 K/h) ist bei ca. 1200°C eine Schulter erkennbar, die auf ein weiteres Maximum hinweist. Für die Zusammensetzungen **Z6** und **Z7** ist in diesem Temperaturbereich und bei dieser Kühlgeschwindigkeit jeweils nur ein Maximum erkennbar, wobei das für **Z7** intensiver und leicht zu höheren Temperaturen verschoben ist. Zwischen 1130°C und 980°C sind erneut konstante Verläufe bei leicht niedrigeren Energien als im Hochtemperaturbereich von 1500°C bis 1300°C erkennbar. Der entsprechende Verlauf für **Z6** zeigt bei ca. 900°C ein weiteres, stärker ausgeprägtes Maximum. Für die anderen beiden Zusammensetzungen konnte bei dieser Temperatur kein Anstieg der  $(-\ln \sigma / d(1/T))$ -Kurve nachgewiesen werden.



**Abbildung 3.14:** Differentiation der Messungen aus Abb. 3.13 ( $-d\ln\sigma/d(1/T)$ ) als Funktion der Temperatur. Links: Kühlen. Rechts: Heizen

Bei doppelter Kühlgeschwindigkeit verschiebt sich das Maximum für **Z5** um ca. 40 K zu niedrigeren Temperaturen. Für die Verbindung **Z7** ist diese Verschiebung nicht ganz so deutlich und für **Z6** im ersten Maximum gar nicht erkennbar. Jedoch zeigt sich hier eine Temperaturverschiebung für das zweite Maximum um ca. 20 K bis 30 K. Bei dieser Kühlgeschwindigkeit ist auch die oben beschriebene Schulter in der Messung von **Z5** mit 60 K/h als separates Maximum, zu kleineren Temperaturen um ca. 40 bis 50 K verschoben, sichtbar.

Erhöht man die Kühlgeschwindigkeit weiter auf 300 K/h, so verschiebt sich das erste Maximum für **Z5** um weitere ca. 80 K zu Temperaturen von ca. 1120°C. Es wird breiter und schlechter lokalisierbar. Auch für **Z7** kommt es bei schnellerer Kühlung zu einer weiteren Verschiebung des Maximums zu kleineren Temperaturen. Für **Z6** ist hier kein eindeutiges Maximum mehr erkennbar. Da diese Messung lediglich bis 900°C aufgenommen wurde, konnte das zweite stärkere Maximum für **Z6** bei Temperaturen kleiner als 900°C nicht registriert werden.

Wird die Kühlgeschwindigkeit ein weiteres Mal erhöht, so verschieben sich auch die Ma-

xima weiter zu kleineren Temperaturen. Für **Z6** ist bei einer Temperatur von ca. 1030°C ein Minimum erkennbar, welches ebenfalls auf eine Phasenumwandlung hindeutet.

Vergleicht man nun in welchem Ausmaß sich die Maxima in Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit verschoben haben, so stellt man fest, dass sich das erste deutlich ausgeprägte Maximum für **Z5** bei Verzehnfachung der Geschwindigkeit um ca. 180 K von 1240°C auf 1060°C verschoben hat. Das Maximum für **Z7** dagegen hat sich lediglich um ca. 100 K von 1250°C auf 1150°C verschoben. Auffällig in diesem Zusammenhang zeigt sich auch die Tatsache, dass das kleinere Maximum für die Zusammensetzung **Z5** bei einer Kühlrate von 60 K/h ca. 40 K neben dem Hauptmaximum liegt und nur als Schulter erkennbar ist. Bei zehnfacher Kühlgeschwindigkeit sind beide Maxima eindeutig differenzierbar und liegen ca. 130 K auseinander. Die Höhe der Maxima, welche der Intensität der Phasenumwandlung entspricht, nimmt mit steigender Kühlrate ab.

Für das System ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> einschließlich der in dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzung **Z5** wurden Untersuchungen zur Lumineszenz durchgeführt [90]. In diesem Zusammenhang wurden auch die entstandenen Kristallphasen genauer analysiert.

### **Einfluss anderer Oxide bei konstantem SiO<sub>2</sub>/ZnO-Verhältnis**

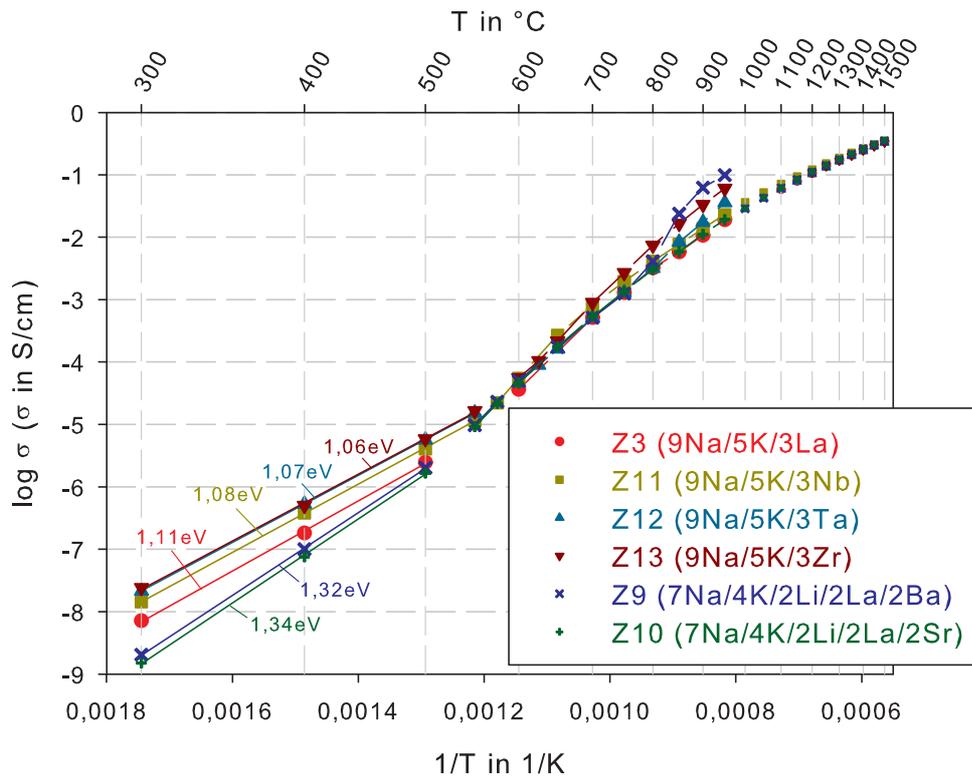
In Abb. 3.15 sind Gläser ähnlicher Zusammensetzung und einem SiO<sub>2</sub>/ZnO-Verhältnis von ca. 2 aufgetragen (siehe Tab. 2.1).

Es zeigt sich, dass diese Gläser und vor allem deren Schmelzen sehr ähnliche Verläufe der temperaturabhängigen Leitfähigkeit aufweisen. Eine Unterscheidung ist lediglich unterhalb der Transformationstemperatur möglich. In diesem Bereich wird erneut der MAE deutlich: Die Gläser mit drei Alkali-Komponenten (**Z9**, **Z10**) besitzen eine um etwa 0,2 eV größere Aktivierungsenergie und geringere Leitfähigkeiten als die Gläser mit zwei Alkali-Komponenten (**Z3**, **Z11**, **Z12**, **Z13**). Im oberen Temperaturmessbereich der TABM (ca. 800°C bis 950°C) weichen die Messungen der Proben **Z9**, **Z12** und **Z13** aufgrund von Kristallisationsphänomenen vom erwarteten Verlauf ab. Für die Zusammensetzungen **Z3**, **Z10** und **Z11** gibt es einen homogenen Verlauf der Leitfähigkeit in diesem Temperaturbereich mit Anschluss zur DZM in der Schmelze.

Für die in dieser Gruppe aufgeführten Zusammensetzungen werden im folgenden Abschnitt keine Modellberechnungen durchgeführt.

### **3.1.4 Anwendung der Modellgleichungen**

In diesem Abschnitt werden die Messdaten der Leitfähigkeit der Zinksilicate oberhalb T<sub>g</sub> mit den in Abs. 1.2.3 vorgestellten Modellgleichungen berechnet und dargestellt. Konsequenterweise wurden alle Modelle auf die in dieser Arbeit gewählte Darstellung log σ (σ in S/cm) über 1/T angewendet und es ergeben sich die folgenden Gleichungen:



**Abbildung 3.15:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur der Zusammensetzungen **Z3**, **Z11**, **Z12**, **Z13**, **Z9** und **Z10** mit 55 Mol% SiO<sub>2</sub>, 28 Mol% ZnO und den entsprechenden Oxiden der Elemente (siehe Legende im Bild) mit Aktivierungsenergien für T < T<sub>g</sub>. Die kleinen Symbole stehen für die DZM, die großen für die TABM.

- VFT-Modellgleichung:

$$y = \log \sigma_0 / \eta_\infty + \frac{A}{\frac{1}{x} - T_0} \quad (3.1)$$

- AM-Modellgleichung:

$$y = \log \sigma_0 / \eta_\infty \mp (B \cdot x)^\alpha \quad (3.2)$$

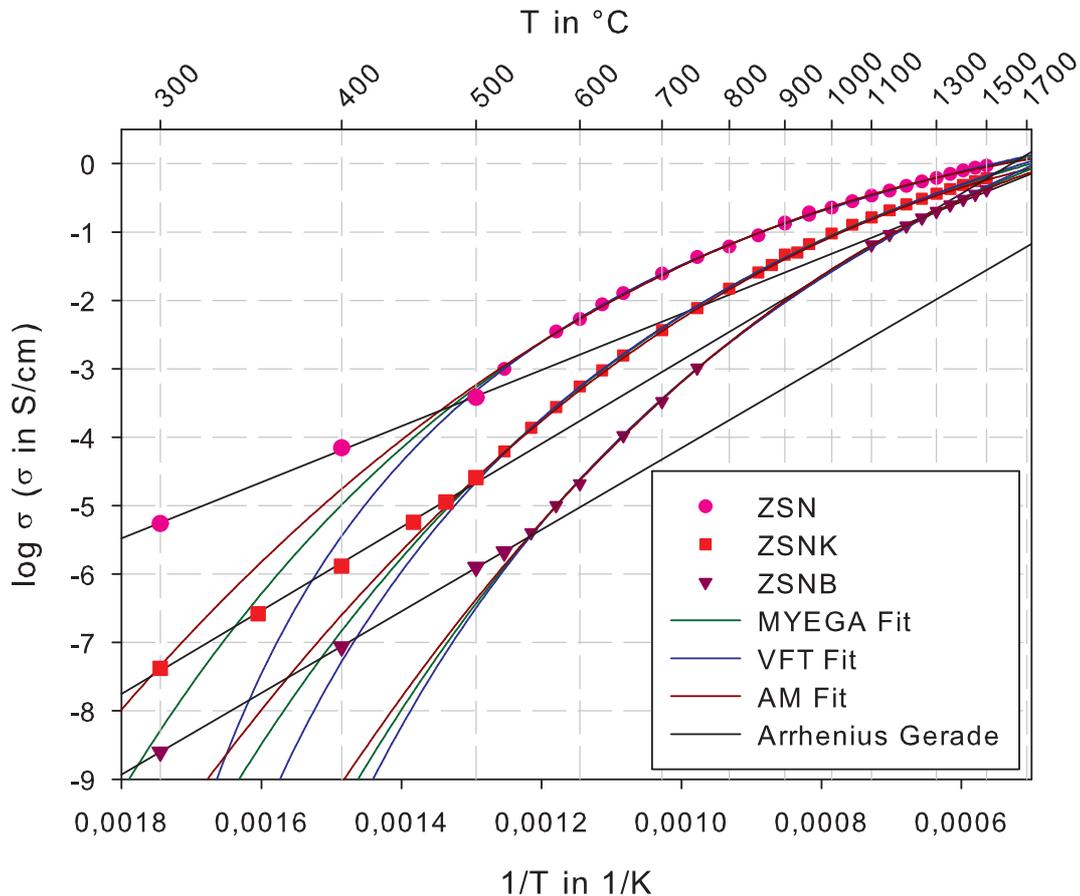
- MYEGA-Modellgleichung:

$$y = \log \sigma_0 / \eta_\infty + (C \cdot x) \cdot \exp(K \cdot x) \quad (3.3)$$

Dabei wurden Messdaten, die eindeutig Kristallisationen oder anderen Phasenumwandlungen zuzuordnen waren, nicht berücksichtigt.

**Zinksilicate mit 50 Mol% SiO<sub>2</sub>**

In Abb. 3.16 sind exemplarisch für die Gruppe mit einem SiO<sub>2</sub>/ZnO-Verhältnis von 1,6̄ die Messdaten und Modellberechnungen für **ZSN**, **ZSNK** und **ZSNB** (Zusammensetzungen siehe Tab. 2.1) über einen weiten Temperaturbereich dargestellt.



**Abbildung 3.16:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Zusammensetzungen **ZSN**, **ZSNK** und **ZSNB** in Abhängigkeit von der Temperatur mit Berechnungen von MYEGA-, VFT- und AM-Gleichung für Temperaturen oberhalb  $T_g$  und ARRHENIUS-Gerade unterhalb  $T_g$ .

Für die anderen beiden Zusammensetzungen dieser Gruppe ergeben sich adäquate Verläufe (siehe Abb. A.1 im Anhang A.1). Zusätzlich sind zur Veranschaulichung des Übergangs und zur Ermittlung des  $T_g$  aus den Leitfähigkeitsmessungen die ARRHENIUS-Geraden für Temperaturen kleiner als  $T_g$  dargestellt.

Es fällt auf, dass die Messdaten durch sämtliche Modelle sehr gut interpoliert werden. Die Verläufe der Modellberechnungen sind erst für Temperaturen unterhalb  $T_g$  und für sehr hohe Temperaturen unterscheidbar. Erst in diesen Bereichen machen sich die Besonderheiten der Modellansätze bemerkbar. Es ist eine Konsistenz erkennbar. Für alle Gläser bzw. Schmelzen verläuft für sehr hohe Temperaturen der VFT- über dem MYEGA- und

schließlich dem AM-Modell. Für Temperaturen kleiner als  $T_g$  kehrt sich diese Reihenfolge um.

Die Modellparameter und die ermittelten  $T_g$  dieser Gruppe sind in Tab. 3.2 zusammengefasst.

	ZSN	ZSK	ZSNK	ZSNL	ZSNB
<b>VFT</b>					
$\log \sigma_0$	0,97±0,02	0,96±0,02	1,29±0,04	1,18±0,05	1,76±0,08
A	-1300±28	-1600±32	-1939±52	-1423±63	-2805±118
$T_0$	471±6	510±6	447±8	486±10	433±13
$T_g$ [°C]	491	606	499	464	551
<b>AM</b>					
$\log \sigma_0$	0,40±0,03	0,27±0,02	0,47±0,02	0,50±0,02	0,63±0,04
B	1287±17	1451±9	1508±13	1324±12	1772±24
$\alpha$	2,53±0,06	2,56±0,03	2,42±0,03	2,71±0,04	2,35±0,04
$T_g$ [°C]	470	595	483	451	547
<b>MYEGA</b>					
$\log \sigma_0$	0,72±0,03	0,65±0,02	0,95±0,04	0,84±0,02	1,31±0,07
C	-708±39	-857±23	-1131±45	-661±18	-1706±106
K	1139±39	1244±21	1032±28	1307±19	971±44
$T_g$ [°C]	481	604	492	458	549

**Tabelle 3.2:** Modellparameter der VFT- AM- und MYEGA-Gleichung für die Leitfähigkeitsmessungen der Zinksilicate mit 50 Mol% SiO<sub>2</sub> und daraus bestimmte Transformationstemperaturen  $T_g$  (siehe Abs. 1.2.3 und Abb. 1.4).

Schaut man sich für alle drei Modelle die  $\log \sigma_0$ -Werte an - welche gerade der Leitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur entsprechen - so bestätigt sich die oben aufgeführte Reihenfolge: Die VFT-Gleichung berechnet doppelt bis dreifach so hohe Werte wie die AM-Gleichung. Die  $\log \sigma_0$ -Werte der MYEGA-Gleichung liegen dazwischen. Diese Erscheinung trifft auf alle untersuchten Zusammensetzungen zu.

Der Vergleich der Absolutwerte für den Parameter  $\log \sigma_0$  ist auf Grund dieser systematischen Verschiebung schwierig. Doch lässt sich eine Reihenfolge bezüglich der Ionen erkennen. Bei Einteilung der  $\log \sigma_0$ -Werte in Abhängigkeit des Glases bzw. der Ionen, ermitteln jeweils alle drei Modelle die niedrigsten Werte für die Einalkali-Zusammensetzungen **ZSN** und **ZSK**. Die Werte der Mischalkali-Zusammensetzungen mit einwertigen Ionen **ZSNK** und **ZSNL** liegen leicht darüber. Die jeweils größten Werte für  $\log \sigma_0$  innerhalb dieser Gruppe wurden für das Alkali-Erdalkali-Zinksilicat **ZSNB** ermittelt. Die Fehler für den jeweils ersten Parameter  $\log \sigma_0$  liegen für die VFT- und MYEGA-Gleichung bei ca. 2 bis 5% und für das AM-Modell bei ca. 4 bis 8%.

Die anderen beiden Parameter der jeweiligen Modellgleichungen, die sich bezogen auf die temperaturabhängige Viskosität in die physikalisch relevanten Eigenschaften der

Glasübergangstemperatur und der *Fragilität* des Glases umwandeln lassen [8], sind nicht direkt vergleichbar. Jedoch auch diese zeigen für die untersuchten Leitfähigkeiten eine bestimmte Reihenfolge bezüglich der Ionen-Sorten. Die Absolutwerte für die jeweils zweiten Parameter (A in Gl. 3.1, B in Gl. 3.2 und C in Gl. 3.3) lassen sich in folgender Weise den Gläsern nach ordnen:  $\mathbf{ZSN} \lesssim \mathbf{ZSNL} < \mathbf{ZSK} < \mathbf{ZSNK} < \mathbf{ZSNB}$ . Ein Rückschluss auf Struktur oder Zusammensetzung lässt sich aus diesen Werten jedoch nicht ziehen. Die Fehler sind hier für das AM-Modell mit rund 1% am geringsten. Für die VFT-Gleichung errechnen sich die Fehler zu 2 bis 4% und für die MYEGA-Gleichung zu ca. 3 bis 6%.

Die jeweils dritten Parameter ( $T_0$  in Gl. 3.1,  $\alpha$  in Gl. 3.2 und K in Gl. 3.3) ergeben die nachstehende Reihenfolge der Gläser:  $\mathbf{ZSNB} < \mathbf{ZSNK} < \mathbf{ZSN} < \mathbf{ZSK} < \mathbf{ZSNL}$ , wobei für das VFT-Modell die letzten beiden Gläser vertauscht sind. Diese Reihenfolge gibt ebenfalls keine Hinweise auf die Besonderheiten der Zusammensetzungen. Auch für diesen Parameter sind die Fehler vergleichsweise gering mit 1 bis 3% für das VFT-Modell, 1 bis 2% für das AM-Modell und 2 bis 4% für das MYEGA-Modell.

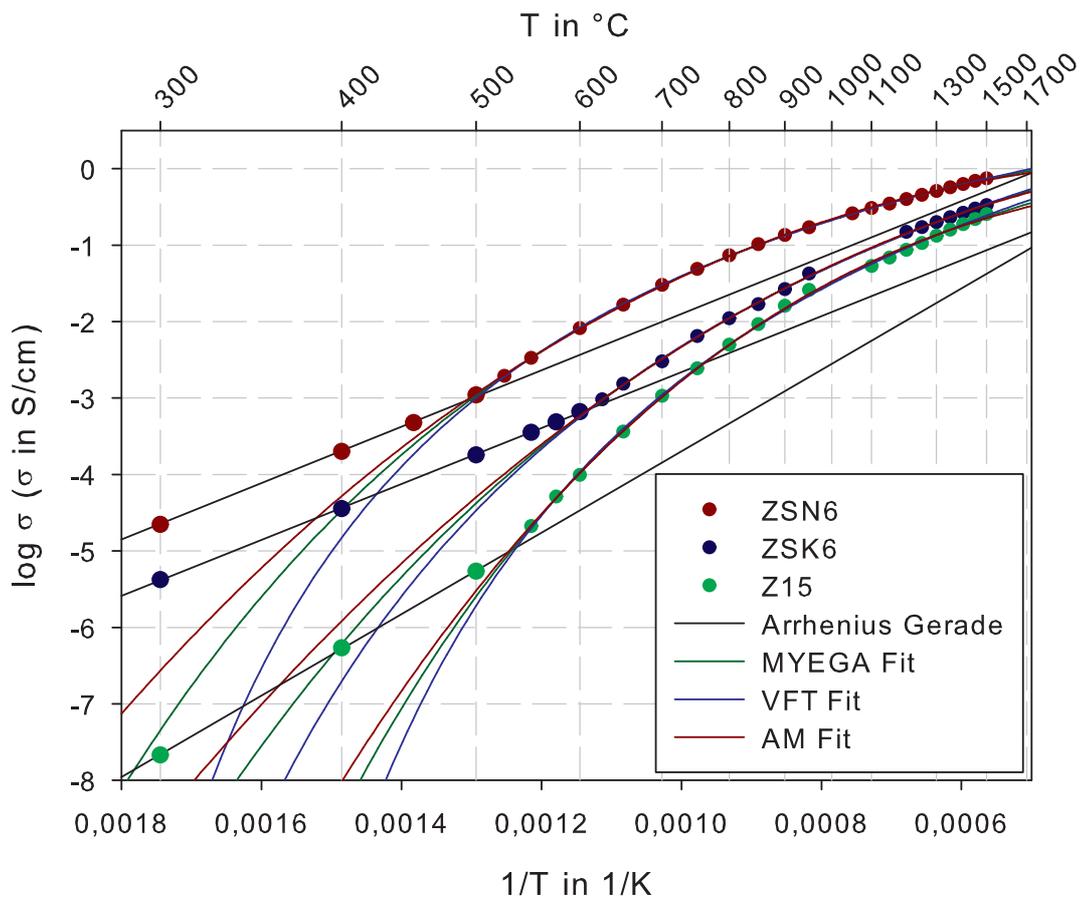
Die aus dem Schnittpunkt von ARRHENIUS-Gerade und jeweiligem berechneten Modellverlauf bestimmten Transformationstemperaturen variieren abhängig vom Glas um bis zu 21 K. Die Genauigkeit des Ablesens kann auf  $\Delta T \approx 3$  K abgeschätzt werden. Im Mittel entsprechen die Transformationstemperaturen denen bestimmt mit Hilfe des MYEGA-Modells. Verglichen mit den dilatometrisch bestimmten Werten für  $T_g$ , ergibt sich die gleiche Reihenfolge  $\mathbf{ZSNL} < \mathbf{ZSN} < \mathbf{ZSNK} < \mathbf{ZSNB} < \mathbf{ZSK}$ , aber mit kleineren Werten mit Ausnahme für  $\mathbf{ZSNB}$  (vgl. Tab. 3.1).

### Zinksilicate mit 60 Mol% $\text{SiO}_2$

Der Übersichtlichkeit halber sind in Abb. 3.17 erneut nur drei der fünf Zusammensetzungen mit 60 Mol%  $\text{SiO}_2$  dargestellt.

Auch für diese Gruppe zeigen alle drei Modellberechnungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten und den oben beschriebenen modellspezifischen Verlauf für Temperaturen kleiner  $T_g$ . Die Modellparameter für die Gläser mit 60 Mol%  $\text{SiO}_2$  sind in der nachstehenden Tabelle 3.3 aufgelistet.

