

# Untersuchungen zur Phasenstabilität von Carbonaten mit Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich 11  
der Goethe-Universität Frankfurt  
in Frankfurt am Main

von  
Herrn M.Sc. Chris-Julian Fruhner  
aus  
Osterode am Harz

Frankfurt (2019)

(D30)



Datum der Einreichung: 13/02/2019

Referent: Prof. Dr. B. Winkler

Koreferent: Priv.-Doz. Dr. E. Haussühl

Datum der mündlichen Prüfung: 02/07/2019

## Anmerkungen

Diese Arbeit wurde zwischen Mai 2015 und Juli 2018 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Björn Winkler im Institut für Geowissenschaften an der Goethe-Universität Frankfurt am Main angefertigt.

Die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen an  $\text{CaCO}_3\text{:Eu}$  wurden im *European Journal of Mineralogy* veröffentlicht [1]. Das überarbeitete Phasendiagramm von  $\text{CaCO}_3$  wurde in *Physics of the Earth and Planetary Interiors* veröffentlicht [2].

Zur Abtrennung der Dezimalstellen wird in dieser Arbeit, wie in der englischsprachigen Literatur üblich, ein Punkt verwendet. Die Fehler experimenteller Werte wurden in Klammern hinter die entsprechende, fehlerbehaftete Ziffer geschrieben. Für einige Werte wurde die Einheit Å verwendet, da diese in der Kristallographie üblich ist.



*Für meine Familie*

## Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. Dr. B. Winkler und Herrn Dr. L. Bayarjargal dafür danken, dass sie mir die Bearbeitung dieses Forschungsprojekts im Rahmen der DFG-Forschergruppe CarboPat (FOR2125) übertragen und mich dabei stets hervorragend fachlich unterstützt haben. Besonders die experimentelle Unterstützung und das Fachwissen im Bereich Optik von Herrn Dr. L. Bayarjargal haben einen großen Teil zum Gelingen der Arbeit beigetragen. In diesem Zuge sei auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung des Projektes gedankt. Ich danke Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Haussühl für die Übernahme des Koreferats.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. W. Morgenroth für die Einarbeitung in die Synchrotronmessungen und die vielen wertvollen Kommentare zu meinen wissenschaftlichen Beiträgen auf Konferenzen und Zeitschriften. Frau Dr. N. Schrodts danke ich für die Einführung und Hilfe im Bereich der Paarverteilungs-Funktion. Frau Dr. E. Bykova sei für ihre herausragende Hilfsbereitschaft bei verschiedenen Messzeiten an der Beamline P02.2 gedankt, insbesondere bei der Auswertung von Einkristallröntgendaten nach Laserheizexperimenten. Frau R. Luchitskaia danke ich für die Zusammenarbeit bei den Synthesen.

Ferner möchte ich mich herzlich bei Herrn Dr. D. Zimmer, Herrn Dr. C. Neun und Herrn M. Stekiel für viele Stunden interessanter wissenschaftlicher Diskussion und eine gelungene Zusammenarbeit bedanken. Ich danke zudem meinen BürokollegInnen, Dr. J. Bauer, M. Herrmann, A. Peters, M. Thelen, E. Gräfe, J. Binck, T. Koch und S. Schellhase, für die konstruktive Arbeitsatmosphäre. Herrn D. Merges möchte ich für die großartige Hilfe bei jeder Art von technischem Problem danken. Ich danke zudem allen weiteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Kristallographie sowie der Werkstatt.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Lisa, ohne die ich nicht dort wäre, wo ich jetzt bin. Meinen Eltern danke ich für ihr Vertrauen und die Unterstützung während meines Studiums.

Schließlich danke ich der Hermann-Willkomm-Stiftung für die finanzielle Unterstützung, die mir die Teilnahme an der 25. Internationalen Konferenz für Raman Spektroskopie (ICORS 2016) ermöglicht hat.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer optischer Aufbau für das Laserlabor der Abteilung Kristallographie im FB 11 an der Goethe-Universität Frankfurt beschrieben. Mit Hilfe dieses Aufbaus konnten verschiedene spektroskopische Methoden genutzt werden, um die - von Druck und Temperatur abhängige - Phasenstabilität von Calcium- und Eisencarbonaten zu untersuchen. Mit Hilfe von Raman-Spektroskopie konnte das Phasendiagramm von Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) teilweise neu bestimmt werden.

Fluoreszenzuntersuchungen an dotierten  $\text{CaCO}_3$ -Proben ergaben, dass sich Europium-dotierter Calcit zunächst in eine amorphe Form umwandelt, bevor er bei ca. 15 GPa in eine amorphe 'aragonitische' Form umgewandelt wird. Die Umwandlung ist nicht reversibel.

Laserheizexperimente bei 18.5 GPa an dotiertem Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) führten zur Bildung eines neuen Hochdruck-Hochtemperatur  $\text{FeCO}_3$ -Polymorphs. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe von Röntgendaten, die am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg gewonnen wurden.

Schließlich wurde eine neue Methode zur Bestimmung von Temperaturen in Laserheizexperimenten beschrieben. Sie beruht auf der Abschwächung eines Fluoreszenzsignals durch die Temperatur, welche durch die Wechselwirkung eines Heizlasers mit der Probe erzeugt wird.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>iv</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>viii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>1 Allgemeiner Teil</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	2
1.2 Der tiefe Kohlenstoffkreislauf . . . . .	3
1.3 Phasenstabilität von Calciumcarbonat . . . . .	4
1.4 Phasenstabilität von Eisencarbonat . . . . .	7
1.5 Raman-Spektroskopie . . . . .	9
1.5.1 Der spontane Raman-Effekt . . . . .	9
1.5.2 Auswahlregeln . . . . .	11
1.5.3 Kohärente anti-Stokes Raman-Streuung . . . . .	12
1.6 Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	14
1.6.1 Funktionsweise . . . . .	14
1.6.2 Europium als Fluoreszenzsonde . . . . .	15
1.7 Röntgenbeugung . . . . .	15
1.7.1 Grundlagen der Röntgenbeugung . . . . .	15
1.7.2 Paarverteilungsfunktion . . . . .	16
1.8 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	17
1.9 Hochdruck- und Hochtemperaturexperimente . . . . .	18
1.9.1 Erzeugung hoher Drücke . . . . .	18
1.9.2 Erzeugung hoher Temperaturen . . . . .	19

<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>21</b>
2.1	Aufbau für Raman- und Fluoreszenzmessungen . . . . .	22
2.1.1	Funktionsprinzip und verwendete Geräte . . . . .	22
2.2	Röntgenographische Methoden . . . . .	23
2.2.1	Pulverdiffraktometer . . . . .	23
2.2.2	Synchrotron . . . . .	24
2.3	Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	24
2.4	Diamantstempelzellen . . . . .	25
2.5	Temperaturmessung in laserheizbaren Diamantstempelzellen . . . . .	26
2.6	<i>In situ</i> und <i>ex situ</i> HT-Raman-Untersuchungen an Calciumcarbonat . . . . .	27
2.7	Fluoreszenzuntersuchungen an $\text{CaCO}_3\text{:Eu}$ . . . . .	28
2.7.1	Synthese von Europium-dotiertem Aragonit und Calcit . . . . .	28
2.7.2	Experimente unter Umgebungsbedingungen . . . . .	29
2.7.3	Hochdruckexperimente . . . . .	29
2.8	Eisencarbonat . . . . .	30
2.8.1	Synthese von Europium-dotiertem Siderit . . . . .	30
2.8.2	Hochdruck und -temperaturexperimente . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>33</b>
3.1	Technische Entwicklungen am Laseraufbau . . . . .	34
3.1.1	Funktionsprinzip und verwendete Geräte . . . . .	34
3.1.2	Einfluss der Pulsbreite . . . . .	39
3.1.3	Optische Verzögerung . . . . .	40
3.1.4	Nicht-resonanter Untergrund . . . . .	41
3.1.5	CARS in Diamantstempelzellen . . . . .	42
3.2	<i>In situ</i> und <i>ex situ</i> Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an $\text{CaCO}_3$ . . . . .	44
3.2.1	Ergebnisse . . . . .	44
3.2.2	Diskussion . . . . .	51
3.3	Fluoreszenzuntersuchungen an Calciumcarbonat:Eu . . . . .	52
3.3.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien . . . . .	52
3.3.2	Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen . . . . .	52
3.3.3	Diskussion . . . . .	62

3.4	Neuer Polymorph des Eisencarbonats . . . . .	66
3.4.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials . . . . .	66
3.4.2	Ergebnisse . . . . .	67
3.4.3	Diskussion . . . . .	68
3.5	Neue Methode zur Temperaturmessung . . . . .	73
3.5.1	Funktionsweise . . . . .	73
3.5.2	Diskussion . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>79</b>
4.1	Fazit . . . . .	80
4.2	Ausblick . . . . .	80
<b>A</b>	<b>Matlab Script für CARS-Messungen</b>	<b>83</b>
<b>B</b>	<b>Auswertungen von Fluoreszenzmessungen an Calcit:Eu</b>	<b>87</b>
<b>C</b>	<b>Auswertungen von Fluoreszenzmessungen an Aragonit:Eu</b>	<b>91</b>
<b>D</b>	<b>Raman-Messungen</b>	<b>95</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>98</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>114</b>
	<b>Eidesstattliche Versicherung</b>	<b>116</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Kohlenstoffkreislauf . . . . .	3
1.2	Koordinationssphären des Ca-Atoms im $\text{CaCO}_3$ . . . . .	5
1.3	$\text{FeCO}_3$ -Phasendiagramm . . . . .	8
1.4	Energieschema verschiedener Streuprozesse . . . . .	9
1.5	Intensitäten verschiedener Streuprozesse . . . . .	10
1.6	Schwingungen in der Carbonatgruppe . . . . .	12
1.7	Vier-Wellen-Mischung . . . . .	13
1.8	Jablonski-Diagramm . . . . .	14
1.9	Aufbau DAC . . . . .	18
1.10	Heizpulse und Temperaturverlauf . . . . .	20
2.1	Messaufbau . . . . .	22
2.2	Diamantstempelzelle . . . . .	25
3.1	Messaufbau nach dem Umbau . . . . .	34
3.2	OPO-Strahlengang . . . . .	36
3.3	Probenhalter . . . . .	37
3.4	Strahlengang Detektionseinheit . . . . .	38
3.5	Optische Verzögerungseinheit . . . . .	40
3.6	Unterdrückung des nicht-resonanten Untergrunds . . . . .	41
3.7	CARS-Spektrum unter hohem Druck . . . . .	42
3.8	Calcit-Einkristall vor und nach Laserheizen . . . . .	44
3.9	<i>In situ</i> Raman-Daten . . . . .	45
3.10	Calciumcarbonat Röntgenmap . . . . .	46
3.11	Calcit Raman-Map . . . . .	47
3.12	Raman-Spektren $\text{CaCO}_3$ . . . . .	48
3.13	Wichtige Banden in Calcit Raman-Map . . . . .	49



3.14	CaCO <sub>3</sub> -Phasendiagramm . . . . .	50
3.15	Fluoreszenzspektren von CaCO <sub>3</sub> :Eu . . . . .	53
3.16	Druckabhängige Fluoreszenz von CaCO <sub>3</sub> . . . . .	54
3.17	Beispielfit . . . . .	55
3.18	Druckabhängige Fluoreszenz von Aragonit:Eu . . . . .	55
3.19	Druckabhängige Fluoreszenz von Calcit:Eu . . . . .	56
3.20	Pulverdiffraktogramme von CaCO <sub>3</sub> . . . . .	57
3.21	PDF-Analyse . . . . .	58
3.22	Fluoreszenzspektren vor und nach Laserheizen . . . . .	59
3.23	Abklingzeiten . . . . .	60
3.24	Fluoreszenzspektrum von FeCO <sub>3</sub> :Eu . . . . .	66
3.25	Struktur von Siderit entlang <i>c</i> -Achse . . . . .	67
3.26	Struktur von Siderit entlang <i>a</i> -Achse . . . . .	68
3.27	Ausgelöschte Reflexe . . . . .	71
3.28	Fluoreszenzrückkehr des Aragonit:Eu bei 35 GPa. . . . .	74
3.29	Fluoreszenzrückkehr des Rubin bei 14 GPa. . . . .	74
3.30	Fluoreszenzintensität bei verschiedenen Laserleistungen. . . . .	75
3.31	Anpassung an die Fluoreszenzrückkehr des Rubin bei 14 GPa. . . . .	76

# Tabellenverzeichnis

3.1	Raman-Banden in $\text{CaCO}_3$ . . . . .	49
3.2	Abklingzeiten im $\text{CaCO}_3$ :Eu-System . . . . .	61
3.3	Kristallographische Daten des neuen $\text{FeCO}_3$ -Polymorphs . . . . .	69
3.4	Gitterparameter des $\text{FeCO}_3$ -Polymorph in $R32$ . . . . .	70
3.5	Reflexbedingungen in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ . . . . .	70
3.6	Verbotene Reflexe in der Siderit-Metrik . . . . .	71

# Kapitel 1

## Allgemeiner Teil

## 1.1 Motivation

Die Kenntnis über den globalen Kohlenstoffkreislauf ist fundamental für die Erstellung von Klimamodellen. Dabei sind die Prozesse, bei denen Kohlenstoff in die Erde eingetragen wird, von großer geowissenschaftlichen Relevanz. Kohlenstoff in der Erde wird vor allem in Form von Carbonaten erwartet, allerdings ist die Phasenstabilität dieser nicht vollständig erfasst. Zudem ist die Gesamtmenge des im Erdmantel gespeicherten Kohlenstoffs bis dato ungeklärt, zudem variieren die Schätzungen um einige Größenordnungen [3]. Diese Informationen sind aber z.B. nötig, um seismographische Messungen korrekt interpretieren zu können [2].

Um diese Informationen zu gewinnen, haben sich in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl von Messmethoden etabliert. So können mit Hilfe von hochbrillanter Röntgenstrahlung an 3. Generation Synchrotronanlagen Strukturen unter hohen Drücken und Temperaturen untersucht werden. Allerdings ist die Messzeit an solchen Anlagen begrenzt und die Auswertung der erhaltenen Daten zeitaufwändig. Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Phasen ist die Raman-Spektroskopie. Diese kann jedoch unter hohen Temperaturen nur bedingt eingesetzt werden, da die thermische Emission (thermischer Untergrund) das erhaltene Signal überdeckt. Zudem sind Messungen unter hohen Drücken bei vielen Standardgeräten nicht möglich. Wird ein Material nur knapp über oder unter der Grenze zur thermischen Emission erhitzt, ist die Temperaturmessung auch erschwert.

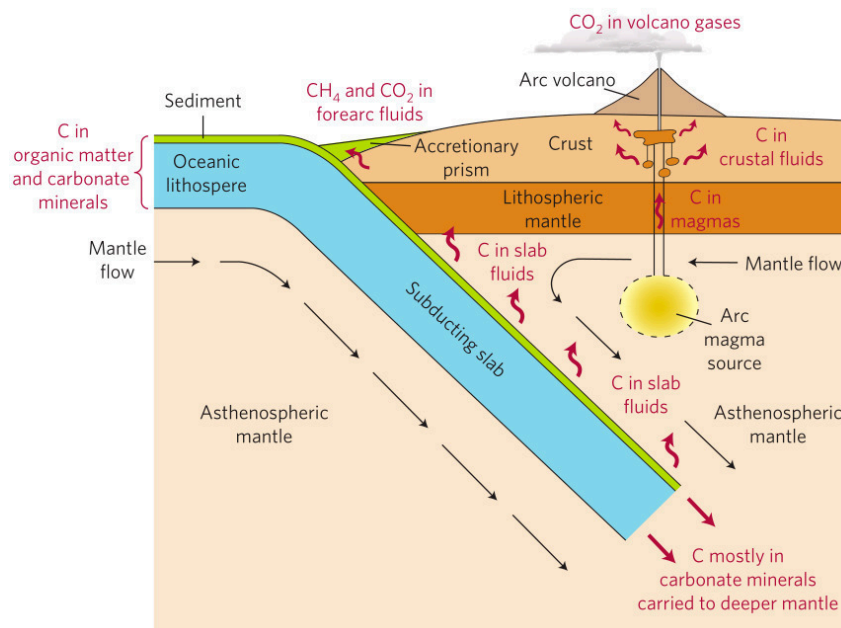
Ein Teil der vorliegenden Arbeit ist es, einen in der Arbeitsgruppe Winkler vorhandenen optischen Messaufbau so umzugestalten, dass Raman-Messungen bei hohen Drücken und Temperaturen möglich sind. Hierfür soll auch die Nutzung von kohärenter anti-Stokes Raman-Streuung unter hohen Drücken und Temperaturen erprobt werden. Des Weiteren soll ein neues Verfahren zur Temperaturmessung auf Basis von Fluoreszenzmessungen untersucht werden.

Mit Hilfe des zuvor beschriebenen Aufbaus sollen dann am Beispiel von Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) bisher unerforschte Bereiche im Phasendiagramm untersucht werden. Ferner sollen mit Hilfe von Fluoreszenz-Methoden weitere Einsichten in das Phasenverhalten von Calciumcarbonat ermöglicht werden. Hierfür werden verschiedene mit Europium dotierte Carbonate genutzt. Die

optischen Messmethoden werden durch röntgenographische Messungen, Elektronenmikroskopie und DFT-Rechnungen unterstützt. Auch die Phasenstabilität von Eisencarbonat ( $\text{FeCO}_3$ ) soll im Bereich der Schmelzlinie untersucht werden.

## 1.2 Der tiefe Kohlenstoffkreislauf

Der tiefe Kohlenstoffkreislauf beschreibt die Prozesse, die Kohlenstoffreservoirire im Erdmantel und -kern betreffen. Bisherige Untersuchungen zum globalen Kohlenstoffkreislauf fokussierten sich vor allem auf die Atmosphäre, Ozeane sowie die Erdkruste [4]. Es ist jedoch bekannt, dass bis zu 90 % des globalen Kohlenstoffes im Erdinneren gespeichert ist [5]. Der Einfluss dieser tiefen Reservoirire auf das Oberflächenklima ist ungeklärt [6].



**Abbildung 1.1** Der Kohlenstoffkreislauf an der Erdoberfläche sowie im oberen Mantel [7]. Gezeigt ist eine Subduktionszone sowie vulkanische Aktivität. Dem Eintrag von kohlenstoffhaltigem Sediment in die Erde steht der Ausstoß von  $\text{CO}_2$  durch vulkanische Aktivität entgegen.

Durch Subduktionsprozesse werden kohlenstoffhaltige Minerale in tiefere Erdschichten eingetragen. Carbonateinschlüsse in Diamanten, die in tiefen Schichten gebildet wurden, sind Beweis für die Existenz von Carbonaten im

Erdmantel [8]. Die Stabilität und Phasenbeziehungen von Carbonaten unter dem Einfluss extremer Bedingungen ist Gegenstand des aktuellen wissenschaftlichen Diskurses [2, 4, 9–15]. Die Kenntnis über diese Zusammenhänge ist essentiell für das Verständnis des tiefen Kohlenstoffkreislaufs.

Generell beeinflussen verschiedene Stoffströme den Kohlenstoffgehalt in den unterschiedlichen Erdschichten und an der Erdoberfläche (vgl. Abb. 1.1). Durch Subduktionsprozesse wird Kohlenstoff in Form von Biomasse sowie carbonathaltigen Mineralen in tiefere Erdschichten eingetragen. Entlang des Subduktionslachs kommt es im Verlauf des Eintrags zu einer Vielzahl von Reaktionen, die dazu führen, dass das carbonathaltige Gestein teilweise in  $\text{CO}_2$  umgewandelt wird. Die Bilanz zeigt jedoch, dass ein Teil des Kohlenstoffes nicht umgewandelt und somit in tiefere Erdschichten transportiert wird [7].

Kohlenstoff wird vor allem in der Form von  $\text{CO}_2$  sowie Magma durch vulkanische Aktivität aus dem Erdinneren an die Oberfläche transportiert [4, 7]. Bis 70 km Tiefe (2 GPa, 800 K) sind Calcit, Aragonit, Dolomit und Magnesit die vermuteten Phasen. Bis 250 km Tiefe (7 GPa, 1000 K) sind Aragonit, Dolomit und Magnesit die vorherrschenden Phasen [16, 17]. In noch tieferen Schichten werden vor allem post-Aragonit, eisenhaltiges Dolomit, Magnesit und Siderit (zusammen als Ferropariklas) erwartet [18, 19].

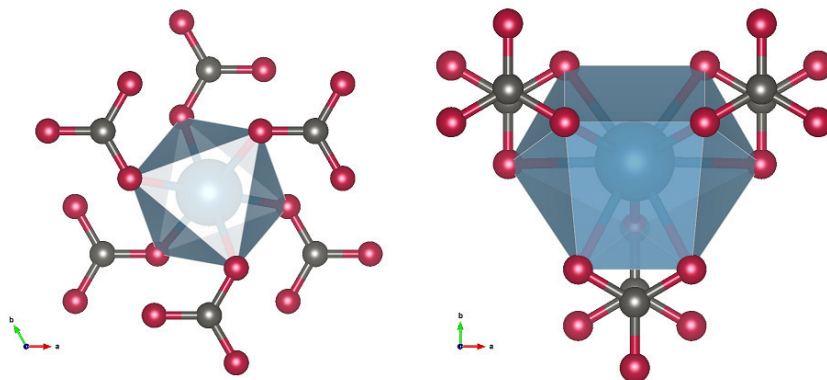
## 1.3 Phasenstabilität von Calciumcarbonat

Untersuchungen an Carbonaten haben an der Universität Frankfurt eine lange Tradition. So hat bereits Boeke [20] 1912 in seiner Zeit als Professor für den Lehrstuhl Kristallographie an der Universität Frankfurt die reversiblen Umwandlungen beim Heizen von Calcit beschrieben. Seine Beobachtungen wurden erst knapp 100 Jahre später komplett aufgeklärt [9].

Carbonate sind eine intensiv untersuchte Mineralgruppe, was sich in ihrer Bedeutung für den globalen Kohlenstoffkreislauf [4], ihrer ökonomischen Relevanz (z.B. Soda [21]) sowie, in biogenen Formen, ihrer essentiellen Funktion für verschiedene Tiere und Pflanzen begründet [22]. Calciumcarbonat existiert unter Umgebungsbedingungen in drei verschiedenen kristallinen Polymorphen (Calcit, Aragonit und Vaterit) sowie als amorphes Calciumcarbonat (ACC; amorphous calcium carbonate) [22, 23].

Calcit ist der am weitesten verbreitete kristalline  $\text{CaCO}_3$ -Polymorph [23] und kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  [24]. Die Struktur kann als verzerrter NaCl-Typ beschrieben werden. Die Calcium-Atome sind dabei jeweils von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Jedes Sauerstoffatom wird von zwei Calciumatomen koordiniert und die Kohlenstoffatome befinden sich, leicht nach oben bzw. unten ausgelenkt, im Zentrum einer Ebene aus drei Sauerstoffatomen [25].

Aragonit ist eine Hochdruckphase von  $\text{CaCO}_3$ , welche in einer geologischen Zeitskala unter Umgebungsbedingungen metastabil ist. In der orthorhombischen Aragonitstruktur sind die Calciumatome 9-fach von Sauerstoffatomen umgeben, wobei jedes Sauerstoffatom zu drei Calciumatomen gebunden ist [26]. Die Koordinationssphären der Calciumatome in der Calcit- und Aragonitstruktur ist in Abb. 1.2 gezeigt.



**Abbildung 1.2** Koordination des Calcium-Atoms in Calcit (links) und Aragonit (rechts). Blau: Calcium, grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff. Beide Ansichten sind entlang der  $c$ -Achse. Die Koordinationssphären sind farblich hervorgehoben. Es sind sowohl chemische Bindungen als auch koordinierende Bindungen eingezeichnet. Visualisierung mit Hilfe des Programms VESTA [27].

Trotz fortwährender Forschungsarbeit in den vergangenen über 100 Jahren ist das Phasendiagramm von  $\text{CaCO}_3$  nicht komplett verstanden und untersucht. In den letzten Jahren wurden viele neue Phasen im  $\text{CaCO}_3$ -System gefunden [2, 9, 23, 28–35]. Insbesondere die Übergangsdrücke und Temperaturen, bei denen sich Calcit in Aragonit umwandelt, waren Thema vieler wissenschaftlicher Arbeiten [36–40].

Die Übergangsdrücke und Temperaturen dieser Umwandlung liegen bei 0.42–0.45 GPa bei 373 K [37], 0.5 GPa bei 453 K [38] und 1 GPa bei 800 K [39]. Unter Raumbedingungen wandelt sich Calcit bei Druckerhöhung nicht in Aragonit um [40], sondern durchläuft eine Reihe von Hochdruckmodifikationen [13, 32, 41, 42]. Die aktuell etablierte Phasenabfolge lautet: Calcit  $\xrightarrow{1.8\text{GPa}}$  Calcit-II  $\xrightarrow{3\text{GPa}}$  Calcit-III  $\xrightarrow{3.1\text{GPa}}$  Calcit-III b [32].

Weiterhin ist die Hochtemperatur und Hochdruckphase Calcit-VI bekannt, die bei Drücken zwischen 12 und 14 GPa und Temperaturen zwischen 300 und 800 K beobachtet worden ist [13, 41]. Bei Drücken nahe des Umgebungsdrucks und gleichzeitig unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre existieren Hochtemperaturphasen von CaCO<sub>3</sub> [42, 43]. Oberhalb von 985 K ist Calcit-IV die stabile Phase, ab 1240 K bildet sich Calcit-V. Diese Phasen sind dynamisch fehlgeordnet (dynamically disordered) [9, 42, 43]. Die Koordinationszahl von Calcium in Calcit-II-VI ist sechs. Eine weitere Hochdruck-Hochtemperaturphase ist Calcit-VII (P2<sub>1</sub>/cl), dessen Stabilitätsfeld zuerst von Li et al. [44] und Smith et al. [45] beschrieben worden ist. Im Calcit-VII liegen zwei Schichten bestehend aus stark geneigten Carbonat-Gruppen (CO<sub>3</sub>-Gruppen) vor [35].

Das Phasendiagramm von CaCO<sub>3</sub> wurde innerhalb der letzten Jahre von verschiedenen Gruppen genauer untersucht. Dabei sind die Phasengrenzen teilweise neu bestimmt worden [2, 35, 45].

Neben den kristallinen Phasen kommt CaCO<sub>3</sub> auch in amorpher Form vor [22]. Einige Organismen bilden amorphes Calciumcarbonat als Precursor-Material, um daraus dann Calcit oder Aragonit zu formen [22]. Reines amorphes Calciumcarbonat ist nicht stabil. In hydrierter Form erhöht sich die Stabilität, die wasserfreie Form bleibt immer metastabil [46].

Die Koordinationssphären von hydratisiertem amorphem Calciumcarbonat ist in den meisten Fällen ähnlich zu der in kristallinem Monohydrocalcit. Die Koordinationszahl von hydratisiertem amorphem Calciumcarbonat ist 8 [47, 48]. Eine druckinduzierte Umwandlung von hydratisiertem 'calcitischem' amorphem Calciumcarbonat zu einer amorphen 'aragonitischen' Form bei  $\sim 10$  GPa wurde von Fernandez-Martinez et al. [49] beschrieben. Die genannte Arbeit griff für die Charakterisierung auf Total Scattering Methoden zurück. Es liegen keine Arbeiten zu dieser Art von Umwandlung mit wasserfreien Proben vor.



Druck-induzierte Amorphisierung (PIA, pressure induced amorphization) kann auftreten, wenn ein Material unterhalb der Schmelztemperatur bzw. Glassübergangstemperatur einem Druck ausgesetzt wird [50]. Defekte in der Struktur führen zu einem Anstieg der inneren Energie. Wenn die innere Energie der amorphen Phase kleiner als die der 'Defekt'-Struktur ist, wandelt sich das Material in einen amorphen Zustand um [51]. PIA wurde in verschiedenen Materialien, wie z.B. Silikaten [52], Eis [53] und Perovskiten [54] beschrieben. Zur PIA in Carbonaten gibt es nur eine Untersuchung zur Amorphisierung von Hydrotalcit bei 1 und 3 GPa [55].

## 1.4 Phasenstabilität von Eisencarbonat

Eisenhaltige Carbonate sind mögliche Trägermaterialien für Kohlenstoff im Erdinneren [56]. Sie nehmen in besonderem Maße an Oxidations- und Reduktionsprozessen auf der Erde teil [57]. Siderit ist eines der wichtigsten eisenhaltigen Minerale auf der Erde und ein potentieller Kohlenstoffträger in Subduktionszonen [14]. Es kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  mit den Zellparametern  $a = 4.694(1) \text{ \AA}$  and  $c = 15.43(1) \text{ \AA}$  [58]. Siderit durchläuft einen Spin-Übergang von seinem high-spin zum low-spin Zustand bei circa 50 GPa [56, 59]. Dieser Spinübergang könnte zur Stabilisierung der eisenhaltigen Ca,Mg-Carbonate sowie von Siderit-II beitragen [56, 60].

Siderit-II ist eine Hochdruck und -temperatur Phase von  $\text{FeCO}_3$ . Sie wurde erstmal von Liu et al. [61] beschrieben. Die Bildung beginnt bei einem Druck von etwa 50 GPa und einer Temperatur von 1400 K. Bei diesen Bedingungen koexistieren sowohl Siderit-I als auch Siderit-II. Bei 70 GPa und 2200 K findet sich nur noch Siderit-II. Die Phase ist abschreckbar und bleibt bis etwa 15 GPa kristallin. Unterhalb dieses Drucks amorphisiert das Material. Siderit-II wird in der Raumgruppe  $Pmm2$  beschrieben. Bei 90 GPa sind die Zellparameter  $a = 10.990(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.340(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.272(1) \text{ \AA}$  [61].

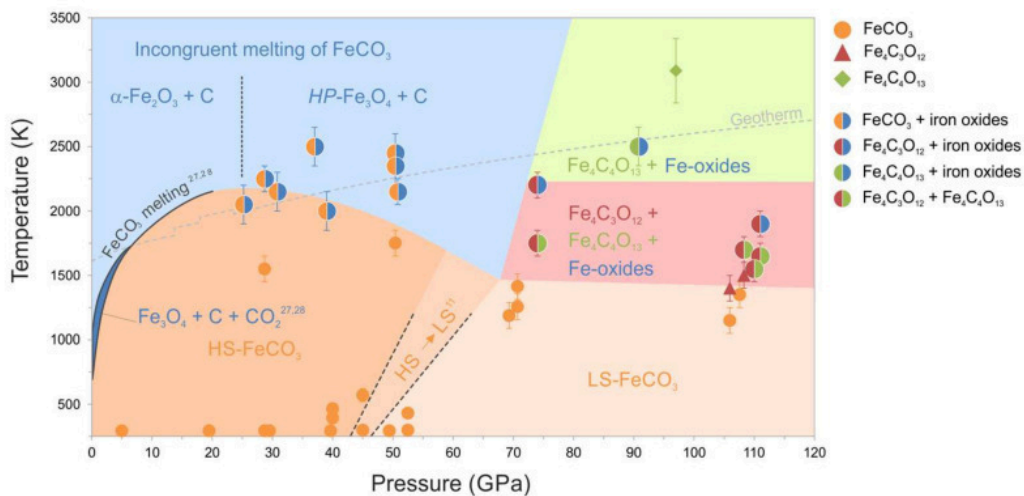
Das Schmelzverhalten von Siderit wurde *ex situ* in Piston-Zylinder- und Multi-Anvil-Pressen-Experimenten bei Drücken bis zu 10 GPa und Temperaturen bis zu 2123 K untersucht [62]. Die Schmelztemperatur bei 10 GPa lag dabei bei 1823 K. Kang et al. [63] führten Experimente in Multi-Anvil-Pressen in einem Druckbereich von 6 bis 20 GPa bis zu einer Temperatur von 2143 K

#### 1.4. PHASENSTABILITÄT VON EISENCARBONAT

durch. Siderit wird ohne zu schmelzen unterhalb von 6.8 GPa zu Magnetit, einem Kohlenstoffpolymorph und  $\text{CO}_2$  zersetzt [62]. Die Schmelze ist weniger dicht als kristallines Siderit [63].

Die Stabilität von Carbonaten ist abhängig von Druck, Temperatur und der Sauerstoffugazität [64]. In oxidierenden Umgebungen liegt Kohlenstoff als Fluid oder als Carbonat vor. In reduzierenden Umgebungen bilden sich Graphit bzw. Diamant [65].

Unter hohen Temperaturen und Drücken zersetzt sich Siderit zu verschiedenen Formen von Eisenoxid, verschiedenen Tetracarbonaten und Kohlenstoffdioxid [56]. Allerdings ist die Grenze zwischen Schmelze und Zersetzung bisher nicht klar untersucht und somit Teil der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion. Ein aktuelles Phasendiagramm von Eisencarbonat ist in Abbildung 1.3 gezeigt.

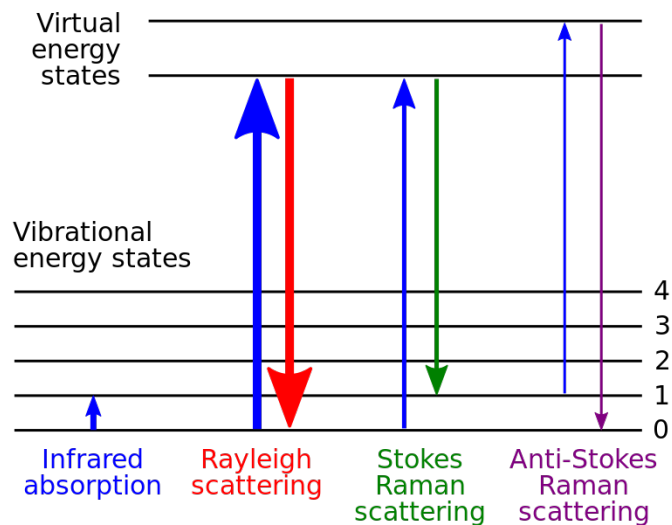


**Abbildung 1.3** Das Phasendiagramm von  $\text{FeCO}_3$  beschrieben von Cerantola et al. [14]. Die Abbildung zeigt die Bereiche, in denen high-spin ( $\text{HS-FeCO}_3$ ) und low-spin ( $\text{LS-FeCO}_3$ ) Siderit stabil sind. Bei höheren Temperaturen ist eine Vielzahl von Eisenoxiden gezeigt, die sich unter den gegebenen Bedingungen gebildet haben. Der Schmelzbereich in diesem Phasendiagramm ist sehr schmal und dient nur als Anhaltspunkt.

