



universität
wien

MASTERARBEIT

Titel der Masterarbeit

„Druckinduzierte Phasentransformation in
 $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ und $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ “

Verfasser

Andreas Artač, BSc.

angestrebter akademischer Grad

Master of Science, MSc.

Wien, 2013

Studienkennzahl

It. A 066 815

Studienblatt:

Studienrichtung

It. Mineralogie und Kristallographie

Studienblatt:

Betreuerin / Betreuer:

Prof. Dr. Ronald Miletich

Druckinduzierte Phasentransformation in $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ und $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$

Andreas Artáč

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Hochdruck-Forschung.....	1
	Veränderung unter Druck.....	2
1.2	Gegenstand dieser Arbeit	3
1.3	Die Pyroxengruppe	4
1.4	Spodumen	6
	Struktur $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	7
	Struktur $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$	9
	Struktur $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	10
1.5	Pyroxene unter Druck	11
1.6	Das Probenmaterial.....	13
2	Experimentelle Methoden	15
2.1	Die ETH-Diamantstempelzelle.....	15
	Druckdichtung	16
	Druckstandards	17
	Probenvorbereitung	18
2.2	Raman Spektrometer	23
2.3	Das Huber Einkristall-Diffraktometer	23
	Die „SINGLE“ Software	27
	Das „eight-position centering“	28
2.4	Die Zustandsgleichung	29
	Verfeinerung	31
	Der f-F-Plot	31
3.	Messergebnisse	33

3.1 $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$	33
EoS.....	34
Spontaner Strain.....	40
3.2 $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	41
EoS.....	42
Spontaner Strain.....	47
4. Schlussfolgerungen	48
Anhang	50
Literaturverzeichnis	57
Abbildungsverzeichnis	63
Erklärung	68

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zwei Phasen $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ und $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$, Mineralsynthesen als Ge-Analogverbindungen der Pyroxengruppe, auf ihr Verhalten unter Druck untersucht. Im Mittelpunkt stand dabei die Phasentransformation beider Phasen in jeweils eine unbekannte Hochdruck-Modifikation. Die Messungen gitterspezifischer Parameter wurden mit einer Diamant-Stempelzelle an einem Röntgendiffraktometer mit Szintillationszähler aufgenommen. Anschließend wurde für alle vier Phasen Birch-Munaghan Zustandsgleichungen angepasst. Beide Phasen reagieren auf eine Druckerhöhung mit einer Transformation erster Ordnung, mit einer Volumens-Diskontinuität von $\Delta V = 3,5 \%$ bei $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ und $\Delta V = 2,3 \%$ bei $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$. Die Niedrigdruck-Phasen ergaben folgende Ergebnisse: $V_0 = 420,34(4) \text{ \AA}^3$ und $K_0 = 112,7(5) \text{ GPa}$, $a_0 = 9,899(1) \text{ \AA}$ und $K_0 = 139,1(2,4) \text{ GPa}$, $b_0 = 8,4015(7) \text{ \AA}$ und $K_0 = 91(2) \text{ GPa}$, $c_0 = 5,4022(3) \text{ \AA}$ und $K_0 = 115(2) \text{ GPa}$ für $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ und für $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$: $V_0 = 432,38(8) \text{ \AA}^3$ und $K_0 = 106(2) \text{ GPa}$, $a_0 = 9,805(1) \text{ \AA}$ und $K_0 = 107,1(3,6) \text{ GPa}$, $b_0 = 8,7219(9) \text{ \AA}$ und $K_0 = 115(4) \text{ GPa}$, $c_0 = 5,3440(7) \text{ \AA}$ und $K_0 = 94(4) \text{ GPa}$.

Die Hochdruck-Phasen ergaben folgende Ergebnisse: $V_0 = 403,9(2) \text{ \AA}^3$ und $K_0 = 123,1(1,6) \text{ GPa}$, $a_0 = 9,726(1) \text{ \AA}$ und $K_0 = 231,1(3,6) \text{ GPa}$, $b_0 = 8,603(3) \text{ \AA}$ und $K_0 = 121(3) \text{ GPa}$, $c_0 = 5,111(1) \text{ \AA}$ und $K_0 = 104,1(1,4) \text{ GPa}$ für $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ und für $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$: $V_0 = 421,6(1) \text{ \AA}^3$ und $K_0 = 114,5(7) \text{ GPa}$, $a_0 = 9,546(1) \text{ \AA}$ und $K_0 = 105,2(8) \text{ GPa}$, $b_0 = 8,731(1) \text{ \AA}$ und $K_0 = 112(1) \text{ GPa}$, $c_0 = 5,1768(8) \text{ \AA}$ und $K_0 = 96,7(9) \text{ GPa}$.

1 Einleitung

1.1 Hochdruck-Forschung

Einer der ersten erwähnenswerten Meilensteine in der Geschichte der Hochdruck-Forschung war der Physik-Nobelpreis, den P.W. Bridgeman 1946, für die Erfindung eines Hochdruck-Apparates und die dadurch ermöglichten Untersuchungen unter Druck, erhielt. Mit der Erfindung der Diamantstempelzelle (Diamond Anvil Cell-DAC) im Jahre 1959 begann die moderne Hochdruck-Forschung (Jamieson et al., 1959). Erst 1974 gelang mit der Merrill-Basset-Zelle, die Konstruktion einer Druckzelle, die auch auf konventionellen Diffraktometern verwendet werden konnte. Durch die Nutzung der Synchrotron-Strahlung seit den Siebzigern, erhielt man mit den Stempelzellen Ergebnisse unter immer höheren Drücken: 100 GPa in 1976, 200 GPa in 1984, 300 GPa in 1989 und 400 GPa in 1990 und 2010 (McMahon, 2011). Der mit einer Diamantstempelzelle höchste je erreichte Druck liegt bei 640(17) GPa (Dubrovinsky et al., 2012).

Das Innere der Erde, um genauer zu sein, der Erdmantel, ist Thema vieler Publikationen und ein aktuelles Forschungsziel vieler Forschungsgruppen. Schon im Jahr 1936 wurde von Bullen beschrieben, dass der Erdmantel inhomogen ist. Zu der Zeit konnte man noch nicht sagen, ob dies an Änderungen im Chemismus oder an Phasenumwandlungen liegt. 1939 schlug Francis Birch vor, dass der obere Mantel aus bereits bekannten Mineralen besteht, die aber unter hohem Druck instabil sind. Deshalb stellte er eine Übergangszone vor, in der es zu Phasenumwandlungen kommt. Diese Theorie musste bewiesen werden und so begann man mit Hochdruck- und Hochtemperatur-Experimenten an Pyroxen-, Olivin- und Granat-Vertretern.

Da die Hochdruck-Apparaturen technische Grenzen haben und man dadurch nicht immer den gewünschten Druck erreicht, verwendete man früher, sowie auch heute noch, Ge-Analogphasen. Denn der Ionenradius von Germanium ist nur um 0,07 Å größer als der von Silizium (Si^{4+} 0,42 Å, Ge^{4+} 0,49 Å [Ahrens (1952)]), verhält sich also sehr ähnlich und die Germanium-Phasen sind meist isostrukturell. Der wohl bedeutendste Vorteil der Germanate ist, dass sie

aufgrund der Größe des Ionenradius bereits bei geringerem Druck als die Silikat-Phasen transformieren. Dadurch kann man Hochdruckmodifikationen untersuchen, die ohne diesen Vorteil gar nicht erreicht werden würden. (Ringwood, 1970)

Um Messungen an Strukturen von Mineralien vornehmen zu können, die in den tiefsten Regionen des Erdmantels möglich sind, werden schwerere und größere Elemente aus dem Periodensystem verwendet werden müssen. Dann können Modelle mit Titanaten und Strontianaten erstellt werden, die es ermöglichen Strukturen von noch höherem Druck zu messen. (Ringwood, 1970)

Veränderung unter Druck

Wenn man wissen will wie sich ein Mineral bei Erhöhung des Drucks P verhält, misst man Parameter in der Struktur, die eine Veränderung aufweisen. Der aufschlussreichste Parameter eines Minerals ist das Volumen V der Elementarzelle. Diese zeigt stets eine Verkleinerung bei Druckerhöhung.

$$W = P \cdot \Delta V \quad (1)$$

Die Arbeit W , die mit einer gewissen Kraft verrichtet wird, resultiert in Druck, der auf ein bestimmtes Volumen wirkt. Beides, Arbeit und Druck, sind positive Werte, nur ΔV ist negativ. Die Kompression β_v definiert sich durch die Beziehung

$$\beta_v = 1/V (dV/dP)_T \quad (2)$$

Es handelt sich dabei um den Koeffizienten der Druckexpansion, der sich analog zur thermalen Expansion definiert. Für die meisten Hochdruck-Forschungen wird das Kompressionsmodul K als Koeffizient für die Volumensveränderung, verwendet.

$$K = \beta_v^{-1} \quad (3)$$

Es definiert sich durch die inverse Kompression und wird in GPa angegeben. (Hazen et al., 2000)

1.2 Gegenstand dieser Arbeit

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von möglichen Phasenumwandlungen zweier zu Spodumen-ähnlichen Verbindungen, $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ und $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$. Im Zuge der Arbeit sollten in-situ Einkristall (XRD) Messungen mit der DAC auf einem hochauflösenden Röntgendiffraktometer mit Szintillisationszähler durchgeführt werden. Die Messungen werden bei Raumtemperatur und in einem Bereich von 10^{-4} bis ca. 9 GPa durchgeführt. Die Einkristalle, welche für diese Arbeit verwendet werden, sind ausschließlich synthetische Kristalle aus einer Flux-Synthese. Auf Basis der gewonnenen Daten sollen im Anschluss Zustandsgleichungen für beide Verbindungen, also insgesamt für vier Phasen (Niederdruck- und Hochdruck-Modifikation) errechnet werden.

1.3 Die Pyroxengruppe

Minerale der Pyroxengruppe sind in der Kruste bis hin zum oberen Erdmantel vertreten. Sie stellen mit ~20% Hauptbestandteile gesteinsbildender Minerale dar (Siegel, 2012). Da alle Vertreter zu einer polymorphen Transformation neigen (Nestola et al., 2012), kann es zu plötzlichen Volumensveränderungen, kommen. Pyroxene gehören zu den Kettensilikaten deren Chemismus durch die allgemeine Formel **M1 M2 T₂ O₆** ausgedrückt werden kann (Okrusch, 2010).

Das sind einige mögliche Elemente, die eingebaut werden können:

M1: Na⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺

M2: Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺

T: Si⁴⁺, Ge⁴⁺

Die Struktur der Pyroxengruppe wird durch SiO₄-Tetraeder-Ketten parallel zur c-Achse aufgebaut. Entlang der (SiO₃)_n-Ketten verlaufen seitlich die M1- und die M2- Polyeder. Auf der M1-Position befinden sich bevorzugt kleinere Kationen und an der M2-Position größere Kationen. Der M1-Polyeder sitzt zwischen den Spitzen und der M2-Polyeder zwischen den Grundflächen der SiO₄-Tetraeder. Wenn die Struktur eines Pyroxens entlang der c-Achse betrachtet wird, dann wird ersichtlich, dass er aus Schichten, die parallel zu (100) verlaufen und aus (SiO₃)_n-Tetraeder-Ketten die abwechselnd an M1- und M2-Polyederreihen angrenzen, aufgebaut ist. (Yang und Prewitt, 2000)

Bei näherer Betrachtung der (SiO₃)_n-Ketten, fällt auf, dass es zwei unterschiedliche Ausrichtungen innerhalb der Pyroxene gibt. Man orientiert sich dabei an den darunter verlaufenden Dreiecksflächen der Oktaeder. Wenn die Dreiecksflächen, in der bc-Ebene, der SiO₄-Tetraeder in dieselbe Richtung zeigen wie die Dreiecksflächen der Oktaeder, dann spricht man von S-Rotation (S-„same“). Wenn das nicht der Fall ist, dann handelt es sich um eine O-Rotation (O-„opposite“). Beim Spodumen ist in Abbildung 1 ersichtlich, dass es sich um eine S-Rotation handelt (Redhammer, 2004).

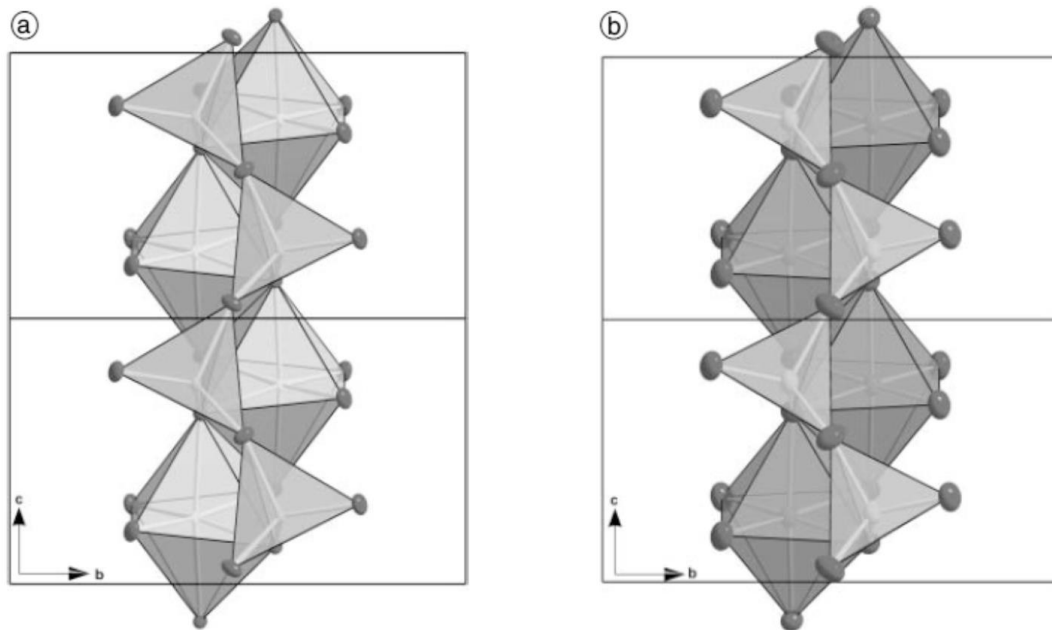


Abbildung 1: a) zeigt die S-Rotation der SiO₄ Tetraeder in einem LiAlSi₂O₆ mit einem O₃-O₃-O₃ Winkel von 189,8 (1)° b) zeigt die S Rotation in LiCrSi₂O₆ mit einem O₃-O₃-O₃ Winkel von 179,0 (1)° (Redhammer und Roth, 2004a)

Klinopyroxene haben die Eigenschaft, verschieden große Kationen an den M₁- und M₂-Position einzubauen, daraus resultiert die monokline Symmetrie. (Okrusch, 2009)

Die Si-O-Bindungen in den Pyroxenen sind stärker als die Bindungen zwischen den Tetraedern und die Bindungen in den M-Polyedern, deswegen kommt es unter hohem Druck zur Expansion, beziehungsweise Kompression der Oktaeder. Während die Bindungslängen und -winkel im SiO₄-Tetraeder annähernd konstant bleiben, verdrehen und knicken die (SiO₃)_n-Ketten mit zunehmenden Druck. (Yang und Prewitt, 2000)

Um die gemessenen Hochdruck-Daten berechnen zu können, bedient man sich der Beziehung

$$\beta_x = (1/X_{Po})(X_p - X_{Po})/(P - P_o) \quad (4)$$

Diese ist allerdings nur für lineare Kompressionen gültig. Die Gitterparameter der Pyroxene zeigen aber häufig kein lineares Kompressionsverhalten. Mit einer linearen Berechnung kommt es deshalb zu einer Unterschätzung der

Kompressibilität bei niedrigem Druck und zu einer Überschätzung bei hohem Druck. (Yang und Prewitt, 2000)

Pyroxene zeigen allgemein unter Druck ähnliches Verhalten. Die b-Achse zeigt bei Erhitzung die größte Expansion und ist am meisten verdichtbar. Die M₂-Polyeder lassen sich bei Temperaturerhöhung am stärksten verdichten und expandieren am meisten. Die Tetraeder-Ketten werden bei erhöhter Temperatur gerader und bei erhöhtem Druck knicken und verdrehen sie sich mehr. (Yang und Prewitt, 2000)

Bei der näheren Untersuchung der Phasenumwandlungs-Bedingungen, spielt der Chemismus der Pyroxene eine bedeutende Rolle. Dadurch lässt sich unter Umständen eingrenzen, welche Phasenumwandlung wann geschieht. Denn die P_{21/c} zu C_{2/c} Phasenumwandlung tritt bei natürlichen und synthetischen Spodumenen, verschiedener chemischer Zusammensetzung, bei hoher Temperatur oder hohem Druck auf (Nestola et al., 2008).

Wie im Kapitel (1) schon erwähnt, sind Phasenumwandlungen bei hohem Druck oder Temperatur nichts Ungewöhnliches bei Pyroxenen.

1.4 Spodumen

Der Spodumen ist das monokline Lithium-Endglied der Pyroxene. Er entsteht meist magmatisch oder hydrothermal in lithiumreichen Pegmatiten oder Graniten. Es gibt weltweit über 450 verschiedene bekannte Fundorte. Entdeckt wurde er in einem Pegmatit in Utö, Södermanland in Schweden. Der Name Spodumen hat seinen Ursprung im Alt-Griechischen und bedeutet „aschefarben“. Aus den hydrothermalen Lösungen können auch die Edelspodumen Varietäten Hiddenit und Kunzit entstehen. (<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/spodumene.pdf>)

Der einzig natürlich vorkommende Spodumen ist der monokline α -Spodumen, der nur bei niedriger Temperatur stabil ist. Es gibt auch noch zwei weitere polymorphe Phasen, den tetragonalen β - und hexagonalen γ -Spodumen, welche beide Hochtemperatur-Phasen sind. In dieser Arbeit werden nur synthetische

LiAlGe₂O₆ und LiCrGe₂O₆ Kristalle bezüglich ihres Verhaltens unter hohem Druck untersucht.

Struktur LiAlSi₂O₆

- Monokline Raumgruppe: C2/c
- Zellparameter: a= 9,465 Å; b= 8,393 Å; c= 5,219 Å; β= 110,2°; V= 389,25 Å³; Z=4

Aufgebaut wird der Spodumen durch über Ecken verknüpfte (SiO₃)_n-Ketten, die entlang der c-Achse verlaufen. Die kantenverknüpften Li-Tetraeder und die Al-Oktaeder verlaufen parallel zu den (SiO₃)_n-Ketten.

„Das Mineral bildet prismatische, typisch abgeflachte und meist auf {100} gestreifte Kristalle, sowie Zwillinge auf {100}. Die Spaltbarkeit ist gut auf {100}, der Bruch ist uneben bis muschelig.“
(www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Spodumen)

Die Kationen an den M-Positionen sind ausschlaggebend für eine Phasentransformation. Sie sind aber nicht die einzigen Faktoren, welche die Phasenumwandlung beeinflussen. Durch manche Ionen gewinnt die Struktur an Kristallfeldenergie und wird dadurch stabiler (Yang und Prewitt, 2000). Die Struktur der Li-Pyroxene ist relativ flexibel, es können eine große Zahl an unterschiedlichen Kationen an der M2 Position eingebaut werden. Eine obere Grenze ist ab dem Kation In³⁺ erreicht (Redhammer und Roth, 2004a).