Bei Vergleich der ermittelten Werte für  $\log \sigma_0$  zeigt sich erneut, dass das VFT-Modell die größten und das AM-Modell die kleinsten Werte berechnet. Der Einfachheit halber wird im Folgenden lediglich der Wert des MYEGA-Modells zur weiteren Betrachtung herangezogen. Es wird deutlich, dass die oben in der ersten Gruppe ( $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ -Verhältnis  $\approx 1,6$ ) vorgenommene Einordnung dieses Parameters in dieser Gruppe nicht zutrifft. Hier wird der kleinste  $\log \sigma_0$ -Wert für die Mischalkali-Zusammensetzung **Z15** ermittelt, gefolgt von den Natriumzinksilicaten **ZSN6** und **Z14**. Die größten Werte ergeben sich für die Kaliumzinksilicate **ZSK6** und **Z16**.



**Abbildung 3.17:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Zusammensetzungen **ZSN6**, **ZSK6** und **Z15** in Abhängigkeit von der Temperatur mit Berechnungen von MYEGA-, VFT- und AM-Gleichung für Temperaturen oberhalb  $T_g$  und ARRHENIUS-Gerade unterhalb  $T_g$ .

Um den Einfluss des  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ -Verhältnisses auf den  $\log \sigma_0$ -Wert zu beschreiben, werden auch die Ergebnisse der Zinksilicate der ersten Gruppe **ZSN**, **ZSK** und **ZSNK** mit einbezogen. Sowohl für die natriumhaltigen als auch für die Mischalkali-Verbindungen gilt: Ein kleineres  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ -Verhältnis zeigt größere  $\log \sigma_0$ -Werte. Für die kaliumhaltigen Zusammensetzungen gilt dieser Zusammenhang nicht. Hier zeigen die Verbindungen mit gleichem Kaliumanteil von 20 Mol% **ZSK** und **ZSK6** nahezu gleiche Werte für  $\log \sigma_0$ . Für die Verbindung mit 14 Mol%  $\text{K}_2\text{O}$  **Z16** wurde ein deutlich größerer Wert ermittelt. Die Mischalkali-Zusammensetzungen zeigen sowohl den kleinsten (**Z15**) als auch den größten (**ZSNK**) Wert für  $\log \sigma_0$ .

Auch die beiden anderen Parameter lassen keinen eindeutigen Rückschluss auf die Zusammensetzung der Zinksilicate zu.

Die aus dem Schnittpunkt von ARRHENIUS-Gerade und jeweiligem berechneten Modellverlauf bestimmten Transformationstemperaturen stimmen erneut sehr gut mit den dilatometrisch bestimmten Werten überein. Die maximale Abweichung beträgt 10 K.

	ZSN6	ZSK6	Z14	Z15	Z16
<b>VFT</b>					
log $\sigma_0$	0,75±0,01	0,91±0,06	0,88±0,03	0,77±0,05	1,19±0,07
A	-1146±13	-1831±90	-1600±37	-1751±63	-2520±115
T <sub>0</sub>	468±3	433±18	448±7	503±10	404±17
T <sub>g</sub> [°C]	504	612	540	536	600
<b>AM</b>					
log $\sigma_0$	0,23±0,02	0,27±0,05	0,23±0,01	-0,08±0,05	0,38±0,05
B	1217±10	1546±33	1406±6	1438±24	1816±41
$\alpha$	2,55±0,04	2,19±0,06	2,39±0,02	2,73±0,07	2,07±0,05
T <sub>g</sub> [°C]	490	612	534	528	600
<b>MYEGA</b>					
log $\sigma_0$	0,52±0,01	0,68±0,06	0,62±0,02	0,36±0,06	0,93±0,08
C	-619±17	-1230±103	-955±26	-838±63	-1811±131
K	1138±19	894±62	1017±19	1318±55	786±53
T <sub>g</sub> [°C]	497	612	537	532	600

**Tabelle 3.3:** Modellparameter der VFT- AM- und MYEGA-Gleichung für die Leitfähigkeitsmessungen der Zinksilicate mit 60 Mol% SiO<sub>2</sub> und daraus bestimmte Transformationstemperaturen T<sub>g</sub> (siehe Abs. 1.2.3 und Abb. 1.4).

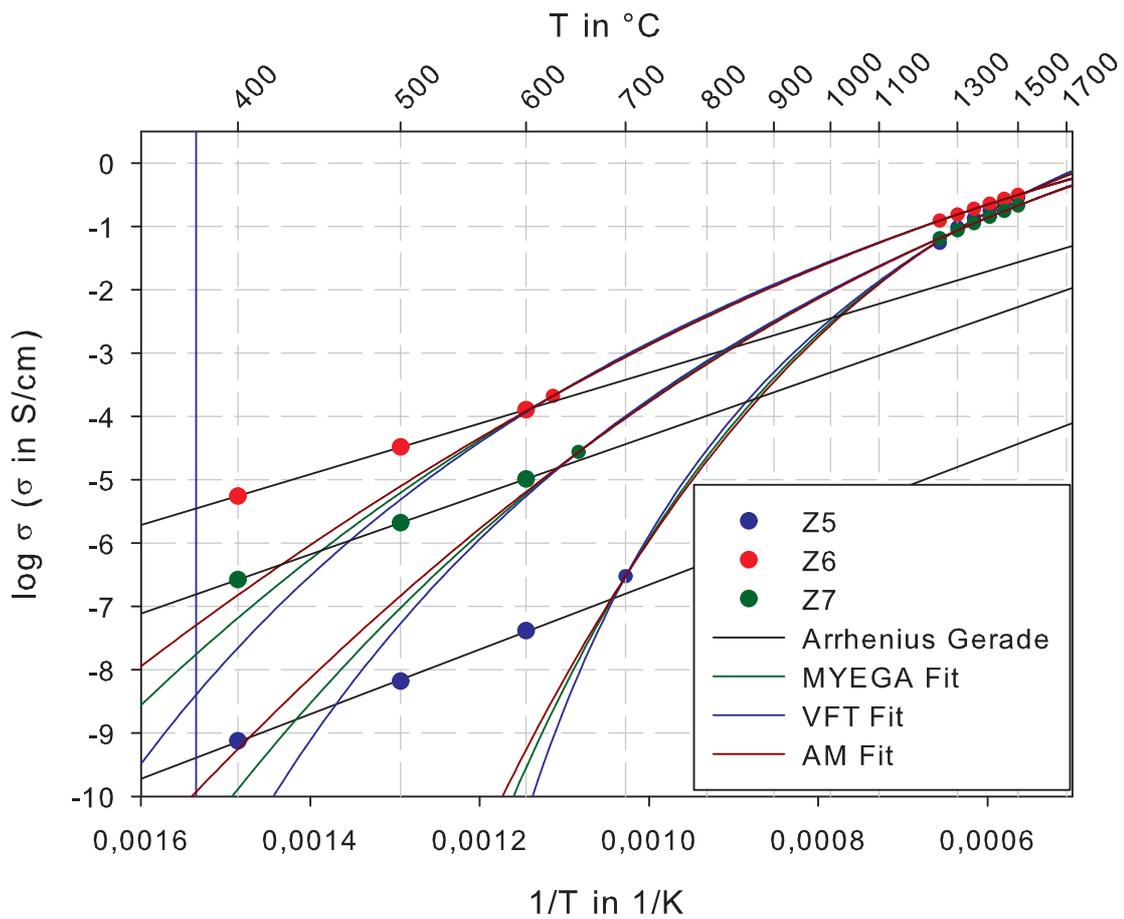
### Zinksilicate mit 45 Mol% SiO<sub>2</sub>

Die Berechnung der Modelle für die Zusammensetzungen mit 45 Mol% SiO<sub>2</sub> gestaltete sich wegen der starken Kristallisationserscheinungen etwas schwierig. Die verwendeten Messdaten sind aus diesem Grund auf ein Minimum gekürzt worden (siehe Abb. 3.18).

Die drei Modellgleichungen ergeben jeweils für die drei Zusammensetzungen trotz der wenigen Messpunkte ähnliche Verläufe. Wobei an dieser Stelle betont werden muss, dass es sich im Temperaturbereich von ca. 700°C bis 1200°C um theoretische temperaturabhängige Leitfähigkeiten handelt, die auf Grund der Kristallisationen in diesem System experimentell nicht gemessen werden können. Es zeigt ebenfalls, dass ein Hauptanliegen von Modellgleichungen in der Extrapolation in die Extrembereiche der Temperatur liegt; d. h. in der Beschreibung von Systemen bei sehr großen bzw. kleinen Temperaturen.

Die ermittelten Parameter der Modelle für die Zinksilicate mit 45 Mol% sind in der folgenden Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Es fällt zunächst einmal auf, dass die Fehler der ermittelten Parameter aller Modelle für die Zusammensetzung **Z5** um eine Größenordnung größer sind, als die der anderen beiden Zinkalumosilicate. Durch den großen Wert für T<sub>g</sub> und den steilen Verlauf oberhalb dieser Temperatur, ist der Parameter T<sub>0</sub> mit 651 im VFT-Modell deutlich größer als bei allen anderen Zusammensetzungen. Er wird in Abb. 3.18 als senkrechte Linie bei rund 380°C sichtbar. Betrachtet man die log  $\sigma_0$ -Werte, so fällt auf, dass alle drei Modelle



**Abbildung 3.18:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Zusammensetzungen **Z5**, **Z6** und **Z7** in Abhängigkeit von der Temperatur mit Berechnungen von MYEGA-, VFT- und AM-Gleichung für Temperaturen oberhalb  $T_g$  und ARRHENIUS-Gerade unterhalb  $T_g$ .

keine Ordnung der Gläser nach ihren Zusammensetzungen zulassen. Man kann aus diesen Berechnungen für die Werte der Leitfähigkeit bei sehr großen Temperaturen keinen Rückschluss auf die Zusammensetzung ziehen. Betrachtet man nur die  $\log \sigma_0$ -Werte des MYEGA-Modells, so sind diese für die drei Zinkalumosilicate sehr ähnlich mit 1,2 bis 1,3 und auch größer als sämtliche  $\log \sigma_0$ -Werte der weiter oben im Abschnitt aufgeführten Zusammensetzungen (vgl. Tab. 3.2 bis 3.4). Dieses Ergebnis unterstützt die in Abs. 3.1.3 erläuterte Veränderung der Art des Ladungstransports mit steigender Temperatur hin zur elektrischen Leitfähigkeit unabhängig vom NWW-Anteil.

Der dritte Parameter, der wie bereits erwähnt die Krümmung bzw. den Anstieg der Kurve widerspiegelt, ist dagegen eindeutig mit der Zusammensetzung verknüpft: **Z6** mit 35 Mol% ZnO und 10 Mol% Na<sub>2</sub>O besitzt jeweils den kleinsten Wert, gefolgt von der Zusammensetzung **Z7** mit 35 Mol% ZnO, 5 Mol% Na<sub>2</sub>O und 5 Mol% K<sub>2</sub>O. Den mit Abstand größten Wert besitzt die Zusammensetzung ohne Alkali-Komponenten **Z5** (45

	<b>Z5</b>	<b>Z6</b>	<b>Z7</b>
<b>VFT</b>			
log $\sigma_0$	1,89±0,23	1,35±0,03	1,58±0,02
A	-2710±302	-2562±60	-3015±40
T <sub>0</sub>	651±27	389±9	432±5
T <sub>g</sub> [°C]	687	607	632
<b>AM</b>			
log $\sigma_0$	0,68±0,16	0,75±0,03	0,79±0,01
B	1891±80	1996±28	2142±9
$\alpha$	2,97±0,16	1,86±0,02	1,99±0,01
T <sub>g</sub> [°C]	684	607	628
<b>MYEGA</b>			
log $\sigma_0$	1,27±0,23	1,20±0,04	1,35±0,02
C	-1118±246	-2055±71	-2272±39
K	1864±187	680±24	810±13
T <sub>g</sub> [°C]	685	607	631

**Tabelle 3.4:** Modellparameter der VFT- AM- und MYEGA-Gleichung für die Leitfähigkeitsmessungen der Zinksilicate mit 45 Mol% SiO<sub>2</sub> und daraus bestimmte Transformationstemperaturen T<sub>g</sub> (siehe Abs. 1.2.3 und Abb. 1.4).

Mol% ZnO) für alle drei Modellgleichungen. In dieser Gruppe befinden sich die Zusammensetzungen mit jeweils dem kleinsten (**Z6**) und dem größten Wert (**Z5**) für den dritten Parameter innerhalb aller gemessenen Zinksilicate. Die Bestimmung der Übergangstemperatur T<sub>g</sub> aus den Leitfähigkeitsmessungen für die Zusammensetzung **Z5** ergab rund 685°C. Dieser Wert ist ca. 15 K kleiner als der mittels DTA bestimmte (vgl. Tab. 3.1). Auch die Abweichungen der T<sub>g</sub>-Werte von den dilatometrisch ermittelten für **Z6** und **Z7** betragen lediglich 17 bzw. 22 K.

Abschließend muss gesagt werden, dass alle ermittelten Modellparameter theoretischer Natur sind und keinen eindeutigen Rückschluss auf den speziellen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der einzelnen Zusammensetzung zulassen. Im Besonderen der oben diskutierte log  $\sigma_0$ -Wert als Wert der elektrischen Leitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur ist experimentell nicht nachweisbar. Jedoch lassen sich mit allen drei Modellen die Messwerte der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Temperaturen größer als T<sub>g</sub> sehr gut interpolieren. Die Extrapolation über die Messwerte hinaus ist für experimentelle Beschreibungen bzw. Anwendungen schwierig und soll den Theoretikern überlassen werden. Eine weitere wichtige Einschränkung der Validität der, auf die Leitfähigkeiten angewendeten und aus Betrachtungen für die Viskosität abgeleiteten, Modelle und Parameter liegt im grundsätzlichen Unterschied für diese beiden Transportvorgänge: Während die Viskosität der Diffusion der am wenigsten beweglichen Ionen entspricht, wird die elektrische Leitfähigkeit durch die Diffusion der beweglichsten

Ionen bestimmt.

## 3.2 Metaphosphate

### 3.2.1 Charakterisierung

In Tab. 3.5 sind die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Metaphosphate aufgelistet.

Glas	Dilatometrie		Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Brechzahl $n_e$	Abbe-Z. $v_e$	Absorption [cm <sup>-1</sup> ]	
	T <sub>g</sub> [°C]	$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]				PO <sub>2</sub>	M-O
<b>NaP</b>	265	24,0	2,51	1,48585	65,4	1295	-
<b>KP</b>	≈265	-	2,41	-	-	-	-
<b>MgP</b>	520	7,5	2,43	1,4974	71	1300	390
<b>CaP</b>	500	11,5	2,65	1,5469	66	1280	265
<b>SrP</b>	485	13,0	3,15	1,55913	66,5	1245	180
<b>BaP</b>	460	14,2	3,66	1,5899	64	1255	145
<b>NSP</b>	400	15,7	3,08	1,54686	66,5	-	-

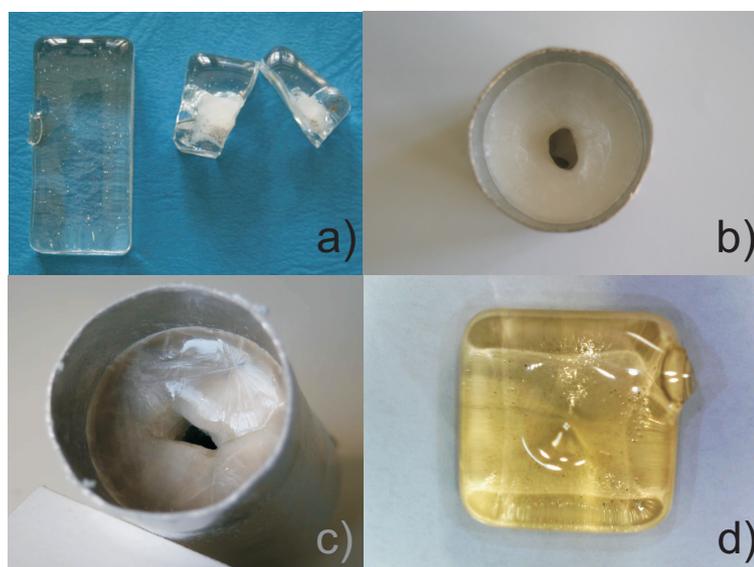
**Tabelle 3.5:** Wichtige Eigenschaften der Metaphosphate. Die Schwingungsenergie der Erdalkali-Sauerstoff-Bindung in der letzten Spalte ist aus Ref. [91].

Für Kaliummetaphosphat konnten aufgrund der starken Kristallisationsneigung lediglich T<sub>g</sub> und Dichte aus einem kleinen abgepressten glasigen Stück Probe ermittelt werden. Die Alkalimetaphosphatgläser **NaP** und **KP** besitzen annähernd gleiche und innerhalb der untersuchten Phosphate die kleinsten Werte für T<sub>g</sub> mit ca. 265°C. Die Erdalkalimetaphosphate dagegen zeigen deutlich höhere Transformationstemperaturen, wobei **MgP** den stärksten Vernetzungsgrad mit T<sub>g</sub> = 520°C aufweist, gefolgt von **CaP** (500°C), **SrP** (485°C) und **BaP** (460°C). Für die Erdalkaliverbindungen gilt folgender Zusammenhang: Je größer das Erdalkaliumion, desto größer sind sowohl Dichte als auch Brechzahl (vgl. Tab. 1.1 und 3.5). Auf die Alkaliverbindungen ist das nicht übertragbar. Die Dichte der Verbindung mit dem größeren Kaliumion (**KP**) ist kleiner als die der Verbindung mit dem kleineren Natriumion (**NaP**). Der Ausdehnungskoeffizient von **NaP** ist mit 24,0 · 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> deutlich größer als die der Erdalkaliverbindungen (7,5 bis 14,2 · 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>). Wird beim **SrP** 10 Mol% SrO durch Na<sub>2</sub>O ausgetauscht (**NSP**), ergeben sich erwartungsgemäß Werte für die untersuchten Eigenschaften, die zwischen denen von **NaP** und **SrP** liegen.

Die Absorptionsbande der  $\text{PO}_2$ -Schwingung liegt für **MgP** bei einer Wellenzahl von  $1300\text{ cm}^{-1}$ , für **CaP** leicht darunter bei  $1280\text{ cm}^{-1}$ , gefolgt von  $1255\text{ cm}^{-1}$  für **BaP** und  $1245\text{ cm}^{-1}$  für **SrP**. Der Wert für die Bande der Erdalkali-Sauerstoff-Schwingung aus [91] zeigt erneut eine Korrelation mit der Ionengröße: Je größer der Ionenradius, desto kleiner ist die Wellenzahl, d.h. desto kleiner ist die Schwingungsenergie.

### Absorptionsspektren - OH-Gehalte und Verfärbungen nach der DZM

Sämtliche Phosphatgläser zeigten nach der DZM, bei der mehrmals eine Temperatur von  $1250^\circ\text{C}$  eingestellt wurde, gelbe bis bräunliche Verfärbungen. Exemplarisch soll in der folgenden Abb. 3.19 der Zustand für **SrP** vor und nach dem Einschmelzen in den Tiegel sowie direkt vor und nach der DZM dargestellt werden.

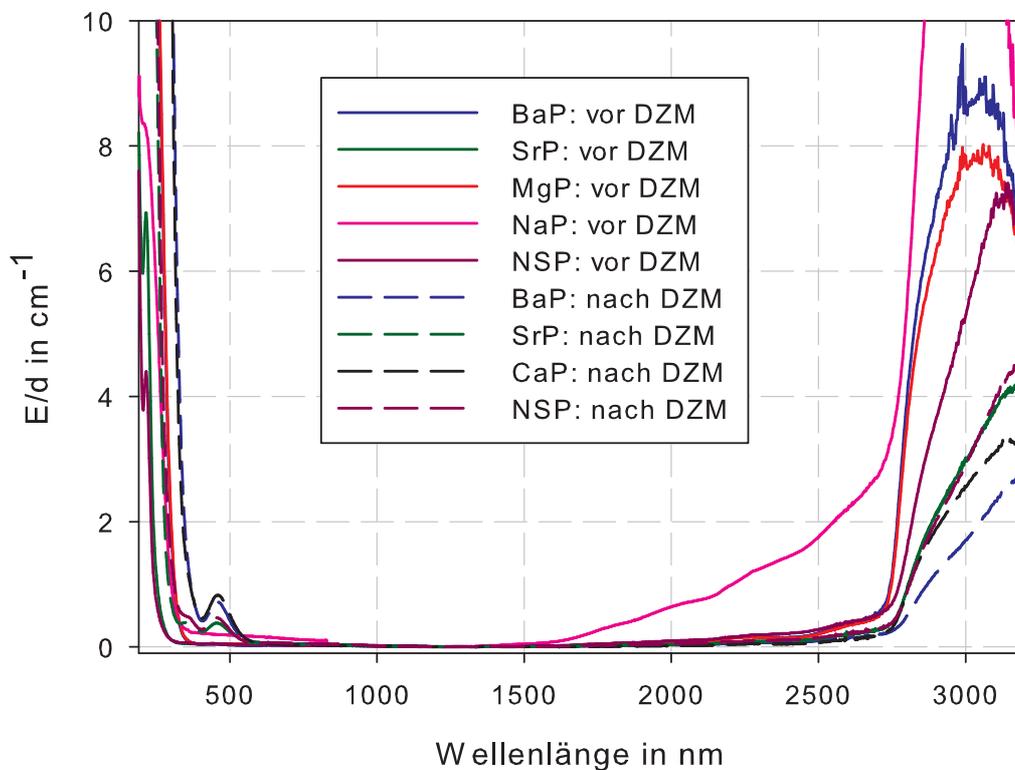


**Abbildung 3.19:** Bilder der Probe **SrP**: a) vor der DZM, gekühlt; b) vor der DZM im Messtiegel, ungekühlt; c) nach der DZM im Messtiegel, ungekühlt; d) nach der DZM, gekühlt

In Abb. 3.19 a) ist ein gekühltes Stück der Probe **SrP** vor der DZM dargestellt. Es konnten Glasproben hergestellt werden. Im kleinen Stück sind neben dem glasigen Anteil bereits Kristalle sichtbar. Im rechten oberen Teilbild b) ist das Strontiumphosphat direkt in den Messtiegel aus Platin gegossen worden. Diese Probe wurde nicht gekühlt, da sie im Anschluss zum Messen wieder auf  $1250^\circ\text{C}$  erhitzt wurde (siehe Abs. 2.2.2). Es kam zu einer starken Kristallisation von **SrP** im Tiegel und durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zur Ausbildung eines Lochs in der Mitte des Tiegels. Die gebildete Kristallphase war milchig weiß. Im linken unteren Teilbild c) sieht man die **SrP**-Probe im Messtiegel nach der DZM. Es ist erneut starke Kristallisation zu erkennen, wobei die Kristalle hier eine leicht gräuliche Verfärbung aufweisen. Auch hier

bildete sich in der Mitte des **SrP** ein Loch. Diese Probe wurde dann durch Erhitzen auf ca. 1300°C wieder aufgeschmolzen und aus dem Tiegel in eine vorgeheizte Graphitform gegossen. Im Anschluss wurde sie bei einer Temperatur kurz oberhalb  $T_g$  startend langsam gekühlt. Die erhaltene Probe ist in Abb. 3.19 d) dargestellt. Man sieht deutlich eine gelbliche Verfärbung.

Soweit glasige Proben erhalten wurden, wurden diese vor und nach der DZM spektral untersucht. Dazu wurden Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich 190 - 3200 nm aufgenommen. In Abb. 3.20 sind  $E/d(\lambda)$ -Verläufe einiger untersuchter Phosphatgläser, bestimmt aus 2 mm Proben, dargestellt.