## 1.5 Raman-Spektroskopie

### 1.5.1 Der spontane Raman-Effekt

Der 1928 nach seinem Entdecker SIR C.V. RAMAN benannte Raman-Effekt ist das Ergebnis eines inelastischen Streuprozesses von eingestrahlttem Lichts mit dem zu untersuchenden Material [66]. Die Intensität der Raman-Strahlung ist im Vergleich zur elastischen Rayleigh-Streuung um einige Größenordnungen kleiner. Tatsächlich durchläuft nur eines von einer Million eingestrahltten Photonen einen inelastischen Streuprozesses, sodass für die Beobachtung des Raman-Effekts eine starke und monochromatische Anregung erforderlich ist [67]. Im Allgemeinen lässt sich dies durch die Verwendung von Lasern als Lichtquelle erreichen, ältere Methoden wie z.B. der Nernst-Stift haben heutzutage kaum noch praktische Bedeutung.

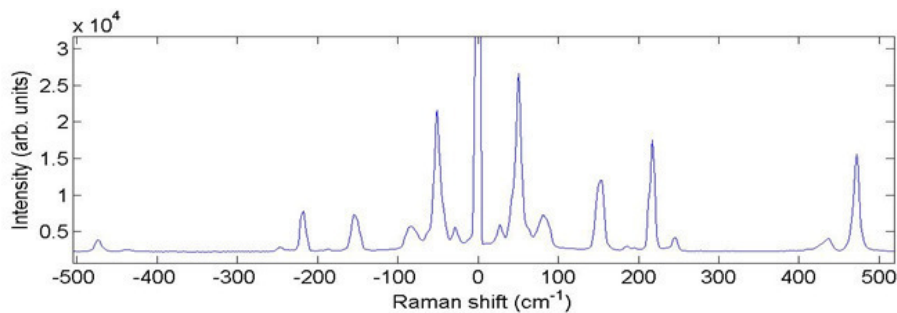


**Abbildung 1.4** Das Energieschema verschiedener Streuprozesse. Die unteren Linien entsprechen den vibronischen Energiezuständen. Die oberen Linien entsprechen virtuellen Energiezuständen. Die Pfeile symbolisieren eine Energieübertragung, die Länge der Pfeile ist proportional zur Energiemenge. Die nach oben zeigenden Pfeile beschreiben die in das System eingetragene Energie, die nach unten gerichteten Pfeile die vom System abgegebene Energie [68, 69]. Die Dicke der Pfeile und Linie ist zudem proportional zur Intensität des beobachteten Übergangs.

## 1.5. RAMAN-SPEKTROSKOPIE

---

Bei inelastischen Streuprozessen lassen sich zwei Fälle unterscheiden, auf die im Folgenden im Rahmen des Raman-Effekts genauer eingegangen wird (siehe Abbildung 1.4). Im ersten Fall hat das inelastisch gestreute Licht eine geringere Energie (also eine größere Wellenlänge) als die anregende Strahlung, also wird Energie von dem eintretenden Licht an das Material abgegeben. Diese Art von Streuung wird als Stokes-Streuung bezeichnet. Im zweiten Fall wird Energie von dem Material auf das eintretende Photon übertragen, sodass die beobachtete Streuung eine höhere Energie (also kürzere Wellenlänge) als die anregende Strahlung besitzt. Dieser Effekt wird analog als anti-Stokes-Streuung bezeichnet.



**Abbildung 1.5** Die Intensitätsverteilung verschiedener Streuprozesse an einer Schwefelprobe gemessen bei Raumtemperatur. Die elastische Rayleigh-Streuung hat die höchste Intensität. Die inelastischen Stokes- und anti-Stokes-Prozesse zeigen deutlich geringere Intensitäten, wobei die Stokes-Linien (im positiven relativen Wellenlängenbereich) stärkere Intensität haben als die korrespondierenden anti-Stokes-Linien (im negativen relativen Wellenlängenbereich). Aufgrund der verwendeten Filter ist der Intensitätsunterschied nicht so groß, wie es die Theorie vorhersagt.

In Abbildung 1.5 sind die erhaltenen Intensitäten für die drei beschriebenen Prozesse gezeigt. Aufgetragen ist die Intensität gegen die Energie bei einer Messung an einer Schwefelprobe bei Raumtemperatur. Es ist zu erkennen, dass die Intensität der Stokes-Linien wesentlich höher ist, als die der korrespondierenden anti-Stokes-Linien. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei relativ geringen Temperaturen die Population des Grundzustands wesentlich höher ist als die des ersten angeregten Zustandes. Somit ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein im Grundzustand vorliegendes Elektron an einem Streuprozess beteiligt ist, wesentlich höher. Eine höhere Wahrscheinlichkeit führt zu einer

höheren Anzahl ablaufender Prozesse, was sich direkt in der Intensität des beobachtbaren Lichts widerspiegelt.

Wird die Temperatur des Systems erhöht, steigt auch die Population des ersten angeregten Zustands, die Population des Grundzustands nimmt ab, d.h. die Intensität der anti-Stokes-Linien nimmt zu und die der Stokes-Linie nimmt ab. Ab einer gewissen Temperatur sind beide Zustände gleich häufig besetzt und die Intensitäten von Stokes- und anti-Stokes-Linien besitzen die gleiche Intensität [70].

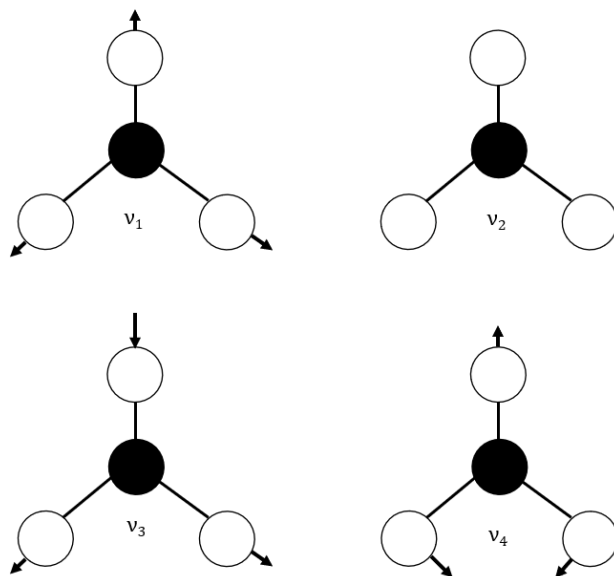
### 1.5.2 Auswahlregeln

Mit Hilfe von Auswahlregeln lässt sich abschätzen, wie viele Schwingungen in einem Molekül Raman-aktiv sind. Die erste Auswahlregel beschreibt dabei die Anzahl an unabhängigen Grundschwingungen und die zweite behandelt die Polarisierbarkeit der Moleküle.

#### 1. Unabhängige Grundschwingungen

Die Anzahl an unabhängigen Grundschwingungen  $N$  in nicht-linearen Molekülen lässt sich mit  $N = 3Z - 6$ , wobei  $Z$  die Anzahl der Atome im Molekül beschreibt, berechnen. Für lineare Moleküle gilt  $N = 3Z - 5$ . Im Fall der Carbonatgruppe, einem nicht-linearen Molekül, ergibt sich  $N = 3 \cdot 4 - 6 = 6$ . Somit wären sechs Grundschwingungen möglich. Allerdings führt die Symmetrie zu Entartung, so dass vier dieser Grundschwingungen durch zwei Doppelschwingungen ersetzt werden [71].

In Abb. 1.6 sind die vier Grundschwingungen der Carbonatgruppe gezeigt. Die  $\nu_1$ -Schwingung ist eine symmetrische C-O-Streckschwingung, bei der die O-Atome in der Ebene schwingen. Bei der  $\nu_2$ -Schwingung schwingt das C-Atom durch die Ebene, die durch die O-Atome gebildet wird. Die  $\nu_3$ -Schwingung ist eine asymmetrische C-O-Streckschwingung. Bei der  $\nu_4$ -Schwingung handelt es sich um eine symmetrische Biegeschwingung, bei der sich die Atome innerhalb der Ebene bewegen [72].



**Abbildung 1.6** Die vier Grundswingungen der Carbonatgruppe. Die weißen Kreise repräsentieren die Sauerstoffatome, der schwarze Kreis das Kohlenstoffatom. Die optische Achse verläuft senkrecht zur Papierebene durch das C-Atom. Die Pfeile zeigen die Richtung der Auslenkung der Atome an. Bei der  $\nu_2$ -Schwingung wird das C-Atom aus der Ebene ausgelenkt.

## 2. Polarisierbarkeit

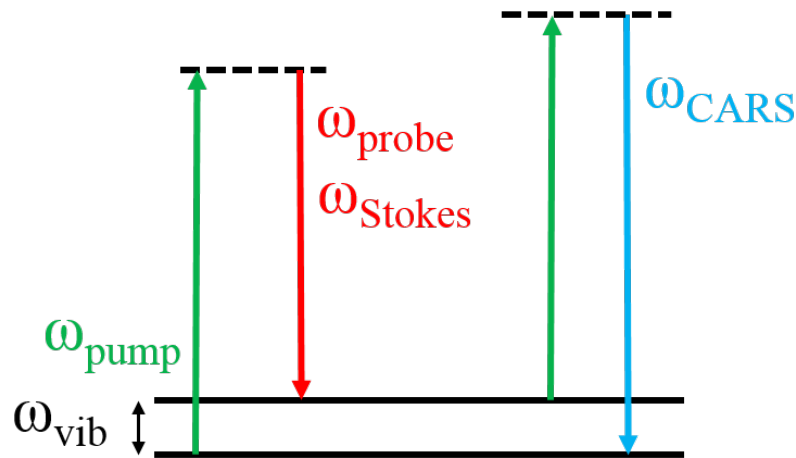
Eine Schwingung ist dann Raman-aktiv, wenn sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert. Das bedeutet, dass das Molekül eine anisotrope Polarisierbarkeit aufweist. Die Raman-Intensität ist proportional zum Quadrat des Quotienten aus der Änderung der Polarisierbarkeit und der Änderung der Normalkoordinate.

### 1.5.3 Kohärente anti-Stokes Raman-Streuung

Kohärente anti-Stokes Raman-Streuung, in der englischsprachigen Literatur abgekürzt als CARS (coherent anti-Stokes Raman scattering), beschreibt einen nicht-linearen optischen Prozess, der auf einer Verstärkung des spontanen Raman-Effekts beruht.

Der CARS-Prozess ist in Abbildung 1.7 dargestellt. Das Probenmaterial wird mit Hilfe eines Pumplasers mit fester Frequenz in einen virtuellen Zustand angeregt. Im Gegensatz zum spontanen Raman-Effekt, bei dem nun

eine spontane Relaxation einsetzen würde, wird dazu ein zweiter Laserpuls mit einer Wellenlänge, die der Stokes-Frequenz entspricht, eingestrahlt. Dieser Laserpuls führt zu stimulierter Emission und die Probe geht in den angeregten Zustand über. Nun kann mit einem weiteren Pumplaserpuls ein neuer virtueller Zustand erreicht werden. Aus diesem relaxiert die Probe in den Grundzustand und emittiert dabei ein Photon, dessen Frequenz der des anti-Stokes-Prozesses entspricht.



**Abbildung 1.7** Vier-Wellen-Mischung des CARS-Prozess. Nicht-linearer Effekt mit vier wechselwirkenden elektromagnetischen Wellen. Sowohl Energie als auch Impuls werden erhalten, es gilt:  $\omega_{\text{CARS}} = 2 \omega_{\text{pump}} - \omega_{\text{Stokes}}$  [73].

$$I_{\text{CARS}}(\Delta) \propto |\chi_{\text{NR}}^3|^2 + |\chi_{\text{R}}^3(\Delta)|^2 + 2\chi_{\text{NR}}^3 \text{Re}\chi_{\text{R}}^3(\Delta) \quad (1.1)$$

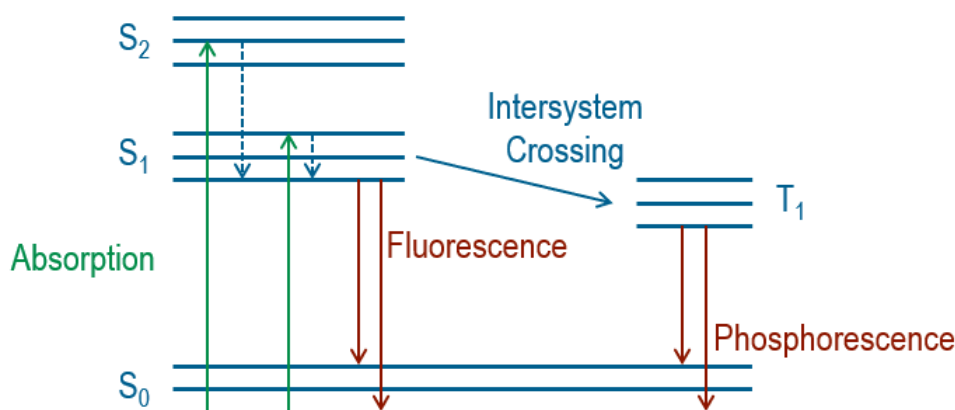
Die Intensität des CARS-Effekts lässt sich durch Gleichung 1.1 beschreiben. Dabei ist  $\text{Re}\chi_{\text{R}}^3$  der Realteil der resonanten nicht linearen Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^3$ . Der Term  $|\chi_{\text{NR}}^3|^2$  beschreibt den nicht-resonanten Untergrund. Durch  $|\chi_{\text{R}}^3(\Delta)|^2$  wird der resonante Anteil beschrieben, welcher den größten Effekt auf die Intensität aufweist. Die Mischung aus resonanten und nicht-resonanten Anteilen beschreibt  $2\chi_{\text{NR}}^3 \text{Re}\chi_{\text{R}}^3(\Delta)$ .

## 1.6 Fluoreszenzspektroskopie

### 1.6.1 Funktionsweise

Fluoreszenz beschreibt die spontane Emission von Licht nach Anregung eines Materials mit einer externen Lichtquelle. Das Material absorbiert dabei das einstrahlende Licht, wobei Energie auf Elektronen übertragen wird. Diese angeregten Elektronen durchlaufen eine Vielzahl elektronischer Übergänge, bevor sie in ihren Grundzustand relaxieren [74]. Der Energieverlust bei diesem Relaxationsprozess wird in Form von Licht emittiert. Der elektronische Aufbau und die Struktur rund um das fluoreszenzaktive Zentrum beeinflussen sowohl das erhaltene Spektrum als auch die Abklingzeit der beobachtbaren Übergänge.

Bei der Fluoreszenzspektroskopie wird die lokale Symmetrie beprobt. Somit sind Rückschlüsse auf die Nahordnung und somit teilweise auch die Kristallstruktur möglich.



**Abbildung 1.8** Das Jablonski-Diagramm zeigt die grundlegenden Prozesse der Fluoreszenz. Gezeigt sind die verschiedenen Energieniveaus des Grundzustands ( $S_0$ ) sowie verschiedener angeregter Zustände ( $S_1$ ,  $T_1$ ,  $S_2$ ). Durch Absorption werden Elektronen vom Grundzustand in den angeregten Zustand angehoben. Fallen diese Elektronen direkt zurück in den Grundzustand, geben sie Energie in Form von Fluoreszenz ab. Im Phosphoreszenzfall durchlaufen die angeregten Elektronen diverse strahlungsfreie Umwandlungen und geben erst im Triplettzustand ihre Energie wieder ab.



## 1.6.2 Europium als Fluoreszenzsonde

Die elektronische Struktur des Europium(III)-Ions im Grundzustand ist  $[\text{Xe}]4f^6$ , wobei alle 4f Elektronen gemäß der HUND'schen Regel einen parallelen Spin aufweisen [75]. Der Gesamtspin ist  $S = 3$  und die Multiplizität ist 7. Daraus folgt das Termsymbol  ${}^7F$  [75]. Die f-Orbitale sind nicht direkt an Bindungen beteiligt, ihre Koordination beeinflusst die Fluoreszenzeigenschaften aber deutlich, sodass sich aus Messungen ebendieser auch Rückschlüsse auf die Struktur ziehen lassen [1, 76]. Einige der f-f Übergänge sind so stark von der elektronischen Struktur der Umgebung des fluoreszierenden Ions abhängig, dass diese hypersensitiv genannt werden [77].

Ob ein Übergang stattfinden kann, hängt von den Auswahlregeln ab. Diese bestimmen, ob ein Übergang 'erlaubt' oder 'verboten' ist. Im Falle der Fluoreszenz besagt die Auswahlregel, dass Übergänge, bei denen sich der Spin nicht ändert, erlaubt sind ( $\Delta S = 0$ , wobei S die Spinquantenzahl beschreibt) [74]. Erlaubte Übergänge weisen dabei wesentlich höhere Intensitäten auf als 'verbotene' Übergänge [74]. Die Lebensdauer der Fluoreszenzprozesse ist sowohl von der Art des Ions, der Menge, dem Wirtsgitter, dem eigentlichen Übergang sowie der Temperatur abhängig.

Es sind verschiedene Spezies von inkorporierten  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen bekannt [78]. Die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Spezies beschreiben dabei jeweils  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen, die sich im Kristallgitter befinden. Bei allen drei Spezies findet sich eine 3-fache Aufspaltung bei der  ${}^7F_1$ -Emission und eine 5-fache Aufspaltung bei der  ${}^7F_2$ -Emission. Unterschiede finden sich in den Abklingzeiten der einzelnen Spezies (siehe dafür auch Abschnitt 3.3). Bei der  $\delta$ -Spezies geht man davon aus, dass hier die  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen an der Oberfläche des Kristalls vorliegen [78].

## 1.7 Röntgenbeugung

### 1.7.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

Kristalle sind durch einen dreidimensionalen, periodischen Aufbau charakterisiert, der auf einem Translationsgitter beruht. Es ist also zu erwarten, dass Strahlung in der Größenordnung der Gitterabstände zu Interferenz führt. Diese macht man sich bei Röntgenbeugungsmethoden zu nutze.

Röntgenbeugungsmethoden sind seit Jahrzehnten Standardmethoden zur Charakterisierung von kristallinen Festkörpern. Sie beruhen auf den Entdeckungen von L. BRAGG, W. H. BRAGG sowie VON LAUE, die vor etwa 100 Jahren die Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen entdeckt und darauf basierend die ersten Strukturlösungen mit Hilfe von Röntgenstrahlen erzielten und für ihre Entdeckungen jeweils mit dem Nobelpreis ausgezeichnet worden sind [79, 80]. Die Röntgenbeugung beruht dabei auf der Beugung eines Röntgenstrahls an einem Kristallgitter. Das erhaltene Beugungsbild kann in eine Elektronendichteverteilung umgerechnet werden. Aus dieser Verteilung kann auf die zugrundeliegende Struktur geschlossen werden. Röntgenstrahlung kann im Labormaßstab mit Hilfe von Röntgenröhren erzeugt werden. In diesen werden Elektronen mit Hilfe eines Hochspannungsfelds im Hochvakuum auf eine Anode beschleunigt. Beim Auftreffen der Elektronen entsteht neben Bremsstrahlung auch die für das jeweilige Anodenmaterial charakteristische Röntgenstrahlung. Die Strahlung gelangt durch Berylliumfenster nach außen und kann dann nach Durchlaufen eines Monochromators für Beugungsexperimente genutzt werden.

Synchrotronstrahlung ist eine besondere Form der Bremsstrahlung. Sie entsteht, wenn Elektronen bei extrem hoher Geschwindigkeit auf einer Kreisbahn gehalten werden. Die Strahlung wird tangential zu ebendieser Kreisbahn abgestrahlt. Ihr Spektrum ist kontinuierlich und umfasst Energien vom Infraroten bis in den Röntgenstrahlungsbereich. Das Besondere ist die extrem hohe Intensität und die an moderne Großforschungseinrichtungen erreichte Brillianz. Durch verschiedene Prozesse können je nach Experiment bzw. Fragestellung spezielle Bereiche der Strahlung selektiert werden [81].

Die Verwendung von Synchrotronstrahlung hat eine Vielzahl von Vorteilen. Der Strahlquerschnitt ist sehr gering, was die Untersuchung von sehr kleinen Proben innerhalb von Diamantstempelzellen ermöglicht. Zudem ist der Strahl von extrem hoher Brillianz, was sich positiv auf die Messzeiten und die Qualität der erhaltenen Daten auswirkt.

### 1.7.2 Paarverteilungsfunktion

Die oben beschriebenen Beugungsmethoden erreichen ihre Grenze, wenn statt kristallinem Material amorphe Phasen untersucht werden sollen. Amorphe

Phasen besitzen keine Fernordnung und bilden somit auch kein (Kristall-) Gitter aus. In Beugungsexperimenten sieht man statt definierter Reflexe im besten Fall ein unstrukturiertes breites Maximum. Aus diesen Daten lassen sich jedoch Aussagen über die Nahordnung der Atome treffen. Dabei hat sich der Ansatz der Paarverteilungsfunktion von BILLINGE als der vielversprechendste herauskristallisiert [82, 83].

Die Paarverteilungsfunktion  $G(r)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, in einem gegebenen Abstand  $r$  Paare von Atomen zu finden.  $G(r)$  kann experimentell bestimmt werden, indem eine Fouriertransformation der korrigierten und normalisierten Diffraktionsdaten, also  $S(Q)$ , durchgeführt wird.

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1.2)$$

In Gleichung 1.2 beschreibt  $\rho(r)$  die mikroskopische Paardichte,  $\rho_0$  die mittlere Anzahldichte,  $S(Q)$  die total scattering Strukturfunktion, und  $Q$  die Größe des Streuvektors, welcher durch  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  gegeben ist. Dabei ist  $\theta$  der Streuwinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge der genutzten Strahlung. Die PDF Analyse in der vorliegenden Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Frau Dr. Nadine Schrodt durchgeführt.

## 1.8 Dichtefunktionaltheorie

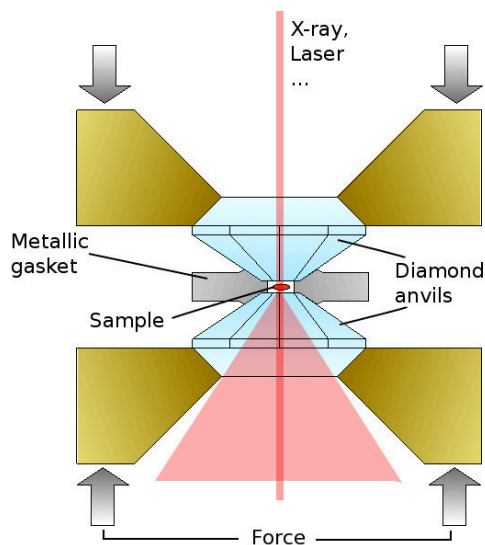
Die Dichtefunktionaltheorie (density functional theory, kurz DFT) ist der bisher erfolgreichste und vielversprechendste Ansatz, um die elektronische Struktur von Materie zu berechnen und geht auf die Arbeiten von Hohenberg und Kohn [84] sowie Kohn und Sham [85] zurück. Sie ist anwendbar auf Atome, Moleküle, aber auch klassische Fluide sowie Nuklei und Quanten [86]. DFT liefert die Grundzustandseigenschaften, wobei die Elektronendichte eine entscheidende Rolle spielt. Aus diesem Grundzustand lässt sich eindeutig jedes System beschreiben [87].

Die DFT-Berechnungen wurden von Herrn Prof. Dr. Winkler durchgeführt, die Ergebnisse dieser Modellrechnungen werden im Rahmen dieser Arbeit in die Diskussion aufgenommen, stellen aber keine Leistung des Autors dar.

## 1.9 Hochdruck- und Hochtemperaturexperimente

### 1.9.1 Erzeugung hoher Drücke

Zur Erzeugung hoher Drücke werden verschiedene Techniken, wie z.B. Multi-Anvil-Press, Large-Volume-Press und Diamantstempelzellen entwickelt und eingesetzt. In dieser Arbeit wurden Diamantstempelzellen (diamond anvil cell, DAC) des Boehler-Almax Typs verwendet [88]. Druck ist definiert als Kraft, die pro Flächeneinheit wirkt. Die verwendeten Diamantstempel haben eine sehr kleine Stempelfläche (Culet), dessen Durchmesser im Bereich einiger hundert  $\mu\text{m}$  liegt. Aufgrund der sehr kleinen Fläche lässt sich mit einer relativ kleinen Kraft bereits sehr hoher Druck erzeugen.



**Abbildung 1.9** Schematischer Aufbau einer Diamantstempelzelle. Zwei Diamantstempel werden aufeinander gepresst. Im Probenraum innerhalb des Gaskets befindet sich die Probe. Die Diamanten sind transparent für verschiedene Laserwellenlängen sowie Röntgenstrahlung [89].

Boehler-Almax Diamantstempelzellen bestehen aus zwei Metallplatten, die jeweils einen Sitz für einen Diamanten enthalten. Mittels verschiedener Schrauben können die Diamanten so justiert werden, dass ihre Stempelflächen genau übereinander liegen. Zwischen den Stempelflächen wird eine Metallfolie platziert, in die zuvor ein Loch mittels z.B. Laserlochbohrung eingebracht worden

ist. Der Durchmesser dieses Lochs liegt je nach Experiment zwischen 80 – 150  $\mu\text{m}$  und dient als Probenraum. Mittels dreier Schrauben, die mit Hilfe eines Planetengetriebes angezogen werden können, werden die Diamanten aufeinander zu bewegt und komprimieren dabei den Probenraum (siehe Abb. 1.9 bzw. Abb. 2.2).

Für die Bestimmung des Drucks wird ein inerter Druckstandard genutzt. Standardmäßig hat sich die Verschiebung der  $R_1$  Linie der Rubinfluoreszenz mit der Druckskala nach Mao et al. [90] durchgesetzt. Diese Druckkalibration wurde über die letzten Jahrzehnte für einen großen Druckbereich bis zu 200 GPa untersucht [91].

Die Zellen müssen mit einem Druckmedium geladen werden. Es kommen dabei verschiedene Stoffe in unterschiedlichen Aggregatzuständen in Frage. Jedes Druckmedium hat ein anderes hydrostatisches Limit, welches beschreibt, bis zu welchem Druck sich das Medium hydrostatisch verhält und somit für eine homogene Druckverteilung in der Zelle sorgt. Gase wie z.B. Neon bleiben über einen großen Druckbereich bis zu etwa 15 GPa quasi hydrostatisch [92]. Neon zeichnet sich dadurch aus, dass auch bei höheren Drücken der Druckgradient innerhalb der Zelle relativ klein bleibt.

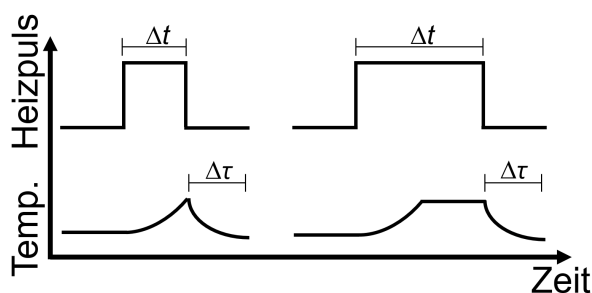
### 1.9.2 Erzeugung hoher Temperaturen

Abhängig vom Temperaturbereich in dem ein Experiment durchgeführt werden soll, gibt es verschiedene Möglichkeiten, hohe Temperaturen in Diamantstempelzellen zu erreichen. Bis etwa 1200 K kann eine externe Widerstandsheizung genutzt werden, wobei die Temperatur in der Zelle mit Hilfe eines Thermoelements geprüft und gesteuert werden kann. Für höhere Temperaturen bis zu 4000 K ist die Verwendung eines Laserheizsystems nötig [93].

Zur Messung der Temperatur in dieser Größenordnung ist ein berührungsloses Verfahren notwendig, da jede Berührung einer Messsonde mit dem geheizten Material die ablaufenden Prozesse beeinflussen kann. Des Weiteren sind, bei der Verwendung von einem gepulsten Laser, die Heizpulse sehr kurz und somit ist auch eine hohe zeitliche Auflösung der Messung nötig [94]. Aus diesem Grund haben sich Methoden etabliert, die auf der Aufnahme der thermischen Emission mit Hilfe eines Spektrometers beruhen. Durch Anpassung des WIEN'schen Verschiebungsgesetzes bzw. des PLANCK'schen Gesetzes er-

hält man einen Wert für die Temperatur. Im Wesentlichen beruht dies auf der Verschiebung des Emissionsmaximums zu tieferen Wellenlängen wenn die Temperatur erhöht wird. Eine weitere Methode ist die Bestimmung der Lebenszeit eines Fluoreszenzübergangs, wie z.B. der  $R_1$ -Übergang im Rubin [95]. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Lebenszeit exponentiell mit steigender Temperatur abnimmt [96].

Der Temperaturverlauf einer mittels Heizpulsen erwärmten Probe ist in Abbildung 1.10 gezeigt. Dabei ist  $\Delta t$  die Länge des Heizpulses und  $\Delta \tau$  die Zeit, die die Probe benötigt, um wieder abzukühlen. Während des Pulses steigt die Temperatur an, bis schließlich, bei einem ausreichend langen Heizpuls, ein Plateau erreicht wird. Dieses Plateau entspricht der maximalen Temperatur, die durch die eingetragene Energie der Heizung erreicht werden kann. Die Abkühlkurve ist vor allem abhängig von der Temperatur, der Wärmekapazität und der thermischen Leitfähigkeit [97–99].



**Abbildung 1.10** Heizpulse und Temperaturverlauf. Dabei ist  $\Delta t$  die Länge des Heizpulses und  $\Delta \tau$  die Zeit, die die Probe benötigt, um wieder abzukühlen.

Die Temperaturmessung in Kombination mit röntgenographischen Methoden unter hohen Drücken hat Einblicke in das Materialverhalten in wissenschaftlich relevanten Bedingungen ermöglicht [100]. Probleme sind Laserinstabilitäten, schlechte Kopplung des Lasers mit der Probe sowie die Bestimmung von relativ niedrigen Temperaturen unterhalb der thermischen Emission ( $T < 1000$  K) [2].

## Kapitel 2

### Experimenteller Teil





renten Materialien möglich. Zweitere speist einen optisch parametrischen Oszillator (Schwarz; OPO versaScan 120/BB GWU Lasertechnik). Mithilfe des OPO lässt sich die Wellenlänge des Laserlichts im Bereich von 405 – 2550 nm einstellen. Auch die vom OPO erzeugte Laserstrahlung trifft in Transmissionsstellung auf die Probe.

Der dritte Laser ist ein kontinuierlicher Festkörperlaser mit einer Emissionswellenlänge von 473 nm. Dieser Laser ist in Reflektionsgeometrie angeordnet. Seine Strahlung trifft also auf die dem Spektrometer zugewandte Seite der Probe. Dieser Laser ermöglicht die Aufnahme von Fluoreszenzspektren. Seine Intensität und Strahlqualität ist jedoch für Raman-Messungen unzureichend.

Die Probenhalterung ist unmotorisiert. Mithilfe von Mikrometerschrauben lässt sie sich in x-, y- und z-Richtung verschieben. Die z-Richtung entspricht dem Abstand des Probenhalters zu der auffangenden Optik. Durch Bewegung in dieser Richtung kann die Probe fokussiert werden. Eine Kamera dient als optisches Hilfsmittel, um den richtigen Fokuspunkt zu finden.

Für die Detektion des Signals wird dieses mittels verschiedener Spiegel in einen Monochromator (SpectraPro 2300i, Princeton Instruments) geleitet. Der Monochromator ist an eine CCD-Kamera (PIXIS 256E, Princeton Instruments) mit einer Betriebstemperatur von 213 K, sowie an einem zweiten Ausgang an einen Photoelektronenvervielfacher (PMT, Hamamatsu) gekoppelt. Die CCD-Kamera ist über einen Verzögerungsgenerator mit dem gepulsten Nd:YAG Laser verbunden. Dadurch lassen sich CCD und Laserpuls zeitlich aufeinander abstimmen. Der PMT ist mit einem digitalen Oszilloskop verbunden. Das Oszilloskop erlaubt das direkte Betrachten des eingehenden Signals und ermöglicht zeitaufgelöste Fluoreszenz-Messungen. CCD und PMT sind mit einem Computer verbunden, der die Messdaten aufnimmt.

## 2.2 Röntgenographische Methoden

### 2.2.1 Pulverdiffraktometer

Die Pulverdiffraktogramme in dieser Arbeit wurden mit einem Pulverdiffraktometer des Typs X'Pert Pro von PANalytical aufgenommen (Bragg-Brentano-Geometrie [101]). Die Strahlung der Cu-Röntgenröhre ( $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ )

wurde mit einem gebogenen Germanium(111)-Monochromator monochromatisiert und bei 40 kV und 30 mA betrieben. Die Proben wurden auf einem Flächenträger präpariert und in Reflexionsstellung gemessen.

### 2.2.2 Synchrotron

Einige der gezeigten röntgenografischen Aufnahmen wurden an der Extreme Conditions Beamline P02.2 (ECB) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg aufgenommen. Die Energie der verwendeten Strahlung lag bei allen Messungen im Bereich von 42 keV. Somit konnte ein  $2\theta$ -Bereich bis zu  $40^\circ$  abgedeckt werden. Die Diffraktionsdaten wurden mit einem Flächendetektor (PerkinElmer XRD 1621) aufgenommen [102].

