

**KATHODOLUMINESZENZ-MIKROSKOPIE UND -SPEKTROSKOPIE
IN DEN GEO- UND MATERIALWISSENSCHAFTEN**

von

Jens Götze

Institut für Mineralogie
TU Bergakademie Freiberg, Brennhaugasse 14, D-09599 Freiberg

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
gehalten am 11. 3. 2002 in Wien, am 12. 3. 2002 in Graz und am 13. 3. 2002 in Leoben

Abstract

The present study summarizes results of cathodoluminescence (CL)-microscopy and -spectroscopy applied to minerals and materials. CL can be used both in a purely descriptive way to detect and distinguish different minerals or mineral generations by their variable CL colours or as an effective method for spatially resolved analysis of point defects in solids by spectral CL measurements. The cathodoluminescence emission is in all cases either related to lattice defects (e.g., electron defects on broken bonds, vacancies or radiation induced defects) and/or to trace activator ions such as REE^{2+/3+}, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Mn³⁺, Pb³⁺, Cu³⁺, Sn³⁺ or uranyl groups. CL-spectroscopy is an outstanding method to characterize the degree of purity of materials or to detect trace elements in natural and synthetic minerals. In this way, alterations, diffusion of trace elements or formation of new phases are successfully detectable even in the case of materials with heterogeneous texture and high contents of non-crystalline phases.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt grundlegende Resultate beim Einsatz von Kathodolumineszenz (KL)-Mikroskopie und -Spektroskopie zur Untersuchung von Mineralen und Werkstoffen. Grundsätzlich kann die KL abbildend eingesetzt werden, um verschiedene Minerale oder Mineralgenerationen nachzuweisen und zu differenzieren, oder als effektive Methode zur ortsaufgelösten Analyse von Punktdefekten in Festkörpern mittels spektraler KL Messungen. Die Lumineszenzemission wird hervorgerufen durch Gitterdefekte (z.B. Elektronendefekte an abgerissenen Bindungen, Leerstellen oder strahlungsinduzierten Defekten) und/oder Aktivatoren in Form von eingebauten Spurenelementen wie z.B. REE^{2+/3+}, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Mn³⁺, Pb³⁺, Cu³⁺, Sn³⁺ oder Uranylgruppen. Spektrale KL ist eine hervorragende Methode, um die Reinheit von Feststoffen zu prüfen oder um Spurenelemente in natürlichen und synthetischen Mineralen nachzuweisen. Dadurch ist es möglich, Alterationen, Diffusion von Spurenelementen oder Phasenneubildungen nachzuweisen, auch in sehr heterogenen Materialien mit hohen Anteilen nichtkristalliner Komponenten.

Einleitung

Als Lumineszenz bezeichnet man die Emission elektromagnetischer Strahlung vom ultravioletten (UV) über den sichtbaren (VIS) bis zum infraroten (IR) Spektralbereich infolge einer vorangegangenen Anregung durch Energieabsorption (MARFUNIN, 1979). Entsprechend der Art der Anregung können verschiedene Typen der Lumineszenz unterschieden werden, wie z.B. Photolumineszenz (Anregung durch Licht), Thermolumineszenz (thermische Anregung), Kathodolumineszenz (Anregung durch einen Elektronenstrahl) oder Chemolumineszenz (exotherme Reaktionsenergie aus chemischen Prozessen). Lumineszenzerscheinungen werden sowohl in Gasen, Flüssigkeiten, als auch in Festkörpern beobachtet. Aufgrund sehr unterschiedlicher Lumineszenzeigenschaften von Mineralen werden Lumineszenzuntersuchungen intensiv zur Analyse und Charakterisierung von Zusammensetzung und Struktur mineralischer Werkstoffe eingesetzt. Insbesondere der kombinierte Einsatz von spektralen Lumineszenzuntersuchungen mit anderen analytischen Methoden (z.B. Elektronen Spin Resonanz, Absorptionsspektrometrie) ermöglicht nicht nur den Nachweis von substituierten Ionen, Molekülen und anderen Defektzentren in Festkörpern, sondern auch die Bestimmung von Valenz, Koordination und lokaler Symmetrie der eingebauten Ionen. Aufgrund dieser Vorzüge haben sich Lumineszenzuntersuchungen als analytische Standardmethoden in vielen Bereichen der Wissenschaft und Industrie etabliert und Lumineszenzeigenschaften von Mineralen haben vielseitige Anwendungen gefunden. In der vorliegenden Arbeit sollen einige dieser Vorzüge von KL-Mikroskopie und -Spektroskopie bei der Untersuchung von Mineralen und Werkstoffen präsentiert werden.

Grundlagen der Lumineszenz

Eine prinzipielle Erklärung des Phänomens Lumineszenz ist die Umwandlung verschiedener Energieformen in sichtbares Licht. Obwohl die Gesamtheit der ablaufenden physikalischen Prozesse komplex ist, lassen sich die folgenden grundlegenden Vorgänge unterscheiden:

(1) Absorption der Anregungsenergie und Überführung des Systems in einen angeregten Zustand, (2) Transformation und Transfer der Anregungsenergie und (3) Emission von Licht und Relaxation des Systems in einen unangeregten Zustand (MARFUNIN, 1979).

Die Lumineszenzprozesse können schematisch durch das Vorhandensein verschiedener Energieniveaus in Kristallen beschrieben werden. Häufig verwendete Modelle sind einerseits das Konfigurationskoordinaten-Modell und zum anderen das Band-Band-Rekombinationsmodell.

Konfigurationskoordinaten-Modell

Das Konfigurationskoordinaten-Modell ist aus der Molekülphysik übernommen und charakterisiert das Lumineszenzzentrum als ein System von vibronischen und elektronischen Zuständen (Abb. 1). Im Grundzustand befindet sich das Elektron auf dem Vibrationsniveau $n = 0$. Aus diesem Niveau erfolgt durch Zuführung der Anregungsenergie E_a der Übergang in den angeregten Zustand, wobei Maximum und Bandbreite der Absorptionsbande durch die Mitte des Grundniveaus $n = 0$ sowie deren Potentialverlauf bestimmt werden. Entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip sind diese Elektronenübergänge senkrecht, da sie mit $\Delta t \sim 10^{-16}$ s wesentlich schneller ablaufen als die Vibrationsperioden mit $\Delta t \sim 10^{-13}$ s.