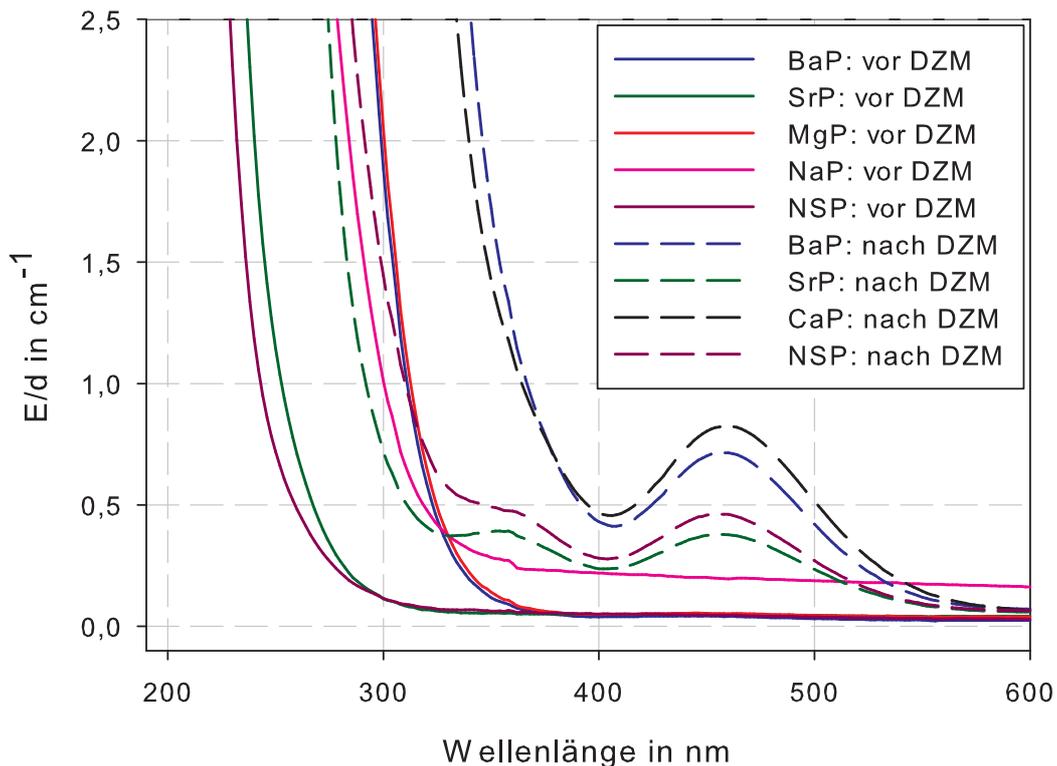


**Abbildung 3.20:** Absorptionsspektren für verschiedene 2 mm dicke Proben vor und nach der DZM (siehe Legende im Bild) im Wellenlängenbereich 190 - 3200 nm.

Es zeigen sich glastypische Kurvenverläufe. Deutlich erkennbar ist die UV-Kante bei ca. 250 nm, die sowohl von der Glaszusammensetzung als auch von der Temperaturbehandlung abhängig ist. Kurz nach der UV-Kante sieht man bei den Proben, die nach der DZM vermessen wurden, unterschiedlich stark ausgebildete Maxima. Im weiteren Verlauf von ca. 600 nm bis ca. 2500 nm wird  $E/d$  annähernd Null. Die Gläser sind in diesem Bereich durchlässig. Eine Ausnahme bildet das **NaP**, welches bereits ab Wellenlängen von ca. 1700 nm von Null abweicht. Bei Wellenlängen größer als ca. 2800 nm kommt

es für alle Gläser zum Anstieg der Absorption  $E/d$ , welche den Absorptionsbanden der OH-Schwingungen entsprechen.

Um die relevanten Erscheinungen genauer zu untersuchen, sind der kurzwellige Bereich in Abb. 3.21 und der langwellige Bereich in Abb. 3.22 noch einmal vergrößert dargestellt und sollen im Folgenden genauer beschrieben werden.

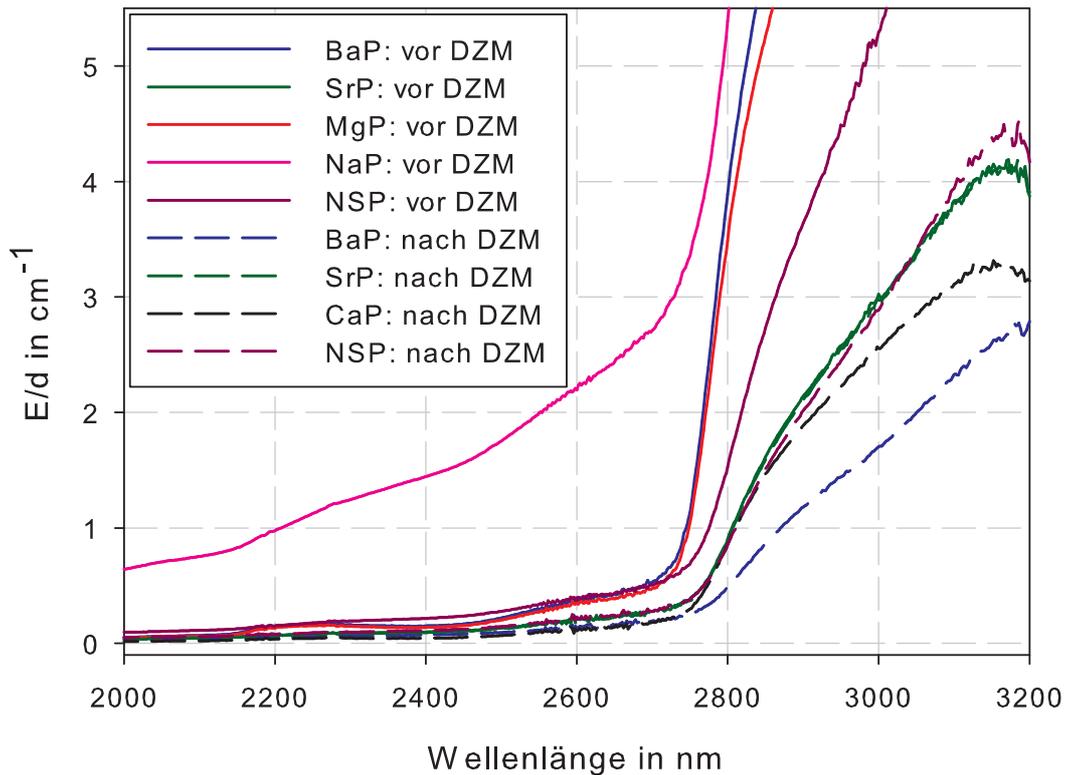


**Abbildung 3.21:** Absorptionsspektren für verschiedene 2 mm dicke Proben vor und nach der DZM (siehe Legende im Bild) im Wellenlängenbereich 190 - 600 nm.

Die niedrigsten Werte für die UV-Kante haben mit ca. 250 nm die Gläser **NSP** und **SrP** vor der DZM. Die restlichen hier dargestellten Messungen vor der DZM (**BaP**, **MgP** und **NaP**) zeigen einen etwas größeren Wert für die UV-Kante mit ca. 300 nm. Es wird deutlich, dass sich dieser Wert für die Messungen nach der DZM (**BaP**, **SrP** und **NSP**) um ca. 50 nm zu größeren Wellenlängen verschiebt. Die UV-Kante für **CaP** nach der DZM liegt etwa bei 350 nm, ähnlich wie **BaP** nach der DZM.

Die Verfärbungen, die nach der DZM auftraten, sind im Spektrum durch die Bande bei ca. 460 nm für alle hier dargestellten Gläser und die Bande bei ca. 350 nm für **SrP** und **NSP** wiedergegeben. Für **CaP** und **BaP** ist die zweite Bande bei kleineren Wellenlängen durch die UV-Kante verdeckt. Diese Banden sind nach Campbell [92, 93, 94]  $Pt^{4+}$  und  $Rh^{4+}$  Elektronenübergängen zuzuordnen. Da lediglich eine Abschätzung der Verunreinigungen vorgenommen werden soll und aus Gründen, die in Abs. 2.3 bereits erläutert wurden,

wird hier keine quantitative Analyse angestrebt. Nach Campbell [92, 93, 94] kann nach Multiplikation des Werts für  $E/d$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) bei der Wellenlänge von 400 nm mit dem Faktor 637 die Menge der  $\text{Pt}^{4+}$ -Ionen abgeschätzt werden. Für **CaP** nach der DZM ergibt sich so mit  $E/d \approx 0,47 \text{ cm}^{-1}$  ein Wert von rund 300 ppm und für **SrP** nach der DZM mit  $E/d \approx 0,24 \text{ cm}^{-1}$  ein Wert von rund 153 ppm.



**Abbildung 3.22:** Absorptionsspektren für verschiedene 2 mm dicke Proben vor und nach der DZM (siehe Legende im Bild) im Wellenlängenbereich 2000 - 3200 nm.

Für den Wellenlängenbereich, in dem die OH-Schwingungen auftreten (siehe Abb. 3.22), fällt sofort der besondere Verlauf der Absorption des Glases **NaP** auf. Es kann davon ausgegangen werden, dass dieses Glas einen deutlich größeren Anteil an OH-Gruppen aufweist, als die hier dargestellten Erdalkaliphosphate. Wie bereits oben erwähnt, soll auch für den OH-Gehalt keine exakte quantitative Analyse vorgenommen werden. Für die OH-Bande bei ca. 3200 nm gibt es einen Faktor von 30 ppm zur Abschätzung des Wassergehalts [78]. Und es ergibt sich für ausgewählte Messungen:

- **BaP** vor DZM:  $E/d \approx 8,92 \text{ cm}^{-1} \cdot 30 \text{ ppm} \approx 268 \text{ ppm}$
- **BaP** nach DZM:  $E/d \approx 2,78 \text{ cm}^{-1} \cdot 30 \text{ ppm} \approx 83 \text{ ppm}$
- **NSP** vor DZM:  $E/d \approx 7,25 \text{ cm}^{-1} \cdot 30 \text{ ppm} \approx 218 \text{ ppm}$

- **NSP** nach DZM:  $E/d \approx 4,51 \text{ cm}^{-1} \cdot 30 \text{ ppm} \approx 135 \text{ ppm}$

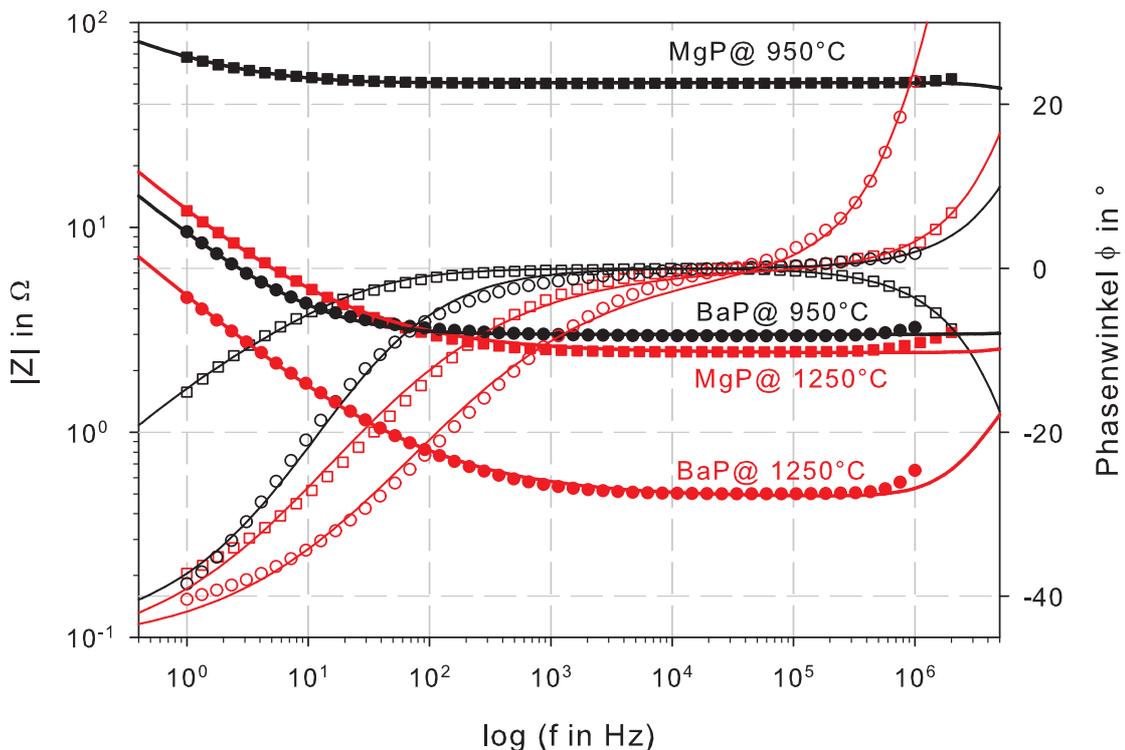
Es ist erkennbar, dass die Maxima bei ca. 3150 nm für die Messungen nach der DZM, mit Ausnahme von **SrP**, deutlich kleiner und schmaler werden und somit der OH-Anteil nach der DZM aufgrund der Temperaturbehandlung geringer wird.

### 3.2.2 Auswertung der Impedanzspektren

Auch die Spektren der Metaphosphate wurden mit dem Ersatzschaltbild in Abb. 1.7 ausgewertet. In sämtlichen abgebildeten Spektren sind der Betrag der Impedanz  $|\hat{Z}|$  mit gefüllten und der Phasenwinkel  $\varphi$  mit leeren Symbolen wiedergegeben.

#### Doppelzylindertauchmessung

Beispielhaft für die Impedanzspektren der Metaphosphate, bestimmt mit der DZM, sollen in Abb. 3.23 jeweils zwei Spektren des **MgP** (Quadrat) und **BaP** (Kreis) bei 950°C (schwarz) und 1250°C (rot), aufgenommen bei einer Tauchtiefe von ca. 2,6 cm, stehen.

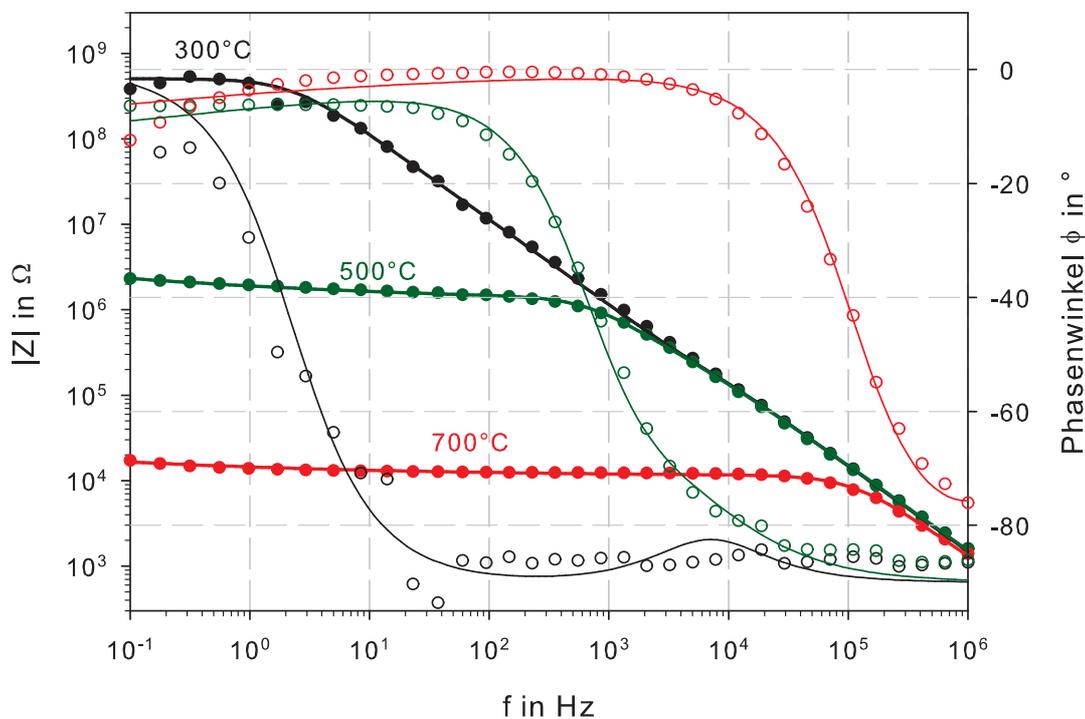


**Abbildung 3.23:** Impedanzspektren (DZM) der Proben **MgP** (■ Betrag der Impedanz  $|\hat{Z}|$ , □ Phasenwinkel  $\varphi$ ) und **BaP** (● Betrag der Impedanz  $|\hat{Z}|$ , ○ Phasenwinkel  $\varphi$ ) bei Temperaturen von 950°C (schwarz) und 1250°C (rot) und einer Tauchtiefe von ca. 2,6 cm mit — Simulation (siehe Abb. 1.7).

Für **MgP** bei 950°C zeigt sich aufgrund der Dominanz des Widerstands der Probe in diesem Frequenzbereich ein ausgeprägtes Gleichstromplateau von ca. 100 Hz bis 500 kHz. Für größere Frequenzen zeigt sich der kapazitive Anteil der Probe in einem negativen Phasenverlauf. Die anderen drei Spektren werden im Bereich hoher Frequenzen von der Induktivität der Zuleitungen dominiert, was sich in positiven ansteigenden Phasenwinkeln bemerkbar macht. In diesem Bereich kommt es für  $|\hat{Z}|$  der Mess- und Simulationskurven bei 1250°C zu leichten Abweichungen. Des Weiteren ist bereits aus diesen Spektren erkennbar, dass die Widerstände für **MgP** bei 1250°C und für **BaP** bei 950°C annähernd gleich bei ca. 3 Ω liegen. Anders ausgedrückt heißt das, **MgP** zeigt bei ähnlichen Temperaturen eine deutlich schlechte Ionenleitung als **BaP**. Bereits in diesen Spektren ist die besondere Rolle des **MgP** innerhalb der Metaphosphate erkennbar. Dies wird in Abs. 3.2.3 genauer ausgeführt.

### Tablettenmessung

Für die Darstellung der Frequenzspektren der TABM in Abb. 3.24 wurden, ähnlich wie bei den Zinksilicaten in Abs. 3.1.2, drei Temperaturen (300°C, 500°C und 700°C) einer Probe, hier **CaP**, ausgewählt.



**Abbildung 3.24:** Impedanzspektren (TABM) der Probe **CaP** (● Betrag der Impedanz  $|\hat{Z}|$ , ○ Phasenwinkel  $\varphi$ ) bei Temperaturen von 300°C (schwarz), 500°C (grün) und 700°C (rot) mit — Simulation (siehe Abb. 1.7).

Man erkennt erneut die Verschiebung des Gleichstromplateaus mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen (vgl. Zinksilicate). Es fällt sofort der unstete Verlauf der Mess- und Simulationskurve für den Phasenwinkel bei einer Temperatur von 300°C auf. Der Ohmsche Widerstand der Probe ist bei dieser Temperatur nur für Frequenzen kleiner 1 Hz mit ca.  $3 \cdot 10^8 \Omega$  erkennbar. Für höhere Frequenzen zeigt sich ein kapazitiver Verlauf, bei dem sich ab ca. 20 Hz ein Phasenwinkel von  $\approx -90^\circ$  einstellt. Für die Messung bei 500°C ergibt sich ähnliches. Hier liegt der Ohmsche Widerstand bei ca.  $1 \cdot 10^6 \Omega$  und der kapazitive Verlauf dominiert für Frequenzen größer 100 Hz. Für 300°C und 500°C in diesem Frequenzfenster dominiert ein klassischer RC, d.h. eine Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität. Alle anderen Elemente des angewendeten Ersatzschaltbildes sind vernachlässigbar. Bei 700°C dominiert im Frequenzbereich  $1 \text{ Hz} \leq f \leq 10 \text{ kHz}$  für **CaP** der Widerstand mit ca.  $1 \cdot 10^4 \Omega$ . Für Frequenzen außerhalb dieses Frequenzfensters zeigt sich erneut ein kapazitiver Verlauf der Impedanz. Die Induktivitäten (Zuleitungen) sind in diesem Temperaturbereich ähnlich wie bei den Zinksilicaten vernachlässigbar.

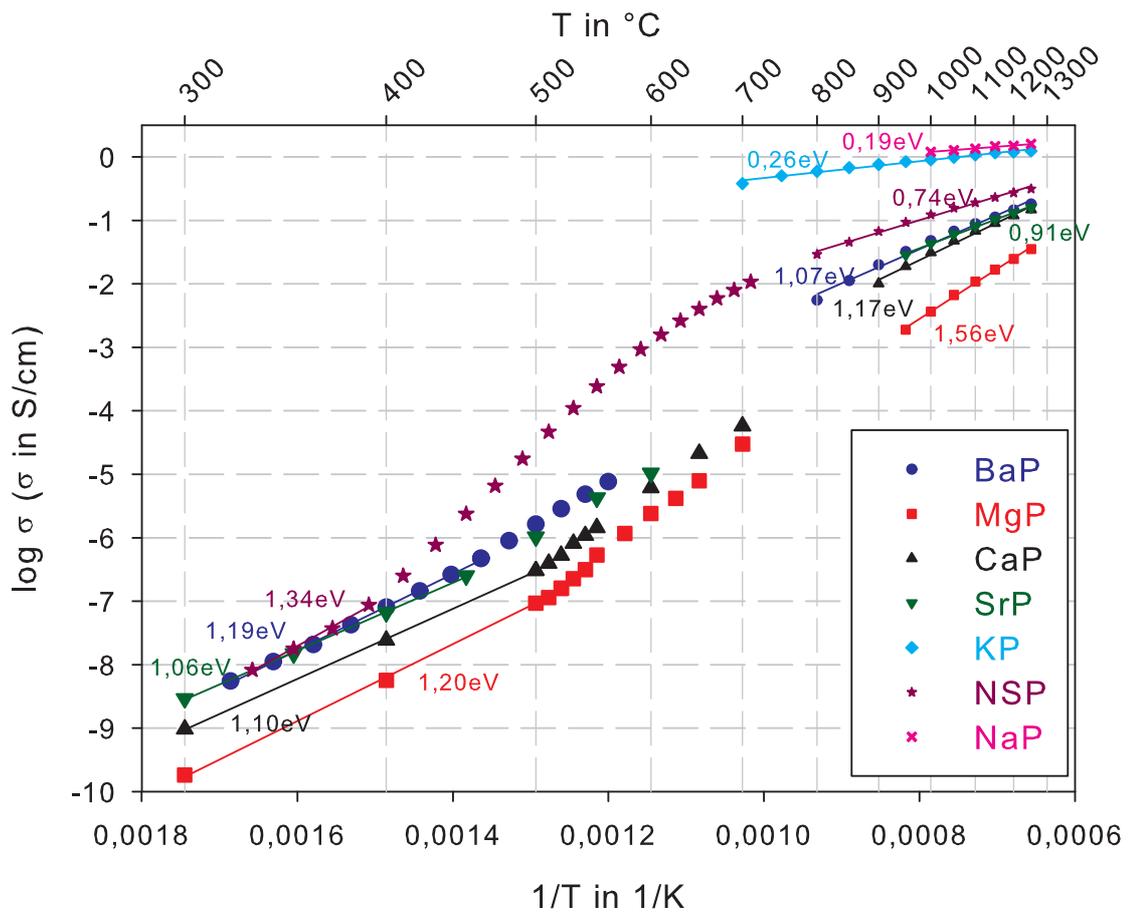
### 3.2.3 Elektrische Leitfähigkeiten

In Abb. 3.25 sind die  $\sigma(T)$ -Messungen für alle untersuchten Metaphosphate dargestellt.

Aufgrund der starken Kristallisationsneigung der Alkaliphosphatverbindungen **NaP** und **KP** konnten für diese Zusammensetzungen keine Messungen mit glasigen Proben durchgeführt werden. Für **KP** scheiterte es schon an der Herstellung der Tablette und die **NaP**-Probe kristallisierte wahrscheinlich bereits während der Einbrennphase. Diese Messungen fehlen deshalb in Abb. 3.25. Sie werden aufgrund dieser Besonderheit separat dargestellt (siehe Abb. 3.29 und 3.30).

