

ANGEWANDTE CHEMIE

91. Jahrgang 1979

Heft 10

Seite 765–866

Anwendung von SEPIL auf die Festkörper-Defektchemie von Fluoriten und die extreme anorganische Spurenanalyse

Von John C. Wright, D. R. Tallant, F. J. Gustafson, M. V. Johnston, M. P. Miller, D. S. Moore, L. C. Porter und J. R. Akse^[*]

Neue analytische
Methoden (16)

Obwohl seit vielen Jahren bekannt ist, daß die Spektren der Lanthanoid-Ionen (Ionen der Sel tenerdmetalle) Aufschluß über Phänomene im Nahbereich dieser Ionen in Festkörpern geben können, wurde die Spektroskopie von Lanthanoiden nicht sehr häufig zum Studium komplexer Materialien angewendet, da die Klassifizierung der resultierenden Spektren problematisch ist. Die Einführung abstimmbbarer Laser hat dieses Problem gelöst. Durch selektive Lumineszenzanzregung der als Sonde dienenden Ionen (SEPIL = selectively exciting probe ion luminescence) ist es möglich, Fluoreszenz- und Anregungsspektren von Ionen zu erhalten, die in einer einzigen Art von kristallographischer Umgebung vorliegen. In diesem Aufsatz werden zwei Anwendungen der Methode besprochen. Die erste ist das Studium der Defektchemie von Fluoriten (Verbindungen mit CaF₂-Gitter). Die Methode ergibt einzigartige Informationen über die Festkörperchemie, so daß viel vom unerklärten Verhalten dieser wichtigen Stoffklasse verständlich wird. Die zweite Anwendung ist die extreme Spurenanalyse. Dazu wird das Assoziat aus dem zu analysierenden Ion und dem als Sonde fungierenden Ion untersucht. In diesem Assoziat lassen sich die spezifischen Kristallfeld-Niveaus der Sonde selektiv anregen, so daß Spuren des zu analysierenden Ions mit hoher Selektivität und Empfindlichkeit nachgewiesen werden können.

1. Einführung

Die optische Spektroskopie von lanthanoid-dotierten Stoffen wird seit vielen Jahren untersucht^[1]. Die ersten Arbeiten wurden unternommen, um die physikalischen Ursachen der charakteristischen, scharflinigen Spektren und der starken Fluoreszenz der Lanthanoide (Seltenerdmetalle) verstehen zu lernen^[2,3]. Die Entdeckung, daß viele Lanthanoidverbin-

dungen sehr gut als Laser zu gebrauchen sind^[4], erhöhte schlagartig das Interesse an der Spektroskopie dieser Gruppe von Elementen, insbesondere im Hinblick auf das Verständnis der Relaxationsmechanismen und der dynamischen Prozesse, die die Wirksamkeit der quantenelektronischen Anwendungen bestimmen^[5]. Diese Arbeiten führten zu einem guten Verständnis sowohl der statischen als auch der dynamischen Aspekte der Lanthanoid-Spektroskopie und ermöglichen in vielen Fällen ein gewisses Maß an Vorhersagen.

Bei den frühen spektroskopischen Untersuchungen wurde bereits bemerkt, daß man eine Sonde für das örtliche Kristallfeld besaß, da die Lage der Linien und die Übergangswahrscheinlichkeiten von der unmittelbaren Umgebung des

[*] Prof. Dr. J. C. Wright, Dr. D. R. Tallant [**], Dr. F. J. Gustafson, M. V. Johnston, Dr. M. P. Miller, D. S. Moore, L. C. Porter, Dr. J. R. Akse
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, Wisconsin 53706 (USA)
[**] Neue Adresse: Sandia Laboratories, Albuquerque, NM 87115 (USA).

Lanthanoid-Ions abhängen^[1]. Indem die Polarisation des Überganges, die Linienlage und/oder der Tensor der Zeeman-Aufspaltung gemessen wurden, konnte die lokale Symmetrie um ein Lanthanoid-Ion mehrfach bestimmt werden^[2,3,6-10]. Einigen Autoren gelang es, Informationen über statische und dynamische Eigenschaften von Gitterphononen^[11-15] sowie über die Fortpflanzung von Excitonen^[16] zu erhalten.

Die meisten Arbeiten wurden an einfachen Materialien durchgeführt, üblicherweise Einkristallen, in denen das Lanthanoid-Ion einen einzigen kristallographischen Platz einnimmt. Grundlegende Untersuchungen an komplexeren Materialien wurden gewöhnlich vermieden, weil es schwierig ist, den Platz des Lanthanoid-Ions im Gitter zu charakterisieren oder die spektroskopischen Daten auszuwerten. Wenn ein Lanthanoid-Ion mehrere Arten von kristallographischen Plätzen besetzen kann, wird die Spektroskopie sehr viel schwieriger, da jeder von ihnen eine spezifische Gruppe von Linien zum gesamten beobachteten Spektrum beiträgt. Jede Linie muß individuell untersucht werden, um die Polarisation zu messen und um die Intensität als Funktion der Konzentration des Dotierungsmittels sowie der Kristallvorbehandlung, der Temperatur, der Symmetrie der Zeeman-Aufspaltung und/oder der Lebensdauer^[7-10,17] angeben zu können. Alle Linien lassen sich dann in Gruppen einteilen, die sich gleichartig verhalten und den vorhandenen Plätzen des Lanthanoid-Ions entsprechen. Dieses Vorgehen wurde erfolgreich von mehreren Arbeitsgruppen angewendet, ist aber im allgemeinen zeitaufwendig, ermüdend und fehleranfällig. Selbst nach einer solchen Prozedur kann das Ergebnis noch zweideutig sein. Zwei Arbeitsgruppen kamen bei der Untersuchung von KCl:Sm²⁺ zu diametral entgegengesetzten Ansichten und schrieben eine Reihe von leidenschaftlichen Artikeln über ihre Schlussfolgerungen^[8,9].

Um die Lanthanoid-Ionen allgemein als wirksame Sonde für die Nahordnung verwenden zu können, braucht man Techniken, mit denen sich die Spektroskopie eines komplexen Materials vereinfachen lässt (z. B. eines Materials, bei dem das Lanthanoid-Ion in mehreren Umgebungen auftreten kann).

Eine ausschlaggebende Idee für die Überwindung des Problems wurde 1966 von Voron'ko et al.^[18] veröffentlicht. Die Autoren verwendeten eine Quecksilberlampe und einen Monochromator von 3 Å Bandbreite, um die spezifische Absorptionslinie eines spezifischen Gitterplatzes des Lanthanoid-Ions selektiv anzuregen, und erhielten allein von diesem Platz eine Fluoreszenz. Indem sie andere Absorptionslinien anregten, konnten sie das Fluoresenzspektrum der jeweiligen anderen Plätze erhalten. Mit dieser Methode ließen sich die Linien im System CaF₂:Er³⁺ drei Er³⁺-Plätzen zuordnen. Die Methode wurde später nicht mehr angewendet, da die Fluoreszenzintensitäten gering waren und die Bandbreite nicht ausreichend verkleinert werden konnte. Das Aufkommen der abstimmmbaren Farblaser hat diese Probleme beseitigt und die selektive Anregung recht praktikabel werden lassen^[19,20]. Zusätzlich zur Aufnahme der Fluoresenzspektren von einzelnen Plätzen durch Anregung einer spezifischen Absorptionslinie kann man Anregungsspektren einzelner Plätze erhalten, indem man eine spezifische Fluoreszenzlinie aufzeichnet, während die Wellenlänge des Lasers geändert wird. Ein komplexes Absorptionsspektrum kann daher in die Spektren individueller Plätze aufgeteilt werden, indem ver-

schiedene Fluoreszenzübergänge bei wechselnder Wellenlänge des Lasers aufgezeichnet und Anregungsspektren erhalten werden. Das Problem der Linienklassifizierung wird dann recht einfach (Abb. 1). Abbildung 1a zeigt das Absorptionsspektrum von CaF₂:0.05 Mol-% Er³⁺. Dieses Spektrum ist auch als oberer Linienzug in den Abbildungen 1b-d wiedergegeben. Der untere Linienzug ist das Anregungsspektrum, das man erhält, wenn jeweils eine andere Fluoreszenzlinie aufgezeichnet wird. Aus den Abbildungen 1b-d geht hervor, wie die Absorptionslinien drei Gitterplätzen zugeordnet werden können. Die Anregungslinie aus Abbildung 1d nimmt dieselbe Position ein wie eine der Linien in Abbildung 1b; dennoch können beide Anregungsspektren ohne gegenseitige Beeinflussung erhalten werden, da die aufgezeichneten Fluoreszenzlinien nicht überlappen.

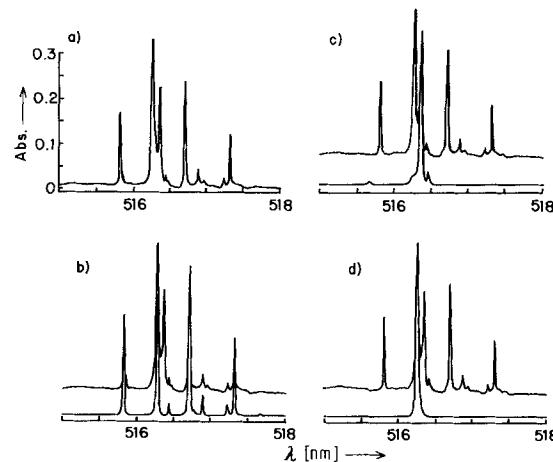


Abb. 1. a) Absorptionsspektrum für den $Z \rightarrow F(^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2})$ -Übergang in CaF₂:0.05 Mol-% Er³⁺. Dieses Spektrum wird als obere Linie in Abb. 1b-d wiederholt. b-d) Das jeweils für den Z-F-Übergang erhaltene Anregungsspektrum, während die Fluoreszenzlinie bei 540.0 nm (b), 539.15 nm (c) oder 537.98 nm (d) aufgezeichnet wurde.

Wir glauben, daß selektive Laser-Anregungsmethoden (von anderen Autoren^[21] später auch Platz-selektive Spektroskopie genannt) die Anwendung der Lanthanoid-Ionen ausdehnen werden, und zwar von den Untersuchungen zum Verständnis der Spektroskopie der Lanthanoide zu Untersuchungen allgemeiner Art, bei denen die Lanthanoide als Sonden für die Nahordnung in komplexen Materialien fungieren. In dieser Arbeit stellen wir zwei Beispiele vor, wie die Methode genutzt werden könnte – ein Beispiel ist eine grundlegende festkörperchemische Untersuchung an ladungsneutralen Kristallen, das zweite Beispiel betrifft die Entwicklung von Techniken für die extreme anorganische Spurenanalyse.

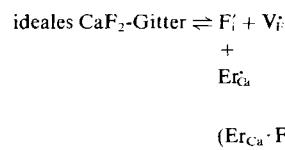
2. Festkörperchemie der Fluorite

Eines der wichtigsten Probleme der Materialwissenschaften ist die Beschreibung von Punktdefekten. Oft bestimmen die Defekte in einem Material das Gesamtverhalten^[22-26]. Für das Verständnis der Defekte haben Verbindungen mit Fluoritstruktur eine bedeutende Rolle gespielt, da sie praktische Bedeutung haben und auch als Modellsubstanzen gebraucht werden. Bei Verbindungen mit Fluoritstruktur sind zahlreiche Aspekte untersucht worden einschließlich dielektrischer Relaxation, Ionenleitfähigkeit,

Wärmeleitfähigkeit, diffuser Neutronenstreuung, Bragg-Neutronenbeugung, Diffusion und Dichte sowie NMR-, ESR-, ENDOR-, UV/VIS- und IR-Spektren^[27-44]. In dieser Arbeit werden wir uns auf die Fluorite CaF₂, SrF₂ und BaF₂ beschränken.

Nach allgemeiner Ansicht sind die vorherrschenden Defekte in CaF₂, SrF₂ und BaF₂ Fluorid-Ionen auf Zwischen-gitterplätzen (F_i)^[45] und Fluorid-Leerstellen (V_F), die in gleicher Anzahl vorkommen, da die Ladungsneutralität gewahrt bleibt müssen^[23, 46]. Falls man dreiwertige Kationen wie Er³⁺ in ein Gitter wie CaF₂(Er_{Ca}) einführt, werden zusätzliche Fluorid-Ionen auf Zwischengitterplätzen für die Ladungskompensation benötigt. Zwischen Er_{Ca} und F_i tritt eine Coulomb-Wechselwirkung auf, die deren Assoziation zu Paaren (Er_{Ca} · F_i)^x fördert. Die Symmetrie der Paare hängt von der relativen Lage von Er_{Ca} und F_i ab.

Am wichtigsten sind die tetragonale und die trigonale Symmetrie^[10]. Der jeweilige Anteil der Paare mit verschiedenen Symmetrien wird durch die relativen freien Assoziationsenergien und die Temperatur des Kristalls bestimmt^[47]. Weiterhin können die Er_{Ca} und F_i in einiger Entfernung von einander eingebaut sein und Plätze kubischer Symmetrie besetzen. Die freien F_i, die dann gefunden werden, erzwingen eine Abnahme der V_F-Konzentration. Das Modell kann durch zwei Gleichgewichte in Analogie zu Lösungsgleichgewichten beschrieben werden.



Dieses einfache Modell ist mit sichtlichem Erfolg bei vielen Untersuchungen verwendet worden. Einen besonders überzeugenden Beweis erbrachten EPR-Messungen, aus denen die erwartete tetragonale und trigonale Symmetrie der Plätze des Lanthanoid-Ions in einem assoziierten Paar und die kubische Symmetrie des Platzes für ein Lanthanoid-Ion in einem nicht assoziierten Paar hervorging^[47, 48]. ENDOR-Messungen bewiesen das Vorhandensein von F_i auf Plätzen mit tetragonaler und trigonaler Symmetrie^[49, 50].

Es gab jedoch mehrere Beobachtungen, die noch nicht einmal qualitativ mit dem Modell zu vereinbaren waren^[50-52]. Das Verhältnis von assoziierten zu nicht-assozierten Paaren (oder trigonalen+tetragonalen zu kubischen Paaren) wurde EPR-spektroskopisch als Funktion der Kristalltemperatur gemessen^[53]. CaF₂:Gd³⁺-Proben wurden dabei in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhitzt, bis das Gleichgewicht der Verteilung auf die Plätze erreicht war, und anschließend abgeschreckt, um die Hochtemperaturverteilung einzufrieren. Das einfache Modell sagt voraus, daß das Verhältnis von assoziierten zu nicht-assozierten Paaren abnehmen sollte, wenn die effektive Kristalltemperatur steigt, damit die Entropie des Systems maximiert wird. Stattdessen wurde das umgekehrte Verhalten beobachtet: Die Zahl der assoziierten Paare erhöhte sich mit zunehmender Temperatur. Das Verhältnis wurde auch als Funktion der Gd³⁺-Konzentration gemessen^[53-58]. Nach dem einfachen Modell sollte das Verhältnis von assoziierten zu nicht-assozierten Paaren zunehmen, wenn die Dotierungskonzentration erhöht wird. Die Messungen zeigten jedoch, daß das Verhältnis abnahm.