## 2.3 Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

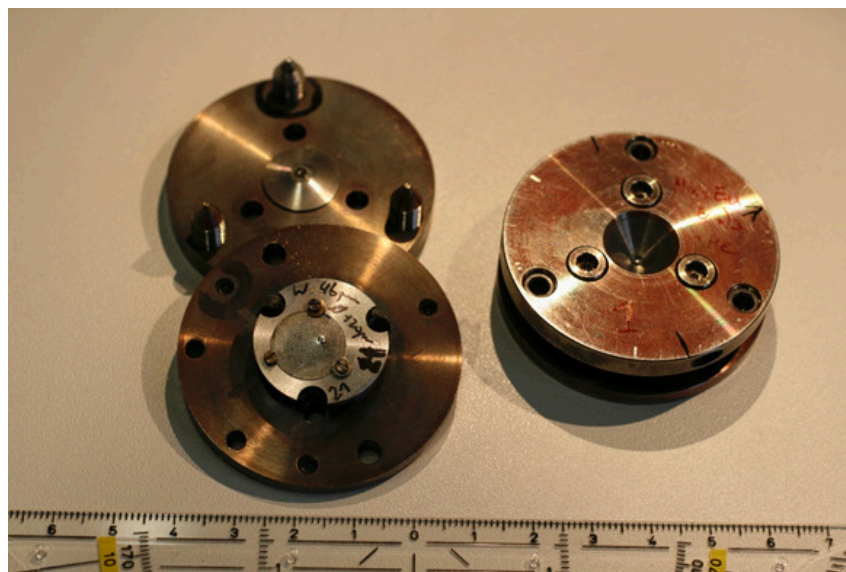
Die energiedispersive Röntgenspektroskopie ist eine Methode der Materialanalytik und beruht auf der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente. Das zu untersuchende Material wird mit einem Elektronenstrahl fester Energie angeregt. Die Energie des Strahls ist ausreichend, um kernnahe Elektronen aus dem Material herauszuschlagen. Durch die Relaxation von Elektronen wird dann die charakteristische Röntgenstrahlung emittiert [103].

Die SEM-Aufnahmen und EDX-Messungen wurden mit einem SEM des Typs Phenom World SEM Phenom ProX in Frankfurt durchgeführt. Alle Messungen wurden in einem Charge Reduction Halter durchgeführt. Die Proben wurden mittels doppelseitigem leitenden Kohlenstoffklebeband auf einem Probenhalter befestigt. Die EDX-Messungen fanden bei einer Spannung von 15 kV statt. Für jede Probe wurden mehrere Einzelmessungen verteilt über die Probenoberfläche durchgeführt. Aus diesen Einzelmessungen wurde dann der Mittelwert für den Massenanteil der Elemente in den jeweiligen Experimente gebildet. Teilweise wurden auch Rasteraufnahme über die komplette Fläche der Probe angefertigt, vor allem, um die Verteilung verschiedener Elemente über die Probe besser einschätzen zu können.

Der Fehler in EDX-Messungen bei dem verwendeten SEM liegt im Bereich von 1-5 %. Bei leichten Elementen wie Kohlenstoff ist er größer als bei vergleichsweise schweren Elementen wie Europium.

## 2.4 Diamantstempelzellen

Alle Hochdruckexperimente in dieser Arbeit wurden mit Diamantstempelzellen des Bohler-Almax-Typs durchgeführt [88] (vgl. Abb. 2.2).



**Abbildung 2.2** Diamantstempelzelle des Bohler-Almax-Typs hergestellt von der Feinmechanikwerkstatt des Instituts für Geowissenschaften an der Goethe Universität Frankfurt. Links geöffnete Zelle, im unteren Teil ist der Gaskethalter mit eingelegtem Gasket zu sehen. Im oberen Teil sind die Justageschrauben zu sehen. Rechts eine verschlossene Zelle. Die inneren drei Schrauben dienen zum Schließen der Zelle und der Erhöhung des Drucks, die äußeren drei Schrauben sind für die Justage nötig.

Für die Proben wird eine Metallfolie, z.B. Rhenium oder Wolfram, mit Hilfe der Diamantstempel vorgepresst. Die Metallfolie ist dabei zunächst ca. 200  $\mu\text{m}$  stark und wird auf eine Dicke von ca. 40 – 50  $\mu\text{m}$  gepresst. Je dünner die Metallfolie nach dem Vorpressen ist, desto höhere Drücke lassen sich erreichen. In diesen Abdruck wird durch Laserablation ein Loch mit einem Durchmesser von ca. 100 – 150  $\mu\text{m}$  geformt. Wiederum gilt, dass ein kleinerer Durchmesser zu höheren maximal erreichbaren Drücken führt.

Die Proben werden dabei mit einem Rubinsplitter in diese Probenkammer gegeben. Dieser dient der Druckbestimmung nach Mao et al. [104]. Für Heizexperimente ist es zudem nötig, die Diamantoberflächen mit einer Schicht Salz, z.B. Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, vor der hohen Temperatur zu schützen. Das eingebrachte Salz kann auch als Druckmedium genutzt werden, hierfür müssen dann die Probe und der Rubinsplitter im Salz eingebettet werden. Eine andere Möglichkeit ist das Laden der Zelle mit einem Gas oder einem Flüssigkeitsgemisch (letzteres fand in der vorliegenden Arbeit keine Anwendung). Edelgase haben in der Regel die Eigenschaft, über einen großen Druckbereich hydrostatisch zu bleiben. Das Gas kann mit Hilfe eines sogenannten Gasladers, einem großen Autoklavgefäß mit einem Vordruck von 1800 bar in die Zelle gepumpt werden. Mit Hilfe eines Motors wird die Zelle verschlossen, sodass eine kleine Menge Gas im Probenraum verbleibt.

## 2.5 Temperaturmessung in laserheizbaren Diamantstempelzellen

Die Hochtemperaturexperimente in dieser Arbeit wurden alle mit Hilfe von Laserheizsystemen realisiert. Dafür stehen im Laserlabor der Arbeitsgruppe Winkler an der Goethe-Universität Frankfurt ein CO<sub>2</sub>-Laser ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) mit einer maximalen Leistung von 250 W und an der Extreme Conditions Beamline in Hamburg ein NIR-Fiberlaser ( $\lambda = 1070 \text{ nm}$ ) mit einer maximalen Leistung von 100 Watt zur Verfügung [102, 105].

Die Temperatur kann bestimmt werden, indem an das Spektrum der thermischen Strahlung eine PLANCK-Funktion angepasst wird [105, 106]. Dieses Spektrum kann mit dem gleichen Aufbau wie in Abschnitt 2.1 beschrieben aufgenommen werden. Dabei ist es wichtig, dass die Gittereinstellungen des Spektrometers so gewählt werden, dass ein möglichst großer Spektralbereich beobachtet wird. Hierzu kann ein Gitter mit weniger Linien/mm eingesetzt werden. Ein Gitter mit 150 Linien/mm deckt typischerweise einen Spektralbereich von einigen 100 nm ab. Der Nachteil, der sich aus der Verwendung eines solchen Gitter ergibt, ist eine geringere spektrale Auflösung, die aber für die Temperaturmessung nicht limitierend ist. Eine simultane Messung von Temperatur und Raman-Spektrum ist mit dem genannten Aufbau folglich aber nicht

möglich, da für Raman-Messungen eine hohe spektrale Auflösung nötig ist, was durch die Verwendung eines Gitters mit vielen Linien/mm gewährleistet wird. Ein solches Gitter ist aber nicht dazu in der Lage, einen großen Spektralbereich abzudecken (typischerweise erreicht ein Gitter mit 1800 Linien/mm eine spektrale Abdeckung von ca. 30 nm).

Eine weitere Limitierung ist, dass für die oben beschriebene Methode die Probe so weit erhitzt werden muss, dass sie ausreichend thermische Strahlung abgibt. Dies ist im Normalfall erst bei Temperaturen ab über 1000 K gegeben. Tiefere Temperaturen lassen sich mit dieser Methode nicht messen. Im Abschnitt 3.5 wird eine Methodik vorgestellt, die die Temperatur über einen Abfall der Fluoreszenzintensität eines Referenzmaterials näherungsweise bestimmt. Um Messungen dieser Art durchzuführen, bedarf es einer zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung. Der gepulste Heizlaser wird dabei als Taktgeber genutzt. Es wird das durch einen kontinuierlichen Laser angeregte Fluoreszenzsignal beobachtet.

## 2.6 *In situ* und *ex situ* Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an Calciumcarbonat

Es wurden ein Calcit-Einkristall zusammen mit Kaliumchlorid und Argon (in manchen Fällen Neon) in Diamantstempelzellen geladen. Die Probe ist natürlichen Ursprungs unbekannter Herkunft. Die Raman-Messungen wurden mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Aufbau durchgeführt.

Es wurden sowohl Raman-Messungen *in situ*, also bei hoher Temperatur, als auch Messungen *ex situ*, d.h. nach dem Erhitzen, durchgeführt. Bei beiden Verfahren wurde die Probe zudem vor und nach dem Laserheizen gemessen, um mögliche Änderungen durch das Heizen zu detektieren.

Zur Phasenidentifikation wurden auch röntgenographische Messungen am Deutschen Elektronen-Synchrotron durchgeführt. Der Strahl hatte eine Energie von 42.71 keV. Der Strahlquerschnitt betrug  $2\ \mu\text{m} \cdot 4\ \mu\text{m}$  (FWHM). Die Belichtungszeit für die Röntgenmap betrug 10 s pro Frame. Der Detektorabstand

war 420 mm. Die Diffraktionsdaten wurden mit Fit2D [107] und DIOPTAS [108] bearbeitet.  $\text{CeO}_2$  diente als Standard zur Kalibrierung.

## 2.7 Fluoreszenzuntersuchungen an $\text{CaCO}_3:\text{Eu}$

### 2.7.1 Synthese von Europium-dotiertem Aragonit und Calcit

Europium-dotiertes Aragonit (Aragonit:Eu) wurde nach der Vorschrift von Zhou und Zheng [109] und Kitano et al. [110] dargestellt. Die verwendeten Chemikalien waren analysenrein und wurden ohne weitere Aufreinigung genutzt. Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.01 mol), Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.02 mol) und Europiumchlorid ( $\text{EuCl}_3$ , 0.0001 mol) wurden in 100 mL bidestilliertem Wasser unter Rühren gelöst (Lösung 1). Diese Lösung wurde auf 343 K erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Die Ausfälllösung bestand aus Calciumhydrogencarbonat ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , 0.01 mol) gelöst in 10 mL bidestilliertem Wasser. Diese Lösung wurde mit einer Temperatur von 343 K langsam (0.5 mL/min) unter ständigem intensivem Rühren in die zuvor bereitete Lösung 1 gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die entstandene Lösung noch für 20 Minuten auf 343 K gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Vakuumpumpe abgesaugt und mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde dann bei 333 K im Ofen getrocknet.

Europium-dotiertes Calcit (Calcit:Eu) wurde nach der Vorschrift von Pan et al. [111] dargestellt. Hierfür wurden Calciumnitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.01 mol) und Europiumnitrat ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.0001 mol) in 50 mL bidestillierten Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wurde dann tropfenweise unter Rühren zu 100 mL einer Ammoniumbicarbonat-Lösung ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 0.002 mol) gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde dann mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgesaugt, mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend bei 343 K im Ofen getrocknet. Die Synthesen wurden von Frau Rita Luchitskaia durchgeführt. In beiden Synthesen wurde ein Dotierungsgrad von 1% angestrebt.

### 2.7.2 Experimente unter Umgebungsbedingungen

Die Fluoreszenzmessungen wurden an Pulverproben in Reflektionsgeometrie durchgeführt. Als Anregungsquelle diente ein Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 473 nm. Die Emissionsspektren wurden mit einem Monochromator (SpectraPro 2300i, Princeton Instruments) mit einer Fokallänge von 0.3 m und einem Gitter mit 1800 Linien/mm analysiert.

Der beobachtete Wellenlängenbereich lag zwischen 550 nm bis 650 nm. Die Messdauer lag im Bereich von einigen Sekunden bis Minuten. Die zeitaufgelösten Messungen wurden mit einem gepulsten Nd:YAG Laser durchgeführt. Die Abklingzeiten wurden bei einer Wellenlänge von 615 nm mit Hilfe eines Photomultipliers (Hamamatsu C6270) und einem digitalen Oszilloskop (TDS2022B, Tektronix) gemessen.

### 2.7.3 Hochdruckexperimente

Die Hochdruckexperimente an den oben genannten Proben wurden in Boehler-Almax DACs bis zu einem Druck von 22 GPa durchgeführt [88]. Zur Bestimmung des druckabhängigen Fluoreszenzverhaltens wurde jeweils eine DAC mit Calcit:Eu, respektive Aragonit:Eu geladen. Das druckübertragende Medium war jeweils Argon. Die Fluoreszenzemission wurde in Druckschritten von ca. 0.5 GPa gemessen. Nach Erreichen des Maximaldrucks von ca. 22 GPa wurde der Druck langsam abgelassen und die Fluoreszenzemission während der Dekompression in  $<1$  GPa Schritten gemessen.

Für die Laserheizexperimente wurde Calcit:Eu zusammen mit Kaliumchlorid als Isolatormaterial geladen. An einer Zelle wurde bei einem Druck von ca. 16 GPa eine Fluoreszenzmessung durchgeführt, anschließend wurde die Probe für ca. 2 Minuten auf 1800 K erhitzt. Nach dem Heizen wurde eine zweite Fluoreszenzmessung durchgeführt. Eine weitere Probe wurde zunächst bei 17.8 GPa röntgenographisch an der ECB untersucht, anschließend für ca. zwei Minuten auf 1500 K erhitzt und nach dem Heizen nochmals röntgenographisch vermessen.

Des Weiteren wurde die druckabhängige Röntgendiffraktion untersucht. Hierfür wurde eine DAC mit Calcit:Eu geladen und unter derselben Drucksequenz wie bei der druckabhängigen Fluoreszenzuntersuchung untersucht. Die Unter-

suchungen wurden an der ECB durchgeführt. Der mit Hilfe von KIRKPATRICK-BAEZ-Spiegeln auf  $2\ \mu\text{m} \cdot 4\ \mu\text{m}$  fokussierte Strahl hatte dabei eine Energie von 42.1 keV, was einer Wellenlänge von  $0.2945\ \text{\AA}$  entspricht. Die Pulverdiffraktogramme wurden bis zu einem Maximaldruck von ca. 20 GPa und anschließender Dekompression zu Raumbedingungen aufgenommen. Beim letzten Druckpunkt, also bei Umgebungsdruck, konnten Diffraktogramme aufgenommen werden, die sich mit Hilfe einer PDF-Analyse untersuchen ließen. Die Belichtungszeiten bei den Messungen variierten zwischen 10 s pro Frame für Pulverdiffraktogramme und 180 s im Falle der Diffraktogramme für die PDF-Analyse. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 500 mm für die Pulverdiffraktogramme und 320 mm für die PDF-Messungen.

Die Diffraktionsdaten wurden mit Hilfe von Fit2D [107] und DIOPTAS [108] bearbeitet. Ein  $\text{CeO}_2$  Standard wurde zur Kalibrierung eingesetzt. Die PDFs wurden mit Hilfe von PDFgetX2 [112] durch Fouriertransformation der korrigierten und normalisierten Diffraktogramme erhalten. Dabei wurden Standardprozeduren und spezielle Techniken für Flächendetektoren eingesetzt, wie sie von Chupas et al. [113] beschrieben worden sind. Die Diffraktogramme wurden bei einem  $Q_{\text{max}}$  von  $10^{-1}\ \text{\AA}^{-1}$  abgeschnitten, was einem  $2\theta$  von  $27^\circ$  entspricht. Der Bereich ist durch den kleinen Öffnungswinkel der verwendeten DAC begrenzt. Die PDF-Simulationen wurde mit PDFgui durchgeführt [114]. Die zurückgewonnenen Proben wurde zudem auch mit zeitaufgelöster Fluoreszenz untersucht.

## 2.8 Eisencarbonat

### 2.8.1 Synthese von Europium-dotiertem Siderit

Europium-dotiertes Siderit wurde nach der Vorschrift von Yang et al. [115] dargestellt. Die verwendeten Chemikalien waren analysenrein und wurden ohne weitere Aufreinigung genutzt. Eine Mischung aus Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\ \text{H}_2\text{O}$ , 1 mmol), Europiumsulfat ( $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\ \text{H}_2\text{O}$ , 0.01 mmol) und Ascorbinsäure (1.5 mmol) sowie Harnstoff (1.5 mmol) wurden mit 40 mL bidestilliertem Wasser in einen Teflonbecher gegeben. Die Mischung wurde für etwa 30 Minuten gerührt. Der Teflonbehälter wurde verschlossen und in einen Stahllautoklaven



gegeben. Dieser wurde im Ofen bei 433 K für 3 Stunden geheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der erhaltene Niederschlag mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgesaugt und mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen. Schließlich wurde das Produkt bei 333 K im Ofen getrocknet. Die Synthese wurde von Frau Rita Luchitskaia durchgeführt.

### 2.8.2 Hochdruck und -temperaturexperimente

Die Experimente an den oben genannten Proben wurden in Boehler-Almax DACs bis zu einem Druck von 18.5 GPa durchgeführt [88]. Die Heizexperimente wurden sowohl im Laserlabor in Frankfurt als auch am DESY durchgeführt. In Hamburg wurden zwei unabhängige Heizexperimente an Siderit:Eu durchgeführt. Dabei wurden jeweils vor und nach dem Laserheizen (bei 18.5 GPa 2000 K für ca. 5 – 10 Minuten) Diffraktogramme der Probe aufgenommen. Der Strahl hatte eine Energie von 42.69 keV, was einer Wellenlänge von  $0.2904 \text{ \AA}$  entspricht. Der Strahlquerschnitt betrug  $2 \mu\text{m} \cdot 8 \mu\text{m}$  (FWHM). Die Belichtungszeit für Pulverdiffraktionsdaten betrug 10 s pro Frame und für Einkristalldaten 0.5 s pro Frame. Der Detektorabstand war 420 mm. Die Diffraktionsdaten wurden mit Fit2D [107], DIOPTAS [108], DIAMOND [116], JANA 2006 [117], SHELXL [118] und CrysAlis PRO bearbeitet [119].  $\text{CeO}_2$  diente als Standard zur Kalibrierung.

Laserheizexperimente führen oft zur Bildung einer Vielzahl von Phasen, bzw. lasergeheizte Proben neigen dazu, Nanokristallite bzw. Mehrfachkristalle (viele Korngrenzen) auszubilden. Die erhaltenen Diffraktogramme sind geprägt von vielen Reflexen, die oftmals auf den ersten Blick keine Zuordnung einer Elementarzelle zulassen. Die Indizierung der Reflexe in den Diffraktogrammen und das Finden einer geeigneten Raumgruppe ist nicht trivial. Bykova [120] beschreibt, wie man aus solchen Diffraktogrammen eine Metrik extrahieren kann. Dafür werden zunächst sämtliche schwache Reflexe ausgeblendet. In den verbliebenen Reflexen sucht man einige wenige zusammengehörige Reflexe (10 – 15 Punkte reichen aus) heraus. Die Software CrysAlis [119] kann dann eine Metrik passend zu diesen Reflexen finden. Ist die korrekte Metrik gefunden, lässt sich diese auf die verbliebenen Reflexe anwenden und die Software findet darin eine große Anzahl potentieller Reflexe, die Gültigkeit innerhalb dieser Metrik haben könnten. Durch weitere Verfeinerung erreicht man einen Daten-

satz, der mit Hilfe von Standardmethoden weiter untersucht und die Struktur gelöst werden kann. Details zum Vorgehen sind in Bykova [120] und Cerantola et al. [14] zu finden.

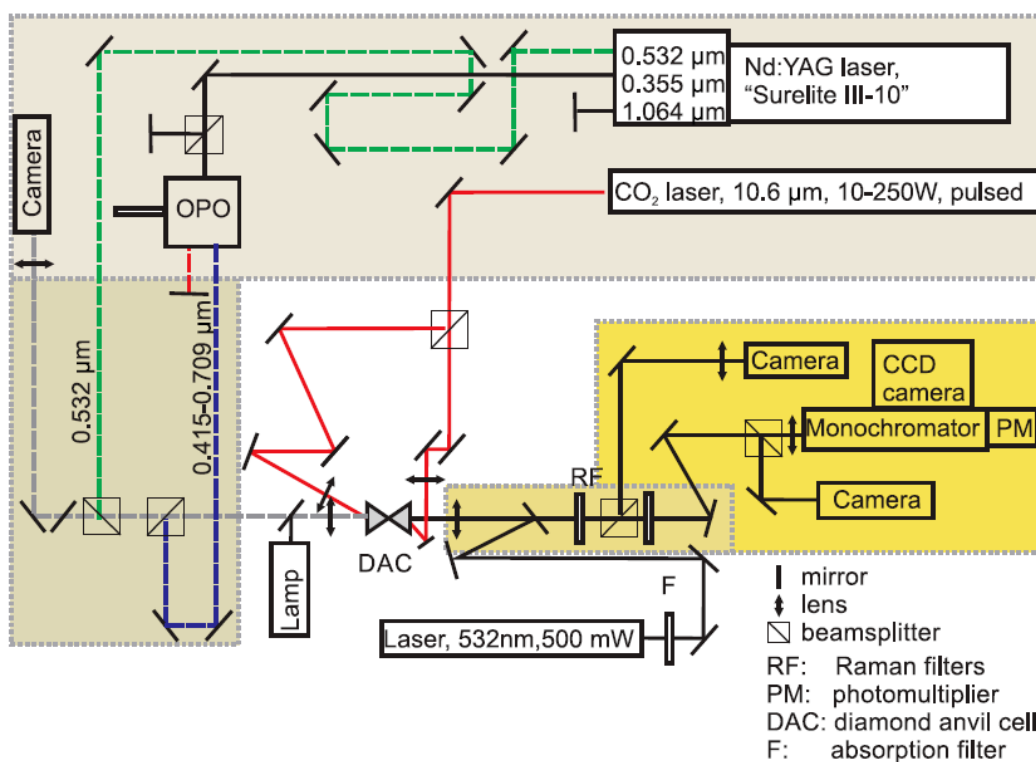
# Kapitel 3

## Ergebnisse

## 3.1 Technische Entwicklungen am Laseraufbau

### 3.1.1 Funktionsprinzip und verwendete Geräte

Im Zuge des Projekts wurde der experimentelle Aufbau für Raman- und Fluoreszenz-Messungen in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Bayarjargal komplett überarbeitet. Der Stand zu Beginn der Arbeit ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Die Anforderungen für den neuen Aufbau waren: Die Kombination verschiedener spektroskopischer Techniken, eine Probenorientierung, die Laserheizen von beiden Seiten der Diamantstempelzelle ermöglicht, sowie die Möglichkeit, Raman-Spektren bei hohen Temperaturen aufnehmen zu können.



**Abbildung 3.1** Messaufbau nach dem Umbau. Die Strahlengänge der verschiedenen Laser sind farblich kodiert. Der CO<sub>2</sub>-Laserstrahl ist in Rot gezeigt und kann von beiden Seiten auf die DAC geleitet werden. Der gepulste Nd:YAG-Laser pumpt den OPO (Schwarz, 355 nm) und kann durch die DAC gelenkt werden (Grün, 532 nm). Die im OPO erzeugte Strahlung mit variabler Wellenlänge ist in Blau markiert und kann auch durch die DAC gelenkt werden. Ein dritter Laser (532 nm, Schwarz) dient als Anregungsquelle für Raman-Messungen und Fluoreszenzspektren. Alle weiteren Bauteile sind direkt in der Abbildung benannt.

Der neue Messaufbau (siehe Abbildung 3.1) lässt sich in drei grundlegende Teile separieren, die im Folgenden genauer beschrieben werden.

#### 1. Anregungseinheit

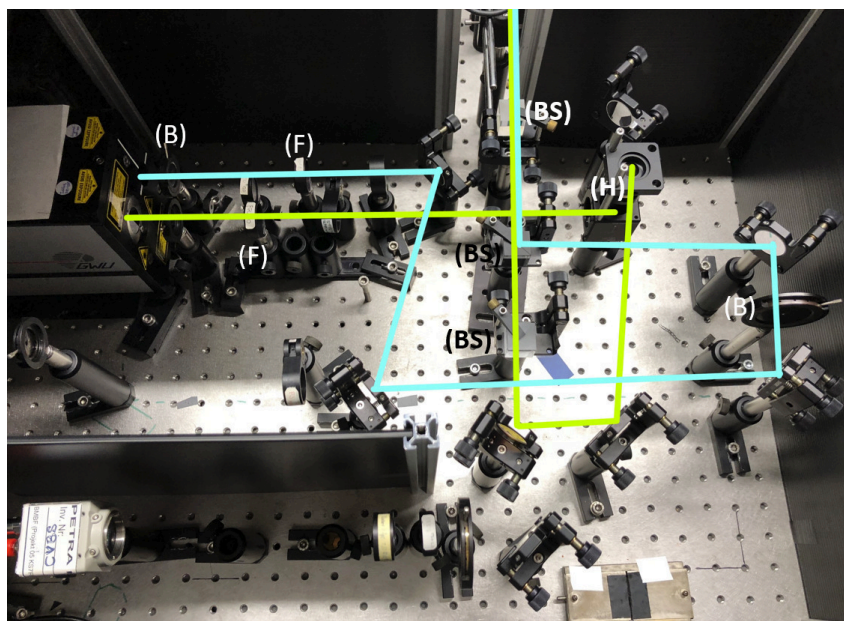
Der Messaufbau besitzt insgesamt drei verschiedene Laser, von denen zwei für spektroskopische Anwendungen genutzt werden, sowie ein Laser, dessen Pulse zum Heizen der Proben verwendet werden. Der kontinuierliche Dauerstrichlaser mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm (Oxxius, LCX-532S) wird vor allem für Raman-Spektroskopie, aber auch für die Aufnahme von Fluoreszenzspektren verwendet. Er zeichnet sich durch eine sehr hohe Strahlqualität und starke mittlere Leistung von bis zu 500 mW aus. Dieser Laser wird in Reflektionsgeometrie auf die Probe geleitet.

Von dem gepulsten Nd:YAG Laser werden sowohl die 2. Harmonische als auch die 3. Harmonische genutzt. Die 3. Harmonische (355 nm) wird in den OPO eingespeist, um als Laser variabler Wellenlänge verwendet zu werden. Die 2. Harmonische (532 nm) wird sowohl für zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen sowie in Kombination mit dem variablen Signal aus dem OPO für CARS-Messungen verwendet. Die Pulsbreite des Lasers liegt bei etwa 8 ns, seine Peak-Power bei 800 mJ. Beide aufgezeigten Strahloptionen lassen sich nur in Transmissionsgeometrie auf die Probe leiten, was die Möglichkeiten im Hinblick auf die Probenbeschaffenheit auf transparente Materialien einschränkt.

Zum Heizen kommt ein gepulster CO<sub>2</sub>-Laser mit einer Wellenlänge von 10.6 µm zum Einsatz. Sowohl Pulsbreite als auch Pulsabstand lassen sich frei wählen, wodurch die Heizleistung des Lasers gesteuert werden kann.

#### 2. Probenhalter

Der Probenhalter ist für die Nutzung mit Diamantstempelzellen des Boehler-Almax-Typs optimiert. Der Halter ist so konstruiert, dass die Zelle mittels zwei im 90° Winkel zueinanderstehenden Mikrometerschrauben in der X-Y-Ebene senkrecht zu der einfallenden Strahlung bewegt werden kann. Diese beiden Achsen sind motorisiert und können mit Hilfe eines Programms für das Mapping einer Probe genutzt werden. Eine dritte Achse parallel zur Strahlrichtung ermöglicht eine genaue Fokussierung der Probe. Zur Kontrolle von Probenpo-



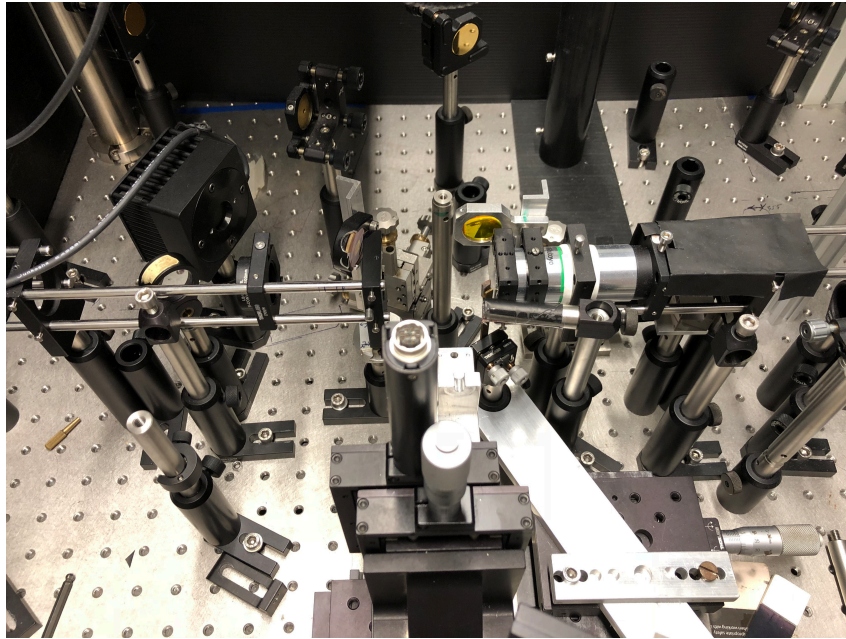
**Abbildung 3.2** Der Strahlengang am OPO Ausgang. Beide Ausgänge des OPO werden über verschiedene Spiegel und Beamsplitter auf die Probe gerichtet. Die Strahlen können jeweils separat durch Blenden abgeschottet werden. (B) Blende, (F) Filter, (BS) Beamsplitter, (H) Höhenausgleich.

sition, Laserposition und -fokus sind optische Kameras auf beiden Seiten der Zelle installiert.

Neben einer Böhler-Almax DAC ist die Verwendung eines Halters für andere Probengeometrien, z.B. zurückgewonnene Gaskets sowie Einkristalle möglich. Der verwendete Aufbau ist hinsichtlich seiner Verwendbarkeit für sehr lange Zellen beschränkt. Der maximale Arbeitsabstand zwischen den optischen Bauteilen beträgt etwa 10 cm, wobei der Fokusbereich in der Mitte dieser Arbeitslänge und nicht an einem der Enden liegen sollte.

### 3. Detektionseinheit

Das Signal wird zunächst mit Hilfe eines Objektivs gebündelt. Über einige Spiegel wird das Signal in einen Spektrographen (SpectraPro 2300i) geleitet. Dieser ist mit drei verschiedenen Gittern ausgestattet, die je nach Experiment und gewünschter spektraler Auflösung/Breite ausgewählt werden. Die Öffnung des Eingangsspalts sollte immer möglichst klein gewählt werden, um die maximale Auflösung zu erzielen. Der Spektrograph verfügt über zwei Ausgänge,



**Abbildung 3.3** Der Bereich um den Probenhalter/DAC-Halter. Auf der rechten Seite ist der, dem Spektrometer zugewandte, optische Aufbau. Die linke Seite zeigt Optiken, die die verschiedenen Laserstrahlen auf die Probe innerhalb der DAC fokussieren. Im unteren Bereich ist eine der Mikrometerschrauben zu sehen, die genutzt wird, um die Probe zu positionieren und fokussieren.

zum einen in Richtung einer gekühlten CCD-Kamera, zum anderen auf einen Photonenvervielfacher (PMT). Erstere ist dabei für die Aufnahme von Spektren, zweitere vor allem für die Aufnahme von zeitaufgelösten Prozessen vorgesehen. Das Signal der CCD-Kamera wird dabei direkt von der Messsoftware (WinSpec32, Princeton Instruments) ausgelesen.

Der Photonenvervielfacher ist an ein Oszilloskop angeschlossen (Tektronix TDS2022B). Das Oszilloskop wird mit in MATLAB programmierten Skripten (siehe dazu auch Anhang A) angesprochen und ausgelesen. Zudem bietet ein kleiner Bildschirm an dem Oszilloskop ein Live-Bild der aktuellen Messung auf den beiden verfügbaren Eingangskanälen. Die Messparameter können direkt am Oszilloskop geändert werden.





### 3.1.2 Einfluss der Pulsbreite

Im Unterschied zu Dauerstrichlasern, die eine sehr schmale spektrale Verteilung in ihrer Emission aufweisen, haben Pulslaser eine von ihrer Pulslänge  $\Delta t$  abhängige spektrale Breite  $\Delta\nu$ . Diese Abhängigkeit wird durch das Transformlimit (Ungleichung 3.1) beschrieben. Je kürzer ein Puls ist, desto größer ist seine spektrale Breite.

$$\Delta t \cdot \Delta\nu \geq \text{const.} \quad (3.1)$$

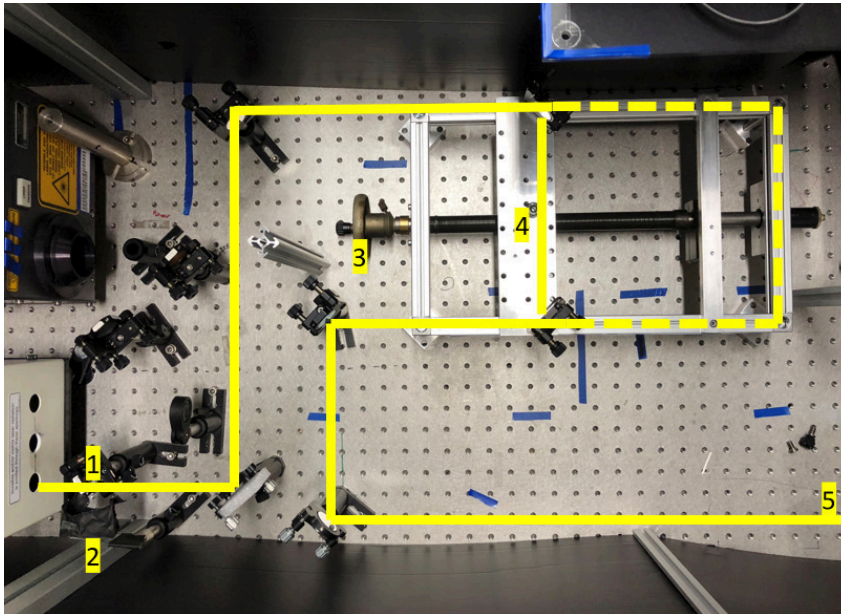
Die in (3.1) genannte Konstante ist abhängig von der Pulsform. Bei einem idealen GAUSS'schen Puls beträgt sie ungefähr 0.44. Moderne Laser kommen diesem Minimum sehr nahe.