Für Temperaturen zwischen 300°C und  $T_g$  verlaufen die Leitfähigkeiten von **BaP**, **SrP** und **NSP** nahezu gleich. Lediglich die Werte für die Aktivierungsenergien lassen leichte Unterscheidungen zu. Niedrigere Leitfähigkeiten in diesem Temperaturbereich zeigen **CaP** und besonders **MgP**. Die in Abs. 2.1.2 beschriebenen Kettenstrukturen der Metaphosphate besitzen offenbar große „Kanäle“ für die Wanderung der Ladungsträger. So ist zu erklären, dass das große  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion die höchste und das kleine  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion, bedingt durch die stärkste Bindung, die geringste Leitfähigkeit bewirkt. Die Reihenfolge der Leitfähigkeiten der Erdalkaliphosphate lässt sich mit den Schwingungsenergien der Absorptionsbanden der  $\text{PO}_2^-$ - und der M-O-Schwingung korrelieren (siehe Tab. 3.5): Je größer die Energie, desto kleiner die elektrische Leitfähigkeit. Da diese Wellenzahlen für **SrP** und **BaP** im Vergleich zu den anderen beiden Erdalkali-Zusammensetzungen sehr ähnlich sind und auch nicht die gleiche Reihenfolge aufweisen, sind die elektrischen Leitfähigkeiten für **SrP** und **BaP** nicht unterscheidbar.

Die Alkali-Erdalkali-Zusammensetzung **NSP** hat mit ca. 1,34 eV die größte Aktivie-



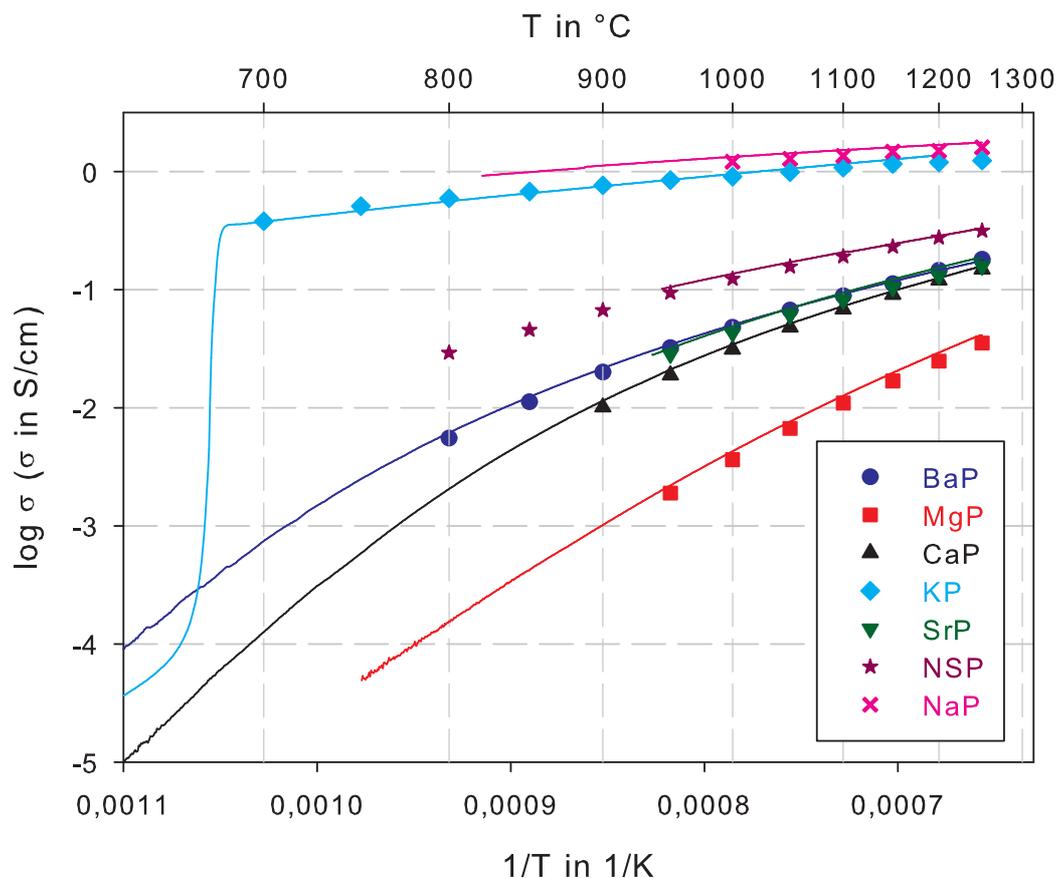
**Abbildung 3.25:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur der Metaphosphate mit Aktivierungsenergien für  $T < T_g$  und für die DZM (kleine Symbole).

rungsenergie unterhalb von  $T_g$ . Alle anderen Werte für  $E_a$  in diesem Temperaturbereich liegen zwischen 1,1 und 1,2 eV. In der Schmelze fallen für **NSP**, **SrP** und **BaP** die Werte für die Aktivierungsenergie des Transportprozesses. Für **CaP** und **MgP** jedoch steigen die Werte an.

Oberhalb von  $T_g$  bei ca. 600°C zeigten sich für **SrP** und **BaP** in den Messungen Kristallisationseffekte, die der Übersichtlichkeit halber in Abb. 3.25 nicht dargestellt sind. Für diese beiden Zusammensetzungen ist auch eine Bestimmung von  $T_g$  mit Hilfe der  $\sigma(T)$ -Kurven schwierig, da diese nicht den üblicherweise deutlichen Anstieg von  $\sigma$  bei  $T_g$  zeigen.

Dieser ist im Gegensatz dazu für **NSP** sehr deutlich erkennbar. Die Leitfähigkeiten für **CaP** und **MgP** scheinen sich kurz oberhalb von  $T_g$  mit steigender Temperatur einander anzunähern.

Für hohe Temperaturen sind die mittels DZM bestimmten Leitfähigkeiten der Phosphate noch einmal in Abb. 3.26 dargestellt.

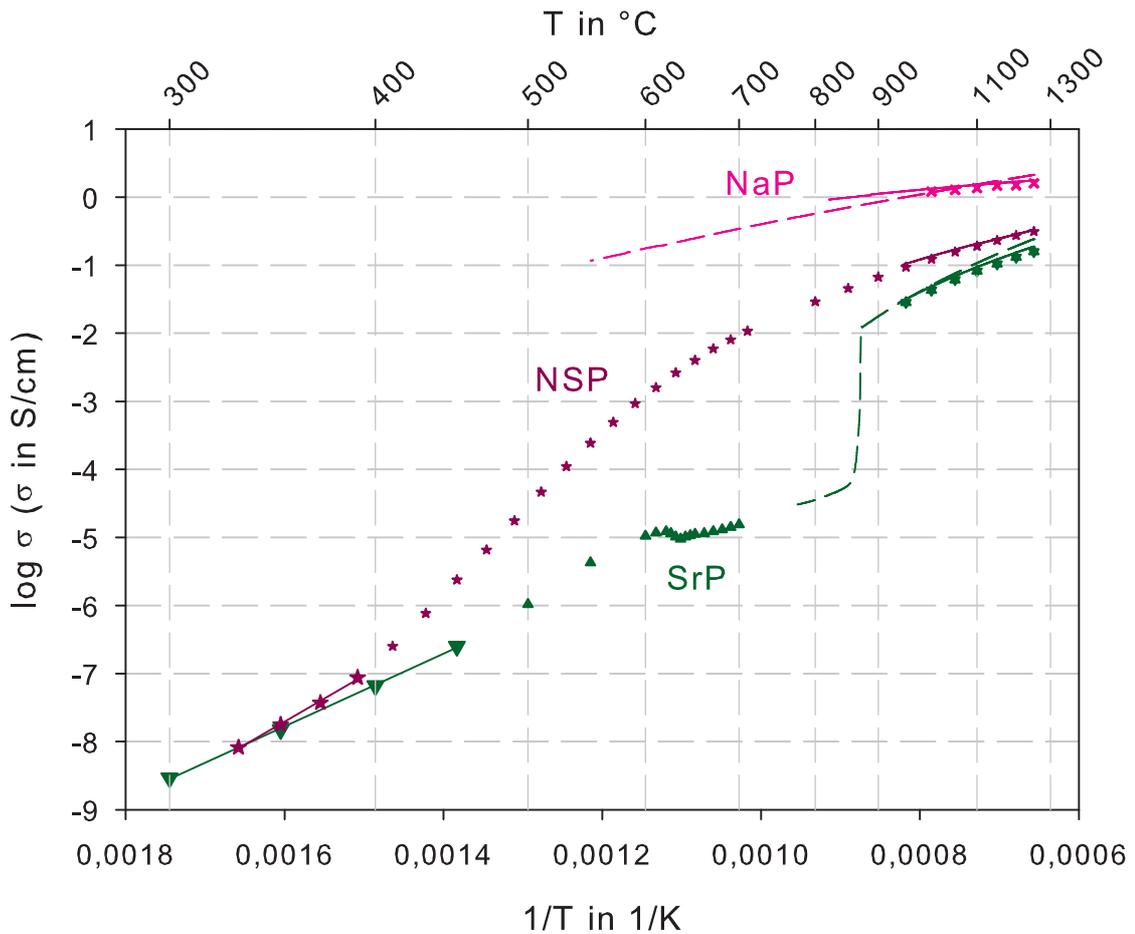


**Abbildung 3.26:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur der Metaphosphate bestimmt mit der DZM. Die Symbole entsprechen der Messung bei variabler Tauchtiefe, die Linien der FF-DZM (siehe Abs. 2.2.2).

Die Alkali-Zusammensetzungen zeigen bei hohen Temperaturen die größten Leitfähigkeiten mit geringer Temperaturabhängigkeit, wobei **NaP** leicht über **KP** verläuft. Das Natriumion als Ladungsträger in **NaP** ist etwas mobiler als das Kaliumion in **KP**. Etwas geringere Leitfähigkeiten mit stärkerer Temperaturabhängigkeit wurden für die Mischalkaliverbindung **NSP** ermittelt. Darunter verlaufen nahezu identisch, wie schon unterhalb von  $T_g$ , die Leitfähigkeiten für **BaP** und **SrP**. Die Leitfähigkeit der Schmelze des **CaP** nähert sich mit steigender Temperatur der des **BaP** und **SrP** an. Die elektrische Leitfähigkeit des **MgP** liegt deutlich unterhalb der anderen Erdalkaliphosphate. Laut der Theorie der *Dietzelschen Feldstärke* liegt das Magnesiumion mit  $F_D \approx 0,4 - 0,5$ , abhängig von der Koordinationszahl, zwischen den zwei Rollen als NWW und ZWO (siehe Tab. 1.1). Es ist demnach kein klassisches NWW-Ion und somit kein klassischer ionischer Ladungsträger. Vielmehr sorgt das Magnesium sowohl für eine bessere Glasbildung als auch für eine bessere Wasserbeständigkeit, verglichen mit den teilweise stark kristallisationsanfälligen und hygroskopischen Alkali- und Erdalkalimetaphosphaten. Mit Hilfe der FF-DZM ist ein starker Abfall der Leitfähigkeit des **KP** bei einer Tempe-

ratur von ca. 680°C nachweisbar. Dies lässt auf einen Phasenübergang erster Ordnung (Kristallisation) schließen.

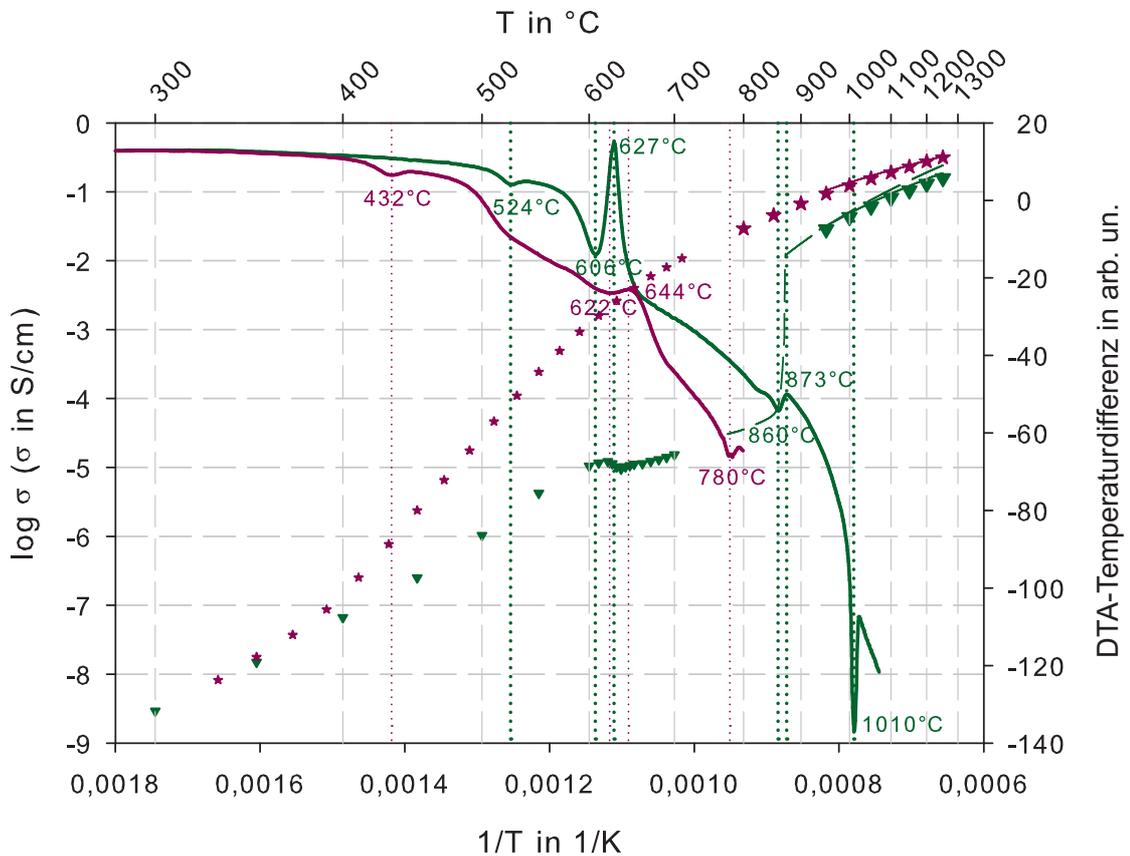
In Abb. 3.27 sind noch einmal sämtliche Messungen der strontium- oder natriumhaltigen Verbindungen dargestellt.



**Abbildung 3.27:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur der Metaphosphate **SrP** (grün), **NaP** (magenta) und **NSP** (violett). Die Symbole entsprechen der TABM bzw. DZM, die Linien der FF-DZM (— korrigiert, -- unkorrigiert).

Für die Proben **NaP** und **SrP** wurden zusätzlich zu TABM, DZM und FF-DZM auch die unkorrigierten FF-DZM (siehe Abs. 2.2.2), gestrichelt dargestellt. So ist es möglich die Leitfähigkeit über einen größeren Temperaturbereich abzubilden und im Fall des **SrP** die Kristallisation zu veranschaulichen. Für **NaP** bestätigen sich die hohen Werte der Leitfähigkeit im Temperaturbereich  $550^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1250^{\circ}\text{C}$  bei nur sehr geringer Temperaturabhängigkeit. Es konnte mit dieser Methode und im genannten Temperaturbereich keine Kristallisation nachgewiesen werden.

Die unkorrigierte FF-DZM des **SrP** zeigt von 1250°C bis ca. 870°C einen homogenen Verlauf mit einer größeren Aktivierungsenergie in diesem Bereich als für **NSP** und **NaP**. Bei einer Temperatur von ca. 870°C kommt es zu einem starkem Abfall der Kurve von  $\log \sigma \approx -2$  auf  $\log \sigma \approx -4,3$ . Betrachtet man die Heizkurve der TABM von tiefen Temperaturen kommend, so sieht man bei ca. 600°C eine Unstetigkeit im Verlauf der Leitfähigkeit. Denkt man sich die Kurven der TABM bzw. der FF-DZM weitergeführt, so zeigen die Messungen tendenziell ähnliche Verläufe. In dem Temperaturbereich  $600^\circ\text{C} \leq T \leq 870^\circ\text{C}$  kommt es offensichtlich zu einem Phasenübergang, einer Kristallisation, die mit der Impedanzmessung nachzuweisen war. Diese Kristallisationserscheinungen konnten mit der DTA bestätigt werden. Der Vergleich von Leitfähigkeits- und DTA-Messung in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 3.28 für **SrP** und **NSP** dargestellt.



**Abbildung 3.28:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur der Metaphosphate **SrP** (grün, ▼ TABM bzw. DZM) und **NSP** (violett, ★TABM bzw. DZM) mit — korrigierter bzw. -- unkorrigierter FF-DZM und — DTA-Messung. Die senkrechten gepunkteten Hilfslinien zeigen die Positionen von Minima bzw. Maxima der DTA-Messungen an.

Um die Zuordnung der mittels DTA nachgewiesenen Erscheinungen zu den entsprechenden Temperaturen zu vereinfachen, wurden die Extrema mit Hilfslinien und Temperaturangaben versehen. Vergleicht man die drei Messungen des **NaP** in Abb. 3.27

bei hohen Temperaturen miteinander, so fällt auf, dass die unkorrigierte FF-DZM steiler verläuft und ein wenig von den korrigierten Leitfähigkeitswerten (FF-DZM) abweicht. Für die Probe **SrP** ist diese Abweichung von korrigierter und unkorrigierter Kurve im Temperaturbereich  $1100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1250^{\circ}\text{C}$  ebenfalls erkennbar.

Die Messung des **NSP** zeigt über den gesamten Temperaturbereich einen homogenen, für Gläser typischen Verlauf. Unterhalb von  $T_g$  ergibt sich eine **ARRHENIUS**-Gerade mit einer Aktivierungsenergie von 1,34 eV. Für Temperaturen oberhalb  $T_g$  steigt die Leitfähigkeit deutlich an und die Aktivierungsenergie wird temperaturabhängig. Im weiteren Verlauf bis zur Schmelze flacht die Kurve der Leitfähigkeit wieder leicht ab. In der DTA-Messung dieser Probe wurde eine Kristallisation bei ca.  $620^{\circ}\text{C} - 640^{\circ}\text{C}$  nachgewiesen (siehe Abb. 3.28). Diese war in der TABM nicht zu beobachten, was sich in einem unauffälligen Verlauf der Leitfähigkeit in diesem Temperaturbereich äußert.

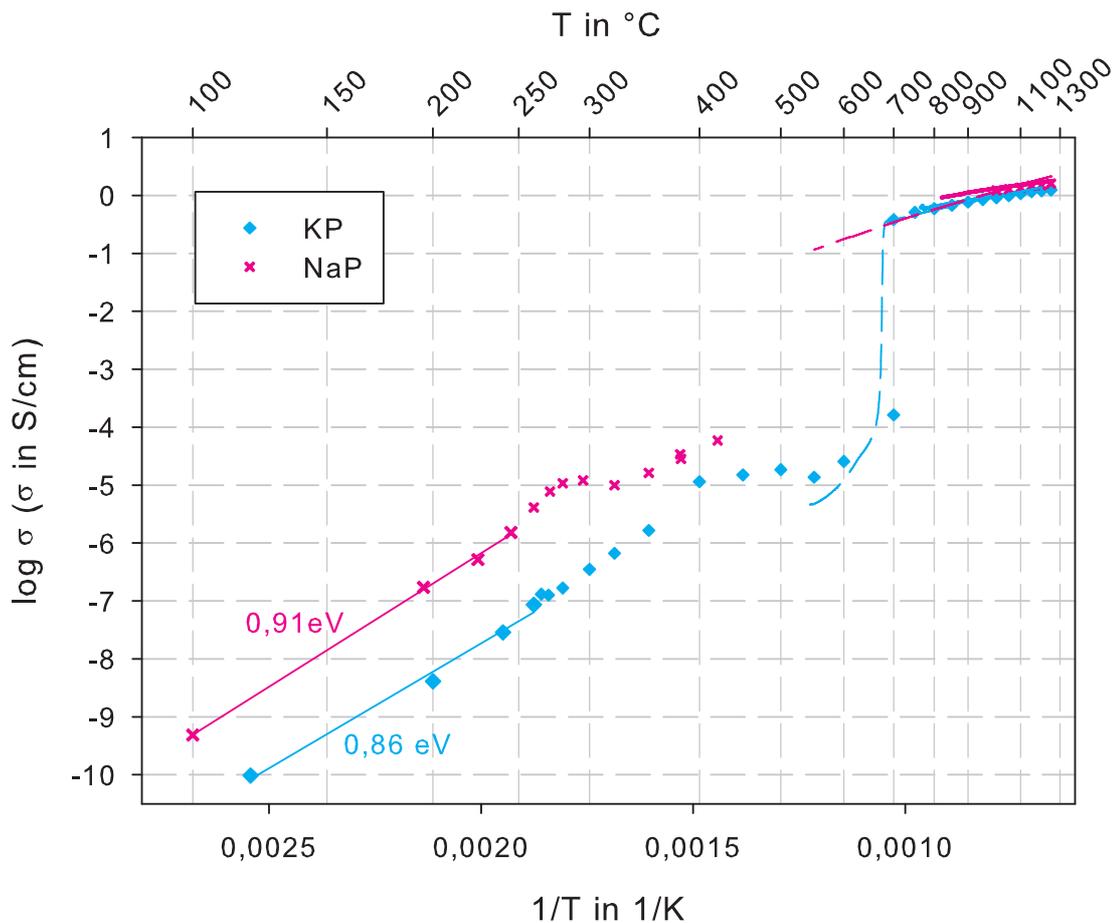
### Tablettenmessungen der kristallisierten Proben **NaP** und **KP**

Der Vollständigkeit halber sollen auch die TABM der Alkalimetaphosphate **NaP** und **KP** dargestellt werden.

Wie bereits erwähnt, waren diese Gläser vor dem Einbau der Probe (**KP**) bzw. nach dem Einbrennen (**NaP**) stark kristallisiert und lassen keine Interpretation des glasigen Zustands zu. Die Leitfähigkeiten der entsprechenden kristallisierten Proben im Temperaturbereich unterhalb von  $T_g = 265^{\circ}\text{C}$  zeigen einen annähernd parallelen Verlauf, was ähnlichen Aktivierungsenergien von rund 0,9 eV entspricht. Auch Rao und Sobha [36] konnten bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten an Phosphatgläsern der Formel  $A_xB_yP_3O_{12}$  mit  $A = \text{Li, Na, K}$  und  $B = \text{Fe, Ga, Ti, Ge, V, Nb}$  bei einer Temperatur von 298 K eine Unabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Alkaliionengröße feststellen. Die Werte für die Aktivierungsenergien der Alkaliphosphate liegen mit 0,9 eV unter denen der Erdalkaliphosphate mit ca. 1,1 eV bis 1,2 eV (vgl. Abb. 3.25). Im weiteren Temperaturverlauf zeigen die Leitfähigkeiten beider Zusammensetzungen Maxima und Minima, die ähnlich aussehen und lediglich um ca. 200 K bis 300 K verschoben scheinen.

Die in Abb. 3.29 mit dargestellten unkorrigierten FF-DZM (gestrichelte Linien) zeigen für **NaP** einen kontinuierlichen Verlauf ohne Auffälligkeiten bis  $550^{\circ}\text{C}$  und für **KP** einen deutlichen Hinweis auf eine Phasenumwandlung bei einer Temperatur von ca.  $680^{\circ}\text{C}$ . Vergleicht man für **KP** die unkorrigierte FF-DZM und die TABM im Temperaturbereich von  $550^{\circ}\text{C}$  bis  $700^{\circ}\text{C}$ , so zeigen beide Messungen keinen deckungsgleichen aber einen ähnlichen Verlauf der Leitfähigkeit. Die leichten Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Temperaturbehandlungen zurückzuführen.

