

DK 666.112.92:546.18:546.57:666.266.6:537.226.3:537.311.32

Varistor- und dielektrische Eigenschaften hochsilberhaltiger Phosphatgläser und Glaskeramiken

Von Hans Herbert Käs, Darmstadt

(Mitteilung aus dem FB Elektrotechnik, Abt. Werkstoffe, der FH Darmstadt)

(Eingegangen am 22. August 1975)

Silbermetaphosphatgläser mit mehr als 50 Mol-% AgPO_3 besitzen Permittivitäten ϵ_r' in der Größenordnung 10000 und zeigen Varistorverhalten. Der Nichtlinearitätskoeffizient α und der Verlustfaktor $\text{tg}\delta$ durchlaufen frequenz- und silberkonzentrationsabhängige Maxima, die sich mit zunehmender Temperatur und Silberkonzentration zu höheren Frequenzen verschieben. Für Frequenzen über 100 kHz wird $\alpha \approx 1$, und ϵ_r' sinkt auf Werte unter 25. Die Überführung in eine

Glaskeramik verkleinert α , ϵ_r' und deren Frequenzabhängigkeit.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich durch im elektrischen Feld deformierbare Entmischungsbereiche mit hohem Leitwert zwischen hochohmigen Schichten deuten. Die nach diesem Modell berechneten und die experimentell erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert und Rückschlüsse auf Polarisations- und Leitungsmechanismen gezogen.

Varistor and dielectric properties of high silver content phosphate glasses and glass ceramics

Silver metaphosphate glasses with more than 50 mol% AgPO_3 have permittivities ϵ_r' of the order of 10000 and show varistor behaviour. The non-linearity coefficient α and loss factor $\text{tg}\delta$ both show frequency and silver concentration dependent maxima which move to higher frequencies as both temperature and silver concentration increase. At frequencies above 100 kHz $\alpha \approx 1$ and $\epsilon_r' < 25$. Transformation into a glass

ceramic reduces the values and frequency dependence of α and ϵ_r' .

The results can be interpreted by assuming phase separated regions of high conductivity, deformable by an electric field, between high resistance layers. Calculations made on this basis and the experimental results obtained are discussed and some conclusions drawn concerning polarization and conduction mechanisms.

Propriétés diélectriques et de varistor de verres de phosphate et de vitrocéramiques à teneur élevée en argent

Les verres de métaphosphate d'argent renfermant plus de 50 % molaires de AgPO_3 possèdent des constantes diélectriques ϵ_r' de l'ordre de 10000 et se comportent comme des varistors. Le coefficient de non-linéarité α et le facteur de perte $\text{tg}\delta$ passent par des maxima liés à la fréquence et à la concentration en argent; ces maxima se déplacent vers des fréquences supérieures en fonction d'une augmentation de la température et de la concentration en argent. Pour des fréquences excédant 100 kHz, $\alpha \approx 1$ et ϵ_r' tombe à des valeurs

inférieures à 25. La transformation en vitrocéramique réduit α et ϵ_r' et leur dépendance vis-à-vis de la fréquence.

Les résultats obtenus peuvent s'expliquer par l'existence, dans le champ électrique, entre des couches de grande résistance, de domaines de démixtion déformables de conductibilité élevée. Les résultats calculés selon le modèle et les valeurs obtenues expérimentalement sont discutés et l'on tire des conclusions sur les mécanismes de polarisation et de conduction.

Hochsilberhaltige Phosphatgläser sind als Werkstoffe für den Elektrotechniker von besonderem Interesse. Provance u. a. [1 und 2] entwickelten Widerstandsmassen im System MoO_3 - P_2O_5 - Ag_2O und erhielten durch Oberflächenreduktion elektrisch leitende Glasfasern. Spektroskopische und elektrische Untersuchungen von Na_2O - Ag_2O - P_2O_5 -Gläsern führte Bartholomew [3 und 4] durch. Käs [5 und 6] optimierte das System AgPO_3 - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - V_2O_5 - MePO_3 (Me: Metall) für einen Einsatz als Sekundäremissionselektrode und Chvatal [7] schlug Gläser der Zusammensetzung P_2O_5 - Ag_2O - MeO für dielektrische Anwendungen und das Lasieren von Substraten vor.

Elektrische Eigenschaften von Phosphatgläsern mit mehr als 50 Mol-% Ag_2O sind bisher nicht bekannt geworden. Die hohe Beweglichkeit und die Clusterbildung der Silberionen ergeben komplexe Leitungsmechanismen [6], die nichtlineare elektrische Effekte erwarten lassen. In dieser Arbeit werden eine Spannungsabhängigkeit des Widerstandes (VDR-, Varistoreffekt) und eine hohe Permittivität nachgewiesen, die Frequenz-, Silberkonzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Effekte untersucht und theoretisch gedeutet.

1. Probenherstellung und Meßapparatur

Die aus einer homogenisierten AgPO_3 - AgNO_3 -Mischung (jeweils p. a.) mit Hilfe eines MF-Induktions-

ofens im abgedeckten Kieselglástiegel erschmolzenen Ag_2O - P_2O_5 -Gläser besitzen die folgenden Ag_2O -Gehalte (in Mol-%): Glas 1: 50,0, Glas 2: 52,4, Glas 3: 54,6, Glas 4: 57,1, Glas 5: 58,6 und Glas 6: 59,9. Bei Glas 1 betragen Schmelzzeit und -temperatur 6 min und 800 °C, bei Glas 6 10 min und 1000 °C. Der Abguß der hellgelben Gläser erfolgt in eine vorgewärmte Presse, die Scheibchen mit einem Durchmesser von 10 bis 20 mm und einer Dicke zwischen 0,3 und 1,5 mm formt. Die Zusammensetzung 6 erhält man nur noch durch Abschrecken zwischen kalten Metallplatten als Glas; eine zwölfstündige Temperung bei 150 °C überführt sie in eine Glaskeramik mit milchigem Aussehen.