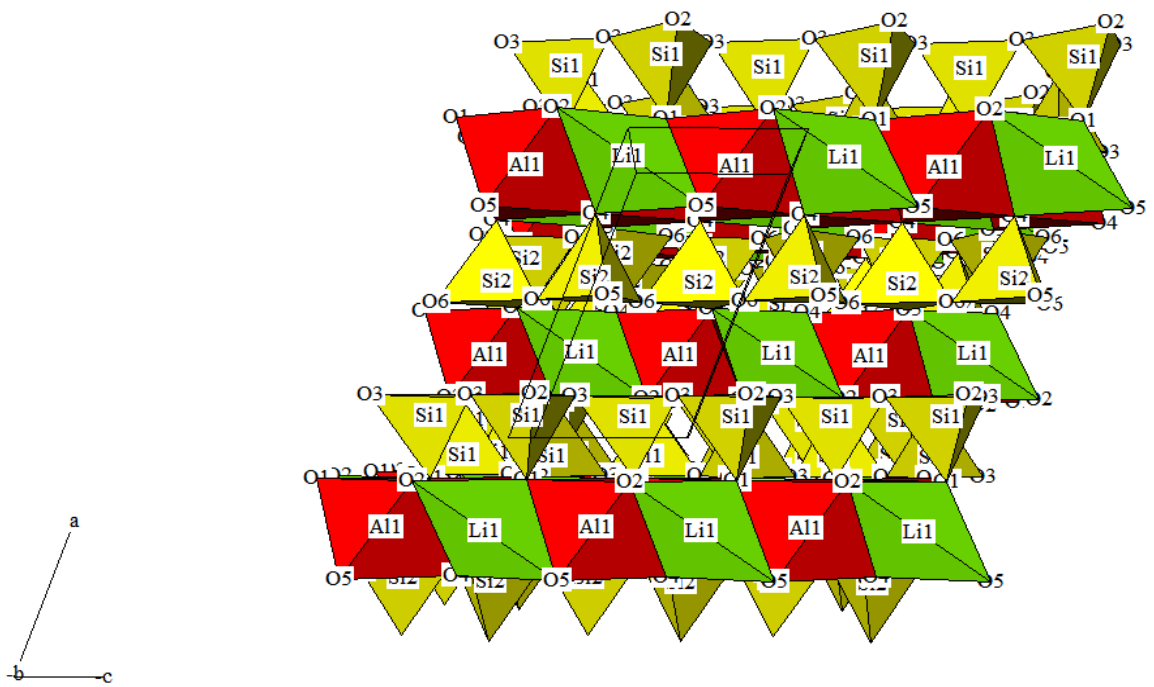


Abbildung 2: Struktur eines Spodumens mit Blickrichtung auf die ac-Ebene

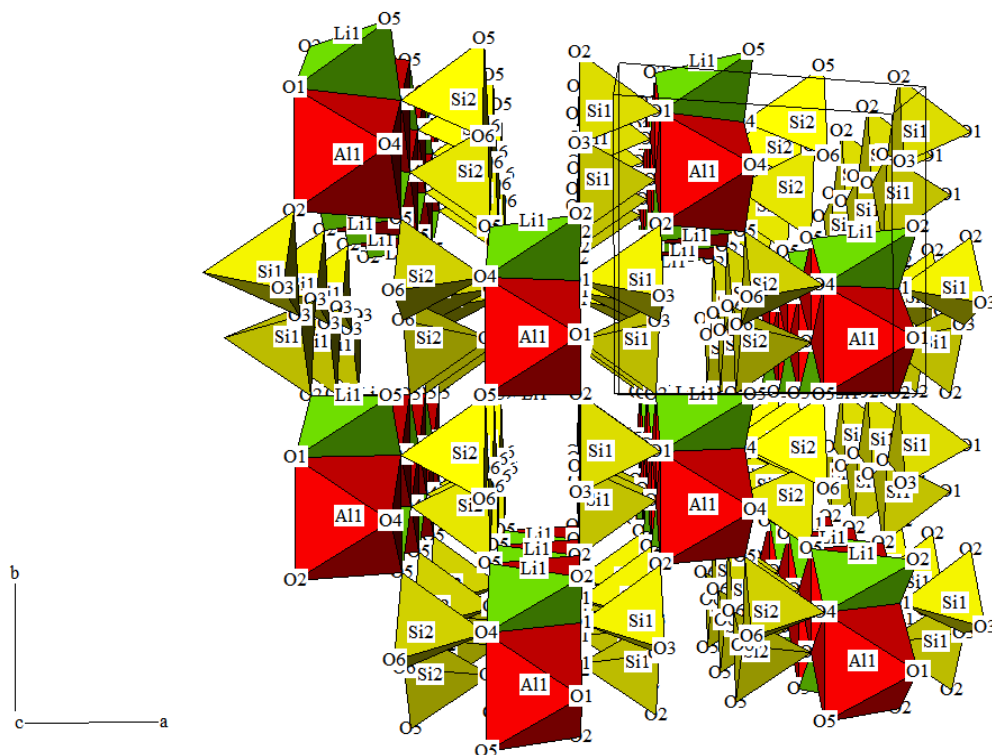


Abbildung 3: Struktur eines Spodumens mit Blickrichtung auf die ab-Ebene

Struktur $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$

- Monokline Raumgruppe: $P2_1/n$
- Zellparameter: $a=9,899 \text{ \AA}$; $b=8,400 \text{ \AA}$; $c=5,402 \text{ \AA}$; $\beta=110,65^\circ$; $V=420,32 \text{ \AA}^3$; $Z=4$

Die Verbindung wurde im Jahr 1967 erstmals von Hahn und Behruzi untersucht und 1968 der Raumgruppe $P2_1/n$, eine Untergruppe von $C2/c$ zugeordnet. Der synthetische Germanium-Spodumen ist der erste bekannte Pyroxen mit der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Basis für die Struktur bilden $(\text{GeO}_3)_n$ -Tetraederketten (Redhammer et al., 2012). Die Tetraeder sind stark geneigt und verdreht, im Unterschied zu $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ wo die Ketten bei atmosphärischem Druck beinahe gerade sind. Durch die starke Neigung der $(\text{GeO}_3)_n$ -Ketten ergeben sich zwei Positionen für die Ge-Ionen. Der Winkel zwischen den Ge-Tetraedern, beziehungsweise zwischen den Brückensauerstoffen ($\text{O}_3\text{-O}_3\text{-O}_3$), beträgt $153,95(2)^\circ$. Beim natürlichen Spodumen beträgt der Winkel $170,30(3)^\circ$. Bedingt durch die C-Zentrierung gibt es bei natürlichem Spodumen nur eine Position für das Silizium.

Die zwei unterschiedlichen $(\text{GeO}_3)_n$ -Tetraeder variieren in Größe und Deformation. Der Ge_1 -Tetraeder hat kürzere Bindungslängen und zeigt stärkere Abweichungen vom internen idealen Tetraederwinkel. Der Ge_2 -Tetraeder ist ähnlich aufgebaut wie der Si-Tetraeder im Spodumen.

Auch die M2-Position im synthetischen Spodumen unterscheidet sich vom natürlichen Spodumen, alle Al-Oktaeder Verbindungen haben unterschiedliche Bindungslängen. Jedoch ist der Durchschnittswert der Bindungslängen der Al-O Verbindungen annähernd so groß wie jene beim Si-Spodumen. Daraus lässt sich schließen, dass die M2-Position, bei Änderung in der $(\text{SiO}_3)_n/(\text{GeO}_3)_n$ -Kette relativ unverändert bleibt.

Die M1-Position ist nur 5-fach Koordiniert und nicht mehr 6-fach wie im Si-Spodumen. Das liegt an den stark verdrehten Tetraederketten, die die Al-Oktaeder deformieren und dadurch die Distanz für die Li-O6 Bindung zu groß wird (Redhammer et al., 2012).

Struktur $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$

- Monokline Raumgruppe: $P2_1/c$
- Zellparameter: $a = 9,80 \text{ \AA}$; $b = 8,72 \text{ \AA}$; $c = 5,34 \text{ \AA}$; $\beta = 108,905^\circ$; $V = 431,7 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$

Diese Phase liegt in derselben Raumgruppe, wie das Si Analogon vor. Der Aufbau der Struktur ähnelt sehr der von $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$. Es gibt zwei unterschiedliche Ge-Positionen A und B mit unterschiedlichen Bindungslängen und Bindungswinkeln. Die A-Kette besitzt eine S-Rotation und einen O3-O3-O3 Winkel von $209,7(1)^\circ$ und die B-Kette eine O-Rotation mit einem O3-O3-O3 Winkel von $136,6(1)^\circ$. Die B-Kette ist durch den geringen Neigungswinkel kürzer und weist ein ähnliches Verhalten wie die Tetraederketten bei $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ auf.

Die M1-Position ist im Gegensatz zu $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ 6-fach Koordiniert, zeigt aber starke Abweichungen von einem idealen Oktaeder. Das liegt an der eigenen Tetraederketten-Struktur. Diese ermöglicht dem Li eine 6-fache Koordination.

Die Cr-Oktaeder erstrecken sich entlang der c-Achse. Sie bilden Ketten, deren Bindungswinkel beinahe den Idealwert von 180° erreichen. (Redhammer et al., 2008)

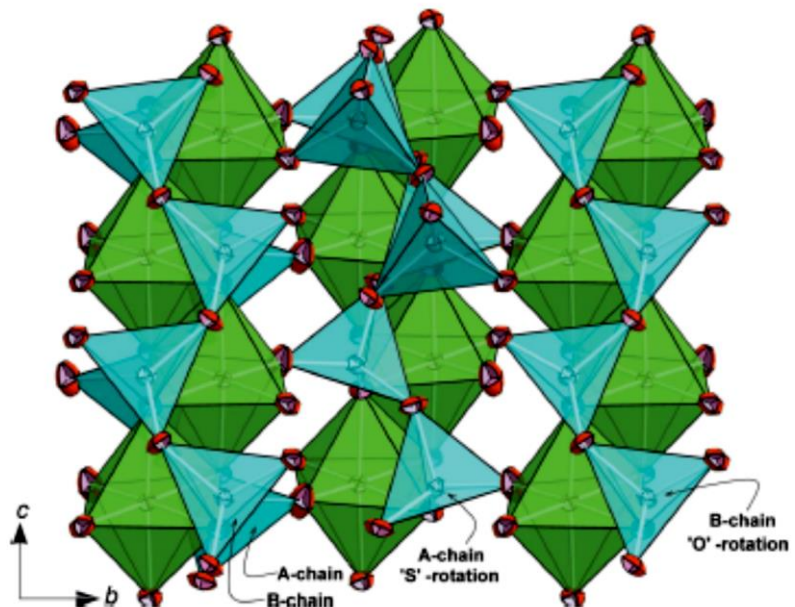


Abbildung 4: Polyederdarstellung der $P2_1/c$ Struktur von $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$. In dieser Darstellung wurden die Li-Polyeder weggelassen (Redhammer et al., 2008).

1.5 Pyroxene unter Druck

In den letzten Jahrzehnten wurden viele Publikationen über druck- und temperaturbedingte Phasenumwandlungen bei Pyroxenen veröffentlicht (zum Beispiel: Arlt und Angel, 2000; Nestola et al., 2008; Redhammer, 2003; etc.). Auf erhöhten Druck reagieren alle bisher untersuchten Pyroxene mit einer Phasenumwandlung. Dabei lassen sich je nach ursprünglicher Raumgruppe gewisse Ähnlichkeiten beim Verhalten unter Druck ableiten. Die für diese Arbeit relevanten Pyroxene, waren die mit den Raumgruppen $C2/c$ und $P2_1/c$. In den folgenden Beispielen werden die wichtigsten Merkmale erläutert.

Für Li-haltige Pyroxene mit der atmosphärischen Raumgruppe $C2/c$, hat Nestola et al. (2008) bewiesen, dass es zu einer Phasenumwandlung zur Raumgruppe $P2_1/c$ kommt. Größe, Elektronenkonfiguration und Unterschiede an kovalenten Bindungsanteilen des M2-Polyeders, haben ausschlaggebenden Einfluss auf den kritischen Druck der Phasenumwandlung (Nestola et al., 2008). Bei der Phasenumwandlung und dem damit einhergehenden Symmetrieverlust, verliert das Li auf der M1-Position eine O-Bindung und ist dadurch nur mehr 5-fach koordiniert. Die ursprünglich symmetrischen $(SiO_3)_n$ -Ketten verlieren ihre Symmetrie und es entstehen zwei unterschiedliche Ketten mit unterschiedlichen Si-Positionen. Beim $C2/c$ Spodumen beträgt der O3-O3-O3 Winkel der $(SiO_3)_n$ -Ketten $170,1(2)^\circ$ und beide Ketten liegen in einer S-Rotation vor (Arlt und Angel, 2000). Nach der Phasenumwandlung hat eine Kette die S-Rotation und die andere Kette hat nach einer Drehung um 37° die O-Rotation. Die S-Kette hat einen Winkel von $156,9(5)^\circ$ und die O-Kette hat einen Winkel von $152,5(5)^\circ$. Der Spodumen wandelt sich von seiner einzigartigen S-Rotation in eine „übliche“ Pyroxen-Aufstellung um (Arlt und Angel, 2000).

Natürlicher Spodumen kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ und reagiert auf Erhöhung des Drucks mit einer Phasenumwandlung erster Ordnung, bei der die b-Achse eine sprunghafte Verlängerung zeigt (Ullrich et al., 2009). Auch Spodumene mit einem anderen Kation, wie zum Beispiel Ga (Nestola et al., 2008) oder Sc (Arlt und Angel, 2000), an der M2-Position, zeigen dasselbe Verhalten bei Druckerhöhung.

Pyroxene mit der atmosphärischen Raumgruppe $P2_1/c$ zeigen eine Phasenumwandlung zu einer zentrischen Aufstellung des Kristallgitters, hin zu $C2/c$. Beispiele dafür wären $\text{CrMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{Mn}_{0,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Si}_2\text{O}_6$ und MnSiO_3 . Der größte Unterschied zu der $C2/c$ Raumgruppe bei atmosphärischen Bedingungen, wie zum Beispiel beim Spodumen, ist die Neigung der $(\text{SiO}_3)_n$ -Ketten. In den Hochdruck Modifikationen sind die $(\text{SiO}_3)_n$ -Ketten stark geneigt. Als Beispiel dient der Kanoit $\text{Mn}_{0,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Si}_2\text{O}_6$ mit einem Winkel von $140,4(7)^\circ$ (Arlt et al., 1998).

1.6 Das Probenmaterial

Für die Hochdruck-Messungen wurden zwei unterschiedliche Mineralsynthesen, $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ und $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$, untersucht, die jeweils Produkte einer Flux-Synthese waren. Das $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ bildet weiße Kristalle, die muschelig brechen und eine gute Spaltbarkeit zeigen. Unter dem Mikroskop erscheinen die einzelnen Kristalle durchsichtig und klar. Das $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ ist makroskopisch schwarz bis stark dunkelgrün, unter dem Mikroskop erscheinen die Kristalle jedoch hell- bis dunkelgrün. Um passende Einkristalle für die Messungen zu erhalten, wurden die größeren Kristalle zwischen zwei Objektträgern zerbrochen und anschließend mit einem Polarisationsfilter untersucht, um offensichtliche Verzwillingungen, oder beim Präparieren im Kristall entstandene Bruchstellen sichtbar zu machen. Für die Messungen wurden Kristalle mit einer ungefähren Abmessung von $100 \times 70 \times 45 \text{ }\mu\text{m}$, die den oben erwähnten optischen Parametern entsprechen, ausgewählt.

$\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$

Im Zuge der Forschungsgarbeiten von Redhammer et. al. (2012), wurde für die Synthese von $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ als Nährsubstrat Li_2CO_3 , Al_2O_3 und GeO_2 im Verhältnis $\text{Li}:\text{Al}:\text{Ge} = 1:1:2$ in einer Flux-Synthese vermischt. Als Flux hat man $\text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{LiVO}_3$ hinzugefügt. Das Verhältnis von Nährsubstrat zu Flux war 1:10. Das Substrat wurde in einen Platin Tiegel auf 1253 K erhitzt. Diese Temperatur wurde für 24 Stunden gehalten. Danach wurde die Temperatur um 1 K pro Stunde gesenkt. Als Produkt erhielten sie den gewünschten Ge-Spodumen. Bei Temperatur-Abweichungen entstanden Germanat-Phenakite (LiAlGeO_4) und eine undefinierte blättrige transparente Substanz mit hexagonalen Eigenschaften. Beim Versuch Germanium-Feldspate, bei denselben chemischen Bedingungen und einer Temperatur von 1373 K und anschließender Abkühlung auf 973 K mit einer Rate von 5 K/h zu züchten, entstand, bis auf eine Ausnahme $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ (Redhammer et al., 2012).

$\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$

Diese Verbindung wurde mittels Flux-Synthese erstellt. Es wurden Li_2CO_3 , Cr_2O_3 und GeO_2 in der genauen stöchiometrischen Mischung in einem Platin Tiegel erhitzt. Als Flux hat man 1 NaF/LiF, 0,5 V_2O_5 und 0,1 PbO verwendet. Die Tiegel wurden in 12 Stunden auf 1373 K erhitzt und für 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach kühlte man sie um 2 K/h^{-1} auf 973 K herab. Das Ergebnis waren bis zu 1 mm große smaragdgrüne Kristalle (Redhammer, 2008).

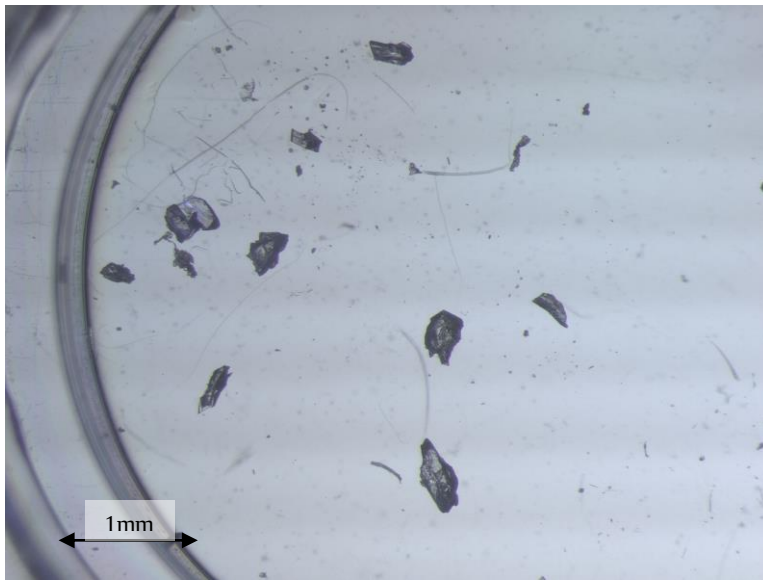
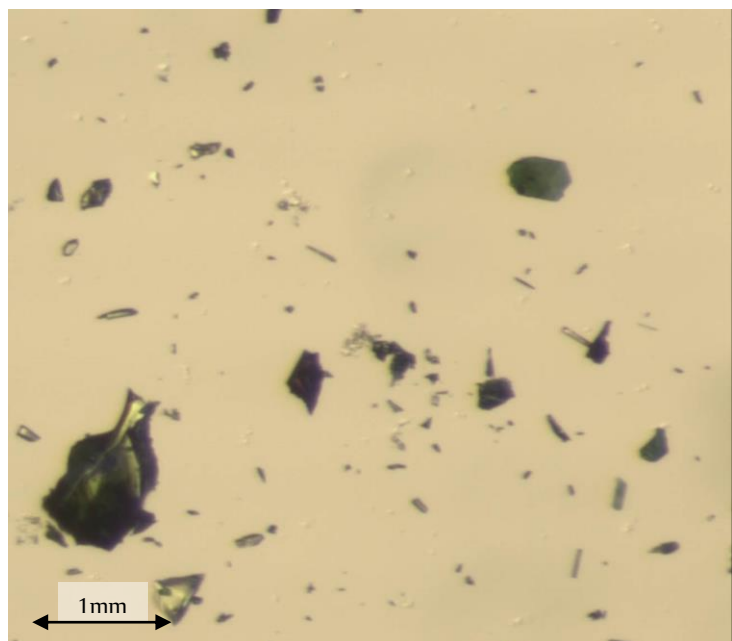


Abbildung 5: Bruchstücke der $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ -Kristalle

Abbildung 6: Bruchstücke der $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ -Kristalle



2 Experimentelle Methoden

2.1 Die ETH-Diamantstempelzelle¹

Alle Messungen wurden mit einer ETH-Stempelzelle mit Transmissionsgeometrie durchgeführt (Miletich et al., 2000). Die ETH-Zelle ist eine Weiterentwicklung der BGI-Zelle (=Bayrisches Geoinstitut). Sie hat den Vorteil, dass man mit unterschiedlichen Modulen für unterschiedliche Temperaturen arbeiten kann. Andere Neuerungen der Zelle sind eine Reduktion von Gewicht und Größe.