Die Linienbreite von Raman-Banden liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa  $5 - 20 \text{ cm}^{-1}$  [121, 122]. Sie ist abhängig von der Temperatur (Verbreiterung mit steigender Temperatur) und von der Linienbreite des anregenden Lasers. Für eine optimale Überlappung zwischen Laserpuls und der zu beobachtenden Schwingung, welche für CARS zwingend erforderlich ist, ist es daher notwendig, dass ein Laser genutzt wird, dessen Emission in der gleichen Größenordnung liegt [123, 124]. Die spektrale Breite eines ns-Pulslasers liegt im Bereich von unter einer Wellenzahl, die eines ps-Lasers im Bereich von einiger zehn Wellenzahlen und die eines fs-Lasers im Bereich von einiger hundert bis 1000 Wellenzahlen [125]. Die bestmögliche Überlappung ließe sich also mit einem ps-Laser erreichen [126]. Die Pulsbreite des hier verwendeten ns-Lasers deckt nur einen Teil der Breite der Raman-Banden ab.

Die Verwendung des in diesem Aufbau genutzten ns-Lasers hat jedoch den Vorteil, dass sich dessen Pulse wesentlich einfacher zeitlich aufeinander abstimmen lassen. Die zeitliche und örtliche Überlappung ist für den CARS-Effekt wichtiger, als die maximale spektrale Überlappung zwischen anregendem Puls und beobachteter Raman-Bande. Zudem führen schmalere Pulse zu einer besserer Auflösung des Signals [127].

### 3.1.3 Optische Verzögerung

Um den CARS-Effekt erzielen zu können, ist es notwendig, dass die beiden genutzten Laserpulse zeitlich überlappend mit der Probe interagieren. Bei der Verwendung eines ns-Lasers lässt sich dies durch eine Verlängerung des optischen Strahlengangs von einem der beiden Pulse erreichen. Mit Hilfe der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $c = 299,792,458 \text{ m/s}$ , lässt sich die Zeit abschätzen, die ein Lichtstrahl für eine gewisse Strecke benötigt. Durch eine Verlängerung der Wegstrecke um einen Meter benötigt der Laserpuls etwa 3.3 ns länger, um das Ziel zu erreichen.



**Abbildung 3.5** Strahlengang in der optischen Verzögerungseinheit. 1) Strahlteiler, 2) Strahlfalle (beam dump), 3) Kurbel zum Bewegen der Spiegel, 4) verfahrbare Spiegel, 5) Weg zum OPO.

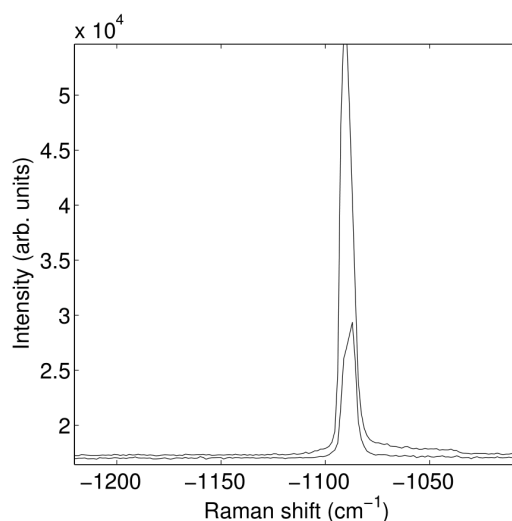
In Abb. 3.5 ist der Strahlengang der optischen Verzögerungseinheit dargestellt. Entscheidend ist, dass der Strahl absolut parallel geführt wird. Es muss sichergestellt sein, dass egal, wo sich die fahrbare Optik befindet, der Laserstrahl im späteren Verlauf noch die Probe trifft. Dies ist vor allem für Änderungen an dem Messaufbau wichtig, da sich dadurch unter Umständen die zeitliche Verzögerung der genutzten Strahlen ändert (z.B. bei Verwendung eines anderen OPO oder anderer Filter). Durch die Verzögerungseinheit lässt sich der Strahlengang um ca. 0.9 m (das entspricht ca. 3 ns) verschieben.

Die zeitliche Überlappung kann mit Hilfe eines Oszilloskops überprüft werden. Aus diesem Grund ist die getroffene Abschätzung, die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, hinreichend genau.

### 3.1.4 Nicht-resonanter Untergrund

Alle CARS-Messungen werden durch nicht-resonanten Untergrund beeinflusst. Dieser ist dadurch begründet, dass selbst bei einer großen Abweichung vom Resonanzfall das Material eine elektronische Reaktion zeigt [123]. Diese kann eine makroskopische Polarisation induzieren, welche wiederum einen nicht-resonanten Anteil am CARS-Signal ausmacht.

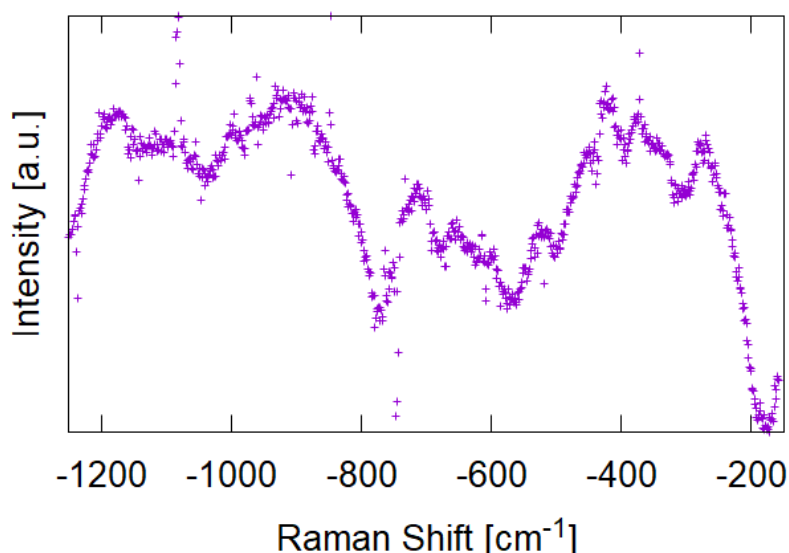
Dieser unerwünschte Einfluss kann mit verschiedenen Methoden unterdrückt werden. Im vorliegenden Aufbau wurde auf einen Polarisationsfilter zurückgegriffen. Dieser nutzt aus, dass das CARS-Signal in eine bestimmte Richtung polarisiert ist, der nicht-resonante Untergrund jedoch nicht [128, 127]. In Abbildung 3.6 ist der Effekt des Polarisationsfilter gezeigt. Der Peak ist wesentlich schärfer, der Untergrund ist gleichmäßiger. Allerdings ist auch die Intensität des Peaks geringer.



**Abbildung 3.6** Unterdrückung des nicht-resonanten Untergrunds. Obere Kurve beschreibt das CARS Signal von Calcit bei Raumbedingungen. Bei der unteren Kurve wurde bei der Messung ein Polarisationsfilter genutzt, um den nichtlinearen Untergrund zu entfernen.

### 3.1.5 CARS in Diamantstempelzellen

Die in den Abschnitten 3.1.2 bis 3.1.4 beschriebenen Maßnahmen hatten zum Ziel, CARS-Messungen bei hohen Drücken und Temperaturen zu ermöglichen. Abbildung 3.7 zeigt das Ergebnis einer Hochdruck-CARS-Messung an einem Calcit-Einkristall bei einem Druck von 2 GPa. Die hierfür verwendete Messroutine ist im Anhang A dokumentiert. Es sind keine klaren Peaks zu erkennen. Das Spektrum ist verrauscht und lässt keinerlei Rückschlüsse auf die Probe zu. Alle Versuche (siehe dazu auch die vorangegangenen Abschnitte) ein besseres Spektrum zu erhalten scheiterten.



**Abbildung 3.7** Ein CARS-Spektrum eines Calcit-Einkristalls in einer Diamantstempelzelle unter einem Druck von 2 GPa.

Eines der grundlegendsten Probleme bei diesem Messaufbau ist die Fokussierung der beiden Laserspots. Beide Laser müssen auf der exakt gleichen Stelle liegen, sowohl in der x-y-Ebene, als auch in z-Richtung. Zur Orientierung der Laserspots steht ein Livebild auf einem Bildschirm zur Verfügung. Dieses liefert aber nur eine geringe Tiefenschärfe. Dadurch kann eine Überlappung in z-Richtung nicht sicher gewährleistet werden. Beide Strahlen durchlaufen zudem eine Vielzahl von Medienübergängen (Luft - Diamant - Druckmedium - Isolationsschicht - Druckmedium - Probe; zzgl. verschiedene Filter und Linsen im optischen Weg zur eigentlichen Probe). Jedes dieser Medien hat einen an-

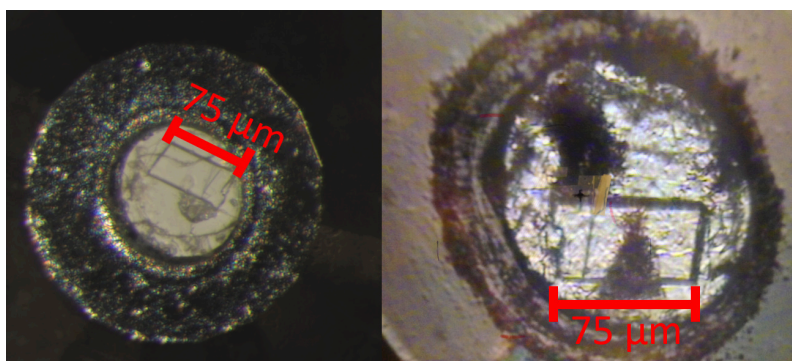
deren Brechungsindex. Das heißt, dass das Verhalten der beiden Laserstrahlen, die zwingend unterschiedlicher Wellenlänge sind, unterschiedlich ist. Somit ist eine Überlappung schwer zu erreichen. Vor allem dadurch, dass die Wellenlänge des Stokes-Lasers im Messverlauf nicht konstant ist, wird dieses Problem noch verstärkt.

Es bleibt festzuhalten, dass mit dem Messaufbau keine routinemäßigen CARS-Messungen unter hohen Drücken durchgeführt werden können. Ebenso sind auch keine Hochtemperatur-CARS-Messungen in Diamantstempelzellen möglich. Der Messaufbau ist aber dazu geeignet, solche Messungen auf Basis des spontanen Raman-Effekts durchzuführen. Die Optimierungen im Bereich der Strahlführung, die Justagemöglichkeiten und vor allem die Implementierung des neuen Festkörperlasers haben dies ermöglicht.

## 3.2 *In situ* und *ex situ* Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an $\text{CaCO}_3$

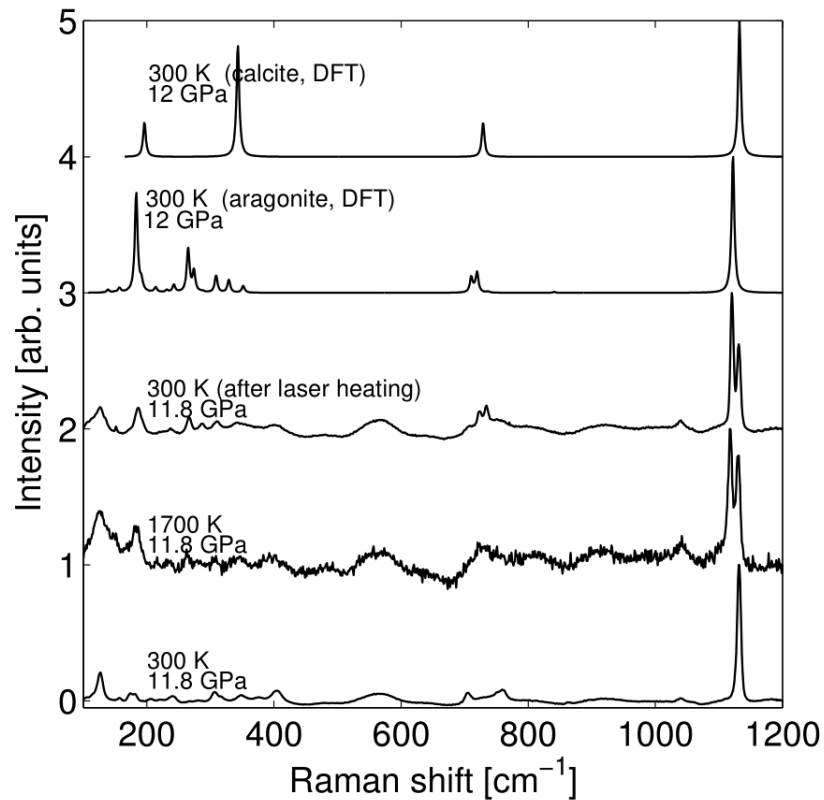
### 3.2.1 Ergebnisse

Im linken Teil der Abbildung 3.8 ist eine Ladung eines Calcit-Einkristall in einer DAC bei 12.2 GPa gezeigt. Der Calcit-Kristall liegt auf einer Schicht aus Kaliumchlorid und hat eine Länge von 75  $\mu\text{m}$ . Im rechten Teil der Abbildung 3.8 ist die gleiche Ladung nach dem Laserheizen zu sehen. Man erkennt eine deutliche Verfärbung in der Mitte des Kristalls. An dieser Stelle wurde der Heizlaser fokussiert sowie die Hochtemperatur Raman- und Röntgendaten aufgenommen.



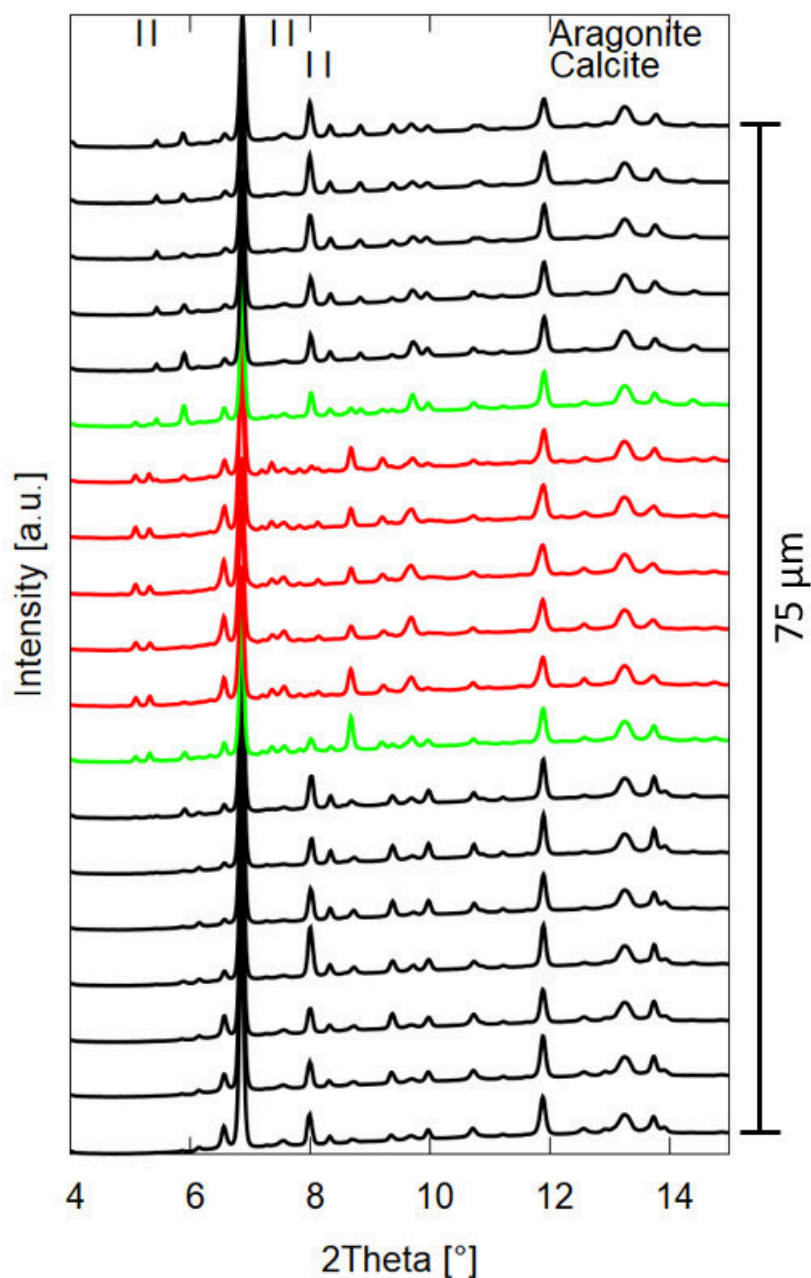
**Abbildung 3.8** Links: Calcit-Einkristall in einer Diamantstempelzelle vor dem Laserheizen. Der Kristall liegt auf einer Isolationsschicht aus KCl. Ein Rubin zur Druckbestimmung liegt neben dem Kristall (nicht sichtbar). Das Druckmedium ist Argon, die Zelle stand zum Zeitpunkt der Aufnahme unter einem Druck von 12.2 GPa. Der Kristall ist ca. 75  $\mu\text{m}$   $\cdot$  30  $\mu\text{m}$  groß. Rechts: Calcit-Einkristall in einer Diamantstempelzelle nach dem Laserheizen. Es sind deutliche Spuren des Heizvorgangs zu sehen. In der Mitte des Kristalls befindet sich ein keilförmiger schwarzer Bereich. Dies ist die Stelle, an der die maximale Temperatur von ca. 2000 K erreicht wurde. Neben dem Kristall ist ein weiterer schwarzer Fleck. An dieser Stelle wurde mit Hilfe des dort liegenden Rubins der  $\text{CO}_2$ -Laser justiert.

In Abbildung 3.9 sind die Ergebnisse von Raman-Messungen vor, während und nach dem Laserheizen (1700 K bei 11.8 GPa) gezeigt. Zum Vergleich sind die mit DFT berechneten Spektren von Aragonit und Calcit bei diesem Druck gezeigt.



**Abbildung 3.9** *In situ* Raman-Daten von  $\text{CaCO}_3$ . Die oberen beiden Spektren wurden mit Hilfe von DFT-Rechnungen erstellt.

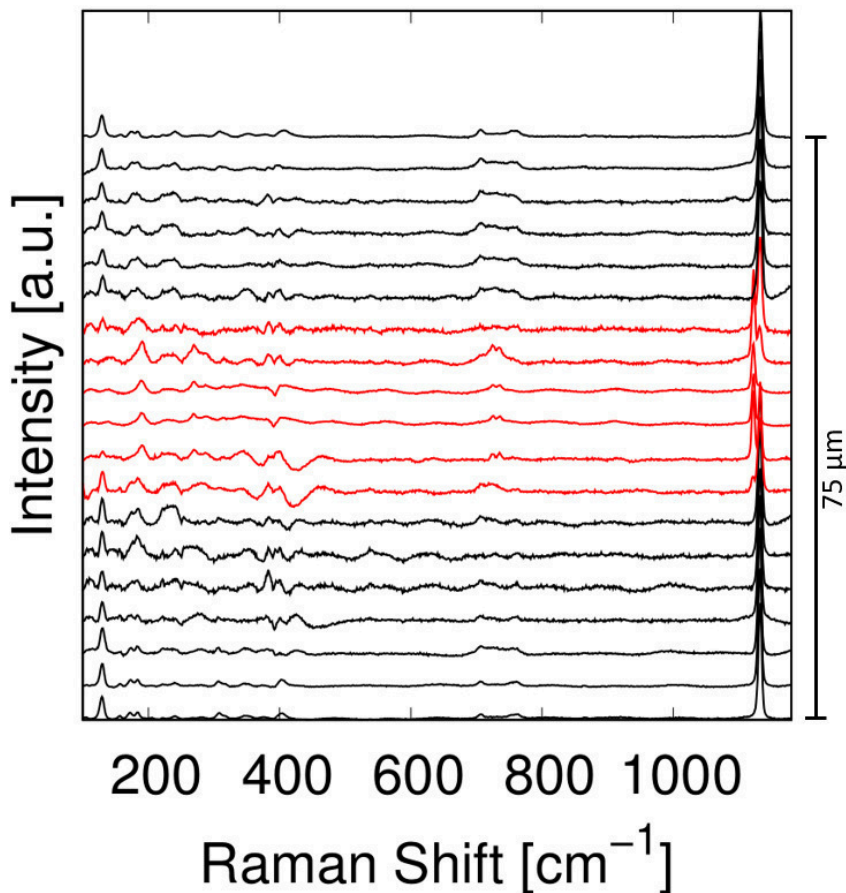
In Abbildung 3.10 sind die Diffraktogramme eines Linienscans entlang des Kristalls gezeigt. Man erkennt deutlich die Unterschiede zwischen den geheizten und den ungeheizten Bereichen. Der Scan wurde von der linken Seite des Kristalls begonnen und endete an der rechten Seite. Die Diffraktogramme oben im Diagramm stammen von der linken Seite des Kristalls. Weiter unten im Diagramm bewegt sich der Messpunkt also immer weiter nach rechts. Der geheizte Bereich befindet sich in der Mitte des Kristalls und dementsprechend auch in der Mitte der Diffraktogramme.



**Abbildung 3.10** XRD-Daten entlang des Einkristalls. Es wurde entlang der langen Seite des Einkristalls alle 5  $\mu\text{m}$  ein Diffraktogramm aufgenommen. Alle In Rot hervorgehoben sind die Bereiche, in denen sich laut den Diffraktogrammen Aragonit gebildet hat. In Schwarz sind die Randbereiche des Kristalls, vornehmlich Calcit-III, zu sehen. Grün markiert ist ein Übergangsbereich zwischen dem geheizten und nicht-geheizten Stellen. Die Reflexpositionen der relevanten Phasen sind oben markiert.



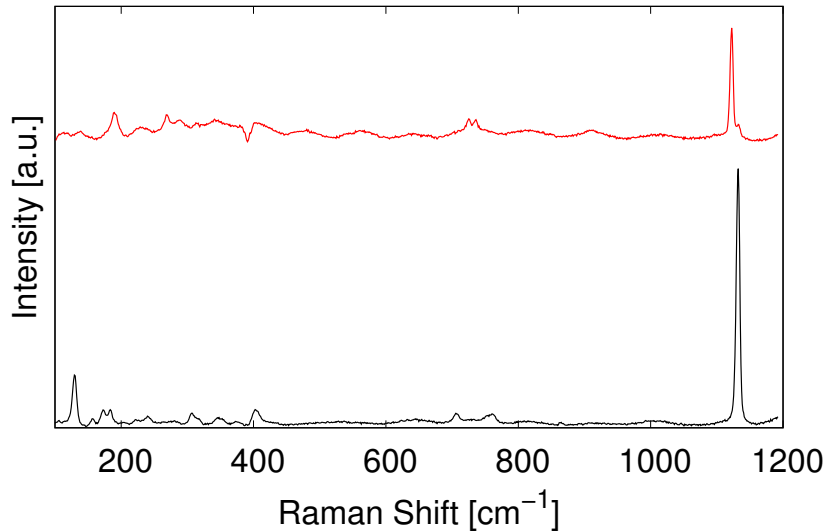
Analog zum Röntgen-Scan wurde auch ein Raman-Scan durchgeführt. Die erhaltenen Raman-Spektren sind in Abbildung 3.11 gezeigt.



**Abbildung 3.11** Raman-Map entlang des Einkristalls. Es wurde entlang der langen Seite des Einkristalls alle  $5 \mu\text{m}$  ein Spektrum aufgenommen. Die roten Spektren lassen sich der Aragonitphase zuordnen. In Schwarz sind die ungeheizten Randbereiche, also Calcit-III, zu sehen (vgl. Abb. 3.8).

In Abbildung 3.12 sind typische Ramanspektren des Calciumcarbonats gezeigt. Das untere Spektrum lässt sich der Calcit-III Phase zuordnen. Das obere Spektrum zeigt die Aragonitphase. Die Unterschiede in den Spektren finden sich in drei Bereichen, welche im Folgenden genauer gezeigt sind. Sie eignen sich zur eindeutigen Zuordnung eines Spektrums zu einer Phase.

Im linken Teil der Abb. 3.13 ist der Bereich der  $\nu_1$ -Carbonatschwingung hervorgehoben. Man erkennt eindeutig eine Verschiebung der Bande im geheizten Bereich. Es sind zudem in den Spektren, die im Randbereich der Laserheizung aufgenommen wurden sind, zwei Peaks zu erkennen. In Aragonit ist die  $\nu_1$ -

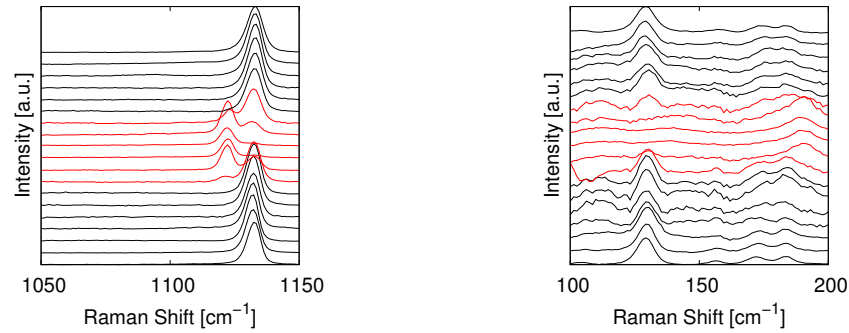


**Abbildung 3.12** Raman-Spektren des  $\text{CaCO}_3$  bei 12.2 GPa. Oben Aragonit, unten Calcit-III.

Carbonatschwingung zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Im rechten Teil der Abbildung 3.13 ist der Spektralbereich der Gitterschwingungen im Bereich von  $100 - 200 \text{ cm}^{-1}$  gezeigt. Im ungeheizten Bereich sieht man deutlich einen Peak bei ca.  $130 \text{ cm}^{-1}$ , welcher im geheizten Bereich nicht mehr zu sehen ist. Des Weiteren ist zwischen  $170$  und  $180 \text{ cm}^{-1}$  ein Doppelpeak zu sehen. Die Spektren der geheizten Stelle (in der Abbildung Rot dargestellt) besitzen Peaks bei ca.  $185 \text{ cm}^{-1}$ .

In der Tabelle 3.1 sind die einzelnen beobachteten Schwingungen den zugehörigen relativen Wellenzahlen gegenübergestellt. Die Unterschiede in den Raman-Spektren sind ausreichend groß, sodass diese zur eindeutigen Identifikation der Phase ausreichend sind. Die Unterschiede bei den Carbonat-Grundschiebungen beträgt etwa 10 relative Wellenzahlen bei der  $\nu_1$ -Schwingung und etwa 20 relative Wellenzahlen bei der  $\nu_4$ -Schwingung.

Mit Hilfe der hier exemplarisch gezeigten Raman-Messungen und Phasenzuordnungen lässt sich das Phasenverhalten von  $\text{CaCO}_3$  untersuchen. In der Abbildung 3.14 ist ein überarbeitetes Phasendiagramm gezeigt [2]. Die Linien in Rot zeigen dabei Phasengrenzen, die durch Messungen mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Aufbau bestimmt wurden. Die einzelnen Messungen sind dabei mit schwarzen (nach LH) und weißen (vor LH) Symbolen gekennzeichnet.

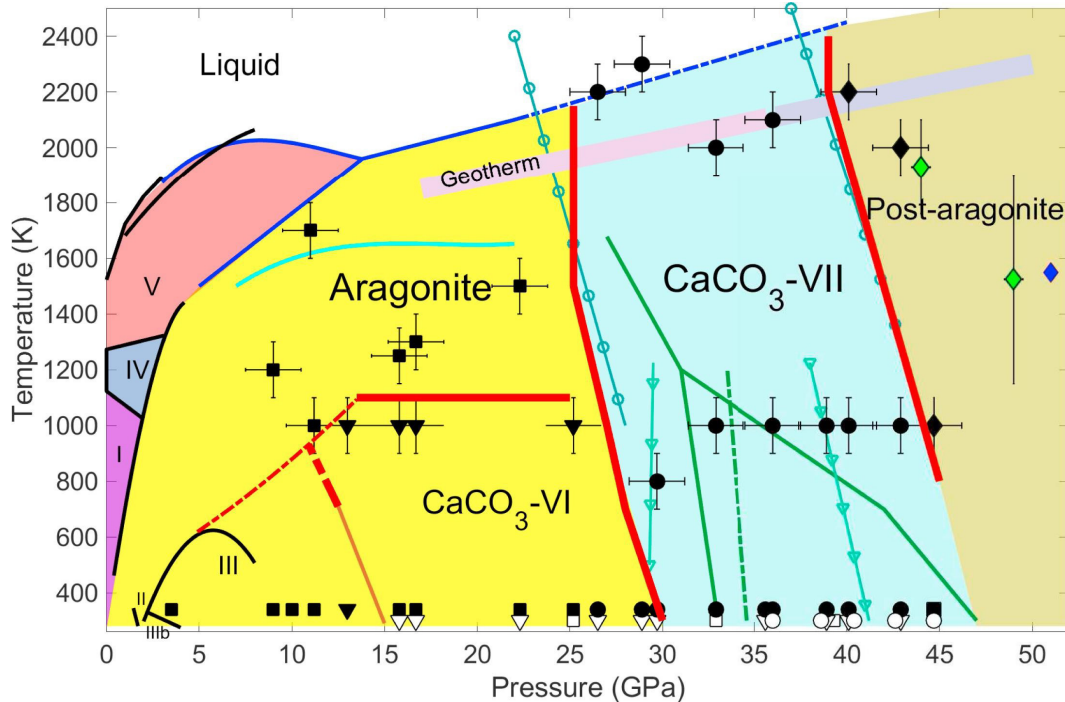


**Abbildung 3.13** Raman-Spektren entlang eines geheizten Einkristalls. Es wurde entlang der langen Seite des Einkristalls alle  $5 \mu\text{m}$  ein Spektrum aufgenommen. Links: Raman-Spektren rund um den Spektralbereich der  $\nu_1$ -Carbonatschwingung. Rechts: Der Spektralbereich der Gitterschwingungen. Die roten Linien entsprechen Messungen im geheizten Bereich, die schwarzen Linien sind analog aus Messungen im ungeheizten Bereich (vgl. Abb. 3.8).

**Tabelle 3.1** Raman-Banden eines  $\text{CaCO}_3$ -Einkristalls bei 12.2 GPa. Die Phasen konnten mit Hilfe der Diffraktionsdaten eindeutig bestimmt werden.

Schwingung	Calcit-III [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Aragonit [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Gitter	129.4(5)	
Gitter	174(1) + 184(1)	190(1)
$\nu_4$	705(1) + 761(2)	724(2) + 736(2)
$\nu_1$	1132(2)	1122(2)

Die thermodynamischen Stabilitätsfelder der Phasen sind mit verschiedenen Farben gekennzeichnet. Das Stabilitätsfeld der Calcit VII-Phase reicht bis in den Bereich der Geothermen Bedingungen, was durch die in dieser Arbeit dargestellten Messmethoden erstmals bestimmt werden konnte.



**Abbildung 3.14** Das aktuelle Phasendiagramm von  $\text{CaCO}_3$  [2]. Die unterschiedlichen Phasen sind mit verschiedenen Farben gekennzeichnet. Schwarze Symbole (nach LH) und weiße Symbole (vor LH). Quadrat: Aragonit, Dreieck:  $\text{CaCO}_3$ -VI, Kreis:  $\text{CaCO}_3$ -VII, Raute: Post-Aragonit. Die dünnen schwarzen Linien beschreiben Phasengrenzen aus anderen Studien [129–131]. Die blauen Linien zeigen die Schmelzkurve und eine Phasengrenze, die aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnen wurde [132]. Die gestrichelte blaue Linie zeigt eine Extrapolation dieser Schmelzkurve [133]. Die gestrichelte grüne Linie beschreibt die Phasengrenze zwischen Aragonit und Post-Aragonit, die durch first-principle Rechnungen gefunden wurde [134]. Die Linie in Cyan beschreibt die Phasengrenze zu einer von Litasov et al. [135] beschriebenen Phase. Die braune Linie beschreibt die Phasengrenze zwischen  $\text{CaCO}_3$ -III und  $\text{CaCO}_3$ -VI [13]. Die Erkenntnisse von Ono [136] und Gavryushkin et al. [35] sind als blaue bzw. dunkelgrüne Rauten gezeigt. Die dunkelgrüne Linie zeigt das berechnete Stabilitätsfeld von  $\text{CaCO}_3$ -VII [35]. Die Linie in Cyan mit den umgekehrten Dreiecken ist eine von Smith et al. [45] berechnete Phasengrenze. Die Linie in Cyan mit den Kreisen beschreibt die Phasengrenze von  $\text{CaCO}_3$ -VII, die durch *in situ* Röntgendiffraktion gefunden wurde [44]. Das Stabilitätsfeld der Calcit-VII Phase reicht bis in den Bereich der Geotherme.

