

Thermotransport in Silicatgläsern¹⁾

Teil 2²⁾. Untersuchungen an Kieselglas und allgemeine Schlußfolgerungen

Von Helfried Reuther, Dresden, Joachim Wiegmann und Wilhelm Hinz, Berlin

(Mitteilung aus dem Zentralinstitut für Kernforschung, Rossendorf, und dem Zentralinstitut für Anorganische Chemie, Berlin, der Akademie der Wissenschaften der DDR)

(Eingegangen am 19. April 1982)

Es wird über Thermotransportuntersuchungen an Kieselglas berichtet. Es wurde festgestellt, daß die Natriumverunreinigungen mit dem Wärmestrom zur kalten Seite wandern. Es wird ein Wanderungsmechanismus angenommen, an dem zwei Kationensorten teilnehmen. Entgegengerichtet zur Natriumwanderung tritt eine Wasserstoffdiffusion zur heißen Seite auf. Die gemessene effektive Transportwärme stellt die Differenz der beiden individuellen Transportwärmern von Natrium und Wasserstoff dar. Sie ist positiv und temperaturabhängig.

An Hand der an binären und ternären Silicatgläsern und an Kieselglas erhaltenen Ergebnisse wurden Abschätzungen gemacht, inwieweit sich Thermotransportvorgänge auf den technologischen Prozeß der Glasherstellung und Glasverarbeitung sowie in der Halbleitertechnik auswirken können. Es zeigte sich, daß die dabei entstehenden Konzentrationsgradienten so klein bzw. die Einstellzeiten dafür so groß sind, daß solche Vorgänge nur in Ausnahmefällen Berücksichtigung finden müssen.

Thermotransport in silicate glasses

Part 2. Investigations of vitreous silica and general conclusions

Investigations of thermotransport in glassy silica are reported. It was shown that the sodium impurities diffused, with the heat flow, to the cool side. A transport mechanism involving two types of cations is suggested, the sodium diffusion being compensated by counter diffusion of hydrogen to the hot side. The measured effective heat of transport is the difference between the values for sodium and hydrogen; it is positive and temperature dependent.

By using the data obtained for silica and binary and ternary silicate glasses it is possible to estimate the importance of thermotransport in technological processes such as glass preparation and glass working as well as in semi-conductor technology. It is shown that the occurring concentration gradients are so small or require such long times to be developed that such processes can be expected only in exceptional cases.

Thermotransport dans des verres de silicate

2e partie. Etude du verre de silice et conclusions générales

On étudie ce transport de masse induit par des gradients de température dans un verre de silice. On constate que les impuretés de sodium migrent avec le flux thermique vers la partie froide. On suppose un mécanisme de migration auquel participent deux sortes de cations. Dans le sens opposé à la migration du sodium a lieu une diffusion de l'hydrogène vers la partie chaude. La chaleur de transport effective mesurée est égale à la différence entre la chaleur de transport du sodium et celle de l'hydrogène. Elle est positive et dépend de la température.

On évalue, au moyen des résultats obtenus sur des verres de silicate binaires et ternaires et sur le verre de silice, jusqu'à quel point ces processus de transport de masse peuvent influencer sur le processus technologique de fabrication et de façonnage du verre ainsi que sur les procédés de fabrication des semi-conducteurs. On montre que les gradients de concentration qui apparaissent sont si faibles, ou que le temps qui leur est nécessaire pour apparaître est si important, que de tels processus ne doivent être pris en considération que dans des cas exceptionnels.

1. Einleitung

Beim Thermotransport in einem Mehrkomponentensystem sind zwei Fälle interessant: die Wanderung einer Hauptkomponente im Temperaturgradienten einerseits und der Transport von Verunreinigungsatomen andererseits. Der erste, nämlich der Thermotransport von Alkaliionen in Alkalisilicat- und Alkali-Alumosilicatgläsern, wurde in Teil 1 der vorliegenden Arbeit [1] behandelt, der zweite soll im folgenden untersucht werden.

Die Anwendbarkeit der Gesetze der irreversiblen Thermodynamik, die bereits bei den vorangehenden Untersuchungen vorausgesetzt wurde, ist bei der

Wanderung von Verunreinigungen (Konzentration \cong einige 100 ppm) fraglos gegeben.