Auch für die Alkaliphosphate ergibt der Vergleich von TABM und DSC-Messung bei



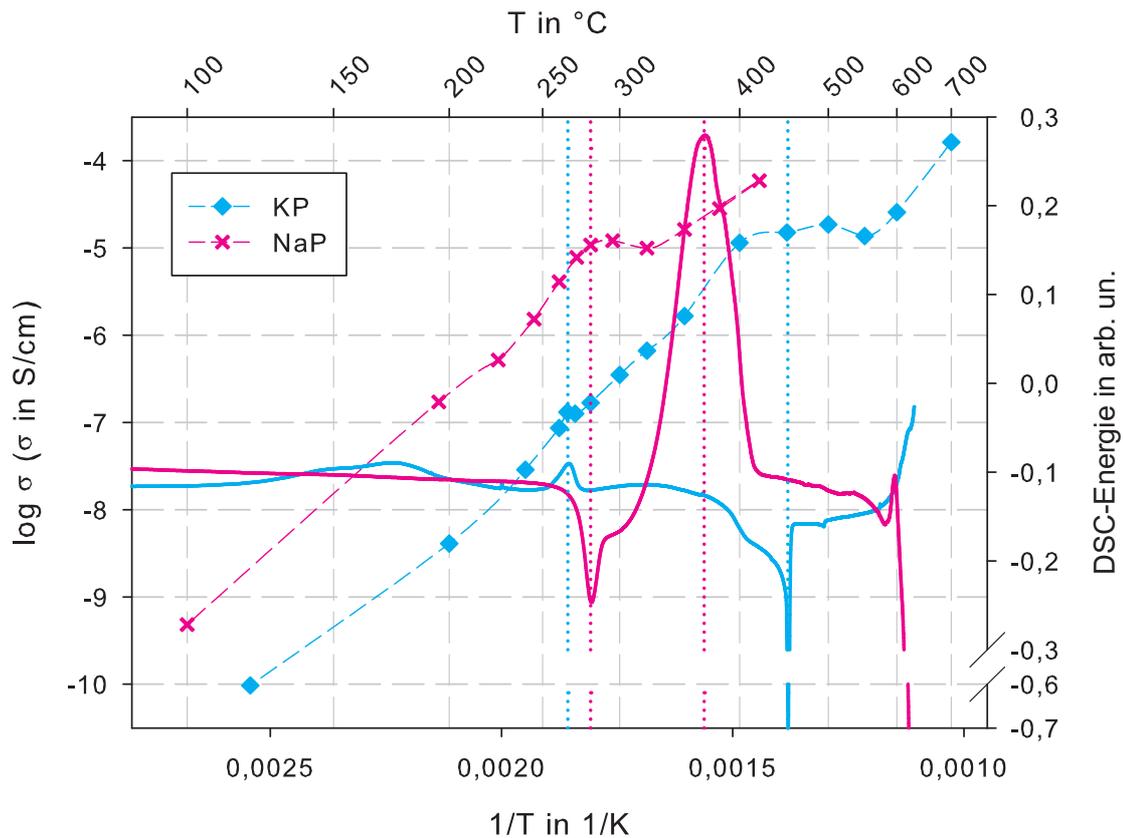
**Abbildung 3.29:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur der Alkalimetaphosphate **NaP** und **KP** mit Aktivierungsenergien für  $T < T_g$ . Die Symbole entsprechen der TABM bzw. DZM, die Linien im Bereich hoher Temperaturen der FF-DZM (durchgezogen: korrigiert, gestrichelt: unkorrigiert).

analogen Temperaturen Hinweise auf Kristallisationen (siehe Abb. 3.30).

In der TABM von **NaP** wird bei ca. 280°C ein Maximum deutlich. Bei dieser Temperatur zeigt die DSC-Messung ein scharfes Minimum mit Schulter. Dieses geht direkt in ein starkes Maximum des DSC-Signals über. Der Temperaturbereich von ca. 250°C bis 450°C mit diesen Erscheinungen entspricht gerade dem Intervall in dem die entsprechenden Leitfähigkeitsmessung ebenfalls auffällig verläuft.

Ein vergleichbares Phänomen zeigen die Messungen für **KP** im Temperaturbereich von ca. 400°C bis 700°C. Das kleine Maximum bei ca. 265°C entspricht der Transformations-temperatur.

Wegen des unsteten Verlaufs der Leitfähigkeit für diese beiden Zusammensetzungen werden im Abschnitt 3.2.4 keine Modellgleichungen auf diese Messungen angewendet.



**Abbildung 3.30:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten (TABM) in Abhängigkeit von der Temperatur der Alkaliphosphate **NaP** und **KP** mit gestrichelten Linien zur Orientierung. Die durchgezogenen Linien geben die DSC-Messungen beim Heizen wieder. Die senkrechten gepunkteten Hilfslinien zeigen die Positionen von Minima bzw. Maxima der DSC-Messungen an.

### Diskussion der Frage der Protonenleitfähigkeit

Wie bereits in Abs. 2.1.2 kurz erwähnt, wird nach Abe die elektrische Leitfähigkeit in Erdalkalimetaphosphaten bei niedrigen Temperaturen (bis 300°C) von der Protonenleitfähigkeit dominiert [37, 38, 39]. Diese wiederum ist zurückzuführen auf den OH-Gehalt, der wegen der Hygroskopizität von hoch P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-haltigen Gläsern [41] in diesen Zusammensetzungen sehr hoch sein kann. In Abs. 3.2.1 wurden die Absorptionsspektren der untersuchten Phosphate auch im Bereich der OH-Schwingungen dargestellt. Daraus wurde ersichtlich, dass Höhe und Breite der entsprechenden Banden nach der DZM kleiner bzw. schmaler wurden. Beispielsweise verringerte sich die Höhe um etwa 1/2 bis 2/3. Eine Ausnahme bildete das **SrP**, bei welchem vor und nach der DZM in dem relevanten Wellenlängenbereich von ca. 2500 nm bis 3200 nm keine Unterschiede im Spektrum erkennbar waren (siehe Abb. 3.20 und 3.22). Hier wurden nachweislich hochreine Rohstoffe verwendet.

Der Anteil der in den Gläsern vorhandenen Protonen wurde demnach während der Mes-

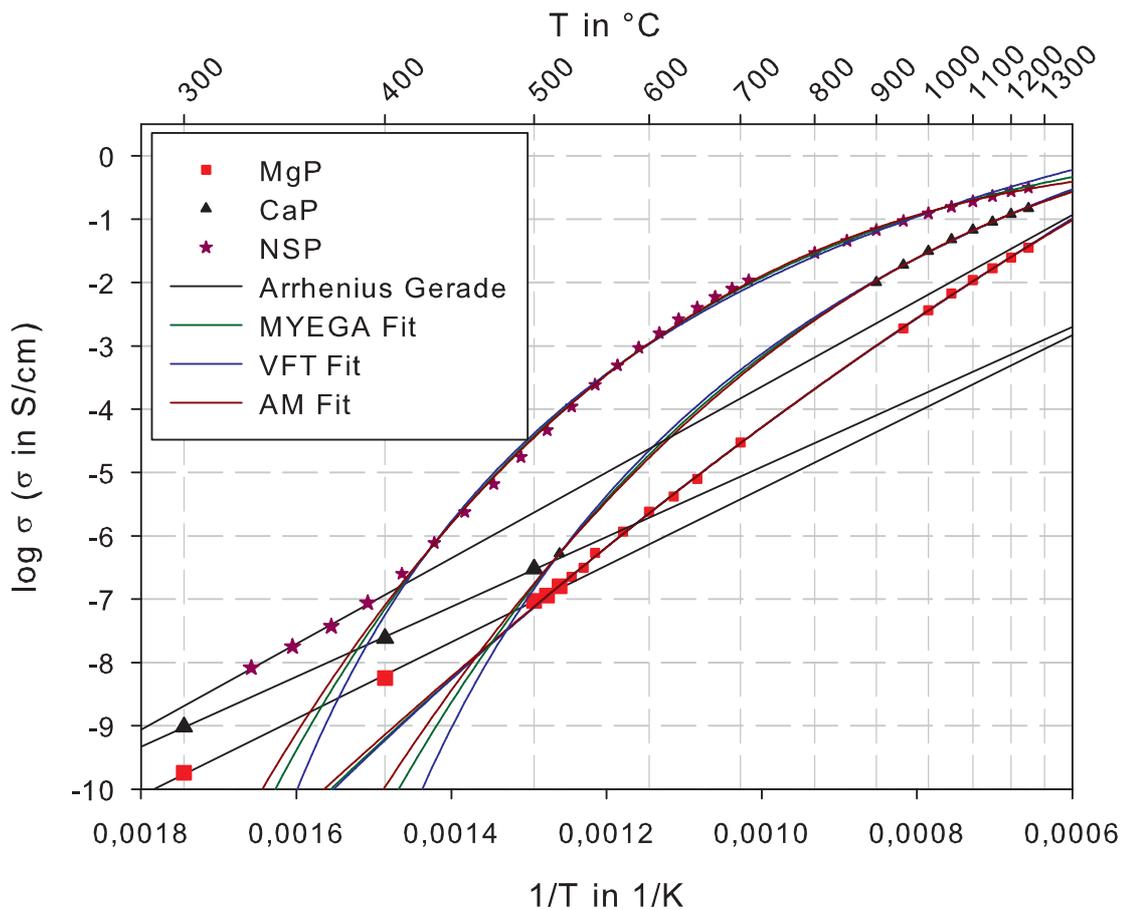
sung geringer und die OH-Gehalte nach der DZM vernachlässigbar. Da keine Serie von Absorptionsspektren der Gläser in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen wurde, kann man keine genaue Aussage darüber treffen, ab welcher Temperatur das Wasser aus dem Glas verdampft ist. Es bleibt die Frage, ob die OH-Gehalte, die in den Gläsern vor der DZM gemessen wurden, die Impedanzmessungen und somit die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten beeinflusst haben?

Zur Klärung dieser Frage schaut man sich am besten die Leitfähigkeiten und die OH-Absorptionsbanden vor und nach der DZM von **BaP** und **SrP** genauer an. Die Leitfähigkeiten der beiden Zusammensetzungen verlaufen über den gesamten gemessenen Temperaturbereich annähernd gleich (siehe Abb. 3.25 und 3.26), wobei mit einer geringeren Leitfähigkeit für **SrP** zu rechnen war. Die OH-Schwingungsbanden der beiden Gläser vor der DZM dagegen unterscheiden sich in Höhe und Breite (siehe Abb. 3.20 und 3.22). Demnach hat **BaP** vor der DZM eine deutlich größere Protonenkonzentration als **SrP**. Nach der DZM jedoch hat **BaP** eine kleinere Protonenkonzentration als **SrP**. Würde die Protonenkonzentration nun den Ladungstransport im untersuchten Temperaturbereich dominieren, müsste die elektrische Leitfähigkeit von **BaP** größer sein als die von **SrP**. Man kann demnach davon ausgehen, dass die elektrischen Leitfähigkeiten der untersuchten Erdalkaliphosphate im Temperaturbereich von 300°C bis 1250°C nicht von der Protonenkonzentration dominiert wurde. Möglicherweise führt die Präsenz von Verunreinigungen in den Proben, wie beispielsweise OH-Gruppen, zu einer Behinderung der elektrischen Leitfähigkeit für Temperaturen größer als 300°C. Wenn es sich dabei um eine Art Mischkalkaliefekt handelt, bei der sich die verschiedenen Ionensorten behindern (siehe dazu auch Abs. 3.1.3), wird dieser für Temperaturen größer als  $T_g$  vernachlässigbar.

### 3.2.4 Anwendung der Modellgleichungen

Wie bereits in Abs. 3.1.4 ausgeführt, werden auch für die Anwendung der drei Modellgleichungen auf die Leitfähigkeiten der Metaphosphate die Messdaten um Kristallisationserscheinungen gekürzt. In der folgenden Abbildung 3.31 sind die angepassten Messdaten und Modellberechnungen der Zusammensetzungen **MgP**, **CaP** und **NSP** dargestellt.

Die Verläufe von **BaP** und **SrP** sind der Übersichtlichkeit halber nicht mit dargestellt, zeigen aber vergleichbare Übereinstimmungen von Messdaten und Berechnungen (siehe Abb. A.2 in Anhang A.2). Auch für dieses Glassystem geben alle Modelle die Messdaten sehr gut und äquivalent wieder. Eine Unterscheidung der drei Verläufe für eine Zusammensetzung ist erst unterhalb von  $T_g$  bzw. bei sehr hohen Temperaturen möglich, wo die speziellen Eigenschaften der Modelle relevant werden. Auch die Modellreihenfolge bei großen bzw. kleinen Temperaturen ist erneut erkennbar (siehe Erläuterungen



**Abbildung 3.31:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Zusammensetzungen **MgP**, **CaP** und **NSP** in Abhängigkeit von der Temperatur mit Berechnungen von MYEGA-, VFT- und AM-Gleichung für Temperaturen oberhalb  $T_g$  und ARRHENIUS-Gerade unterhalb  $T_g$ .

in Abs. 3.1.4). Auffällig sind der deutlich gekrümmte Verlauf von **NSP** und der dagegen nahezu lineare Verlauf von **MgP**. Diese Besonderheit ist auch im dritten Parameter des AM-Modells erkennbar, der wie bereits erwähnt (siehe Abs. 1.2.3) ein Maß für die *Fragilität* des Glases ist. Dieser ist für **MgP** mit rund 1,5 sehr nahe bei eins (*strong*) und für **NSP** mit rund 3,4 deutlich größer (*fragile*). Sämtliche Parameter der drei Modelle und die daraus ermittelten Transformationstemperaturen sind in Tab. 3.6 aufgelistet.

Will man die erhaltenen Parameter mit den Glaszusammensetzungen korrelieren, so ergeben sich wie auch schon bei den Zinksilicaten für die drei Modelle gleiche Reihenfolgen der Gläser. Lediglich für die VFT-Gleichung weichen die Reihenfolgen des ersten und dritten Parameters von denen der AM- und MYEGA-Gleichung ab. Sowohl für den ersten als auch für den Betrag des zweiten Parameters des AM- bzw. MYEGA-Modells ergibt sich die folgende Reihenfolge der Gläser: **NSP** < **SrP** < **BaP** < **CaP** << **MgP**. Die Alkali-Erdalkali-Zusammensetzung **NSP** hat demnach den kleinsten Wert für die Leitfähigkeit bei sehr großen Temperaturen. Bei den Phosphaten mit lediglich

	<b>MgP</b>	<b>CaP</b>	<b>SrP</b>	<b>BaP</b>	<b>NSP</b>
<b>VFT</b>					
log $\sigma_0$	3,01±0,17	1,45±0,10	0,94±0,04	1,30±0,07	1,14±0,11
A	-5912±308	-2321±110	-1736±48	-2150±84	-1616±89
T <sub>0</sub>	190±22	483±11	523±5	461±9	480±10
T <sub>g</sub> [°C]	514	516	492	474	412
<b>AM</b>					
log $\sigma_0$	1,96±0,24	0,32±0,05	0,03±0,01	0,23±0,04	-0,10±0,05
B	3531±289	1593±24	1426±6	1508±17	1186±14
$\alpha$	1,45±0,06	2,71±0,05	2,93±0,02	2,65±0,04	3,43±0,07
T <sub>g</sub> [°C]	514	516	489	472	408
<b>MYEGA</b>					
log $\sigma_0$	2,87±0,20	0,93±0,09	0,49±0,03	0,82±0,06	0,34±0,08
C	-5514±384	-1147±89	-739±28	-1103±68	-457±47
K	261±40	1274±53	1479±26	1164±40	1621±66
T <sub>g</sub> [°C]	514	516	490	473	410

**Tabelle 3.6:** Modellparameter der VFT- AM- und MYEGA-Gleichung für die Leitfähigkeitsmessungen der Phosphate und daraus bestimmte Transformationstemperaturen T<sub>g</sub> (siehe Abs. 1.2.3 und Abb. 1.4).

einer Erdalkali-Komponente zeigen die Zusammensetzungen mit größeren potentiellen Ladungsträgerionen bzw. kleineren *Dietzelschen Ionen-Feldstärken* die größeren log  $\sigma_0$ -Werte. Dabei sind die Werte für **MgP** jeweils deutlich größer als die der anderen Metaphosphate einschließlich der Alkali-Erdalkali-Zusammensetzung **NSP**.

Für den dritten Parameter ergibt sich die umgekehrte Reihenfolge, wobei **CaP** und **BaP** die Plätze tauschen: **NSP** > **SrP** > **CaP** > **BaP** >> **MgP**. Es zeigt sich, dass **SrP**, **CaP** und **BaP** sehr ähnliche Werte für den dritten Parameter des AM-Modells von rund 2,7 bis 2,9 annehmen. Im Vergleich dazu ist der  $\alpha$ -Wert der Alkali-Erdalkali-Zusammensetzung **NSP** mit ca. 3,4 größer und der für **MgP** mit rund 1,5 deutlich kleiner.

Bei der Bestimmung des T<sub>g</sub> aus den Schnittpunkten von ARRHENIUS-Gerade und jeweiligen Modellverläufen ergeben sich gute Übereinstimmungen zu den dilatometrisch ermittelten Werten. Die Abweichungen liegen rund zwischen 5 K und 15 K, wobei **SrP** am wenigsten und **CaP** am stärksten differiert. Es fällt erneut die Zusammensetzung **MgP** auf, bei der als einzige ein niedrigerer Wert als bei der Dilatometrie ermittelt wurde (vgl. Tab. 3.5).

Abschließend erneut die Bemerkung, dass eine genaue Beschreibung des Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit ausschließlich mit den Modellparametern nicht ohne weiteres möglich ist, wie man beispielsweise beim Vergleich von **SrP** mit **BaP** und **CaP** mit **BaP** erkennt. **SrP** und **BaP** zeigen über den gemessenen Temperaturbereich einen sehr ähnlichen Leitfähigkeitsverlauf (siehe Abb. 3.25), aber unterscheiden sich in den Modell-

parametern deutlicher als **CaP** und **BaP**.

### 3.3 Vergleich der Glassysteme

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Zinksilicate und der Phosphate miteinander verglichen werden. Dabei wird auf die Ergebnisse der Abschnitte 2.1, 3.1 und 3.2 zurückgegriffen. In [95] wurden verschiedene Eigenschaften von Phosphat- und Silicatsystemen und der Einfluss verschiedener NWW untersucht. Dabei zeigte sich, dass die elektrischen Leitfähigkeiten von Metaphosphatgläsern ähnlich denen der Silicatgläser waren, wenn die entsprechenden Gläser das gleiche Verhältnis von Ladungsträger zu Netzwerkbaustein hatten.

#### 3.3.1 Struktur, Besonderheiten und charakteristische Eigenschaften

Wie in Abs. 2.1.1 und Abb. 2.2 erläutert, setzt sich das Netzwerk der untersuchten Zinksilicate hauptsächlich aus  $[\text{SiO}_4]$ - und  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraedern zusammen, das durch die Alkali- bzw. Erdalkalitionen aufgespalten wird. Das Verhältnis von NWB zu „klassischem“ NWW beträgt für die Zinksilicate 4 bis 9, abhängig von der Zusammensetzung. Wobei für tiefe Temperaturen das ZWO ZnO aus in Abs. 3.1.3 und 2.1.1 erläuterten Gründen als NWB angenommen wird. Die Verbindungen **ZS50** und **Z5** enthielten keinen „klassischen“ NWW-Anteil.

Bei der Gruppe der Phosphate handelte es sich um sogenannte Metaphosphate, die wie in Abs. 2.1.2 und Abb. 2.4 dargestellt, vornehmlich in Ketten aus  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern mit zwei BO und zwei NBO aufgebaut sind. Bei diesen Zusammensetzungen ist das Verhältnis NWB zu NWW mit genau 1 um ein Vielfaches kleiner und somit der prozentuale Anteil von potentiellen Ladungsträgern deutlich größer. Es muss jedoch zwischen NWW-Anteil gebildet aus Alkali- und Erdalkalitionen unterschieden werden. Denn die zweifach gebundenen Erdalkalitionen sind deutlich weniger mobil als die einfach geladenen Alkaliionen und beeinflussen somit die temperaturabhängige Leitfähigkeit anders.

Für die Zinksilicate wurden mit Ausnahme der Alumozinksilicate (**Z5-7**) relativ stabile Gläser erhalten. Es zeigten sich für die Zusammensetzungen **ZSNL** und **ZSNB** Kristallisationserscheinungen in den FF-DZM bei Temperaturen von ca. 1050°C. Für die Zinksilicate mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil von 10 Mol% (**Z5-7**) wurde Kristallisation während der Impedanzmessung beobachtet. Auch für die eutektische Zusammensetzung **ZS50** konnten nur durch schnelles Abpressen auf dem Kupferblock glasige Stücke erhalten werden.

Bei den untersuchten Metaphosphaten konnten glasige Proben hergestellt werden. Jedoch waren die Zusammensetzungen **NaP** und **KP** sehr hygroskopisch und kristallisationsanfällig. Die Kristallisationen konnten teilweise mit der Impedanzmessung nachgewiesen werden.

Die charakteristischen Temperaturen der untersuchten Glassysteme, wie beispielsweise Transformations- und Schmelztemperatur, unterscheiden sich strukturbedingt um mehrere hundert Kelvin. Die maximalen Temperaturen für die Impedanzmessungen wurden für die Zinksilicate mit 1500°C und für die Phosphate mit 1250°C festgelegt. Für die Phosphate wurden so ein Verdampfen von Phosphorsäure und in diesem Zusammenhang Systemveränderungen vermieden. Die mittels Dilatometrie ermittelten  $T_g$  der Zinksilicate variieren von 465°C für **ZSNL** mit 20 Mol% NWW-Anteil bis ca. 690°C für **Z5** ohne NWW-Ionen. Die der Phosphate liegen im Bereich von 265°C für die Alkaliphosphate **NaP** und **KP** bis 520°C für **MgP** unterhalb der Werte für die Zinksilicate. Innerhalb der Zinksilicate spielte der Einbau von Kalium in das Netzwerk eine besondere Rolle. Es zeigte sich bei Austausch von Natrium durch Kalium ein Anstieg der Transformations-temperatur von rund 100 K für sämtliche betroffene Zusammensetzungen (siehe Tab. 3.1).

Den niedrigsten gemessenen Wert für den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  besitzt die Zinkalumosilicatverbindung **Z5** mit  $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , den höchsten die Alkaliphosphatverbindung **NaP** mit  $24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Der größte Teil der Zinksilicate zeigt Ausdehnungskoeffizienten von rund 10 bis  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , die Erdalkaliphosphate variieren ähnlich von rund 8 bis  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Für die Dichten der Gläser lässt sich eine Gemeinsamkeit der beiden Systeme erkennen. Den jeweils kleinsten Wert für  $\rho$  besitzen **ZSK6** mit  $2,76 \text{ g/cm}^3$  bei den Zinksilicaten und **KP** mit  $2,41 \text{ g/cm}^3$  bei den Phosphaten. Es handelt sich in beiden Fällen um Verbindungen mit Kalium, wobei für **ZSK6** der Wert für das  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ -Verhältnis mit 3 innerhalb der Zinksilicate am größten ist. Die jeweils größten Werten für die Dichten zeigen die Verbindungen **ZS50** mit  $3,60 \text{ g/cm}^3$  und **ZSNB** mit  $3,57 \text{ g/cm}^3$  bei den Zinksilicaten und **BaP** mit  $3,66 \text{ g/cm}^3$  bei den Phosphaten. Lässt man die eutektische Verbindung **ZS50** ohne NWW-Anteil außen vor, so zeigen beide Glassysteme die größten Dichten bei Verbindungen, die Barium enthalten.

