



Doctoral Thesis

Zur Thermolumineszenz des amorphen und kristallinen GeO₂

Author(s):

Böhm, Horst

Publication Date:

1969

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000091676> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4281

Zur Thermolumineszenz des amorphen und kristallinen GeO_2

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
HORST BÖHM
Diplom-Physiker, TH Karlsruhe
geboren am 15. März 1937
deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. F. Laves, Referent
Prof. Dr. A. Niggli, Korreferent

typo-bierl, München
1969

7.3 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar die Thermolumineszenz des amorphen und kristallinen GeO_2 zu deuten und daraus Schlüsse auf die Glasstruktur zu ziehen. Es hat sich beim Glas gezeigt, daß die verschiedenen Lumineszenz - und Leitfähigkeitsmessungen im Rahmen des aufgestellten Modells erklärt werden können.

In diesem Modell war das Glas als ein relativ geordneter Festkörper verstanden worden, der wegen statistischer Fluktuationen seiner Bauelemente (d.h. hier der Tetraeder) keine Periodizität mehr besitzt. Das Bändermodell ist anwendbar, und die verschiedenen Elektronenprozesse werden im Rahmen dieses Modells diskutiert. Im Bilde des Bändermodells bilden die Fluktuationen eine dichte Folge von lokalen Niveaus (Fluktuationisniveaus), deren Dichte von der Bandkante zur verbotenen Zone hin abnimmt.

Als Ursache für die Thermolumineszenz im Glas wurde eine thermische Fehlordnung angesehen, die eine lokale Störung der 4 - Koordination des Ge - Ions darstellt. Die dadurch entstehenden Niveaus können als Elektronenhaftstellen und die Fluktuationsniveaus als Defektelektronenhaftstellen dienen. Die Thermolumineszenz entsteht, wenn Defektelektronen durch thermische Aktivierung in das Valenzband gelangen und mit den Elektronen in Haftstellen rekombinieren. Diese These wird durch Versuche an Glasproben gestützt, die kurz oberhalb des Schmelzpunktes getempert wurden. Bei solchen Proben ist ein sehr starker Rückgang der Thermolumineszenz gegenüber Proben zu beobachten, die bei höheren Temperaturen (1250°C - 1600°C) geschmolzen wurden. Das zeigt, daß die Thermolumineszenz an Defekte gebunden ist, deren Konzentration stark temperaturabhängig ist. Die Defekte stellen also eine thermische Fehlordnung dar. Diese starke Temperaturabhängigkeit der Thermolumineszenz-

emission wird jedoch nur an reinen (d.h. undotierten) Proben beobachtet. Beim entsprechenden Versuch mit einem Alkali - dotierten Glas erwies sich die Thermolumineszenz als weitgehend temperaturunabhängig. Das ist ein starker Hinweis dafür, daß die Thermolumineszenz durch Störung der Nahordnung hervorgerufen wird. In einem Fall wird diese Störung durch einen Koordinationswechsel auf Grund thermischer Fehlordnung erzeugt und ist daher stark temperaturabhängig; im anderen Falle wird sie durch die Alkali - Ionen stabilisiert. Das Glas wird als eine dichte Packung von Tetraedern aufgefaßt (Cristobalit - ähnliche Struktur) bei der die Ausbildung einer Translationssymmetrie durch Fluktuationen der Winkel zwischen den Tetraedern verhindert wird. Mit steigender Schmelztemperatur wird dieser verhältnismäßig hohe Ordnungszustand durch zunehmende Deformation (thermische Fehlordnung) der Tetraeder gestört. Diese Deformationen bewirken, daß sich im rein statischen Sinne beliebige Übergänge zu höheren oder tieferen Koordinationen einstellen. Eine lokale Stabilisierung einer höheren Koordination wird auch durch die Alkali - Ionen hervorgerufen. Daß Alkali - Ionen eine 6 - Koordination stabilisieren, zeigen die kristallinen Modifikationen, wo die dotierten Gläser im Rutil Typ, die reinen aber in der Tiefquarzmodifikation kristallisieren. Während sich eine lokale 6 - Koordination in der kristallinen Form dem Gesamtkristall aufprägt, bleibt eine Störung der 4 - Koordination beim Glas nur auf die unmittelbare Umgebung des Alkali - Ions beschränkt. Man kann nicht sagen, ob im Glas in der Nähe des Alkali - Ions eine oktaedrische Koordination entsteht, aber es wird sich irgendeine höhere Koordination einstellen.

Bei allen Messungen zeigt sich eine gute Korrelation zwischen der Thermolumineszenz, der Fluoreszenz und der thermisch stimulierten Leitfähigkeit. Zusammen mit den Messungen der spektralen Verteilung sind alle Ergebnisse

konsistent mit dem konzipierten Modell.

Auch die Messung an neutronenbestrahlten Proben entsprechen der Vorstellung einer verhältnismäßig hohen Ordnung im Glas. Bestrahlung mit Neutronen erzeugt einen höheren Grad an Unordnung und damit zusätzliche Defekte im Zwischenbandbereich, was zum Verschwinden der Thermolumineszenz führt.

An glasigen und rekristallisierten Proben ist der Einfluß von Oberflächen und Korngrenzen gezeigt worden. Die polykristallinen rekristallisierten Proben zeigen ein Tieftemperaturmaximum, das auf Oberflächeneffekten beruht.

Bei einer Reihe anderer charakteristischer Maxima bei kristallinen Proben konnten durch Korrelation mit den Messungen der Leitfähigkeit und der Fluoreszenz Aussagen über den Charakter der Elektronenprozesse gemacht werden. Es ist aber nicht möglich gewesen durch diese wenigen Messungen die Ursache eines jeden Niveaus, das für ein Maximum verantwortlich ist, zu erklären.

Es sind z.T. sicherlich Störungen des Gitters durch Fremdatome und zum Teil echte Baufehler, Ionenlücken ect.

Für die Interpretation war der parallele Verlauf von Thermolumineszenz und Leitfähigkeit ein wichtiges Indiz. Es zeigte, daß die Prozesse alle über die Bänder verlaufen. Außerdem war dadurch in manchen Fällen ein Hinweis über den Leitungstyp (Elektronen - oder Defekt-elektronen) gegeben.