Probleme treten ebenfalls bei der Deutung der Bragg-Neutronenbeugung und der diffusen Neutronenstreuung von hochdotierten CaF₂:Y³⁺-Proben auf. Diese Experimente zeigten, daß zwei Typen von F_i-Ionen vorliegen: die einen mit Verzerrungen in ⟨110⟩-Richtung und die anderen mit Verzerrungen in ⟨111⟩-Richtung, bezogen auf die kubische Position (1/2, 1/2, 1/2) eines F_i-Platzes^[28, 29]. Fluorid-Leerstellen wurden ebenfalls beobachtet. Die relativen Konzentrationen dieser drei Arten von Defekten konnten erklärt werden, indem postuliert wurde, daß die F_i-Ionen beider Typen und die Leerstellen V_F einen Cluster bilden, der als 2:2:2-Cluster bezeichnet wird, da er je zwei von den drei Arten von Defekten enthält. Es gibt außerdem einige Variationen in der Struktur und der Zusammensetzung dieses Clusters. Die Y_{Ca}-Ionen konnten nicht direkt nachgewiesen werden; die Messungen der diffusen Streuung deuteten jedoch an, daß die Y_{Ca}-Ionen nur schwach mit dem Cluster assoziiert waren. Es wurde weiterhin argumentiert, daß die Beweglichkeit der Kationen in CaF₂ hinreichend klein sein sollte, um eine weitgehende Clusterbildung von Y_{Ca} zu verhindern^[30, 59]. Falls Y_{Ca} nur schwach mit dem 2:2:2-Cluster assoziiert ist, würde dieser eine negative Überschülladung besitzen, die seine Dissoziation begünstigte. Was stabilisiert also die negativ geladenen Cluster? Außerdem beträgt die Entfernung zwischen zwei F_i mit ⟨110⟩-Verzerrung in einem 2:2:2-Cluster nur 2.0 Å – das ist weit weniger als die theoretisch erwarteten 2.3 Å^[28, 30]. Um diese beiden Probleme zu lösen, schlug Catlow eine zusätzliche kovalente Wechselwirkung zwischen den F_i vor, die sowohl den negativ geladenen 2:2:2-Cluster stabilisiert als auch den Abstand von 2.0 Å zwischen den F_i bewirkt^[59]. Wir werden später sehen, wie Catlows Vorschlag auch die anomalen Veränderungen des Verhältnisses von assoziierten zu nicht-assozierten Paaren erklärt.

2.1. Experimente zur selektiven Anregung in CaF₂

Wir haben Stoffe mit Fluoritgitter durch selektive Anregung mit Lasern untersucht. Diese Technik ist die einzige, die es ermöglicht, alle von den dreiwertigen Ionen des Dotierungsmittels eingenommenen Plätze zu beobachten. Wir haben uns auf CaF₂:Er³⁺ konzentriert^[19, 20, 60-62]; SrF₂^[63] und BaF₂^[64] verhalten sich aber ähnlich. Abbildung 2 zeigt das

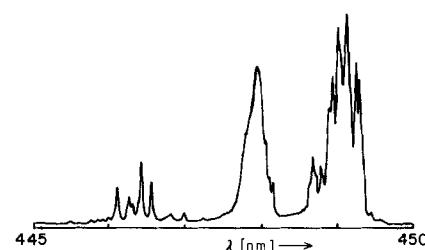


Abb. 2. Anregungsspektrum von CaF₂:0.2 Mol-% Er³⁺, das sich bei Aufzeichnung der Fluoreszenz von allen E-Z(⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2})-Übergängen mit einem Breitband-Monochromator ergibt, während ein Farblaser über die möglichen Z-H(⁴I_{15/2} → ⁴F_{5/2})-Übergänge fährt.

Anregungsspektrum, das man bei CaF₂:0.2 Mol-% Er³⁺ beobachtet, wenn die Fluoreszenz von allen Er-Plätzen aufgezeichnet wird. Die Linien in diesem Spektrum können in Gruppen eingeteilt werden, die verschiedenen Er-Plätzen entsprechen, indem man eine einzelne Fluoreszenzlinie von

einem individuellen Er-Platz aufzeichnet. Die so erhaltenen Anregungsspektren sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Jede Linie in Abbildung 3 entspricht Linien des Anregungsspektrums in Abbildung 2. Es werden nur zwei repräsentati-

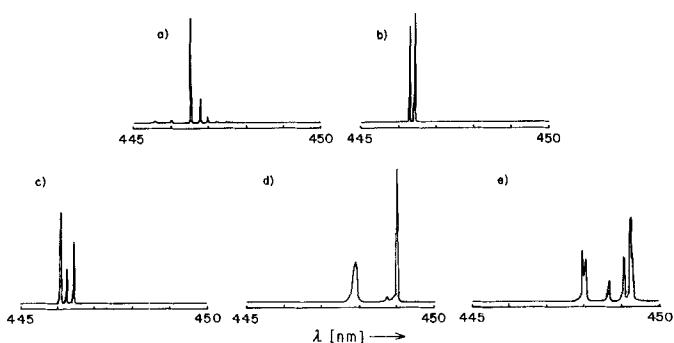


Abb. 3. Anregungsspektren einzelner Plätze von CaF_2 :0.2 Mol-% Er^{3+} (siehe Abb. 2) [$\text{Z} \rightarrow \text{H}(^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2})$ -Übergänge]. Die Spektren werden beobachtet, wenn die Fluoreszenz bei folgenden Wellenlängen aufgezeichnet wird: a) 835.4 nm (A-Platz), b) 835.8 nm (B-Platz), c) 836.1 nm (C-Platz), d) 843.1 nm (D(1a)-Platz), e) 654.4 nm (D(2a)-Platz).

ve Spektren (Abb. 3d und e) von den vielen gezeigt, die die Banden in Abbildung 2 bilden. Nachweislich steuern mindestens 20 Plätze Linien zu den Banden bei; 16 bzw. 4 davon hatten ähnliche Spektren wie Abbildung 3d bzw. 3e. Der Platz, dessen Spektrum in Abbildung 3a gezeigt ist, entspricht einem Er^{3+} -Ion mit einem F'_i in der nächstmöglichen Zwischengitterposition, die zu einer tetragonalen Symmetrie führt. Diese Zuordnung gelang, da Rector et al.^[7] schon früher nachgewiesen hatten, daß die Linien von diesem Platz einen Zeeman-Aufspaltungstensor mit tetragonaler Symmetrie hatten. In ähnlicher Weise entspricht das Spektrum in Abbildung 3b einem Er^{3+} -Ion mit einem F'_i , das zu einer trigonalen Symmetrie führt. Die Spektren in den Abbildungen 3c-e entsprechen verschiedenen Clustern von Er^{3+} -Ionen, deren Symmetrie noch unbekannt ist. Nach Abbildung 2 bestimmen diese Cluster das Erscheinungsbild des Gesamtspektrums für die Konzentration von 0.2 Mol-%. Es wurde viel Mühe aufgewendet, um zu zeigen, daß Er^{3+} -Cluster in der Tat diese spektralen Merkmale hervorrufen, denn einerseits sind die Cluster wichtig für das optische Spektrum, und andererseits glaubten viele Autoren nicht, daß Er^{3+} -Cluster Bedeutung haben^[50, 52] oder sich wegen der geringen Er^{3+} -Beweglichkeit überhaupt bilden^[50]. Ein Hauptgrund für diese fehlende Übereinstimmung war, daß sich durch EPR-Messungen keinerlei Merkmale nachweisen ließen, die Er^{3+} -Clustern zugeordnet werden konnten^[50]. Es sei jedoch betont, daß viele optische Spektroskopiker die Linien beobachtet und sie korrekt den Er^{3+} -Clustern zugeordnet haben, da sie mit der Dotierungskonzentration sehr stark zunahmen^[10, 17, 20, 31-33, 65]. Voron'ko et al. waren 1966 bei der Aufteilung des optischen Spektrums auf vier Plätze besonders erfolgreich; diese entsprechen im wesentlichen denen in Abbildung 3^[10]. Weiterhin ordneten sie zwei dieser Plätze Clustern von Er^{3+} -Ionen zu.

2.2. Nachweis der Clusterbildung in Fluoriten

Zwei Experimente zeigen recht schlüssig, daß die Er^{3+} -Cluster für die Merkmale in Abbildung 3c-e verantwortlich sind. Wenn ein bestimmtes elektronisches Multiplett innerhalb der 4f-Elektronenkonfiguration eines bestimmten Lan-

thanoid-Ions angeregt ist, kann eine resonante oder nicht-resonante Energieübertragung auf ein anderes Lanthanoid-Ion stattfinden^[60, 66]. Eine nicht-resonante Energieübertragung ist im allgemeinen sehr schwach, wenn der Energieunterschied von Anfangs- und Endzustand mehr als einige hundert cm^{-1} beträgt. Wenn jedoch die beiden an der Energieübertragung beteiligten Ionen eng benachbart sind, wie es in Clustern der Fall ist, kann die nicht-resonante Energieübertragung ein nennenswertes Ausmaß erreichen. In der Tat ist bei den Clustern die nicht-resonante Energieübertragung im allgemeinen die vorherrschende Art der strahlungslosen Relaxation. Durch eine Reihe von Messungen an CaF_2 wurde festgestellt, wie die Übertragungsgeschwindigkeit vom Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand abhängt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 als Punkte wiedergegeben. Man bemerkt eine starke Abhängigkeit vom Energieunterschied. Auch die Multiphononen-Relaxationsgeschwindigkeit wurde für CaF_2 als Funktion des Energieverlustes bei der strahlungslosen Relaxation gemessen (Abbildung 4, Gerade a). Bei diesem Prozeß kann ein angeregtes Elektronenniveau strahlungslos in ein niedrigeres Elektronenniveau relaxieren, indem es die Energiedifferenz als Gitterphononen dissipiert. Obwohl bei gleichem Wert der abgegebenen Ener-

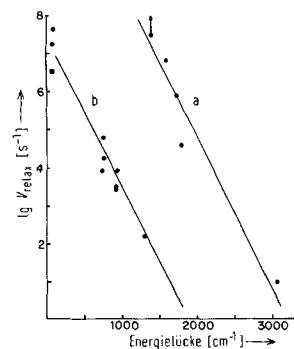


Abb. 4. Der Satz von Punkten an Gerade a gibt die Geschwindigkeit der strahlungslosen Relaxation (v_{relax}) für Multiphononen als Funktion der Energielücke zwischen dem emittierenden und dem nächst tieferen Niveau wieder. Der Satz von Punkten an Gerade b gibt die Geschwindigkeit der strahlungslosen Relaxation für nicht-resonante Energieübertragung zwischen zwei Ionen in einem Cluster wieder. Alle Daten gelten für das CaF_2 -Gitter.

gie eine Multiphononen-Relaxation schneller ist als ein nicht-resonanter Energieübergang, gibt es im allgemeinen genug Elektronenzustände für zwei beliebige Lanthanoid-Ionen, so daß eine Kombination niedriger Niveaus energetisch näher an einem angeregten Niveau liegt als die passende Energielücke für eine Multiphononen-Relaxation. Die nicht-resonante Energieübertragung ist demnach sehr wichtig für Cluster. Für Er auf tetragonalen und trigonalen Plätzen, die von den anderen Er-Ionen isoliert sind, wurde keine Energieübertragung beobachtet.

Die Energieübertragung ruft einige interessante Erscheinungen hervor. Eine Aufwärtsumwandlung der Anregungsenergie kann besonders wirksam sein, wenn zwei Ionen in einem Gitter angeregt sind^[20, 60]. Eines der Ionen überträgt seine Anregungsenergie auf das benachbarte angeregte Ion und verursacht somit eine Fluoreszenz von einem Niveau, das viel höher als die ursprünglich eingepumpte Energie liegt. So kann man die grüne Fluoreszenz eines CaF_2 -Kristalls sehen, wenn die Er-Cluster im Roten angeregt werden. Wenn man die grüne Fluoreszenz aufzeichnet, enthält das gewonnene

rote Anregungsspektrum nur Linien der Er-Cluster. Die $(Er_{Ca} \cdot F_i)^x$ -Paare auf tetragonalen und trigonalen Plätzen sind zu dieser Energieübertragung nicht imstande und können demnach keine aufwärts-konvertierte Fluoreszenz hervorrufen. Diese Methode ermöglicht es auf besonders hübsche Art, zwischen $(Er_{Ca} \cdot F_i)^x$ -Paaren und Er^{3+} -Clustern zu unterscheiden.

Das zweite Experiment, das die Anwesenheit von Clustern zeigt, geht von zweifach dotierten CaF_2 -Proben aus^[61]. In $CaF_2:0.2$ Mol-% Yb^{3+} , 0.01 Mol-% Er^{3+} wird die Platzverteilung durch die Yb^{3+} -Konzentration festgelegt, die so groß ist, daß das optische Spektrum von den Clustern beherrscht wird. Auch Er^{3+} wird über die verschiedenen möglichen Plätze verteilt sein, und einige Er^{3+} -Ionen werden gemischte Cluster mit Yb^{3+} bilden. Die Er^{3+} -Konzentration ist so klein, daß reine Er-Cluster unwahrscheinlich sind. Wenn man jedoch die Er-Übergänge aufnimmt, kann man die gemischten Er-Yb-Cluster beobachten. Die Linien werden gegenüber denen in $CaF_2:Er^{3+}$ -Proben geringfügig verschoben sein, da Yb^{3+} und Er^{3+} verschiedene Ionenradien haben. Abbildung 5 zeigt ein Beispiel für die beobachteten Un-

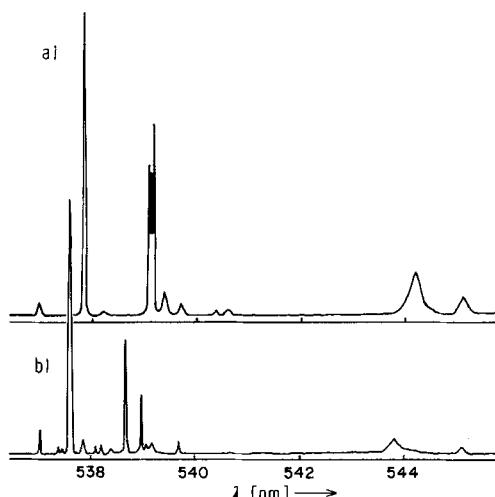


Abb. 5. a) Fluoreszenzspektrum eines C-Platzes für den $E \rightarrow Z(4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2})$ -Übergang in a) $CaF_2:Er^{3+}$ und b) $CaF_2:Er^{3+}, Yb^{3+}$. Man beachte die Verschiebung der Linien durch den Einfluß von Yb^{3+} auf die Cluster.

terschiede. Da Yb^{3+} nahe genug bei Er^{3+} liegen muß, um das Er-Spektrum beeinflussen zu können, läßt sich folgern, daß diese Übergänge von der Clusterbildung der zugesetzten Kationen herrühren müssen.