Der Verlustfaktor und die Kapazität der Proben werden mit Hilfe einer Scheringbrücke (Brückenspannung: 25 V, $\Delta\text{tg}\delta \approx 5\%$, $\Delta C < 2\%$) bestimmt. Aus dem Fehler der Brücke, der Planparallelität und der Dickenbestimmung der Proben erhält man für die Permittivität einen Fehler von maximal 10%. Die Probenkontaktierung mit Leitsilber erfolgt nach DIN 53483 mit zwei Elektroden in der Probenmitte und einem Schutzring am Rand zur Ableitung der Oberflächenströme.

Zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien dienen ein Analogvoltmeter ($R_i > 10 \text{ M}\Omega$, 10 Hz bis 10 MHz, $\Delta U < 3\%$), ein Digitalmultimeter (Spannungsabfall: 1 mV/ μA , 10 Hz bis 1 MHz, $\Delta I < 1\%$) und ein Funktionsgenerator (30 Hz bis 300 kHz, $\Delta f < 2\%$, Klirr-

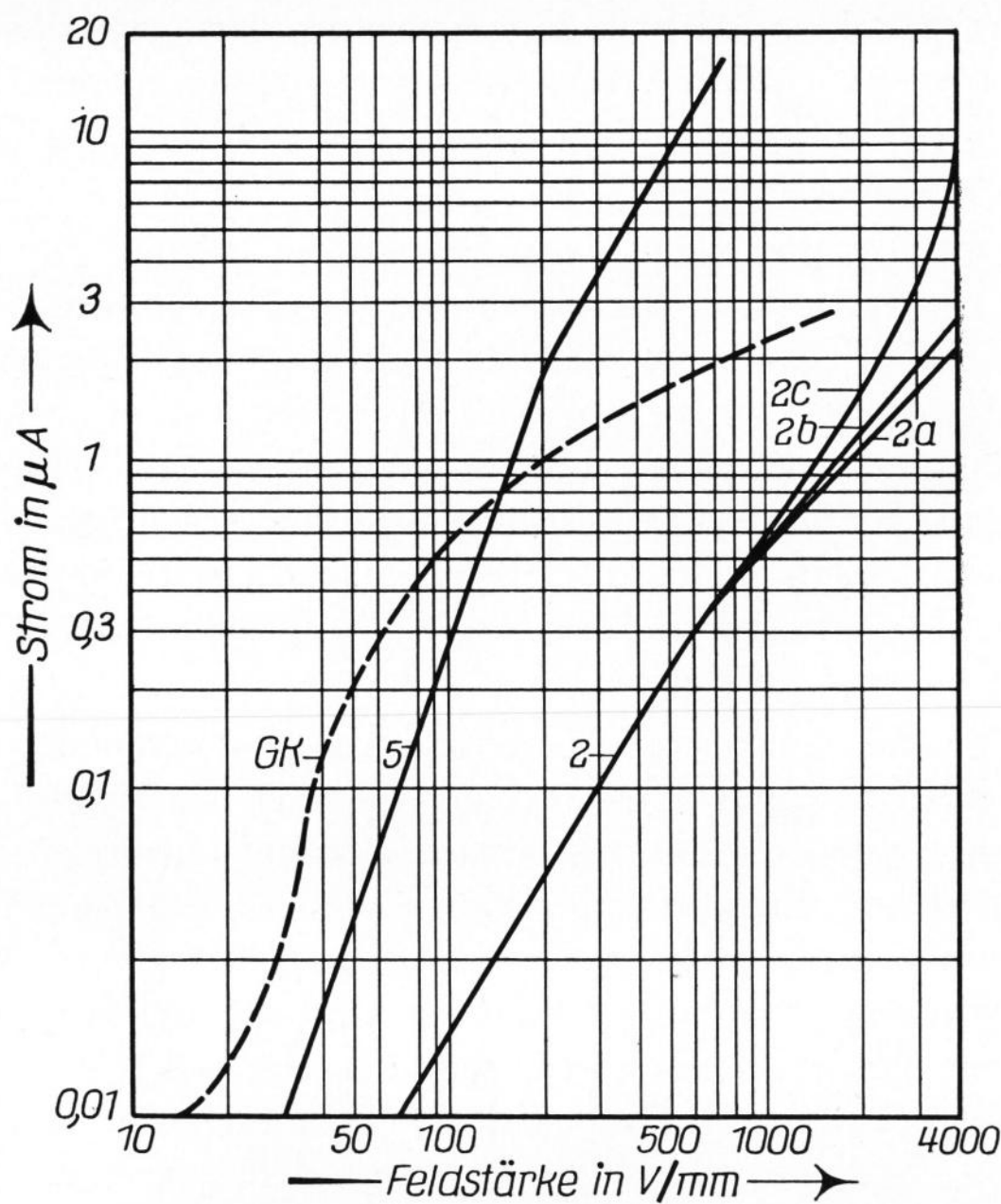


Bild 1. Feldstärkeabhängigkeit des Stromes der Gläser 2, 5 und der Glaskeramik (GK).
 Frequenz: 100 Hz, Probendicke: 1 mm;
 Stromflußzeit für Kurve 2a: 10 s, für Kurve 2b: 100 s und für Kurve 2c: 1000 s.

faktor $< 2\%$). Soweit nicht anders angegeben, befindet sich die Probe zwischen zwei halbkugelförmigen Elektroden ($r = 1,2$ mm) aus Kontaktgold. Den Oberflächenstrom leitet eine dritte am Schutzring angeklebte Elektrode ab. Die Temperaturabhängigkeit der Effekte wird in einem Wärmeschrank mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ °C gemessen.

2. Varistoreffekt

2.1. Kennlinienform

In der Praxis kennzeichnet man Varistoren durch die Beziehung

$$I = A U^\alpha; \tag{1}$$

(U: Spannung, I: Strom, A: Konstante). Der Nichtlinearitätskoeffizient α bestimmt sich aus Gleichung (1) zu

$$\alpha = \frac{\ln I_2 - \ln I_1}{\ln U_2 - \ln U_1} \tag{2}$$

und stellt im $\ln I - \ln U$ -Diagramm die Kurvensteigung dar.