Das Kernelement einer jeden Stempelzelle sind die Diamanten, auf denen die Proben platziert werden. Für die Stempelzelle werden normalerweise Typ-I-Diamanten, die geringe N-Verunreinigungen enthalten, verwendet. Neben dem Chemismus spielt auch der Schliff eine wichtige Rolle. Er sollte eine möglichst geringe Absorption und hohe mechanische Belastung ermöglichen. Ein kritischer Wert für den erreichbaren Druck ist das Verhältnis von Tafelfläche (table-face, t) zu Külle (culet-face, c). Je größer das Verhältnis, desto höher der erreichbare Druck. Die verwendeten Diamanten haben ein Gewicht von 0,09 carat. Der Külle-Durchmesser liegt bei $c=0,6$ mm und der Tafeldurchmesser bei $t=3,0$ mm. Um eine möglichst hohe Röntgentransparenz zu gewährleisten, sind die Diamanten auf Beryllium Platten (BE – Bezeichnung siehe Abbildung 8) mit einer Blattfeder im Bayonett-Verschlusssystem fixiert.

In einer Hälfte der Zelle befindet sich unterhalb der Berylliumplatten eine Hemisphäre (RH – Bezeichnung siehe Abbildung 8), die mit vier Schrauben (M2 – Bezeichnung siehe Abbildung 8) so geneigt werden kann, dass die Külle-Flächen parallel zueinander sind. Ein Justierschlitten macht es möglich, die Diamanten in der xy-Ebene zu bewegen und diese deckungsgleich übereinander zu positionieren. Die korrekte Justierung ist wichtig, wenn man unter hohem Druck messen will.

¹ Miletich et al., 2000

Die beiden Hälften der Zelle sind mit vier Führungsstiften und vier Schrauben (M5 – Bezeichnung siehe Abbildung 8) verbunden, wobei zwei ein gegenläufiges Gewinde haben. Der Druck wird abwechselnd über zwei diagonale Schrauben erhöht. Bevor man die Zelle lädt, vergewissert man sich, dass die Diamanten deckungsgleich übereinander stehen und die Kùlassen-Flächen parallel zueinander sind. Das überprüft man mit den Newton'schen Interferenzfarbringen. Das sind Farbringe, die entstehen, wenn Luft zwischen zusammengedrückten Diamantflächen verbleibt. Einige wenige Farbringe sind vertretbar, wenn jedoch mehrere Interferenzfarbringe zu sehen sind, sollten die Position und Neigung der Diamanten mit Hilfe der RH verbessert werden.

Druckdichtung

Nach der Justierung der Zelle muss eine Dichtung (Gasket) vorgepresst werden. Das Gasket setzt die Limitierung für die Größe der Probenkammer fest. Die Dichtung besteht aus 0,25 mm starkem Stahlblech. Es wird zwischen den Diamanten fixiert und auf die richtige Dicke gepresst. Dabei deformiert das Blech plastisch und wird nach außen gepresst. Je nach Bedarf wird eine Dicke von 80-110 μm erreicht. Wenn das Blech zu dünn wird, kann es sein, dass bei höherem Druck die Proben beschädigt werden. Wenn das Blech zu dick wird, schafft man es nicht, höheren Druck zu erreichen. Nach dem Pressen der Dichtung wird die Probenkammer in den Eindruck gebohrt. Das Bohrloch hat einen Durchmesser von 0,2 mm und wird mit einem Präzisionsbohrer (Abbildung 12) gebohrt. Die Probenkammer sollte in der Mitte des Eindrucks liegen. Man kann die Bohrung nur schlecht vorhersehen, deswegen kann es passieren, dass das Bohrloch nicht ganz mittig liegt, was allerdings nur ein Problem darstellt, wenn die Kristalle in der richtigen Position auf dem Diamanten angeordnet werden. Wenn die Proben innerhalb der Probenkammer positioniert werden, ist es empfehlenswert einen Mindestabstand von $\sim 10 \mu\text{m}$ vom Rand der Dichtung einzuhalten, da sich dieser bei stetiger Druckerhöhung in die Probenkammer ausdehnt und dabei die Kristalle einklemmen könnte und so, die Kristalle in nicht-hydrostatischen Bedingungen gemessen werden.

Druckstandards

Die Mineralproben werden zusammen mit einem orientierten Quarzplättchen (Angel et al., 1997) und Rubin-Kügelchen (Chervin et al. 2002; Forman et al., 1972; Mao et al., 1978, 1986) in die Zelle geladen und mit einem Druckmedium versetzt. Das Druckmedium ist in diesem Fall eine Methanol-Ethanol Mischung im Verhältnis 4:1, es ist für die hydrostatischen Druckverhältnisse verantwortlich. Mit der Mischung von Methanol und Ethanol kann man quasi hydrostatische Bedingungen bis ca. 10 GPa gewährleisten.

Zusätzlich zu den Mineralproben werden zwei unterschiedliche Druckstandards in der Zelle platziert. Ein bis zwei sphärische Rubinkügelchen und ein parallel zur (10 $\bar{1}$ 0) Ebene zugeschnittener Quarz-Kristall. Die Bestimmung des Drucks mittels Rubin funktioniert über den Ramanshift der R1- und R2 (Cr³⁺)-Fluoreszenz Banden bei ~694 nm. Damit kann man den Druck mit einer Genauigkeit von ~0,01 GPa bestimmen. Da diese Methode jedoch stark von der Temperatur beeinflusst wird und schon 5-6 K einen Unterschied von 0,1 GPa ausmachen, benutzt man den Quarz, der am Diffraktometer gemessen wird. Der Rubin wurde in dieser Arbeit zur schnellen Druckeinstellung verwendet.

Der Quarz ermöglicht eine Einstellung in der Druckbestimmung von 0,004 bis 0,009 GPa. Um den Druck mit Hilfe des Quarzes bestimmen zu können, werden die Zellparameter am Diffraktometer bestimmt. Mit dem Programm EosFit 6.0, das das Volumen in Druck umrechnet, erhält man schließlich ein korrektes Ergebnis für den Druck.

Spezifikationen der Zelle

Gewicht: 248 g

Abmessungen: 450 x 450 x 50 mm

Öffnungswinkel: 45°

Spezifikationen der Diamanten

Gewicht: 0,09 carat

Klassifizierung: Typ 1 A

Abmessungen:

Höhe = 1,4 mm

Girdle = 3 mm

Table = 2,8 mm

Culet = 0,6 mm

Tabelle 2. 1

Probenvorbereitung

Beim Laden der Stempelzelle ist große Präzision und Geduld notwendig. Um die Kristalle korrekt zu justieren, wurde ein eigens mit einer Nähnadel präparierter Kugelschreiber verwendet. Es empfiehlt sich, eine möglichst dünne Nadel zu verwenden, da sonst Gefahr besteht, bei einer unvorsichtigen Bewegung einen Kristall zu zerbrechen. Mit einer dünnen Nadel ist es möglich, die kleinen Proben präziser zu bewegen. Das spielt besonders dann eine Rolle, wenn die Kristalle, relativ zur Probenkammer gesehen, groß sind. Nachdem die Kristalle korrekt auf der Diamantoberfläche justiert wurden, ist es wichtig das Druckmedium frisch zu mischen (Methanol:Ethanol im Verhältnis 4:1). Bevor die Zelle verschlossen wird, wird die Dichtung auf seine Dichte überprüft, indem ein Tropfen des Druckmediums auf die Probenkammer getropft wird. Durch ein Binokular wird ersichtlich, wie schnell der Tropfen verschwindet. Wenn die Dichtung richtig sitzt, dann kann die Zelle geschlossen werden. Das sollte schnell geschehen, das heißt, man drückt beide Zellhälften auf einander und schraubt sie so schnell wie möglich zusammen. Danach blickt man durch ein Binokular in die Zelle und wenn sich die Kristalle nicht berühren bzw. nicht das Gasket berühren und das Gasket bei Druck-Erhöhung nicht nachgibt und in den Probenraum wandert, dann ist die Ladung gelungen und man kann mit der Bestimmung der Orientierungsmatrix beginnen.

Abbildung 7: Eine graphische Darstellung einer ETH Stempelzelle aus Miletich et. al., (2000).

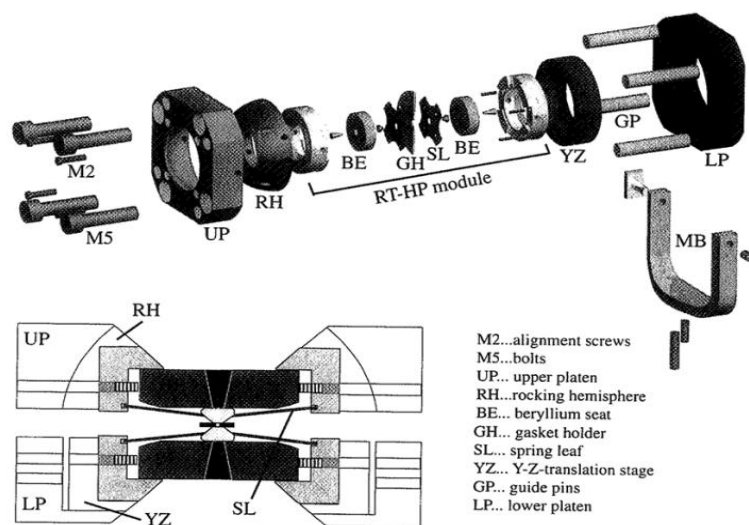


Abbildung 8: Oberseite einer ETH Stempelzelle

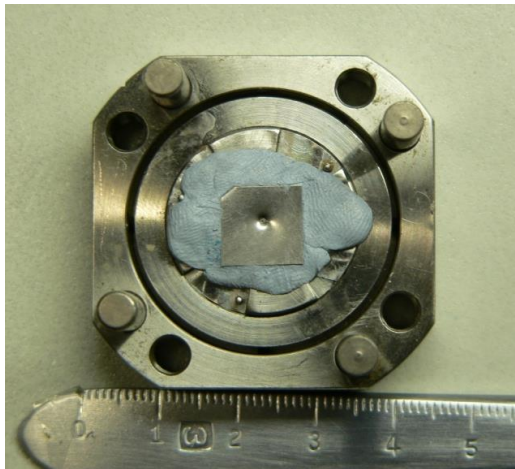


Abbildung 9: Unterseite einer ETH Stempelzelle

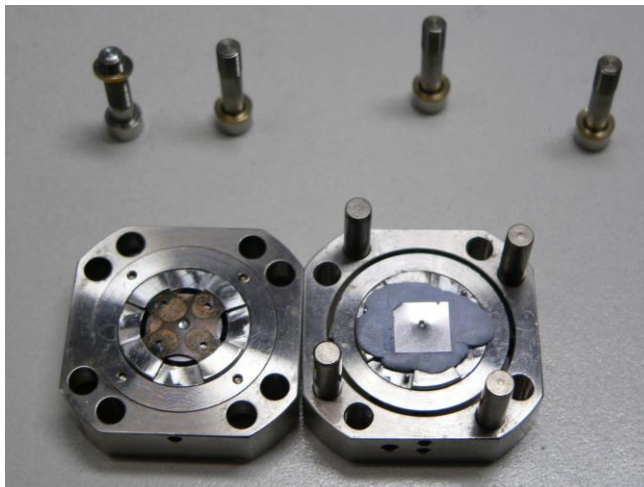


Abbildung 10: Die ETH-Stempelzelle, die für alle Messungen dieser Arbeit verwendet wurde. Auf dem rechten Element erkennt man das bereits fertig präparierte Gasket, welches mit Knetmasse auf der Blattfeder des Diamanten befestigt wurde.

Abbildung 11: Eindruck der Diamanten in das Stahlblech des Gaskets. Der Eindruck ist rund und das Blech ist nach außen hin plastisch deformiert.

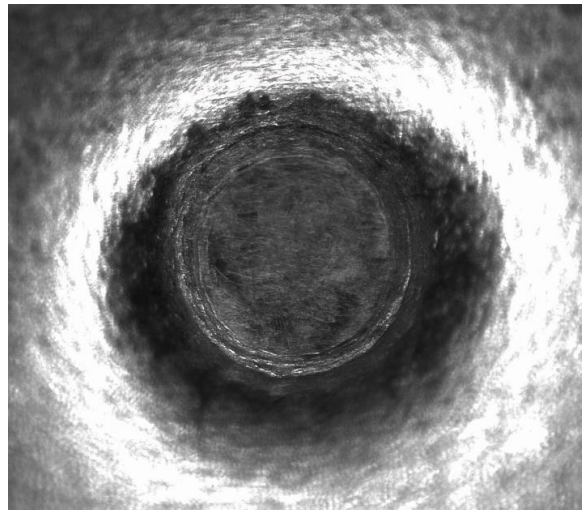


Abbildung 12: Präzisionsbohrer Proxxon MF70 mit dem die Probenkammern in das Gasket gebohrt wurden.



Abbildung 13: Die Bohraufsätze, mit denen gebohrt wurde, die Bohrköpfe haben einen Durchmesser von 0,2 mm.

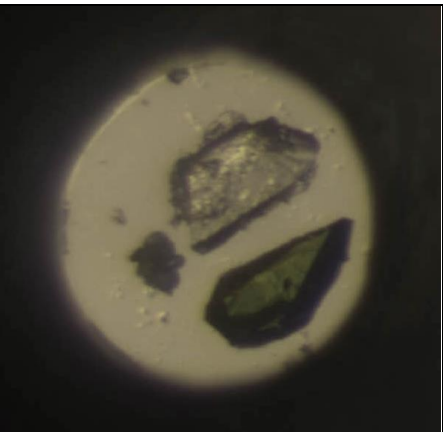
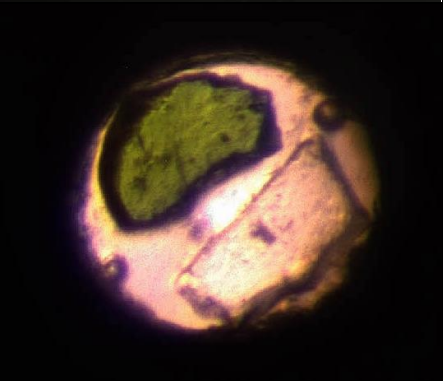


Die LiAlGe₂O₆ Zellladung

Probenkammer Ø:	200 µm	
Gasket Dicke:	~107 µm	
Anzahl der Messpunkte:	14	
Druck:	3,3 GPa	
Max. gemessener Druck:	8,98 GPa	

Tabelle 2. 2

Die LiCrGe₂O₆ Ladungen

Probenkammer Ø:	200 µm	
Gasket Dicke:	~99 µm	
Anzahl der Messpunkte:	3	
Druck :	1,18 GPa	
Max. gemessener Druck:	2,24 GPa	
Probenkammer Ø:	200 µm	
Gasket Dicke:	~95 µm	
Anzahl der Messpunkte:	1	
Druck:	0,974 GPa	
Max. gemessener Druck:	0,974 GPa	

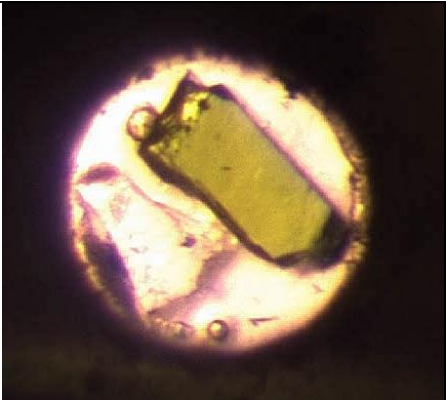
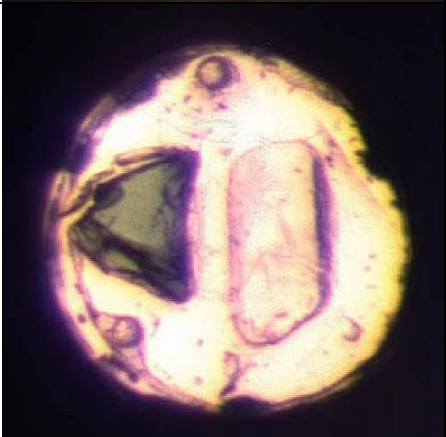
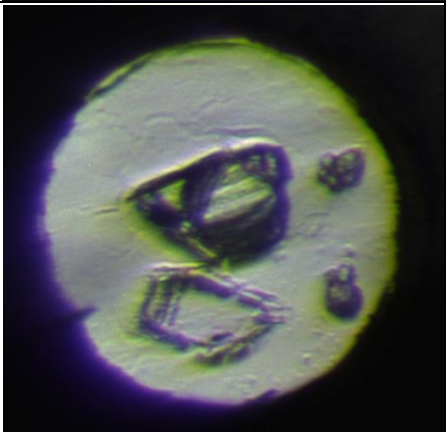
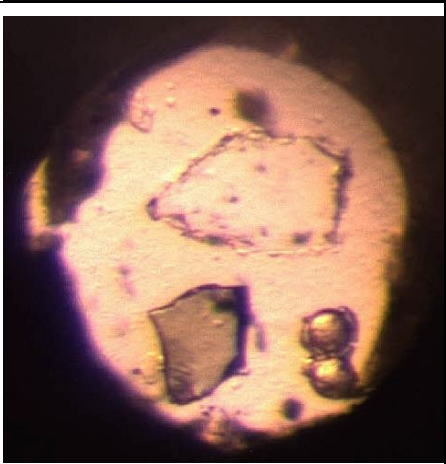
Probenkammer Ø: 200 µm Gasket Dicke: ~100 µm Anzahl der Messpunkte: 1 Druck: 0,42 GPa Max. gemessener Druck: 0,42 GPa	
Probenkammer Ø: 200 µm Gasket Dicke: ~98 µm Anzahl der Messpunkte: 13 Druck: 5,2 GPa Max. gemessener Druck: 8,58 GPa	
Probenkammer Ø: 200 µm Gasket Dicke: ~89 µm Anzahl der Messpunkte: 1 Druck: 6,03 GPa Max. gemessener Druck: 6,03 GPa	
Probenkammer Ø: 200 µm Gasket Dicke: ~90 µm Anzahl der Messpunkte: 2 Druck: 6,7 GPa Max. gemessener Druck: 7,23 GPa	

Tabelle 2. 3

2.2 Raman Spektrometer

Die Lumineszenz Messungen der Rubin-Kügelchen wurden auf einem Horiba Jobin Yvon LabRAM-HR 800 Spektrometer (fokale Länge 800mm) in Quasi-Rückstreu-Geometrie durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Rayleigh-Filter versehen. Das optische Mikroskop ist ein Olympus BX41. Ein Beugungsgitter mit 600/1200 grooves pro Millimeter wurde verwendet. Als Detektor diente ein Peltier gekühlter Si basierter CCD-Detektor. Die Spektren wurden mit einem 632,8 nm He-Ne-Laser oder einem 473 nm und 532 nm Feststoff-Laser erzeugt. Es wurde im konfokalen Modus gearbeitet und das verwendete Objektiv war ein Olympus LMPlanFL N 50x (NA = 0,5).