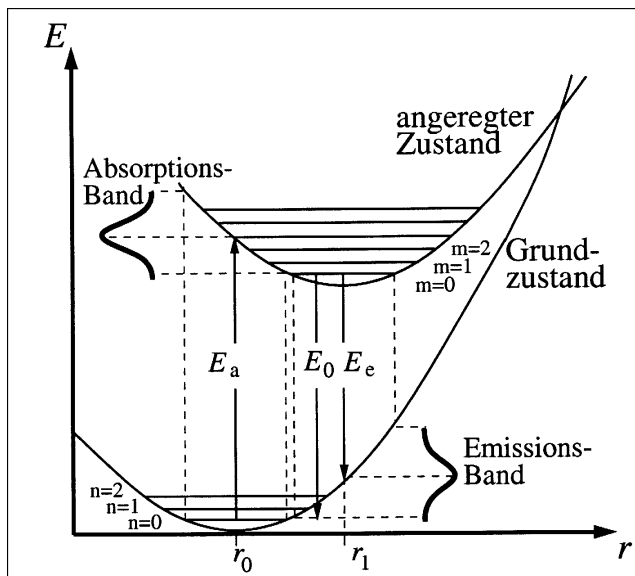


Abb. 1
Konfigurationskoordinaten-Modell mit den Parametern Energie E und Konfigurationskoordinate r zur Darstellung von Lumineszenzübergängen nach dem Franck-Condon-Prinzip (mod. nach YAKOBI & HOLT, 1992). Die Anregung aus dem Grundzustand und dem Vibrationsniveau $n = 0$ mit der Anregungsenergie E_a resultiert in einer Absorptionsbande mit der Energie E_a . Die Relaxation des Systems erzeugt eine Emissionsbande mit der Energie E_e . E_0 kennzeichnet die Energiedifferenz zwischen den Grundniveaus $n = 0$ bzw. $m = 0$ im Grundzustand und im angeregten Zustand.

Nach der Absorption relaxiert das System unter Emission von Phononen in das unterste Schwingungsniveau des angeregten Zustandes $m = 0$ und das Elektron kehrt strahlend mit der Emissionsenergie E_e über einen Franck-Condon-Übergang in den Grundzustand zurück. Die Breite und Lage der Emissionsbande ist vom Potentialverlauf des angeregten Zustandes abhängig, die Energiedifferenz zwischen E_a und E_e wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Ein strahlungsloser Übergang ist über den Schnittpunkt der beiden Potentialkurven möglich, was z.B. die Löschung der Lumineszenz bei hohen Temperaturen erklärt (thermische Anregung von $m = 0$ bis zum Energieniveau des Schnittpunktes).

Band-Band-Rekombinationsmodell

Das aus der Festkörperphysik hervorgegangene Bändermodell basiert auf der Annahme von getrennten Bereichen der Elektronenenergie (sog. Energiebänder), die durch eine Bandlücke voneinander getrennt sind (Abb. 2). Mit dem Bändermodell lassen sich Prozesse unter Beteiligung freier Ladungsträger, wie elektronische und optische Übergänge, beschreiben. Die Struktur eines idealen Kristalls führt zur Ausbildung eines Valenz- und eines Leitungsbandes ohne zusätzliche Energieniveaus. Bei der Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Elektronenloch im Valenzband (Abb. 2a) entspricht die freiwerdende Energie dem Betrag der Bandlücke ($h \cdot \nu = E_{LB} - E_{VB}$). Dieser Vorgang wird auch als fundamentale oder intrinsische Lumineszenz bezeichnet.

Durch Störungen der idealen Kristallstruktur (Realstruktur) kommt es zur Ausbildung weiterer Energieniveaus, die sich in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband befinden. Zwischen diesen zusätzlichen Energieniveaus und den Bandkanten kommt es zu optischen Übergängen (Abb. 2b-f), die weitere Emissionsbanden im Lumineszenzspektrum erzeugen. Diese Lumineszenzzentren in Festkörpern sind entweder reine Gitterdefekte (z.B. Elektronen-Loch-Zentren) oder extrinsische Defekte durch Spurenelementeinbau. Bezüglich ihrer elektronischen Struktur werden die Lumineszenzzentren klassifiziert in:

(1) Ionen der Übergangsmetalle (z.B. Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}), (2) Ionen der Seltene-Erden-Elemente ($REE^{2+/3+}$), (3) Aktiniden (insbesondere das Uranyl Ion UO_2^{2+}), (4) Schwermetalle (z.B. Pb^{2+}), (5) Elektronen-Loch-Zentren (Molekül Ionen S^{2-} , O^{2-} , F-Zentren) und (6) Kristallphosphore vom ZnS Typ (Sphalerit, Zinnabarit, Realgar) (MARFUNIN, 1979). Größere Defekte wie Dislokationen oder Cluster können ebenfalls am Lumineszenzprozess beteiligt sein.

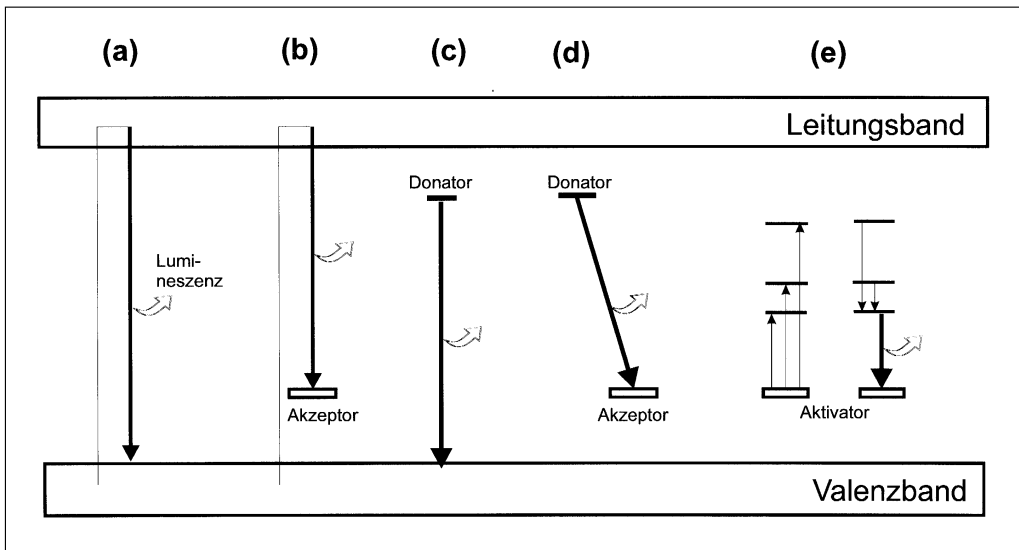


Abb. 2

Bändermodell zur Darstellung von Lumineszenzübergängen zwischen bzw. innerhalb Valenz und Leitungsband in Halbleitern und Isolatoren (modifiziert nach KREBETSCHKE et al., 1998).