Bild 1 beinhaltet typische Kennlinienformen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Für die Gläser 1 bis 5 lassen sich die Kurven im $\ln I - \ln U$ -Diagramm durch zwei Gerade approximieren. Mit zunehmendem Silbergehalt verschiebt sich der Knickpunkt nach kleineren Feldstärken. Glas 6 besitzt eine schwach und die Glaskeramik eine stark S-förmige Kennlinie.

Um thermische Einflüsse zu erfassen, werden die Kennlinien bei unterschiedlich langen Stromflußzeiten aufgenommen. Bild 1 zeigt als typisches Beispiel Glas 2 bei 100 Hz nach 10, 100 und 1000 s Meßzeit. Man erkennt, daß der Kurventeil bei niedrigen Feldstärken unabhängig von der Stromflußzeit ist.

Änderungen der Form, Werkstoffe und Fläche der Kontaktelektroden sowie inhomogene elektrische Felder ergeben keine Veränderung des Nichtlinearitätskoeffi-

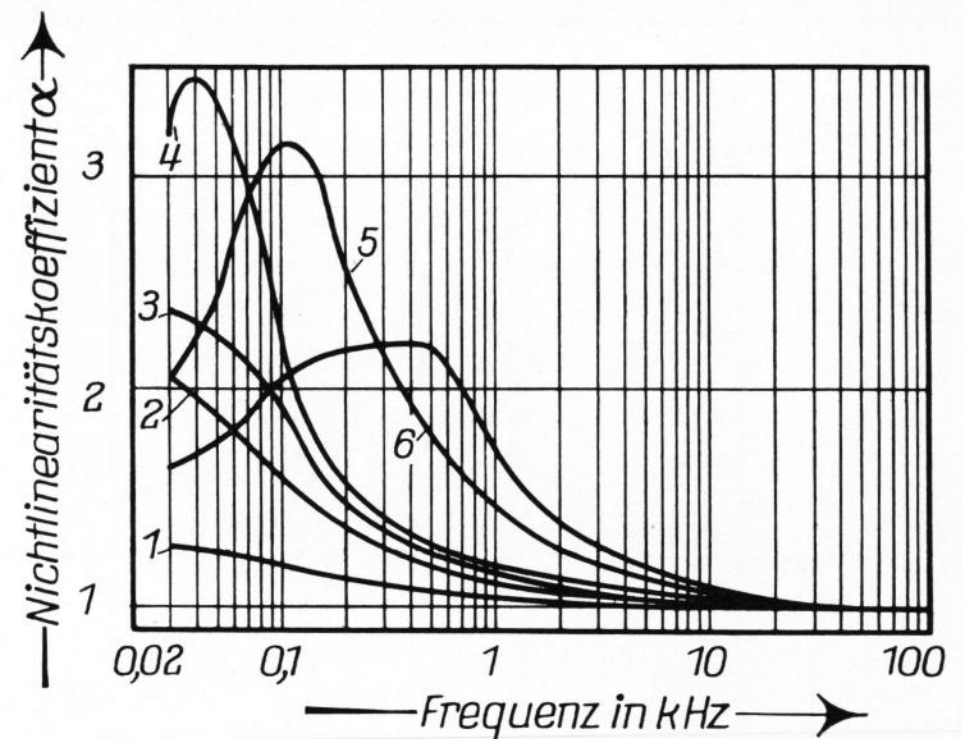


Bild 2. Frequenzabhängigkeit des Nichtlinearitätskoeffizienten der Gläser 1 bis 6; Temperatur: 25 °C.

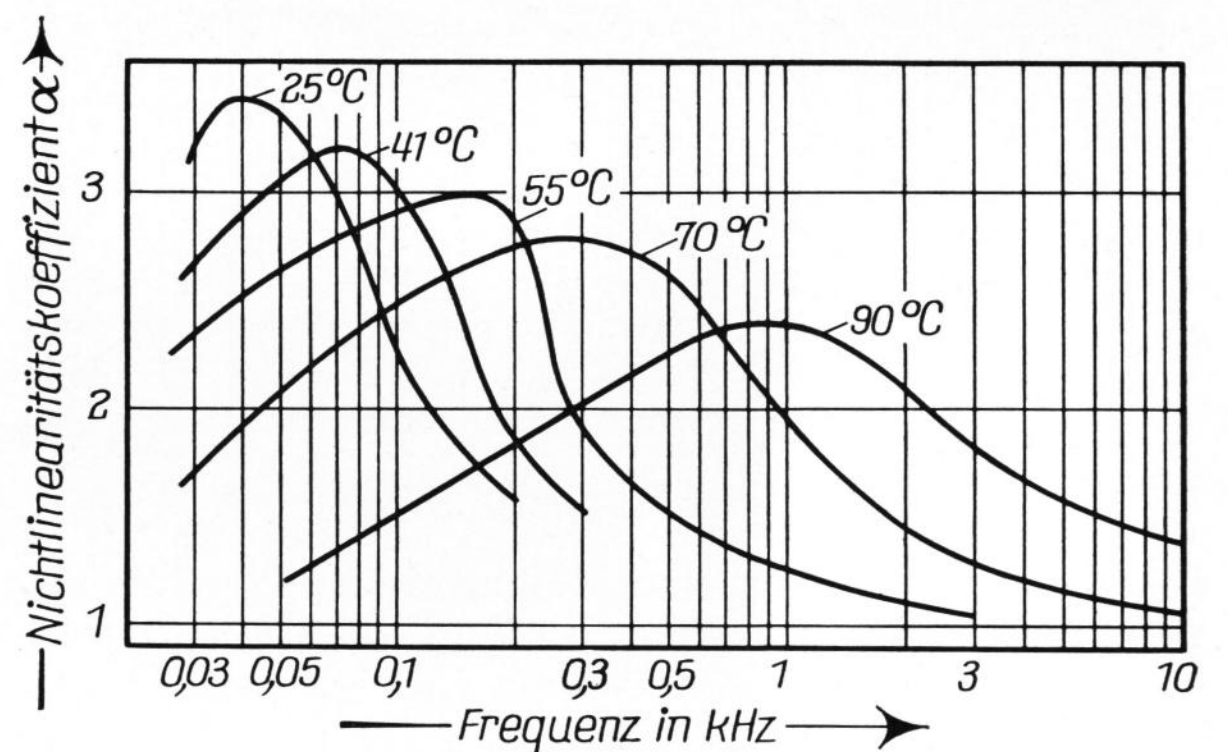


Bild 3. Nichtlinearitätskoeffizient des Glases 4 als Funktion der Frequenz für verschiedene Temperaturen.

zienten. Diese Ergebnisse schließen pn-Übergänge an Kontaktstellen als Ursache für den Varistoreffekt aus und weisen ihn als Volumeneffekt nach.