2.3 Das Huber Einkristall-Diffraktometer

Die Hochdruck-Messungen wurden mit einem Diffraktometer der Firma *Huber Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG* durchgeführt. Es ist ein Modell welches mit zwei Halterungen für zwei Röntgenröhren ausgestattet ist. Dies bringt den Vorteil mit sich, das mit unterschiedlichen Wellenlängen Messungen durchgeführt werden können. Das Huber 5042 Modell ist ein Vierkreis-Diffraktometer. Aufbaugeometrie einer Eulerwiege. Man kann damit den gesamten reziproken Raum messen, sofern keine Begrenzungen durch limitierende Wellenlänge oder zusätzliche Aufbauten, wie einer DAC, vorhanden sind. (Hejny et al., 2012)

Am Diffraktometer ist im Gegensatz zu den meisten anderen Geräten ein Punktdetektor anstelle eines Flächendetektors angebracht. In meinem Fall handelt es sich um ein NaI(Tl) Szintillationszählrohr mit zwei verstellbaren Schlitzblenden, jeweils eine im horizontalen und eine im vertikalen Bereich. Punktdetektoren sind für Hochdruck-Messungen besser geeignet, weil der gebeugte Röntgenstrahl „kollimiert“ werden kann und das den starken Hintergrund der DAC Zelle reduziert. Folglich wird auch das „signal-to-noise“ Verhältnis maximiert. Ein weiterer Vorteil der Kollimation des Röntgenstrahls ist, dass die Position des gebeugten Röntgenstrahls viel genauer bestimmt werden kann und dadurch auch die Gitterparameter präziser werden.

Alle Messungen in der Zelle wurden im sogenannten „fixed-phi-mode“ durchgeführt, bei dem die Positionen des ϕ -Kreises auf 0 und 180° beschränkt

sind. Bedingt durch die Abschattung des reziproken Raumes der Stempelzelle, ist das die gängige Methode bei Verwendung dieser Art von Zelle.

Geräte Parameter des Huber Diffraktometers

Innendurchmesser Eulerwiege:	400 mm
Abstand der Röntgenquelle zum Zentrum:	28 bis 30 cm
Abstand vom Zentrum der Eulerwiege zum Detektor:	~47 cm
pos. y-Achse (nach Busing & Levy 1967):	verläuft vom Kristall zum Detektor
pos. z-Achse (nach Busing & Levy 1967):	verläuft parallel zur Achse des ϕ Kreises
pos. x-Achse (nach Busing & Levy 1967):	bildet mit den beiden anderen Achsen ein rechtshändiges Koordinatensystem
Röntgenquelle:	Mo Röntgenröhre $K_{\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$; $K_{\beta} = 0.713606 \text{ \AA}$
Betriebs-Spannung /-Strom:	50 kV / 32 mA
Schlitzen des Detektors:	horizontal: 9 mm; vertikal: 2 mm

Tabelle 2.4

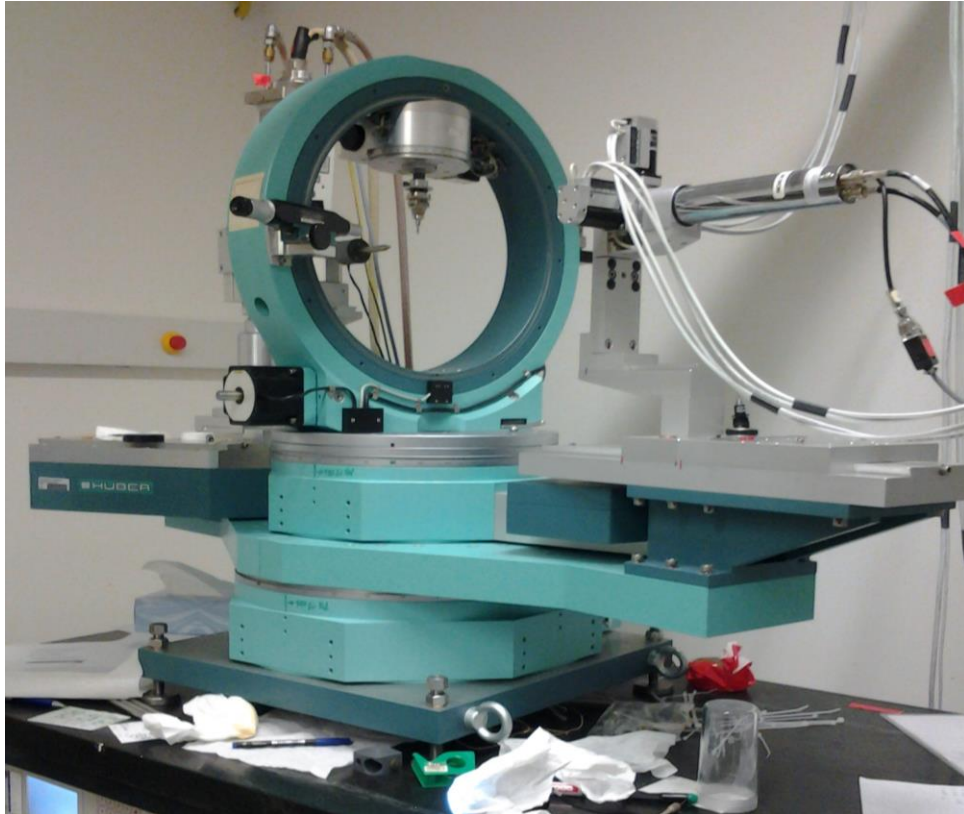


Abbildung 14: Das Huber 5042 Röntgendiffraktometer. Dieses Gerät wurde für diese Arbeit verwendet.

Die „SINGLE“ Software

Diese Software wurde von Ross Angel entwickelt (Angel und Finger, 2011) und eignet sich speziell dazu, Diffraktometer mit Euler-Geometrie und Punkt-Detektoren zu bedienen. Um genaue Zellparameter bestimmen zu können, muss die genaue Position des gebeugten Röntgenstrahls bestimmt werden. Dazu wird ein Punktdetektor benötigt, der nicht nur die 2θ -Werte misst, sondern auch die „rocking curve“ eines Kristalls bestimmen kann. Die SINGLE-Software ermöglicht bei guten Kristallen eine Genauigkeit von 1 zu 10.000 bei der Bestimmung der Elementarzelle (Angel, 2000). Die Software kann unabhängig vom Diffraktometertyp auf dem Steuercomputer installiert werden, da SINGLE lediglich mit dem Controller des Diffraktometers zusammenarbeitet, die Befehle an den Controller weiterleitet und auch wieder vom Controller Rückmeldungen erhält. In der Datenbank des Programms gibt es Einträge zu vier unterschiedlichen Controllern mit denen das Programm kommunizieren kann. Diese Einträge ermöglichen es dem Benutzer immer dieselben Befehle zu verwenden, ohne, dass es zu Kollisionen oder anderen etwaigen Fehlern kommt. Im SINGLE-Programmiercode gilt das Koordinatensystem nach Busing und Levy (1967), in dem sich die 2θ -, ω -, φ -Kreise aus der Vogelperspektive im Uhrzeigersinn bewegen und der χ -Kreis sich aus Sicht des Detektor Arms gegen den Uhrzeigersinn bewegt. Somit lassen sich die Orientierungsmatrizen zwischen allen SINGLE-betreibenden Instrumenten austauschen.

Bevor eine Probe auf einem Diffraktometer gemessen wird, empfiehlt es sich, die Orientierungsmatrix auf einem Gerät mit Flächenzähler zu messen. Die Orientierungsmatrix wurde auf einem STOE-StadiVari-Diffraktometer gemessen. Nachdem die Orientierungsmatrix bestimmt wurde, wurden auf dem Huber-5042 zwei Reflexe jeweils zweifach zentriert um alle anderen möglichen Reflexe bestmöglich finden zu können und damit die ermittelte Orientierungsmatrix auszubessern. Nach einer erfolgreichen Messung gibt SINGLE die Möglichkeit, auf zwei verschiedene Art und Weisen die Elementarzellen-Parameter zu bestimmen. Entweder durch einen „least-squares-fit“ der 2θ -Winkel oder durch einen „least-squares-fit“ aller Winkel. Beim Letzteren kann man die gewünschte Symmetrie vorgeben.

Das „eight-position centering“

Bei Hochdruck-Messungen eines Kristalls ist es problematisch, den Kristall innerhalb der Stempelzelle genau im mechanischen Zentrum des Vier-Kreis-Diffraktometers zu positionieren. Um die Fehler einer manuellen optischen Justierung zu verbessern, wird das „eight-position-centering“ benutzt, dabei wird ein Reflex in acht Positionen gemessen um daraus die Fehler in der x-, y- und z-Achse ersichtlich zu machen. Erst wenn ein Kristall bestmöglich justiert ist, kann mit einer erfolgreichen Messung gerechnet werden. Falls die Abweichungen vom mechanischen Zentrum zu groß sind, kann es sein, dass manche Reflexe gar nicht achtfach zentrierbar sind. (King, 1979)

Die Tabelle 2.5 zeigt die acht Positionen und deren Indizes.

Messung	Indizes	Winkel			
1	hkl	2θ	ω	χ	φ
2	$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$	2θ	ω	$-\chi$	$180+\varphi$
3	hkl	-2θ	$-\omega$	$180+\chi$	φ
4	$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$	-2θ	$-\omega$	$180-\chi$	$180+\varphi$
5	hkl	2θ	$-\omega$	$180-\chi$	$180+\varphi$
6	$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$	2θ	$-\omega$	$180+\chi$	φ
7	hkl	-2θ	ω	$-\chi$	$180+\varphi$
8	$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$	-2θ	ω	χ	φ

Tabelle 2.5

2.4 Die Zustandsgleichung

Um eine Aussage mit den gemessenen Daten treffen zu können, wird eine sogenannte Zustandsgleichung („Equation of State“, EoS) herangezogen. Mit Hilfe einer solchen parametrischen Gleichung werden das Kompressionsmodul und der „finite strain“ f_E berechnet. Das Kompressionsmodul K beschreibt die Änderung eines Festkörpers mit zunehmendem Druck.

$$K = -V \partial P / \partial V \quad (1)$$

Zusätzlich zum Kompressionsmodul werden auch die Ableitungen nach dem Druck verwendet.

$$K' = \partial K / \partial P \quad (2)$$

$$K'' = \partial^2 K / \partial P^2 \quad (3)$$

In der Hochdruck–Kristallographie wird die Zustandsgleichung von Birch und Murnaghan aus 1947 verwendet. Diese Zustandsgleichung geht nicht davon aus, dass das Kompressionsmodul bei kristallinen Festkörpern linear ist, sondern, dass es sich am besten mit einer Taylor-Reihen-Entwicklung der „Euler'schen Dehnung“ beschreiben lässt:

$$f_E = [(V_0/V)^{2/3} - 1] / 2. \quad (4)$$

Die Birch–Murnaghan Zustandsgleichung der vierten Ordnung sieht wie folgt aus:

$$P = 3K_0 f_E (1+2f_E)^{5/2} \{1 + 3/2 (K' - 4) f_E + 3/2 (K_0 K'' + (K' - 4)(K' - 3) + 35/9) f_E^2\}. \quad (5)$$

Wenn man die Gleichung kürzt und den Koeffizienten $f_E^2 = 0$ setzt, dann verbleibt die Zustandsgleichung dritter Ordnung:

$$P = 3K_0 f_E (1+2f_E)^{5/2} \{1 + 3/2 (K' - 4) f_E\}. \quad (6)$$

Die Gleichung hängt nun mehr von drei Parametern V_0 , K_0 , und K' ab. Der Parameter K'' hat einen implizierten Wert, der sich aus folgender Beziehung:

$$K'' = -1/K_0 \{(3-K')(4-K') + 35/9\} \quad (7)$$

berechnet. Um auf die Zustandsgleichung zweiter Ordnung zu kommen, wird zusätzlich noch der Parameter $f_E = 0$ gesetzt, indem K' ein fixer Wert zugeteilt wird:

$$K' = 4. \quad (8)$$

Somit kommt die Birch-Murnaghan Zustandsgleichung zweiter Ordnung zu Stande:

$$P = 3K_0 f_E (1 + 2 f_E)^{5/2}. \quad (9)$$

Diese stark gekürzte Version der Gleichung hängt nur mehr von den Parametern V_0 und K_0 ab.

Der Stress, der auf einen Kristall in einer Druckzelle ausgeübt wird, wird mit σ beschrieben. Die Belastung eines Kristalls durch Stress resultiert in der Längenveränderung der Achsen und wenn möglich auch in der Veränderung der Winkel. Folglich kommt es auch zu unterschiedlichen Spannungen beziehungsweise Deformationen in einem Kristall, die mit dem Buchstaben ε abgekürzt werden. Diese beiden Tensoren stehen in folgender Beziehung zueinander:

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl}. \quad (10)$$

In diesem Fall ist s das elastische Modul. Da in einer Druckzelle im Idealfall nur hydrostatische Bedingungen herrschen, verändert sich die Beziehung wie folgt:

$$\varepsilon_{ij} = -P s_{ijkk} \quad (11)$$

Die Volumensänderung, die einer Elementarzelle widerfährt, lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\Delta V/V = \varepsilon_{ii} = -P s_{ii kk}. \quad (12)$$

Daraus lässt sich die isothermale Volumenskompressibilität $s_{ii kk}$ ableiten. Aus den einzelnen Termen von s lässt sich das Kompressionsmodul K ableiten:

$$K = (s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2s_{12} + 2s_{13} + 2s_{23})^{-1}. \quad (13)$$

Das gilt für alle Kristallsysteme. Die lineare Kompressibilität β_1 dient zur Beschreibung der Beziehung von linearer Kompressibilität zu elastischer Nachgiebigkeit. Für alle Symmetrien, die höher als das monokline Kristallsystem sind, genügt die lineare Kompressibilität der Achsen, um die Zelle unter erhöhtem Druck oder Temperatur zu beschreiben. Beim triklinen und monoklinen Kristallsystem sind jedoch nicht nur die Achsen veränderbar, sondern auch ein oder alle Winkel. Dadurch benötigt man den vollständigen Deformationstensor sowie die graphische Darstellung als Deformationsellipsoid.

Verfeinerung der parametrisierten Zustandsgleichungen

Die Daten, die mit Hilfe der Zustandsgleichung erhalten werden, müssen angepasst werden, da ansonsten systematische Fehler auftauchen. Das geschieht mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Least-Squares-Method). Dabei wird ein Wert als abhängige Variable definiert, zum Beispiel P , und die restlichen Parameter der Zustandsgleichung sind die zu verfeinernden Parameter. Diese Methode minimiert die gewichtete Summe der Unterschiede zwischen gemessenem und errechnetem Druck bei einem bestimmten Volumen. Wenn man nicht lineare Messwerte verfeinern will, dann nähert man sich durch viele Wiederholungen einem minimalen χ_w^2 -Wert an. Dieser hat seinen idealen Wert bei $\chi_w^2 = 1$.

Die Messungenauigkeiten bestehen aus Abweichungen in der Temperatur, im Volumen, im Druck und in der Messtechnik, die jeweils unterschiedliche Gewichtungen haben. Im Endeffekt kann man den gesamten Fehler mit folgender Beziehung beschreiben:

$$\sigma^2 = \sigma_p^2 + \sigma_v^2 (K/V)^2 + \sigma_T^2 (\alpha K)^2. \quad (14)$$

Die Variable α steht für den thermalen Volumens-Expansionskoeffizienten und K für das isothermale Kompressionsmodul der Probe. Die thermische Abweichung kann man bei dieser Beziehung vernachlässigen und dadurch verbleiben nur die Abweichung des Drucks und des Volumens.

Der f-F-Plot

Der Plot ist eine graphische Darstellung, die es dem Betrachter ermöglicht, eine Einschätzung über die zu fittenden EoS-Daten zu geben. Im Besonderen ist es möglich, den Einfluss von K' beziehungsweise K'' zu sehen. Diese graphische

Darstellung kann mit jeder Zustandsgleichung gemacht werden, die auf der Euler'schen Definition von finiter Spannung/Strain f_e basiert. Die Dehnung definiert sich mit der Änderung der Form eines Objekts. Angegeben wird diese Änderung der Länge pro Längeneinheit. F_E , der „normalisierte Stress“, der in GPa beschrieben wird, definiert sich wie folgt:

$$F_E = P/3 f_e (1+2 f_e)^{5/2} . \quad (15)$$

Vereinfacht gesagt, wird auf der x-Achse V/V_0 und auf der y-Achse P (GPa) geplottet. Der Schnittpunkt der Achse, auf der die Datenpunkte liegen, mit der F-Achse (= y-Achse) zeigt den K_0 -Wert an. Um korrekte f-F-Plots zu erhalten, ist es wichtig V_0 zu kennen. Mit einem falschen V_0 -Wert wird die gesamte Zustandsgleichung beeinflusst und die f-F-Plots zeigen eine falsche Steigung beziehungsweise Krümmung. Wenn die Datenpunkte in dem Plot, entlang einer horizontalen Gerade verlaufen, also einen stetigen Verlauf in F zeigen, dann ist $K'= 4$ und die Daten werden mit einer Zustandsgleichung der zweiten Ordnung erfolgreich gefittet. Wenn die Gerade jedoch eine Steigung hat, dann werden die Daten am besten durch eine Zustandsgleichung der dritten Ordnung gefittet.

Wenn es bei Messungen zu einer Phasenumwandlung kommt, dann kann die zweite Phase nicht in einem f-F-Plot dargestellt werden, da hierfür ein korrektes V_0 benötigt wird.

3. Messergebnisse

Beide Phasen reagieren auf Druckerhöhung mit einer Phasenumwandlung. Nach den Messungen am Diffraktometer sind die Auswertung der gemessenen Daten der nächste Schritt. Um die Zustandsgleichung zu berechnen, wurde das Programm EoSFit 5.2 von Ross Angel (Angel 2011a) benutzt. Allgemein zeigte sich beim Übergang von der Niedrigdruck- in die Hochdruck-Phase ein unstetiger Abfall der a- und c-Achsen und des β -Winkels, aber die b-Achse zeigt einen sprunghaften Längenzuwachs. Ein ähnliches Verhalten beobachteten auch Nestola et al. (2008), Arlt et al. (2000a) und Angel et al. (1994) bei natürlichem Spodumen.