(a) Interbandübergang durch Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Loch im Valenzband. Die Energie des Photons entspricht hier der Energie der Bandlücke und wird als intrinsische Lumineszenz bezeichnet. (b-d) Für die Übergänge (b) bis (d) sind Störstellen im Gitter verantwortlich, die Energieniveaus innerhalb der Bandlücke besetzen. Sie werden entsprechend bevorzugter Elektronenabgabe oder -aufnahme als Donatoren bzw. Akzeptoren bezeichnet. (e) Elektronenübergang innerhalb einer geschlossenen Störstelle (z.B. REE^{3+} Ion).

Aufgrund der Wechselwirkungen von Aktivatorionen mit dem umgebenden Kristallfeld wird ein Teil der Anregungsenergie in das Kristallgitter transferiert, was in einer Verschiebung der Lage der Emissionsbande in Richtung größerer Wellenlängen im Vergleich zur Absorptionsbande führt (Stokes-Verschiebung). Die Stärke des Kristallfeldes wird ausgedrückt durch die Kristallfeldaufspaltung $\Delta = 10 Dq$ und beeinflusst sowohl den Betrag der Bandenverschiebung als auch die Halbwertsbreite der Emissionsbande. Faktoren, die die Größe von Δ beeinflussen, sind der Typ der Kationen, die Art der Liganden, die Atomabstände, die Symmetrie des lokalen Kristallfeldes, Druck und/oder Temperatur (BURNS, 1993).

Charakteristika der Emissionsspektren

In Abhängigkeit von der Stärke des Kristallfeld-Einflusses können sich die spektralen Charakteristika der KL-Emissionen signifikant unterscheiden. Dabei können die folgenden grundlegenden Schlussfolgerungen getroffen werden:

1. Wenn die elektronischen Energieniveaus der Absorption und Emission nicht oder nur sehr schwach vom lokalen Kristallfeld beeinflusst sind, erfolgt nur eine schwache Aufspaltung der Energieniveaus und die resultierende Lumineszenzemission ist durch scharfe Peaks und das Fehlen einer Stokes-Verschiebung gekennzeichnet. Das ist z.B. der Fall für die meisten dreiwertigen Ionen der Seltenen-Erden-Elemente, bei denen die Elektronenübergänge in den 4f-Orbitalen durch die Elektronenschalen der 5s- und 6p-Orbitale abgeschirmt sind. Folglich sind die Emissionspeaks charakteristisch für jedes REE³⁺ Ion, relativ unabhängig von der Kristallstruktur des Wirtsminerals (Abb. 3a).

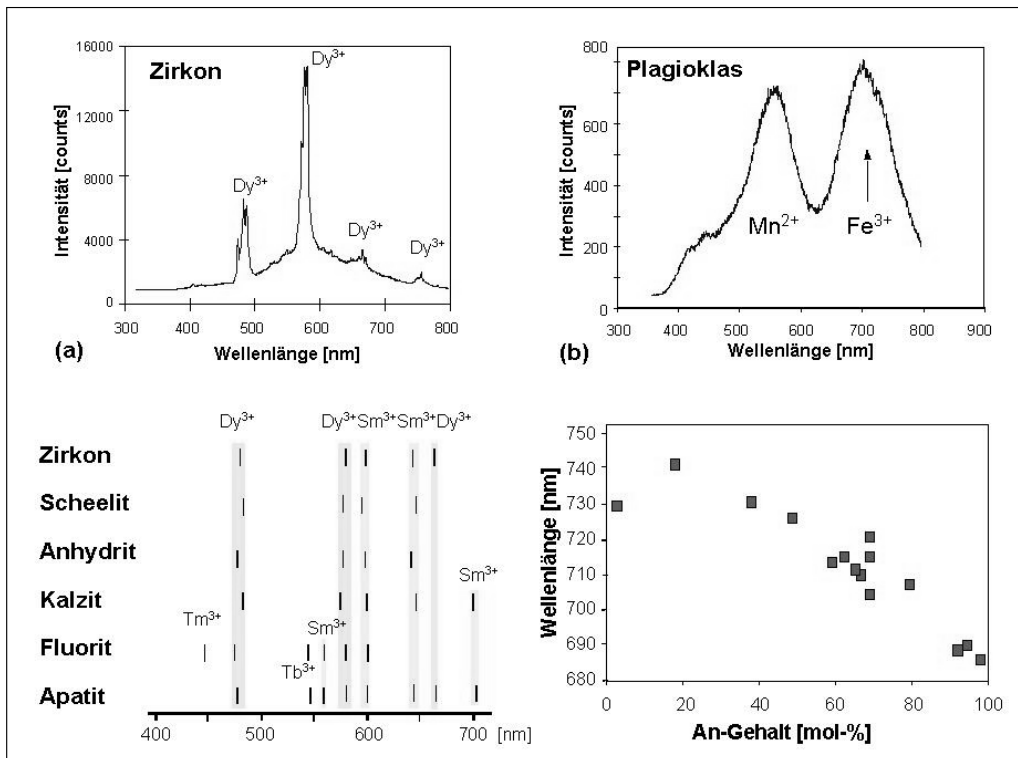


Abb. 3

Einfluss des Kristallfeldes auf die Form und Lage der Emissionsbanden in Kathodolumineszenz-Spektren:

(a) *scharfe Emissionspeaks von REE³⁺ mit mehr oder weniger konstanter Peaklage, unabhängig von der Kristallstruktur des Wirtsminerals (kein Einfluss des Kristallfeldes);*

(b) *breite Emissionsbanden, die eine Verschiebung der Bandenlage des Emissionsmaximums in Abhängigkeit von der Kristallstruktur des Minerals aufweisen. Die Lage der Emissionsbande von Fe³⁺ in Plagioklasen verschiebt sich in Abhängigkeit vom lokalen Kristallfeld.*

2. Wenn die Elektronenübergänge in Energieniveaus stattfinden, die relativ stark durch das Kristallfeld beeinflusst sind, zeigen die Emissionsspektren breite Banden (Abb. 3b). Aufgrund der Abhängigkeit der Stokes-Verschiebung von der Stärke des Kristallfeldes variiert die Lage der Emissionsbande für ein Aktivatorion von Mineral zu Mineral und ist spezifisch für die Kristallstruktur des Wirtsminerals. Damit kann ein Aktivatorion (z.B. Mn^{2+} , Fe^{3+}) unterschiedliche Emissionsspektren erzeugen. So resultiert z.B. der veränderte Kristallfeld Parameter in Karbonaten in einer Verschiebung der Mn^{2+} Emissionsbande und somit auch in einer veränderten KL-Farbe: Aragonit = grün ($\lambda_{\text{max}} \sim 560$ nm), Kalzit = gelb ($\lambda_{\text{max}} = 605\text{--}610$ nm), Magnesit = rot ($\lambda_{\text{max}} \sim 655$ nm).