2.2. Durchschlagsfestigkeit und Reproduzierbarkeit

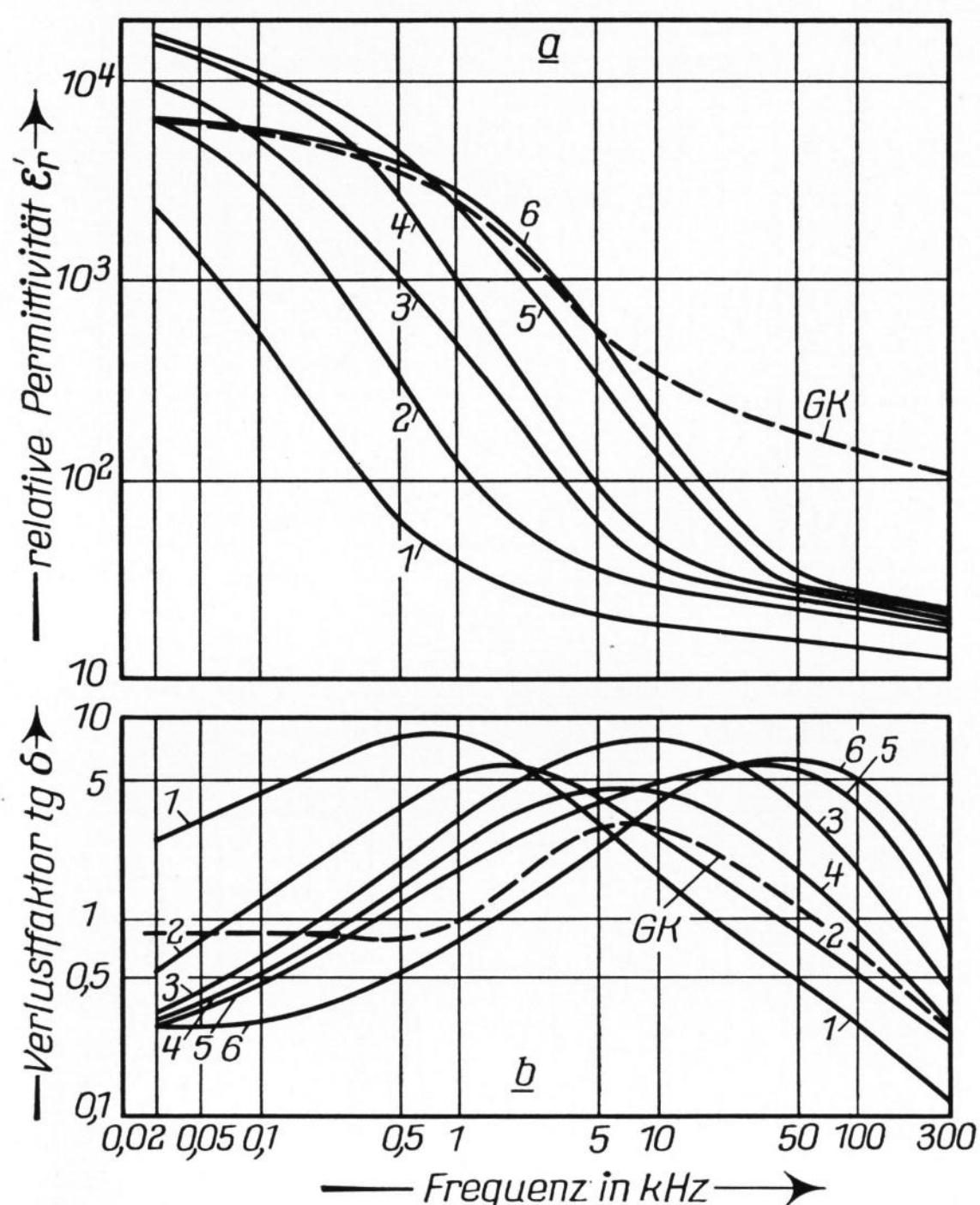
Die Durchschlagsfestigkeit verringert sich mit steigendem Silbergehalt. Bei 1 kHz beträgt sie für Glas 1 etwa 1500 V/mm, für Glas 5 etwa 300 V/mm und für die Glaskeramik etwa 150 V/mm. Sie besitzt ein frequenzabhängiges Minimum, dessen Frequenzlage mit der des Maximums des Nichtlinearitätskoeffizienten (siehe Abschnitt 2.3.) zusammenfällt. Im Durchschlagskanal läßt sich mikroskopisch und chemisch Silber nachweisen.

Ein Überschreiten des Knickpunktes der Kurven in Bild 1 führt auf Hystereseerscheinungen, wobei der Nichtlinearitätskoeffizient, solange eine kritische Feldstärke nicht überschritten wird, bis zu einem Endwert asymptotisch abnimmt. Die folgenden Untersuchungen beschränken sich auf Feldstärken, die reproduzierbare Ergebnisse und eine Auswertung für einen konstanten Nichtlinearitätskoeffizienten nach Gleichung (2) zulassen.