2.3. Cluster-Konzentration

Secemski und Low betonten, daß die Beobachtung von Cluster-Ionen im optischen Spektrum nicht notwendigerweise auf eine große Bedeutung der Cluster hinweist^[50]. Die Ionen im Cluster haben vielleicht viel günstigere Übergangswahrscheinlichkeiten und Quantenausbeuten als ein einzelnes Paar und müssen sich deshalb auch stärker im Fluoreszenzspektrum bemerkbar machen. Ihre wirkliche Konzentration kann trotzdem sehr klein sein und könnte vielleicht den EPR-spektroskopischen Nachweis verhindern. Die Autoren hoben hervor, daß Übergangswahrscheinlichkeiten für EPR viel einfacher sind als für optische Übergänge. Die Messung der Cluster-Konzentrationen ist daher ein wichti-

ges Experiment zur Lösung von Fragen der Fluorit-Festkörperchemie.

Die einzige Methode, mit der sich Cluster beobachten lassen, ist die optische Spektroskopie. Allerdings ist der Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität oder dem Absorptionskoeffizienten und der Konzentration komplex. Bei Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen kann man zwar die Änderungen an einem vorgegebenen Platz verfolgen, aber um die absolute Konzentration zu bestimmen, muß man die Übergangswahrscheinlichkeiten kennen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Absorptionsübergang kann man erhalten, falls man denselben Übergang in Fluoreszenz beobachten und die Fluoreszenzlebensdauer bestimmen kann^[61]. Diese legt die gesamte Relaxationsgeschwindigkeit für das Niveau fest. Die Strahlungs-Quantenausbeute muß gemessen werden, um die gesamte Strahlungs-Relaxationsgeschwindigkeit für das Niveau zu erhalten. Schließlich kann die Strahlungs-Relaxationsgeschwindigkeit für einen speziellen Übergang abgetrennt werden, indem man mißt, welchen Bruchteil dieser Übergang an der gesamten Fluoreszenz dieses Niveaus einnimmt^[60]. Das tatsächliche Vorgehen für die Ermittlung aller Konzentrationen ist noch wesentlich verwickelter als hier beschrieben (Details siehe^[61]). Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 6 dargestellt, wo die Konzentrationen der Plätze als Funktion der Dotierungskonzentration im System $CaF_2:Er^{3+}$ aufgetragen sind. Die Bezeichnungen C und D(2) beziehen sich auf Er-Cluster mit den in Abbildung 3c und e gezeigten Spektren. Die Konzentration der nicht-assoziierten oder kubischen Er-Plätze erscheint nicht in Abbildung 6, da sie nicht beobachtet werden

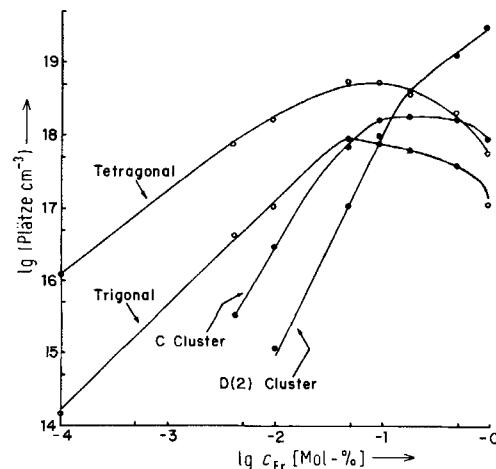


Abb. 6. Absolute Konzentrationen der Er-Plätze in $CaF_2:Er^{3+}$ als Funktion der Er^{3+} -Dotierungskonzentration.

kann: Elektrische Dipol-Übergänge sind in einem kubischen Kristallfeld verboten^[21]. Aus diesen Daten sollte eindeutig hervorgehen, daß die Cluster ein vorherrschendes Merkmal der Platzverteilung für nahezu alle üblichen Dotierungskonzentrationen sind und daß sie in jede Beschreibung der Festkörper-Gleichgewichte einzbezogen werden müssen.

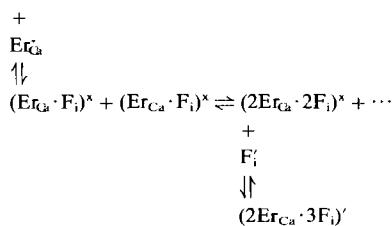
2.4. Diskussion

Nach Abbildung 6 ändert sich für sehr kleine Konzentrationen die Zahl der Plätze für einfache Paare (tetragonale und trigonale Plätze) linear mit der Konzentration. Sobald

die Cluster auftreten, ändert sich die Zahl der Plätze für einfache Paare langsamer, bis ihre absolute Konzentration sogar abzunehmen beginnt. Eine Abnahme der absoluten Konzentration irgendeines Platzes ist unerwartet, da ein einfaches Defektgleichgewicht nur Änderungen in der Geschwindigkeit der Zunahme einer Platzpopulation zuläßt, aber niemals eine Abnahme^[61].

Unsere Erklärung für dieses Verhalten verlangt eine Erweiterung des zuvor aufgestellten einfachen Modells^[45, 61].

ideales CaF₂-Gitter \rightleftharpoons F_i + V_i:



Die Clusterbildung wird explizit als zusätzliches Gleichgewicht eingeführt. Die zusätzliche kovalente Wechselwirkung zwischen F'_i-Ionen, die von Catlow^[59] vorgeschlagen wurde, ist durch eine Gleichgewichtsreaktion dargestellt, bei der sich (2Er_{Ca} · 3F_i)' bildet, ein geladener Cluster. Diese letzte Gleichgewichtsart ist der Schlüssel zum Verständnis des anomalen Verhaltens von CaF₂ und könnte die Feststoffgleichgewichte in den Fluoriten bestimmen. Bei hohen Temperaturen können sich sowohl Er_{Ca} als auch F'_i frei im Gitter bewegen. Mit abnehmender Temperatur verlieren die Er_{Ca} ihre Beweglichkeit, und die Verteilung wird eingefroren. Dieser Vorgang legt die Gesamtzahl von Er_{Ca} fest, die einzeln sowie als Dimere, Trimere usw. auftreten. Die F'_i jedoch sind immer noch beweglich und können sich über die Er_{Ca}-Plätze verteilen und verschiedene Cluster-Spezies bilden. Wenn insbesondere die Bindung eines F'_i bevorzugt wird, bei der eine geladene Spezies wie (2Er_{Ca} · 3F_i)' entsteht, wird die Konzentration an freiem F'_i zurückgedrängt. Jedoch muß das Gleichgewicht zwischen nicht-assoziiertem Er_{Ca} und den Paaren (Er_{Ca} · F_i)^{*} dem Massenwirkungsgesetz gehorchen:

$$K = [\text{F}'] [\text{Er}_{\text{Ca}}] / [(\text{Er}_{\text{Ca}} \cdot \text{F}_i)^*]$$

welches das Verhältnis von nicht-assoziiiertem zu assoziiertem Er_{Ca} festlegt. Wenn [F'] klein infolge der Bildung von (2Er_{Ca} · 3F_i)' ist, wird das Verhältnis [Er_{Ca}] / [(\text{Er}_{\text{Ca}} \cdot \text{F}_i)^*] groß, da die Paare dissoziieren müssen. Bei höheren Dotierungskonzentrationen entstehen mehr Cluster, die eine Spezies der Art (2Er_{Ca} · 3F_i)' bilden, die ihrerseits dem Gleichgewicht F'_i entzieht. Auf diese Weise wird die absolute Konzentration der tetragonalen und trigonalen Plätze abnehmen, wie es experimentell gefunden wird (Abb. 6). Mit demselben Argument kann das anomale Verhalten erklärt werden, das man bei EPR-Messungen beobachtet: Die Konzentration der kubischen Plätze relativ zur Konzentration der Plätze der einfachen Paare nimmt zu, wenn die gesamte Dotierungskonzentration erhöht wird.

Dieses Modell ermöglicht auch ein Verständnis der Temperaturabhängigkeit, die Franklin und Marzullo^[53] beobachtet hatten. Sie fanden, daß die Konzentration der kubischen Plätze relativ zur Konzentration der tetragonalen Plätze mit zunehmender Probentemperatur abnahm. Bei hohen Temperaturen werden Spezies wie (2Er_{Ca} · 3F_i)' dissoziieren und

die Konzentration an freiem F'_i erhöhen. Diese können dann mit Er³⁺-Ionen auf kubischen Plätzen rekombinieren und die einfachen Paare bilden.

Die Ergebnisse von Experimenten zur Bragg-Neutronenbeugung und zur diffusen Streuung stehen in unmittelbarer Beziehung zu diesem Modell. Die Untersuchungen der selektiven Laseranregung zeigten deutlich, daß es im Gegensatz zu einigen Erwartungen eine weitgehende Clusterbildung von Er³⁺-Ionen gibt. Die Anwesenheit mehrerer Er³⁺-Ionen in einem Cluster könnte dazu beitragen, ihn vor der Dissoziation zu schützen, die beim (2:2:2)-Cluster von Cheetham et al.^[28, 29], Steele et al.^[30] und Catlow^[59] diskutiert wurde. Der Cluster aus Er³⁺-Ionen wird weiterhin durch die zusätzliche, von Catlow^[59] vorgeschlagene kovalente Bindung von F'_i stabilisiert. Durch diese Wechselwirkung wird zugleich die geladene Spezies erzeugt, die ihrerseits das besprochene Defektgleichgewicht bestimmt.

Dieses Modell wird auch durch Dichtemessungen gestützt, die Franklin^[27] als Funktion der Dotierungskonzentration durchgeführt hat. Franklin beobachtete, daß die Dichte von CaF₂:Gd³⁺ zu schnell mit der Konzentration zunimmt, um durch die Kompensation einer einzelnen Gd³⁺-Ladung durch ein einzelnes F'_i erklärt werden zu können. Er schlug vor, daß HF aus der Atmosphäre um den Kristall während des Wachstums in das Gitter eingedrungen ist und sich mit (Gd_{Ca} · F_i)^{*}-Paaren assoziiert hat. Es konnte aber kein Hinweis auf die erwarteten F—H—F-Gruppen entdeckt werden. Der zusätzliche Fluorwasserstoff könnte jedoch als Assoziat mit der Cluster-Spezies in das Gitter eingebracht worden sein und zu den anomal hohen Dichtewerten geführt haben.

Obwohl dieses Modell eine selbstkonsistente Erklärung für das Verhalten von CaF₂ bietet, bleibt es spekulativ und muß bewiesen werden. Wir befassen uns zur Zeit damit, die Besetzung aller Plätze aufzuzeichnen, während die Temperatur des Kristalls verändert wird. Wir erwarten, daß die Besetzung einer Spezies wie (2Er_{Ca} · 3F_i)' mit steigender Temperatur abnimmt, während die Konzentrationen an (2Er_{Ca} · 2F_i)^{*} und (Er_{Ca} · F_i)^{*} entsprechend zunehmen. Diese Experimente sind nicht abgeschlossen, aber es steht fest, daß Temperaturänderungen zu einer weitgehenden Umverteilung bei der Besetzung der Plätze führen.

3. Chemische Ultra-Spurenanalyse

Als wir unsere Experimente mit der selektiven Laseranregung begannen, waren wir sowohl vom ausgezeichneten Signal/Rausch-Verhältnis als auch von der Möglichkeit überrascht, einen bestimmten Platz selektiv und ohne Beeinflussung anderer Plätze anzuregen. Dies sind auch zwei Merkmale, die für eine gute spurenanalytische Methode wichtig sind. Man würde gern Analysenmethoden haben, die sehr kleine Konzentrationen des nachzuweisenden Stoffes mit einem hohen Grad an Selektivität messen können. Läßt sich nun die Spurenanalyse der Lanthanoide mit der Lasermethode durchführen? Zunächst arbeiteten wir mit Einkristallen; dies sind keine besonders interessanten Proben für einen analytischen Nachweis. Um unsere selektive Laseranregungsmethode anzuwenden, mußten wir eine Möglichkeit finden, die zu analysierenden Lanthanoide aus der Analysesubstanz in ein Material einzubauen, das für unsere Methode geeignet ist.

3.1. Analyse der Lanthanoide

Wir fanden, daß die Mitfällung aus wässriger Lösung ein geeigneter Weg zum Einbau der zu analysierenden Ionen ist^[67]. Eine Lösung mit unbekannten Mengen mehrerer Lanthanoid-Ionen könnte man mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und danach mit NH_4F versetzen; dabei werden die Lanthanoide gemeinsam mit den CaF_2 -Mikrokristallen ausgefällt. Wir haben das Ausmaß der Mitfällung in Abhängigkeit vom insgesamt ausgefällten CaF_2 gemessen. Dabei ergab sich, daß das Verteilungsgesetz für die Mitfällung der Lanthanoide sehr günstig liegt. Die Fällung erfüllt daher mehrere Aufgaben:

1. Sie sorgt für den Einbau in eine geeignete Matrix,
2. sie wirkt als Anreicherungsschritt,
3. sie wirkt als ein Abtrennungsschritt, da es unwahrscheinlich ist, daß andere Ionen mit stark abweichenden Ionenradien mitgefällt werden.

Obwohl man erwarten könnte, daß die Qualität der Mikrokristalle zu schlecht ist, um scharfe Linien zu ergeben, waren die Übergänge der Lanthanoide angemessen scharf. Als Beispiel zeigt Abbildung 7a ein Anregungsspektrum einer

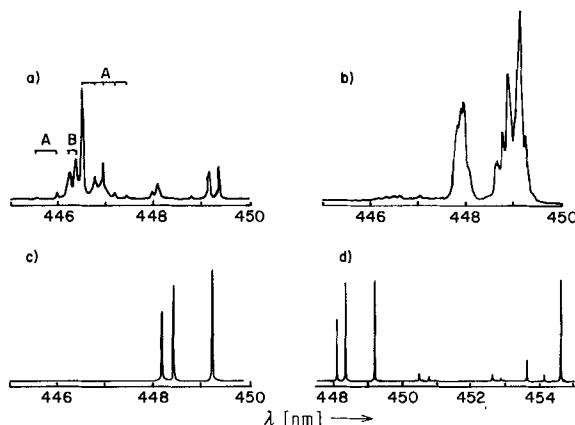
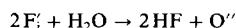


Abb. 7. Anregungsspektren des $\text{Z}-\text{H}(4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4\text{F}_{5/2})$ -Überganges für eine bei verschiedenen Temperaturen getrocknete $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ -Fällung. Zur Aufzeichnung der Fluoreszenz wurde ein Monochromator mit sehr großer Bandbreite verwendet, um die Fluoreszenz aller vorhandenen Plätze zu erfassen. a) Raumtemperatur (A, B siehe Text), b) 350°C , c) 500°C , d) 1000°C .