Natürliche Proben enthalten oftmals eine Vielzahl verschiedener Lumineszenz-Zentren, was in komplexen Emissionsspektren resultiert, die häufig schwierig zu interpretieren sind. Dazu kommen Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren Aktivatoren im Kristallgitter, die durch Energietransfer von einem Ion zum anderen zur Veränderung der Emissionsspektren führen können. Diese Prozesse können in einer Sensitivierung oder Unterdrückung von Lumineszenzemissionen führen und müssen deshalb vor allem bei quantitativen Messungen berücksichtigt werden. Weitere Details zu grundlegenden Lumineszenzmechanismen und Eigenschaften verschiedener Materialien sind in der Literatur zusammengefasst (z.B. MARFUNIN, 1979; WAYCHUNAS, 1988; YACOBI & HOLT, 1990; BURNS, 1993).

Instrumentation

Kathodolumineszenz tritt beim Beschuss einer Festkörperoberfläche mit einem Elektronenstrahl auf und kann daher an einer Vielzahl von Elektronenstrahlgeräten beobachtet werden. Die Eindringtiefe der Elektronen und damit die Anregungstiefe der KL im Kristall hängt von der Energie der Elektronen ab (10–20 keV) und liegt im allgemeinen im Bereich von 2–8 μm . Durch kontrollierte Messbedingungen kann jedoch die Anregungstiefe definiert eingestellt werden, so dass eine Analyse von Tiefenprofilen möglich ist. Im allgemeinen ist die KL-Intensität proportional zu Anregungsspannung und Strahlstrom, wird aber durch eine mögliche Zerstörung der Probe während des Elektronenbeschusses limitiert (WAYCHUNAS, 1988; REMOND et al., 1992). Erste Beobachtungen mittels KL wurden bei der Nutzung einer Elektronenstrahl-Mikrosonde als Anregungsquelle realisiert. Gegenwärtig existieren eine Reihe verschiedener KL-Detektoren für den Einsatz im Rasterelektronenmikroskop (REM) oder an der Mikrosonde. Hierbei können die Proben bei hoher Vergrößerung analysiert werden, so dass beim Einsatz von REM-KL Geräten eine hohe Ortsauflösung erreicht wird (Abb. 4). Die Kopplung eines KL-Detektors am REM ermöglicht außerdem, die KL-Bilder mit BSE- und SE-Abbildungen zu vergleichen und Mikroanalysen durchzuführen.

Die Kombination der KL mit einem Lichtmikroskop wurde in den sechziger Jahren erstmals in den Geowissenschaften umgesetzt (SIPPEL, 1965; SMITH & STENSTROM, 1965). Die Elektronenquelle ist direkt an einem Standard-Polarisationsmikroskop montiert und erlaubt damit die wechselseitige Beobachtung im KL-Modus und im polarisierten Licht. Die Elektronenkanone am KL-Mikroskop kann dabei als sogenannte "Kaltkathode" vorliegen, wo die Elektronen zwischen Kathode und Anode in einem ionisierten Gas erzeugt werden, oder als "Heißkathode", in der der Elektronenstrahl aus einem geheizten Filament stammt (MARSHALL, 1988).

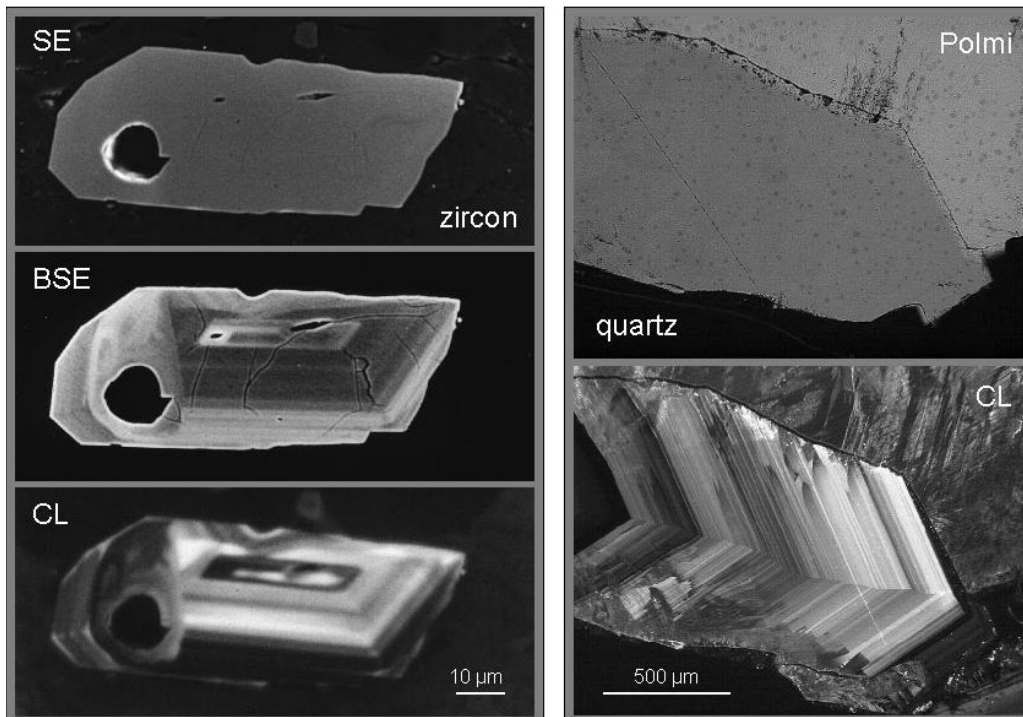


Abb. 4

Vergleich verschiedener Mikrofotos von REM-KL (links) und KL-Mikroskopie (rechts). Die REM-Abbildungen zeigen SE-, BSE- und KL-Mikrofotos eines Zircons. Die Internstrukturen sind nur mittels BSE und KL sichtbar und zeigen ein reverses Intensitätsverhalten. Der Vergleich der Mikrofotos eines hydrothermalen Quarzes mit Polarisationsmikroskopie und KL verdeutlicht, dass KL-Interstrukturen und Wachstumszonierungen (gelb und blau lumineszierende Zonen) sichtbar macht, die mit konventioneller Mikroskopie nicht nachweisbar sind.