### 3.2.2 Diskussion

Der in Abschnitt 3.1 beschriebene optische Aufbau hat die Aufnahme von Hochtemperatur- und Hochdruck-Ramanmessungen in Frankfurt ermöglicht. Die Genauigkeit, mit der Phasen mit Hilfe von Raman-Spektroskopie identifiziert werden können, ist sehr hoch, was durch vergleichende röntgenographische Messungen gezeigt werden konnte. Die erhaltenen Raman-Spektren haben eine gute Auflösung, sodass auch schwache Raman-Moden identifiziert werden können.

Der optische Aufbau ermöglicht, p-T-Phasendiagramme zu untersuchen. Das hier exemplarisch gezeigte Phasendiagramm von CaCO<sub>3</sub> veranschaulicht die Möglichkeiten. Insbesondere die Bestimmung von Phasengrenzen und somit Stabilitätsfeldern von verschiedenen Phasen konnte ermöglicht werden.

Problematisch ist die genaue Bestimmung der Temperatur, insbesondere wenn diese so niedrig liegt, dass kaum thermische Emission beobachtet werden kann.

## 3.3 Fluoreszenzuntersuchungen an Calciumcarbonat:Eu

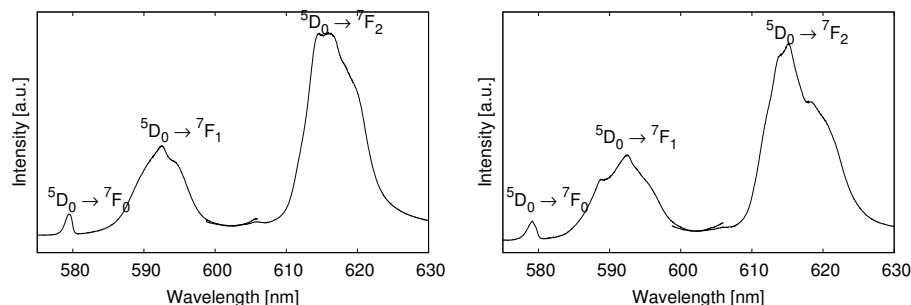
### 3.3.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Die in Abschnitt 2.7.1 beschriebenen Synthesen ergaben jeweils weiße Pulver. Mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie konnte als einzig vorliegende Phase Calcit [24] bzw. Aragonit [137] identifiziert werden. Das zugesetzte Europium hatte keinen messbaren Einfluss auf die Gitterparameter (der Fehler bei der Bestimmung der Gitterparameter liegt in der gleichen Größenordnung wie der Anteil an zugesetzten Europiums, also bei circa. 1%). Es wurden keine Hinweise auf amorphe Anteile gefunden. Um zu überprüfen, dass Europiumionen in der Probe vorliegen, wurde diese mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie und EDX untersucht. Die EDX Messungen ergaben einen Europium-Gehalt von 0.5–1.0 at% bei einer Vielzahl von Messungen. Die EDX-Messungen zeigten nur Peaks, die sich Calcium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Europium zuordnen ließen. Die Nachweisgrenze für EDX Messungen liegt bei ca. 0.1 Gewichtsprozent [138].

### 3.3.2 Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen

Die Fluoreszenzemissionsspektren von Calcit:Eu und Aragonit:Eu unter Umgebungsbedingungen sind in Abb. 3.15 gezeigt. Die Spektren wurden aus zwei Einzelmessungen zusammengefügt, deren Wellenlängenbereiche teilweise überlappten. Der Überlappungsbereich ist frei von Emissionslinien. Die gemessenen Peakpositionen sind vergleichbar mit den in vergangenen Studien gefundenen [139, 140]. Die Peakform bei höheren Wellenlängen ist schwierig zu interpretieren, da eine unbekannte Vielzahl an Peaks überlappt. Dies ist vor allem durch die relativ hohe Messtemperatur erklärbar. Die genannten Studien von Fernandes et al. [139] und Schmidt et al. [140] wurden bei deutlich niedrigeren Temperaturen (unter 20 K) durchgeführt. Die tiefere Temperatur führt zu definierten Peaks und erleichtert damit die Interpretation erheblich. In der vorliegenden Arbeit konnten die Schultern und Nebenlinien nicht als diagnostische Charakteristika genutzt werden, insbesondere da sich die Situation bei höheren Drücken weiter verschlechtert. Allerdings war es durch die Daten von

Hellebrandt et al. [78] möglich, die Spezies der Europiuminkorporation zu bestimmen. Die beobachteten Peaks lassen auf die  $\delta$ -Spezies schließen.

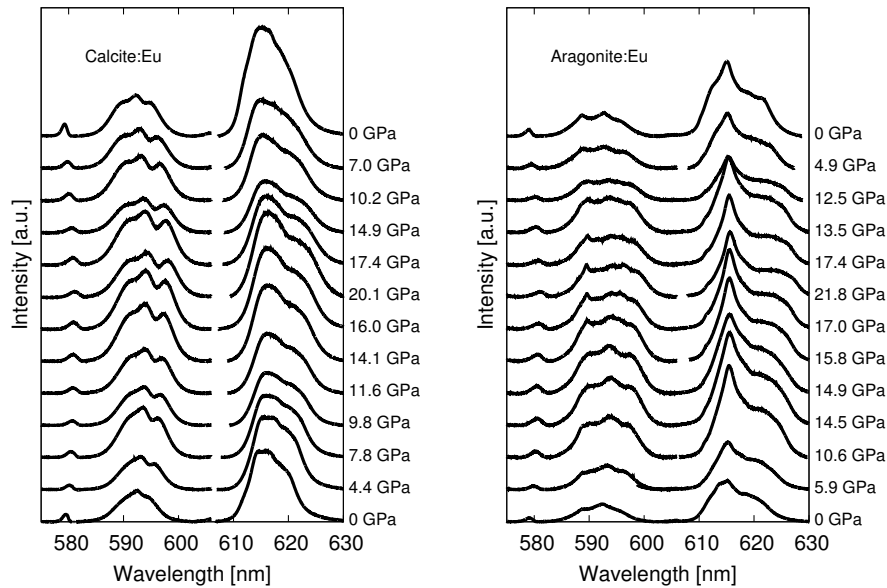


**Abbildung 3.15** Fluoreszenzspektrum von Europium-dotiertem Calcit (links) und Europium-dotiertem Aragonit (rechts), aufgenommen unter Raumbedingungen. Die Positionen der Peaks sind vergleichbar mit denen, die von Fernandes et al. [139] und von Schmidt et al. [140] beschrieben wurden.

In Aragonit:Eu beobachteten Schmidt et al. [140] den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang zwischen 588.2 nm und 595.2 nm, was vergleichbar mit den Beobachtungen in dieser Arbeit ist. Die Messungen von Schmidt et al. [140] wurden bei tiefer Temperatur ausgeführt (ca. 20 K), was dazu führt, dass die Peaks wesentlich schmaler als in den Spektren dieser Arbeit sind. Der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang befindet sich zwischen 610.7 nm und 621.1 nm in den Messungen von Schmidt et al. [140], in der vorliegenden Arbeit zwischen 612 und 625 nm.

Im Calcit:Eu beobachteten Fernandes et al. [139] den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  Übergang zwischen 595 und 598 nm und den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang zwischen 617 und 628 nm, das bedeutet etwas geringere Energien als die in dieser Arbeit beobachteten Übergänge  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  zwischen 588 und 595 nm und  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  zwischen 611 und 622 nm.

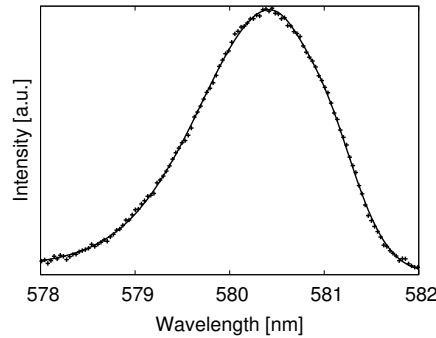
Die Fluoreszenzemissionsspektren von Calcit:Eu und Aragonit:Eu sind sich sehr ähnlich, sodass eine Unterscheidung der beiden Verbindungen aufgrund ihrer Peaks in den Spektren schwierig ist. Zum Beispiel: der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang in Aragonit:Eu besitzt sein Maximum bei 579.40 nm (579.44 nm in [140]), wohingegen im Calcit:Eu das Emissionsmaximum dieses Übergangs bei 579.63 nm (579.2 – 579.5 nm in [78]) liegt. Die Genauigkeit des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Spektrometers beträgt 0.2 nm. Generell sind die Übergangsenergien im Calcit:Eu geringer als im Aragonit:Eu.



**Abbildung 3.16** Druckabhängige Fluoreszenzemissionsspektren der Calcit:Eu (links) und der Aragonit:Eu (rechts)-Proben an verschiedenen Druckpunkten. Der Druckverlauf der Experimente findet sich in den Diagrammen wieder. Startpunkt war jeweils ganz unten im Diagramm, der maximal erreichte Druck befindet sich etwa in der Mitte und ganz oben ist der Enddruck nach dem Experiment. Während der Druckerhöhung wandelt sich Calcit:Eu in eine aragonitische amorphe Phase um (siehe Text).

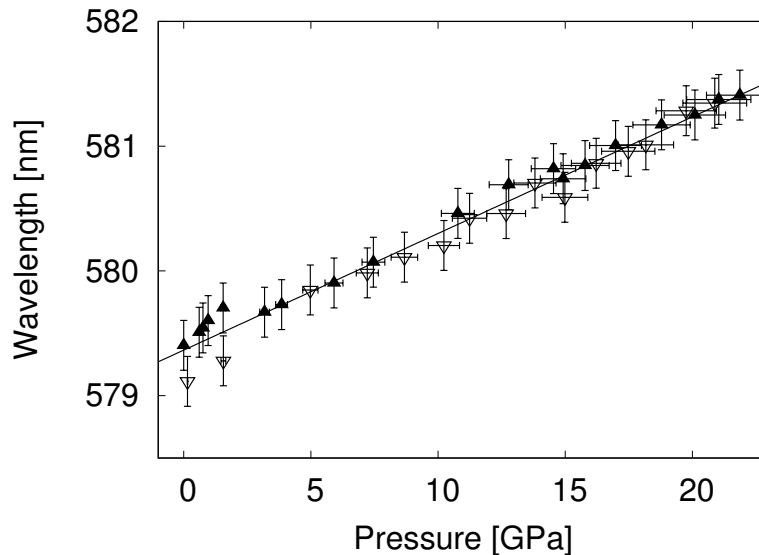
In Abbildung 3.16 ist die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzemission der dotierten Calcit- und Aragonit-Proben gezeigt. Die druckinduzierten Veränderungen sind klein, aber in der dotierten Calcit-Probe ist eine irreversible Änderung des druckabhängigen Verhaltens im Bereich von 585–600 nm, dem  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang, zu erkennen. Aufgrund des komplexen Peakbaus durch zahlreiche Überlappungen ist es schwierig, dieses Verhalten zu quantifizieren. Allerdings ist es möglich, den schmalen  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang im Druckverlauf mit Hilfe einer GAUSS'schen Anpassung zu verfolgen. Ein Beispiel dieser Anpassung ist in Abb. 3.17 gezeigt.





**Abbildung 3.17** Beispiel einer GAUSS'schen Anpassung an die  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  Emissions Daten bei 1.9(1) GPa.

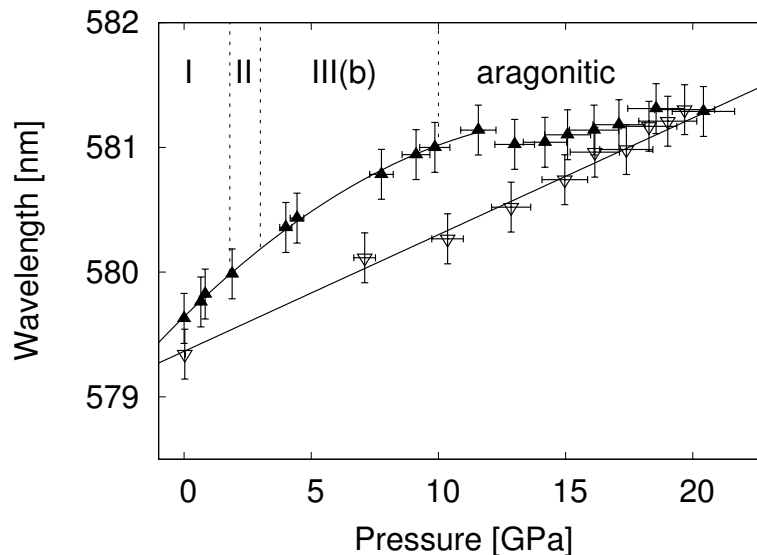
In Abb.3.18 ist die Druckabhängigkeit der Energie der Emission des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs in mit Europium dotiertem Aragonit gezeigt. In dem betrachteten Druckbereich findet man eine lineare Abhängigkeit der Emissionswellenlänge vom Druck. Die druckinduzierte Verschiebung ist komplett reversibel, d.h. das Verhalten ändert sich zwischen Druckerhöhung und Druckerniedrigung nicht. Der ermittelte Gradient beträgt  $k_{\text{Aragonite}} = 0.094(3) \frac{\text{nm}}{\text{GPa}}$ .



**Abbildung 3.18** Druckabhängige Verschiebung der Emission des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs in Europium-dotiertem Aragonit. Gefüllte Symbole: Druckerhöhung; offene Symbole: Druckerniedrigung; Linie: lineare Anpassung.

In der Abb.3.19 ist die Druckabhängigkeit der Energie der Emission des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs in Europium-dotiertem Calcit gezeigt. Im Gegensatz zu

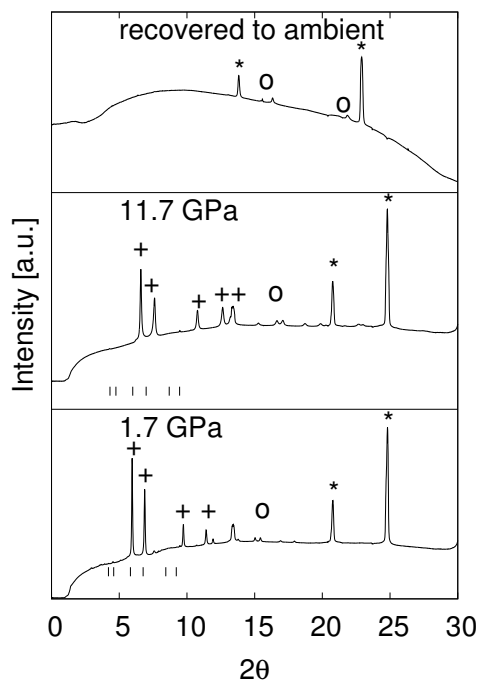
der Aragonit:Eu-Probe ist das Verhalten zu Beginn nicht linear. Bei etwa 10 GPa ändert sich der Verlauf der Messpunkte deutlich, bleibt dann aber bis etwa 20 GPa stabil. Beim Druckablassen folgen die Messpunkte linear dem Verhalten, das zuvor die Aragonit:Eu-Probe gezeigt hat. Der ermittelte Gradient für den Bereich des Druckablasses beträgt  $k = 0.098(3) \frac{\text{nm}}{\text{GPa}}$  und liegt damit im Rahmen des Fehlers genau dort, wo auch der der Aragonit:Eu-Probe lag. Tatsächlich sind die Werte beim Druckablass in der Calcit:Eu-Probe gleich denen der Aragonit:Eu-Probe, was dadurch verdeutlicht wird, dass der in der Abb. 3.19 gezeigte lineare Fit ohne Veränderung aus der Abb. 3.18 übernommen wurde.



**Abbildung 3.19** Druckabhängige Verschiebung der Emission des  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs in Europium-dotiertem Calcit. Gefüllte Symbole: Druckerhöhung; offene Symbole: Druckerniedrigung; obere Linie: Orientierungslinie. Die untere Linie beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Druck beim Druckablassen und wurde aus Abb. 3.18 übernommen. Die Phasengrenzen von Merlini et al. [32] sind eingezeichnet. Der Übergangsdruck von 'calcitischem' zu 'aragonitischem' amorphem Calciumcarbonat bei 10 GPa stammt von Fernandez-Martinez et al. [49].

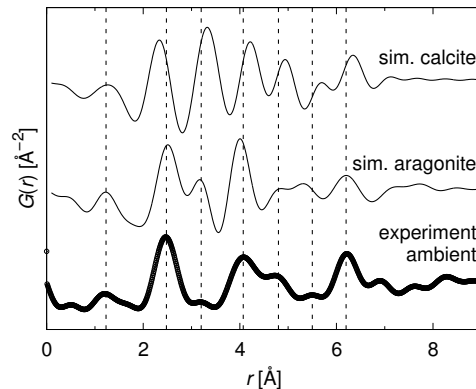
Zur Phasenanalyse der Calcit:Eu-Probe unter Hochdruckbedingungen sollte ein LE BAIL Ansatz verfolgt werden, allerdings zeigten die Diffraktogramme bereits beim Erreichen von 1.7 GPa ein unstrukturiertes breites Maximum, was darauf schließen lässt, dass die Probe in einen amorphen Zustand umgewandelt

worden ist. Die zu erkennenden scharfen Reflexe lassen sich dem druckübertragenden Medium, dem Gasketmaterial bzw. Diamant zuordnen (vgl. Abb. 3.20).



**Abbildung 3.20** Pulverdiffraktogramme von  $\text{CaCO}_3$  aufgenommen in DACs unter verschiedenen Drücken an der Extreme Conditions Beamline (unterer und mittlerer Plot) sowie nach Ende des Experiments unter Raumbedingungen (oben). Die Reflexe können dem Druckmedium Argon (+), Diamant (\*) sowie dem Gasketmaterial (o) zugeordnet werden. Die Abwesenheit von Reflexen einer Carbonatphase deutet auf eine Amorphisierung hin. Aus diesem Grund wurden die Daten mit Hilfe der Paar-Verteilungs-Funktion weiter untersucht.

Aus diesem Grund wurde eine PDF-Analyse durchgeführt. In Abb. 3.21 ist eine experimentell erhaltene PDF einer Calcit:Eu-Probe nach einer Druckerhöhung auf 20 GPa und anschließenden Druckablass auf Umgebungsdruck gezeigt. Zum Vergleich sind zudem simulierte PDFs von Calcit und Aragonit gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die experimentell erhaltene PDF sehr ähnlich zu der simulierten PDF von Aragonit ist. Die Unterscheidung zwischen Calcit und Aragonit in den PDFs ist bereits im ersten Peak ersichtlich. Dieser ist dem ersten benachbarten Ca–O Abstand zugehörig und liegt bei etwa 2.3 Å im Calcit und bei 2.5 Å im Aragonit. Die experimentell erhaltene PDF hat ihren ersten Peak bei etwa 2.5 Å.

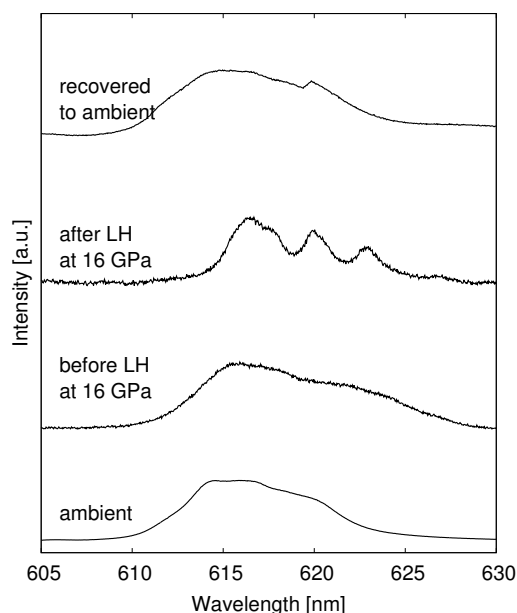


**Abbildung 3.21** Experimentelle Paar-Verteilungs-Funktion der Calcit:Eu-Probe nach Druckerhöhung auf 20 GPa und anschließender Rückkehr zu Normaldruck. Zum Vergleich wurden die PDFs von Calcit und Aragonit simuliert. Die gestrichelten Linien markieren die Peak-Positionen der experimentell erhaltenen PDF.

Zusammengefasst lässt sich daraus schließen, dass sich, bereits bevor ein Druck von 1.7 GPa erreicht wird, die kristalline Calcit-Probe in eine amorphe Phase umgewandelt hat. Diese hat vermutlich eine dem Calcit ähnliche Nahordnung. Die Phase bleibt bis etwa 10 GPa stabil und wandelt sich danach zu einer, eher der lokalen Struktur von Aragonit ähnlichen, anderen amorphen Phase um. Die Datenqualität der Diffraktogramme bei 1.7 GPa und 11.7 GPa ist nicht ausreichend, um an ihnen eine PDF-Analyse durchzuführen (vgl. Abb. 3.20). Eine Röntgenpulverdiffraktionsmessung (bei 17.8 GPa) in einer weiteren DAC zeigte, dass sich die Europium-dotierte Calcit-Probe nach dem Laserheizen zu Aragonit umwandelt. Die Kompression bei Raumtemperatur führte zur Amorphisierung. Die Triebkraft dieser Amorphisierung ist vermutlich in den Defekten, die durch die Dotierung in die Probe eingebracht wurden, zu finden. Weitere Gründe könnten nicht-hydrostatischer stress in der DAC sowie lokale Fehlordnungen durch Ladungskompensation sein.

In Abbildung 3.22 ist die Fluoreszenzemission des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Übergangs vor und nach dem Laserheizen bei 16 GPa gezeigt. Vor dem Laserheizen sind die Peaks breit und sie überlappen. Nach dem Laserheizen, bei immer noch hohem Druck, sind die Peaks schmal und nicht mehr überlappend. Die integrierte Intensität bleibt dabei nahezu unverändert. Eine quantitative Analyse ist jedoch aufgrund der überlappenden Peaks nicht möglich, vor allem, da die genaue Anzahl an vorhandenen Linien nicht ermittelbar ist. Es bleibt festzuhalten,

dass es eine druckinduzierte Amorphisierung gab, die zu den breiten, überlappenden Peaks führte. Diese lassen sich durch eine Vielzahl von verschiedenen lokalen Koordinationsumgebungen rund um das Europium-Ion erklären. Nach dem Laserheizen lassen sich schmale Peaks beobachten, was dafür spricht, dass die Anzahl an Koordinationsumgebungen reduziert ist. Einhergehend liegt eine höhere Kristallinität vor. Dies ist typisch für Laserannealing, was oft zu einer Relaxierung von residualen Belastung führt [141]. Druckablass führt wieder zu einer Verbreiterung der Peaks, was eine erneute Amorphisierung anzeigt und mit einem breiten Emissionsspektrum einhergeht.



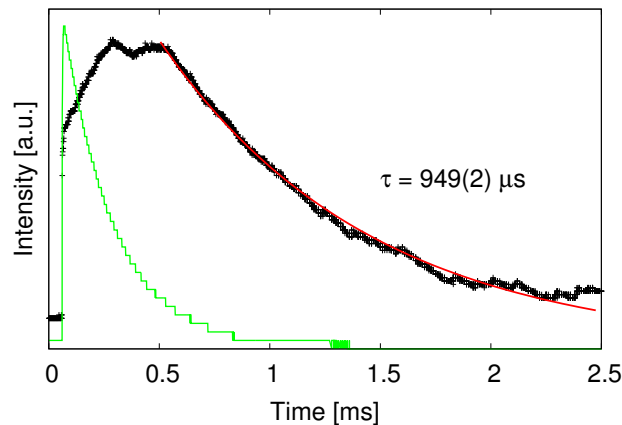
**Abbildung 3.22** Fluoreszenzspektren der Calcit:Eu-Probe bei Raumdruck und bei 16 GPa vor und nach dem Laserheizen. Die erreichte Temperatur betrug  $\approx 1800$  K für etwa 2 Minuten. Unter diesen Bedingungen wandelt sich Calcit in Aragonit um.

Ein weiterer Weg, um zwischen Calcit:Eu und Aragonit:Eu zu unterscheiden, ist die Bestimmung der Abklingzeiten der Fluoreszenz. Der Unterschied in den Abklingzeiten ist wesentlich leichter zu detektieren, als die relativ kleinen Änderungen der Peakpositionen in den Fluoreszenzspektren. Man kann damit also wesentlich zuverlässiger die lokale Umgebung des Europium-Ions bestimmen. In Abbildung 3.23 ist sowohl der Laserpuls, der zur Anregung genutzt wurde, als auch der Abfall der Fluoreszenzemission des Calcit:Eu gezeigt. Die Intensität des anregenden Laserpulses wurde in der Abbildung auf ca. 1/5

des eigentlichen Werts geschrumpft, um die Abbildung anschaulicher zu machen. Die angepasste Linie (durchgezogene Linie) beschreibt die Datenpunkte im Anpassungsintervall. Aus ihr lässt sich mit Hilfe von Gleichung 3.2 eine Abklingzeit  $\tau$  bestimmen.

$$y = a \cdot e^{-\frac{x}{\tau}} \quad (3.2)$$

In Gleichung 3.2 beschreibt  $y =$  Intensität,  $a =$  Konstante (Amplitude),  $x =$  Zeit.



**Abbildung 3.23** Abklingzeitmessung des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs im Europium-dotierten Calcit unter Raumbedingungen. Der Laserpuls ist in Grün dargestellt (die Intensität wurde auf ca. 20 % skaliert). Die rote Linie beschreibt die exponentielle Anpassung an die Datenpunkte (schwarz).

In Tabelle 3.2 sind die Abklingzeiten von Aragonit:Eu, Calcit:Eu und den zurückgewonnenen Proben angegeben. Zum Vergleich sind auch die Daten von Fernandes et al. [139] und Schmidt et al. [140] eingetragen. Die in dieser Arbeit gemessenen Abklingzeit für die Calcit:Eu-Probe stimmt gut mit den Werten von Fernandes et al. [139] überein. Die Abklingzeit steigt mit fallender Temperatur [142, 143]. Die Abklingzeit des Aragonit:Eu ist  $\approx 25\%$  länger als die von Eu-dotiertem Calcit und kann deshalb zur Unterscheidung der beiden Phasen genutzt werden.

Die Abklingzeit der zurückgewonnenen Probe, bei der Calcit bei hohem Druck zu einer amorphen, aragonit-ähnlichen Struktur umgewandelt wurde, beträgt  $1506(6) \mu\text{s}$ . Das ist eine signifikante Änderung zu der Abklingzeit

**Tabelle 3.2** Abklingzeiten verschiedener Europium dotierter Proben. Vergleich von Daten, die bei Umgebungsbedingungen aufgenommen worden sind, mit Daten anderer Studien (sowohl bei Umgebungsbedingungen als auch unter Tieftemperaturbedingungen) und Ergebnissen aus Hochdruck- und Hochtemperaturexperimenten. Zurückgewonnene Proben sind mit 'rec.' bezeichnet.

Probe	Bedingungen	Abklingzeit ( $\mu\text{s}$ )	Referenz
Calcit:Eu	pristin, ambient	949(2)	diese Arbeit
Calcit:Eu	ambient	700(50)–2300(150)	[78]
$\delta$ -Spezies			
Calcit:Eu	ambient	3750(450)	[78]
$\gamma$ -Spezies			
Calcit:Eu	ambient	2450(150)	[78]
$\beta$ -Spezies			
Calcit:Eu	ambient	3700(350)	[78]
$\alpha$ -Spezies			
Calcit:Eu	ambient $p$ , 300 K	800–1080	[139]
Calcit:Eu	ambient $p$ , < 20 K	3661(220)	[139]
Aragonit:Eu	pristin, ambient	1206(9)	diese Arbeit
Aragonit:Eu	ambient $p$ , 16 K	5030	[140]
Aragonit:Eu (amorph?)	rec. nach LH von Calcit:Eu bei 17.8 GPa 1500 K	1510(7)	diese Arbeit
'aragonitisches CaCO <sub>3</sub> :Eu'	rec. nach HP $p_{\text{max}} =$ 20 GPa	1506(6)	diese Arbeit

des Calcit:Eu Ausgangsmaterials. Die Abklingzeit des nach dem Laserheizen (17.8 GPa, 1500 K) zurückgewonnen Materials, bei dem Calcit zu Aragonit umgewandelt wurde, ist 1510(7)  $\mu\text{s}$ , also im Rahmen des Fehlers die gleiche Zeit wie bei der vorher erwähnten Probe.

### 3.3.3 Diskussion

Es konnte mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie und einer PDF-Analyse gezeigt werden, dass bei 10 GPa (Raumtemperatur) Europium-dotiertes Calcit in eine 'aragonitische' amorphe Phase umgewandelt wird [1].

#### Fluoreszenz-Spektren

Die ermittelten Peakpositionen in dieser Arbeit sind ähnlich zu denen aus früheren Studien von Fernandes et al. [139], Hellebrandt et al. [78], Schmidt et al. [140].

Die Peakform in Bereichen mit größerer Wellenlänge ist schwierig zu interpretieren, da dort eine unbekannte Vielzahl von Peaks überlappt. Frühere Studien von Fernandes et al. [139] und Schmidt et al. [140] wurden bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt, was zu einer klareren Trennung der Peaks und damit einer einfacheren Interpretation führte. In dieser Arbeit konnten die Schultern und Nebenlinien nicht als zuverlässiger Anhaltspunkt zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit genutzt werden. Der Grund hierfür liegt in der Überlappung der Peaks, die mit steigendem Druck weiter zunimmt (vgl. Abb. 3.16).

Mit Hilfe der Ergebnisse von Hellebrandt et al. [78] konnte aus den beobachteten Übergängen darauf geschlossen werden, dass die  $\delta$ -Spezies vorliegt. Schmidt et al. [140] haben im Aragonit:Eu den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang zwischen 588.2 nm und 595.2 nm beobachtet, was sich mit den Beobachtungen in dieser Arbeit deckt. Die Messungen von Schmidt et al. [140] wurden bei tiefen Temperaturen (20 K) durchgeführt, was dazu führt, dass die Peaks wesentlich schmaler sind als die in dieser Arbeit, bei Raumtemperatur aufgenommen, gezeigten. Bei dem  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang gibt es eine kleine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen von Schmidt et al. [140] (zwischen 612 nm und 625 nm) und dieser Arbeit (zwischen 610.7 nm und 621.1 nm).

Im Calcit:Eu beobachteten Fernandes et al. [139] den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  Übergang zwischen 595 und 598 nm und den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Übergang zwischen 617 und 628 nm. Diese Energien sind etwas tiefer, als die in dieser Arbeit gemessenen zwischen 588 – 595 nm bzw. 611 – 622 nm. Die Emissionsspektren von Calcit:Eu und Aragonit:Eu sind sehr ähnlich, sodass eine Unterscheidung zwischen den



beiden Phasen auf Basis der Peakpositionen problematisch ist. Zum Beispiel hat der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang im Aragonit:Eu sein Maximum bei 579.40 nm (579.44 nm in [140]) und im Calcit:Eu bei 579.63 nm (579.2–579.5 nm in [78]). Die Genauigkeit des verwendeten Spektrometers und Gitters liegt bei 0.2 nm. Durchweg sind die Übergangsenergien im Calcit:Eu niedriger als die entsprechenden Energien im Aragonit:Eu.

Der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang konnte als Funktion des Drucks verfolgt werden. Die erhaltenen Daten zeigen klar, dass sich das Verhalten der Calcit:Eu-Probe zwischen Kompression und Dekompression unterscheidet. Das Verhalten beim Druckablassen ist gleich zu dem, was eine Aragonit:Eu-Probe zeigt. Bei steigendem Druck ist der Unterschied im Verlauf der Kurven deutlich zu sehen (Abb. 3.19 und 3.18). Daraus lässt sich auf eine Phasentransformation bei ca. 10 GPa schließen. In einer Studie von Fernandez-Martinez et al. [49] wurde eine druckinduzierte Phasentransformation in wasserhaltigem amorphem Calciumcarbonat bei 10 GPa gefunden. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen darauf schließen, dass der Effekt der Hydroxylgruppen auf diese Transformation limitiert ist.

### **Laserheizen**

Vor dem Laserheizen durchlief die Probe eine druckinduzierte Amorphisierung. Diese führte zu einer großen Anzahl von verschiedenen Koordinationsumgebungen des Europium-Ions und damit zu einem breiten Fluoreszenz-Spektrum. Nach dem Laserheizen sind die Peaks schärfer, was anzeigt, dass die Zahl an verschiedenen Koordinationsumgebungen abgenommen und die Kristallinität des Materials insgesamt zugenommen hat. Dies ist typisch für Laserannealing, was oft mit einer Relaxation der residualen Belastung einhergeht [141]. Druckerniedrigung nach dem Laserheizen führt wieder zu einer Verbreiterung der Peaks, was eine Amorphisierung anzeigt und mit einem breiten Emissionsspektrum einhergeht (siehe Abb. 3.22).

### Abklingzeiten

Die in dieser Arbeit gemessenen Abklingzeiten stimmen gut mit den Werten früherer Studien, die bei 300 K gemessen wurden, überein [139]. Die Abklingzeit nimmt mit tieferer Temperatur zu [143, 142]. Die Abklingzeit des Aragonit:Eu ist 25 % länger als die von Calcit:Eu und kann somit zur Unterscheidung zwischen den beiden Phasen genutzt werden. Die Abklingzeit der zurückgewonnenen Calcit-Probe, welche unter hohem Druck zu der 'aragonitischen' amorphen Form umgewandelt wurde, ist  $1506(6)$   $\mu\text{s}$ . Dies ist ein signifikanter Unterschied zu der Abklingzeit des Calcit-Ausgangsmaterials. Die Abklingzeit einer nach Laserheizen (17.8 GPa, 1500 K) zurückgewonnenen Probe, bei der Calcit zu Aragonit umgewandelt wurde, ist  $1510(7)$   $\mu\text{s}$  (vgl. Tabelle 3.2).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die kristalline Calcit-Probe unterhalb von 1.7 GPa in einen amorphen Zustand übergegangen ist, welcher vermutlich eine 'calcitische' lokale Struktur aufweist. Diese Phase bleibt bis etwa 10 GPa stabil und wandelt sich dann in einen anderen amorphen Zustand um, der wahrscheinlich eine 'aragonitische' lokale Struktur aufweist. Die bei 1.7 GPa und 11.7 GPa aufgenommenen Diffraktogramme sind für PDF-Analysen nicht ausreichend. Anhand einer anderen Probe konnte ausgehend vom Calcit:Eu durch Laserheizen bei 17.8 GPa gezeigt werden, dass sich unter diesen Bedingungen Aragonit bildet. Bei Raumtemperatur und der gleichen Kompressionssequenz wird allerdings Amorphisierung beobachtet. Die Triebkräfte dieser Amorphisierung sind die durch die Dotierung eingebrachten Defekte, nicht-hydrostatischer stress in der verwendeten DAC sowie lokale Fehlorderungen aufgrund von Ladungsausgleich.