3.1 $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$

Die Messergebnisse, inklusive gemessenen Druck, befinden sich im Anhang in Tabelle A1. Der Druck wurde innerhalb der Zelle mit Hilfe von orientierten Quarzplättchen und deren Volumina, gemessen. Der Messbereich erstreckt sich von 10^{-4} bis 8,98 GPa. Die Messreihe besteht aus insgesamt zwei Zellladungen. Die Messreihe y-1 umfasst acht Messungen unter Druck und eine V_0 -Messung, die ausschließlich Reflexe der Niedrigdruck-Phase enthalten. Die Messserien x-1 und x-2 umfassen 14 Messpunkte unter Druck und eine V_0 -Messung.

In den Grafiken ist ersichtlich, dass sich eine Phasentransformation bei $\sim 5,3$ GPa vollzogen hat. Alle gemessenen Parameter zeigen eine deutliche Änderung. Im Vergleich dazu findet die Phasenumwandlung von natürlichem Spodumen von C2/c zu $\text{P}2_1/\text{c}$ bei $\sim 3,2$ GPa statt (Ullrich et al., 2009). Die a- und c-Achsen verkürzen sich unter Druck, beim kritischen Druck werden die Achsen sprunghaft kleiner. Eine Besonderheit zeigt die b-Achse, die eine Elongation nach der Phasentransformation aufweist. Der β -Winkel wird bei Druckerhöhung etwas größer und steigt nach einem Sprung, bei dem der Winkel kleiner wird, wieder stetig an. Der natürliche Spodumen zeigt ähnliches Verhalten, was seine Phasentransformation und die damit einhergehenden Veränderungen in den Achsenlängen betrifft. Es handelt sich bei der Phasenumwandlung um eine Transformation erster Ordnung, mit einer Volumens-Diskontinuität von $\Delta V = 3,5$ %.

EoS

Um ein besseres Verständnis für das Verhalten der Phasen zu erhalten wurden die Ergebnisse mit der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung und mit einer Ausgleichsrechnung (engl.: fitting) nach der Methode der kleinsten Quadrate (engl.: method of least squares) angepasst. Im Vorhinein wurde ein f-F-Plot erstellt, um herauszufinden, welche Zustandsgleichung am besten geeignet ist, um die Daten zu beschreiben. Den Punkten entsprechend wurde eine gewichtete Regressionslinie gesetzt, die eine geringe Steigung von ca. 2,3 GPa zeigt. Das bedeutet, dass für eine Verfeinerung die Zustandsgleichung zweiter oder dritter Ordnung angenommen werden kann, da K' keinen großen Einfluss auf die Zustandsgleichung hat (Angel, 2000). Für einen korrekten f-F-Plot wird das korrekte V_0 benötigt, daher konnte für die Hochdruck-Phase kein zufriedenstellender Plot erstellt werden.

Man kann Zustandsgleichungen mit Druck- und Volumen-Daten erstellen, oder mit gemessenen Druck und Achsenlängen. So kann für jede einzelne Achse die passende Zustandsgleichung berechnet werden.

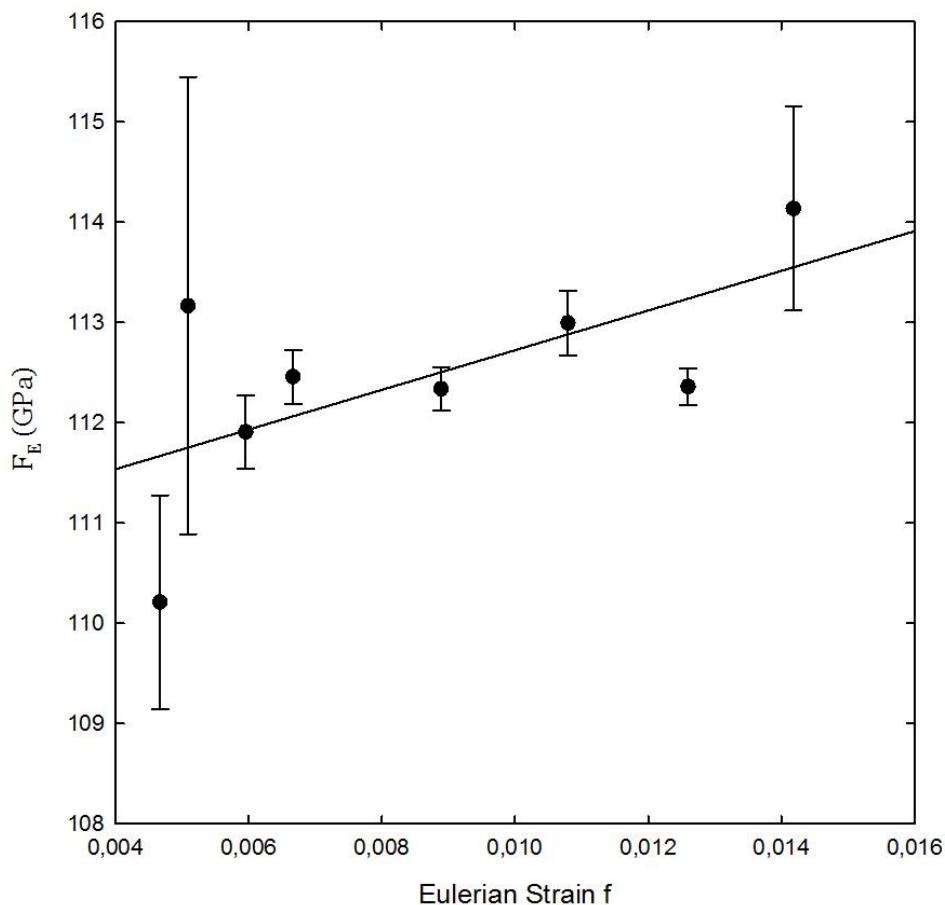


Abbildung 16: f-F-Plot der Phase LiAlGe₂O₆

Für die erste Phase ergaben sich 15 Datenpunkte. Die Verfeinerung der ersten Phase erzielte anfangs keine guten Ergebnisse, da sie aus zwei Messreihen mit unterschiedlichen Proben und Stempelzellen zusammengesetzt ist. Deshalb wurde zuerst die Messreihe-y1 verfeinert. Ich habe eine zweite V_o -Messung (mit dem Kristall in Abbildung 17) durchgeführt, um auch für die Messreihe x ein passendes V_o zu erhalten. Für die zweite Phase, nach der Transformation, standen genügend Messpunkte zur Verfügung. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 3.1 ersichtlich. Um gute Ergebnisse bei der Verfeinerung zu erzielen, mussten die „Ausreißer“ bei jedem Datensatz weggelassen werden, da diese die Ergebnisse verschlechtern. So wurden für die Niedrigdruck-Phase nur Datenpunkte aus der Messreihe-y verwendet. Da es die geringe Steigung der Regressionsgeraden im f-F-Plot erlaubt, die Daten mit einer Zustandsgleichung zweiter oder dritter Ordnung zu verfeinern, wurden bei jeder Achse sowie beim Volumen Berechnungen mit beiden Zustandsgleichungen durchgeführt und die Werte mit den besten Ergebnissen ausgewählt.

Die Tabelle 3.1 zeigt neben V_o und l_o , auch K_o , K' , χ_w^2 , R_w und $\Delta_{\max} P$. Die Werte χ_w^2 , R_w und $\Delta_{\max} P$ sind ausschlaggebend für die Qualität des Fits. $\Delta_{\max} P$ zeigt die größte Abweichung einer Messung vom berechneten Wert. Der χ_w^2 Wert hat sein Optimum bei 1 erreicht. Das zeigt, dass die Fehler richtig bewertet wurden und die Zustandsgleichung zu den gemessenen Daten passt. Wenn der Wert <1 ist, dann könnte das heißen, dass die Fehler im Datensatz zu groß angenommen wurden. Ist der Wert allerdings >1 , dann entspricht die Zustandsgleichung nicht den Daten und deren Fehlern. Die Fehler der Daten wurden unterschätzt.

Das Programm verfeinert die Daten in mehreren Zyklen, in denen man, je nach Zustandsgleichung, immer mehr Parameter zur Verfeinerung frei geben kann. Erst wenn alle Parameter verfeinert wurden, die für die jeweilige Zustandsgleichung Sinn machen, erhält man das endgültige Ergebnis.

Graphiken, mit allen gemessenen Datenpunkten, jedoch ohne Zustandsgleichung, befinden sich im Anhang.

LiAlGe₂O₆	V _o , l _o	K _o	K'	χ_w^2	R _w	$\Delta_{\max} P$
V _{lp}	420,34(4)	112,7(5)	4	1,56	0,52%	-0,028
V _{hp}	403,9(2)	123(1,6)	4	1,50	0,43%	0,108
a _{lp}	9,898(1)	139,1(2,4)	4	10,49	1,71%	0,089
a _{hp}	9,726(1)	231,1(3,6)	4	0,62	0,49%	0,141
b _{lp}	8,4015(7)	91(2)	8 (1)	1,47	0,94%	-0,072
b _{hp}	8,603(3)	121(3)	4	1,62	0,87%	-0,164
c _{lp}	5,4022(3)	115(2)	6,2 (8)	0,84	0,61%	0,036
c _{hp}	5,111(1)	104,1(1,4)	4	0,95	0,50%	0,185

Tabelle 3.1

Im Vergleich zu den Ergebnissen in Tabelle 3.1, die Ergebnisse von Ullrich et al. 2009 für natürlichen Spodumen:

Niedrigdruck-Phase: $K_{ov} = 142,5(5)$ GPa

Hochdruck-Phase: $K_{ov} = 79,2(2)$ GPa

Es ist ersichtlich, dass sich die Kompressionsmodule gegenläufig zu der hier gemessenen Ge-Analogphase verhalten. Das könnte an der umgekehrten Zentrierung des Raumgitters und der Veränderung eben dieses nach der Phasenumwandlung liegen. Da der natürliche Spodumen eine Umwandlung von C2/c zu P2₁/c unter Druckerhöhung durchläuft, ist beim Ge-Spodumen die Transformation von P2₁/n zu einem C-zentrierten Gitter, wie bei anderen Pyroxenen (zum Beispiel bei Arlt et al., 1998), eine Erklärung für dieses Verhalten. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

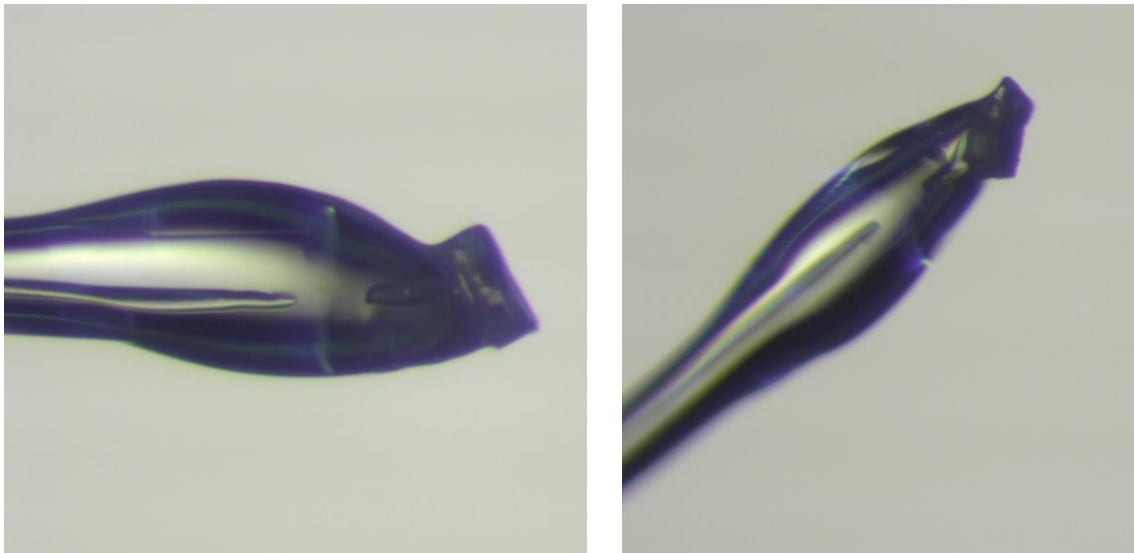


Abbildung 17: Zeigt den $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ Einkristall, auf einem Glasfaden, der für die Raumdruckmessung verwendet wurde. Maße des Kristalls: $100 \times 60 \times 50 \mu\text{m}$

Auf den folgenden Seiten befinden sich Grafiken, die die gemessenen Werte der Zellparameter in Abhängigkeit des Drucks darstellen.

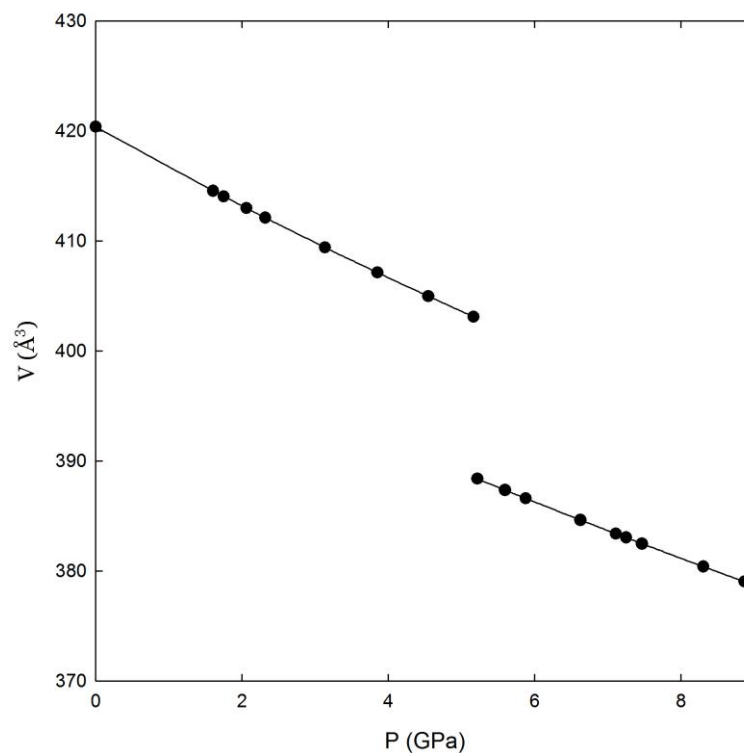


Abbildung 18: Abhängigkeit des Volumens vom Druck. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

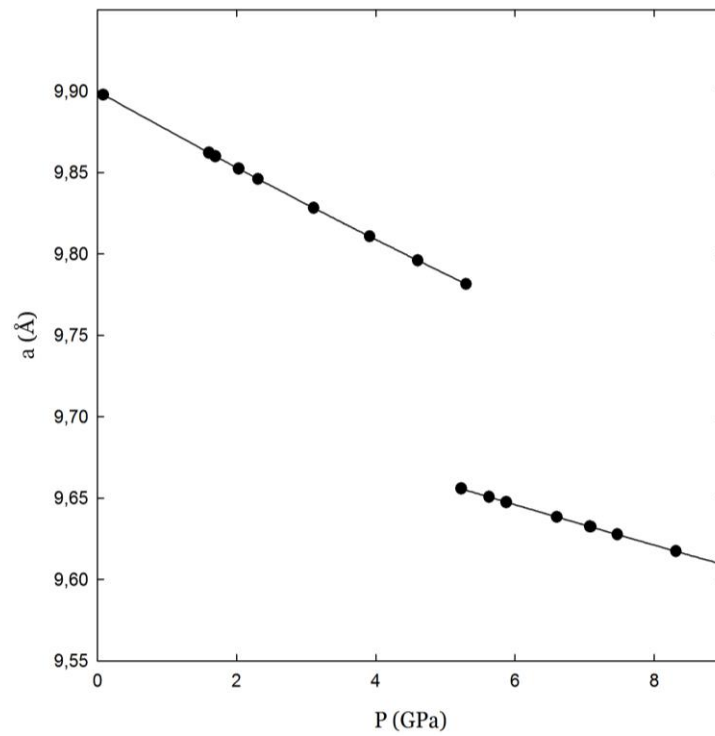


Abbildung 19: Abhängigkeit der a-Achse vom Druck. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße

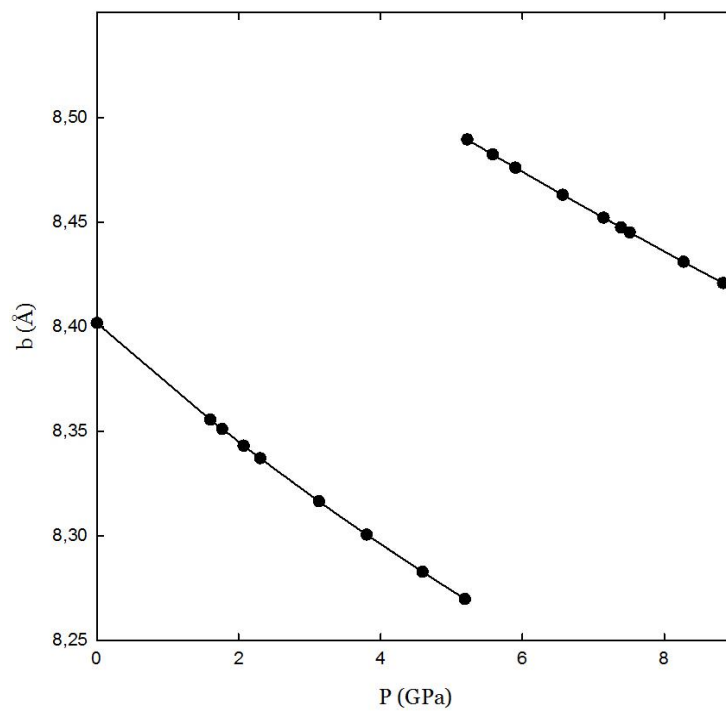


Abbildung 20: Abhängigkeit der b-Achse vom Druck. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

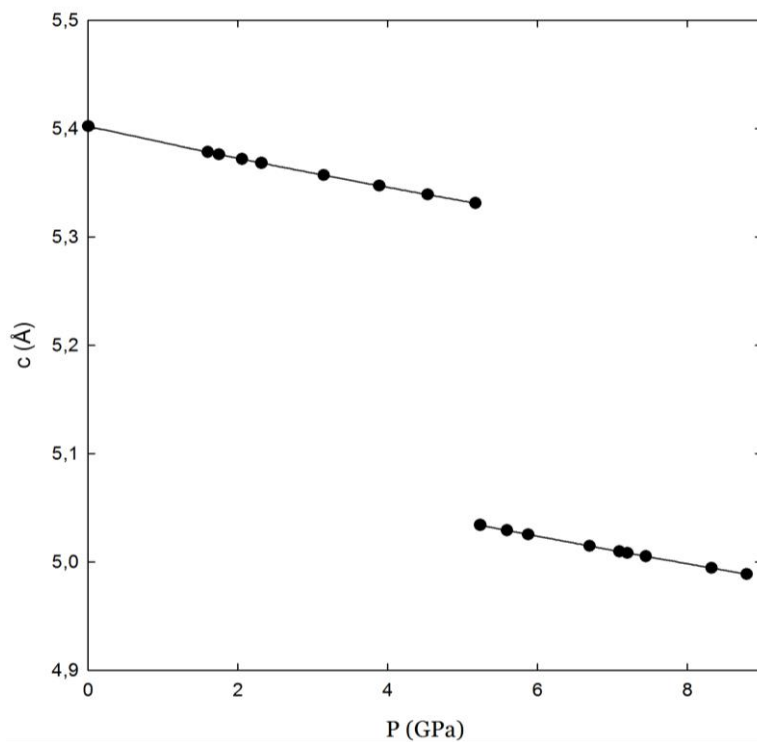


Abbildung 21: Abhängigkeit der c-Achse vom Druck. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

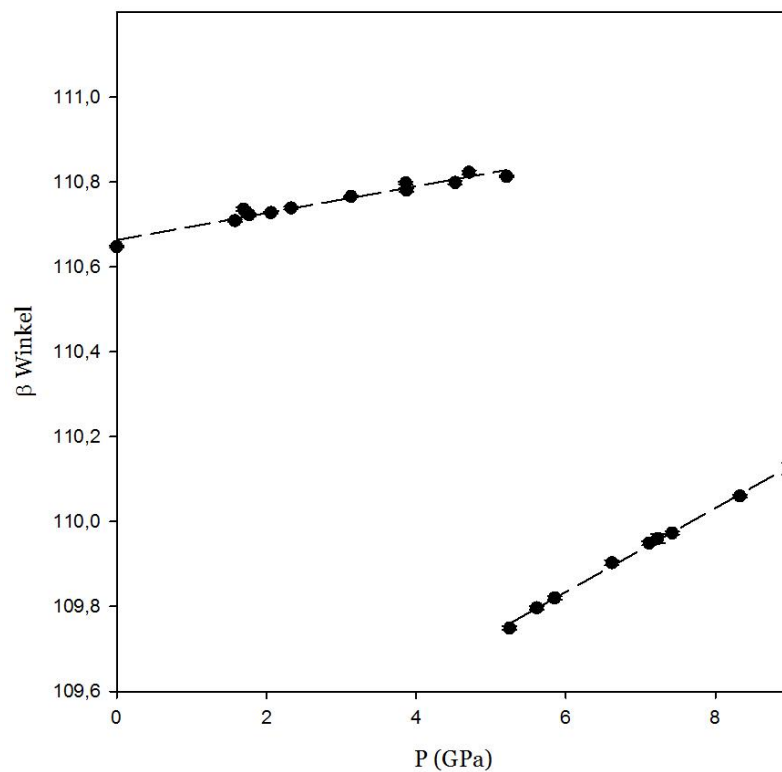


Abbildung 22: Abhängigkeit des β -Winkels vom Druck. Die gestrichelte Regressionslinie dient zur Führung des Auges.