Als Beispiel für die Untersuchung des Thermotransports von Verunreinigungen bietet sich das Kieselglas an. Abhängig von den Herstellungsbedingungen enthält es außer OH-Gruppen selten mehr als 100 ppm anderer Verunreinigungen. Von letzteren besitzt das Natrium die höchste Beweglichkeit [2].

¹⁾ Teil der von der Akademie der Wissenschaften der DDR genehmigten Dissertation von H. Reuther, Berlin 1982.

²⁾ Teil 1. Alkalisilicatgläser. Glastechn. Ber. 56 (1983) Nr. 1, S. 19–25.

Tabelle 1. Versuchsparameter (Bezeichnungen siehe [1])

Versuchs- serie	T_K in °C	T_H in °C	T in K mm ⁻¹	t in h	t/θ^3
1	420	584	163	691	8,9
2	566 bis 597	821 bis 834	226 bis 270	21 bis 22	8,1 bis 12,4

³⁾ θ wurde mit Diffusionskoeffizienten aus [2] berechnet.

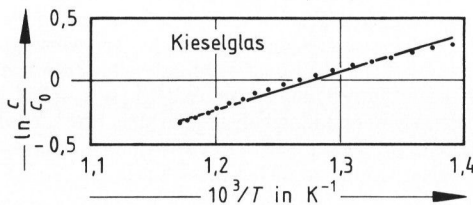


Bild 1. $\ln c/T^{-1}$ -Diagramm des stationären Zustands für Natrium in Kieselglas (unterer Temperaturbereich).

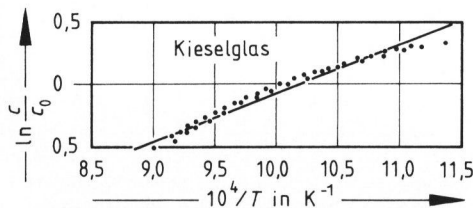


Bild 2. $\ln c/T^{-1}$ -Diagramm des stationären Zustands für Natrium in Kieselglas (oberer Temperaturbereich).

Für die Thermoexperimente wurde daher das Kieselglas zunächst als ein Natriumsilicatglas mit extrem geringem Natriumgehalt betrachtet und Versuchsbedingungen sowie Auswertung in diesem Sinne gewählt.

2. Experimente an Kieselglas

Für die Untersuchungen wurde ein aus Bergkristall in der Knallgasflamme erschmolzenes Kieselglas (Hersteller VEB Jenaer Glaswerk) ausgewählt. Es enthält als Hauptverunreinigungen 200 bis 400 ppm OH, 25 bis 100 ppm Al, 5 bis 20 ppm Ca, 10 ppm K und 30 ppm Na (Angaben des Herstellers). Im Bereich um 600 °C weist die Arrhenius-Gerade des Selbstdiffusionskoeffizienten von Natrium in einem derartigen Glas einen Knickpunkt auf, der auf noch vorhandene Schmelzrelikte des Bergkristalls im Glas zurückgeführt wird, die sich bei 573 °C vom β -Quarz zum α -Quarz umwandeln [2]. Deshalb wurden die Thermoexperimente in zwei verschiedenen Temperaturbereichen durchgeführt. Eine Versuchsanordnung wie die aus Bild 1 in [1] wurde in einem Schamotteofen aufgebaut. Beide Stempel wurden mit unterschiedlicher Leistung elektrisch beheizt, wodurch Temperaturgradienten auf relativ hohem Temperaturniveau eingestellt werden konnten.

Die Proben hatten eine Dicke von 1 und einen Durchmesser von 10 mm. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 1 enthalten.

Die Bestimmung der Natriumkonzentrationsprofile und deren Umsetzung in $\ln c = f(1/T)$ -Diagramme erfolgte in gleicher Weise wie in [1] beschrieben. Die Bilder 1 und 2 zeigen die erhaltenen Diagramme für Natrium in Kieselglas. In beiden Temperaturbereichen wandert das Natrium jeweils zur kalten Seite. Die funktionelle Abhängigkeit zwischen $\ln c$ und $1/T$ weicht merklich von einer linearen Beziehung ab, d. h. die Transportwärme ist nicht konstant. Sie nimmt mit wachsender Temperatur zu. Die mittleren Transportwärmen (eingezeichnete Geraden in den Bildern 1 und 2) sind $(23,1 \pm 0,3)$ kJ/mol für den unteren und $(31,1 \pm 1,2)$ kJ/mol für den oberen Temperaturbereich.