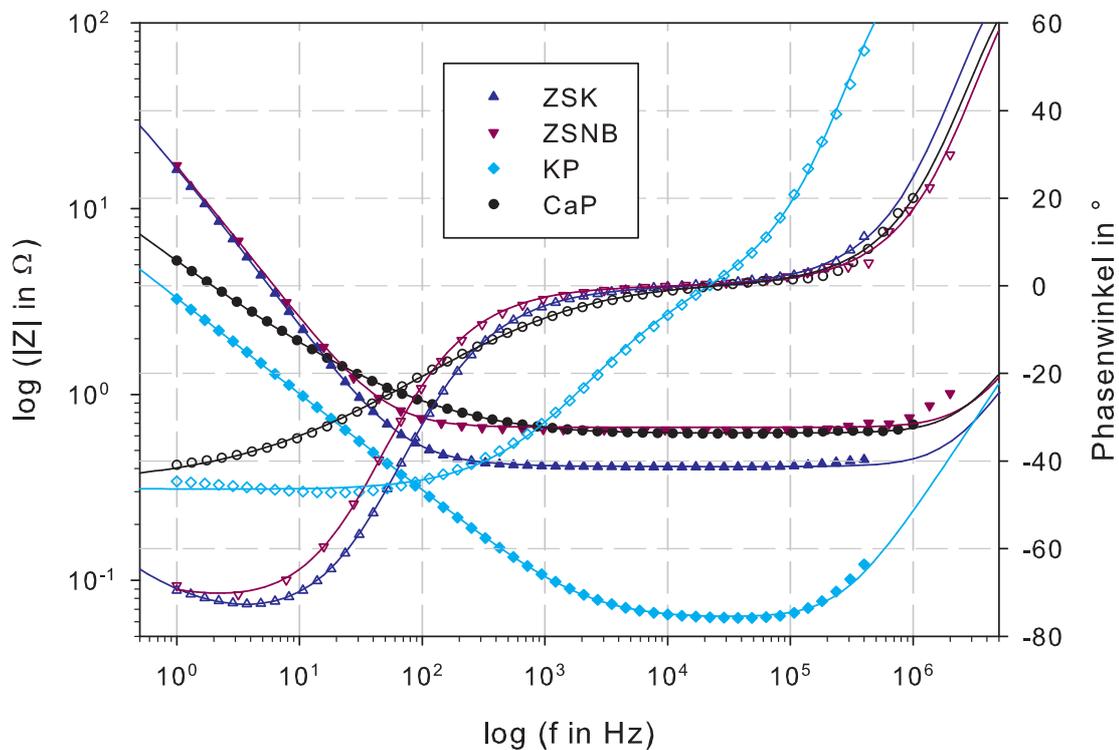
Ähnliches gilt für die ermittelten Brechzahlen. Bei den Zinksilicaten besitzt erneut **ZSK6** mit 1,5376 den kleinsten Wert. Der mit Abstand größte Wert wurde für das Alumozinksilicat **Z5** mit 1,6620 ermittelt. Den nächst kleineren Wert für  $n_e$  im Zinksilicatsystem zeigte die Zusammensetzung mit Barium **ZSNB** mit 1,6212. Bei den Phosphaten konnte für die Kaliumverbindung aufgrund der starken Kristallisation keine Brechzahl ermittelt werden. Den kleinsten Wert nimmt hier **NaP** mit 1,4859 und den größten **BaP** mit 1,5899

ein.

Bei den Abbezahlen  $v_e$  gibt es erwartungsgemäß keinen überschneidenden Wertebereich der beiden Glassysteme mit 44,0 (**Z11**) bis 54,2 (**ZSK6**) für die Zinksilicate und 64,0 (**BaP**) bis 71,0 (**MgP**) für die Phosphate.

### 3.3.2 Impedanzspektren

Für beide Glassysteme war der untersuchte Frequenzbereich gleich. In Abb. 3.32 sind beispielhaft je zwei Impedanzspektren der Zinksilicate (**ZSK**, **ZSNB**) und der Phosphate (**KP**, **CaP**), aufgenommen mit der DZM bei einer Temperatur von 1200°C und einer Tauchtiefe von ca. 3,1 cm, dargestellt.

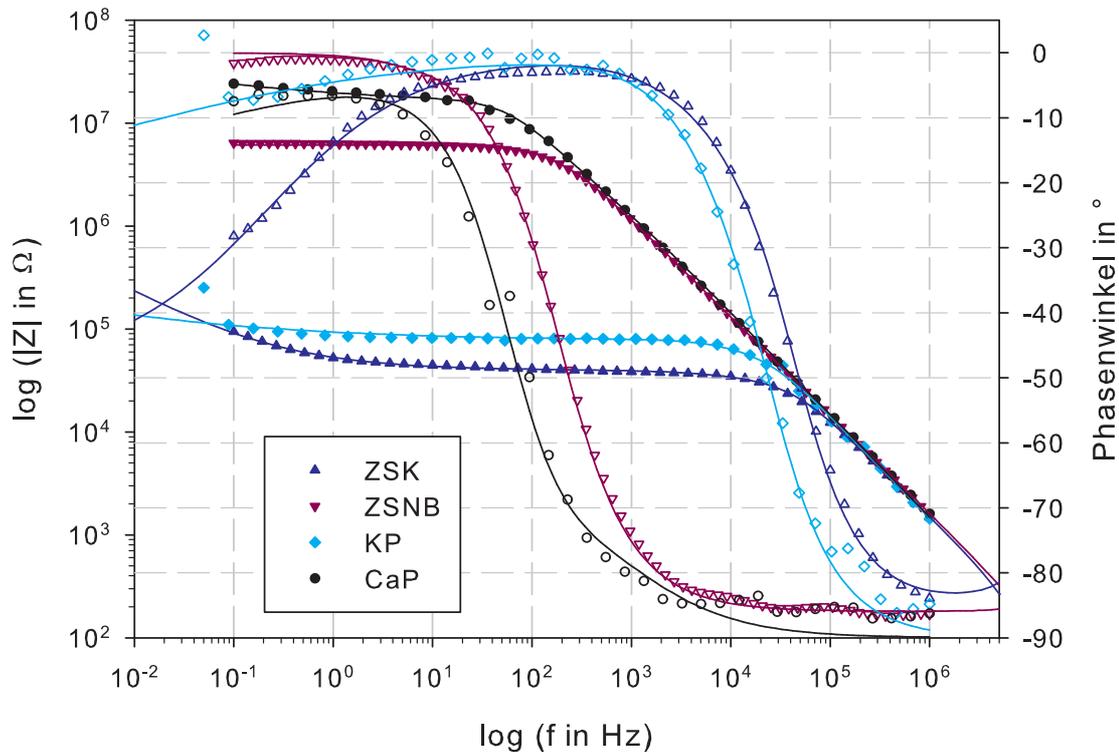


**Abbildung 3.32:** Impedanzspektren (DZM) der Proben **ZSK** (dunkelblau,  $\blacktriangle$   $|\hat{Z}|$ ,  $\triangle$   $\varphi$ ), **ZSNB** (violett,  $\blacktriangledown$   $|\hat{Z}|$ ,  $\triangledown$   $\varphi$ ), **KP** (hellblau,  $\blacklozenge$   $|\hat{Z}|$ ,  $\lozenge$   $\varphi$ ) und **CaP** (schwarz,  $\bullet$   $|\hat{Z}|$ ,  $\circ$   $\varphi$ ) bei einer Temperatur von 1200°C und einer Tauchtiefe von ca. 3,1 cm; — Simulation (siehe Abb. 1.7).

Es fällt sofort der besondere Verlauf von **KP** auf. Für diese Zusammensetzung gibt es keine Dominanz des Widerstands, wie sie für die anderen Gläser im Frequenzbereich von rund  $10^3$  bis  $3 \cdot 10^5$  Hz mit Phasenwinkeln von rund Null erkennbar ist. Dies macht sich auch im zugehörigen Wert für den Betrag der Impedanz  $|\hat{Z}|$  deutlich, der um rund eine Größenordnung kleiner ist als der der anderen dargestellten Zusammensetzungen

**ZSK, ZSNB und CaP.** Für diese drei verläuft der Phasenwinkel der Impedanz für große Frequenzen ( $10^3$  bis  $5 \cdot 10^6$  Hz) annähernd gleich. Auch der Verlauf für  $|\hat{Z}|$  in diesem Frequenzbereich ist äquivalent; für **ZSNB** und **CaP** sogar nahezu gleich. Betrachtet man die Impedanzspektren bis hierher kann man nicht zwischen den beiden Glassystemen unterscheiden. Für kleinere Frequenzen als  $10^3$  Hz jedoch wird eine Unterscheidung des Glassystems erkennbar. Wo sich für die beiden dargestellten Zinksilicate **ZSK** und **ZSNB** der äquivalente Verlauf in ähnlichen Kapazitäten fortsetzt, unterscheidet sich der für das **CaP** in Anstieg und Wert für  $\varphi$  und  $|\hat{Z}|$ . Wie in Abs. 1.3.2 erläutert, ist dieser Frequenzbereich den Elektrodenphänomenen zuzuordnen.

Die Impedanzspektren der TABM bei der Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  sind für die gleichen Glaszusammensetzungen wie oben in Abb. 3.33 dargestellt.



**Abbildung 3.33:** Impedanzspektren (TABM) der Proben **ZSK** (dunkelblau,  $\blacktriangle$   $|\hat{Z}|$ ,  $\triangle$   $\varphi$ ), **ZSNB** (violett,  $\blacktriangledown$   $|\hat{Z}|$ ,  $\triangledown$   $\varphi$ ), **KP** (hellblau,  $\blacklozenge$   $|\hat{Z}|$ ,  $\lozenge$   $\varphi$ ) und **CaP** (schwarz,  $\bullet$   $|\hat{Z}|$ ,  $\circ$   $\varphi$ ) bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$ ; — Simulation (siehe Abb. 1.7).

Für Frequenzen größer  $5 \cdot 10^4$  Hz zeigt sich für alle vier Gläser ein kapazitiver Verlauf mit äquivalenten Werten für  $|\hat{Z}|$ . Für kleiner werdende Frequenzen gehen alle dargestellten Spektren in einen Verlauf über, bei dem der Ohmsche Widerstand dominiert. Dies geschieht zuerst für **ZSK** bei einer Frequenz von ca.  $5 \cdot 10^4$  Hz, wobei sich ein Widerstand von ca.  $4 \cdot 10^4 \Omega$  einstellt; direkt gefolgt von der Zusammensetzung **KP** ( $2 \cdot 10^4$

Hz und  $8 \cdot 10^4 \Omega$ ). Bei deutlich kleineren Frequenzen und größeren Widerständen liegen diese markanten Punkte in den Frequenzverläufen von **ZSNB** (180 Hz und  $6 \cdot 10^6 \Omega$ ) und **CaP** (60 Hz und  $2 \cdot 10^7 \Omega$ ). Das bedeutet, für die beiden zuletzt genannten Zusammensetzungen ist der kapazitive Anteil im gemessenen Frequenzbereich ausgeprägter als bei den beiden Kaliumverbindungen. Dabei kann nicht zwischen den beiden Glassystemen unterschieden werden. Für die Zusammensetzungen **ZSK** und **KP** mit dem gleichem potentiellen Ladungsträger Kalium aber unterschiedlichem Netzwerk liegt der Wert für  $|\hat{Z}|$  bei dem der Widerstand dominiert in der gleichen Größenordnung. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass bei der Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  mehr die Ionensorte des NWW-Anteils und weniger das umgebende Netzwerk das aufgenommene Impedanzspektrum und den daraus resultierenden Widerstand der Probe bestimmt.

### 3.3.3 Elektrische Leitfähigkeiten

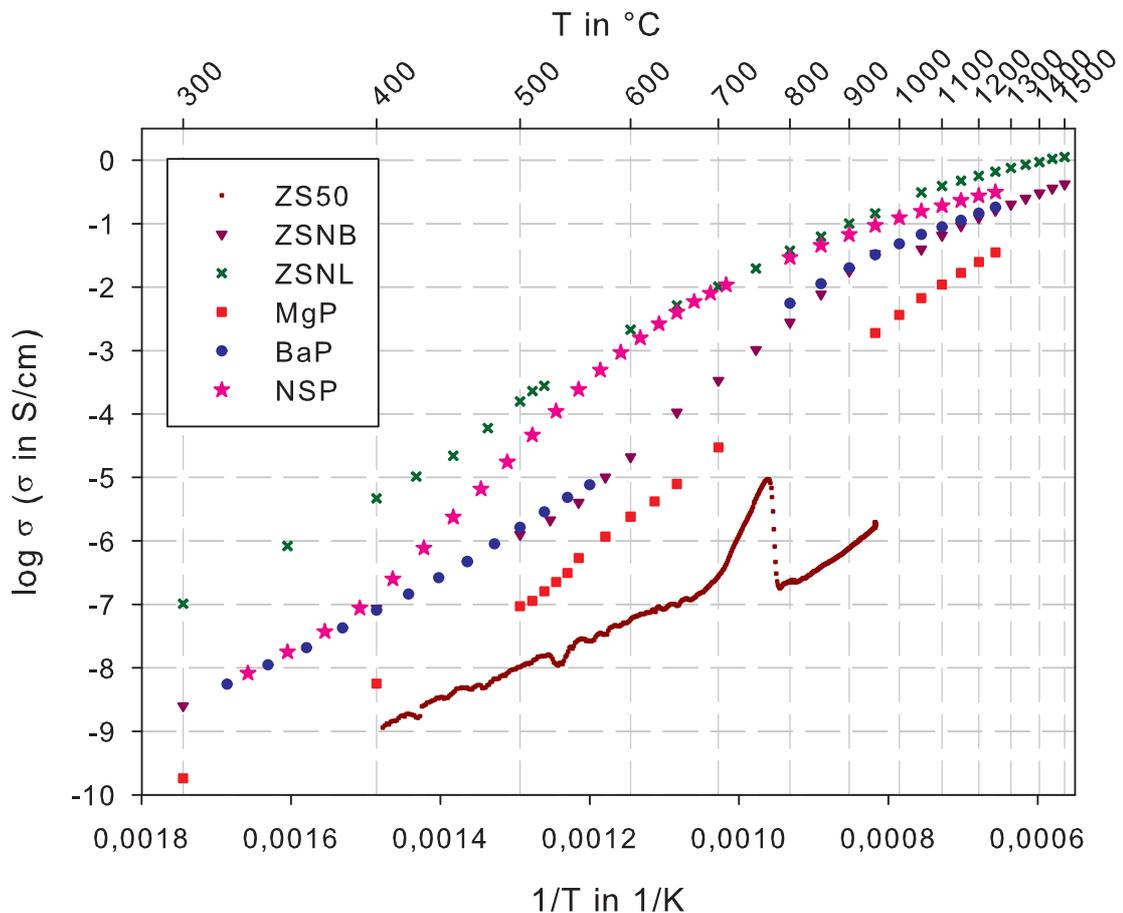
Mobilitätsuntersuchungen von Erdalkaliionen in Alkali-Erdalkali-Silicatgläsern der Arbeitsgruppe um B. Røling fanden einen Zusammenhang zwischen der Mobilität der Erdalkaliionen und dem Verhältnis von Erdalkali- zu Alkaliion [96]. Bei annähernd gleichen Radien war die Mobilität der entsprechenden Erdalkali-Komponente am größten. Dies ist nur ein Beispiel dafür, dass eine einfache Übertragung der Ergebnisse dieser Arbeit auf andere Systeme und der Vergleich von Phosphat- und Zinksilicatsystem im Hinblick auf die einzelnen Komponenten nicht ohne weiteres möglich ist. Dennoch sollen in diesem Abschnitt Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Leitfähigkeiten der beiden untersuchten Systeme aufgezeigt werden.

#### Vergleich der temperaturabhängigen Leitfähigkeitsverläufe

Um die elektrischen Leitfähigkeiten der untersuchten Glassysteme miteinander zu vergleichen, sind in Abb. 3.34  $\log \sigma(1/T)$ -Verläufe von jeweils drei Zusammensetzungen beider Systeme dargestellt.

Allgemein kann man sagen, dass die Gläser beider Systeme im untersuchten Temperaturbereich ähnliche Leitfähigkeiten aufweisen und sich wie schon bei der Einzelbetrachtung mit steigender Temperatur einander annähern. Betrachtet man das Ganze jedoch im Hinblick auf die Zusammensetzung etwas genauer, so muss differenziert werden.

Zunächst einmal sollen die beiden Zusammensetzungen **ZS50** und **MgP**, die zusätzlich zu ihren jeweiligen NWB ( $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ausschließlich die ZWO-Ionen Zink bzw. Magnesium enthalten (siehe Tab. 2.1 bzw. 2.2), genauer betrachtet und verglichen werden. Da beide ZWO sowohl in vierfacher als auch sechsfacher Koordination sehr ähnliche Ionenradien und *Dietzelsche Feldstärken*  $F_D$  aufweisen (siehe Tab. 1.1) und



**Abbildung 3.34:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten ausgewählter Gläser beider Systeme (siehe Legende im Bild) über den gesamten gemessenen Temperaturbereich in ARRHENIUS-Darstellung.

in gleichen Verhältnissen in den jeweiligen Gläsern vorkommen, soll der Vergleich der beiden Gläser **ZS50** und **MgP** die Unterschiede der beiden zu Grunde liegenden Netzwerke und deren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit verdeutlichen. Es fällt auf, dass beide Zusammensetzungen innerhalb ihrer Systeme jeweils die geringsten Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen, wobei **ZS50** unterhalb von **MgP** verläuft. Die Magnesiumionen können sich demnach in den Hohlräumen des kettenförmig aufgebauten Netzwerks des **MgP** besser bewegen als die Zinkionen in dem Netzwerk aus  $[\text{SiO}_4]$ - und  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraedern im **ZS50** bei gleicher Temperatur. In Abb. 3.34 verlaufen über der Leitfähigkeit des **MgP** nahezu gleich die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der bariumhaltigen Proben **BaP** und **ZSNB**. Leichte Abweichungen vom gemeinsamen Verlauf der Kurven zeigen sich im Temperaturbereich von  $500^{\circ}\text{C}$  bis ca.  $1100^{\circ}\text{C}$ , wobei die Werte für die Zinksilicat-Zusammensetzung **ZSNB** leicht unter denen der Phosphat-Zusammensetzung **BaP** liegen. Scheinbar dominiert das

Barium den Wert für  $\sigma(1/T)$  stärker als das Netzwerk.

Für Temperaturen kleiner als  $T_g$  verläuft die Leitfähigkeit der Alkali-Erdalkali-Zusammensetzung **NSP**, äquivalent zum **BaP** (siehe Ausführungen in Abs. 3.2.3) und wie oben aufgezeigt auch zum **ZSNB**. Unterhalb von  $T_g$  und bei gleicher Temperatur verlaufen barium- und strontiumhaltige Verbindungen annähernd gleich, unabhängig vom Glassystem und von zusätzlichen potentiellen Ladungsträgern, wie beispielsweise Natrium. Für Temperaturen größer als  $400^\circ\text{C}$  steigt die Leitfähigkeit für die Zusammensetzung **NSP** stark an und erreicht bei ca.  $700^\circ\text{C}$  die Werte der Zusammensetzung **ZSNL**. Diese Zinksilicatverbindung wiederum zeigt für Temperaturen größer und kleiner von  $700^\circ\text{C}$  die größte Leitfähigkeit in dieser Darstellung 3.34.

In Abb. 3.35 sollen nun die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur für die Zusammensetzungen mit ausschließlich Natrium bzw. Kalium als potentielle Ladungsträger beider Systeme dargestellt werden.

Für die Phosphatverbindungen sei noch einmal auf die Beeinflussung der Messung durch Kristallisationen hingewiesen. Außerdem sind in Abb. 3.35 für diese beiden Verbindungen die Verläufe unterhalb und bei den entsprechenden Transformationstemperaturen nicht mit dargestellt. Im Temperaturbereich von  $300^\circ\text{C}$  bis ca.  $400^\circ\text{C}$  liegen die Verbindungen mit Natrium **ZSN** und **NaP** über denen mit Kalium **ZSK** und **KP**. Bei ca.  $400^\circ\text{C}$  unterscheiden sich die  $\log \sigma(1/T)$ -Werte für alle vier Verbindungen um lediglich eine Größenordnung.

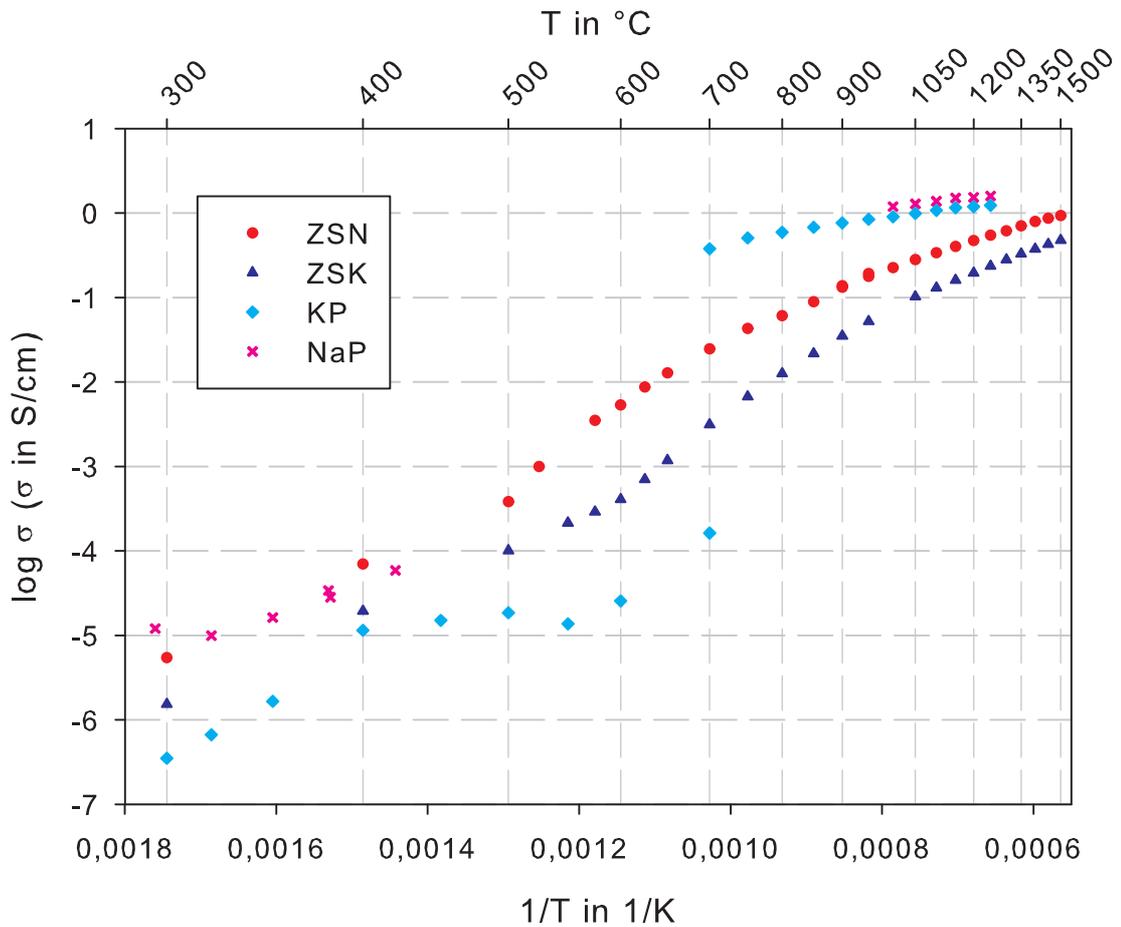
Im Temperaturbereich von  $1250^\circ\text{C}$  bis  $1000^\circ\text{C}$  für **NaP** und  $700^\circ\text{C}$  für **KP** sind die Werte für die Leitfähigkeiten der Alkalimetaphosphate größer und weniger temperaturabhängig als die der Zinksilicate. Auch in diesem Temperaturbereich liegen wieder die Verbindungen mit Natrium über denen mit Kalium, wobei für die Phosphate der Unterschied zwischen Natrium- und Kaliumverbindung weniger ausgeprägt ist als für die entsprechenden Zinksilicate.

Auch hier kommt es für hohe Temperaturen zu einer Annäherung der Kurven. Während sich die  $\log \sigma(1/T)$ -Werte der dargestellten Verbindungen bei rund  $700^\circ\text{C}$  um ca. zwei Größenordnungen unterscheiden, liegen die Werte bei  $1200^\circ\text{C}$  nur noch etwa eine Größenordnung auseinander.

### Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten und der Aktivierungsenergien unter Berücksichtigung der Transformationstemperatur

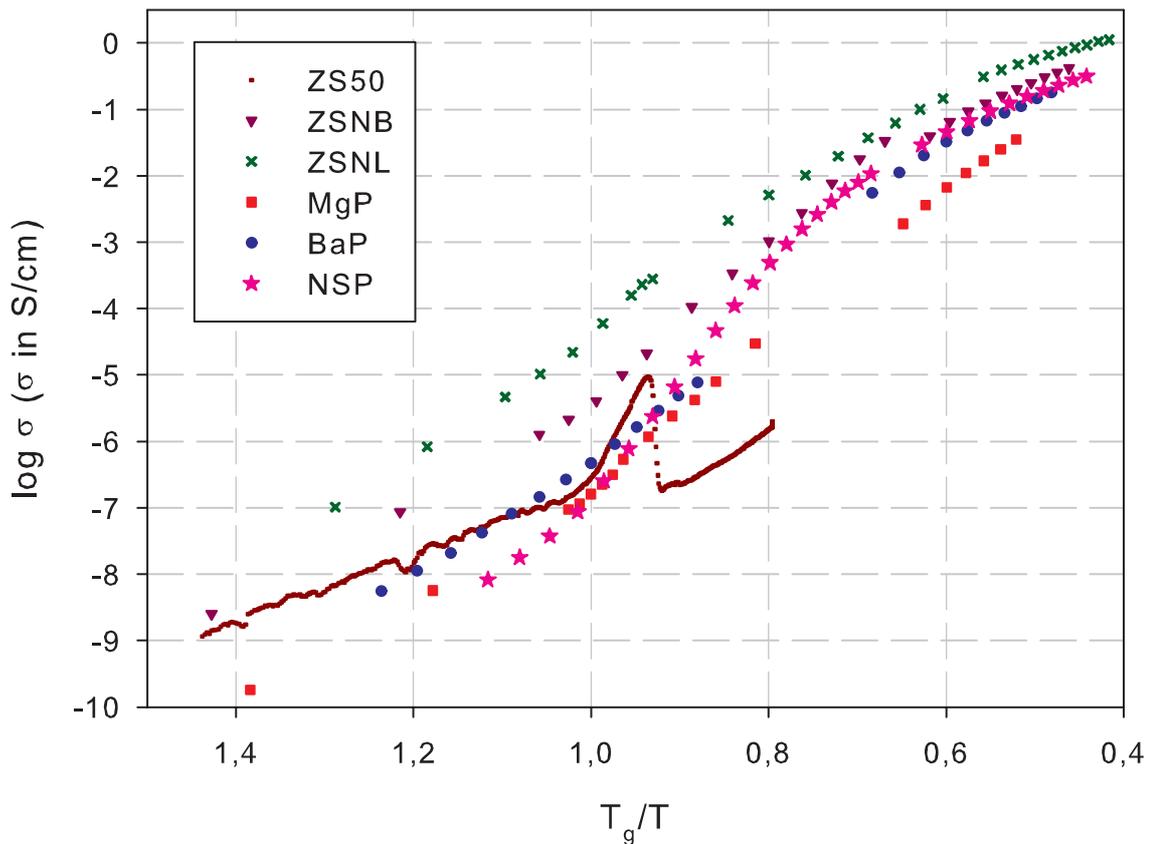
Um den Einfluss von  $T_g$  bzw. der Vernetzung der Baugruppen der einzelnen Gläser auf die Betrachtung der Leitfähigkeiten zu minimieren, werden in den folgenden Abb. 3.36 und 3.37 die Leitfähigkeitsverläufe aus Abb. 3.34 bzw. 3.35  $T_g$ -normiert dargestellt.

In dieser Darstellung verschieben sich die aufgeführten Leitfähigkeitsverläufe noch ein-



**Abbildung 3.35:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten ausschließlich natrium- bzw. kaliumhaltiger Gläser beider Systeme (siehe Legende im Bild) über den Temperaturbereich von 300 bis 1500°C in ARRHENIUS-Darstellung.

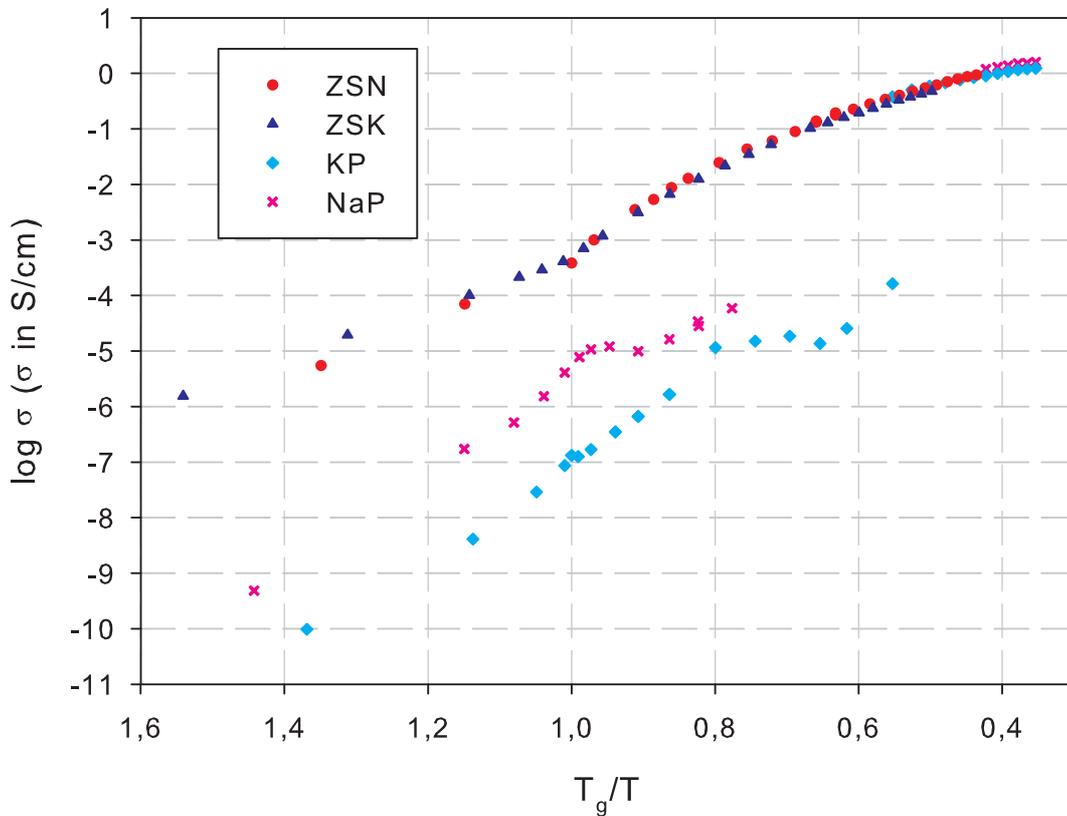
mal deutlich, wobei nun alle Leitfähigkeiten der dargestellten Zinksilicatverbindungen über den gesamten Temperaturbereich größer (oder gleich) denen der Phosphatverbindungen sind. Beispielsweise verläuft die temperaturabhängige Leitfähigkeit von **ZS50** mit einem  $T_g$  von rund 700°C bis zur Kristallisation bei ca. 760°C nun oberhalb der von **MgP** mit einem  $T_g$  von rund 520°C. Außerdem ist für diese Zusammensetzungen auf Grund unterschiedlicher Steigungen der Kurven und somit unterschiedlicher Aktivierungsenergien des Ladungstransports ( $E_a \approx 1,2$  eV für **MgP** und  $E_a \approx 1,0$  eV für **ZS50**) eine Annäherung bis  $T_g$  erkennbar. Der Einbau von NWW-Ionen in das Zinksilicat (**ZSNL** und **ZSNB**) wird in kleineren Werten für  $T_g$  und größeren Werten für  $E_a$  und vor allem  $\log \sigma$  deutlich. Im weiteren Verlauf von **ZSNL** und **ZSNB** zu höheren Temperaturen  $T_g/T < 1,0$  zeigt sich eine leichte Annäherung der Kurven, die nicht nur auf die Kristallisation der beiden Zusammensetzungen (siehe Abs. 3.1.3) zurückzuführen ist. Bei **ZS50** kommt es ähnlich wie auch bei **NSP** kurz oberhalb von  $T_g$  zu einem star-



**Abbildung 3.36:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten ausgewählter Gläser beider Systeme (siehe Legende im Bild) über dem  $T_g$ -normierten gemessenen Temperaturbereich.

ken Anstieg der Leitfähigkeit, bevor dann die starke Kristallisation den weiteren Verlauf von  $\sigma$  dominiert. Für die dargestellten Phosphate fällt besonders die Alkali-Erdalkali-Zusammensetzung **NSP** auf. Für Temperaturen kleiner als  $T_g$  besitzt sie in dieser Darstellung die kleinsten Werte für  $\log \sigma$ , um dann wie bereits erwähnt oberhalb von  $T_g$  stark anzusteigen. Bei Temperaturen, die ca. doppelt so groß sind wie  $T_g$  ( $T_g/T \approx 0,5$ ) zeigen die  $T_g$ -normierten Leitfähigkeiten von **NSP** und **BaP** annähernd gleiche Werte. Für die natrium- bzw. kaliumhaltigen Verbindungen verschieben sich die Leitfähigkeitskurven unter Berücksichtigung der Transformationstemperaturen ebenfalls, wie in Abb. 3.37 erkennbar.

Während die Zinksilicate **ZSN** und **ZSK** wie bereits in Abs. 3.1.3 beschrieben, in dieser Darstellung über den gesamten Temperaturbereich nahezu identisch verlaufen, trifft diese Aussage auf die Phosphate **NaP** und **KP** lediglich auf den Temperaturbereich der Schmelze zu. Für Temperaturen kleiner als  $T_g$  liegen die Leitfähigkeiten dieser beiden Zusammensetzungen um bis zu fünf Größenordnungen unterhalb derer der Zinksilicate, wobei **NaP** ca. 1 bis 2 Größenordnungen über **KP** liegt. Diese Auffälligkeit ist auf die Kristallisation der Alkalimetaphosphate während bzw. vor der Messung zurückzuführen.



**Abbildung 3.37:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten ausschließlich natrium- bzw. kaliumhaltiger Gläser beider Systeme (siehe Legende im Bild) über dem  $T_g$ -normierten gemessenen Temperaturbereich.

Die ermittelten Aktivierungsenergien in diesem Temperaturbereich ( $T_g/T > 1$ ) der Phosphate liegen mit rund 0,9 eV (siehe Abb. 3.29) leicht über denen der Zinksilicate mit rund 0,8 eV (siehe Abb. 3.4). Bei hohen Temperaturen  $T_g/T < 0,5$  verlaufen alle vier Zusammensetzungen sehr ähnlich.

### 3.3.4 Ergebnisse der Modellgleichungen

Die Anwendung der Modellgleichungen auf die Ergebnisse der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der Zinksilicate und Metaphosphate zeigte für beide Glassysteme eine gute Übereinstimmung von Messdaten und Modellberechnungen. Die Transformations-temperaturen konnten mit ähnlichen Abweichungen von den dilatometrisch ermittelten Werten bestimmt werden.

Um die Modellparameter zu vergleichen sind in Tab. 3.7 die jeweils kleinsten und größten

ermittelten Werte für die Parameter der drei Modelle für die Zinksilicate und die Phosphate aufgelistet (siehe auch Tab. 3.2, 3.3, 3.4 und 3.6).

Modell/Parameter	Zinksilicate		Phosphate	
	Min	Max	Min	Max
VFT / $\log \sigma_0$	0,75( <b>ZSN6</b> )	1,85 ( <b>Z5</b> )	0,94 ( <b>SrP</b> )	3,01 ( <b>MgP</b> )
VFT /  A	1146 ( <b>ZSN6</b> )	3015 ( <b>Z7</b> )	1616 ( <b>NSP</b> )	5912 ( <b>MgP</b> )
VFT / $T_0$	389 ( <b>Z6</b> )	651 ( <b>Z5</b> )	190 ( <b>MgP</b> )	523( <b>SrP</b> )
AM / $\log \sigma_0$	-0,08 ( <b>Z15</b> )	0,79 ( <b>Z7</b> )	-0,10 ( <b>NSP</b> )	1,96 ( <b>MgP</b> )
AM /  B	1217 ( <b>ZSN6</b> )	2142 ( <b>Z7</b> )	1186 ( <b>NSP</b> )	3531 ( <b>MgP</b> )
AM / $\alpha$	1,86 ( <b>Z6</b> )	2,97 ( <b>Z5</b> )	1,45 ( <b>MgP</b> )	3,43 ( <b>NSP</b> )
MYEGA / $\log \sigma_0$	0,36 ( <b>Z15</b> )	1,35 ( <b>Z7</b> )	0,34 ( <b>NSP</b> )	2,87 ( <b>MgP</b> )
MYEGA /  C	619 ( <b>ZSN6</b> )	2272 ( <b>Z7</b> )	457 ( <b>NSP</b> )	5514 ( <b>MgP</b> )
MYEGA / D	680 ( <b>Z6</b> )	1864 ( <b>Z5</b> )	261 ( <b>MgP</b> )	1621 ( <b>NSP</b> )

**Tabelle 3.7:** Kleinste (Min) und größte (Max) Modellparameter der drei Modelle für beide Glassysteme.

Alle Parameter innerhalb der Modelle für die Zinksilicate und Phosphate liegen jeweils in der gleichen Größenordnung. Die fünf untersuchten Phosphate weisen für alle drei Modellansätze eine größere Differenz von größtem und kleinstem Parameterwert auf, als die 13 berechneten Zinksilicat-Zusammensetzungen, wobei die Extremwerte auf **MgP**, **SrP** (VFT-Modell) und die Alkali-Erdalkali-Zusammensetzung **NSP** fallen. Bei den Zinksilicaten besitzen die Alumozinksilicate **Z5** und **Z7** jeweils die Maximalwerte für die Parameter, welche bereits in ihrer Zusammensetzung und in ihren charakteristischen Eigenschaften eine besondere Rolle innerhalb der Zinksilicate einnehmen. Die Minimalwerte teilen sich das dritte Alumozinksilicat **Z6**, die Mischalkali-Zusammensetzung **Z15** und das Natriumzinksilicat mit 60 Mol %  $\text{SiO}_2$  **ZSN6**.

Während die Minimalwerte für den Parameter  $\log \sigma_0$  für Zinksilicate und Phosphate speziell im AM- und MYEGA-Modell sehr ähnlich sind, liegen die entsprechenden Maximalwerte der Phosphate deutlich über denen der Zinksilicate. Es fällt auf, dass für beide Glassysteme die Zusammensetzungen ohne (**MgP**, **Z5**) bzw. mit sehr wenig (**Z7**) NWW-Anteil die größten Werte für diesen Parameter einnehmen (vgl. Tab. 2.1 und 2.2). Diese Auffälligkeit unterstützt die Vermutung, dass sich die Art des Ladungstransports mit steigender Temperatur für beide Glassysteme ändert und für hohe Temperaturen unabhängig vom NWW-Anteil stattfindet.

Betrachtet man für alle drei Modelle den Betrag des zweiten Parameters, so weisen innerhalb der Glassysteme die jeweils gleichen Zusammensetzungen die größten (**Z7** und

**MgP**) bzw. kleinsten (**ZSN6** und **NSP**) Werte auf. Hierbei zeigt sich folgender Zusammenhang: Die Zusammensetzungen mit dem größten Anteil an einfach gebundenen und damit gut beweglichen NWW-Ionen nehmen die kleinsten Werte ein, was für die Zinksilicate beispielsweise auf **ZSN6** und **ZSN** und für die Phosphate auf **NSP** zutrifft. Die Maximalwerte werden von Zusammensetzungen mit weniger gut beweglichen Ionen bzw. einem hohen Anteil an NWB und ZWO eingenommen, z.B. **Z7** und **Z6** bei den Zinksilicaten und **MgP** bei den Phosphaten. Den mit Abstand größten Wert für alle gemessenen Gläser nimmt das **MgP** ohne potentielle Ladungsträger ein.

Die Grenzen des dritten Parameters sind den Zusammensetzungen **Z6** bzw. **MgP** für die kleinsten und **Z5** bzw. **NSP** und **SrP** für die größten Werte zuzuordnen. Für die untersuchten Phosphate scheint genau der umgekehrte Zusammenhang wie bei Parameter zwei zu bestehen: Je mehr NWB und ZWO, desto kleiner der Wert und je größer der Anteil an gut beweglichen NWW-Ionen, desto größer der Wert. Auf die untersuchten Zinksilicate ist dieser Zusammenhang nicht übertragbar.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich die drei Modellgleichungen für alle untersuchten Gläser bzw. Schmelzen gut zur Beschreibung der Messdaten der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeiten für Temperaturen größer als  $T_g$  eignen. Sie können zur Bestimmung bzw. zur Bestätigung der Transformationstemperatur  $T_g$  herangezogen werden. Eine Interpretation der Modellparameter im Hinblick auf die Zusammensetzung der untersuchten Gläser ist nicht ohne weiteres möglich.

# Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten von Zinksilicaten und Phosphaten über einen weiten Temperaturbereich ( $300^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1500^{\circ}\text{C}$ ). Der Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit, dessen mögliche Veränderung mit der Temperatur und der Beitrag der einzelnen Kationen wurde analysiert. Dazu wurden Impedanzspektren im Frequenzbereich  $100 \text{ MHz} \leq f \leq 6 \text{ MHz}$  aufgenommen und ausgewertet. Diese Methode erwies sich als sehr sensitiv zur Bestimmung der Ohmschen Widerstände mit Fehlern von maximal 5%.

Die untersuchten Zinksilicate hatten einen  $\text{SiO}_2$ -Anteil von 45 bis 60 Mol% und einen ZnO-Anteil von 20 bis 45 Mol%. Weitere wichtige Komponenten waren  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und in kleinen Anteilen von 2 bis 3 Mol%  $\text{SrO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{ZrO}_2$ . Bei den Phosphaten handelte es sich ausschließlich um Metaphosphate, d. h. der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Anteil lag bei 50 Mol%. Als Netzwerkwandler (NWW) bzw. Zwischenoxid (ZWO) wurden  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{BaO}$  eingebracht.

Wegen des weiten Temperaturbereichs wurden zwei Messanordnungen benutzt: die Tablettenmessung (TABM) für Viskositäten  $\eta > 10^4 \text{ dPas}$ , d. h. bis ca.  $700^{\circ}\text{C}$  für die Phosphate bzw.  $900^{\circ}\text{C}$  für die Zinksilicate und die Doppelzylindermessung (DZM) in der Schmelze für Viskositäten  $\eta < 10^4 \text{ dPas}$  mit den Maximaltemperaturen  $1250^{\circ}\text{C}$  für die Phosphate und  $1500^{\circ}\text{C}$  für die Zinksilicate.

Bei der Analyse der Impedanzspektren war für die DZM ein Abfall des Absolutbetrags der Impedanz  $|\hat{Z}|$  mit steigender Temperatur und Tauchtiefe signifikant. Dabei war eine leichte Verschiebung des Gleichstromplateaus auf der Frequenzachse erkennbar. Bei der TABM war der Einfluss der Temperatur auf  $|\hat{Z}|$  und die Verschiebung des Gleichstromplateaus mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen ausgeprägter.

Die Zweiteilung des Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit in der *ARRHENIUS*-Darstellung in unterhalb und oberhalb der glasspezifischen Transformationstemperatur  $T_g$  war für sämtliche untersuchten Zusammensetzungen deutlich; ebenso wie der merkliche Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit im sogenannten Übergangsbereich kurz oberhalb von  $T_g$  und die Annäherung der Kurven im Bereich der Schmelze. Im Zinksilicatsystem 50  $\text{SiO}_2$  - 30  $\text{ZnO}$  - 20  $\text{M}_2\text{O}/\text{M}'\text{O}$  (in Mol%;  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$ ;  $\text{M}' = \text{Ba}$ ) konnte die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Art und Anzahl der eingebrachten Netz-

werkwandler nachgewiesen werden. Dabei gilt für die Alkaliionen-Zusammensetzungen: je kleiner das (durchschnittliche) NWW-Ion, desto größer war die elektrische Leitfähigkeit. Der Einfluss des Mischalkaliefekts auf die elektrische Leitfähigkeit war erkennbar und nahm mit steigender Temperatur ab.

Zinkoxid (ZnO), eingebracht in das Silicatsystem, wirkte als Zwischenoxid sowohl 4er koordiniert das Glasnetzwerk verfestigend, als auch 6er koordiniert wie ein Netzwerkwandler. Diese Rolle des ZnO war sowohl von der Temperatur als auch von den mitbeteiligten Netzwerkwandlern abhängig. Im Glas bis Temperaturen von ca.  $< 700^{\circ}\text{C}$  lag das ZnO vornehmlich als  $\text{ZnO}_4$ -Polyeder vor. Mit steigender Temperatur änderte sich diese Rolle und bei hohen Temperaturen trug auch das Zinkion zum Ladungstransport bei.

Für Temperaturen unterhalb von  $T_g$  zeigte der Ladungstransport eine konstante Aktivierungsenergie  $E_a$ , abhängig von der Glaszusammensetzung. Dabei waren die Werte für  $E_a$  für die Zusammensetzungen mit einem Netzwerkwandler deutlich kleiner, als die der Zinksilicate mit mehreren Netzwerkwandlern. Außerdem fiel die Aktivierungsenergie in diesem Temperaturbereich leicht mit steigendem  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ -Verhältnis.

Die untersuchten Aluzinksilicate zeigten deutliche Kristallisationen, die mit Hilfe der Impedanzspektroskopie temperaturspezifisch nachgewiesen werden konnten. Dabei verschob sich bei schnellerer Kühlung die Kristallisationstemperatur zu kleineren Werten. Beim Heizprozess mit verschiedenen Geschwindigkeiten war diese Verschiebung nicht zu beobachten. Auch für die Zusammensetzungen  $50 \text{ SiO}_2 - 30 \text{ ZnO} - 10 \text{ Na}_2\text{O} - 10 \text{ Li}_2\text{O}$  und  $50 \text{ SiO}_2 - 30 \text{ ZnO} - 10 \text{ Na}_2\text{O} - 10 \text{ BaO}$  (in Mol%) konnten mit Hilfe der Impedanzspektroskopie Kristallisationseffekte nachgewiesen werden. Die kristallisierten Proben nach der Messung zeigten größere Leitfähigkeiten als die glasigen Proben vor der Messung.

Es konnte gezeigt werden, dass die elektrische Leitfähigkeit der Erdalkaliphosphate im untersuchten Temperaturbereich nicht von den OH-Gehalten und somit nicht von der Protonenkonzentration dominiert wurde. Auch spielte im Gegensatz zu den Zinksilicaten nicht die Ionengröße des wandernden Ladungsträgers die entscheidende Rolle für den Ladungstransport, sondern deren Bindungsstärke. Die Alkalimetaphosphate der Zusammensetzungen  $50 \text{ P}_2\text{O}_5 - 50 \text{ Na}_2\text{O}$  und  $50 \text{ P}_2\text{O}_5 - 50 \text{ K}_2\text{O}$  (in Mol%) zeigten in der Schmelze die größten Werte und die geringste Temperaturabhängigkeit für die elektrische Leitfähigkeit. Sie waren im tiefen Temperaturbereich stark kristallisationsanfällig, was die Impedanzmessung merklich beeinflusste.

Für Temperaturen oberhalb von  $T_g$  wurden bei Anwendung der drei Modellgleichungen VOGEL-FULCHER-TAMMANN (VFT), AVRAMOV-MILCHEV (AM) und MAURO-YUE-ELLISON-GUPTA-ALLAN (MYEGA) auf die Messdaten sehr gute Übereinstimmungen erzielt.