Es wurde gezeigt, dass sich Calcit:Eu bei 10 GPa und Raumtemperatur in eine 'aragonitische' Phase umwandelt. Der lineare Verlauf der Fluoreszenzenergien der 'aragonitischen' Probe bei Druckerniedrigung zeigt, dass während dieses Prozesses keine strukturellen Änderungen erfolgen. Die 'aragonitische' Phase ist also zurückgewinnbar. Diese Funde an wasserfreiem  $\text{CaCO}_3$  sind konsistent mit früheren Studien an wasserhaltigem Calciumcarbonat von Fernandez-Martinez et al. [49], was bedeutet, dass die Hydroxylgruppen auf diese Umwandlung nur begrenzten Einfluss haben.

Zudem wurde gezeigt, dass die Fluoreszenzabklingzeit ein verlässlicherer Indikator zur Beprobung der lokalen Umgebung der Ca-Ionen ist. Die Abklingzeit

von amorphem, oder schlecht kristallinem, Aragonit oder 'aragonitischem' Calciumcarbonat ist signifikant länger als beim kristallinen Aragonit. Ebenso ist die vom kristallinen Aragonit länger als die vom Calcit.

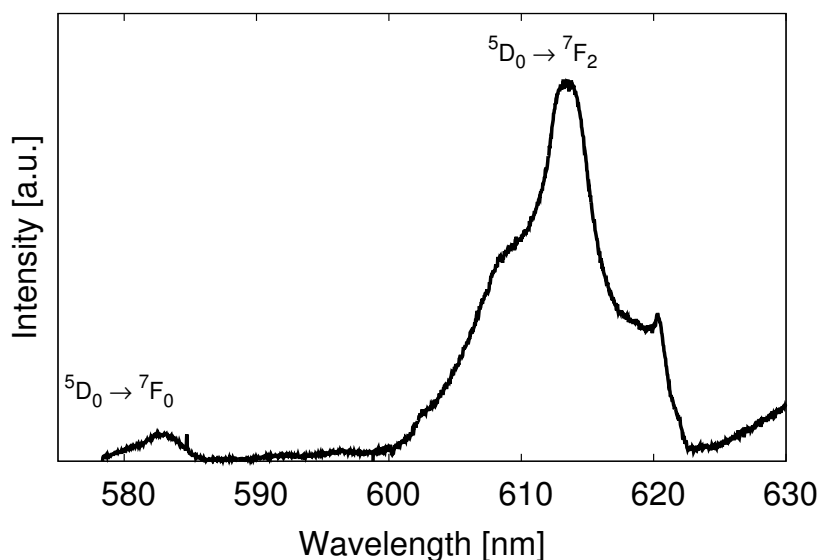
Der hier vorgestellte Fund einer druckinduzierten Transformation zu Aragonit bei Raumtemperatur steht gegen frühere Studien an reinem Calcit, wo keine solche Transformation beobachtet wurde [13, 144]. Die durch Dotierung in die Probe eingebrachten Verunreinigungen sind vermutlich der Grund für diese unterschiedlichen Beobachtungen [51]. Zusätzlich ist nicht-hydrostatischer Druck in der DAC eine weitere Triebkraft, die diese Umwandlung antreibt. Allerdings zeigen bereits die Diffraktogramme bei 1.7 GPa einen amorphen Zustand an. Bei diesem Druck kann Argon als quasi-hydrostatisches Druckmedium angesehen werden [92].

Der Einbau von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen benötigt Ladungsausgleich, was einen weiteren Faktor, der zu lokalem stress und Fehlordnung beiträgt, hinzufügt [145]. Dadurch könnte auch die Amorphisierung begünstigt werden. Die Punktlagensymmetrie und die lokale Umgebung der  $\delta$ -Spezies waren bisher unbekannt [78]. Die hier präsentierten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass diese Spezies nicht an der Calcit-Oberfläche vorliegt. Würde die  $\delta$ -Spezies an der Oberfläche liegen, wäre sie kaum abhängig von der lokalen Kristallstruktur. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich das Fluoreszenz-Verhalten von Aragonit:Eu und Calcit:Eu unterscheidet.

## 3.4 Neuer Polymorph des Eisencarbonats

### 3.4.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Die in Abschnitt 2.8.1 beschriebene Synthese ergab ein schwarzes Pulver. Mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie konnte als einzig vorliegende Phase Siderit identifiziert werden [58]. Das zugesetzte Europium hatte keinen messbaren Einfluss auf die Gitterparameter (der Fehler bei der Bestimmung der Gitterparameter liegt in der gleichen Größenordnung wie der Europium-Anteil). Um sicherzugehen, dass Europiumionen in der Probe vorliegen, wurde diese mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie und EDX untersucht. Die EDX Messungen ergaben einen Gehalt von 0.5–1.0 at% bei einer Vielzahl von Messungen. Aufgrund der schwarzen Farbe der Probe ergaben sich Probleme bei der Fluoreszenzmessung. Bei zu hohen Laserleistungen wurde die Probe durch diese zerstört. Messungen unter einem Druck von ca. 1 GPa zeigten nur eine sehr schwache Fluoreszenz (siehe Abbildung 3.24). Die Intensitäten genügen einer quantitativen Auswertung nicht, sind aber eindeutiger Hinweis auf das Vorhandensein von Europiumionen in der Probe.



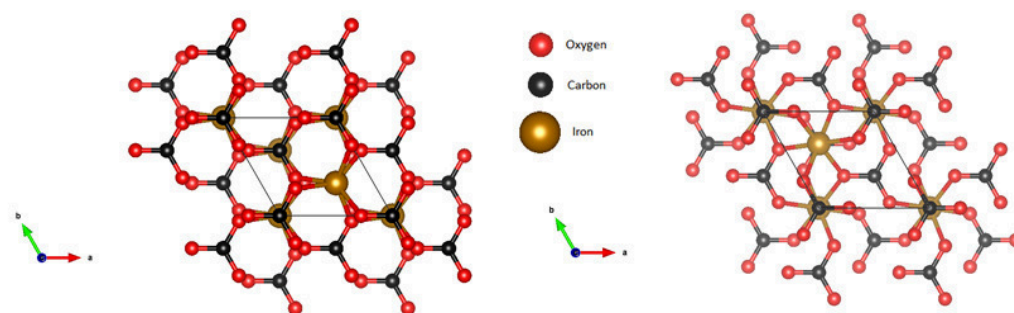
**Abbildung 3.24** Fluoreszenzspektrum von  $\text{FeCO}_3:\text{Eu}$  aufgenommen unter Raumbedingungen. Die Übergänge wurden mit Hilfe von [146] zugeordnet.

Das Fluoreszenzspektrum von  $\text{FeCO}_3:\text{Eu}$  weist im Vergleich zum in Kapitel 3.3 gezeigtem Spektrum von  $\text{CaCO}_3:\text{Eu}$  nur zwei Übergänge auf. Der  ${}^5D_0$

$\rightarrow^7F_1$ -Übergang ist nicht zu sehen. Der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang zeigt eine relativ schwache Intensität und ist breit, sein Maximum liegt zwischen 582 und 583.5 nm. Der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang besitzt ein relativ scharfes Maximum bei 612 nm und eine Schulter bei 620.5 nm. Der fehlende  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang spricht dafür, dass es sich nicht um eine der vier in Abschnitt 1.6.2 beschriebenen Spezies handelt.

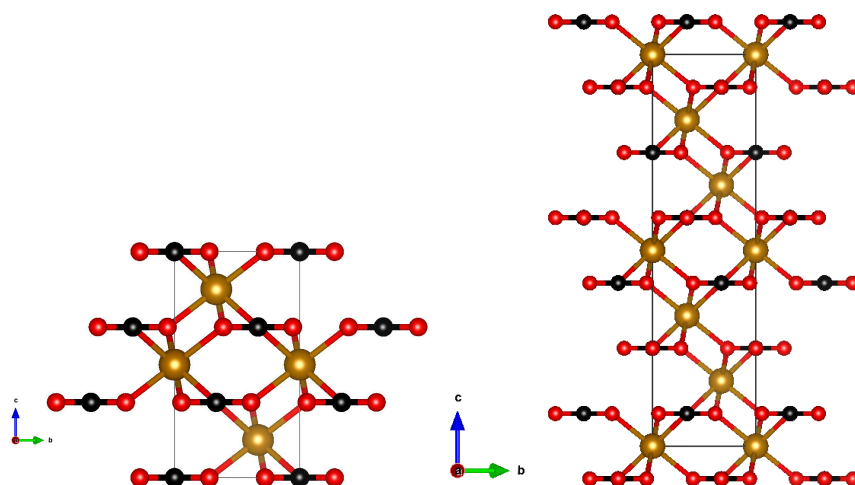
### 3.4.2 Ergebnisse

Durch Laserheizen bei einem Druck von 18.5 GPa und einer Temperatur von ca. 2000 K wurde die zuvor schwarze Probe stellenweise transparent. Nach diesem Heizvorgang konnten neue Reflexe in den Diffraktionsframes beobachtet werden. Multigrain-Einkristallröntgendiffraktometrie ermöglichte die Identifikation eines neuen Polymorphs mit den Zellparametern  $a = 4.5912(2)\text{\AA}$ ,  $c = 7.1636(2)\text{\AA}$ . Die komplette Datenverarbeitung, also Indizierung, Korrektur und Datenreduktion wurde mit Hilfe der Software CrysAlis PRO durchgeführt [119]. Die Struktur wurde mit Hilfe der Software SHELXL durch die direkte Methode aus den reduzierten Daten gelöst [118]. Die Verfeinerung wurde durch eine Anpassung mit full matrix least-squares erreicht. In der Abbildung 3.25 ist die Struktur des neuen Polymorphs entlang der  $c$ -Achse gezeigt.



**Abbildung 3.25** Strukturbild entlang der  $c$ -Achse. Links: Neuer Polymorph des  $\text{FeCO}_3$ , Rechts: Siderit Struktur. Visualisierung mit VESTA [27].

Der Hauptunterschied zwischen Siderit und dem neuen Polymorph ist eine  $60^\circ$  Drehung der  $\text{CO}_3$ -Gruppen in jeder zweiten Schicht. In der Abbildung 3.26 sind die Strukturdarstellungen entlang der  $a$ -Achse gezeigt. Durch diese Drehung ändert sich die Symmetrie von  $R\bar{3}c$  (Siderit, Obergruppe) zu  $R32$  (neuer Polymorph, Untergruppe).



**Abbildung 3.26** Strukturbild entlang der  $a$ -Achse. Links: Neuer Polymorph des  $\text{FeCO}_3$ , Rechts: Siderit Struktur. Visualisierung mit VESTA [27].

Der neue Polymorph konnte nicht auf Raumtemperatur abgeschreckt werden. Zudem verschwanden die beim Laserheizen neu entstandenen Reflexe, wenn der Druck nach dem Heizvorgang erhöht wurde. Dies spricht dafür, dass das Stabilitätsfeld dieses Polymorphs relativ klein ist. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle 3.3 gegeben.

Für eine weitere Bestätigung des Strukturmodells wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Als Benchmark dient dabei Siderit [147]. In Tabelle 3.4 sind die Gitterparameter von Siderit und dem neuen Polymorph mit dem Ergebnis aus DFT-Rechnungen gegenübergestellt. Dabei ist zu sehen, dass beim neuen Polymorph die Abweichung für  $a$  nur 0.1 % beträgt. Für die  $c$  ist die Abweichung wesentlich größer. Im Fall von Siderit beträgt die Abweichung für  $a$  und  $c$  jeweils nur 3 %. Zudem ist der neue Polymorph bei 20 GPa weniger stabil, als Siderit bei gleichem Druck (48 kJ/mol). Diese Energiedifferenz wird aber durch die Synthesetemperatur von ca. 2000 K überwunden.

### 3.4.3 Diskussion

Die Abwesenheit des  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs in den Fluoreszenzspektren lässt darauf schließen, dass der Einbau von den Europiumionen nicht auf die gleiche Weise erfolgt, wie bei den in Kapitel 3.3 beschriebenen Calcit- und Aragonitproben. Es ist denkbar, dass die Dotierung zu einer Spezies geführt hat, bei der dieser Übergang nicht aktiv ist. An welcher Position sich die Europium-

**Tabelle 3.3** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungsparameter des neuen FeCO<sub>3</sub>-Polymorph bei 18.5 GPa.

Empirische Summenformel	FeCO <sub>3</sub>
Formelgewicht [g/mol]	115.8539
Temperatur [K]	273
Wellenlänge [Å]	0.2904
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>R</i> 32
<i>a</i> [Å]	4.5905(2)
<i>c</i> [Å]	7.1636(2)
$\alpha$ [deg.]	90
$\gamma$ [deg.]	120
<i>V</i>	130.643(9)
<i>Z</i>	3
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4.412
Linearer Absorptionskoeffizient	0.217
F(000)	168.0002
Theta-Bereich der Datensammlung [deg.]	2.3937 – 17.9295
Vollständigkeit von theta = 17.9295	61.75 %
Index Umfang	-9 < h < 8 -5 < k < 6 -12 < l < 13
Indizierte Reflexe	238
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> <sub>int</sub>	160 / 0.0349
Verfeinerungsmethode	Full matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Goodness of Fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	2.52
Finale <i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0494, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0575

Ionen befinden, konnte nicht geklärt werden, was vor allem daran liegt, dass das Fluoreszenzsignal der vorhandenen schwarzen Proben sehr schwach war. Somit konnten weder zeitabhängige noch druckabhängige Messungen durchgeführt werden. Auch konnten keine Fluoreszenzmessungen nach einer Phasenänderung der Probe durchgeführt werden, wodurch keinerlei Vergleichsspektren vorhanden sind.

**Tabelle 3.4** Gitterparameter des  $\text{FeCO}_3$ -Polymorph in  $R32$ . Vergleich zwischen experimentellen Daten und berechneten Werten aus der DFT-Simulation. In den Klammern ist jeweils die Abweichung der DFT-Rechnung zum experimentellen Wert gegeben. Weiterhin sind die Gitterparameter von Siderit gegeben.

neuer Polymorph		Siderit	
Exp. 18.5 GPa	DFT 18 GPa	Exp. 18.37 GPa [58]	DFT 20 GPa
(Å)	(Å)	(Å)	(Å)
$a = 4.5905(2)$	$a = 4.597 (+0.1 \%)$	$a = 4.587(2)$	$a = 4.597 (+3 \%)$
$c = 7.1636(2)$	$c = 7.6631 (+6 \%)$	$c = 14.528(3)$	$c = 13.847 (-3 \%)$

Um den hier beschriebenen neuen  $\text{FeCO}_3$ -Polymorph von Siderit eindeutig zu unterscheiden, wurden die erhaltenen Diffraktionsframes individuell untersucht. Die unterschiedliche Metrik der beiden Strukturen führt dazu, dass sich unterschiedliche Reflexbedingungen ergeben (zusammengefasst in Tabelle 3.5). Indiziert man nun die erhaltenen Reflexe mit beiden Möglichkeiten, kann man in den Frames nach möglichen Verletzungen der Reflexbedingungen suchen. Dabei wurde eine Vielzahl von starken Reflexen gefunden, die sich mit der Siderit-Metrik nicht erklären lassen, wohl aber durch die Metrik des neuen Polymorphs darstellbar sind. Einige Beispiele sind in der Abbildung 3.27 gezeigt, eine Liste mit den 30 stärksten Reflexen ist in Tabelle 3.6 zu finden. Das Vorhandensein dieser starken Reflexe ist ein eindeutiger Beweis, dass der neue gefundene Polymorph nicht in der bekannten Siderit-Phase vorliegt.

**Tabelle 3.5** Reflexbedingungen in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  [148].

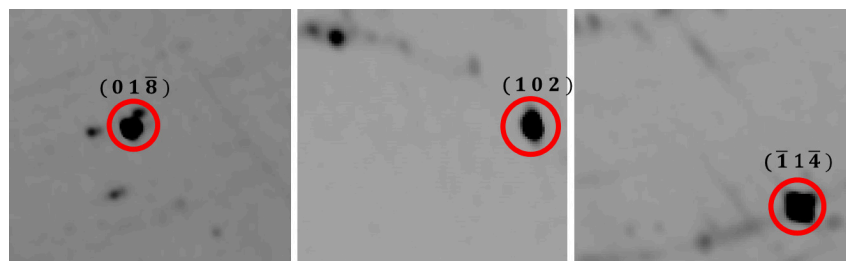
$(hhl)$	$l = 2n$
$(hkh)$	$k = 2n$
$(hkk)$	$h = 2n$
$(h00)$	$h = 2n$
$(0k0)$	$k = 2n$
$(00l)$	$l = 2n$

Die verwendeten Proben enthielten Europium im Bereich von ca. 0.5%. Es ist unwahrscheinlich, dass dieser kleine Anteil das Phasenverhalten von  $\text{FeCO}_3$  stark beeinflusst. Nichtsdestotrotz erhöhen diese Verunreinigungen den stress



**Tabelle 3.6** Liste der stärksten Reflexe, die in der Siderit-Metrik verboten sind.

h	k	l	Intensität	sig(I)	I/sig(I)
0	1	$\bar{8}$	91365.0	1228.9	74.3
$\bar{1}$	1	$\bar{4}$	79712.6	1095.3	72.8
1	$\bar{1}$	4	83383.9	1150.2	72.5
1	0	2	31698.8	456.1	69.5
0	$\bar{1}$	8	90473.6	1403.1	64.5
2	0	4	53522.4	843.6	63.4
3	$\bar{1}$	2	50010.7	948.5	52.7
$\bar{1}$	0	$\bar{2}$	31756.5	611.3	51.9
$\bar{3}$	1	$\bar{2}$	51546.5	1017.0	50.7
$\bar{4}$	1	$\bar{4}$	51836.3	1044.8	49.6
1	2	$\bar{8}$	37240.0	832.5	44.7
4	$\bar{1}$	4	49724.1	1165.8	42.7
$\bar{3}$	2	$\bar{4}$	45107.0	1079.4	41.8
3	$\bar{2}$	4	44722.6	1078.5	41.5
$\bar{1}$	$\bar{2}$	8	33700.7	850.4	39.6
$\bar{2}$	$\bar{1}$	10	25935.9	659.0	39.4



**Abbildung 3.27** Ausschnitte von ausgesuchten Rekonstruktionen von Diffraktionsaufnahmen nach Laserheizen bei 18.5 GPa. Die erreichte Temperatur betrug 2000 K. Die Reflexe wurden mit Siderit-Metrik indiziert. Hervorgehoben sind Reflexe, welche in der Sideritstruktur ausgelöscht sind, aber deutlich in den Experimenten auftauchen.

auf die Struktur. Das könnte zu unerwartetem und ungewolltem Verhalten führen. Eine druckinduzierte Amorphisierung, wie sie in Kapitel 3.3 beschrieben wird, fand nicht statt. Ein weiterer Faktor für lokalen stress in der Struktur

ist die Ladungskompensation, die nötig ist, wenn  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen für zweiwertige Eisenionen in die Struktur eingebracht werden.

Der hier gezeigte  $\text{FeCO}_3$ -Polymorph ist eine mögliche Form von  $\text{FeCO}_3$  unter Bedingungen der Geotherme (gefunden bei 18.5 GPa und 2000 K). Allerdings ist das Verhalten dieser Phase nicht bekannt und sollte in zukünftigen Arbeiten weiter untersucht werden.

## 3.5 Neue Methode zur Temperaturmessung

### 3.5.1 Funktionsweise

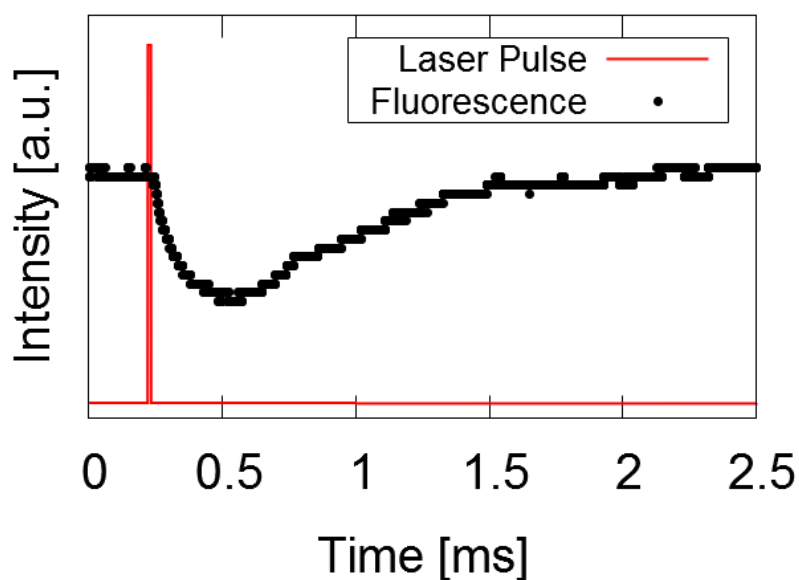
Im Gegensatz zu den in Abschnitt 1.9.2 beschriebenen Methoden zur Temperaturbestimmung beruht die hier vorgestellte Methode nicht auf der thermischen Emission oder der Lebenszeit eines Fluoreszenzübergangs. Die hier vorgestellte Methode beruht darauf, dass die Fluoreszenzintensität bei hohen Temperaturen mit steigender Temperatur abnimmt (vgl. Gleichung 3.3, wobei  $I$  = Intensität,  $T$  = Temperatur,  $c$  = Konstante).

$$I \propto e^{-\frac{c}{T}} \quad (3.3)$$

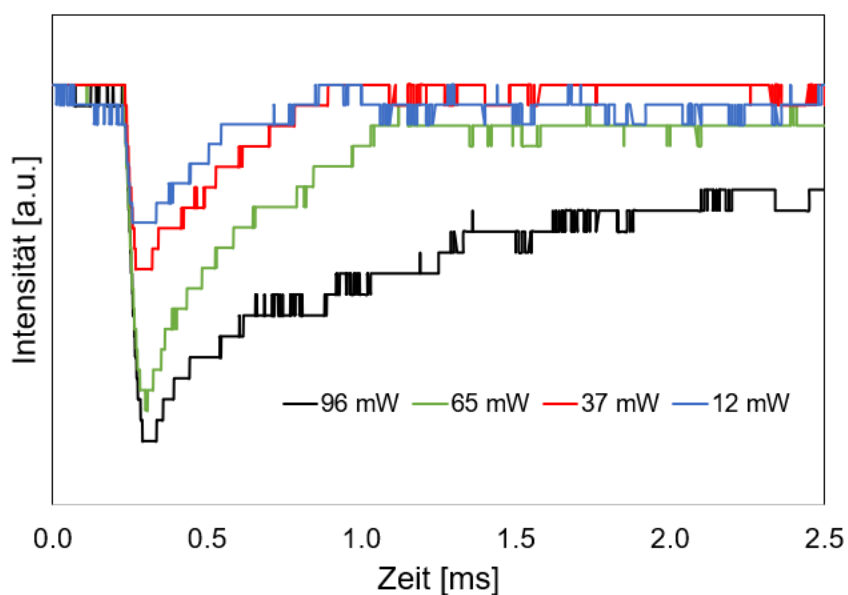
Für diese Art von Messung muss eine fluoreszierende Substanz am Experiment beteiligt sein. Die Fluoreszenz wird mit einem Dauerstrichlaser angeregt, sodass sich ein konstantes Fluoreszenzsignal einstellt. Dieses wird mit Hilfe eines Photoelektronenvervielfachers (PMT) aufgenommen. Der Heizlaserpuls wird sowohl als Trigger für das PMT-Signal als auch zum eigentlichen Heizen der Probe genutzt. Die Energie des Heizpulses muss so gewählt werden, dass sich keine, oder nur wenig, thermische Emission einstellt, da sonst das Fluoreszenzsignal durch die thermische Emission überlagert wird.

In Abb. 3.28 ist beispielhaft an einer Aragonit:Eu-Probe gezeigt (bei 35 GPa), wie sich das Fluoreszenzsignal durch den Heizlaserpuls ändert. Sobald der Heizlaserpuls auf die Probe trifft, nimmt die Intensität des Fluoreszenzsignals ab. Nachdem der Puls vorbei ist, kühlt die Probe wieder ab und die Intensität der Fluoreszenz steigt zurück auf das Ausgangsniveau. Die Zeit, die hierfür benötigt wird, ist in erster Linie abhängig von der Temperatur, die die Probe erreicht hat. Weitere Einflussfaktoren sind Druck, die Art der Probe, insbesondere die Wärmekapazität, die Farbe, die Transparenz und die Dicke der Schichten (Probe, Isolation).

Um aus der Zeit zur Fluoreszenzrückkehr die Temperatur zu bestimmen, muss eine Kalibrierung durchgeführt werden. Dabei kann eine Referenz, wie z.B. Rubin, genutzt werden, die für verschiedene Experimente nutzbar ist. Nachteil dabei ist, dass bei gleicher Laserleistung unterschiedliche Temperaturen an Probe und Referenz vorliegen können. In der Abbildung 3.29 ist der Einfluss verschiedener Heizleistungen auf das Fluoreszenzsignal von Ru-



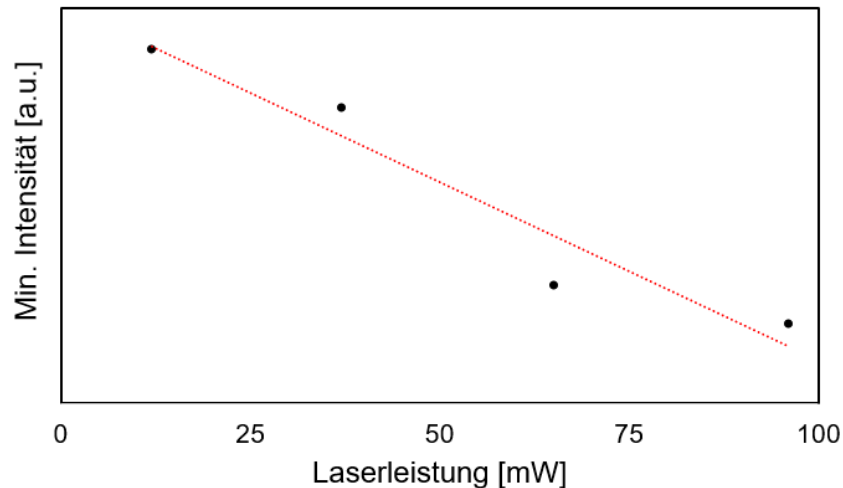
**Abbildung 3.28** Fluoreszenzrückkehr des Aragonit:Eu bei 35 GPa. Neben dem Fluoreszenzsignal ist auch der Heizlaserpuls gezeigt.



**Abbildung 3.29** Fluoreszenzrückkehr des Rubins bei 14 GPa bei verschiedenen Heizleistungen.

bin gezeigt. Dabei wurde der Rubin jeweils nur von der, dem Spektrometer zugewandten, Seite geheizt. Die mittlere Heizleistung wurde mit einem Powermeter bestimmt, welches direkt in den Strahlengang eingebracht wurde.

Zur Regelung der Leistung wurde nur der Pulsabstand der Heizpulse variiert. Die gemessenen Leistungen waren konstant über einen Zeitraum von einigen 10 s. Es ist zu sehen, dass die Intensität der Fluoreszenz proportional zur eingestrahlenen Heizleistung stärker abnimmt und somit auch die Rückkehr zur Ausgangsintensität länger dauert.



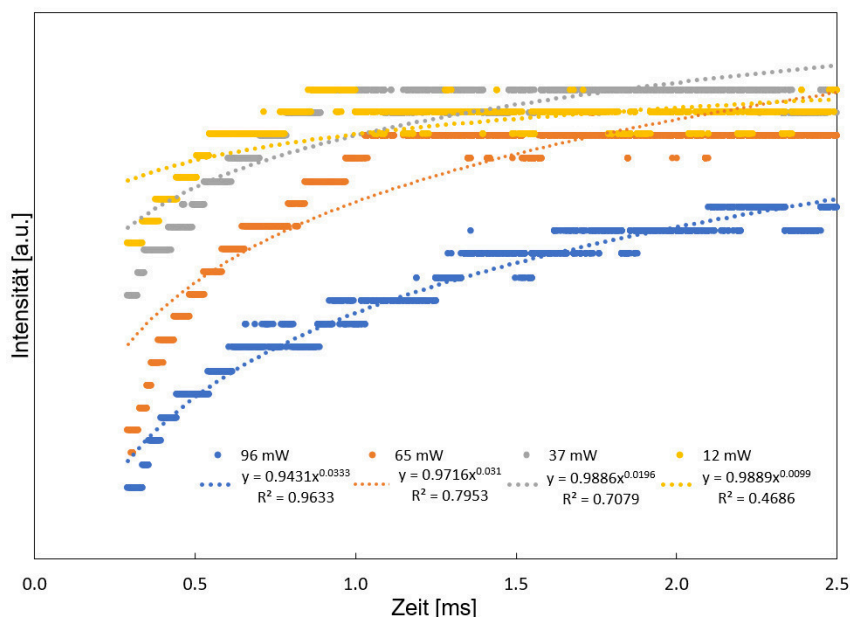
**Abbildung 3.30** Die minimale Intensität der Rubinfluoreszenz bei verschiedenen Heizleistungen (bei 14 GPa). Bei höheren Heizleistungen ist der Abfall der Intensität in Bezug auf die Intensität ohne Heizen stärker als bei niedrigeren Heizleistungen. In Rot ist eine lineare Anpassung an die Werte gezeigt, die als optische Hilfslinie dient.

Der Zusammenhang aus Intensitätsabfall zur Heizleistung ist in der Abbildung 3.30 gezeigt. Der Intensitätsabfall ist linear abhängig von der eingestrahlenen Heizleistung.

In der Abbildung 3.31 ist ein Versuch einer Datenanpassung an die Fluoreszenzrückkehr gezeigt. Dafür wurde der initiale Fluoreszenzabfall aus den Daten entfernt und dann eine Anpassung an die restlichen Daten durchgeführt. Aus der schlechten Datenqualität folgt, insbesondere bei niedrigeren Heizleistung, ein schlechtes Bestimmtheitsmaß der Anpassungen an die Datenpunkte.

### 3.5.2 Diskussion

Prinzipiell stellt die hier vorgestellte Methode eine neue Möglichkeit da, Temperaturen beim Laserheizen zu messen. Der größte Vorteil dabei ist, dass



**Abbildung 3.31** Anpassungen an die Fluoreszenzrückkehr des Rubins bei 14 GPa bei verschiedenen Heizleistungen.

sie sich vor allem für Temperaturen unterhalb der thermischen Emission ( $< 1000$  K) eignet.

Bei den gezeigten Messungen handelt es sich um erste Versuche, bei denen die Datenausgabe des verwendeten Oszilloskops nicht optimal eingestellt war. Die ausgegebenen Daten wurden auf zwei Nachkommastellen gerundet ausgegeben. Die Daten haben somit eine sehr schlechte Qualität und eine exponentielle Anpassung an die Messwerte war nicht zielführend. Ein weiteres Problem liegt darin, dass die Bestimmung der Temperatur einer Kalibrierung bedarf und diese nicht ohne weiteres für jedes Material bzw. jede Art von DAC und deren Ladung geeignet ist. Eine Vielzahl von Einflussfaktoren beeinflusst die Messungen. So kann sich z.B. die Peakposition der beobachteten Fluoreszenz durch die Temperatur ändern. Dies ist deshalb problematisch, da bei zeitaufgelösten Messungen mit PMT nur ein sehr kleiner Wellenlängenbereich beobachtet wird. Ein weiteres Problem stellen Laserinstabilitäten dar. Insbesondere Fluktuationen im Heizlaserpuls sind hierbei zu beachten, lassen sich aber durch Durchschnittsbildung bei den Messungen ausgleichen.

Weiterhin muss mit relativ geringen Heizleistungen gearbeitet werden, da bei zu hohen Temperaturen die thermische Emission die Fluoreszenz über-

deckt. Aus diesem Grund sollte auch die Fluoreszenzintensität der eigentlichen Probe hoch sein, um den Effekt der schwächeren Intensität beim Heizen besser beobachten zu können. Ein weiteres Problem ist, dass durch das Heizen auch Druckunterschiede in der Zelle entstehen können. Routinemäßig sollte deshalb vor, während und nach dem Laserheizen der Druck in der Zelle überprüft werden.

### 3.5. NEUE METHODE ZUR TEMPERATURMESSUNG

---



# Kapitel 4

## Schlussfolgerungen

### 4.1 Fazit

In Abschnitt 3.1 wurde ein neuer optischer Aufbau für das Frankfurter Laserlabor der Abteilung Kristallographie beschrieben. Mit diesem können hochauflösende Raman- und (zeitaufgelöste) Fluoreszenzspektren bei hohen Drücken und Temperaturen aufgenommen werden. Des weiteren bietet der Aufbau die Möglichkeit, kohärente anti-Stokes Ramanspektroskopie zu betreiben. Allerdings können solche Messungen nicht verlässlich in Diamantstempelzellen durchgeführt werden.