Spontaner Strain

Für beide Phasen wurde der spontane Strain e_{ij} berechnet. Um den Strain bei Phasenumwandlungen innerhalb der monoklinen Symmetrie zu berechnen, werden folgende Gleichungen benutzt (Carpenter et al., 1998):

$$e_{11} = a_{\text{obs}}/a_{\text{calc}} - 1 \quad (16)$$

$$e_{22} = b_{\text{obs}}/b_{\text{calc}} - 1 \quad (17)$$

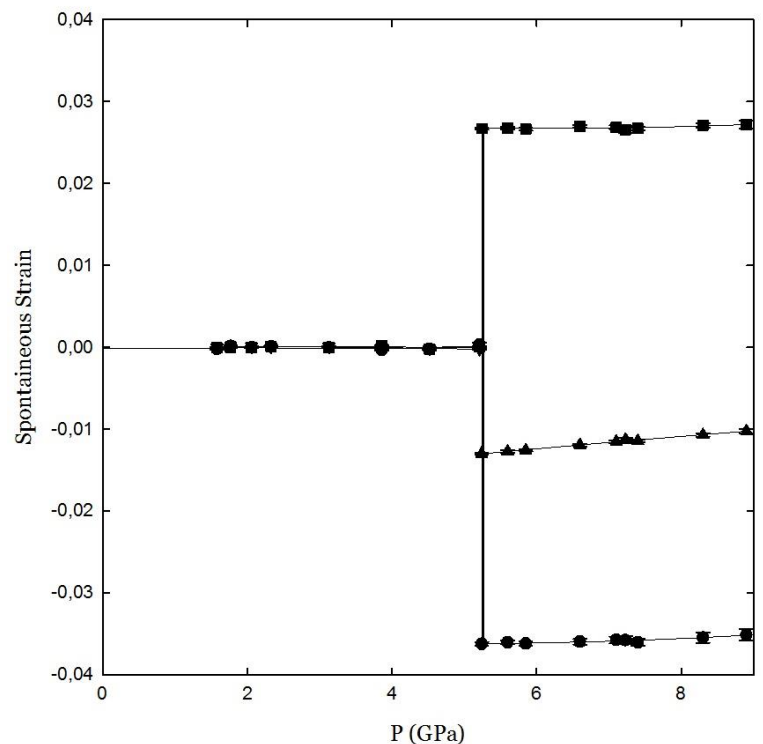
$$e_{33} = c_{\text{obs}} \sin\beta_{\text{obs}}/c_{\text{calc}} \sin\beta_{\text{calc}} - 1 \quad (18)$$

$$e_{13} = 1/2 (c_{\text{obs}} \cos\beta_{\text{obs}}/c_{\text{calc}} \sin\beta_{\text{calc}} - a_{\text{obs}} \cos\beta_{\text{calc}}/a_{\text{calc}} \sin\beta_{\text{calc}}) \quad (19)$$

$$e_v = (V_{\text{obs}} - V_{\text{calc}})/V_{\text{calc}} \quad (20)$$

Der Strain wurde für das Volumen und für die a- und b-Achse berechnet. Die Subskription $_{\text{obs}}$ kennzeichnet die gemessenen Werte der Zellparameter. Die anderen Werte entsprechen den Parametern, die mit Hilfe des EoS-Fit Programmes extrapoliert wurden. Der Strain bestätigt durch den sprunghaften Verlauf eine Transformation erster Ordnung bei $\sim 5,3$ GPa. Nach der Transformation verkürzen beziehungsweise verlängern sich Achsen und somit auch das Volumen unterschiedlich. Deutlich zu sehen ist die Verlängerung der b-Achse nach der Phasenumwandlung. Auch das unterschiedliche Kompressionsverhalten der a-Achse in der Niederdruck- und Hochdruck-Phase kommt zur Geltung. Diese Grafik bestätigt die Ergebnisse der Tabelle 3.1.

Abbildung 23: Spontaner Strain als Funktion des Drucks für $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$. e_v = Kreise, e_{11} = Dreiecke, e_{22} = Quadrate. Die Messfehler liegen in der Größenordnung der Symbole oder darunter.



3.2 LiCrGe₂O₆

Die Messergebnisse befinden sich im Anhang in Tabelle A2. Die Druckbestimmung erfolgte auf dieselbe Methode wie bei der ersten Probe. Bei der Probenvorbereitung dieser Phase ergaben sich anfangs einige Fehlversuche. Es kam zu schlecht geladenen Zellen, die letztendlich in mehreren Zellladungen endeten. Bei einigen wurden Kristalle von der Dichtung eingeklemmt, ein Problem welches sich besonders beim Quarz in einer Verbreiterung der Banden und schlechteren Messergebnissen äußert (Angel et al., 1997). Folglich musste die Zelle öfters neu geladen werden und es kam zu insgesamt acht Ladungen, mit sechs verschiedenen Probenkristallen. Von den acht Ladungen wurden nur fünf in dieser Arbeit verwendet und es fließen auch nur Messpunkte aus diesen Messungen in die Verfeinerung mit ein. Um das Volumen bei Raumdruck zu bestimmen, wurde ein Kristall an einem Glasfaden gemessen. Bei der sechsten Ladung wurden die Messpunkte retrograd (von 8,6 GPa bis 2,7 GPa) aufgenommen und dabei ließ sich eine Hysteresis beobachten, die in der Abbildung 31 besonders gut zu sehen ist. Der Druckbereich erstreckt sich insgesamt von 10^{-4} bis 8,6 GPa und es wurden 21 Reflexe gemessen. Es kommt auch hier zu einer Phasentransformation erster Ordnung bei $\sim 2,9$ GPa.

Eine Besonderheit stellen die bei 2,83 GPa auftretenden Lamellen dar. Sie heben sich durch eine starke dunkelgrüne Färbung hervor. Die Vermutung ist naheliegend, dass es sich bei den Lamellen um bereits transformierte Domänen handelt, also eine Koexistenz beider Phasen optisch sichtbar ist. Ähnliches wurde auch bei Li(Al_{0,53}Ga_{0,47})Si₂O₆ in einem Druckbereich von ca. 1,8 GPa (Nestola et al., 2008) beobachtet. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist das Auftreten einer Phasenumwandlung erster Ordnung und das damit einhergehende Puffern des Drucks (Arlt et al., 2000b). Dies konnte jedoch nur bei einer Ladung beobachtet und fotografiert werden.

Eine Ausnahme stellt wie zuvor die b-Achse dar, die diesmal nur geringfügig größer wird. Die spontane Volumens-Reduktion und die Koexistenz beider Phasen sind ein deutliches Anzeichen für eine Phasenumwandlung erster Ordnung (Arlt und Angel, 2000). Die Volumens-Diskontinuität beträgt $\Delta V = 2,3$ %.

EoS

Bevor die Daten mit dem Programm EoSFit verfeinert wurden, wurde ein f-F-Plot erstellt, um zu sehen, welche Zustandsgleichung die Daten am besten beschreibt. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 3.2 ersichtlich. Es wurden dieselben Parameter wie bei $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ verfeinert. Die etwas größeren Fehler von K_0 (besonders bei den Achsen) lassen sich auf die geringe Anzahl an Datenpunkten (Nestola et al., 2008) und die vielen Zellladungen mit unterschiedlichen Proben zurückführen.

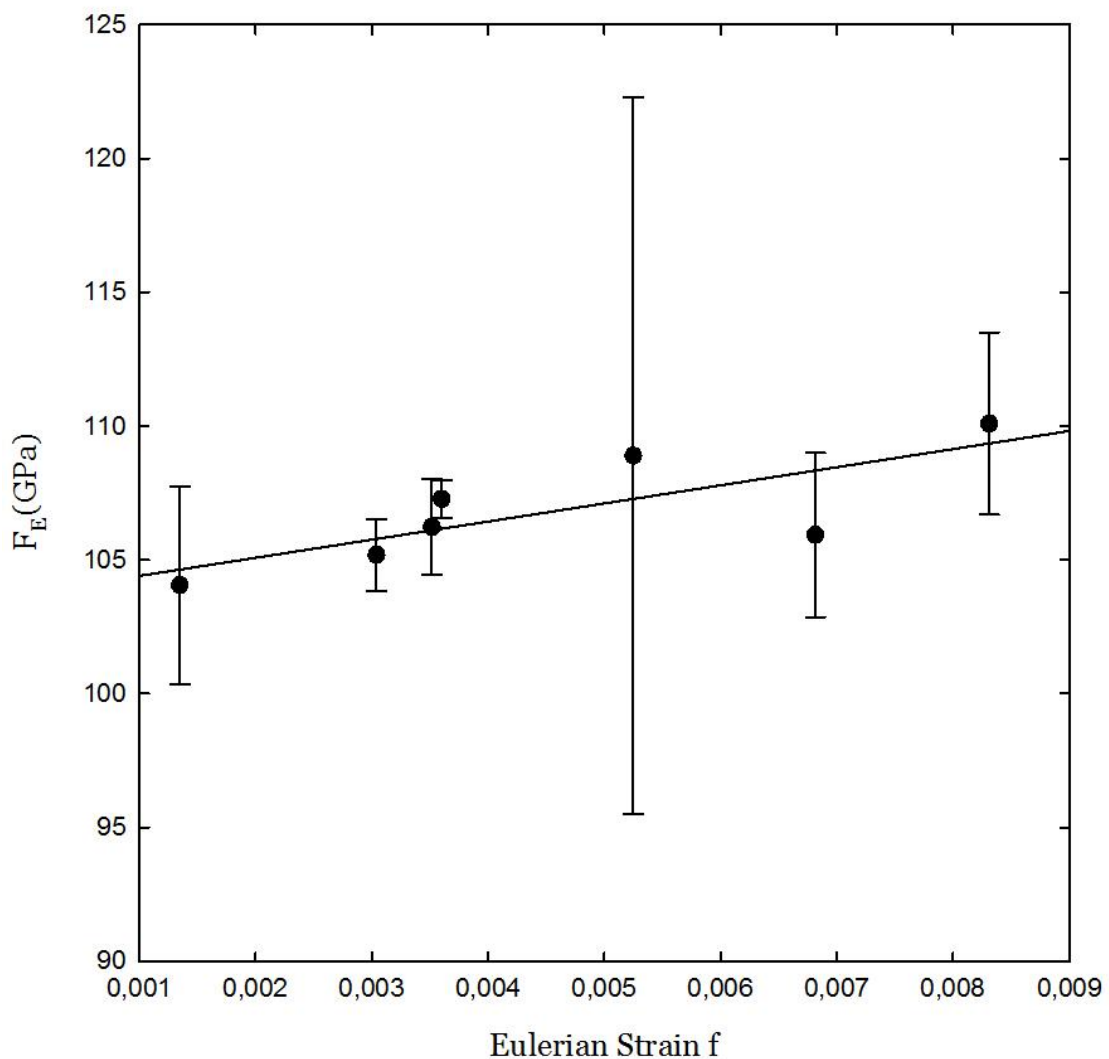


Abbildung 24: Der f-F-Plot der Phase $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$

Alle Daten wurden einheitlich mit der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung zweiter Ordnung verfeinert. Die geringe Steigung der angepassten Regressionslinie ermöglicht es, die Daten mit einer Zustandsgleichung zweiter oder dritter Ordnung zu berechnen. Der fixierte K' Wert ergab die besten Ergebnisse und die kleinsten Fehler. Im Zuge der Verfeinerung wurden gewisse Messpunkte aus der Verfeinerung entfernt, da es sich um offensichtliche „Ausreißer“ handelt, die die Ergebnisse verschlechtert haben. Die unten aufgeführten Grafiken zeigen lediglich die bearbeiteten Werte, die zur Verfeinerung verwendet wurden.

Auch diese Phase verhält sich genauso wie die erste Phase bezüglich ihres Kompressionsmoduls. Bei beiden in dieser Arbeit untersuchten Phasen ist die Hochdruck-Variante die mit der höheren Kompressibilität.

Die Grafiken, mit allen gemessenen Datenpunkten, jedoch ohne Zustandsgleichung, befinden sich im Anhang.

Abbildung 25: Im grünen Kristall sind zwei dunklere Lamellen sichtbar..



LiCrGe₂O₆	V_0, l_0	K_0	K'	χ_w^2	R_w	$\Delta_{\max} P$
V_{lp}	432,38(8)	106(2)	4	0,41	1,21%	0,064
V_{hp}	421,6(1)	114,5(7)	4	1,46	0,70%	0,067
a_{lp}	9,805(1)	107,1(3,6)	4	1,13	2,53%	-0,069
a_{hp}	9,546(1)	105,2(8)	4	2,04	0,82%	-0,071
b_{lp}	8,7219(9)	115(4)	4	0,51	2,36%	0,334
b_{hp}	8,731(1)	112(1)	4	1,08	0,99%	-0,139
c_{lp}	5,3440(7)	94(4)	4	1,32	3,46%	0,215
c_{hp}	5,1768(8)	96,7(9)	4	1,68	1,10%	-0,151

Tabelle 3.2

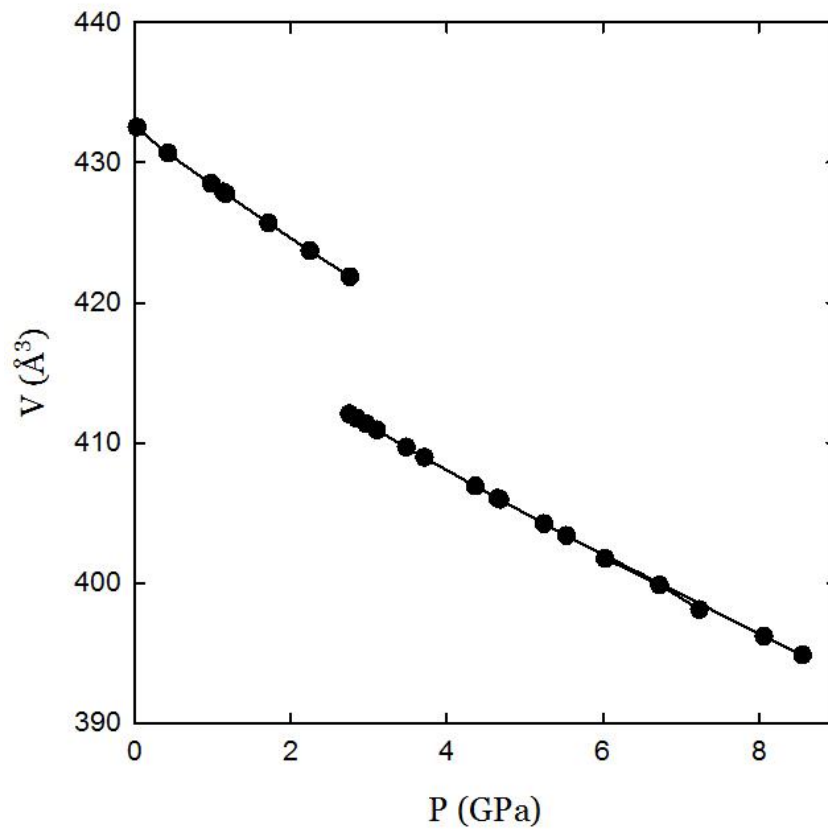


Abbildung 26: Abhängigkeit von V zum Druck. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

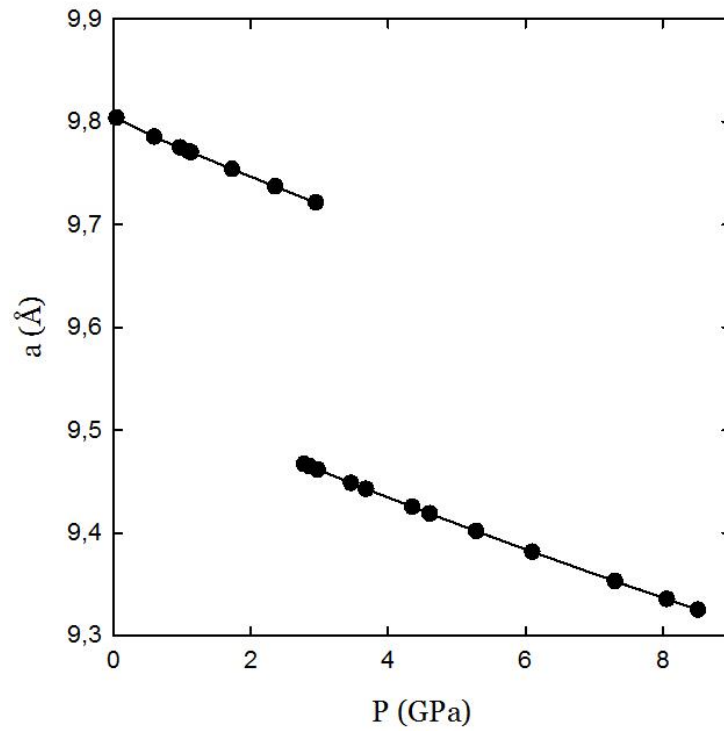


Abbildung 27: Abhängigkeit der a-Achse vom Druck. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