$\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ -Fällung. Es treten sowohl Linien der tetragonalen als auch der trigonalen Er-Plätze auf, die mit A bzw. B bezeichnet sind. Wenn die Fällung bei 350°C getrocknet wird, sind drastische Änderungen im Spektrum zu sehen (Abb. 7b). Jetzt herrschen Linien vor, die dieselbe Form haben wie die Linien der Cluster-Plätze aus Abbildung 3e, während die Linien der Plätze einfacher Paare verschwunden sind. Dieses unerwartete Verhalten kann noch nicht zuverlässig erklärt werden. Es scheint vielleicht anzudeuten, daß die Er^{3+} -Ionen auf isolierten Gitterplätzen ausgeschieden werden und bei Raumtemperatur nicht beweglich genug sind, um die Gleichgewichtsverteilung zu erreichen. Wenn die Temperatur erhöht wird, werden die Ionen schließlich so beweglich (in Fällungen zumindest), daß sie Cluster miteinander bilden können. Bei höheren Temperaturen (Abb. 7c) ändert sich das Spektrum nochmals. Alle zuvor beobachteten Linien und Bänder verschwinden und werden durch Linien eines einzigen Platzes – G1 genannt – ersetzt. Die Fluoreszenzintensität aus diesem Platz ist mehrere Größenordnungen höher als die der vorher diskutierten Plätze. Andere

Autoren haben CaF_2 unter sehr ähnlichen Bedingungen wie wir untersucht und die Ursache für das Auftreten des neuen Platzes gefunden^[68-72]: Die Ladung wird statt durch Fluorid-Ionen durch Sauerstoff-Anionen kompensiert, weil sich F^- mit Wasserdampf umsetzt:



Das Sauerstoff-Anion ersetzt einen der nächsten Fluorid-Nachbarn im Gitter und erzeugt einen Er-Platz mit trigonaler Symmetrie. Das Spektrum verändert sich kontinuierlich, wenn die Fällung bis zu 1000°C erhitzt wird (Abb. 7d). Linien, die den Plätzen G2, G3 und G4 zugeordnet werden, nehmen an Intensität bis zu 1000°C zu, werden aber bei höheren Temperaturen wieder schwächer. Die Plätze entstehen wahrscheinlich durch zusätzlich eingebauten Sauerstoff. Beispielsweise soll der Platz G4 durch Austausch von sieben nächsten Fluorid-Nachbarn und dem zum Ladungsausgleich eingebauten Zwischengitter-Fluoridion durch vier Sauerstoff-Anionen zustandekommen^[70]. Bei sehr viel höheren Temperaturen geht das Spektrum in das von CaO über^[67].

Die unterhalb 500°C vorhandenen Plätze sind analytisch ohne Bedeutung. Wenn man in der Lösung die Lanthanoid-Konzentration verringert, nimmt die Intensität der Linien nichtlinear sehr rasch ab, bis sie bei einer Konzentration von $1.25 \mu\text{g}/\text{ml}$ nicht mehr nachgewiesen werden können. Es wird angenommen, daß das nichtlineare Verhalten auf der Dissoziation einfacher Paare aus $\text{Er}_{\text{G}4}^+$ und F^- bei sehr niedrigen Konzentrationen beruht. Die Linien dieser Paare verschwinden und werden nicht durch die Spektren der dissozierten Paare ersetzt, weil der kubische Er-Platz eines dissozierten Paars keine erlaubten elektrischen Dipolübergänge besitzt. Der Temperaturbereich zwischen 500 und 700°C ist optimal für eine Analyse, weil hier nur Plätze einer einzigen Art vorliegen; diese Paare fluoreszieren intensiv und dissoziieren nicht bei kleinen Konzentrationen. Darüber hinaus sind die Linien intensiver, und das System ist unempfindlicher gegenüber anderen Einflüssen, die die Platzverteilung verändern könnten.

Jedes beliebige Lanthanoid, das in CaF_2 fluoresziert, kann mit der beschriebenen Methode nachgewiesen werden. Um zu fluoreszieren, muß ein Ion angeregte elektronische Niveaus innerhalb der $4f$ -Elektronenkonfiguration haben (Übergänge zu anderen Schalen haben viel breitere Linien infolge einer zusätzlichen Wechselwirkung mit dem Gitter). Außerdem muß es ein angeregtes elektronisches Niveau haben, dessen strahlungslose Relaxation langsam im Vergleich zur Relaxation mit Strahlung ist^[5]. Von den 15 Lanthanoiden haben nur die Ionen von La, Ce und Lu keine angeregten Niveaus (Ce hat zwar einen angeregten Zustand, der aber zu nahe am Grundzustand liegt, um brauchbar zu sein). Die vielen angeregten Zustände von Gd liegen im UV unterhalb von 310 nm , wo es schwierig ist, geeignete abstimmbare Laser zu bekommen. Die Geschwindigkeit der strahlungslosen Relaxation wird durch die Häufigkeit von Multiphonon-Prozessen bestimmt, die elektronische Energie in Schwingungsenergie umwandeln. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses hängt exponentiell davon ab, wieviel Energie ein angeregtes Niveau im Gitter dissipieren muß. Falls ein anderes elektronisches Niveau vorhanden ist, das eine geringere Energie hat als die angeregten Niveaus, kann ein strahlungsloser Übergang zum niedrigeren Niveau stattfinden und die Energiedif-

ferenz in Form mehrerer Phononen dissipiert werden. Abbildung 4 beschreibt die Beziehung zwischen der Relaxationsgeschwindigkeit und der Energielücke für CaF_2 . Wenn die typische Geschwindigkeit für einen Strahlungsübergang 10^3 s^{-1} beträgt, ist demnach eine Energiefülle von mehr als 2600 cm^{-1} erforderlich, bevor ein Niveau ausreichende Fluoreszenz erzeugt. Alle Lanthanoid-Ionen mit angeregten elektronischen Niveaus — das sind Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} und Yb^{3+} — haben wenigstens ein Niveau, das wirksam fluoresziert kann. Wir haben experimentell gezeigt, daß es möglich ist, alle diese Ionen außer Pm^{3+} , Gd^{3+} und Yb^{3+} zu analysieren. Pm ist radioaktiv, während Gd und Yb elektronische Niveaus in einem Spektralbereich haben, der unseren Lasern nicht zugänglich war. Wie später diskutiert werden wird, gibt es Methoden, die zur Analyse derjenigen Ionen dienen können, die sich nicht mit der beschriebenen Methode nachweisen lassen. Dazu gehören La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} und Lu^{3+} .

Abbildung 8 zeigt die Eichkurve für die Er-Analyse. Die Konzentrationen beziehen sich auf die ursprüngliche Lösung vor der Fällung. Bei hohen Konzentrationen wird die Kurve nichtlinear; bei diesen Konzentrationen erscheinen auch zusätzliche Linien im Spektrum, die von der Cluster-Bildung

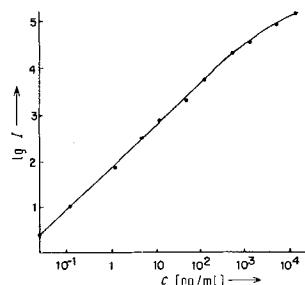


Abb. 8. Fluoreszenz-Intensität (I) einer $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ -Fällung als Funktion der Er^{3+} -Konzentration (c) in der ursprünglichen Lösung (Eichkurve).

herrühren (siehe auch spätere Diskussionen). Das Spektrum des Cluster-Platzes ist in Abbildung 9 zu sehen. Man beachte die Doppellinienstruktur, die der Austausch-Aufspaltung zwischen zwei Lanthanoid-Ionen zugeordnet werden kann. Die Veränderung in der Platzverteilung, die die Clusterbildung begleitet, verursacht die Nichtlinearität der Eichkurve (Abb. 8) bei höheren Konzentrationen.

Die Nachweisgrenze bei dieser Methode hängt davon ab, wieviele Photonen die Laser-Anregungsquelle liefert. Einer

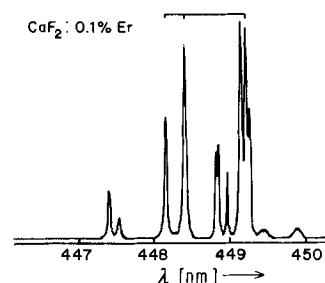


Abb. 9. Anregungsspektrum des $Z \rightarrow H(^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2})$ -Übergangs für eine $\text{CaF}_2:0.1 \text{ Mol-}\%$ Er^{3+} -Fällung, das sich bei Aufzeichnung der Fluoreszenz mit einem Breitband-Monochromator ergibt. Ein Vergleich mit Abb. 7c zeigt die zusätzlichen Linien, die bei höherer Konzentration auftreten. Die drei Linien aus Abb. 7c sind markiert.

der Vorteile eines gepulsten Lasers ist die Möglichkeit, zeitauflösende Techniken zur Unterdrückung des Untergrundes heranzuziehen. Die Lanthanoide haben relativ große Fluoreszenzlebensdauern, üblicherweise $200 \mu\text{s}$ oder länger, so daß die Unterdrückung des Untergrundes einfach wird. Andererseits sind die Lebensdauern kurz genug, so daß die Untergrundschwankungen des Photomultipliers durch eine Torschaltung kräftig verringert werden können. Die Nachweisgrenze ist daher eher durch die Intensität der Anregungsquelle als durch die Fluktuationen der Intensität der Quelle und durch die Fluktuationen des restlichen Dunkelrausches begrenzt. Die heutige apparative Ausrüstung ermöglicht für Er^{3+} eine Nachweisgrenze von 25 fg/ml ($25 \cdot 10^{-15} \text{ g/ml}$), berechnet durch Extrapolation des Signal/Rausch-Verhältnisses bei 1 pg/ml . Da wir keinen Reinstraum haben, konnten wir die maximale Nachweisgrenze des Verfahrens experimentell nicht erreichen. Zu unserer Ausrüstung gehörte ein N_2 -gepumpter Farblaser mit einer Durchschnittsleistung von 1 mW und ein ungekühlter S-20-Photomultiplier. Mit einem gekühlten Photomultiplier und einer Laserleistung von 50 mW ergäbe sich eine Nachweisgrenze von $25 \cdot 10^{-18} \text{ g/ml}$.

Die Störungen bei dieser Methode können in mehrere Klassen eingeteilt werden:

1. Entstehung anderer Fällungen als CaF_2 ,
2. Verringerung der Ausbeute bei der Mittfällung,
3. Linienverbreiterung,
4. Veränderungen der Platzverteilung,
5. Unterdrückung der Fluoreszenz.

Störungen der ersten Klasse sind naheliegend. Bei Lösungen der nachzuweisenden Lanthanoide können Probleme auftreten, wenn Stoffe enthalten sind, die bei Zugabe von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oder NH_4F ausfallen. Unlösliche Fluoride stören am stärksten, da die meisten Anionen, die Ca^{2+} ausfällen, bereits die Lanthanoid-Ionen gefällt haben. Zu den unlöslichen Fluoriden gehören SrF_2 , PbF_2 , BaF_2 und BiF_3 . Falls solche Stoffe in so hoher Konzentration vorliegen, daß sie den Anteil des ausgefällten CaF_2 beeinflussen, können sie schwerwiegende Störungen der anderen Klassen verursachen. – Störungen der Klasse 2 wurden nicht untersucht.

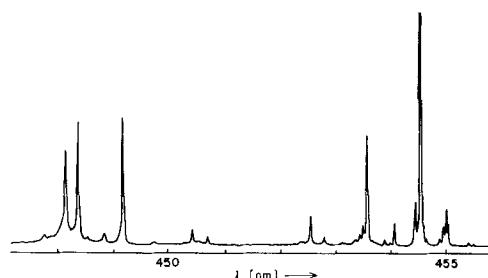


Abb. 10. Anregungsspektrum des $Z \rightarrow H(^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2})$ -Übergangs für eine $\text{CaF}_2:0.1 \text{ Mol-}\%$ Er^{3+} -Fällung nach Zusatz von 50 ppm Na^+ ; übrige Bedingungen siehe Abb. 7c. Na^+ verändert das Spektrum und wirkt daher als Störung.

Wir haben Beispiele aller Arten von Ionen geprüft, die möglicherweise Störungen verursachen können. Als typische einwertige Kationen wurden Li^+ , Na^+ und K^+ der Lösung mit den Lanthanoid-Ionen zugesetzt. Na^+ und Li^+ rufen ausgeprägte Veränderungen im Spektrum hervor (Abb. 10). Sie beeinflussen die Platzverteilung, indem sie den Ladungsausgleich durch Sauerstoff-Anionen anstelle von Fluorid-Io-

nen beschleunigen. Im Spektrum tauchen zusätzliche Linien auf, die wahrscheinlich zu Plätzen der Lanthanoid-Ionen in Beziehung stehen, welche durch die einwertigen Kationen kompensiert werden.

Das Spektrum, das man durch Zugabe von K^+ zur Lösung erhält, ist in Abbildung 11 gezeigt. Die Platzverteilung ist vollständig verändert, die Intensität der Linien ist drastisch verringert, die Linien sind verbreitert und der Untergrund ist verstärkt. Diese Veränderungen sind sehr schwerwiegend und würden die Anwendbarkeit der Technik stark begrenzen, wenn sie nicht ausgeschaltet werden könnten. – Auch Spuren anderer Ionen rufen starke Veränderungen der Platzverteilung hervor.

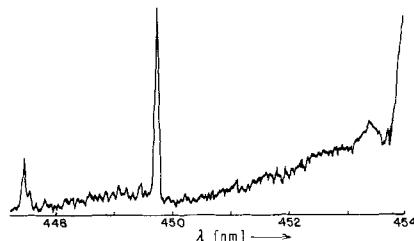


Abb. 11. Anregungsspektrum des $Z \rightarrow H(^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2})$ -Übergangs für eine $\text{CaF}_2:0.1 \text{ Mol-}\%$ Er^{3+} -Fällung nach Zusatz von $0.1 \text{ mol/l } K^+$. Ein Vergleich mit Abb. 7c zeigt den massiven Einfluß von K^+ .

Zum Verständnis dieser Probleme müssen unseres Erachtens die Feststoffgleichgewichte in den ausgeschiedenen Mikrokristallen herangezogen werden. Jedes anderswertige Ion, das in das Gitter eingebaut wird, erfordert eine Ladungskompensation und muß daher alle Defektgleichgewichte beeinflussen. Wenn die anderswertigen Ionen als Spuren vorhanden sind, kann sich die Lage der Gleichgewichte ändern, sobald zusätzliche Spurenverunreinigungen ins Gitter eingebaut werden. Analoge Verhältnisse herrschen in nicht gepufferten, wäßrigen Lösungen, deren pH-Wert sich ändern kann, sobald Spuren anderer Ionen in die Lösung kommen. Ein Puffer wird nötig, um die Lage der Gleichgewichte zu stabilisieren und um die Empfindlichkeit gegenüber Spuren anderer Ionen zu beseitigen. Als „Festkörperpuffer“ wurden Li und K gewählt. Die Lösung, die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und die nachzuweisenden Lanthanoide enthält, wird vor der Fällung mit LiNO_3 und KNO_3 versetzt. Die Fällung wird nur so hoch erhitzt, daß sich nur Plätze vom Typ G1 bilden. Dieser Schritt beseitigt die Empfindlichkeit des Systems gegenüber beliebigen einwertigen Kationen und bildet einen integralen Teil des Verfahrens. Alle weiter unten beschriebenen Ergebnisse sind auf diese Weise erhalten worden.