Der Aufbau ermöglicht die Bestimmung von Phasenstabilitäten und somit die Erstellung von Phasendiagrammen, wie exemplarisch am Beispiel von Calciumcarbonat in Abschnitt 3.2 gezeigt wurde.

Mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen an Europium-dotierten Calciumcarbonaten konnte im Abschnitt 3.3 eine druckinduzierte Amorphisierung gefunden werden. Mit Hilfe einer PDF-Analyse konnte die lokale Struktur der amorphen Phase als 'aragonitisch' identifiziert werden.

Im Abschnitt 3.4 wurde mit Hilfe von Laserheizen unter hohem Druck ein neuer Polymorph von  $\text{FeCO}_3$  gefunden. Die Strukturlösung gelang mit Hilfe von Einkristallröntgendaten, die am DESY aufgenommen wurden. Der neue Polymorph ist ein möglicher eisenhaltiger Carbonatträger unter Bedingungen der Geotherme.

Im Abschnitt 3.5 wurde eine neue Möglichkeit zur Temperaturmessung in lasergeheizten Diamantstempelzellen vorgestellt. Diese beruht darauf, dass die Intensität eines Fluoreszenzsignals beim Heizen abnimmt. Durch die Verwendung eines gepulsten Heizlasers kann man aus der Zeit, die nötig ist, um wieder auf das Ausgangsniveau der Fluoreszenz zu gelangen, auf die Temperatur schließen. Aus Zeitgründen konnte keine komplette Kalibrierung durchgeführt werden.

### 4.2 Ausblick

Der aktuelle optische Aufbau kann weiter verbessert werden, in dem z.B. ein neuer, kontinuierlicher,  $\text{CO}_2$ -Laser eingebaut wird. Mit diesem wäre dann ein konstanteres Heizen möglich.

Im Phasendiagramm von  $\text{CaCO}_3$  finden sich noch offene Fragen im Bereich von 5 – 15 GPa und relativ niedrigen Temperaturen. Auch der Übergang von Calcit V zur Schmelze sollte genauer untersucht werden, da die Phasengrenze einen untypischen Verlauf zeigt.

Die Phasenstabilität des neuen  $\text{FeCO}_3$ -Polymorphs ist bisher unbekannt und sollte näher untersucht werden. In diesem Zuge sollte auch der Einfluss des Europiums auf die Bildung bzw. Stabilisierung der Phase näher geprüft werden.

Dynamische Diffraktionsexperimente, in denen Carbonate schnell wechselnden Drücken ausgesetzt werden, um damit einen Einschlag eines Meteoriten nachzustellen, werden aktuell an Großforschungseinrichtungen durchgeführt [149, 150]. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene druckinduzierte Amorphisierung kann ein Puzzlestück zum Verständnis dieser Experimente sein.

Die in Abschnitt 3.5 beschriebene Methode hat das Potential, die Schwierigkeiten bei der Bestimmung von relativ geringen Temperaturen (unterhalb der thermischen Emission) bei Laserheizexperimenten zu mindern. Somit könnten neue Bereiche bei der Bestimmung von Phasendiagrammen einfacher experimentell zugänglich werden.



# Anhang A

## Matlab Script für CARS-Messungen

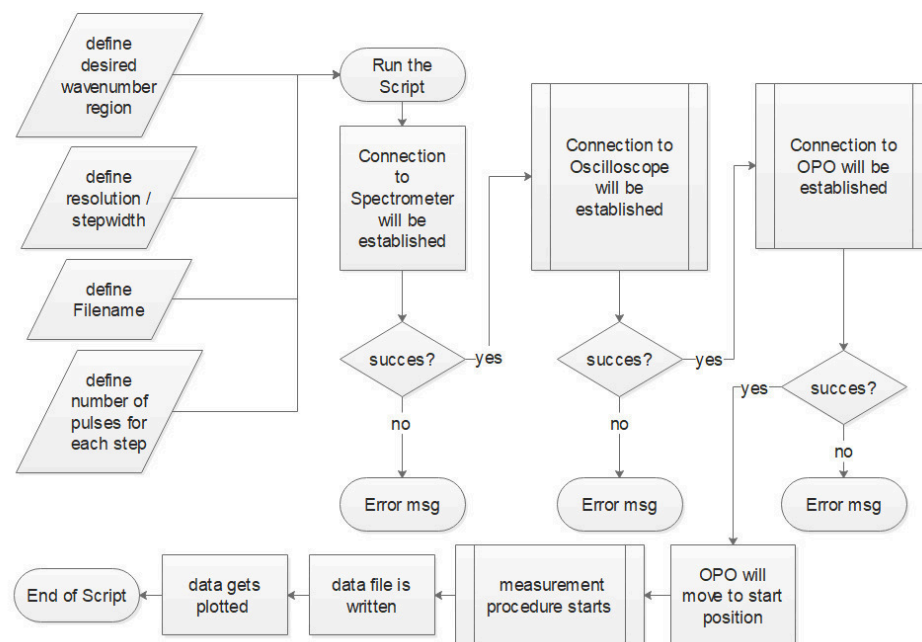


Abbildung A.1 Ablaufschema des Matlab Scripts.

## ANHANG A. MATLAB SCRIPT FÜR CARS-MESSUNGEN

---

```
%% SpectraPro 2300i
s = serial('COM1','BaudRate',9600,'Terminator','LF/CR');
% Connect to spectrometer
disp('SpectraPro_2300i_connected');
% Confirm the connection to the user

%% Tektronix TDS 2022B
% Connect Tektronix TDS 2022B

% Get names and types from "instrfind" when device connected
VisaNameUSB = 'VISA-USB-0-0x0699-0x0369-C053915-0';
VisaTypeUSB = 'visa-usb';
VisaNameScope = 'scope-Tektronix_TDS2022';
VisaTypeScope = 'scope';

% Get RsrcName from OpenChoice Instrument Manager
RsrcName = 'USB::0 x0699::0 x0369::C053915::INSTR';

% Check if a connection to Oscilloscope already exists
% and is open (three stages neccesary)
visaUsbConnected=(0==isempty(instrfind('Type',VisaTypeUSB,'Status','open','Name',VisaNameUSB)));
scopeConnected=(0==isempty(instrfind('Type',VisaTypeScope,'Status','open','Name',VisaNameScope)));

try
    deviceObjConnected = ( strcmp('open', get(deviceObj,'Status')));
catch exception
    deviceObjConnected = 0;
    clear exception
end

if (visaUsbConnected && scopeConnected && deviceObjConnected);
    disp('TDS_2022B:_already_connected');
else
    % If VISA-USB object exists get rid of them all
    if ( 0 == isempty(instrfind('Type', VisaTypeUSB, 'Name', VisaNameUSB)))
        visaUsbInterfaceObjects = instrfind('Type', VisaTypeUSB, 'Name', VisaNameUSB);
        for i = 1:length(visaUsbInterfaceObjects)
            delete(visaUsbInterfaceObjects(i))
        end
        clear visaUsbInterfaceObjects
    end

    % Create the VISA-USB object
    interfaceObj = visa('TEK', RsrcName);
    % Create a device object
    deviceObj = icdevice('Tektronix_TDS2022.mdd', interfaceObj);
    % Connect device object to hardware
    connect(deviceObj);

    disp('TDS_2022B:_new_connection_established');
end

% Cleanup Variables
clear visaUsbConnected
clear scopeConnected
clear deviceObjConnected
clear VisaNameUSB
clear VisaTypeUSB
clear VisaNameScope
clear VisaTypeScope
clear RsrcName
clear i

%% OPO
global h;
% make h a global variable so it can be used outside the main
% function. Useful when you do event handling and sequential move
% Create Matlab Figure Container
```

## ANHANG A. MATLAB SCRIPT FÜR CARS-MESSUNGEN

---

```
fpos = get(0,'DefaultFigurePosition'); % figure default position
fpos(3) = 650; % figure window size; Width
fpos(4) = 450; % Height

f = figure('Position', fpos, ...
           'Menu', 'None', ...
           'Name', 'APT_GUI');
% Create ActiveX Controller
h = actxcontrol('MGMOTOR.MGMotorCtrl.1',[20 20 600 400], f);

% Initialize
% Start Control
h.StartCtrl;

% Set the serial number
SN = 80812826; % put in the serial number of the hardware
% 80812826 OPO
% 80812805 Dummy for test purposes
set(h,'HWSerialNum', SN);

% Identify the device
h.Identify;
disp('OPO_connected');
pause(5); % waiting for the GUI to load up;
h.SetStageAxisInfo(0,0,14,1,0.5,0);

%% Moving the OPO to starting position
h.SetAbsMovePos(0,10); % Defines the starting position (after the comma)
h.MoveAbsolute(0,1); % Move to starting position Channel 1, after the comma 1 = true
% true = waiting for the motor
disp('Starting_position_reached',_CARS_measurement_starts')

%% Measurement
% User input required
% Conversion from wavenumber to wavelength
l_laser = 532; % Put in the probe laser wavelength in nm
nmtown = 10000000; % conversion factor
AS_e = -1090; % Put in the desired raman wavenumber region; _e for end, _a for begin
AS_a = -1085;
stepw = 0.05; % Put in the desired resolution

wn_laser = nmtown/l_laser; % converts the laser wavelength in cm-1
wn_AS_e = wn_laser-AS_e;
wn_AS_a = wn_laser-AS_a;
l_AS_e = nmtown/wn_AS_e; % calculates the corresponding spectrograph positions
l_AS_a = nmtown/wn_AS_a;

%% Steps are calculated here
% OPO

S_e = -AS_e;
S_a = -AS_a;

wn_S_e = wn_laser-S_e;
wn_S_a = wn_laser-S_a;
l_S_e = nmtown/wn_S_e;
l_S_a = nmtown/wn_S_a;

% Determine the difference in wavelength
lambda_diff = l_AS_a - l_AS_e;
z = ceil(lambda_diff / stepw) % Calculates the number of single measurements/steps
array=zeros(z,2);
pulse=1; % Determine how many OPO pulses should be used for every single step
summe=zeros(pulse,1);
Y=zeros(2500,1);
Spektropos=zeros(1,1);
fopen(s); % Open communication with COMPORT5
for n=1:z
% 1. Moving the spectrograph
wave = l_AS_a -(n-1)*stepw % Move
```

```
fprintf(s,num2str(wave));
fprintf(s,'GOTO');
% 2. Moving the OPO
Spektropos = nmtown/wave;
relpos=wn_laser-(Spektropos-wn_laser);
OPO_motpos= -0.0737 * ((nmtown/relpos)+0.2) + 49.536
h.SetAbsMovePos(0,OPO_motpos);
h.MoveAbsolute(0,1);
% 3. read PMT
pause(3); % the pause is added to make sure the OPO had enough time to travel
groupObj = get(deviceObj, 'Waveform');
groupObj = groupObj(1);
for nn=1:pulse
    [Y] = invoke(groupObj, 'readwaveform', 'channel2'); % Reading the data takes about 1s
    puls_intens=sum(Y);
    summe(nn,1)=puls_intens;
end
intens=sum(summe);
% 4. save in variable
array(n,1)=wave;
array(n,2)=intens;

end
fclose(s);

%% Write file
fid = fopen('Filename.txt','w');
for ii = 1:size(array,1)
    fprintf(fid,'%g\nt', array(ii,:));
    fprintf(fid,'\n');
end
fclose(fid);
delete(s)
clear s
figure;
plot(array(:,1),array(:,2))

%% Cleanup
clear all
```



# Anhang B

## Auswertungen von Fluoreszenzmessungen an Calcit:Eu

Die Spektren in Abbildung B.1 wurden bei Druckerhöhung aufgenommen. Die Spektren in Abbildung B.2 beim Druckablass. In Tabelle B.1 sind die Ergebnisse der Gauß'schen Anpassungen zusammengefasst.

**Tabelle B.1** Ergebnisse der Gauß'schen Anpassungen im Calcit:Eu

Druck (GPa $\pm$ 6%)	Peak Position (nm $\pm$ 0.2 nm)	FWHM (nm)	Peak Position (nm $\pm$ 0.2 nm)	FWHM (nm)
0	579.06	1.016	579.62	0.711
0.66	579.22	1.056	579.76	0.686
0.83	579.3	1.05	579.82	0.682
1.89	579.38	1.104	579.98	0.81
4	579.71	1.254	580.35	0.809
4.44	579.77	1.244	580.43	0.804
7.76	580.05	1.538	580.78	1.026
9.12	580.21	1.627	580.94	1.029
9.86	580.32	1.709	581	1.115
11.57	580.39	1.779	581.13	1.205
13	580.17	1.848	581.02	1.434
14.19	580.37	1.955	581.04	1.417
15.08	580.5	2.09	581.1	1.335
16.12	580.32	1.956	581.13	1.406
17.1	580.39	1.989	581.18	1.406
18.56	580.78	2.05	581.31	1.169
20.42	580.31	1.966	581.28	1.505
19.68	580.46	2.041	581.3	1.39
19.02	580.73	2.296	581.21	1.238
18.28	580.35	1.303	581.16	1.155
17.39	580.04	1.872	580.98	1.573
16.15	580.39	2.088	580.96	1.169
14.97	579.91	1.888	580.74	1.517
12.86	579.74	1.831	580.52	1.439
10.36	579.61	1.841	580.26	1.313
7.1	579.52	1.632	580.11	0.927
0.03	578.73	1.234	579.34	0.917

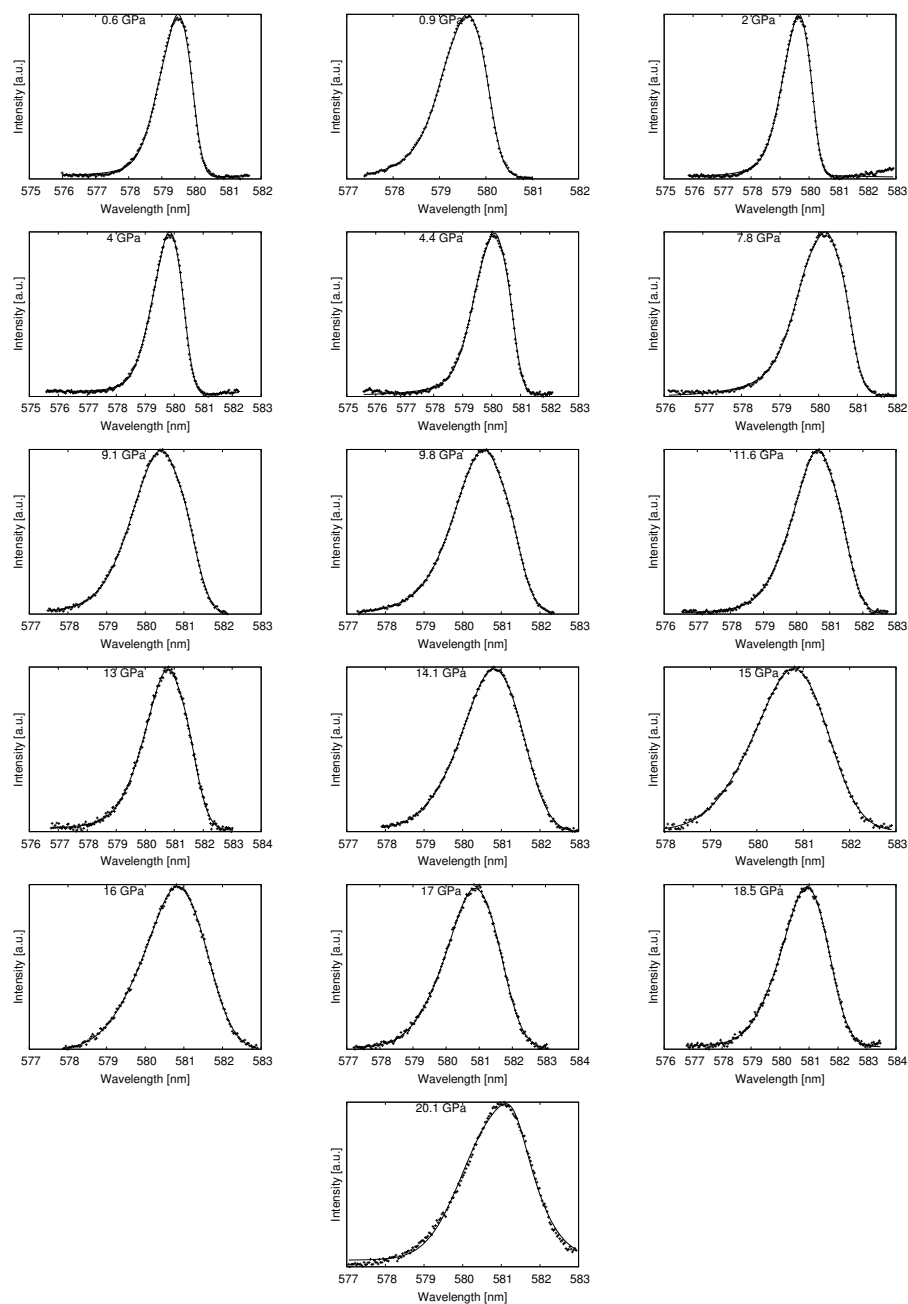


Abbildung B.1 GAUSS'sche Anpassung an die  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  Emissions Daten in Calcit:Eu.

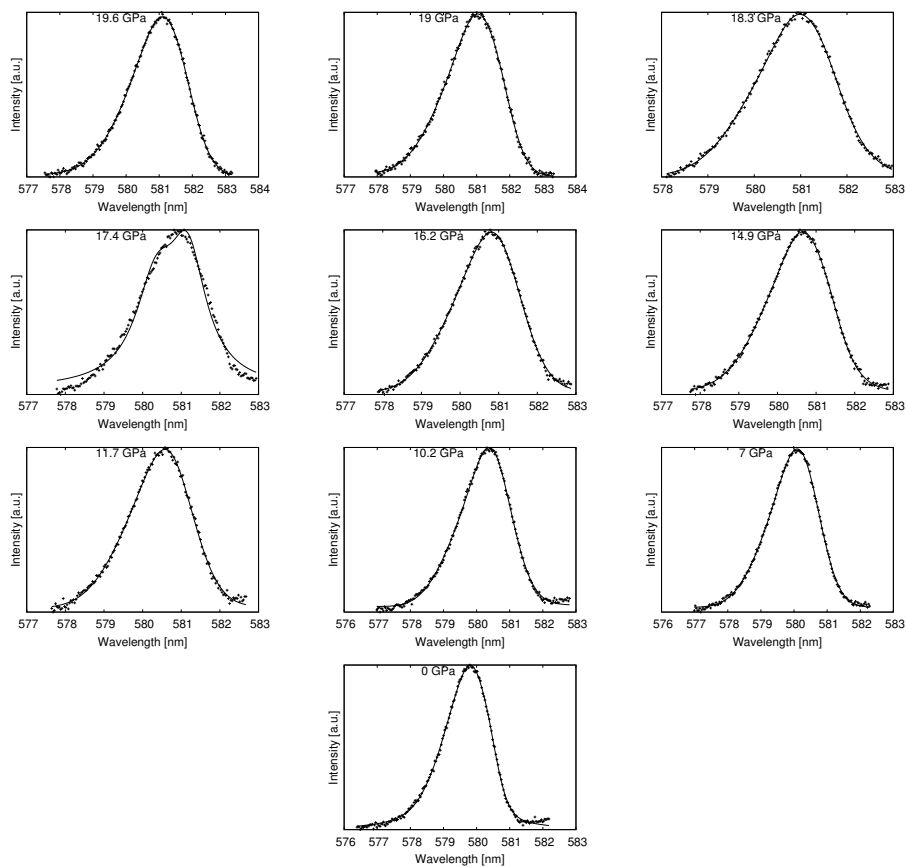


Abbildung B.2 GAUSS'sche Anpassung an die  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  Emissions Daten in Calcit:Eu.

# Anhang C

## Auswertungen von Fluoreszenzmessungen an Aragonit:Eu

Die Spektren in Abbildung C.1 wurden bei Druckerhöhung aufgenommen. Die Spektren in Abbildung C.2 beim Druckablass. In Tabelle C.1 sind die Ergebnisse der Gauß'schen Anpassungen zusammengefasst.

**Tabelle C.1** Ergebnisse der Gauß'schen Anpassungen im Aragonit:Eu

Druck (GPa $\pm$ 6%)	Peak Position (nm $\pm$ 0.2 nm)	FWHM (nm)	Peak Position (nm $\pm$ 0.2 nm)	FWHM (nm)
0.52	578.86	1.574	579.40	0.816
0.61	578.95	1.530	579.51	0.852
0.76	579.02	2.128	579.54	0.803
0.96	579.04	1.543	579.60	0.801
1.55	579.15	1.517	579.70	0.849
3.18	578.68	1.502	579.67	1.376
3.85	578.65	1.487	579.73	1.421
5.91	578.55	1.961	579.90	1.640
7.46	578.95	1.105	580.07	1.692
10.78	579.50	1.684	580.46	1.641
12.78	579.92	2.101	580.69	1.589
14.54	579.89	2.073	580.82	1.590
14.92	579.68	1.792	580.74	1.702
15.78	579.75	1.950	580.85	1.497
16.98	579.98	2.116	581.01	1.489
18.79	580.46	2.500	581.17	1.283
20.1	580.31	2.237	581.25	1.533
21.04	580.41	2.235	581.37	1.394
21.87	580.55	2.501	581.41	1.328
20.88	580.46	2.467	581.35	1.238
19.76	580.37	2.262	581.28	1.312
18.17	580.18	2.229	581.01	1.383
17.48	579.96	2.046	580.96	1.413
16.22	579.98	2.134	580.86	1.337
14.99	579.37	1.911	580.59	1.541
13.81	579.89	2.115	580.71	1.125
12.68	579.48	1.760	580.46	1.352
11.24	579.68	1.968	580.42	1.013
10.23	579.33	2.139	580.26	0.566
8.68	579.34	1.836	580.11	1.117
7.22	579.27	1.742	579.98	1.006
4.98	579.26	1.622	579.85	0.764
1.56	578.57	1.434	579.28	0.965
0.15	578.38	1.348	579.12	0.990

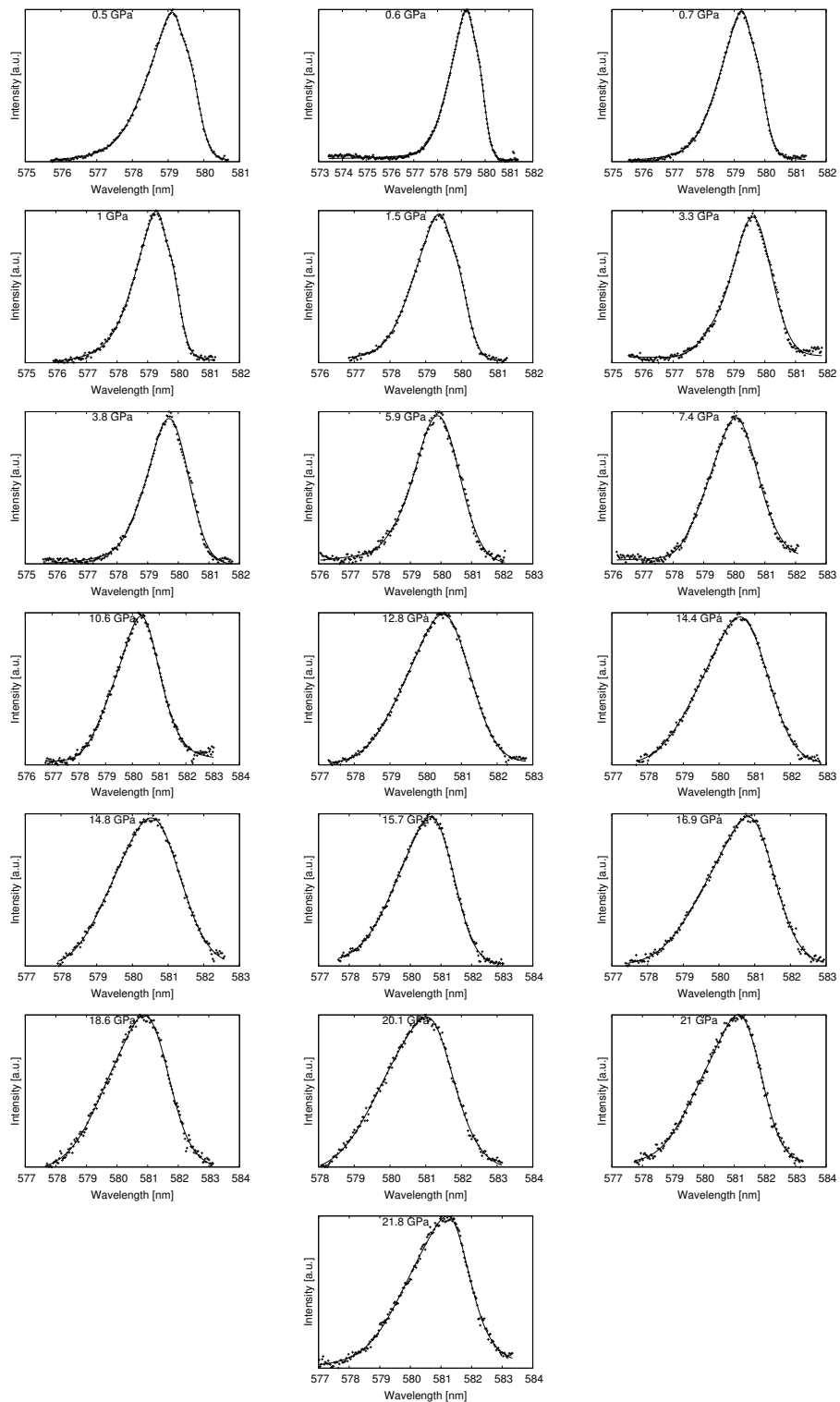


Abbildung C.1 GAUSS'sche Anpassung an die  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  Emissions Daten bei in Aragonit:Eu.

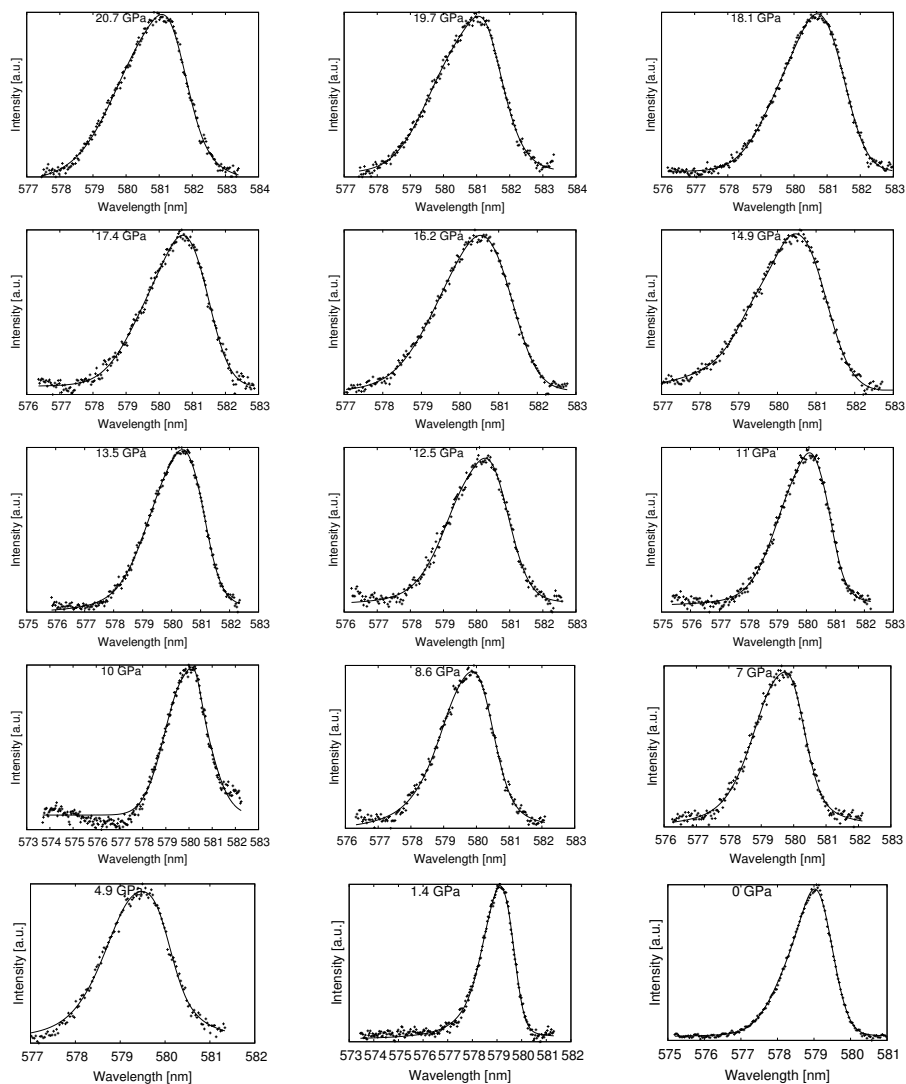


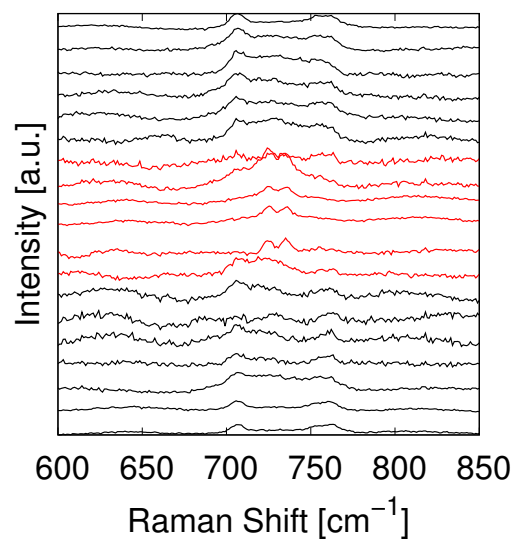
Abbildung C.2 GAUSS'sche Anpassung an die  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  Emissions Daten in Aragonit:Eu.



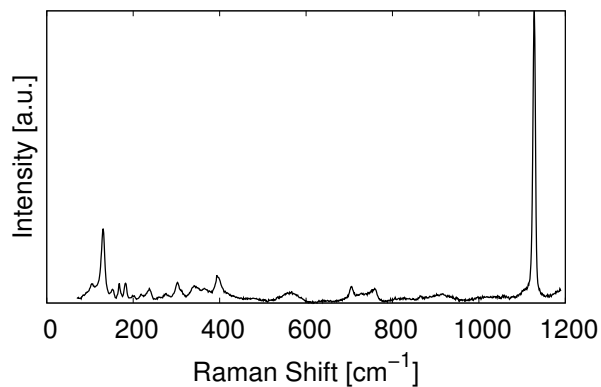
# Anhang D

## Raman-Messungen

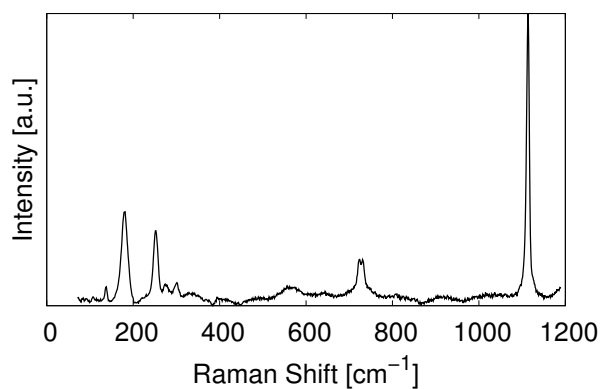
In Abbildung D.1 ist der Spektralbereich der  $\nu_2$  und  $\nu_4$  Carbonatschwingungen hervorgehoben. Im ungeheizten Bereich (schwarze Linien) erkennt man zwei, weit voneinander entfernte, Peaks bei  $710$  und  $760\text{ cm}^{-1}$ . Im geheizten Bereich (Rot) findet man einen Doppelpick bei ca.  $725\text{ cm}^{-1}$ .



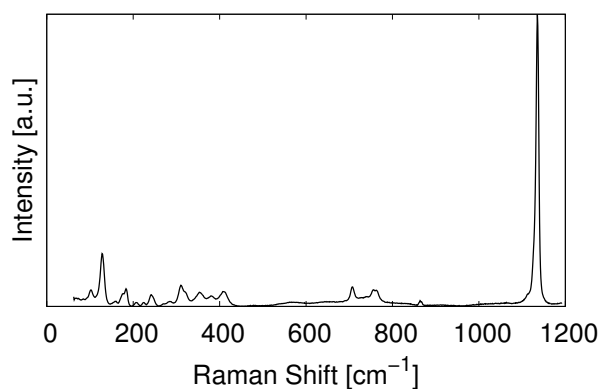
**Abbildung D.1** Raman-Spektren entlang eines geheizten Einkristalls. Es ist der Spektralbereich zwischen  $600$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  gezeigt. Die roten Linien entsprechen Messungen im geheizten Bereich, die schwarzen Linien sind aus Messungen im ungeheizten Bereich. Es wurde entlang der langen Seite des Einkristalls alle  $5\text{ }\mu\text{m}$  ein Spektrum aufgenommen.



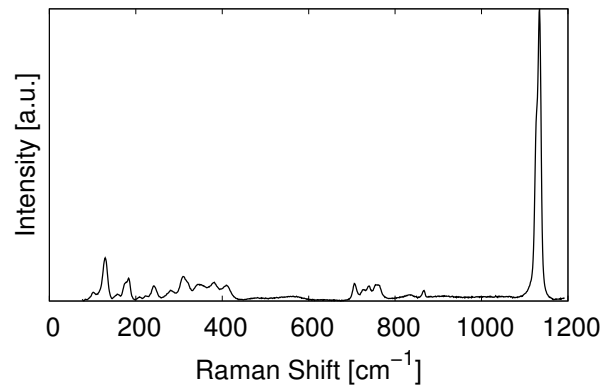
**Abbildung D.2** Raman-Spektrum aufgenommen an einer ungeheizten Stelle einer CaCO<sub>3</sub>-Probe bei 10 GPa.