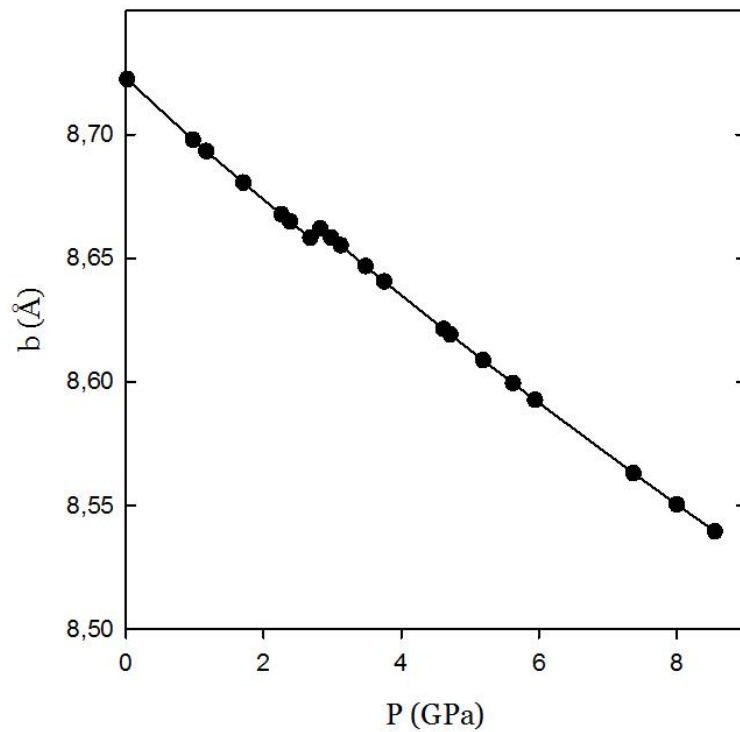


Abbildung 28: Abhängigkeit der b-Achse vom Druck. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

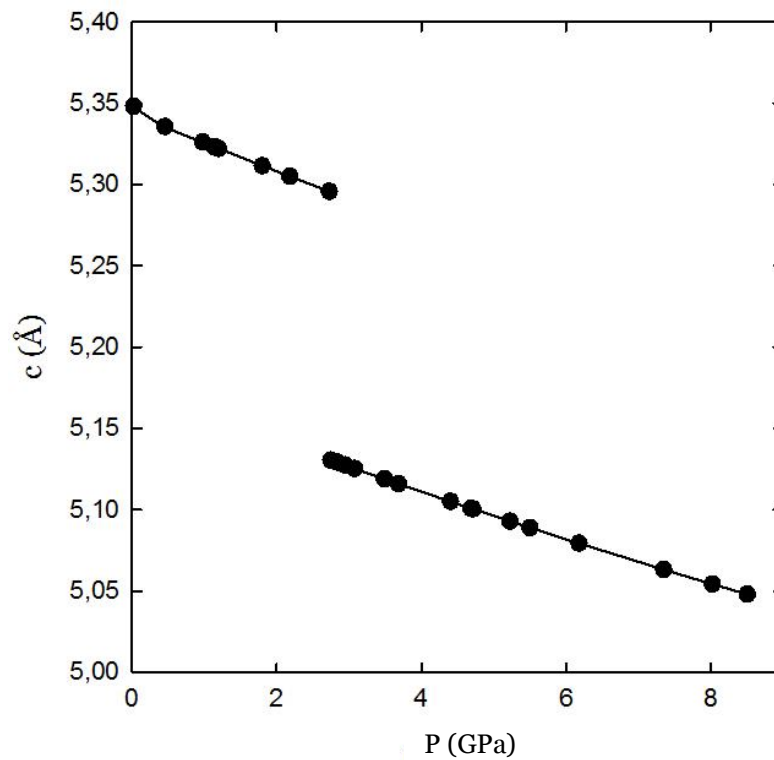


Abbildung 29: Abhängigkeit der c-Achse vom Druck. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

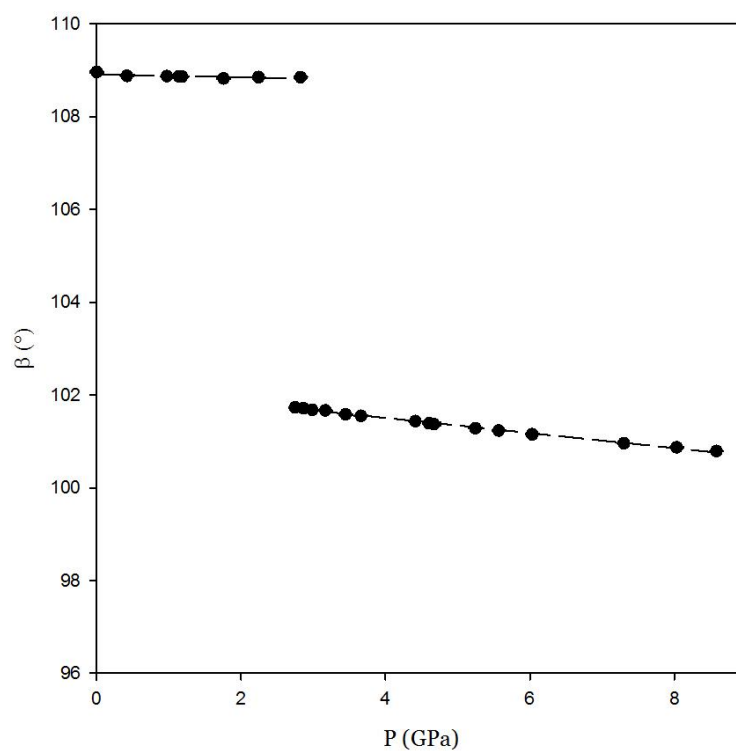


Abbildung 30: Abhängigkeit des β -Winkels vom Druck. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße. Die gestrichelte Regressionslinie dient als Führung für das Auge.

Spontaner Strain

Für diese Phase wurde der Strain auf dieselbe Art und für dieselben Parameter wie bei $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ berechnet. Es zeigt sich der Nutzen dieser Grafik, da das Verhalten des Volumens auf Anstieg erkennbar ist. Da bei dieser Verbindung der kritische Druck früh eintritt, lässt sich allein durch die grafische Darstellung der gefitteten Parameter in Abhängigkeit des Drucks, das Verhalten einzelner Parameter nicht genau erkennen. In dieser Grafik werden die Ergebnisse der Verfeinerung bestärkt. Das Volumen zeigt einen Anstieg, bedingt durch die Änderung des Kompressionsmoduls, nach der Phasenumwandlung. Die a- und b-Achse haben vor und nach der Phasenumwandlung sehr ähnliche Kompressionsmodule.

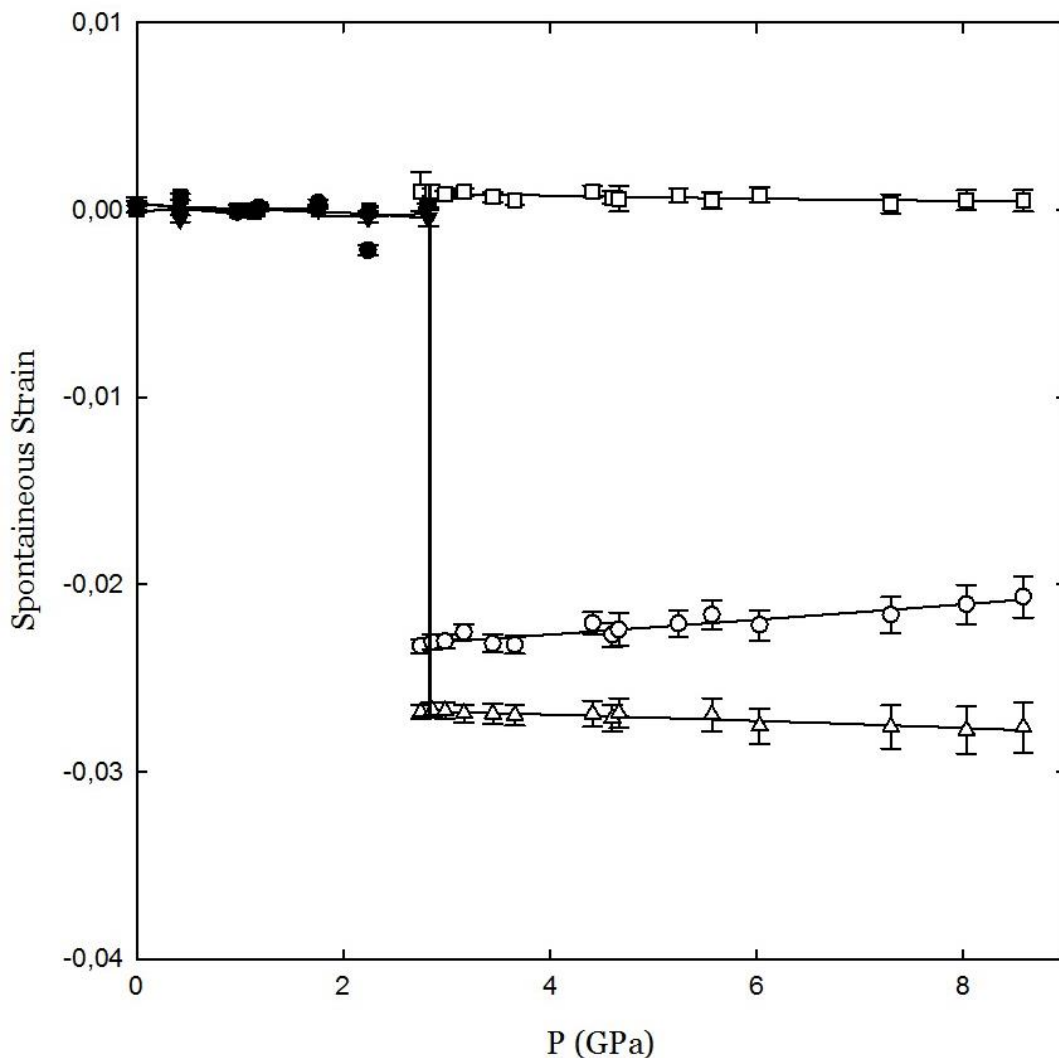


Abbildung 31: Spontaner Strain als Funktion des Drucks bei $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$. e_v = Kreise, e_{11} = Dreiecke, e_{22} = Quadrate.

4. Schlussfolgerungen

Im Verlauf der Messungen zeigte sich, dass beide Verbindungen, $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ und $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$, eine sprunghafte Phasentransformation erster Ordnung durchlaufen.

Der kritische Druck liegt bei ca. 5,3 beziehungsweise 2,9 GPa. Durch Zuhilfenahme der Zustandsgleichung von Birch und Murnaghan, konnten die Volumen- und Längen-Daten erfolgreich gefittet werden.

Bei $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ beschrieb die Zustandsgleichung zweiter Ordnung die Daten ausreichend, jedoch konnte bei wenigen Ausnahmen die Zustandsgleichung dritter Ordnung bessere Ergebnisse erzielen. Dies deckte sich auch mit den Ergebnissen des f-F-Plots. Auch der Spontane Strain-Plot erhärtete die Ergebnisse der Verfeinerung. Die Fits der Niedrigdruck-Daten basieren ausschließlich auf den Messdaten der y-Serie, da eine Zusammenlegung der Datenpunkte keine zufriedenstellenden Ergebnisse gebracht hat. Dieser Ge-Spodumen verhält sich, trotz der neuen, für Pyroxene bisher unbekannten Raumgruppe, ähnlich wie natürlicher Spodumen. Wie in dem Strain-Plot der Phase $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ ersichtlich, zeigen a- und b-Achsen ähnliches Verhalten wie bei natürlichem Spodumen.

Die geringste Kompression und gleichzeitig der größte Sprung im Laufe der Transformation, finden in Richtung der c-Achse statt. Dabei werden die $(\text{GeO}_3)_n$ -Ketten stärker geneigt als zuvor. Die Neigung der Ketten kann aber erst nach der Phasentransformation das Maximum erreichen, da erst danach die b-Achse expandiert und dadurch den notwendigen Platz für die verdrehten und stark geneigten Ketten schafft. Durch die Verlängerung der b-Achse und die Kompression in a- und c-Richtung werden die Al-Oktaeder deformiert.

Die a-Achse zeigt nach der sprunghaften Phasenumwandlung eine Veränderung im Kompressionsmodul. Bei natürlichem Spodumen hat die a-Achse ein K_0 von 124,0 (4) GPa in der Niedrigdruck-Phase und in der Hochdruck-Phase ein K_0 von 76 (3) GPa (Ullrich et al., 2010). Das in dieser Arbeit gemessene Ge-Analogon verhält sich gegenläufig, $K_0 = 139,1$ (2,4) GPa in der Niedrigdruck-Phase und $K_0 = 231,1$ (3,6) GPa in der Hochdruck-Phase. Das zeigt, dass die a-Achse nach der

Transformation relativ steif wird. Der β -Winkel steigt stetig bis zur Phasentransformation und nach einer sprunghaften Verkleinerung, steigt er weiter an.

Möglich ist auch, dass es bei der Li-Position wieder zu einer 6-fach Koordination kommt, wie ursprünglich beim C-zentrierten Spodumen. Dies ist ein weiterer offener Punkt, der in zukünftigen Untersuchungen zu berücksichtigen ist.

Die Zellparameter von $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ weisen vor und nach der Phasenumwandlung für jeden einzelnen berechneten Parameter ein beinahe konstantes K_0 auf. Die größte Veränderung zeigt das Volumen, dies spiegelt sich auch im „Strain“-Plot wider. Es zeigt nach der Transformation ein höheres K_0 . Die b-Achse verlängert sich nach der Phasenumwandlung nur gering. Der β -Winkel bleibt vor der Transformation beinahe konstant und fällt nach der Transformation ab.

Bei der Verbindung $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$, ereigneten sich auf Grund von mangelnder Erfahrung einige unerwartete Probleme, die zu einer negativen Beeinflussung der Messergebnisse geführt haben könnten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Hochdruck-Strukturen aufgenommen. Um die Ergebnisse zu vervollständigen, wären noch die Strukturdaten beider Hochdruck-Phasen zu klären. Dies würde einen weiteren Einblick in das Verhalten der Li und Ge-Pyroxene unter Druck geben.

Anhang

Tabelle A1 Gemessen Gitterparameter für $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ in Abhängigkeit von P.

No.	$V_{\text{Qtz}} (\text{\AA}^3)$	P (GPa)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	β (\AA)	V (\AA ³)
y	112.996	0.0001	9.8978 (3)	8.4016 (6)	5.4021 (3)	110.648 (3)	420.37 (3)
x	112.996	0.0001	9.9044 (9)	8.4004 (7)	5.4060 (9)	110.64 (1)	420.93 (8)
y-1-p01	108.778 (7)	1.582 (7)	9.8620 (3)	8.3554 (6)	5.3783 (3)	110.709 (3)	414.55 (4)
x-2-p13	108.522 (9)	1.692 (7)	9.8612 (5)	8.3512 (8)	5.3751 (4)	110.736 (4)	413.98 (4)
y-1-p02	108.323 (9)	1.772 (9)	9.8599 (3)	8.3510 (6)	5.3761 (3)	110.723 (3)	414.03 (4)
y-1-p03	107.688 (3)	2.062 (3)	9.8523 (2)	8.3430 (5)	5.3718 (2)	110.728 (2)	412.97 (4)
y-1-p04	107.119 (3)	2.326 (3)	9.8460 (2)	8.3370 (6)	5.3682 (2)	110.739 (3)	412.10 (3)
x-2-p14	107.531 (10)	2.377 (10)	9.8521 (5)	8.3409 (8)	5.3687 (4)	110.748 (4)	412.56 (5)
x-1-p01	105.857 (10)	2.944 (5)	9.8240 (6)	8.3277 (5)	5.3626 (3)	110.719 (5)	410.35 (3)
y-1-p05	105.493 (4)	3.131 (4)	9.8282 (2)	8.3164 (5)	5.3569 (2)	110.766 (2)	409.40 (3)
x-2-p01	104.145 (14)	3.862 (8)	9.8111 (4)	8.3004 (6)	5.3456 (3)	110.798 (3)	406.96 (3)
y-1-p06	104.136 (6)	3.867 (6)	9.8107 (4)	8.3005 (8)	5.3472 (4)	110.781 (4)	407.12 (5)
y-1-p07	103.019 (5)	4.520 (5)	9.7960 (4)	8.2827 (9)	5.3390 (4)	110.799 (4)	404.97 (3)
x-2-p02	102.714 (10)	4.707 (10)	9.7942 (5)	8.2809 (8)	5.3352 (4)	110.823 (4)	404.44 (5)
y-1-p08	101.922 (30)	5.207 (3)	9.7815 (2)	8.2698 (5)	5.3312 (2)	110.813 (2)	403.10 (3)
x-2-p09	101.858 (21)	5.249 (26)	9.6558 (4)	8.4894 (8)	5.0339 (3)	109.749 (4)	388.36 (4)
x-2-p10	101.308 (18)	5.612 (26)	9.6507 (4)	8.4822 (8)	5.0291 (3)	109.797 (4)	387.35 (4)
x-2-p11	100.956 (25)	5.851 (34)	9.6475 (6)	8.4759 (12)	5.0253 (4)	109.820 (4)	386.59 (5)
x-2-p04	99.879 (39)	6.615 (57)	9.6384 (4)	8.4629 (7)	5.0147 (3)	109.903 (6)	384.63 (3)
x-2-p05	99.214 (7)	7.112 (10)	9.6325 (6)	8.4520 (11)	5.0096 (5)	109.949 (5)	383.38 (6)
x-2-p12	99.063 (21)	7.228 (32)	9.6324 (15)	8.4473 (29)	5.0083 (10)	109.960 (11)	383.03 (13)
x-2-p06	98.814 (10)	7.421 (15)	9.6276 (4)	8.4450 (7)	5.0052 (4)	109.973 (4)	382.47 (4)
x-2-p08	97.697 (11)	8.325 (10)	9.6174 (4)	8.4309 (6)	4.9943 (3)	110.060 (3)	380.39 (3)
x-2-p07	96.934 (22)	8.979 (40)	9.0693 (15)	8.4207 (27)	4.9886 (12)	110.125 (14)	379.02 (14)

Tabelle A2 Gemessene Gitterparameter für Li Cr Ge₂O₆ in Abhängigkeit von P.