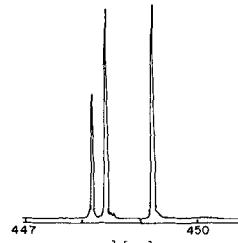


Abb. 12. Anregungsspektrum des $Z \rightarrow H(^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2})$ -Übergangs für eine $\text{CaF}_2:0.1 \text{ Mol-}\%$ Er^{3+} -Fällung nach Zusatz von $0.005 \text{ mol/l } \text{Sr}^{2+}$. Ein Vergleich mit Abb. 7c zeigt die linienverbreiternde Wirkung von Sr^{2+} und die zusätzlichen Plätze.

Zweiwertige Kationen stören nicht in kleinen Konzentrationen, machen sich aber bei höheren Konzentrationen (ca. $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) bemerkbar. Abbildung 12 zeigt als Beispiel das Spektrum einer Fällung aus einer $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -haltigen Lösung. Die Linien sind alle verbreitert und demnach weniger intensiv. Sr^{2+} -Ionen, die substitutionell anstelle von Ca^{2+} in das Gitter eingebaut werden können, unterbrechen die Gitterordnung wegen ihres abweichenden Ionenradius. Die Lanthanoid-Ionen liegen daher in vielen verschiedenen Umgebungen vor, was sowohl zu breiteren Linien als auch zu einer Untergrund-Fluoreszenz führt.

Zu den dreiwertigen Kationen zählen die Lanthanoid-Ionen selbst und viele ähnliche Ionen. Die dreiwertigen Kationen stören bei Konzentrationen über 10^{-5} mol/l infolge desselben Clustermechanismus, der die nichtlineare Eichkurve verursacht (siehe Abb. 8). Diese Störung konnte erwartet werden: Andere dreiwertige Kationen mit ähnlichen Eigenschaften wie die Lanthanoid-Ionen sollten im Kationengitter eine für höhere Lanthanoid-Konzentrationen charakteristische Platzverteilung hervorrufen. Die Lanthanoide können zusätzliche Störungen bewirken, indem sie sich an den Energieübertragungs-Prozessen beteiligen, die das Fluoreszenz-Niveau unterdrücken. Diese Prozesse haben einen besonders starken Einfluß, wenn die beiden Niveaus nahe beieinander liegen^[66]. Hinweise für eine Unterdrückung der Lanthanoid-Fluoreszenz durch andere Lanthanoide über den gesamten linearen Bereich der Eichkurve haben wir allerdings nicht gefunden. Das Fehlen einer Störung durch Unterdrückung bedeutet, daß alle Lanthanoide in einer einzigen Probe nachgewiesen werden können, ohne daß vorher eine Trennung nötig ist.

Übergangsmetalle stören im allgemeinen erst bei Konzentrationen über 10^{-4} mol/l . Fe^{3+} stört jedoch besonders stark und muß unterhalb von etwa $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ gehalten werden. Störungen durch Übergangsmetalle gehören zur Klasse 5 (Unterdrückung der Lanthanoid-Fluoreszenz).

Wir haben auch einige der üblichen Anionen wie Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- und PO_4^{3-} untersucht und keinerlei Störung bei Konzentrationen unter 10^{-3} mol/l gefunden. Derzeit prüfen wir noch viele andere Ionen. Außerdem wenden wir die Technik auf geologisch interessierende Proben an. Dabei soll untersucht werden, ob einerseits nicht vorhersehbare Störungen auftreten und ob sich andererseits die Methode in Situationen bewährt, in denen die Analyse der Lanthanoide wichtig ist.

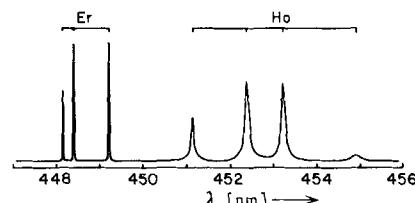


Abb. 13. Anregungsspektrum des $Z \rightarrow H(^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2})$ -Übergangs für eine Mischfällung von $\text{CaF}_2: \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$. Die individuellen Er^{3+} - und Ho^{3+} -Übergänge sind markiert. Die Bandbreite des Fluoreszenz-Monitors reichte aus, um sowohl die Ho^{3+} - als auch die Er^{3+} -Fluoreszenz zu erfassen.

Die beschriebene Technik ist bezüglich der Analyse spezifischer Lanthanoid-Ionen sehr selektiv. Diese Selektivität sei hier am Beispiel einer CaF_2 -Fällung demonstriert, die Ho^{3+} und Er^{3+} enthält, zwei Lanthanoid-Ionen mit sehr ähnlichen Energieniveaus. Das Spektrum in Abbildung 13 zeigt, daß

die Anregungsübergänge nahe beieinander liegen. Die Fluoreszenzübergänge sind ebenfalls recht nahe benachbart. Die Linien sind alle ausreichend scharf, so daß sowohl Ho als auch Er individuell angeregt werden können. Die Selektivität ist letztlich durch die schwachen Schwingungs-Seitenbanden begrenzt, die jeden elektronischen Übergang begleiten^[2,3]. Die Schwingungs-Seitenbanden treten in Erscheinung, da die elektronischen Zustände der Lanthanoide schwach an das Gitter gekoppelt sind und sich der Schwingungszustand des Gitters gleichzeitig mit einem elektronischen Wechsel verändern kann. Schwingungsvorgänge führen zur Absorption oder Emission eines Gitterphonons. Wenn die Experimente bei tiefen Temperaturen ausgeführt werden, was üblich ist, um schmale Linienprofile zu erhalten, dann brauchen nur Phononenemissions-Prozesse berücksichtigt zu werden. Schwingungs-Seitenbanden sind viel schwächer als die reinen Elektronenübergänge; ihre Form gibt die Phononenzustandsdichte bei verschiedenen Energien und das Ausmaß der Kopplung zwischen einem Phonon besonderer Symmetrie und den elektronischen Niveaus wieder. Abbildung 14 zeigt die Schwingungs-Seitenbanden für

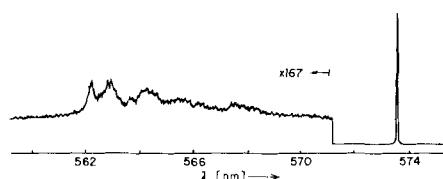


Abb. 14. Struktur der Schwingungs-Seitenbanden für den $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Übergang von $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$. Die Empfindlichkeit ist für die kürzeren Wellenlängen um den Faktor 167 vergrößert worden, damit die Merkmale der Schwingungs-Seitenbanden sichtbar werden.

einen einzigen, rein elektronischen Übergang in $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$. Das Maximum der Seitenbanden ist etwa 10³mal schwächer als der dazugehörige elektronische Übergang, der in Abbildung 14 rechts zu sehen ist. Diese Selektivität ist sowohl im Anregungs- als auch im Emissionspektrum erreichbar und führt daher zu einem Unterdrückungsfaktor von 10⁶ für Ionen, die benachbarte Linien haben. Bei Linien, die außerhalb des Bereichs der Schwingung-Seitenbanden liegen (dieser Bereich hängt von der maximalen Phononenenergie des Gitters ab; für CaF_2 sind dies ca. 370 cm⁻¹), wird der Unterdrückungsfaktor größer sein. Diese Selektivität ist mehr als ausreichend für Multielementanalysen von Proben, die alle Lanthanoide enthalten.

3.2. Analyse der nicht-fluoreszierenden dreiwertigen Ionen

Das Cluster-Verhalten, das bei hohen Konzentrationen an Lanthanoiden beobachtet wird, weist einen Weg zur Ausdehnung der Methode auf andere Ionen, die nicht fluoreszieren können. Wenn man La^{3+} bestimmen möchte (La^{3+} ist ein Lanthanoid-Ion, das keine angeregten Niveaus in der 4f-Elektronenkonfiguration hat), könnte man $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ in Gegenwart einer hohen Er^{3+} - und einer unbekannten La^{3+} -Konzentration ausfällen. Dabei würden sich sehr viele Er^{3+} -Cluster (mit zwei Er^{3+} -Ionen) bilden, von denen einige auch ein La^{3+} -Ion enthielten. Wegen der unterschiedlichen Ionenradien von La^{3+} und Er^{3+} wäre die Kristallfeldaufspaltung der Er^{3+} -Ionen in den La^{3+} -haltigen Clustern geringfügig anders als die der Er^{3+} -Ionen in den reinen Er^{3+} -Clu-

stern. Indem die Kristallfeldniveaus der La^{3+} -haltigen Cluster selektiv angeregt werden, kann man ein Spektrum nur von diesen Clustern bekommen. Dieses Vorgehen würde ein Verhältnis von 1:1 zwischen dem nicht-fluoreszierenden und dem fluoreszierenden Ion festsetzen. Die Empfindlichkeit der Technik hängt davon ab, wie gut man das fluoreszierende Ion messen kann. Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß durch die beschriebene Methode sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden können. Die Selektivität hängt davon ab, wie gut die Spektrallinien des nachzuweisenden Ions von den Linien der anderen Plätze getrennt werden können.

Bei diesem analytischen Verfahren gibt es natürlich ein Hauptproblem: Der Erfolg hängt davon ab, daß man die schwachen Linien der Cluster, die das nachzuweisende Ion enthalten, und die viel stärkeren Linien der reinen Cluster unterscheiden kann. Da der Abstand zwischen den Linien nicht sehr groß sein dürfte, sollte man erwarten, daß die untere Nachweisgrenze durch die Selektivität der Anregung festgelegt ist. Diese Beschränkung kann überwunden werden, indem man die nicht-resonante Energieübertragung zwischen Ionen in einem Cluster ausnutzt. Die Geschwindigkeiten dieser Prozesse können für fluoridkompensierte Cluster aus Abbildung 4 abgeschätzt werden. Die Energiedifferenz läßt sich dadurch bestimmen, daß die Energieniveaus von Doppelionen konstruiert werden, die sämtliche möglichen Energiezustände für zwei Ionen enthalten. Die Doppelionen-Niveaus für Er sind in Abbildung 15 zu sehen. Die

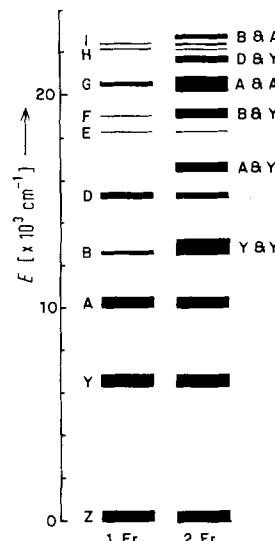


Abb. 15. Links: Elektronische Energieniveaus für ein einzelnes Er^{3+} -Ion. Rechts: Mögliche Niveaus für zwei Er^{3+} -Ionen („Doppelionen“).

Lücke unter dem D-Niveau ist groß genug für D, um zu fluoreszieren, während die Lücke unter dem E-Niveau zu klein dafür ist. Ein Cluster, der zwei Er^{3+} -Ionen enthält, sollte daher keine Fluoreszenz aus dem E-Niveau aufweisen, während das D-Niveau fluoreszieren wird. Wenn eines dieser Er^{3+} -Ionen durch ein La^{3+} -Ion ersetzt wird, das keine elektronischen Niveaus hat, dann stimmen die Doppelionen-Niveaus des Er-La-Dimers mit den Niveaus eines einzelnen Er^{3+} -Ions überein, und sowohl das E- als auch das D-Niveau können fluoreszieren. Das Fluoreszenzspektrum aus dem E-Niveau kann nur Beiträge von den Er^{3+} -Ionen enthalten, die mit La^{3+} gepaart sind, während die Fluoreszenz der reinen Er^{3+} unterdrückt sein wird.

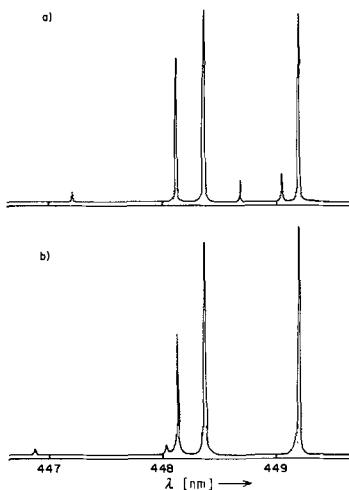


Abb. 16. Anregungsspektrum des $Z \rightarrow H(^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2})$ -Übergangs für eine CaF_2 -Füllung, die 0.02 Mol-% Er^{3+} und a) 0.02 Mol-% La^{3+} oder b) 0.02 Mol-% Ce^{3+} enthält. Die Linien der Er-La- oder Er-Ce-Cluster sind durch Vergleich mit Abb. 7c zu erkennen. Eine dritte Linie von einem Er-Ce-Cluster wird von der Linie bei 448.4 nm verdeckt.

Beispiele typischer Anregungsspektren für den Nachweis von La^{3+} und Ce^{3+} werden in Abbildung 16 gezeigt, wobei die Fluoreszenz der E-Niveaus mit einem Breitband-Instrument aufgezeichnet wurde. Man beachte das Fehlen von Linien der reinen Er-Cluster. Die relativen Linienlagen und die Intensitäten sind mit denen der reinen Er-Cluster vergleichbar (Abb. 9). Bei den gemischten Clustern fehlt allerdings die Austausch-Aufspaltung, und die Linien sind verschoben. Anscheinend gibt es keine einfache Korrelation zwischen den Verschiebungen und den Radien der nachzuweisenden Ionen. Bei dieser Technik bleibt die Empfindlichkeit des direkten Nachweises der Lanthanoide erhalten, und die Maxima der nachzuweisenden Spezies lassen sich durch selektive Anregung sehr hübsch trennen. Die Technik wurde erfolgreich zu Analyse von Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} und Lu^{3+} angewendet, wobei die Fluoreszenz von Er^{3+} aufgenommen wurde. Das sind gerade diejenigen Ionen, die nicht direkt bestimmt werden können. Die direkt erfaßbaren Ionen unterdrücken die Fluoreszenz von Er^{3+} , falls sie in ein Dimer eingebaut werden, und stören daher nicht. Die soeben beschriebene Methode ist somit komplementär zur direkten Methode. Alle diese Untersuchungen sind neuesten Datums, und es gibt noch viel zu tun. Wir sind über diese ersten Ergebnisse sehr erfreut und erwarten, daß die Methode sich für die praktische Anwendung eignet.