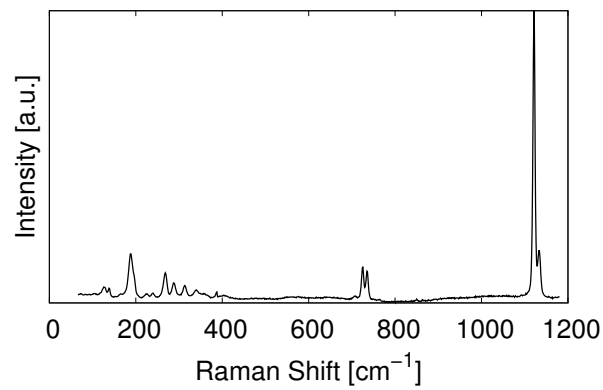
**Abbildung D.3** Raman-Spektrum einer geheizten CaCO<sub>3</sub>-Probe bei 10 GPa und einer Heiztemperatur von 1200 K.



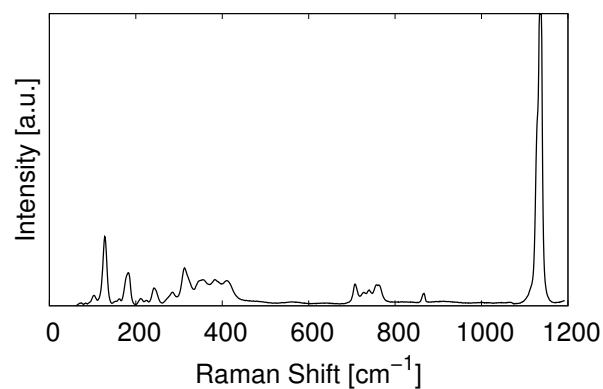
**Abbildung D.4** Raman-Spektrum einer ungeheizten CaCO<sub>3</sub>-Probe bei 12.3 GPa.



**Abbildung D.5** Raman-Spektrum einer geheizten  $\text{CaCO}_3$ -Probe bei 12.3 GPa und einer Heiztemperatur deutlich unter 1000 K.



**Abbildung D.6** Raman-Spektrum einer geheizten  $\text{CaCO}_3$ -Probe bei 12.3 GPa und einer Heiztemperatur über 1000 K.



**Abbildung D.7** Raman-Spektrum einer geheizten  $\text{CaCO}_3$ -Probe bei 13 GPa und einer Heiztemperatur von 1000 K.



# Literaturverzeichnis

- [1] C.-J. Fruhner, L. Bayarjargal, N. Schrodte, R. Luchitskaia, W. Morgenroth, und B. Winkler. Pressure-induced phase transition from calcite to aragonite detected by fluorescence spectroscopy. *European Journal of Mineralogy*, 2018.
- [2] L. Bayarjargal, C.-J. Fruhner, N. Schrodte, und B. Winkler. CaCO<sub>3</sub> phase diagram studied with Raman spectroscopy at pressures up to 50 GPa and high temperatures and DFT modeling. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 281:31–45, 2018.
- [3] K. R. Anderson und M. P. Poland. Abundant carbon in the mantle beneath Hawai'i. *Nature Geoscience*, 10:704–708, 2017.
- [4] R. M. Hazen, A. P. Jones, und J. A. Baross. Carbon in Earth. *Mineralogical Society of America*, 2013.
- [5] M. Javoy. The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate. *Geophysical Research Letters*, 24:177–180, 1997.
- [6] D. J. DePaolo. Sustainable carbon emissions: The geologic perspective. *MRS Energy & Sustainability*, 2, 2015.
- [7] C. E. Manning. A piece of the deep carbon puzzle. *Nature Geoscience*, 7:333–334, 2014.
- [8] F. E. Brenker, C. Vollmer, L. Vincze, B. Vekemans, A. Szymanski, K. Janssens, I. Szaloki, L. Nasdala, W. Joswig, und F. Kaminsky. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 260:1–9, 2007.

- [9] N. Ishizawa. Calcite V. A hundred-year-old mystery has been solved. *Powder Diffr.*, 29:19–23, 2014.
- [10] E. Boulard, A. Gloter, A. Corgne, D. Antonangeli, A.-L. Auzende, J.-P. Perrillat, F. Guyot, and G. Fiquet. New host for carbon in the deep Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108:5184–5187, 2011.
- [11] A. Shatskiy, Y. M. Borzdov, K. D. Litasov, I. N. Kupriyanov, E. Ohtani, and Y. N. Palyanov. Phase relations in the system  $\text{FeCO}_3\text{-CaCO}_3$  at 6 GPa and 900–1700 °C and its relation to the system  $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ . *American Mineralogist*, 99:773–785, 2014.
- [12] A. F. Shatskiy, K. D. Litasov, and Yu. N. Palyanov. Phase relations in carbonate systems at pressures and temperatures of lithospheric mantle: Review of experimental data. *Russian Geology and Geophysics*, 56:113–142, 2015.
- [13] M. Koch-Müller, S. Jahn, N. Birkholz, E. Ritter, and U. Schade. Phase transitions in the system  $\text{CaCO}_3$  at high P and T determined by in situ vibrational spectroscopy in diamond anvil cells and first-principles simulations. *Phys. Chem. Min.*, 43:545–561, 2016.
- [14] V. Cerantola, E. Bykova, I. Kuppenko, M. Merlini, L. Ismailova, C. McCammon, M. Bykov, A. I. Chumakov, S. Petitgirard, I. Kantor, V. Svitlyk, J. Jacobs, M. Hanfland, M. Mezouar, C. Prescher, R. Rüffler, V. B. Prakapenka, and L. Dubrovinsky. Stability of iron-bearing carbonates in the deep Earth’s interior. *Nat. Comm.*, 8:15960, 2017.
- [15] N. O. Golosova, D. P. Kozlenko, L. S. Dubrovinsky, V. Cerantola, M. Bykov, E. Bykova, S. E. Kichanov, E. V. Lukin, B. N. Savenko, A. V. Ponomareva, and I. A. Abrikosov. Magnetic and structural properties of  $\text{FeCO}_3$  at high pressures. *Physical Review B*, 96:1690, 2017.
- [16] I. Martinez, J. Zhang, and R. J. Reeder. In situ X-ray diffraction of aragonite and dolomite at high pressure and high temperature; evidence for dolomite breakdown to aragonite and magnesite. *American Mineralogist*, 81:611–624, 1996.

- [17] R. Dasgupta, M. M. Hirschmann, und A. C. Withers. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 227:73–85, 2004.
- [18] A. R. Oganov, C. W. Glass, und S. Ono. High-pressure phases of  $\text{CaCO}_3$ : Crystal structure prediction and experiment. *Earth and Planetary Science Letters*, 241:95–103, 2006.
- [19] Z. Mao, J.-F. Lin, J. Liu, und V. B. Prakapenka. Thermal equation of state of lower-mantle ferropericlase across the spin crossover. *Geophysical Research Letters*, 38:L23308, 2011.
- [20] H. E. Boeke. Die Schmelzerscheinungen und die umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats. *Neues Jahrb. Mineralogie Geologie*, 1:91–212, 1912.
- [21] J. Wisniak. Sodium carbonate – From natural resources to Leblanc and back. *Indian J. Chem. Technol.*, 10:99–112, 2003.
- [22] L. Addadi, S. Raz, und S. Weiner. Taking Advantage of Disorder: Amorphous Calcium Carbonate and Its Roles in Biomineralization. *Adv. Mater.*, 15:959–970, 2003.
- [23] L. Merrill und W.A. Bassett. The Crystal Structure of  $\text{CaCO}_3(\text{II})$ , a High-Pressure Metastable Phase of Calcium Carbonate. *Acta Cryst. B*, 31:343–349, 1975.
- [24] E. N. Maslen, V. A. Strelstov, und N. R. Strelstova. X-ray study of the electron density in calcite,  $\text{CaCO}_3$ . *Acta Cryst. B*, 49:636–641, 1993.
- [25] B. Winkler, J. Zenmann, und V. Milman. Aplanarity of  $\text{CO}_3$  groups: a theoretical investigation. *Acta Cryst. B*, 56:648–653, 2000.
- [26] A. Dal Negro und L. Ungaretti. Refinement of the crystal structure of aragonite. *Am. Mineral.*, 56:768–772, 1971.
- [27] K. Momma und F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.*, 44:1272–1276, 2011.

- [28] N. Spanos und P. G. Koutsoukos. The transformation of vaterite to calcite: Effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase. *Journal of Crystal Growth*, 191:783–790, 1998.
- [29] C. Biellmann, F. Guyot, P. Gillet, und B. Reynard. High-pressure stability of carbonates: Quenching of calcite-II, high-pressure polymorph of  $\text{CaCO}_3$ . *European Journal of Mineralogy*, 5:503–510, 1993.
- [30] S. Ono, T. Kikegawa, und Y. Ohishi. High-pressure transition of  $\text{CaCO}_3$ . *American Mineralogist*, 92:1246–1249, 2007.
- [31] M. Merlini, M. Hanfland, und W. A. Crichton.  $\text{CaCO}_3$ -III and  $\text{CaCO}_3$ -VI, high-pressure polymorphs of calcite: Possible host structures for carbon in the Earth’s mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 333-334: 265–271, 2012.
- [32] M. Merlini, W. A. Crichton, J. Chantel, J. Guignard, und S. Poli. Evidence of interspersed co-existing  $\text{CaCO}_3$ -III and  $\text{CaCO}_3$ -IIIb structures in polycrystalline  $\text{CaCO}_3$  at high pressure. *Mineral. Mag.*, 78:225–233, 2014.
- [33] T. Pippinger, R. Miletich, M. Merlini, P. Lotti, P. Schouwink, T. Yagi, W. A. Crichton, und M. Hanfland. Puzzling calcite-III dimorphism: Crystallography, high-pressure behavior, and pathway of single-crystal transitions. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42:29–43, 2015.
- [34] M. Schaebitz, R. Wirth, C. Janssen, und G. Dresen. First evidence of  $\text{CaCO}_3$ -III and  $\text{CaCO}_3$ -IIIb high-pressure polymorphs of calcite: Authigenically formed in near surface sediments. *American Mineralogist*, 100: 1230–1235, 2015.
- [35] P. N. Gavryushkin, N. S. Martirosyan, T. M. Inerbaev, Z. I. Popov, S. V. Rashchenko, A. Y. Likhacheva, S. S. Lobanov, A. F. Goncharov, V. B. Prakapenka, und K. D. Litasov. Aragonite-II and  $\text{CaCO}_3$ -VII: New High-Pressure, High-Temperature Polymorphs of  $\text{CaCO}_3$ . *Crystal Growth & Design*, 2017.



- [36] P. W. Mirwald. A differential thermal analysis study of the high-temperature polymorphism of calcite at high pressure. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 59:33–40, 1976.
- [37] W. A. Crawford und W. S. Fyfe. Calcite-Aragonite equilibrium at 100 °C. *Science*, 144:1569–1570, 1964.
- [38] W. Johannes und D. Puhan. The calcite-aragonite transition, reinvestigated. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 31:28–38, 1971.
- [39] A. L. Boettcher und P. J. Wyllie. Revision of the Calcite-Aragonite transition, with the location of a triple point between Calcite I, Calcite II and Aragonite. *Nature*, 213:792–793, 1967.
- [40] B. R. Hacker, S. H. Kirby, und S. R. Bohlen. Time and Metamorphic Petrology: Calcite to Aragonite Experiments. *Science*, 258:110–112, 1992.
- [41] K. Catalli und Q. Williams. A high-pressure phase transition of Calcite-III. *Am. Mineral.*, 10:90, 2005.
- [42] M. T. Dove und B. M. Powell. Neutron diffraction study of the tricritical orientational order/disorder phase transition in calcite at 1260 K. *Phys. Chem. Minerals*, 16:503–507, 1989.
- [43] N. Ishizawa, H. Setoguchi, und K. Yanagisawa. Structural evolution of calcite at high temperatures: Phase V unveiled. *Scientific reports*, 3: 2832, 2013.
- [44] X. Li, Z. Zhang, J.-F. Lin, H. Ni, V. B. Prakapenka, und Z. Mao. New High-Pressure Phase of CaCO<sub>3</sub> at the Topmost Lower Mantle: Implication for the Deep-Mantle Carbon Transportation. *Geophysical Research Letters*, 45:1355–1360, 2018.
- [45] D. Smith, K. V. Lawler, M. Martinez-Canales, A. W. Daykin, Z. Fussell, G. A. Smith, C. Childs, J. S. Smith, C. J. Pickard, und A. Salamat. Post-aragonite phases of CaCO<sub>3</sub> at lower mantle pressures. *Physical Review Materials*, 2, 2018.

- [46] J. Ihli, W. C. Wong, E. H. Noel, Y.-Y. Kim, A. N. Kulak, C. K. Hugo, M. J. Duer, und F. C. Meldrum. Dehydration and crystallization of amorphous calcium carbonate in solution and in air. *Nat. Commun.*, 5: 3169, 2014.
- [47] I. P. Swainson. The structure of monohydrocalcite and the phase composition of the beachrock deposits of Lake Butler. *Am. Mineral.*, 93: 1014–1018, 2008.
- [48] M. G. Taylor, K. Simkiss, G. N. Greaves, M. Okazaki, und S. Mann. An X-Ray Absorption Spectroscopy Study of the Structure and Transformation of Amorphous Calcium Carbonate from Plant Cystoliths. *Proc. R. Soc. London*, 252:75–80, 1993.
- [49] A. Fernandez-Martinez, B. Kalkan, S. M. Clark, und G. A. Waychunas. Pressure-Induced Polyamorphism and Formation of 'Aragonitic' Amorphous Calcium Carbonate. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52:8354–8357, 2013.
- [50] D. Machon, F. Meersman, M. C. Wilding, M Wilson, und P. F. McMillan. Pressure-induced amorphization and polyamorphism: Inorganic and biochemical systems. *Prog. Mater Sci.*, 61:216–282, 2014.
- [51] S. M. Sharma und S. K. Sikka. Pressure induced amorphization of materials. *Progress in Materials Science*, 40:1–77, 1996.
- [52] R. M. Wentzcovitch, C. da Silva, J. R. Chelikowsky, und N. Binggeli. A New Phase and Pressure Induced Amorphization in Silica. *Physical Review Letters*, 80:2149–2152, 1998.
- [53] J. S. Tse, D. D. Klug, C. A. Tulk, I. Swainson, E. C. Svensson, C.-K. Loong, V. Shpakov, V. R. Belosludov, R. V. Belosludov, und Y. Kawazoe. The mechanisms for pressure-induced amorphization of ice. *Nature*, 400: 647–649, 1999.
- [54] O. Noked, A. Melchior, R. Shuker, R. Steininger, B. J. Kennedy, und E. Sterer. Pressure-induced amorphization of A-site-deficient double perovskite  $\text{Ln}_{1/3}\text{MO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ). *Phys. Chem. Minerals*, 41:439–447, 2014.

- [55] G. Parthasarathy, M. Lakshmi Kantam, B. M. Choudary, und C. Venkat Reddy. Pressure-induced phase transitions of hydrotalcite by electrical resistivity, structural and thermal studies. *Microporous Mesoporous Mater.*, 56:147–152, 2002.
- [56] V. Cerantola, C. McCammon, I. Kupenko, I. Kantor, C. Marini, M. Wilke, L. Ismailova, N. Solopova, A. Chumakov, S. Pascarelli, und L. Dubrovinsky. High-pressure spectroscopic study of siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) with a focus on spin crossover. *American Mineralogist*, 100:2670–2681, 2015.
- [57] B. M. French. Stability relations of siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) in the system Fe-C-O. *American Journal of Science*, 271:37–78, 1971.
- [58] B. Lavina, P. Dera, R. T. Downs, W. Yang, S. Sinogeikin, Y. Meng, G. Shen, und D. Schiferl. Structure of siderite  $\text{FeCO}_3$  to 56 GPa and hysteresis of its spin-pairing transition. *Physical Review B*, 82:233, 2010.
- [59] J. Müller, I. Efthimiopoulos, S. Jahn, und M. Koch-Müller. Effect of temperature on the pressure-induced spin transition in siderite and iron-bearing magnesite: A Raman spectroscopy study. *European Journal of Mineralogy*, 29:785–793, 2017.
- [60] M. Merlini, W. A. Crichton, M. Hanfland, M. Gemmi, H. Müller, I. Kupenko, und L. Dubrovinsky. Structures of dolomite at ultrahigh pressure and their influence on the deep carbon cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109:13509–13514, 2012.
- [61] J. Liu, J.-F. Lin, und V. B. Prakapenka. High-pressure orthorhombic ferromagnesite as a potential deep-mantle carbon carrier. *Scientific reports*, 5:7640, 2015.
- [62] R. Tao, Y. Fei, und L. Zhang. Experimental determination of siderite stability at high pressure. *American Mineralogist*, 98:1565–1572, 2013.
- [63] N. Kang, M. W. Schmidt, S. Poli, E. Franzolin, und J. A. D. Connolly. Melting of siderite to 20 GPa and thermodynamic properties of  $\text{FeCO}_3$ -melt. *Chemical Geology*, 400:34–43, 2015.

- [64] T. LaTourrette und J. R. Holloway. Oxygen fugacity of the diamond + C-O fluid assemblage and CO<sub>2</sub> fugacity at 8 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 128:439–451, 1994.
- [65] T. Stachel und R. W. Luth. Diamond formation — where, when and how? *Lithos*, 220-223:200–220, 2015.
- [66] C. V. Raman. A new radiation. *Journal of Indian Physics*, 2:387–398, 1928.
- [67] P. J. Hendra und P. M. Stratton. Laser-raman spectroscopy. *Chemical Reviews*, 69:325–344, 1969.
- [68] G. G. Stokes. On the Change of Refrangibility of Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series I*, 142:463–562, 1852.
- [69] J. W. Strutt. On the scattering of light by small particles. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41:447–454, 1871.
- [70] R. W. Boyd. *Nonlinear optics*. Academic Press, Amsterdam, dritte Auflage, 2008. ISBN 978-0-12-369470-6.
- [71] A. C. Menzies. The Normal Vibrations of Carbonate and Nitrate Ions. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 134:265–277, 1931.
- [72] Q. Williams. Infrared, Raman and Optical Spectroscopy of Earth Materials. In Thomas J. Ahrens, editor, *Mineral Physics & Crystallography*, volume 18 of *AGU Reference Shelf*, pages 291–302. American Geophysical Union, Washington, D. C., 1995.
- [73] F. El-Diasty. Coherent anti-stokes raman scattering: Spectroscopy and microscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 55:1–37, 2011.
- [74] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic, 1999.

- [75] A. F. Holleman, E. Wiberg, und N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage, 2007. ISBN 978-3110177701.
- [76] J. Bauer, M. Luchitskaia, L. Bayarjargal, W. Morgenroth, und B. Winkler. Pressure-induced phase transitions in sodium europium carbonate ( $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ ) and europium-doped yttrium sesquioxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ) by time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *High Pressure Research*, 33:652–662, 2013.
- [77] D. E. Henrie, R. L. Fellows, und G. R. Choppin. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 18:199–224, 1976.
- [78] S. E. Hellebrandt, S. Hofmann, N. Jordan, A. Barkleit, und M. Schmidt. Incorporation of Eu(III) into Calcite under Recrystallization conditions. *Scientific reports*, 6:33137, 2016.
- [79] M. von Laue. Concerning the detection of x-ray interferences: Nobel lecture, 03.06.1920.
- [80] W. L. Bragg. The diffraction of x-rays by crystals: Nobel lecture, 06.09.1922.
- [81] G. P. Williams. A general review of synchrotron radiation, its uses and special technologies. *Vacuum*, 32:333–345, 1982.
- [82] T. Proffen, S. J. L. Billinge, T. Egami, und D. Louca. Structural analysis of complex materials using the atomic pair distribution function – a practical guide. *Z. Kristallogr.*, 218:132–143, 2003.
- [83] J. L. Billinge und M. G. Kanatzidis. Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and crystallographically challenged materials with pair distribution functions. *Chem. Commun.*, 7:749–760, 2004.
- [84] P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [85] W. Kohn und L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133–A1138, 1965.

- [86] R. O. Jones und O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61:689–746, 1989.
- [87] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71:1253–1266, 1999.
- [88] R. Boehler. New diamond cell for single-crystal x-ray diffraction. *Rev. Sci. Instrum.*, 77:115103, 2006.
- [89] S. Merkel. Scientific illustrations, 2018. URL <http://merkel.texture.rocks/Illustrations/dac-all.png>.
- [90] H. K. Mao, J. Xu, und P. M. Bell. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91:4673, 1986.
- [91] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, und M. Mezouar. Compression curves of transition metals in the mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations. *Physical Review B*, 78:854, 2008.
- [92] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, und G. Le Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42:75413, 2009.
- [93] L.-C. Ming. Laser heating in the diamond anvil press up to 2000 °C sustained and 3000 °C pulsed at pressures up to 260 kilobars. *Review of Scientific Instruments*, 45:1115, 1974.
- [94] R. S. Kappes, C. Li, H.-J. Butt, und J. S. Gutmann. Time-resolved, local temperature measurements during pulsed laser heating. *New Journal of Physics*, 12:083011, 2010.
- [95] J. D. Bauer, L. Bayarjargal, und B. Winkler. Ruby fluorescence lifetime measurements for temperature determinations at high (p, T). *High Pressure Research*, pages 1–8, 2012.
- [96] A. H. Khalid und K. Kontis. Thermographic phosphors for high temperature measurements: Principles, current state of the art and recent applications. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 8:5673–5744, 2008.

- [97] R. Bachmann, F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H.-U. Thomas, und R. B. Zubeck. Heat capacity measurements on small samples at low temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 43:205–214, 1972.
- [98] Z. Konôpková, P. Lazor, A. F. Goncharov, und V. V. Struzhkin. Thermal conductivity of hcp iron at high pressure and temperature. *High Pressure Research*, 31:228–236, 2011.
- [99] Z. Konôpková, R. S. McWilliams, N. Gómez-Pérez, und A. F. Goncharov. Direct measurement of thermal conductivity in solid iron at planetary core conditions. *Nature*, 534:99–101, 2016.
- [100] Y. Meng, R. Hrubiak, E. Rod, R. Boehler, und G. Shen. New developments in laser-heated diamond anvil cell with in situ synchrotron x-ray diffraction at High Pressure Collaborative Access Team. *The Review of Scientific Instruments*, 86:072201, 2015.
- [101] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, M. Milanesio, G. Gilli, P. Gilli, G. Zanotti, G. Ferraris, und M. Catti. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, 2011. ISBN 9780199573653.
- [102] H.-P. Liermann, Z. Konôpková, W. Morgenroth, K. Glazyrin, J. Bednarčík, E. E. McBride, S. Petitgirard, J. T. Delitz, M. Wendt, Y. Bican, A. Ehnes, I. Schwark, A. Rothkirch, M. Tischer, J. Heuer, H. Schulte-Schrepping, T. Kracht, und H. Franz. The Extreme Conditions Beamline P02.2 and the Extreme Conditions Science Infrastructure at PETRA III. *J. Synchrotron Rad.*, 22:908–924, 2015.
- [103] R. S. Frankel und D. W. Aitken. Energy-Dispersive X-Ray Emission Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 24:557–566, 1970.
- [104] H. K. Mao, J. Xu, und P. M. Bell. Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions. *J. Geophys. Res.*, 91:4673–4676, 1986.
- [105] L. Bayarjargal, T. G. Shumilova, A. Friedrich, und B. Winkler. Diamond formation from CaCO<sub>3</sub> at high pressures and temperatures. *European Journal of Mineralogy*, 22:23–34, 2010.

- [106] G. Shen und P. Lazor. Measurement of melting temperatures of some minerals under lower mantle pressures. *J. Geophys. Res.*, 100:17699, 1995.
- [107] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, und D. Häusermann. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Res.*, 14:235–248, 1996.
- [108] C. Prescher und V. B. Prakapenka. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Pressure Res.*, 35:223–230, 2015.
- [109] G. T. Zhou und Y. F. Zheng. Chemical synthesis of  $\text{CaCO}_3$  minerals at low temperatures and implication for mechanism of polymorphic transition. *N. Jb. Miner. Abh.*, 176:323–343, 2001.
- [110] Y. Kitano, K. Park, und D. W. Hood. Pure aragonite synthesis. *J. Geophys. Res.*, 67:4873–4874, 1962.
- [111] Y. Pan, M. Wu, und Q. Su. Synthesis of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped calcium and strontium carbonate phosphors at room temperature. *Materials Research Bulletin*, 38:1537–1544, 2003.
- [112] X. Qiu, J. W. Thompson, und S. J. L. Billinge. PDFgetX2: a GUI-driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data. *J. Appl. Cryst.*, 37:678, 2004.
- [113] P. J. Chupas, X. Qiu, J. C. Hanson, P. L. Lee, C. P. Grey, und S. J. L. Billinge. Rapid-acquisition pair distribution function (RA-PDF) analysis. *J. Appl. Cryst.*, 36:1342–1347, 2003.
- [114] C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, Th. Proffen, und S. J. L. Billinge. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19:335219, 2007.
- [115] T. Yang, Z. Huang, Y. Liua, M. Fang, X. Ouyang, und M. Hu. Controlled synthesis of porous  $\text{FeCO}_3$  microspheres and the conversion to



- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with unconventional morphology. *Ceramics International*, 40: 11975–11983, 2014.
- [116] K. Brandenburg und H. Putz. *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 1999.
- [117] V. Petricek, M. Dusek, und L. Palatinus. Crystallographic Computing System JANA2006. *Z. Kristallog. Cryst. Mater.*, 229:345–352, 2014.
- [118] G. M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry*, 71:3–8, 2015.
- [119] Agilent. *CrysAlis PRO*. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, 2014.
- [120] E. Bykova. *Single-crystal X-ray diffraction at extreme conditions in mineral physics and material sciences*. PhD thesis, Universität Bayreuth, Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften, BayNAT, 2015.
- [121] P. Gillet, C. Biellmann, B. Reynard, und P. McMillan. Raman spectroscopic studies of carbonates part 1: High-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite and aragonite. *Phys. Chem. Minerals*, 20:1–18, 1993.
- [122] R. L. Frost. A Raman spectroscopic study of selected minerals of the rosasite group. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37:910–921, 2006.
- [123] C. L. Evans und X. S. Xie. Coherent anti-stokes Raman scattering microscopy: chemical imaging for biology and medicine. *Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.)*, 1:883–909, 2008.
- [124] A. A. Lanin, E. A. Stepanov, R. A. Tikhonov, D. A. Sidorov-Biryukov, A. B. Fedotov, und A. M. Zheltikov. Pulse-width considerations for nonlinear Raman brain imaging: Whither the optimum? *Laser Physics Letters*, 12:115401, 2015.
- [125] S. Mukamel und J. D. Biggs. Communication: Comment on the effective temporal and spectral resolution of impulsive stimulated Raman signals. *The Journal of Chemical Physics*, 134:161101, 2011.

- [126] E. O. Potma, D. J. Jones, J.-X. Cheng, X. S. Xie, and J. Ye. High-sensitivity coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with two tightly synchronized picosecond lasers. *Optics Letters*, 27:1168–1170, 2002.
- [127] J.-X. Cheng, L. D. Book, and X. S. Xie. Polarization coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy. *Optics Letters*, 26:1341, 2001.
- [128] J.-L. Oudar, R. W. Smith, and Y. R. Shen. Polarization-sensitive coherent anti-Stokes Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 34:758, 1979.
- [129] A. J. Irving und P. J. Wyllie. Melting relationships in CaO-CO<sub>2</sub> and MgO-CO<sub>2</sub> to 36 kilobars with comments on CO<sub>2</sub> in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 20:220–225, 1973.
- [130] K. Suito, J. Namba, T. Horikawa, Y. Taniguchi, N. Sakurai, M. Kobayashi, A. Onodera, O. Shimomura, and T. Kikegawa. Phase relations of CaCO<sub>3</sub> at high pressure and high temperature. *American Mineralogist*, 86:997–1002, 2001.
- [131] J. H. Ter Heege und J. Renner. In situ impedance spectroscopy on pyrophyllite and CaCO<sub>3</sub> at high pressure and temperature: Phase transformations and kinetics of atomistic transport. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34:445–465, 2007.
- [132] Z. Li, J. Li, R. Lange, J. Liu, und B. Militzer. Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth’s transition zone pressures with implications for the deep carbon cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 457:395–402, 2017.
- [133] Y. Litvin, A. Spivak, N. Solopova, und L. Dubrovinsky. On origin of lower-mantle diamonds and their primary inclusions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 228:176–185, 2014.
- [134] T. Ukita, K. Toyoura, A. Nakamura, und K. Matsunaga. Pressure-induced phase transition of calcite and aragonite. *J. Appl. Phys.*, 120:142118, 2016.

- [135] K. D. Litasov, A. Shatskiy, P. N. Gavryushkin, A. E. Bekhtenova, P. I. Dorogokupets, B. S. Danilov, Y. Higo, A. T. Akilbekov, und T. M. Inerbaev. P-V-T equation of state of  $\text{CaCO}_3$  aragonite to 29 GPa and 1673 K: In situ X-ray diffraction study. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 265:82–91, 2017.
- [136] S. Ono. Post-aragonite phase transformation in  $\text{CaCO}_3$  at 40 GPa. *American Mineralogist*, 90:667–671, 2005.
- [137] D. Jarosch und G. Heger. Neutron diffraction refinement of the crystal structure of aragonite. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 35:127–131, 1986.
- [138] S. J. B. Reed. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [139] M. Marques Fernandes, M. Schmidt, T. Stumpf, C. Walther, D. Bosbach, R. Klenze, und T. Fanghänel. Site-selective time-resolved laser fluorescence spectroscopy of  $\text{Eu}^{3+}$  in calcite. *J. Coll. Int. Sci.*, 321:323–331, 2008.
- [140] M. Schmidt, T. Stumpf, C. Walther, H. Geckeis, und T. Fanghänel. Incorporation versus adsorption: substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  by  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Cm}^{3+}$  in aragonite and gypsum. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 33:6645–6650, 2009.
- [141] B. Winkler, E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, L. Bayarjargal, J. Yan, und S. M. Clark. Reaction of titanium with carbon in a laser heated diamond anvil cell and reevaluation of a proposed pressure-induced structural phase transition of TiC. *J. Alloys Compd.*, 478:392–397, 2009.
- [142] C. L. Melcher, J. S. Schweitzer, A. Libermann, und J. Simonetti. Temperature Dependence of Fluorescence Decay Time and Emission Spectrum of Bismuth Germanate. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 32:529–532, 1985.
- [143] L. F. Stiles, M. P. Fontana, und D. B. Fitchen. Temperature dependence of the decay time and quantum efficiency of F-center luminescence in KCl. *Solid State Commun.*, 7:681–683, 1969.

- [144] J. Liu, R. Caracas, D. Fan, E. Bobocioiu, D. Zhang, und W. L. Mao. High-pressure compressibility and vibrational properties of  $(\text{Ca},\text{Mn})\text{CO}_3$ . *American Mineralogist*, 101:2723–2730, 2016.
- [145] M. Schmidt, T. Stumpf, M. Marques Fernandes, C. Walther, und T. Fanghänel. Charge compensation in solid solutions. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 47:5846–5850, 2008.
- [146] H. Nagabhushana und B. M. Nagabhushana. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of  $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, 78:64 – 69, 2011.
- [147] M. Stekiel, T. Nguyen-Thanh, S. Chariton, C. McCammon, A. Bosak, W. Morgenroth, V. Milman, K. Refson, und B. Winkler. High pressure elasticity of  $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  carbonates. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 271:57–63, 2017.
- [148] C. P. Brock, T. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopský, D. B. Litvin, E. Arnold, D. M. Himmel, M. G. Rossmann, S. Hall, B. McMahon, M. I. Aroyo, C. J. Gilmore, J. A. Kaduk, und H. Schenk. *International Tables for Crystallography*, volume A. International Union of Crystallography, Chester, England, 2018. ISBN 978-1-119-05032-2.
- [149] H. P. Liermann, H. Damker, Z. Konôpková, K. Appel, A. Schropp, S. McWilliams, A. Goncharov, und C. Baehtz. Conceptual Design Report for Diamond Anvil Cell Setup (DAC) at the HED instrument of the European XFEL, 2016.
- [150] E.-R. Carl, H.-P. Liermann, L. Ehm, A. Danilewsky, und T. Kenkmann. Phase transitions of alpha-quartz at elevated temperatures under dynamic compression using a membrane-driven diamond anvil cell: Clues to impact cratering? *Meteoritics & Planetary Science*, 53:1687–1695, 2018.



# Chris-Julian Fruhner

## *Lebenslauf*

### Persönliche Daten

Geburtstag 10.05.1988  
Geburtsort Osterode am Harz  
Familienstand verheiratet

### Ausbildung

- 2015 – 2018 **Promotionsstudium**, *Geowissenschaften, Untersuchungen zur Phasenstabilität von Carbonaten mit Hilfe von Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie*, Goethe-Universität Frankfurt, Frankfurt am Main.  
Betreuer: Dr. L. Bayarjargal, Prof. Dr. B. Winkler
- 2017 – 2018 **edX Micromaster**, *Cybersecurity*, RITx, Rochester NY.
- 2011 – 2014 **Master of Science**, *Chemie*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld.  
Betreuer: Prof. Dr. A. Adam
- 2007 – 2012 **Bachelor of Science**, *Chemie*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld.  
Betreuer: Prof. Dr. A. Adam
- 2000 – 2007 **Abitur**, *Ernst-Moritz-Arndt Gymnasium*, Herzberg am Harz.

## Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässiger Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Es haben keine früheren Promotionsverfahren stattgefunden.

Frankfurt am Main, den

(Chris-Julian Fruhner)