2.3. Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des Nichtlinearitätskoeffizienten

In Bild 2 ist der Nichtlinearitätskoeffizient α als Funktion der Frequenz aufgetragen. α durchläuft ein Maximum, das sich mit zunehmendem Silbergehalt nach höheren Frequenzen verschiebt. Der Absolutwert des Maximums besitzt in Abhängigkeit vom Silbergehalt bei der Zusammensetzung 4 ein Maximum.

Bild 3 zeigt die Frequenzabhängigkeit von α bei verschiedenen Temperaturen für das Glas 4. α nimmt mit



Bilder 4a und b. Frequenzabhängigkeit der Permittivität ϵ'_r (Bild 4a) und des Verlustfaktors $\text{tg } \delta$ (Bild 4b) der Gläser 1 bis 6 und der Glaskeramik (GK); Temperatur: 23 °C.

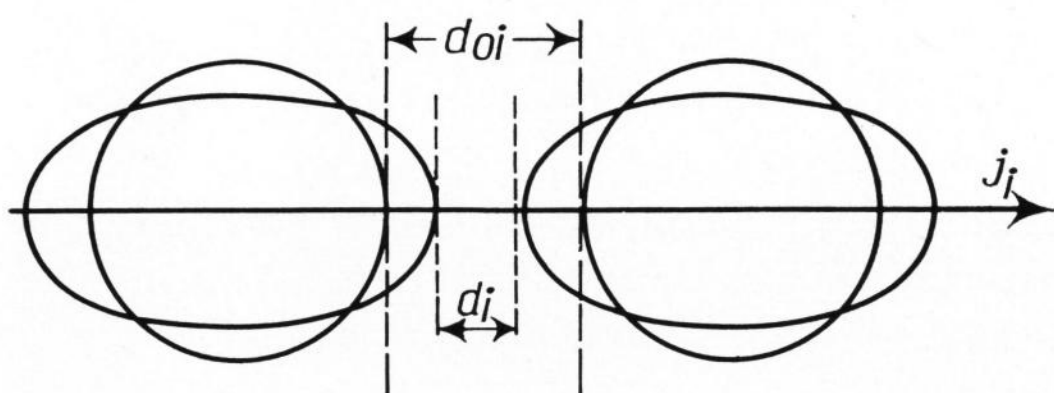


Bild 5. Modell des Polarisations- und Leitungsmechanismus im Wechselfeld.

der Temperatur ab, und der Maximalwert verschiebt sich nach höheren Frequenzen. Die anderen Gläser und die Glaskeramik ergeben analoge Gesetzmäßigkeiten.

3. Dielektrische Eigenschaften

Bild 4 beinhaltet den Realteil der relativen Permittivität ϵ'_r und den Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ der Gläser 1 bis 6 und der Glaskeramik als Funktion der Frequenz. Mit steigendem Silbergehalt nimmt mit Ausnahme des Glases 6 und der Glaskeramik im NF-Bereich ϵ'_r zu. Im NF-Bereich erreicht ϵ'_r die Größenordnung 10000 und fällt für Frequenzen größer 100 kHz auf Werte unter 25.

Der Verlustfaktor durchläuft ein frequenzabhängiges Maximum, dessen Lage sich mit zunehmendem Silbergehalt nach höheren Frequenzen verschiebt. Der Verlustfaktor der Glaskeramik ist im NF-Gebiet in erster Näherung konstant. Bartholomew [4] erhält für die Zusammensetzung 1 für den Spezialfall 10 kHz $\text{tg } \delta = 1,3$; der in dieser Arbeit gefundene Wert ist 1,6.

4. Theorie

4.1. Modellvorstellungen

Die Frequenzabhängigkeit und die Größenordnung der Permittivität im NF-Bereich verdeutlichen, daß es sich um Polarisationserscheinungen in relativ großen Bereichen handeln muß. Ionen- und Elektronenpolari-

sation scheiden deshalb zur Deutung der gefundenen Effekte aus. Da in Gläsern keine größeren polaren Gruppen auftreten, kann auch keine Orientierungspolarisation vorliegen.

Die von mehreren Verfassern [8 bis 10] nachgewiesene Clusterbildung der Silberionen in Gläsern führt auf Bereiche mit erhöhter Leitfähigkeit. Für die folgenden Betrachtungen ist deren Aufbau belanglos. In Frage kommen Ag^+ -Zentren mit eingefangenen Elektronen, Silbersuboxide und metallisches Silber. Am wahrscheinlichsten ist ein relativ metallischer Kern, von dem aus oxidische Strukturen mit Ag^+ -Zentren den Übergang ins Netzwerk vermitteln.

Für die elektrischen Eigenschaften ist entscheidend, daß sich in einer hochohmigen Matrix Bereiche mit hohem Leitwert befinden. Unter Berücksichtigung der hohen Beweglichkeit der Silberionen läßt sich die Permittivität im NF-Gebiet durch Elektromigration und Deformationsvorgänge innerhalb und an den Grenzflächen dieser Bereiche erklären. Ein derartiger Polarisationsmechanismus (siehe Bild 5) führt auf dünne hochohmige Schichten zwischen gut leitenden Bereichen. In diesen Zwischenschichten treten hohe Feldstärken auf, die Varistoreffekte verursachen können.

4.2. Varistoreffekt

4.2.1. Kennlinie

Legt man als Leitfähigkeitsmechanismus Ionenplatzwechselfvorgänge zugrunde, erhält man mit den Abkürzungen $G_i = A \exp(-\Delta W_i/kT)$ und $H = e\lambda/2kT$ für die Stromdichte j_i im Volumenelement i unter Einwirkung eines elektrischen Feldes E_i [11 bis 13]:

$$j_i = G_i \sinh(HE_i); \quad (3)$$

(T : absolute Temperatur, k : Boltzmannkonstante, e : Elementarladung, A : Konstante). Die Aktivierungsenergie ΔW_i der am Leitungsvorgang teilnehmenden Ionen hängt von Aufbau und Größe der Bereiche mit hohem Leitwert ab; deren Sprungweite λ ist nach Žagar und Papanikolau [13] in erster Näherung konstant.