3.3. Analyse nicht-fluoreszierender Ionen unter Verwendung der Ladungskompensation

Die Vorstellung, eine 1:1-Assoziation zwischen dem nachzuweisenden und dem fluoreszierenden Ion zu erzeugen, dessen Fluoreszenz durch das nachzuweisende Ion modifiziert wird, kann auf andere Metall-Ionen ausgedehnt werden, wenn man die Ladungskompensation zur Förderung der Assoziation heranzieht. In einer beliebigen binären Verbindung M_mX_n , in der M ein nicht dreiwertiges Kation ist, erfordert ein dotierendes dreiwertiges Lanthanoid-Ion eine Ladungskompensation. Diese kann eine intrinsische Kompensation, z. B. eine Leerstelle im Gitter, oder eine extrinsische Kompensation sein. Eine extrinsische Kompensation

läßt sich auf mehreren Wegen erreichen. Wenn M ein zweiwertiges Kation ist, kann die Ladung des Lanthanoid-Ions kompensiert werden, indem ein anderes M-Ion durch ein einwertiges Kation ersetzt wird. In diesem Fall sind nur solche einwertigen Kationen geeignet, deren Ionenradien mit denen der Lanthanoid-Ionen vergleichbar sind, weil beide einen Gitterplatz des M-Ions einnehmen. Die Ladung des Lanthanoid-Ions kann auch dadurch kompensiert werden, daß man ein X-Anion durch ein anderes Anion mit einer zusätzlichen negativen Ladung ersetzt. Wenn M vierwertig ist, kann die Ladung des Lanthanoid-Ions kompensiert werden, indem man ein anderes M-Kation durch ein fünfwertiges Kation ersetzt, dessen Radius mit dem des Lanthanoid-Ions vergleichbar ist, oder indem man ein X-Anion durch ein Anion ersetzt, dessen negative Ladung um eine Einheit kleiner ist.

Weniger Einschränkungen sind bei ternären Verbindungen $M_mA_nX_p$ erforderlich. Falls M wiederum ein nicht dreiwertiges Kation ist, das durch ein dreiwertiges Lanthanoid-Ion ersetzt wird, sind dieselben Arten einer Ladungskompensation wie im binären System möglich. Zusätzlich kann das A-Ion durch ein anderes Ion ersetzt werden, das einen ähnlichen Radius hat. Da A weitgehend variiert werden kann, kommen Ionen der meisten Elemente des Periodensystems für eine mögliche Ladungskompensation in Frage. Wenn M ein zweiwertiges Kation und A ein Kation ist, kann die Ladung des Lanthanoid-Ions kompensiert werden, indem ein A-Ion durch ein Ion mit einer um Eins geringeren positiven Ladung ersetzt wird.

Wenn M ein vierwertiges Kation ist, läßt sich die Ladung dadurch kompensieren, daß A durch ein Ion mit einer um Eins höheren positiven Ladung ersetzt wird.

Das Lanthanoid-Ion und das die Ladung kompensierende Ion haben entgegengesetzt gleiche effektive Ladungen bezüglich des Gitters und tendieren daher infolge ihrer Coulomb-Anziehung zur Assoziation. Wenn das kompensierende Ion in die Nähe des Lanthanoid-Ions kommt, ändert es das Kristallfeld am Ort des Lanthanoids in eindeutiger Weise. Die neuen Kristallfeld-Niveaus können in Gegenwart vieler anderer Plätze selektiv angeregt oder aufgezeichnet werden. Wenn das nachzuweisende Ion die Ladung kompensiert, kann man sowohl die Lage als auch die Intensität der Linie heranziehen, um das Ion qualitativ nachzuweisen bzw. quantitativ zu bestimmen. Dieser Methode wurde die Kurzbezeichnung SEPIL (selective excitation of probe ion luminescence) gegeben.

Zunächst mußten Vorschriften und Richtlinien für die Suche nach Systemen und Techniken entwickelt werden, mit denen diese Vorstellungen in die Praxis umgesetzt werden können. Eines der ersten Probleme ist die Untersuchung sehr vieler Materialien, die noch dazu auf mehreren Wegen hergestellt werden können. Weiterhin enthält ein beliebiges Material im allgemeinen mehrere Plätze, die ihren individuellen Satz von Linien haben. Obwohl es die selektive Anregung ermöglicht, Linien in einem Spektrum nach den Plätzen zu klassifizieren, braucht man dafür viel Zeit, weil man insbesondere nicht weiß, wo die Linien sind. Da die Linien sowohl in der Fluoreszenz als auch in der Anregung scharf sind, muß man zu Beginn der Untersuchung eines Materials Zeit aufbringen, nur um die Lage der Linien zu bestimmen.

Die Liniensuche wird erleichtert, wenn man ein Eu^{3+} -Ion als Sonde verwendet. Eu^{3+} hat einen Singulett-Grundzu-

stand (7F_0) und einen Singulett-Anregungszustand (5D_0)^[2]. Zwischen diesen beiden Zuständen kann sowohl in Fluoreszenz ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) als auch in Absorption ($^7F_0 \rightarrow ^5D_0$) nur ein Übergang stattfinden. Wenn man die Fluoreszenz eines Materials mit sehr großer Bandbreite aufzeichnet, so daß die gesamte Fluoreszenz erfaßt wird, und wenn man die Anregungswellenlänge eines Farblasers mit geringer Bandbreite über den Bereich des $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Übergangs fährt, wird das erhaltene Anregungsspektrum eine Linie von jedem Platz enthalten. So kann man in einer einzigen Abtastung die gesamte Information über die vorhandenen Plätze und einen Hinweis auf deren Konzentration gewinnen. Es ist allerdings möglich, daß die Linien von zwei Plätzen zufällig bei der gleichen Wellenlänge auftreten. Ein solcher Vorfall kann erkannt werden, indem man die vielen anderen Übergänge von Eu^{3+} heranzieht. Natürlich ist man nicht auf Eu^{3+} als Sonde beschränkt, nachdem man die ersten Experimente durchgeführt hat. Es kann dasjenige Lanthanoid-Ion ausgewählt werden, das im vorliegenden Fall die größte Empfindlichkeit und Selektivität hat.

Nicht jedes Material eignet sich für derartige Experimente. Folgende Kriterien können bei der Vorauswahl herangezogen werden:

1. Die Nahordnung um ein zudotiertes Lanthanoid-Ion muß so hoch sein, daß Übergänge mit scharfen Linien auftreten.
2. Das Lanthanoid-Ion und das nachzuweisende Ion müssen im Gitter eingebaut sein.
3. Das Lanthanoid-Ion und das nachzuweisende Ion müssen miteinander assoziiert sein.
4. Das Material darf die Fluoreszenz der Lanthanoide nicht unterdrücken.

Wir haben zunächst immer in Vorversuchen geprüft, ob das untersuchte Material diesen Anforderungen genügt. Falls das Material die Fluoreszenz unterdrückt, läßt sich wenig damit anfangen. Bei der Herstellung der Proben gibt es aber viele Variable, von denen es abhängen kann, ob ein Material die anderen Anforderungen erfüllt. Zu diesen Variablen gehören die Probenpräparation (Fällung aus einer Lösung, Festkörperreaktion, Abkühlen einer Schmelze, Schmelzflußreaktion, Verdampfen des Lösungsmittels, usw.), die Temperatur beim Tempern, die Art der Reagenzien und die Valenzzustände des zudotierten Ions, die Methode der Dotierung (Mitfällung, Diffusion, Festkörperreaktion), das Gefäßmaterial und die Atmosphäre über dem Material während der Herstellung. Eine Verunreinigung muß während der Vorversuche sorgfältig verhindert werden, bevor man weiß, gegenüber welchen Ionen ein Material empfindlich ist. Sobald eine Herstellungsmethode gefunden ist, die zu scharfen Linien und guten Intensitäten führt, können dem Material mehrere nachzuweisende Ionen zugegeben werden. Dann wird das $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Anregungsspektrum aufgenommen, um zu sehen, ob neue Plätze durch Assoziation zwischen den Lanthanoid-Ionen und den nachzuweisenden Ionen entstanden sind. Die Herstellungsvariable, insbesondere die Temperatur beim Tempern und die Art der Reagenzien, werden auch die Assoziation beeinflussen. Identifizierung und Entwicklung geeigneter Materialien sind daher verwickelte Prozeduren. Man hofft, daß mit zunehmender Erfahrung an repräsentativen Materialien auch wirksamere Methoden zur Herstellung geeigneter Materialien entwickelt werden können.

Wir haben uns bei den Vorversuchen außerdem auf Materialien beschränkt, die erhitzt werden können, um die Zahl der Gitterstörungen zu verringern, um die Diffusion der Ionen als Voraussetzung der Assoziation zu erleichtern und um in einem Temperaturbereich tempern zu können, in dem Assoziation auftreten kann. Wir haben Materialien verwendet, deren Kationen ähnliche Ionenradien wie die Lanthanoide haben, und wir haben solche Ionen zum Nachweis ausgewählt, deren Ionenradien etwa ebenso groß wie der Radius des Gitterions sind, das sie ersetzen.

Das erste geeignete System war $BaSO_4 : Eu^{3+}, PO_4^{3-}$. Nach Zusatz von $EuCl_3$ und Na_2SO_4 zu einer Lösung, die Spuren von PO_4^{3-} enthielt, wurde $BaSO_4$ mit $BaCl_2$ ausgefällt^[73]. Dabei wurden Eu^{3+} und PO_4^{3-} mit dem $BaSO_4$ gefällt. Das Anregungsspektrum der ungetrockneten Fällung ist komplex und zeigt, daß mindestens neun Plätze vorhanden sind. Zwei Plätze werden nur bei Anwesenheit der PO_4^{3-} -Ionen gefunden, welche die Eu^{3+} -Ladung kompensieren. Das Spektrum ist jedoch schwach aufgelöst und kann nicht leicht zur PO_4^{3-} -Analyse verwendet werden. Wenn die Fällung erhitzt wird, verändern sich das Spektrum und die Platzverteilung. Die Plätze, die Assoziate mit PO_4^{3-} entsprechen, und viele der anderen Plätze verschwinden. Durch Erhitzen des Niederschlags auf 800 bis 1000 °C wird das Spektrum schärfer, und es erscheint eine neue, starke Linie, die proportional zur PO_4^{3-} -Konzentration ist. Das Anregungsspektrum einer bei 940 °C geglühten $BaSO_4$ -Fällung ohne und mit PO_4^{3-} ist in Abbildung 17a bzw. 17b wiedergegeben. Die Linie bei 578.2 nm entspricht dem Platz, der PO_4^{3-} enthält. Es sei darauf hingewiesen, daß in Gegenwart von PO_4^{3-} einige andere Plätze verschwinden, z. B. der Platz, dessen Linie bei 574.9 nm erscheint. Dieser Effekt dürfte auf einer Verschiebung des Festkörperequilibriums durch die PO_4^{3-} -Zugabe beruhen (weiterführende Diskussion s. u.).

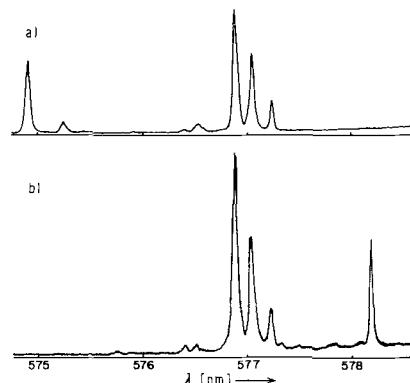


Abb. 17. Anregungsspektrum des $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Übergangs in $BaSO_4 : Eu^{3+}$: a) ohne PO_4^{3-} und b) mit 4 ppm PO_4^{3-} in der Na_2SO_4 -Lösung.

Um die Übergänge der PO_4^{3-} -Plätze von denen der anderen Plätze im Spektrum abzutrennen, können die weiter oben beschriebenen Methoden angewendet werden. Wenn wir berücksichtigen, daß die PO_4^{3-} -Linie bei 578.2 nm in Abbildung 17b einen $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Anregungsübergang repräsentiert, der gleich gut in Fluoreszenz ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) beobachtet werden kann, so können wir einen Monochromator auf 578.2 nm abstimmen und mit der Wellenlänge des Farblasers den Spektralbereich des elektronischen 5D_2 -Multipletts durchfahren. Der 5D_2 -Zustand mit $J=2$ wird $(2J+1)$ Kristalfeld-

niveaus haben. Vom $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ -Übergang kann daher erwartet werden, daß er fünf Übergänge für jeden Platz hat. Abbildung 18 zeigt das beobachtete Spektrum. Es enthält genau fünf Linien, und es gibt keine Hinweise auf Linien von anderen Plätzen, wie man es aufgrund der gut aufgelösten Linien in Abbildung 17 erwarten sollte. Abbildung 18 demonstriert erneut die hohe Selektivität der Technik für spezielle nachzuweisende Ionen.

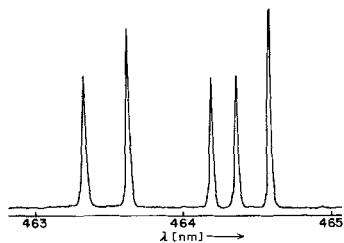


Abb. 18. Platz-spezifisches Anregungsspektrum des $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ -Übergangs in $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{3+}$, PO_4^{3-} , das durch Aufzeichnung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs bei 578,2 nm für den PO_4^{3-} -Platz erhalten wurde.

Es sind auch andere geeignete Materialien für dieses Verfahren gefunden worden. Zwei Beispiele sind in Abbildung 19 und 20 gezeigt: das $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Anregungsspektrum von undotiertem und mit Zr^{4+} dotiertem $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ bzw. von undotiertem und mit Nb^{5+} dotiertem $\text{CdMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$. In den Spektren erscheinen neue Linien, die charakteristisch für die Anwesenheit von Zr^{4+} bzw. Nb^{5+} sind und für deren Analyse herangezogen werden können. In anderen Systemen sind Analysenlinien für Li^+ , Na^+ , V^{5+} , Ta^{5+} , Cu^+ , Ag^+ , Bi^{3+} , Sb^{5+} , As^{5+} , Hg^+ und S^{2-} gefunden worden. Die Arbeit an diesen Systemen wird fortgesetzt.

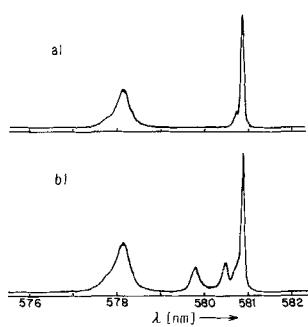


Abb. 19. $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Anregungsspektrum, durch Breitbandaufzeichnung einer $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Probe mit a) Eu^{3+} - und b) Eu^{3+} - und Zr^{4+} -Zusatz erhalten.

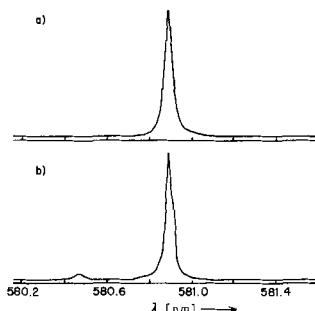


Abb. 20. $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Anregungsspektrum, durch Breitbandaufzeichnung einer CdMoO_4 -Probe mit a) Eu^{3+} - und b) Eu^{3+} - und Nb^{5+} -Zusatz erhalten.