Die Heißkathoden-Geräte erzeugen eine höhere KL-Intensität, wodurch vor allem die Untersuchung schwach lumineszierender Minerale ermöglicht wird (GÖTZE, 1998). Der Vorteil der KL-Mikroskope gegenüber den REM-KL Geräten besteht vor allem in der direkten Beobachtung der echten Lumineszenzfarben, wodurch eine optimale Kontrastierung der Proben und ein Vergleich mit lichtoptischen Untersuchungen möglich ist (Abb. 4). Eine Gegenüberstellung wichtiger analytischer Parameter von KL-Mikroskopie und REM-KL ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Mehrzahl der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde mit einem Heißkathoden-Lumineszenz-Mikroskop (HC1-LM) im Hochvakuum ($< 10^{-6}$ bar), mit einer Anregungsspannung von 14 kV und einer Stromdichte von ca. $10 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durchgeführt (NEUSER et al., 1995). Für die Untersuchungen wurden die Proben als polierte Dünnschliffe präpariert und mit Kohlenstoff bedampft, um elektrische Aufladungen während des Elektronenbeschusses zu vermeiden. Die Dokumentation erfolgte über eine adaptierte digitale Farbkamera (KAPPA 961-1138 CF 20 DXC mit Peltier-Kühlung). KL-Spektren wurden mittels eines EG&G-Gitterspektrographen mit CCD-Detektor aufgezeichnet, der durch ein Glasfaserkabel an das KL-Mikroskop angekoppelt wurde.

Parameter	REM-KL	KL Mikroskopie
Probe	polierte Probe	polierter Dünn-(Dick-)schliff
Elektronenstrahl	fokussiert, Scan Modus	defokussiert, stationär
Elektronenquelle	Filament	Filament ("Heißkathode") oder ionisiertes Gas ("Kaltkathode")
Beschleunigungsspannung	20 kV	14 kV
Strahlstrom	0.5–15 nA	0.1–0.5 mA
Vakuum	< 10 ⁻⁶ bar	< 10 ⁻⁶ bar
Optik	Spiegeloptik	Glasoptik
Spektralbereich	200–800 nm (UV-IR)	380–1200 nm (Vis-IR)
Spot Spektralanalyse	ca. 1 μm	ca. 30 μm
Abbildung	panchromatisch (Graustufen)	echte Lumineszenzfarben
Auflösung	<< 1 μm	1–2 μm
Analytische Kombination	SE, BSE, EDX (WDX) Kühltisch	Polarisationsmikroskop

Tabelle 1

Vergleich wichtiger analytischer Parameter von KL-Mikroskopie und REM-KL.

Anwendungen

Die Kathodolumineszenz hat sich in vielen Bereichen der Geo- und Materialwissenschaften als Standardmethode etabliert (z.B. MARSHALL, 1988; REMOND et al., 1992; GÖTZE, 2000a; PAGEL et al., 2000). Wichtige Einsatzgebiete umfassen zum Beispiel die Identifizierung und Quantifizierung verschiedener Phasen in Gesteinen und technischen Produkten, die Analyse der Realstruktur und Kristallchemie von Festkörpern (Defekte, Interstrukturen, Wachstumszonierungen, Spurenelementverteilungen, etc.), die mikrostrukturelle Charakterisierung von Gesteinen und Werkstoffen oder die Rekonstruktion von Prozessen der Mineralbildung und Alteration.

Identifizierung und Quantifizierung von Mineralphasen

Generell können Isolatormaterialien und Halbleiter Lumineszenz zeigen. Eine Vielzahl von Mineralen aus allen Mineralklassen besitzt typische Lumineszenzeigenschaften, die eine schnelle Identifizierung mittels KL-Mikroskopie ermöglichen (Tabelle 2). Dies ist von besonderem Interesse, wenn es sich um sehr feinkörnige Proben handelt oder die zu unterscheidenden Minerale sehr ähnliche optische oder kristallografische Eigenschaften aufweisen. So können selbst akzessorische Minerale oft schnell aufgrund ihrer intensiven Lumineszenz erkannt werden, selbst wenn sich nur einzelne Körner im untersuchten Probenbereich befinden. Im Gegensatz dazu luminisieren Fe-Minerale und eisenreiche Proben (ab ca. 1–2 % Fe-Gehalt) nicht und können damit nicht für Lumineszenzuntersuchungen genutzt werden.

Ein weiteres interessantes Fakt ist die Tatsache, dass die KL-Eigenschaften von Mineralen in vielen Fällen sehr stark von den spezifischen Bildungsbedingungen abhängen. Die Kenntnis der typomorphen Lumineszenzcharakteristika kann deshalb sehr effizient für die Rekonstruktion von Prozessen der Mineralbildung und Alteration genutzt werden.

Mineralklasse	Minerale
Elemente	Diamant
Sulfide	Sphalerit
Oxide	Korund, Kassiterit, Periklas
Halogenide	Fluorit, Halit
Sulfate	Anhydrit, Alunit
Phosphate	Apatit
Karbonate	Kalzit, Aragonit, Dolomit, Magnesit
Silikate	Feldspat, Quarz, Zirkon, Kaolinit, Zeolithe
Technische Produkte	synthetische Minerale, Keramik, Gläser, etc.

Tabelle 2

Wichtige Minerale bzw. Mineralgruppen mit Kathodolumineszenz.

Eines der ersten Anwendungsgebiete war die Nutzung der typischen KL-Eigenschaften detritischer Quarze für die Provenance-Analyse klastischer Sedimente (ZINKERNAGEL, 1978). Daneben können mit Hilfe der KL Kristallisationsabfolgen rekonstruiert, detritische von authigenen Komponenten unterschieden oder Alterationserscheinungen nachgewiesen werden (Abb. 5).