Nach dem in Abschnitt 4.1. dargestellten Modell treten in den hochohmigen Zwischenschichten hohe Feldstärken auf, es gilt $HE_i > 1$ und $\sinh(HE_i) \approx \exp(HE_i)$. Wird vereinfachend angenommen, daß der gesamte Stromfluß nach diesem Mechanismus zustande kommt, und wird der Widerstand der Bereiche hoher Leitfähigkeit vernachlässigt, erhält man aus Gleichung (3):

$$j_i = G_i \exp(HE_i). \quad (4)$$

Es sei d_{oi} der Abstand zweier gut leitender Bereiche ohne äußeres Feld. Unter Einwirkung der Spannung U_i verringert sich, wie in Bild 5 schematisch dargestellt, dieser Abstand durch die mit der Polarisierung verbundene Deformation. Allgemein gilt $d_i = d_{oi} - f(U_i)$. Nimmt man vereinfachend $f(U_i) = s_i U_i$ an, ergibt sich

$$d_i = d_{oi} - s_i U_i. \quad (5)$$

Faßt man die Deformationsvorgänge dieser Bereiche im Wechselfeld als Fremderregung schwingungsfähiger Systeme der Eigenfrequenz ν_{oi} auf, erhält man für s_i die für die Amplitude erzwungener Schwingungen gültige Formel (Dämpfung vernachlässigt):

$$s_i = \frac{s_{oi}}{\nu_{oi}^2 - \nu^2}; \quad (6)$$

(s_{oi} : Konstante, ν : Frequenz des äußeren Feldes).

Zur Berechnung der Spannungsabhängigkeit des Stromes wird

$$\frac{dj_i}{dU_i} = \left(\frac{\partial j_i}{\partial E_i} \right) \left(\frac{\partial E_i}{\partial U_i} \right)$$

gebildet. Aus Gleichung (4) folgt $\partial j_i / \partial E_i = H G_i \exp(H E_i)$ und mit $E_i = U_i / d_i$ aus Gleichung (5)

$$\frac{\partial E_i}{\partial U_i} = \frac{d_{oi}}{(d_{oi} - s_i U_i)^2} \text{ und damit}$$

$$\frac{dj_i}{dU_i} = \frac{H G_i d_{oi}}{(d_{oi} - s_i U_i)^2} \exp \left[\frac{H U_i}{(d_{oi} - s_i U_i)} \right]. \quad (7)$$

4.2.2. Nichtlinearitätskoeffizient

Werden zum Abschätzen des Nichtlinearitätskoeffizienten α nur Mittelwerte sowie die Näherung $\alpha = \Delta \ln I / \Delta \ln U \approx C \Delta I / \Delta U$ (C: Konstante) verwendet, ergibt sich nach Einsetzen der Abkürzungen aus Gleichung (7):

$$\alpha = \frac{C e \lambda d_o}{2 k T (d_o - s U)^2} \exp \left[\frac{1}{k T} \left(\frac{e U \lambda}{2 (d_o - s U)} - \Delta W \right) \right]. \quad (8)$$

Aus Gleichung (8) erhält man mit Gleichung (6) für α als Funktion der Frequenz an der Resonanzstelle $\nu = \nu_o$ ein Maximum. Nach Bunag, Koenig [14] und anderen Verfassern gilt (B: Konstante) $\nu_o = B \exp(-2 \Delta W / k T)$. Damit verschiebt sich die Lage des Maximums des Nichtlinearitätskoeffizienten mit zunehmender Temperatur nach der Gleichung

$$\ln 1/\nu_o \text{ prop. } 1/T \quad (9)$$

nach höheren Frequenzen.

Funktionale Gründe und die gemachten Voraussetzungen lassen in Gleichung (8) eine Vernachlässigung der Veränderungen des Terms vor der Exponentialfunktion zu. α nimmt deshalb mit zunehmender Temperatur nach der Gleichung

$$\ln \alpha \text{ prop. } 1/T \quad (10)$$

ab.

4.3. Dielektrische Eigenschaften

Zur Berechnung der Permittivität ϵ'_r und des Verlustfaktors $\text{tg} \delta$ sei angenommen, daß die polarisierbaren Bereiche keine Wechselwirkung untereinander und mit der Glasmatrix besitzen. Unter diesen Bedingungen erhält man die dielektrischen Eigenschaften der vorliegenden Werkstoffe durch sinngemäßes Übertragen der Formeln für Ionen- und Elektronenpolarisation. Es seien N_i die Anzahl im cm^3 , m_i und q_i die wirksame Masse und Ladung, b_i der Reibungsfaktor, ω_{oi} die Eigenkreisfrequenz und ϵ_{rM} die Dielektrizitätszahl der Matrix, dann erhält man mit der Abkürzung

$$L_i = \frac{e N_i q_i}{\epsilon_o m_i (\omega_{oi}^2 - \omega^2) + \omega^2 b_i^2 / m_i^2}$$

den Realteil

$$\epsilon'_r = 1 + \sum_i (\omega_{oi}^2 - \omega^2) L_i + \epsilon'_{rM}; \quad (11a)$$

den Imaginärteil

$$\epsilon''_r = \sum_i \frac{b_i}{m_i} \omega L_i + \epsilon''_{rM}$$

und

$$\text{tg} \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}. \quad (11b)$$