3. Diskussion

Die für den nachgewiesenen Natrium-Thermotransport in Kieselglas ermittelte positive Transportwärme steht im Gegensatz zu den in [1] gefundenen negativen Werten der Natriumsilicatgläser und zu den nicht gesichert von Null unterscheidbaren Werten der Natrium-Alumosilicatgläser mit Al/Na-Verhältnissen $> 0,35$, mit denen das Kieselglas auf Grund der anderen vorliegenden Verunreinigungen sonst zu vergleichen wäre.

Das weist darauf hin, daß der Natrium-Thermotransport in Kieselglas über einen anderen Mechanismus abläuft als in den Gläsern, die Natrium als Hauptkomponente enthalten. Möglich erscheint hier ein Mechanismus, bei dem der Transport der Natriumionen durch einen in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Transport anderer Kationen ladungsmäßig kompensiert wird. Als Kationen für den kompensierenden Transport kommen dabei vor allem die anderen Verunreinigungen des Kieselglases OH(H⁺), Al³⁺, Ca²⁺ oder K⁺ in Frage. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt für den Thermoexport ist in einem solchen Fall die Diffusion der langsameren der am Prozeß beteiligten Kationenarten.

Letztere bestimmt unter den verwendeten Versuchsbedingungen gemäß Gleichung (3) in [1] mit den zugehörigen Diffusionskoeffizienten entscheidend die Zeit bis zur Einstellung des konstanten (stationären) Konzentrationsprofils. Bei den Experimenten wurde nun festgestellt, daß die Natrium-Konzentrationsprofile unverändert blieben, wenn die Versuchszeit $t > 4\theta$ war, wobei θ die unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten für Natrium berechnete charakteristische Zeit ist. Dieser Befund führt zu dem Schluß, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der den Na⁺-Transport kompensierenden Ionenart mindestens vergleichbar mit der des Natriums oder größer als diese sein muß. Da die Diffusionskoeffizienten der neben dem Natrium im Kieselglas vorhandenen

Verunreinigungen Aluminium, Calcium, Kalium erheblich unter dem Wert des Natriums liegen, bedeutet dies, daß der Transport von H^+ den Ladungsausgleich für den nachgewiesenen Na^+ -Transport bewirkt haben müßte.

Da die Beweglichkeit des üblicherweise in Form von OH-Gruppen im Kieselglas gebundenen Wasserstoffs größer ist als die des Natriums, ist sogar davon auszugehen, daß der Sprung eines Wasserstoffions der primäre Schritt ist, der den Sprung eines Natriumions nach sich zieht. Diese Vorstellung ist auch mit den an den Natriumsilicatgläsern erhaltenen Ergebnissen vereinbar. Bei diesen wanderte jeweils das Natrium zur heißen Seite, der Ladungsausgleich erfolgte durch Bindungsverlagerung (Elektronenumlagerungen). Bei Kieselglas wandert ebenfalls das Kation mit der höchsten Beweglichkeit (H^+) zur heißen Seite. Der Ladungsausgleich wird aber durch Gegenwanderung eines anderen Kations bewirkt.

Bei der Wanderung zweier Teilchen in entgegengesetzte Richtung stellt die gemessene Transportwärme Q^* die Differenz zweier Einzeltransportwärmern, d. h. die effektiv überführte Energie, dar [3]:

$$Q^* = Q_1^* - Q_2^* . \quad (1)$$

Q_1^* und Q_2^* sind die individuellen Transportwärmern beider Komponenten. Das Teilchen mit der größeren molekularen Überführungswärme, im vorliegenden Fall das Natrium, wandert zur niedrigeren Temperatur.