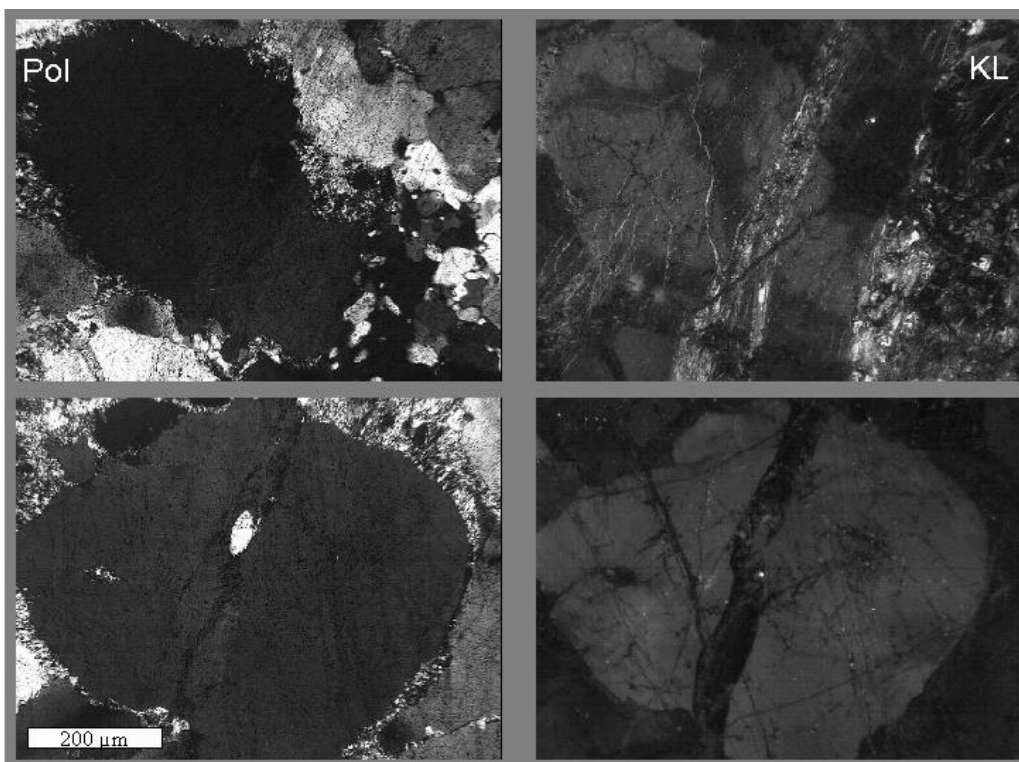


Abb. 5

Diagenetische Veränderungen in Quarzkörnern eines Sandsteins; der Vergleich von Polarisationsmikroskopie und KL verdeutlicht, dass die sekundären Alterationen nur mittels KL sichtbar gemacht werden können.

Viele technische Mineralphasen in Keramik, Gläsern, Feuerfestmaterial oder Biomaterialien weisen ebenfalls charakteristische Lumineszenzeigenschaften auf, die eine effiziente Untersuchung von Phasenverteilungen sowie Phasenumbildungen und -neubildungen ermöglichen. Die KL kann vor allem in den Bereichen optimal eingesetzt werden, wo hohe Gehalte an nicht-kristallinen Phasen, niedrige Phasenkonzentrationen oder extrem heterogene Materialien den Einsatz anderer Analysemethoden einschränken. In diesen Fällen stellt die KL eine wirkungsvolle Ergänzung zu konventionellen analytischen Methoden wie Polarisationsmikroskopie, Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie oder Mikrosonde dar (GÖTZE, 2000b).

Die Kombination von KL-Mikroskopie und computergestützter Bildanalyse gestattet es, die Vorteile dieser beiden Verfahren bei der Modalanalyse von natürlichen Gesteinen und technischen Produkten zu nutzen (GÖTZE & MAGNUS 1997). Die mit KL erzeugten kontrastreichen Farbabbildungen können mittels Bildanalyse effizient quantitativ ausgewertet werden, wobei zusätzliche Informationen zu Textur, Korngrößenverteilung, Kornform, Porenraum, etc. erhalten werden.

Realstruktur und Spurenelementverteilung in Mineralen und Werkstoffen

Von den Mineralen und Mineralgruppen, die KL-Emissionen aufweisen, sind insbesondere die Silikate, Karbonate und Phosphate intensiv untersucht worden, da sie als wichtige gesteinsbildende Komponenten auftreten. Daneben spielen diese Minerale eine wichtige Rolle als Rohstoffe, in Werkstoffen oder Biomaterialien.

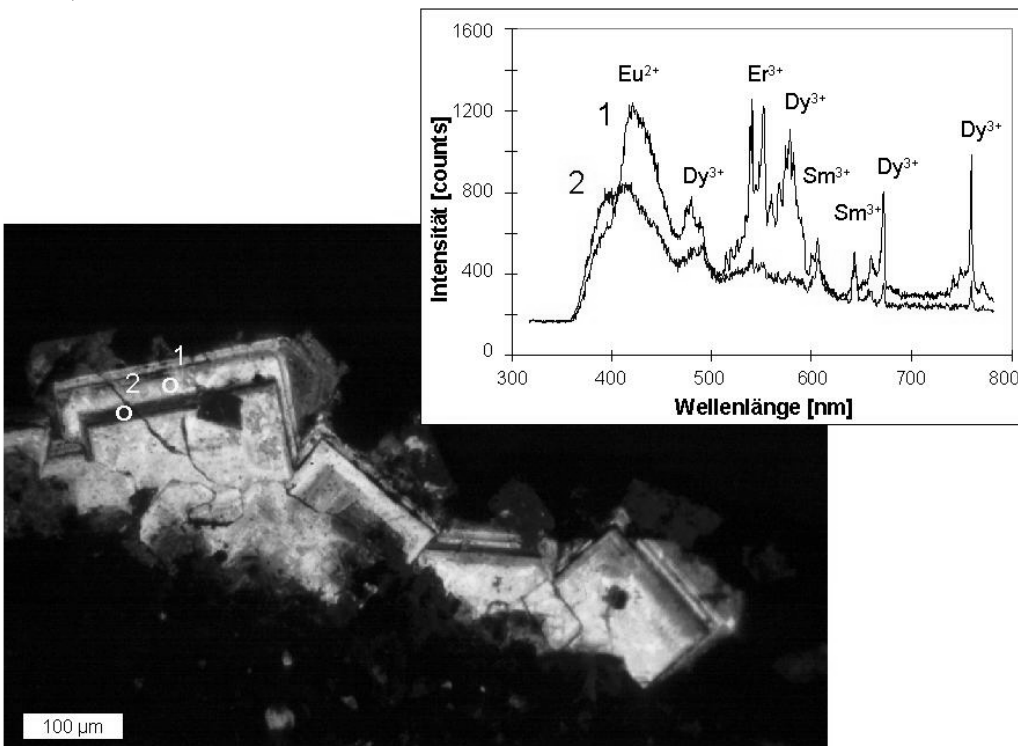


Abb. 6

KL-Mikrofoto eines Fluorits, der deutliche Wachstumszonierungen aufweist. Der Vergleich der Emissionsspektren in den Zonen 1 (hellgrüne KL) und 2 (dunkelblaue KL) verdeutlicht, dass die verschiedenen KL-Farben vor allem durch unterschiedliche Aktivierung durch REE³⁺-Ionen hervorgerufen wurden.