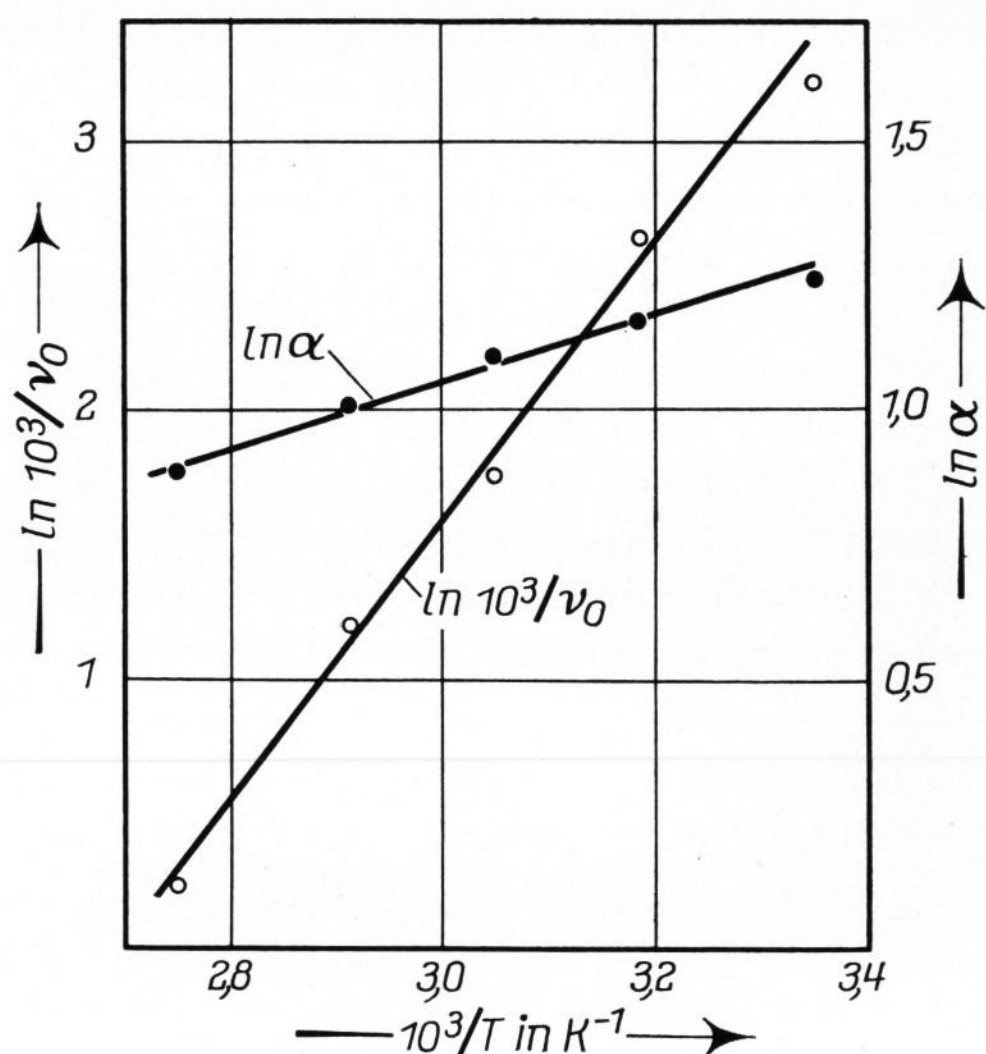


Bild 6. Vergleich der theoretisch abgeleiteten Zusammenhänge $\ln 1/\nu_o \text{ prop. } 1/T$ und $\alpha \text{ prop. } 1/T$ mit den experimentellen Ergebnissen (O, ●: Meßwerte).

5. Diskussion

In Übereinstimmung mit der theoretisch abgeleiteten Gleichung (8) zeigen die experimentell erhaltenen Kurven der Bilder 2 und 3 ein frequenzabhängiges Maximum des Nichtlinearitätskoeffizienten α . Zur quantitativen Nachprüfung der Theorie sind in Bild 6 $\ln 1/\nu_o$ und $\ln \alpha$ aus Bild 3 entnommen und als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen worden. Der in den Gleichungen (9) und (10) geforderte lineare Zusammenhang ist innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt.

Nach Gleichung (8) nimmt α mit der Spannung zu. Ein derartiges Verhalten findet man für niedrige Spannungen bei dem dem theoretischen Modell am ehesten gleichenden Glas 6 und der Glaskeramik (Bild 1). Die mit Spannungserhöhung verbundene Temperaturzunahme führt nach Gleichung (9) und Bild 6 auf eine Abnahme von α . Zusätzlich wandert Silber, wie beim Durchschlag nachgewiesen, in die hochohmigen Zwischenschichten ein, wodurch der Werkstoff elektrisch homogenisiert und der Varistoreffekt verkleinert wird. Die Kennlinienform der Gläser 1 bis 5 resultiert deshalb bei niedrigen Spannungen aus der Kompensation der gegenläufigen Einflüsse und bei hohen Spannungen aus dem Überwiegen der thermischen und Elektromigrationserscheinungen.

Mit zunehmendem Silbergehalt werden d_o und durch Aufreißen des Netzwerkes ΔW in Gleichung (8) kleiner, d. h. α größer. Andererseits wird die Elektromigration erleichtert und damit der Nichtlinearitätskoeffizient verkleinert. Wie die Bilder 2 und 4 zeigen, durchläuft α als Funktion der Silberkonzentration ein Maximum, dessen Lage mit einem Minimum des Maximalwertes des Verlustfaktors zusammenfällt.

Den dielektrischen Eigenschaften liegen verschiedene Polarisationsmechanismen zugrunde. Bei 300 kHz weisen die Absolutwerte und die in erster Näherung lineare Zunahme von ϵ'_r mit dem unter den vorliegenden Ionen am stärksten polarisierbaren Silberion in Bild 4 auf Ionen- und Elektronenpolarisation hin. Im NF-Bereich nimmt ϵ'_r angenähert exponentiell mit der Silberionkonzentration zu und erreicht die Größenordnung 10000. Übereinstimmend mit den Gleichungen (11 a) und

(11 b) fallen in Bild 4 die Maxima des Verlustfaktors mit den Wendepunkten der ϵ_r' -Kurven zusammen. Ein Vergleich der Kurvenform mit der theoretischer Modelle [15] zeigt, daß es sich um einen Polarisationsmechanismus handelt, bei dem die Trägheits- gegenüber der Reibungs- und Rückstellkraft vernachlässigbar ist. Berücksichtigt man noch die Frequenzabhängigkeit, kann man hieraus für das NF-Gebiet eine Polarisierung relativ großer Bereiche ableiten, die sich der Elektronen- und Ionenpolarisation überlagert. Die Identität dieser polarisierbaren Bereiche mit den hochsilberhaltigen Entmischungsbereichen als Ganzes oder Unterstrukturen ist naheliegend.