Da in Kieselglas mehr H^+ -Ionen (in OH-Gruppen gebunden) als Na^+ -Ionen vorhanden sind, ist entsprechend Gleichung (5) in [1] für den Wasserstoff eine kleinere individuelle Transportwärme zu erwarten als für Natrium ($Q_1^*, Q_2^* < 0$; $|Q_1^*| < |Q_2^*|$), was die positive effektive, experimentell bestimmte Transportwärme erklärt.

Eine genaue quantitative Berechnung von Q^* und die rechnerische Bestätigung ihrer festgestellten Temperaturabhängigkeit mit Hilfe von Gleichung (5) in [1] sind aber nicht möglich, da das zugrundeliegende Modell mehratomige Wanderungsprozesse nicht beschreiben kann.

4. Allgemeine Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen lassen folgende allgemeine Aussagen zu:

Thermotransport ist auch in Silicatgläsern möglich. Sein Ablauf ist nicht an das Vorhandensein einer Fernordnung oder die Existenz freier Elektronen im Festkörper gebunden.

In nichtelektronenleitenden Stoffen ist die Streuung der Phononen die Triebkraft der Massenbewegung. Beim Streuprozess übertragen die Phononen reale Momente auf die Streuzentren und können

diese zur Wanderung anregen. In konstanten Temperaturfeldern ist die Streuung isotrop, bei Vorhandensein eines Temperaturgradienten jedoch anisotrop bezüglich der Richtung. Die Sprungwahrscheinlichkeiten für die durch die Phononenstreuung angeregten Teilchen in und gegen Gradientenrichtung nehmen unterschiedliche Größen an, infolgedessen entsteht ein effektiver Massetransport. Die Stärke der Beeinflussung der Sprungwahrscheinlichkeiten durch inhomogene Temperaturfelder wird von der Nahordnung der umgebenden atomaren Bausteine und deren Bindungsverhältnissen bestimmt.

Die Transportwärme der Alkaliionen in Silicatgläsern liegt im Bereich kJ/mol bis zu einigen 10 kJ/mol, d. h. sie erreicht die Größenordnung der an Metallen gemessenen Transportwärmern.

In Alkalisilicatgläsern besitzen unterhalb des Transformationsbereiches nur die Alkaliionen eine nennenswerte Beweglichkeit, nur diese wandern daher im Temperaturgradienten. Es wird angenommen, daß der dabei notwendige Ladungsausgleich innerhalb des Silicatnetzwerkes in den Gläsern, die das Alkalioxid als Hauptkomponente enthalten, durch Bindungsverlagerung erfolgt.

Im untersuchten Kieselglas, in dem das Natrium als Verunreinigung auftrat, wanderte das Natrium zur kalten Seite. Hier wird angenommen, daß die Ladungsverschiebung durch Gegenwanderung eines anderen Kations ausgeglichen wird.

Die in den Alkalisilicatgläsern durch Temperaturgradienten erzeugten Konzentrationsgefälle sind relativ flach. Die Konzentrationsabweichungen auf der heißen und auf der kalten Seite gegenüber dem Mittelwert erreichten maximal 15 %. Bereits geringe Zusätze von Aluminiumoxid führen zu einer spürbaren Abflachung des Konzentrationsgefälles.

Im Zusammensetzungsbereich üblicher technischer oder Wirtschaftsgläser (viele Komponenten, Stoffmengengehalt einige % Aluminiumoxid) ist für den untersuchten Temperaturbereich kaum noch ein nennenswerter Thermotransport zu erwarten. Wie eine kurze Abschätzung unter der Annahme temperaturunabhängiger Transportwärmern zeigt, ist auch für den Verarbeitungsbereich der Gläser (900 bis 1100 °C) nicht mit einer Störung des technologischen Prozesses zu rechnen sowohl in zeitlicher Hinsicht als auch bezüglich möglicher Konzentrationsabweichungen.