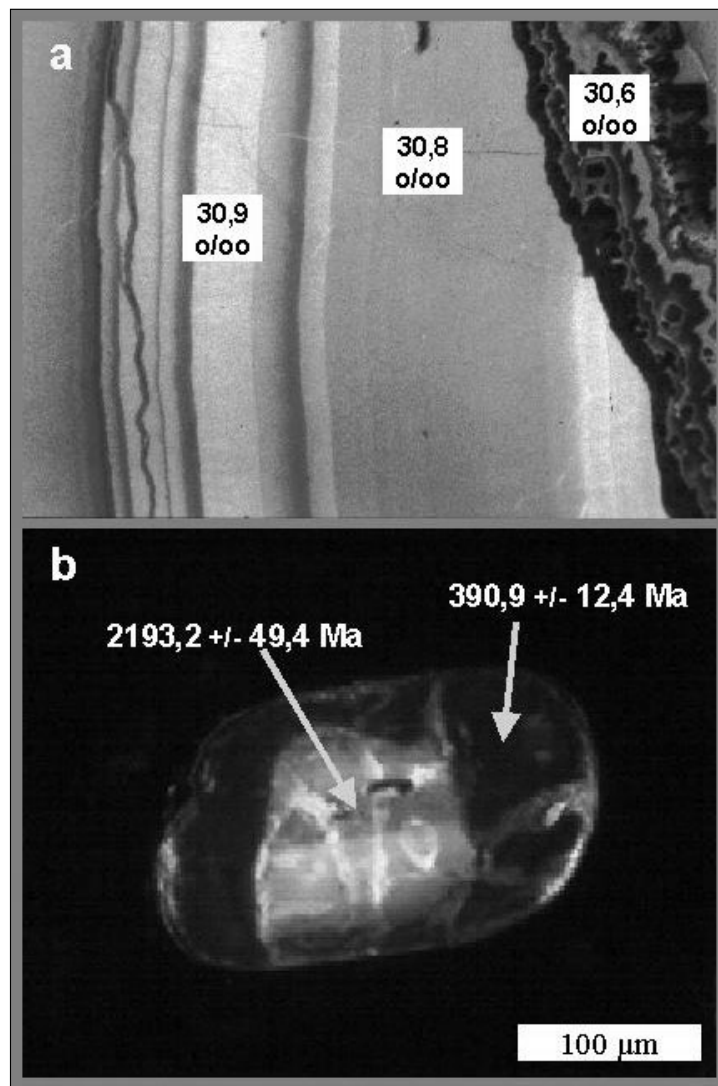
Die Aktivierung der Lumineszenz in diesen Mineralen ist entweder gebunden an substituierende Spurenelemente wie Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Eu^{2+} , REE^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} oder Sn^{2+} , und/oder an Elektronenzentren in Verbindung mit Gitterdefekten.

Der enge Zusammenhang zwischen kristallchemischen Eigenschaften und den KL-Charakteristika der Minerale und Werkstoffe stellt die Grundlage für detaillierte Untersuchungen zu Internstrukturen, Wachstumszonierungen und der räumlichen Verteilung von Spurenelementen in Festkörpern dar, die mit anderen Methoden nicht nachweisbar sind (Vgl. Abb. 3). Derartige nachgewiesene Heterogenitäten oder Zonierungen können nachfolgend sehr effizient mit lokaler KL-Spektroskopie (Abb. 6) oder anderen analytischen Methoden mit hoher Ortsauflösung wie Mikrosonde, PIXE, SIMS, Laser Ablation ICP-MS oder SHRIMP untersucht werden (Abb. 7). Daneben wurden in den letzten Jahren erste Versuche unternommen, die KL-Spektroskopie direkt zur quantitativen Bestimmung bestimmter Spurenelemente in Mineralen zu entwickeln (z.B. HABERMANN et al., 1998).

Abb. 7
Kopplung der Kathodolumineszenz mit ortsaufgelöster Analytik:

(a) KL-Mikrofoto einer Achatprobe von Schlottwitz (BRD) mit zugeordneten Sauerstoffisotopen-Werten, die mittels Laser Ablation Isotopenanalyse in den einzelnen Zonen ermittelt wurden (Daten aus GÖTZE et al., 2001).

(b) Detritischer Zirkon mit reliktschem Kern und neugewachsender Hülle; die U/Pb-Altersdatierungen wurden in den beiden Zonen mittels SHRIMP-Analyse realisiert (Daten aus GÖTZE et al., 1999).



KL wird ebenso zur Analyse von Defekten in natürlichen und synthetischen Kristallen eingesetzt, die nicht ausschließlich an Spurenelemente gebunden sind. So ist die KL eine hervorragende Methode, um Schädigungen durch radioaktive Strahlung in Mineralen nachzuweisen. Daneben wurden eine ganze Reihe von Untersuchungen an SiO_2 Materialien für optische und elektronische Einsatzgebiete durchgeführt, deren Eigenschaften sehr stark durch Elektronenzentren an Gitterdefekten beeinflusst werden (z.B. STEVENS KALCEFF & PHILLIPS, 1995). In diesen Fällen können Informationen zur Realstruktur vor allem durch eine Kombination von zeitaufgelöster KL-Spektroskopie mit Elektronen Spin Resonanz (ESR) gewonnen werden (Abb. 8).