Mit zunehmendem Silbergehalt verschieben sich die Maxima von $\text{tg}\delta$ und α nach höheren Frequenzen. Nach den Gleichungen (8) und (11) nimmt damit die Eigenfrequenz der polarisierbaren Strukturen zu. Dies ist in Übereinstimmung mit der bei Diffusionsmessungen [16] gefundenen Zunahme der Silberionenbeweglichkeit im Glas mit deren Konzentration. Daneben können, wie bei allen gefundenen Erscheinungen, Änderungen der Größenverteilung der polarisierbaren Bereiche eine Rolle spielen. Die Resonanzfrequenzen von α sind bei gleicher Silberionenkonzentration größer als die von $\text{tg}\delta$ (Bilder 2 und 4). Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden das

Varistorverhalten durch die Entmischungsbereiche als Ganzes und die dielektrischen Eigenschaften durch Unterstrukturen bestimmt.

Der Übergang zur Glaskeramik verkleinert die Maximalwerte und die Frequenzabhängigkeit von α , $\text{tg}\delta$ und ϵ_r' . In Anlehnung an das oben Gesagte ist dies durch eine elektrische Homogenisierung des Werkstoffes und eine Verbreiterung der Größenverteilungsfunktion der polarisierbaren Bereiche zu deuten.

Der niedrige Erweichungspunkt und die wegen der Wasserunlöslichkeit von AgPO_3 gute Verwitterungsbeständigkeit hochsilberhaltiger Metaphosphatgläser erleichtern ihre Verwendung in der Elektrotechnik. Die hohe Permittivität ermöglicht einen Einsatz als NF-Kondensatorwerkstoff in der Mikroelektronik. Da Werkstoffe mit Elektronenleitung im NF-Gebiet nur eine geringe Frequenzabhängigkeit elektrischer Eigenschaften besitzen, ergeben sich für die hohe Frequenzabhängigkeit der Silberionenleitung spezielle Anwendungsmöglichkeiten als NF-Meß-, Steuer-, Regelbauelemente und Filter. Wie man aus den Bildern 2 und 4 abliest, sind die Größenordnungen $\Delta\epsilon_r'/\Delta\nu \approx -3(\text{Hz}^{-1})$ und $\Delta\alpha/\Delta\nu \approx -0,005(\text{Hz}^{-1})$ realisierbar, wobei die Frequenzlage durch die Silberkonzentration im Bereich 30 bis 1000 Hz gesteuert werden kann.

6. Literatur

- [1] Provance, J. D.: Semiconductive glasses. USA-Pat. Nr. 3518209 vom 30. 6. 1970. [Ref. Glastechn. Ber. 46 (1973) 73P0336.]
- [2] Provance, J. D. und Huebner, J. S.: Electrically conducting glass fibers. J. Amer. ceram. Soc. 54 (1971) S. 147 bis 151. [Ref. Glastechn. Ber. 45 (1972) R72-1511.]
- [3] Bartholomew, R. F.: Structure and properties of silver phosphate glasses — infrared and visible spectra. J. Non-Crystalline Solids 7 (1972) S. 221 – 235. [Ref. Glastechn. Ber. 47 (1974) Nr. 10, 74R1345.]
- [4] Bartholomew, R. F.: Electrical properties of phosphate glasses. J. Non-Crystalline Solids 12 (1973) S. 321 – 332. [Ref. Glastechn. Ber. 48 (1975) Nr. 2, 75R0233.]
- [5] Käs, H. H.: Halbleitende Gläser für Vielkanalbildwandler- und -verstärker. Naturwiss. 59 (1972) S. 311 – 312. [Ref. Glastechn. Ber. 47 (1974) Nr. 9, 74R1201.]
- [6] Käs, H. H.: Elektronenvervielfachungskanäle aus halbleitenden Gläsern und Glaskeramiken. Glas-Email-Keramo-Techn. 24 (1973) S. 217 – 221. [Ref. Glastechn. Ber. 47 (1974) Nr. 6, 74R0777.]
- [7] Chvatal, T. L.: Glasses with high content of silver oxide. USA-Pat. Nr. 3798114 vom 19. 3. 1974.
- [8] Yokota, R. und Imagawa, H.: Radiophotoluminescent centers in silver-activated phosphate glass. J. phys. Soc. Jap. 23 (1967) S. 1038 – 1048. [Ref. Glastechn. Ber. 43 (1970) S. 422.]
- [9] Feldmann, T. und Treinin, A.: Inorganic radicals trapped in glasses at room temperature. Part IV: Silver radicals in metaphosphate glass. J. chem. Phys. 47 (1967) S. 2754 – 2758. [Ref. Glastechn. Ber. 42 (1969) S. 106.]
- [10] Käs, H. H.; May, A. und Scharmann, A.: Einfluß der Schmelz- und Tempertechnologie auf die Dosimeter-eigenschaften silberaktivierter Phosphatgläser. Glastechn. Ber. 45 (1972) S. 182 – 189.
- [11] Seitz, F.: The modern theory of solids. Oxford: McGraw-Hill 1940.
- [12] Mott, N. F. und Gurney, R. W.: Electronic processes in ionic crystals. Oxford: McGraw-Hill 1940.
- [13] Žagar, L. und Papanikolau, E.: Über die elektrische Leitfähigkeit von Gläsern bei hohen Feldstärken. Glastechn. Ber. 42 (1969) S. 37 – 44.
- [14] Bunag, M. M. und Koenig, J. H.: Ultra low loss ceramic dielectrics. J. Amer. ceram. Soc. 42 (1959) S. 442 – 447.
- [15] Wijn, H. P. J. und Dullenkopf, P.: Werkstoffe der Elektrotechnik. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1967. S. 23 – 30.
- [16] Doremus, R. H.: Diffusion in non-crystalline silicates. In: Mackenzie, J. D. (Hrsg.): Modern aspects of the vitreous state. Vol. 2. London: Butterworths 1962. S. 1 – 71.

75R1750