Berechnet man beispielsweise das sich in einer 2 mm dicken Scheibe aus dem Glas NS 27 im stationären Zustand bei einer Temperaturdifferenz von 200 K (Annahme: heiße Seite 1100, kalte Seite 900 °C) ausbildende Konzentrationsprofil, so erhält man Abweichungen von der mittleren Konzentration auf der heißen bzw. kalten Seite von maximal 6 %. Die Einstellung des stationären Zustands erfordert jedoch bei 900 °C noch etwa 1 h und bei 1100 °C immer noch etwa 20 min. Diese Zeiten sind im

Vergleich zu den bei der Glasverarbeitung üblichen Behandlungszeiten immer noch groß, so daß der stationäre Zustand hier nicht erreicht wird. Es können sich somit in den üblichen Behandlungszeiten allenfalls in schmalen Oberflächenbereichen Konzentrationsgradienten ausbilden, wobei jedoch die Konzentrationsabweichungen von dem mittleren Wert des Glases unter den genannten Maximalabweichungen des stationären Zustands bleiben.

Auch für die Herstellung von Glasfasern dürften Thermotransportprozesse kaum von Bedeutung sein. Für eine quantitative Abschätzung sollen Berechnungen von Stehle und Brückner [4] herangezogen werden. Danach treten in einem Faden von 2,6 µm Durchmesser an der Ziehziebel Temperaturgradienten von mehr als 10^3 K/mm auf, die nach 0,3 s ihr Maximum erreichen und dann langsam abklingen. Berechnet man entsprechend Gleichung (2) in [1] die dabei auftretenden Konzentrationsverhältnisse, so erhält man für die Ziehtemperatur von $T = 1285$ °C und eine angenommene Transportwärme von 10 kJ/mol für das wandernde Teilchen nur eine Konzentrationsdifferenz von 0,1 bis 0,2 % relativ zwischen Fadenmitte und Fadenoberfläche.

An Kieselglas wurden beträchtliche Thermotransporteffekte gefunden. Die Abweichungen auf der heißen und auf der kalten Seite gegenüber der mittleren Natriumkonzentration der untersuchten Probe betragen immerhin fast 40 %. Dieses Ergebnis könnte für die Halbleitertechnologie von Bedeutung sein. Wird bei hohen Temperaturen unter nichtisothermen Bedingungen gearbeitet, dürfte in natriumhaltigem Grundmaterial immer mit Konzentrationsgradienten zu rechnen sein.

Hinsichtlich der üblichen Glastechnologie besitzen Thermotransportvorgänge gegenwärtig jedoch kaum größere Bedeutung.

Nach Abschluß der beschriebenen Untersuchungen wurde eine Arbeit von Stoephasius u. a. [5] über ein nicht-stationäres Thermotransportexperiment an einem $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-BaO-MgO-CaO-SiO}_2$ -Glas bekannt. Die Verfasser fanden eine Anreicherung von Kalium an der kalten Seite und nahmen aus Gründen der Elektroneutralität an, daß Natrium dann zur heißen Seite wandert. Dieses Resultat stützt die obige Diskussion der am Kieselglas erhaltenen Ergebnisse.

5. Literatur

- [1] Reuther, H.; Wiegmann, J. und Hinz, W.: Thermotransport in Silicatgläsern. Teil 1. Alkalisilicatgläser. Glastechn. Ber. **56** (1983) Nr. 1, S. 19–25.
- [2] Frischat, G. H.: Ionic diffusion in oxide glasses. Bay Village, Ohio, Aedermannsdorf: Trans Tech Publ. 1975. [Ref. Glastechn. Ber. **49** (1976) 76R0345.]
- [3] Wirtz, K. und Hiby, J. W.: Kinetische Theorie der Thermomodiffusion in Flüssigkeiten. Phys. Z. **44** (1943) S. 369–382.
- [4] Stehle, M. und Brückner, R.: Simultane rheologische und thermische Analyse des Glasfaserziehvorganges. Teil 2. Numerische Ergebnisse und Vergleich mit den Experimenten. Glastechn. Ber. **52** (1979) S.105–115.
- [5] Stoephasius, R.; Schaeffer, H. A.; Tomandl, G. u. a.: Thermomodiffusion in Glasschmelzen unter 0-g-Bedingungen. Versuche unter 1-g. Erlangen: Inst. Werkstoffwiss., Lehrstuhl Glas u. Keram., Univ. Erlangen-Nürnberg 1979. [Ref. Glastechn. Ber. **54** (1981) 81R1411.] 83R0173