Die Zugabe eines zu analysierenden Ions zu einem System kann auch andere Effekte hervorrufen. In vielen Fällen erschienen Linien nicht, die für einen Platz des Lanthanoid- und des Analysen-Ions charakteristisch sind, während Linien für einen Platz intrinsisch kompensierter Lanthanoid-Ionen bei Zugabe eines ladungskompensierenden Ions verschwinden. Abbildung 21 zeigt dies für $\text{PbMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Die beiden Linien im $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Anregungsspektrum (Abb. 21a) belegen, daß es zwei intrinsische Hauptplätze für das Material gibt. Wenn As^{5+} zur Ladungskompensation zugesetzt wird, nimmt die Intensität der Hauptlinie drastisch zu, und die schwächere Linie verschwindet. Selbstverständlich hat As^{5+} einen Einfluß auf die Platzverteilung – aber neue Linien werden nicht gebildet.

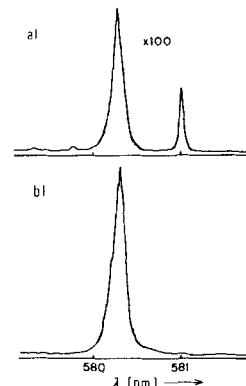


Abb. 21. $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Anregungsspektrum, durch Breitbandaufzeichnung einer PbMoO_4 -Probe mit a) Eu^{3+} - und b) Eu^{3+} - und As^{5+} -Zusatz erhalten.

Sogar noch einschneidendere Veränderungen werden für $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{3+}$ gefunden. Abbildung 22a zeigt das Spektrum von $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ohne extrinsische Ladungskompensation. Eu^{3+} besetzt einen intrinsischen Platz. Wenn PO_4^{3-} zur Ladungskompensation zugegeben wird, bildet sich ein vollständig neuer Satz von Linien, und die „intrinsische“ Linie ist nicht mehr zu sehen (Abb. 22b).

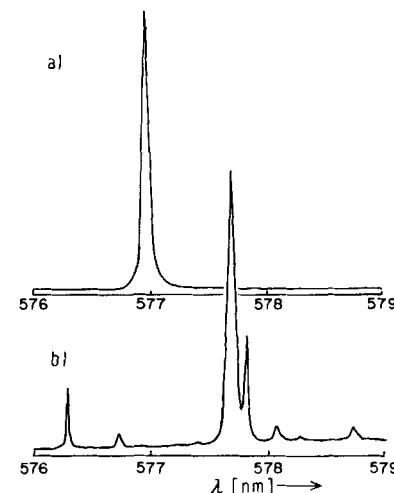
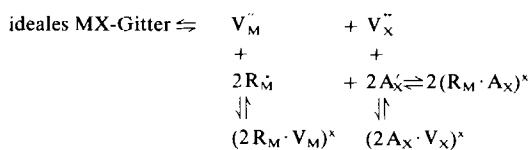


Abb. 22. $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Anregungsspektrum, durch Breitbandaufzeichnung einer SrSO_4 -Probe mit a) Eu^{3+} - und b) Eu^{3+} - und $5 \mu\text{g}/\text{ml} \text{PO}_4^{3-}$ -Zusatz erhalten.

Alle bisher besprochenen Beispiele sind für praktische Anwendungen noch nicht geeignet, da die Intensität der Analysenlinie eine nichtlineare Funktion der Konzentration ist. Bei hohen Konzentrationen wird die Intensität konstant,

während sie bei niedrigen Konzentrationen so stark abfällt, daß man in den meisten Fällen unterhalb von etwa 50 ppb nicht arbeiten kann. Wenn dieses Problem beseitigt wäre, hätte die Technik ähnliche charakteristische Merkmale wie die ausgezeichneten Methoden zur Lanthanoid-Analyse, die in Abschnitt 2.1 und 2.2 beschrieben wurden.

Um Einblick in die Gründe für das beobachtete Verhalten zu bekommen, betrachten wir die Festkörpergleichgewichte. Wir gehen von einer binären Verbindung MX aus, in der M und X zweiwertig sind und nehmen an, daß die vorherrschenden Defekte von MX Schottky-Defekte sind, d. h. Kationen- und Anionen-Leerstellen. Ein dreiwertiges Lanthanoid-Ion, R^{3+} , und ein dreiwertiges Analysen-Anion, A^{3-} , sind als Dotierungselemente zugegen. Es liegen folgende Gleichgewichte vor:



wobei die Bezeichnungen nach Kröger-Vink^[45] verwendet wurden. Man beachte die Ähnlichkeit zwischen diesen Gleichgewichten und z. B. den vertrauten EDTA-Gleichgewichten, die von analytischem Interesse sind. Die intrinsischen Leerstellen V_M° und V_X° spielen die Rolle von H^+ und OH^- , die durch Dissoziation des Lösungsmittels H_2O entstehen. Die Spezies $(2R_M \cdot V_M)^{\circ}$ ist analog zu den Metallhydroxid-Komplexen, die sich in wässriger Lösung bilden, und die Spezies $(2A_X \cdot V_X)^{\circ}$ ist analog zu den unterschiedlich protonierten Spezies der schwachen Säure EDTA. Die Spezies $(R_M \cdot A_X)^{\circ}$ ist der analytisch wichtige Komplex, an dessen Beobachtung wir interessiert sind; er entspricht dem Metall-EDTA-Chelat. Es ist bekannt, daß der Schlüssel zur Verwendung von EDTA als Chelatierungsreagens in der Einstellung des pH-Wertes liegt. In einer zu sauren Lösung dissoziert das Chelat, während aus einer zu basischen Lösung das Metallhydroxid ausfällt. Man könnte erwarten, daß dieselben Vorstellungen auf die Defektgleichgewichte anwendbar sind, wobei dann die V_M° - und V_X° -Konzentrationen eingestellt werden müssen. In den angegebenen Beispielen war dies nicht der Fall. Die Zugabe des zu analysierenden Ions würde die Konzentration an V_X° um einen Betrag erhöhen, der von der Stabilität des $(2A_X \cdot V_X)^{\circ}$ -Paars abhängt, und als Folge davon würde die V_M° -Konzentration abnehmen. Daraufhin würde die Spezies $(2R_M \cdot V_M)^{\circ}$ bevorzugt dissoziieren. Die Zugabe der zu analysierenden Ionen hat in dieser Situation zwei Auswirkungen – die Verschiebung der Defektgleichgewichte und die Bildung der analytisch interessanten $(R_M \cdot A_X)^{\circ}$ -Paare. Ein analytisches Verfahren sollte jedoch die relevanten Gleichgewichte durch geeignete Puffer bei den optimalen Werten festhalten, während das zu analysierende Ion zugesetzt wird. Man kann vermuten, daß die fehlende Pufferung die Ursache für die nichtlinearen Eichkurven und den plötzlichen Abfall der Intensität bei kleinen Konzentrationen ist. Die Situation ist analog wie beim nichtlinearen Verhalten, das bei den Fluorid-kompensierten Lanthanoid-Ionen in CaF_2 beobachtet wurde; Die Art der Nichtlinearität stimmt überein. Wir untersuchen zur Zeit die Beeinflussung dieser Gleichgewichte durch die Atmosphäre über dem Reaktionsgefäß und durch Zugabe anderer Ionen mit abweichender Wertigkeit.

Diese Vorstellung ermöglicht es auch, das Verhalten der Materialien nach Zugabe des zu analysierenden Ions A^{3-} zu beschreiben. Wenn die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von $(R_M \cdot A_X)^{\circ}$ viel größer ist als die Konstanten der anderen Gleichgewichte, so wird bei A^{3-} -Zugabe die Spezies $(R_M \cdot A_X)^{\circ}$ gebildet und die Dissoziation der Spezies $(2R_M \cdot V_M)^{\circ}$ erzwungen. Ein solches Verhalten wird in Abbildung 22 gezeigt. Falls die Bildungskonstanten sowohl für die Spezies $(R_M \cdot A_X)^{\circ}$ als auch für $(2R_M \cdot V_M)^{\circ}$ sehr groß sind, wird die A^{3-} -Zugabe zur Bildung neuer Linien führen, ohne die Linien der intrinsischen Plätze zu zerstören. Man kann dann ein Verhalten erwarten, wie es in Abbildung 19 und 20 gezeigt ist. Bei kleinen Bildungskonstanten der Spezies $(R_M \cdot A_X)^{\circ}$ und $(2A_X \cdot V_X)^{\circ}$ wird die Konzentration an V_X° durch den A^{3-} -Zusatz erhöht, was die V_M° -Konzentration verringern und die Dissoziation von $(2R_M \cdot V_M)^{\circ}$ bewirken wird. In diesem Fall könnte sich das System ähnlich wie in Abbildung 21 verhalten.

Dieses eben vorgestellte Bild ist ziemlich spekulativ und nicht als eindeutige Erklärung experimenteller Beobachtungen gedacht. Es ist natürlich zu stark vereinfacht und läßt viele wichtige Faktoren aus, z. B. die Wechselwirkung mit anderen Fehlstellen und Verunreinigungen, die Gleichgewichte mit Spezies aus der Atmosphäre und mit dem Reaktionsgefäß, die Verteilungskoeffizienten in die verschiedenen Phasen und die Möglichkeit, mehrere Arten von Defekten zu haben. Es reicht sicherlich nicht aus, um das komplexe Verhalten des $BaSO_4$ -Systems zu erklären (Abb. 17). Mit dem Bild sollen vielmehr die wesentlichen Punkte der Analysenmethode gezeigt werden, um vorhandene Beobachtungen zu ordnen und um Ideen für die zukünftige Arbeit zu entwickeln. Das Bild ist allenfalls ein Entwurf, und man kann erwarten, daß es sich wesentlich ändern wird, sobald weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet vorliegen.

3.4. Analyse mit reinen Lanthanoid-Verbindungen

Es gibt andere Methoden, durch die ein zu analysierendes Ion veranlaßt werden kann, sich mit einem fluoreszierenden Ion zu assoziieren. Bei einer der einfachsten wird eine reine, fluoreszierende Lanthanoid-Verbindung in Anwesenheit des zu analysierenden Ions hergestellt. Alles, was in das Lanthanoid-Gitter eindringt, wird viele Lanthanoid-Ionen stören und zu neuen Plätzen für sie führen, die spektroskopisch erkannt werden können. Wiederum ist die Selektivität der Schlüssel zum Erfolg. Der Platz des Analysen-Ions muß in Gegenwart einer viel größeren Besetzung von intrinsischen Plätzen gemessen werden. Man ist in der Wahl der Lanthanoide, die als Kation des Gitters in Frage kommen, stark eingeschränkt, da eine schnelle Excitonewanderung zur Unterdrückung von Ionen führt und Energieübertragungsprozesse eine Fluoreszenz der meisten reinen Materialien verhindern^[66]. Im allgemeinen kann eine Fluoreszenz von Eu^{3+} , Tb^{3+} - und Yb^{3+} - (und gelegentlich von Gd^{3+} -Verbindungen) erhalten werden, deren große Energielücken eine wirksame Energieübertragung unterbinden.

$Eu_2(SO_4)_3$ ($:PO_4^{3-}$) wurde durch rasches Verdampfen einer $Eu_2(SO_4)_3$ -Lösung in Gegenwart von PO_4^{3-} hergestellt. Das $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Anregungsspektrum dieses Materials ist in Abbildung 23 (unten) zu sehen. Es enthält eine sehr intensive und scharfe Linie sowie eine Bande bei höheren Wellenlängen, deren Intensität von Probe zu Probe schwankt. Zwei zu-

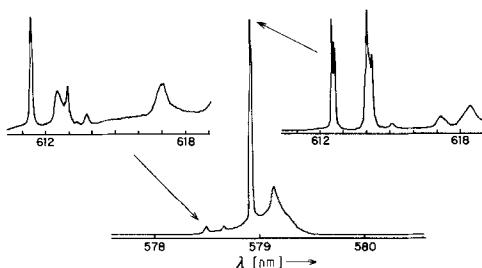


Abb. 23. Unten: $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Anregungsspektrum von $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, das aus einer Lösung mit $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l PO_4^{3-} erhalten wurde. Oben: Fluoreszenzspektren für eine Abstimmung des Farblasers auf jeweils eine der markierten Linien ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang).

sätzliche schwache Linien erscheinen bei kurzen Wellenlängen; die Intensitäten sind proportional zur PO_4^{3-} -Konzentration. Infolge der sehr intensiven, intrinsischen Linie in der Nachbarschaft scheint es schwierig zu sein, diese Linien bei viel kleineren PO_4^{3-} -Konzentrationen zu messen, doch lassen sich diese Linien selektiv anregen, und man erhält Fluoreszenzspektren, in denen keine Fluoreszenz des intrinsischen Hauptplatzes erscheint. Abbildung 23 zeigt dies oben links für die schwache Linie bei 578.5 nm; oben rechts ist das Spektrum bei Anregung der intrinsischen Hauptlinie bei 578.9 nm gezeigt. Die selektive Anregung ermöglicht es, die Fluoreszenz dieses PO_4^{3-} -Platzes bis herab zu 0.3 ppm PO_4^{3-} zu verfolgen, wo sie durch die Untergrund-Fluoreszenz verdeckt wird.

Ein Nachteil bei dieser Arbeit war die fehlende Möglichkeit, den PO_4^{3-} -Platz selektiv unter Ausnutzung anderer angeregter Niveaus anzuregen. Zeichnet man z. B. irgendeine der Linien auf, die in Fluoreszenz auftreten und in Abbildung 23 gezeigt sind, während ein Anregungsspektrum des $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ -Übergangs erhalten wird, sind alle Anregungsspektren gleich. Eine beliebige Anregung im 5D_2 -Multiplett führt genau zum gleichen Fluoreszenzspektrum. Dieses Verhalten lässt vermuten, daß eine schnelle Energieübertragung von den angeregten 5D_2 - oder 5D_1 -Zuständen zu demjenigen Eu^{3+} -Platz auftritt, der die geringste 5D_0 -Energie hat. Der untere Teil von Abbildung 23 zeigt, daß die PO_4^{3-} -Plätze 5D_0 -Zustände haben, deren Energie höher liegt als die der anderen intrinsischen Plätze (da sie bei kürzeren Wellenlängen auftreten). Daher können sie Energie auf die intrinsischen Plätze übertragen. Wenn der 5D_0 -Zustand direkt angeregt wird, kann diese Energieübertragung zwischen den Plätzen nicht stattfinden, da wahrscheinlich die Phononen-Zustandsdichte bei diesen kleinen Energiedifferenzen zu gering für eine wirksame nicht-resonante Energieübertragung ist. Diese Deutung legt unmittelbar nahe, daß – falls die Einführung eines Analysen-Ions einen Eu^{3+} -Platz mit einem 5D_0 -Zustand unter dem der intrinsischen Plätze erzeugt – eine Energieübertragung zu diesem Platz sehr wirksam sein sollte und die Fluoreszenz-Intensität dieses Platzes erhöhen müßte. Ein solches System könnte von großem analytischem Interesse sein.