Unterschiede in den Kurvenverläufen ergaben sich bei Extrapolation über die Messdaten hinaus und sind auf die drei verschiedenen Modellansätze zurückzuführen. Eine systematische Ordnung der Glaszusammensetzungen mit Hilfe der jeweils drei Parameter war für keine Modellgleichung möglich. Die mittels *ARRHENIUS*-Geraden und der drei Modellgleichungen bestimmten Transformationstemperaturen wichen für die Zinksilicate um maximal 22 K und für die Phosphate um maximal 15 K von den dilatometrisch bestimmten Werten ab.

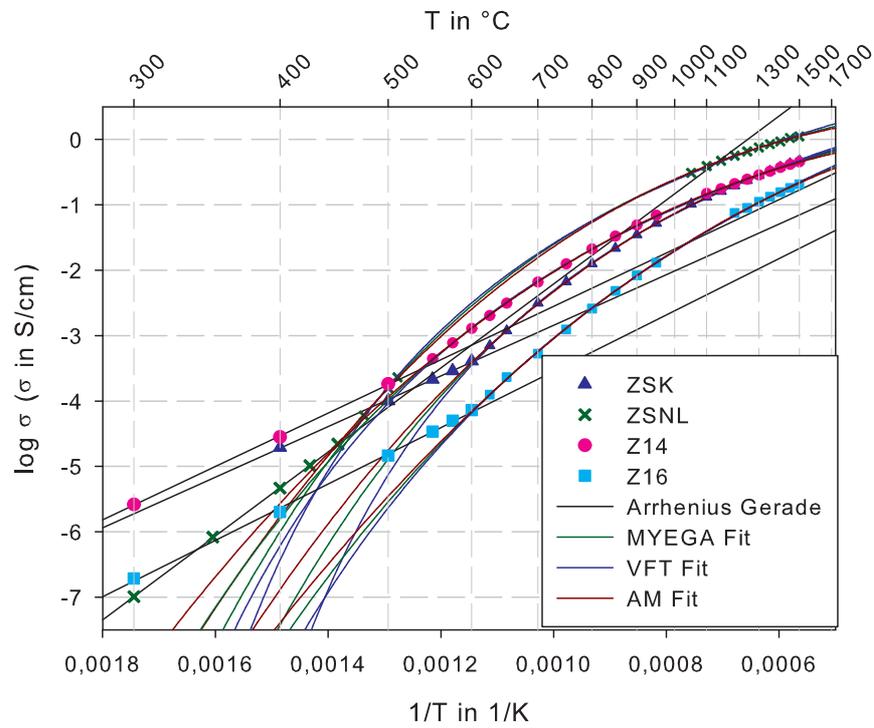
Als Ausblick lassen sich weitere systematische Messungen der elektrischen Leitfähigkeit verschiedenster Zusammensetzungen anführen, um den Prozess des Ladungstransports besser beschreiben zu können und möglicherweise eine übergeordnete Systematik der Modellparameter nachzuweisen. Des Weiteren ist es nahe liegend sämtliche Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur mit denen der Viskosität im selben Temperaturbereich zu vergleichen, um Zusammenhänge, Unterschiede und Wechselwirkungen der beiden Transportvorgänge zu analysieren.

# **Anhang A**

## **Zusätzliche Auswertungen**

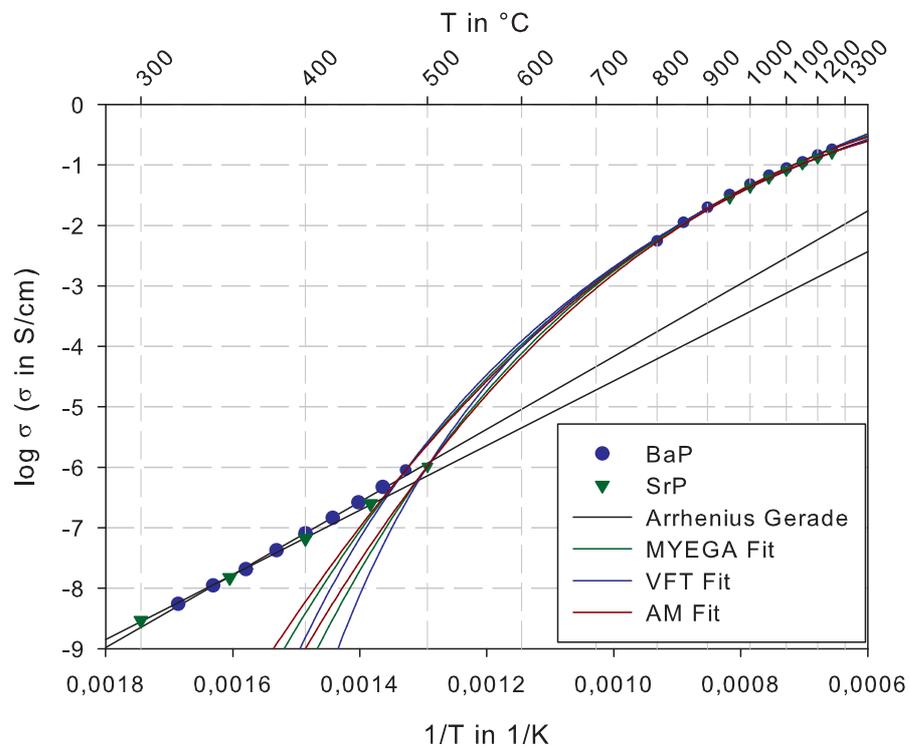
Hier werden die Modellberechnungen, auf die im Teil Ergebnisse und Diskussion zur besseren Übersicht verzichtet wurde, dargestellt.

## A.1 Modellberechnungen der Zinksilicate



**Abbildung A.1:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Zusammensetzungen **ZSK**, **ZSNL**, **Z14** und **Z16** in Abhängigkeit von der Temperatur mit Berechnungen von MYEGA-, VFT- und AM-Gleichung für Temperaturen oberhalb  $T_g$  und ARRHENIUS-Gerade unterhalb  $T_g$ .

## A.2 Modellberechnungen der Phosphate



**Abbildung A.2:** Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Zusammensetzungen **SrP** und **BaP** in Abhängigkeit von der Temperatur mit Berechnungen von MYEGA-, VFT- und AM-Gleichung für Temperaturen oberhalb  $T_g$  und ARRHENIUS-Gerade unterhalb  $T_g$ .

# Literaturverzeichnis

- [1] Bunde A; Funke K.; Ingram M. D., “Ionic glasses: History and challenges,” *Solid State Ionics* **105**, 1–13 (1998).
- [2] Zachariasen, W. H., “The atomic arrangement in glass,” *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841–3851 (1932).
- [3] Zachariasen, W. H., “Die Struktur der Gläser,” *Glastechn. Ber.* **11**, 120–123 (1933).
- [4] Adam G.; Gibbs J. H., “On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids,” *J. Chem. Phys.* **43**, 139–146 (1965).
- [5] Gibbs J. H.; DiMarzio E. A., “Nature of the glass transition and the glassy state,” *J. Chem. Phys.* **28**, 373–383 (1958).
- [6] Bunde A.; Funke K.; Ingram M. D., “A unified site relaxation model for ion mobility in glassy materials,” *Solid State Ionics* **86-88**, 1311–1317 (1996).
- [7] Funke K.; Banhatti R. D.; Brückner S.; Cramer C.; Wilmer D., “Dynamics of mobile ions in crystals, glasses and melts, described by the concept of mismatch and relaxation,” *Solid State Ionics* **154-155**, 65–74 (2002).
- [8] Mauro, J. C.; Yue, Y.; Ellison, A. J.; Gupta, P. K.; Allan, D.C., “Viscosity of glass-forming liquids,” *PNAS* **106**, 19,780–19,784 (2009).
- [9] Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C. and Yue, Y., “Ionic diffusion and the topological origin of fragility in silicate glasses,” *J. Chem. Phys.* **131**, 244,514–1–9 (2009).
- [10] Cormack A. N., “The effect of glass structure on transport properties from atomistic computer simulations,” *J. Non-Cryst. Solids* **131**, 232–234 (1998).
- [11] Smith W.; Greaves G. N.; Gillan M. J., “The structure and dynamics of sodium disilicate glass by molecular dynamics simulation,” *J. Non-Cryst. Solids* **192-193**, 267–271 (1995).
- [12] Habasaki J.; Hiwatari Y., “Fast and slow dynamics in single and mixed alkali silicate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids* **320**, 281–290 (2003).

- [13] Habasaki J.; Ngai K. L., "Molecular dynamics simulation of ion dynamics in glassy ionic conductors: Evidence of the primitive ion hopping process," *J. Non-Cryst. Solids* **392**, 5170–5177 (2006).
- [14] Greaves G. N.; Fontaine A.; Lagarde P; Raoux D.; and Gurman S. J., "Local structure of silicate glasses," *Nature* **293**, 611–616 (1981).
- [15] Greaves G. N., "EXAFS and the structure of glass," *J. Non-Cryst. Solids* **71**, 203–217 (1985).
- [16] Gaskell P. H., "Models for the structure of amorphous solids," *Glass Sci. Tech.* **5**, 175–278 (1991).
- [17] Bendler, J. T.; Fontanella J. J.; Shlesinger, M.F., "A New Vogel-Like Law: Ionic Conductivity, Dielectric Relaxation and Viscosity near the Glass Transition," *Phys. Rev. Lett.* **87/19**, 195,503–1–4 (2001).
- [18] K. Binder, W. Kob, *Glassy Materials And Disordered Solids* (World Scientific, Singapore, 2005).
- [19] Cohen M. H.; Grest G. H., "Liquid-glass transition, a free-volume approach," *Phys. Rev. B* **20**, 1077–1098 (1979).
- [20] Souquet J. L.; Perera W. G., "Thermodynamics applied to ionic transport in glasses," *Solid State Ionics* **40/41**, 595–604 (1990).
- [21] Souquet J. L.; Lévy M.; Duclot M., "A single microscopic approach for ionic transport in glassy and polymer electrolytes," *Solid State Ionics* **70/71**, 337–345 (1994).
- [22] Souquet J. L.; Duclot M.; Lévy M., "Ionic transport mechanisms in oxide based glasses in the supercooled and glassy state," *Solid State Ionics* **105**, 237–242 (1998).
- [23] Pfeiffer T., "Viscosities and electrical conductivities of oxidic glass-forming melts," *Solid State Ionics* **105**, 277–287 (1998).
- [24] Roling B., "What do electrical conductivity and electrical modulus spectra tell us about the mechanisms of ion transport processes in melts, glasses and crystals?" *J. Non-Cryst. Solids* **244**, 34–43 (1999).
- [25] Lanfredi S.; Saia P. S.; Lebullenger, R.; Hernandez, A. C., "Electrical conductivity and relaxation in fluoride, fluorophosphate and phosphate glasses: analysis by impedance spectroscopy," *Solid State Ionics* **146**, 329–339 (2002).

- [26] Simonnet, C.; Phalippou, J.; Malki, M.; Grandjean, A., "Electrical conductivity measurements of oxides from molten state to glassy state," *Rev. Sci. Instrum.* **74**(5), 2805–2810 (2003).
- [27] Baucke, F. G. K.; Braun, J.; Röth, G.; Werner, R. D., "Accurate conductivity cell for molten glasses and salts," *Glastech. Ber.* **62**(4), 122–126 (1989).
- [28] Avramov, I.; Milchev, J., "Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems," *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 253–260 (1988).
- [29] Avramov, I., "Influence of disorder on viscosity of undercooled melts," *J. Chem. Phys.* **95**, 4439–4443 (1991).
- [30] Niemann, B.; Nacke, B.; Kudryash, M., "Neuartiges Verfahren zur Herstellung optischer Gläser im Induktortiegel," *Elektrowärme International* **48**, 119–122 (2008).
- [31] Nacke, B.; Kudryash, M.; Behrens, T.; Niemann, B.; Lopukh, D.; Martynow, A.; Chepluk, S., "Induction skull melting of oxides and glasses in a cold crucible," *Magnetohydrodyn.* **43**, 205–212 (2007).
- [32] J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds, Vol. 1* (Interscience Publishers, New York - London, 1958).
- [33] Martin, S. W., "Review of the Structures of Phosphate Glasses," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 163 (1991).
- [34] Brow R. K., "Review: the structure of simple phosphate glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **263/264**, 1–28 (2000).
- [35] Bih, L.; El Omari, M.; Réau, J. M.; Haddad, M.; Boudlich, D.; Yacoubi, A.; Nadi, A., "Electronic and ionic conductivity of glasses inside the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  system," *Solid State Ionics* **132**, 71–85 (2000).
- [36] Sobha, K. C.; Rao, K. J., "Investigation of phosphate glasses with the general formula  $\text{A}_x\text{B}_y\text{P}_3\text{O}_{12}$  where  $\text{A} = \text{Li, Na or K}$  and  $\text{B} = \text{Fe, Ga, Ti, Ge, V or Nb}$ ," *J. Non-Cryst. Solids* **201**, 52–65 (1996).
- [37] Abe, Y.; Hosono, H.; Ohta, Y.; Hench, L. L., "Protonic conduction in oxide glasses: Simple relations between electrical conductivity, activation energy and the O-H bonding state," *Phys. Rev. B* **14**, 10,166–10,169 (1988).
- [38] Abe, Y.; Hosono, H.; Akita, O.; Hench, L. L., "Protonic conduction in phosphate glasses," *J. Electrochem. Soc.* **141**, L64–L65 (1994).

- [39] Abe, Y.; Takahashi, M., "Protonic conduction model in glasses - A quadratic relation between conductivity and proton concentration," *Chem. Phys. Lett.* **411**, 302–305 (2005).
- [40] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [41] W. Vogel, *Glaschemie* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [42] Dietzel, A., "Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten," *Z. Electrochem.* **48**, 9–23 (1942).
- [43] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides," *Acta Crystallogr. Sec. B* **25**(5), 925–946 (1969).
- [44] L. Meyer u.a., *Formeln und Tabellen für die Sekundarstufe 1 und 2* (paetec Gesellschaft für Bildung und Technik mbh, Berlin, 1996).
- [45] wikipedia.de, "Elektrische Leitfähigkeit," [http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrische\\_Leitfähigkeit](http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrische_Leitfähigkeit) (2013).
- [46] chemie master.de, "Periodensystem für den Schulgebrauch," <http://www.chemie-master.de/pse/pse.php?modul=tab12> (2014).
- [47] Abe, Y.; Hayashi, M.; Iwamoto, T.; Sumi, H.; Hench, L. L., "Superprotonic conducting phosphate glasses containing water," *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 2138–2141 (2005).
- [48] Harizanova, R.; Keding, R.; Rüssel C., "Electric conductivity of glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ," *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 65–71 (2008).
- [49] D. Meschede, *Gerthsen Physik* (Springer Verlag, Berlin, 2006).
- [50] Haven, Y.; Verkerk, B., "Diffusion and Electrical Conductivity of Sodium Ions in Sodium Silicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses* **6**, 38–45 (1965).
- [51] Isard, J. O., "The Haven ratio in glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **246**, 16–26 (1999).
- [52] Oldekop, W., "Viscosity behavior of liquid silicates," *Glastechn. Ber.* **30**(8) (1957).
- [53] Laughlin, W. T.; Uhlmann, D. R., "Viscous flow in simple organic liquids," *J. Phys. Chem.* **76**, 2317–2325 (1972).
- [54] Angel, C. A., "Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems," *J. Non-Cryst. Solids* **131-133**(13) (1991).

- [55] Angel, C. A.; Ngai, K. L.; McKenna, G. B.; McMillan, P. F.; Martin, S. W., "Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids," *J. Appl. Phys.* **88**, 3113–3157 (2000).
- [56] Nemilov, S. V., "The review of possible interrelations between ionic conductivity, internal friction and the viscosity of glasses and glass forming melts within the framework of Maxwell equations," *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1243–1263 (2011).
- [57] Grandjean, A.; Malki, M.; Simonnet, C.; Manara D.; Penelon, B., "Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts," *Phys. Rev. B* **75**, 054,112–1–7 (2007).
- [58] Ehrt, D.; Keding, R., "Electrical conductivity and viscosity of borosilicate glasses and melts," *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **50(3)**, 165–171 (2009).
- [59] Tammann, G.; Hesse, W., "Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten," *Z. anorg. u. allg. Chem.* **156**, 245–257 (1926).
- [60] G. S. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses," *J. Am. Ceram. Soc.* **8(6)**, 339–355 (1925).
- [61] Avramov, I., "Viscosity of undercooled melts," *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, 1367–1369 (1994).
- [62] Ojovan, M. I.; Lee, W. E., "Fragility of oxide melts as a thermodynamic parameter," *Phys. Chem. Glasses* **46(1)**, 7–11 (2005).
- [63] Xu, W.; Cooper, E. I.; Angel, C. A., "Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures and Fragilities," *J. Phys. Chem. B* **107**, 6170–6178 (2003).
- [64] Keding, R.; Tauch, D.; Rüssel, C., "Phase transition traced by conductivity measurements: quantitative analysis," *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **49**, 174–176 (2008).
- [65] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and systems* (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [66] C. A. Schiller, *Thales User Manual* (Zahner Messsysteme, Kronach, 2006).
- [67] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie* (WILEY-VCH, Weinheim, 1998).
- [68] Keding, R., "Impedanzseminar," (2005).

- [69] Buntig, E. N., "Phase equilibria in the system  $\text{SiO}_2$  -  $\text{ZnO}$ ," J. Am. Ceram. Soc. **13**, 5–10 (1930).
- [70] Ehrt, D.; Ebeling, P.; Natura, U., "UV transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses," J. Non-Cryst. Solids **263/264**, 240–250 (2000).
- [71] Hoppe, U., "A structural model for phosphate glasses," J. Non-Cryst. Solids **195**, 138–147 (1996).
- [72] Hoppe, U.; Walter, G.; Kranold, R.; Stachel, D., "Structural specifics of phosphate glasses probed by diffraction methods: a review," J. Non-Cryst. Solids **263/264**, 29–47 (2000).
- [73] Gutzow, I.; Toshev, S.; Marinov, M.; Popov, E., "Mechanismus der nichtstationären Keimbildung und des Kristallwachstums in einem Modellglase," Krist. Tech. **3**, 337–354 (1968).
- [74] Schiefelbein, S. L.; Fried, N. A.; Rhoads, K. G.; Sadoway, D. R., "A high-accuracy, calibration-free technique for measuring the electrical conductivity of liquids," Rev. Sci. Instrum. **69**, 3308–3313 (1998).
- [75] M. Zahn, *Electromagnetic Field Theory: A Problem Solving Approach* (Wiley, New York, 1979).
- [76] J. D. Kraus, K. R. Carver, *Electromagnetics* (McGraw-Hill, New York, 1973).
- [77] K. Heide, *Dynamische thermische Analysemethoden* (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979).
- [78] Ebendorff-Heidepriem, H. and Ehrt, D., "Determination of the OH content of glasses," Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. **5**, 139–146 (1995).
- [79] D. Ehrt, "Verbundprojekt MIKA; Hochtemperatureigenschaften optischer Glassysteme; Zwischenbericht," Tech. rep., Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2008).
- [80] Dollase, W. A.; Ross II, C. R., "Crystal structure of  $\text{K}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$ ," Z. Kristallogr. **206**, 25–32 (1993).
- [81] Ehrt, D.; Flügel, S., "Properties of zink silicate glasses and melts," J. Mater. Sci. Eng. A **1**, 312–320 (2011).
- [82] Hunt, A. G., "Mixed-alkali effect: some new results," J. Non-Cryst. Solids **255**, 47–55 (1999).

- [83] Gao, Y., "Dependence of the mixed alkali effect on temperature and total alkali oxide content in  $y[x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{Na}_2\text{O}](1-y)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses," *J. Solid State Chem.* **178**, 3376–3380 (2005).
- [84] Maass, P.; Bunde A; Ingram M. D., "Ion Transport Anomalies in Glasses," *Phys. Rev. Lett.* **68**(20), 3064–3067 (1992).
- [85] Roling, B.; Ingram M. D., "Mixed alkaline-earth effects in ion conducting glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **265**, 113–119 (2000).
- [86] Goswami, M.; Sengupta, P.; Sharma, K.; Deshpande, S. K.; Kumar, R.; Shrikhande, V. K.; Ferreira, J. M. F.; Kothiyal, G. P., "Crystallization behaviour of  $\text{Li}_2\text{-ZnO-SiO}_2$  glass-ceramics system," *Ceram. Int.* **33**, 863–867 (2007).
- [87] Donald, I. W.; Metcalfe, B. L.; Wood, D. J.; Copley, J. R., "The preparation and properties of some lithium zink silicates glass-ceramics," *J. Mater. Sci.* **24**, 3892–3903 (1989).
- [88] Goswami, M.; Deshpande, S. K.; Kumar, R.; Kothiyal, G. P., "Electrical behaviour of  $\text{Li}_2\text{-ZnO-SiO}_2$ ," *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 739–744 (2010).
- [89] Bocker, C.; Michaelis, M.; Rüssel, C., "In situ crystallization of barium zinc silicate in glassceramics studied by hot stage scanning electron microscopy," *J. El. M.* **61**(6), 381–391 (2012).
- [90] Ehrt, D.; Vu, H. T.; Herrmann A.; Völksch, G., "Luminescent  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses and glass ceramics," *Adv. Mater. Res.* **39-40**, 231–236 (2008).
- [91] Velli, L. L.; Varsamis, C. P. E.; Kamitsos, E. I.; Möncke, D.; Ehrt, D., "Structural investigation of metaphosphate glasses," *Phys. Chem. Glasses* **46**, 178–181 (2005).
- [92] Campbell, J. H. et al., "Elimination of Platinum Inclusions in Phosphate Laser Glasses," Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-JC-53932 (1989).
- [93] Campbell, J. H. et al., "Effects of Process Gas Environment on Platinum Inclusion Density and Dissolution Rate in Phosphate Laser Glasses," *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **68**, 59–69 (1995).
- [94] Campbell, J. H. et al., "Effects of Melting Conditions on Platinum Inclusion Content in Phosphate Laser Glasses," *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **68**, 11–21 (1995).
- [95] Shelby, J. E., "Properties of alkali-alkaline earth metaphosphate glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **263-264**, 271–276 (2000).

- 
- [96] Martiny C.; Murugavel S.; Roling B.; Natrup F.; Bracht H.; Ingram M. D., "Mobilities of divalent ions in glass," *Glass Technol.* **43C**, 309–314 (2002).

# Danksagung

Die Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden am Otto-Schott-Institut für Glaschemie in Jena durchgeführt. Allen Mitarbeitern und Kollegen dieses Instituts möchte ich für die freundliche Zusammenarbeit, fachliche Diskussion und Hilfsbereitschaft herzlich danken. Im speziellen gilt mein Dank:

- Frau HDoz. Dr. D. Ehrt für die interessante Aufgabenstellung und die sehr gute und freundliche Unterstützung bei der Erstellung der Arbeit
- Herrn Prof. Dr. Dr. C. Rüssel für die Begutachtung der Arbeit und die interessanten Denkanstöße und Diskussionen im Oberseminar
- Frau R. Atzrodt für das Erschmelzen der Glasproben und die überaus nette Zusammenarbeit im Labor
- Herrn Dr. habil R. Keding für die Einführung in die Methode der Impedanzspektroskopie, den Aufbau der Apparatur und die ergiebigen Gespräche
- Herrn R. Marshall für die Unterstützung bei der zeitaufwändigen Messung der Proben
- Frau Möller für die Bearbeitung, Herrn Dr. B. Keinert für die Bestimmung der optischen Eigenschaften, Frau B. Hartmann für die UV/Vis/IR-Spektroskopie, Herrn D. Güttler für die Untersuchung der Viskosität der Glasproben
- Herrn Weiß und Herrn L. Preißer aus der Werkstatt des OSI für die schnellen Reparaturen und „Umbauten“ der Anlage und den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
- dem BMBF für die Förderung des Projekts „MIKA“ (Nr. 03X4004D) und den weiteren Projektteilnehmern
- und herzlichst „meinem Mann“ für die moralische Unterstützung, die Hilfe bei  $\LaTeX$ -Fragen und die Diskussion meiner Arbeit

# Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 20. November 2014

---

Sylvia Flügel