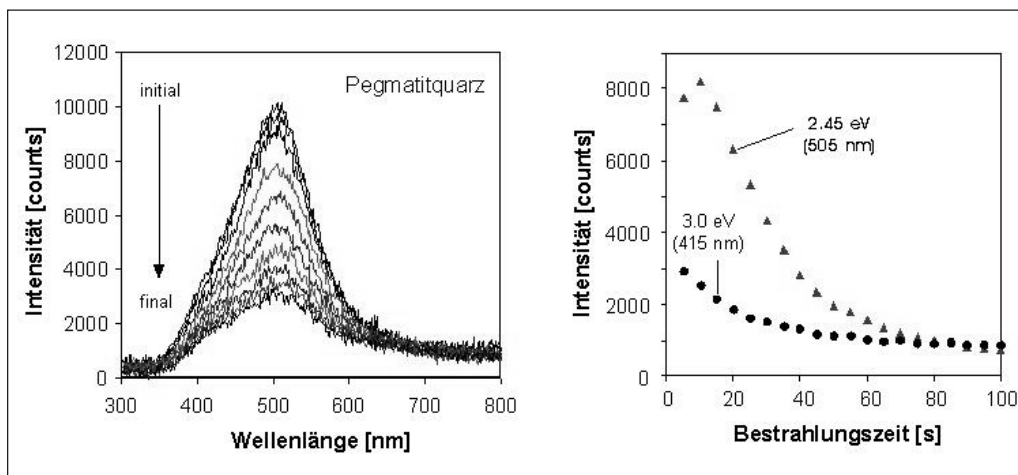


Fig. 8
 Zeitaufgelöstes KL-Emissionsspektrum von Quarz, welches das veränderliche Verhalten der Emissionsbanden unter dem Elektronenstrahl verdeutlicht. Durch den Elektronenbeschuss werden Defektzentren im Quarz mit Elektronen gefüllt und sind danach nicht mehr lumineszenzaktiv.

Schlußfolgerungen und Ausblick

Kathodolumineszenz (KL) hat sich aufgrund spezifischer analytischer Einsatzmöglichkeiten als Standardmethode in den Geo- und Materialwissenschaften etabliert. KL kann als abbildendes mikroskopisches Verfahren zur Identifizierung und Unterscheidung verschiedener Minerale oder Mineralgenerationen oder zur ortsaufgelösten Analyse von Punktdefekten in Festkörpern mittels spektraler KL-Messungen eingesetzt werden. Die Gitterdefekte, die zur Lumineszenz führen, können dabei reine Kristalldefekte sein (z.B. Leerstellen, gestörte Bindungen) oder an Spurenelemente gebundene extrinsische Defekte verkörpern.

Für ein besseres Verständnis der Prozesse, die zur Lumineszenz führen, werden sich zukünftige Forschungsarbeiten vor allem auf zwei Richtungen fokussieren. Zum einen sollen Untersuchungen an dotierten synthetischen Mineralen die Zusammenhänge zwischen spezifischen Punktdefekten und charakteristischen Lumineszenzeigenschaften weiter klären. Andererseits sollen systematische Analysen von Mineralen, die unter definierten Bedingungen gebildet wurden, zum besseren Verständnis der die KL beeinflussenden Faktoren führen.

In beiden Fällen sind die KL-Untersuchungen mit anderen spektroskopischen Methoden und ortsaufgelöster Spurenelement-Analytik zu koppeln, um detaillierte Informationen zur Realstruktur der Festkörper zu erhalten.

Neue Untersuchungsgebiete bieten sich vor allem im Bereich der Materialwissenschaften, wo die KL ein großes Potential zur Reinheitsprüfung von Werkstoffen, dem Nachweis von Phasenumwandlungen und Diffusionsprozessen oder zur Untersuchung von nichtkristallinen Materialien besitzt.

Literatur

- BURNS, R. G. (1993): Mineralogical applications of crystal field theory. - Cambridge University Press, 2nd ed., Cambridge, 551 p.
- GÖTZE, J. (1998): Principle and advantages of cathodoluminescence microscopy. - *Europ. Micr. Anal.* 55: 21-23.
- GÖTZE, J. (2000a): Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in applied mineralogy. - *Freiberger Forschungshefte C* 485, TU Bergakademie Freiberg, 128 S.
- GÖTZE, J. (2000b): Cathodoluminescence in applied geosciences. - In: PAGEL, M., BARBIN, V., BLANC, PH. & OHNENSTETTER, D. (eds.): *Cathodoluminescence in geosciences*. - Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 457-477.
- GÖTZE, J. & MAGNUS, M. (1997): Quantitative determination of mineral abundance in geological samples using combined cathodoluminescence microscopy and image analysis. - *Europ. J. Miner.*, 9, 1207-1215.
- GÖTZE, J., KEMPE, U., HABERMANN, D., NASDALA, L., NEUSER, R. D. & RICHTER, D. K. (1999): High-resolution cathodoluminescence combined with SHRIMP ion probe measurements of detrital zircons. - *Miner. Mag.*, 63, 179-187.
- GÖTZE, J., TICHOMIROVA, H., FUCHS, H., PILOT, J. & SHARP, Z. D. (2001): Geochemistry of agates: a trace element and stable isotope study. - *Chem. Geol.*, 175, 523-541.
- HABERMANN, D., NEUSER, R. & RICHTER, D. K. (1998): Low limit of Mn²⁺-activated cathodoluminescence of calcite: state of the art. - *Sed. Geol.*, 116, 13-24.
- KRBETSCHKEK, M. R., GÖTZE, J., DIETRICH, A. & TRAUTMANN, T. (1998): Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. - *Radiat. Meas.*, 27, 695-748.
- MARFUNIN, A.S. (1979): *Spectroscopy, luminescence and radiation centres in minerals*. - Springer-Verlag, Berlin, 352 p.
- MARSHALL, D.J. (1988): *Cathodoluminescence of geological materials*. - Unwin-Hyman, Boston, 146 p.
- NEUSER, R.D., BRUHN, F., GÖTZE, J., HABERMANN, D. & RICHTER, D. K. (1995): Kathodolumineszenz: Methodik und Anwendung. - *Zbl. Geol. Paläont.*, Teil I, H. 1/2, 287-306.
- PAGEL, M., BARBIN, V., BLANC, P. & OHNENSTETTER, D., eds. (2000): *Cathodoluminescence in geosciences*. - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 514 p.
- REMOND, G., CESBRON, F., CHAPOULIE, R., OHNENSTETTER, D., ROQUES-CARMES, C. & SCHVOERER, M. (1992): Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: A present status in experimentation and interpretation. - *Scann. Micr.*, 6, 23-68.
- SIPPEL, R.F. (1965): Simple device for luminescence petrography. - *Rev. Scient. Instr.*, 36, 556-558.
- SMITH, J.V. & STENSTROM, R.C. (1965): Electron-excited luminescence as a petrological tool. - *J. Geol.*, 73, 627-635.

- WAYCHUNAS, G. A. (1988): Luminescence, X-ray emission and new spectroscopies. - In: HAWTHORNE, F. C. (ed.). Spectroscopic methods in mineralogy and geology. - Rev. Miner., 18, 639-664.
- YACOBI, C. & HOLT, D. B. (1990): Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids. - Plenum, New York, 292 p.
- ZINKERNAGEL, U. (1978): Cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology. - Contr. Sed., 8, 1-69.

bei der Redaktion eingegangen: 29. April 2002
Manuskript angenommen: 15. Mai 2002