3.5. Analyse von komplexbildenden Reagentien

Eine andere Methode, eine Assoziation zwischen einem Lanthanoid-Ion als Sonde und dem zu analysierenden Ion herzustellen, ist die Bildung von Komplexen aus den beiden Ionen in wäßriger Lösung. Man ist wiederum in der Wahl der Lanthanoid-Ionen eingeschränkt, da die hohen Schwin-

gungsenergien des Wassers Multiphononenprozesse stark begünstigen. Nur die Ionen mit sehr großen Energielücken, wie Eu^{3+} , Tb^{3+} und Gd^{3+} , können fluoreszieren.

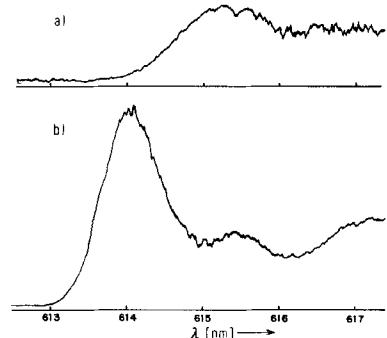


Abb. 24. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Fluoreszenzspektrum von a) einer EuCl_3 -Lösung und b) einer $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung.

Abbildung 24a zeigt das $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Fluoreszenzspektrum einer EuCl_3 -Lösung und Abbildung 24b das $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Fluoreszenzspektrum einer $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung. Obwohl die Linien ziemlich breit sind, kann die $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Fluoreszenz von der Fluoreszenz des nicht-komplexierten Eu^{3+} unterschieden werden. In Abbildung 25 sind die $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ -Anregungs-

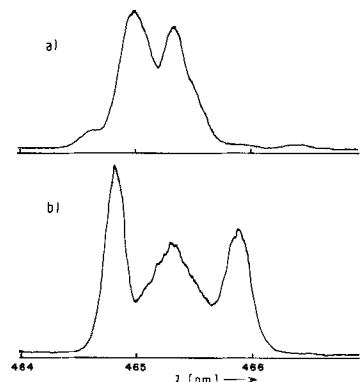


Abb. 25. $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ -Fluoreszenzspektrum von a) einer EuCl_3 -Lösung und b) einer $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung.

spektren des nicht-komplexierten und des komplexierten Eu^{3+} wiedergegeben. Auch hier sind die Linien breit, aber genügend getrennt, um zwischen nicht-komplexiertem und komplexiertem Eu^{3+} zu unterscheiden. Trotz der großen Linienbreite von gelöstem Eu^{3+} ergibt sich auf diese Weise eine gute Selektivität für NO_3^- , und zwar infolge der großen Linienauflösung sowohl im Anregungs- als auch im Fluoreszenzspektrum.

4. Schlußfolgerungen

In diesem Aufsatz haben wir gezeigt, wie die Laser-Anregungstechniken einen Weg eröffnen, um direkte Informationen über mikroskopische Einzelheiten der Clusterbildung in Fluoriten zu erhalten. EPR-Methoden sind dazu aus noch unbekannten Gründen nicht imstande. Die Bulk-Messungen, die früher durchgeführt wurden, erfordern theoretische Modelle, um mikroskopische Informationen zu gewinnen, und lassen die Selektivität vermissen, die für die Untersuchung der vielen Arten von Plätzen nötig ist. Die selektive

Anregung von Lanthanoid-Ionen als Sonden bietet einen neuen Lösungsweg für die Probleme. Dank ihrer Empfindlichkeit und Selektivität ermöglicht es die Laser-Anregungsmethode, Plätze in einem Material zu untersuchen, deren Konzentration sich um mehrere Größenordnungen unterscheidet. Man kann erwarten, daß die Laser- und Lanthanoid-Spektroskopie wegen dieser Vorteile bei Untersuchungen der grundlegenden chemischen Festkörperreaktionen eine größere Rolle als bisher spielen wird.

Wir haben ebenfalls eine völlig neue Methode für chemische Messungen im Spurenbereich beschrieben. Die direkte Anregung eines Lanthanoid-Ions ermöglicht es, in wäßriger Lösung 25 Teile eines Lanthanoids neben 10^{15} Teilen eines anderen Lanthanoids zu erkennen; die Selektivität für das speziell interessierende Lanthanoid ist hoch. Wir haben gezeigt, wie nicht-fluoreszierende Ionen mit einer ähnlichen Empfindlichkeit und Selektivität gemessen werden können, indem eine 1:1-Assoziation zwischen dem nicht-fluoreszierenden Analysen-Ion und einem fluoreszierenden Lanthanoid-Ion als Sonde hergestellt wird. Eine Ausdehnung dieses Verfahrens auf andere Ionen gelingt dadurch, daß z. B. die Ladungskompensation herangezogen wird, um eine 1:1-Paarbildung zwischen dem Analysen-Ion und dem fluoreszierenden Lanthanoid-Ion zu bewirken. Die Verfahren zur Lanthanoid-Analyse sind recht angenehm, und wir glauben, daß sie zur Zeit zu den besten Möglichkeiten für analytische Messungen an den Lanthanoiden gehören. Es gibt noch sehr viel zu tun, bevor praktikable Methoden für reale analytische Bestimmungen der anderen Elemente des Periodensystems verfügbar sind, aber die Methode verspricht viel.

In diesem Aufsatz wurden zwei Anwendungen des Gedankens beschrieben, die Lanthanoid-Ionen selektiv mit Lasern anzuregen und sie als Sonden für Untersuchungen an komplizierten Materialien zu verwenden. Wir glauben, daß es viele Anwendungsmöglichkeiten gibt, die es wert sind, geprüft zu werden. Die Spektren der Lanthanoide liefern Informationen über die Nahordnung in einem Material, und zwar mit einer Empfindlichkeit und Selektivität, die mit anderen Techniken schwer zu erreichen ist. Das sind gerade die Eigenschaften, die moderne Forscher benötigen, um fundamentale Prozesse verstehen zu lernen und um die Nachweissgrenzen weiter zu verbessern.

Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE74-24394 A-1 und DMR77-07765) unterstützt.

Eingegangen am 31. Juli 1978 [A 289]
Übersetzt von Dr. Reiner Kirchheim, Stuttgart

- [1] J. Becquerel, *Z. Phys.* 58, 205 (1929).
- [2] G. H. Dieke: *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Interscience, New York 1968.
- [3] B. G. Wybourne: *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Interscience, New York 1965.
- [4] R. B. Chesler, J. E. Geusic in F. T. Arecchi, E. O. Schulz-Dubois: *Laser Handbook* I. North-Holland, Amsterdam 1972, S. 325.
- [5] L. A. Rieseberg, M. J. Weber, *Prog. Opt.* 14 (1976).
- [6] B. DiBartolo: *Optical Interactions in Solids*. Wiley, New York 1968.
- [7] C. W. Rector, B. C. Pandey, H. W. Moos, *J. Chem. Phys.* 45, 171 (1966).
- [8] R. H. Heist, F. K. Fong, *Phys. Rev. B* 1, 2970 (1970).
- [9] R. E. Bradbury, E. Y. Wong, *Phys. Rev. B* 4, 690, 694, 702 (1971).
- [10] Yu. K. Voron'ko, A. A. Kaminskii, V. V. Osiko, *Sov. Phys. JETP* 23, 10 (1966).
- [11] A. A. Kaplyanskii, S. A. Basoon, V. A. Rachin, R. A. Titov, *Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 21, 438 (1975).
- [12] A. A. Kaplyanskii, S. A. Basoon, V. A. Rachin, R. A. Titov, *Fiz. Tverd. Tela* 17, 3661 (1975).

- [13] K. F. Renk, J. Deisenhofer, *Phys. Rev. Lett.* 26, 764 (1971).
- [14] W. E. Bron, W. Grill, *Phys. Rev. B* 16, 5303, 5315 (1977).
- [15] R. S. Meltzer, J. E. Rives, *Phys. Rev. B* 15, 2442 (1977).
- [16] P. M. Seltzer, W. M. Yen, *Phys. Rev. Lett.* 38, 858 (1977).
- [17] Yu. K. Voron'ko, A. A. Kaminskii, V. V. Osiko, *Sov. Phys. JETP* 22, 501 (1966).
- [18] Yu. K. Voron'ko, A. A. Kaminskii, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov, *JETP Lett.* 1, 120 (1965).
- [19] D. R. Tallant, J. C. Wright: *Proceedings of the 11th Rare Earth Research Conference* 1974.
- [20] D. R. Tallant, J. C. Wright, *J. Chem. Phys.* 63, 2074 (1975).
- [21] L. Dubicki, J. Ferguson, G. A. Osborne, I. Trabjerg: *Spectroscopie des Éléments de Transition et des Éléments Lourds dans les Solides*. No. 255 CRNS, Paris 1977.
- [22] W. Van Gool: *Principles of Defect Chemistry of Crystalline Solids*. Academic Press, New York 1966.
- [23] W. Hayes: *Crystals with the Fluorite Structure*. Clarendon Press, Oxford 1974.
- [24] N. B. Hannay: *Treatise on Solid State Chemistry*. Plenum Press, New York 1975.
- [25] C. N. R. Rao: *Solid State Chemistry*. Marcel Dekker, New York 1974.
- [26] J. B. Goodenough, M. S. Whittingham: *Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage*. American Chemical Society, Washington 1977.
- [27] A. D. Franklin, *J. Nonmetals* 1, 27 (1972).
- [28] A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, D. Steele, R. J. Taylor, B. T. M. Willis, *Solid State Commun.* 8, 171 (1970).
- [29] A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, M. J. Cooper, *J. Phys. C* 4, 3107 (1971).
- [30] D. Steele, P. E. Childs, B. E. F. Fender, *J. Phys. C* 5, 2677 (1972).
- [31] J. Makovsky, *Phys. Rev. Lett.* 15, 953 (1965).
- [32] I. B. Aizenberg, M. S. Orlov, A. L. Stolov, *Sov. Phys. Solid State* 15, 1240 (1973).
- [33] P. P. Yaney, D. M. Schaeffer, J. L. Wolf, *Phys. Rev. B* 11, 2460 (1975).
- [34] N. E. Kask, L. S. Kornienko, M. Fakir, *Sov. Phys. Solid State* 6, 430 (1964).
- [35] Kh. S. Bagdasarov, Yu. K. Voron'ko, A. A. Kaminskii, L. V. Krotova, V. V. Osiko, *Phys. Status Solidi* 12, 905 (1965).
- [36] Yu. K. Voron'ko, A. A. Kaminskii, V. V. Osiko, *Sov. Phys. JETP* 22, 295 (1966).
- [37] J. Fontanella, C. Andeen, *J. Phys. C* 9, 1055 (1976).
- [38] A. Edgar, H. K. Welsh, *J. Phys. C* 8, L336 (1975).
- [39] J. H. Chen, M. S. Donough, *Phys. Rev.* 185, 453 (1969).
- [40] C. Burely, F. Gonzales-Jimenez, P. Imbert, F. Varret, *J. Phys. Chem. Solids* 36, 683 (1975).
- [41] M. R. Mustafa, W. E. Jones, B. R. McGarvey, M. Greenblatt, E. Banks, *J. Chem. Phys.* 62, 2700 (1975).
- [42] E. L. Kitts, M. Ikeya, J. H. Crawford, *Phys. Rev. B* 8, 5840 (1973).
- [43] A. Edgar, C. A. Freeth, G. D. Jones, *Phys. Rev. B* 15, 5023 (1977).
- [44] C. Andeen, D. Lonk, J. Fontanella, *Phys. Rev. B* 16, 3762 (1977).
- [45] In diesem Aufsatz verwenden wir durchgehend die Bezeichnungsweise von Kröger-Vink (siehe [22]). Der Index kennzeichnet den Gitterplatz, das Symbol die Art der Besetzung, und der Exponent die effektive Ladung relativ zum Gitter. ' ist negativ, ' positiv, ' neutral.
- [46] F. K. Fong, *Prog. Solid State Chem.* 3, 135 (1966).
- [47] R. H. Heist, F. K. Fong, *Phys. Rev. B* 1, 2970 (1970).
- [48] M. J. Weber, R. W. Bierig, *Phys. Rev. A* 134, 1492 (1964).
- [49] U. Ranon, J. S. Hyde, *Phys. Rev.* 141, 259 (1966).
- [50] E. Secemski, W. Low, *J. Chem. Phys.* 64, 4240 (1976).
- [51] J. M. O'Hare, T. P. Graham, G. T. Johnston, *J. Chem. Phys.* 64, 4242 (1976).
- [52] F. K. Fong, *J. Chem. Phys.* 64, 4243 (1976).
- [53] A. D. Franklin, S. Marzullo, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 19, 135 (1971).
- [54] A. D. Franklin, U.S.N.T.I.S. AD Rep. 748259 (1971).
- [55] J. M. O'Hare, *J. Chem. Phys.* 57, 3838 (1972).
- [56] G. K. Miner, T. P. Graham, G. T. Johnston, *J. Chem. Phys.* 57, 1263 (1972).
- [57] M. R. Brown, K. G. Roots, J. M. Williams, W. S. Shand, C. Grater, H. F. Kay, *J. Chem. Phys.* 50, 891 (1969).
- [58] A. D. Franklin, *J. Chem. Phys.* 64, 1509 (1976).
- [59] C. R. A. Catlow, *J. Phys. C* 9, 1859 (1976).
- [60] D. R. Tallant, M. P. Miller, J. C. Wright, *J. Chem. Phys.* 65, 510 (1976).
- [61] D. R. Tallant, D. S. Moore, J. C. Wright, *J. Chem. Phys.* 67, 2897 (1977).
- [62] J. C. Wright: *Spectroscopie des Éléments de Transition et des Éléments Lourds dans les Solides* No. 211 CRNS, Paris 1977.
- [63] M. D. Kurz, J. C. Wright, *J. Lumin.* 15, 169 (1977).
- [64] M. P. Miller, J. C. Wright, *J. Chem. Phys.* 68, 1548 (1978).
- [65] J. B. Fenn, J. C. Wright, F. K. Fong, *J. Chem. Phys.* 59, 5591 (1973).
- [66] J. C. Wright: *Radiationless Processes in Molecules and Crystals*. Vol. 15. Springer, Berlin 1976.
- [67] F. J. Gustafson, J. C. Wright, *Anal. Chem.* 49, 1680 (1977).
- [68] G. M. Zverev, A. I. Smirnov, *Sov. Phys. Solid State* 9, 1586 (1968).
- [69] A. F. Leung, *J. Phys. C* 6, 2234 (1973).
- [70] C. Yang, S. Lee, A. J. Bevelo, *Phys. Rev. B* 12, 4687 (1975).
- [71] T. R. Reddy, E. R. Davies, J. M. Baker, D. N. Chambers, R. C. Neumann, B. Uzbay, *Phys. Lett. A* 36, 231 (1971).
- [72] J. M. Baker, E. R. Davies, T. R. Reddy, *Contemp. Phys.* 13, 45 (1967).
- [73] J. C. Wright, *Anal. Chem.* 49, 1690 (1977).