No.	$V_{\text{Qiz}} (\text{\AA}^3)$	P (GPa)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	β (\AA)	V (\AA ³)
x	112,996	0,0001	9,804 (15)	8,722 (12)	5,348 (17)	108,962 (12)	432,5 (13)
x-5-p01	111,757 (16)	0,423 (12)	9,7855 (10)	8,7173 (12)	5,3356 (6)	108,878 (6)	430,66 (7)
x-3-p01	110,274 (13)	0,974 (9)	9,7750 (4)	8,6979 (5)	5,3261 (3)	108,873 (3)	428,49 (3)
x-1-p03	109,854 (21)	1,140 (17)	9,7714 (5)	8,6932 (6)	5,3233 (4)	108,868 (4)	427,88 (4)
x-1-p01	109,746 (8)	1,182 (7)	9,7705 (9)	8,6933 (9)	5,3222 (7)	108,863 (7)	427,77 (6)
x-1-p05	107,316 (70)	2,241 (70)	9,7370 (7)	8,6677 (9)	5,3050 (6)	108,851 (5)	423,71 (5)
x-6-p13	106,304 (17)	2,720 (17)	9,4668 (10)	8,6648 (9)	5,1305 (6)	101,729 (11)	412,06 (7)
x-6-p12	106,017 (11)	2,863 (11)	9,4649 (6)	8,6620 (11)	5,1291 (7)	101,712 (8)	411,75 (7)
x-6-p11	105,774 (27)	2,986 (28)	9,4615 (6)	8,6583 (8)	5,1274 (5)	101,680 (7)	411,34 (5)
x-6-p09	105,420 (62)	3,170 (64)	9,4585 (5)	8,6551 (8)	5,1253 (5)	101,667 (6)	410,92 (4)
x-6-p10	104,895 (31)	3,448 (33)	9,4484 (11)	8,6468 (15)	5,1189 (8)	101,580 (12)	409,70 (8)
x-6-p08	104,42 (13)	3,667 (19)	9,4427 (7)	8,6406 (12)	5,1159 (7)	101,548 (9)	408,96 (7)
x-6-p07	103,197 (13)	4,4137 (15)	9,4252 (6)	8,6283 (9)	5,1050 (5)	101,434 (7)	406,92 (5)
x-6-p06	102,881 (14)	4,605 (17)	9,4187 (13)	8,6213 (17)	5,1008 (10)	101,387 (14)	406,04 (11)
x-6-p04	101,870 (20)	5,244 (26)	9,4017 (9)	8,6088 (13)	5,0929 (7)	101,283 (10)	404,24 (8)
x-6-p03	101,372 (19)	5,569 (25)	9,3978 (10)	8,5995 (12)	5,0889 (7)	101,230 (12)	403,39 (9)
x-7-p01	100,698 (31)	6,030 (43)	9,3816 (7)	8,5927 (10)	5,0793 (7)	101,152 (10)	401,73 (8)
x-8-p02	99,731 (12)	6,724 (18)	9,3665 (3)	8,5761 (7)	5,0717 (3)	101,045 (3)	399,85 (3)
x-8-p01	99,050 (10)	7,238 (16)	9,3529 (7)	8,5631 (13)	5,0632 (6)	100,958 (7)	398,11 (7)
x-6-p02	98,051 (13)	8,032 (21)	9,3355 (5)	8,5505 (8)	5,5054 (5)	100,869 (6)	396,21 (5)
x-6-p01	97,394 (13)	8,582 (23)	9,3252 (4)	8,5396 (8)	5,0479 (4)	100,790 (5)	394,87 (5)

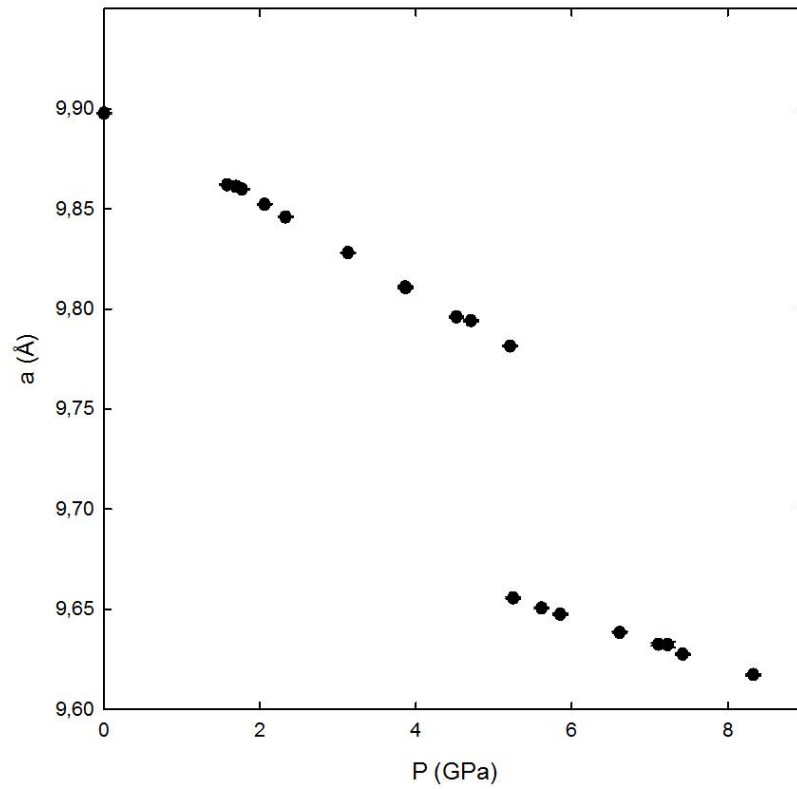


Abbildung 32: Abhängigkeit der a -Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

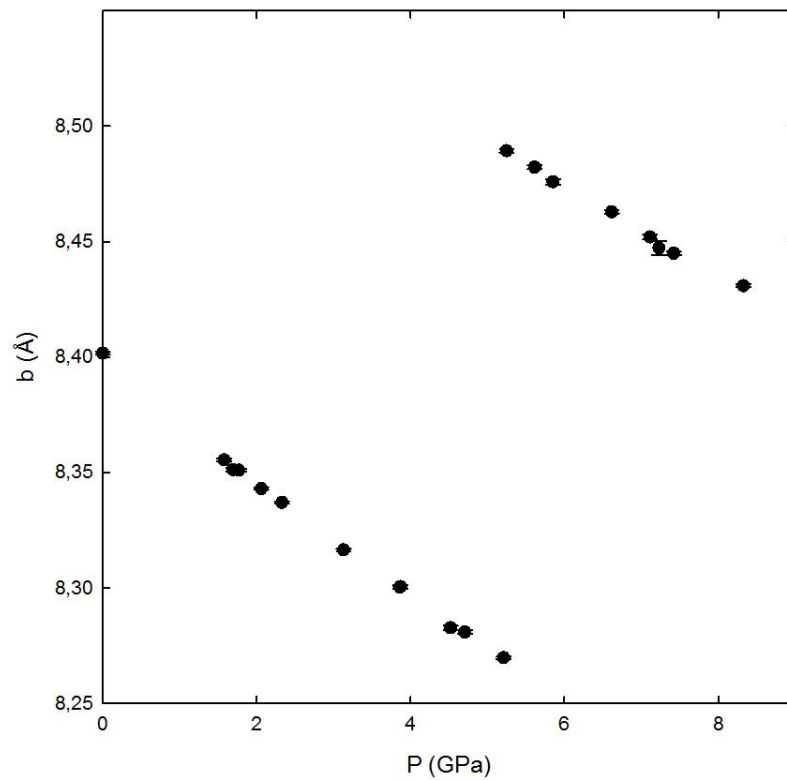


Abbildung 33: Abhängigkeit der b -Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

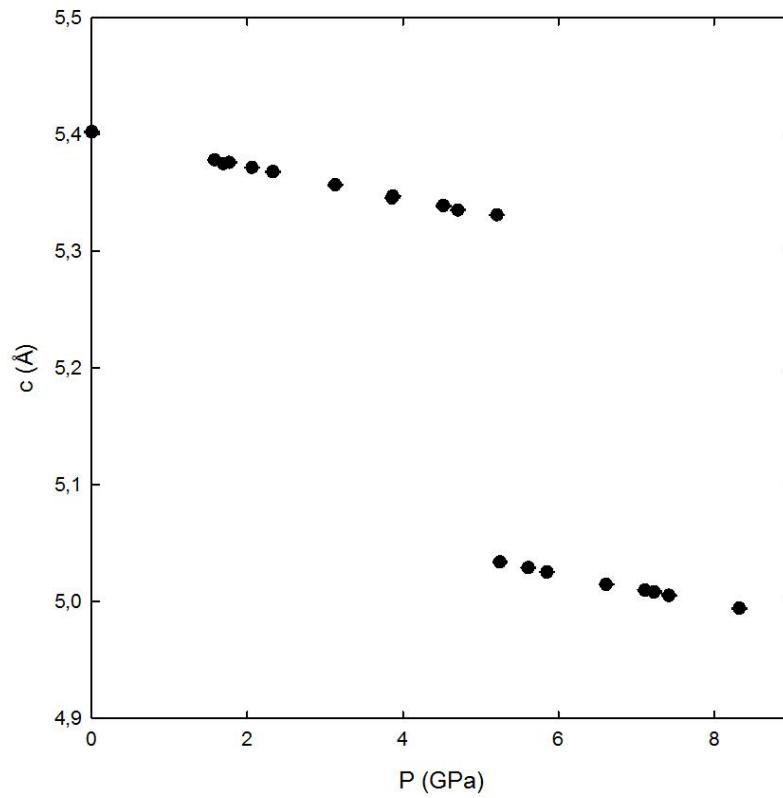


Abbildung 34: Abhängigkeit der c-Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

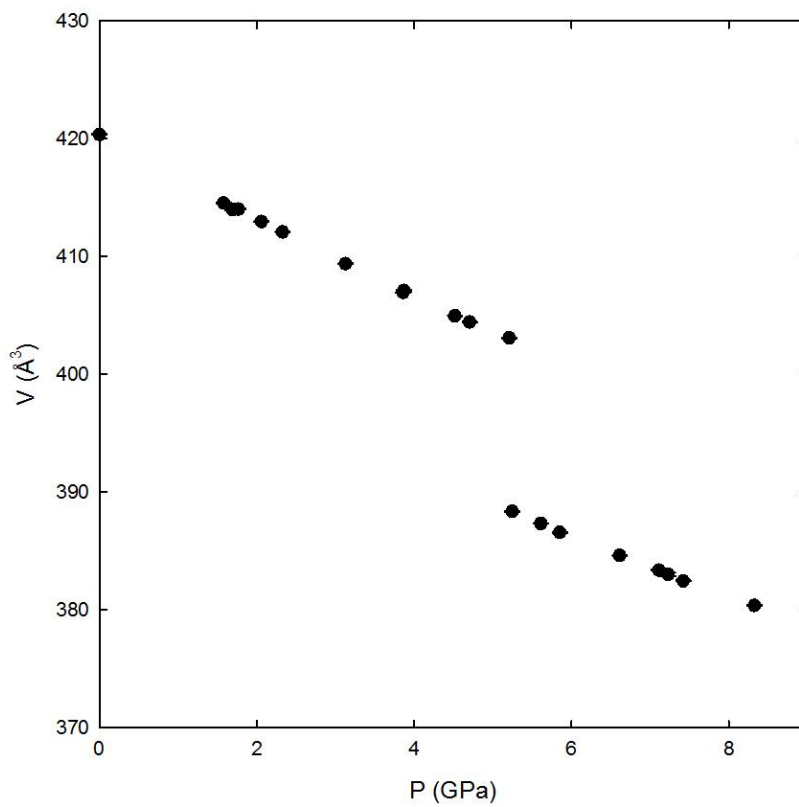


Abbildung 35: Abhängigkeit vom Volumen zum Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

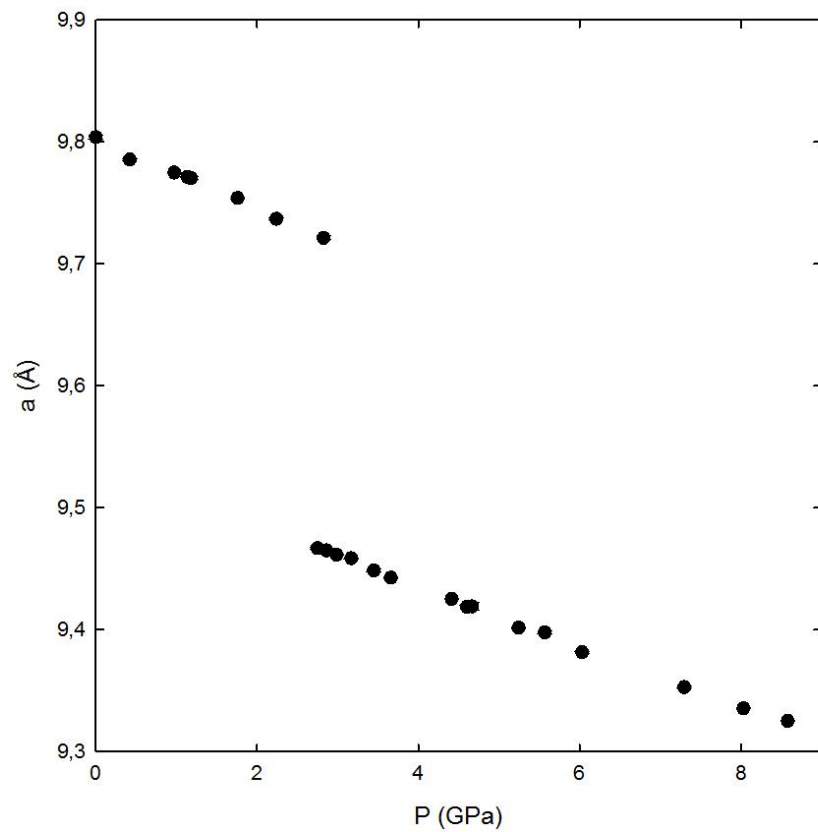


Abbildung 36: Abhängigkeit der a-Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

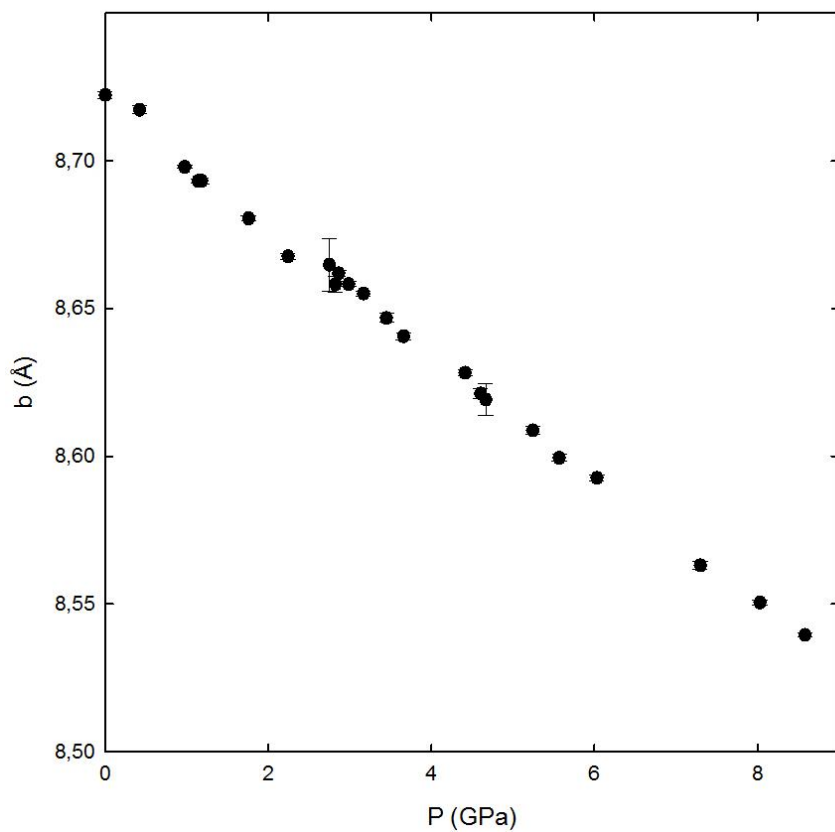


Abbildung 37: Abhängigkeit der b-Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

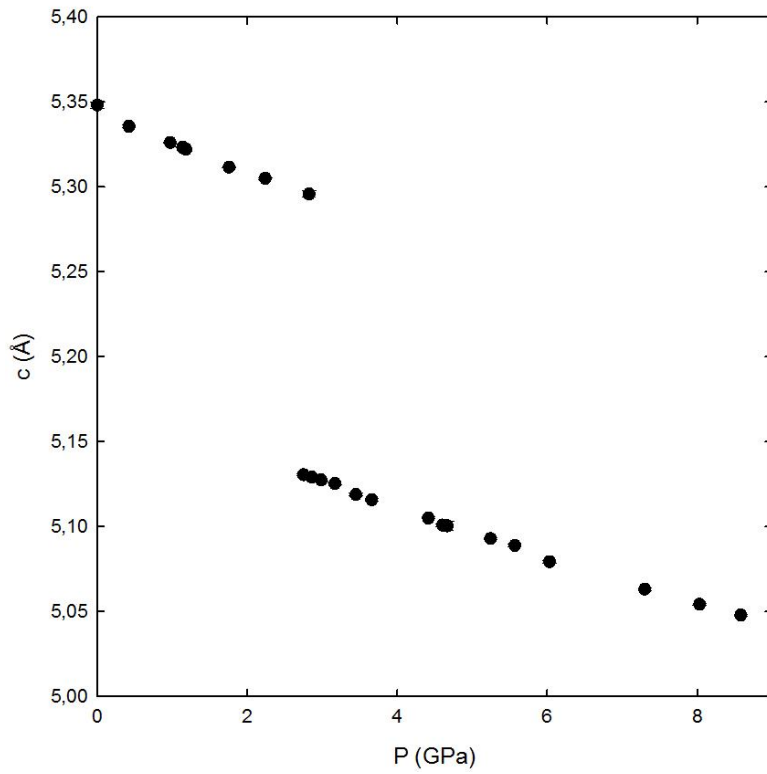


Abbildung 38: Abhängigkeit der c-Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

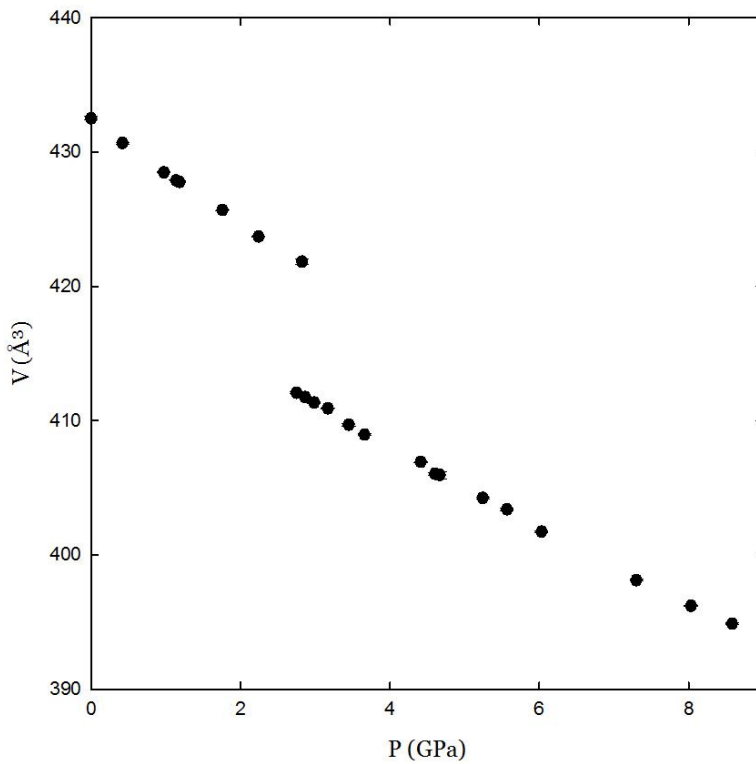


Abbildung 39: Abhängigkeit vom Volumen zum Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$. Die Messfehler liegen im Bereich der Symbolgröße.

Literaturverzeichnis

- Ahrens, LH (1952) *The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements* In *Geochimica et Cosmochimica Acta* Volume 2: 155-169
- Angel RJ, Hugh-Jones DA (1994) *Equation of state and thermodynamic properties of enstatite pyroxenes*. In: *Journal of Geophysical Research* Volume 99: 19777-19783
- Angel RJ, Allan DR, Miletich R, Finger LW (1997) *The Use of Quartz as an Internal Pressure Standard in High-Pressure Crystallography*. In: *Journal of Applied Crystallography* Volume 30: 461-466
- Angel RJ (2000) *Equation of State*. In: Hazen RM, Downs RT *High Temperature and High Pressure Crystal Chemistry* In: *Reviews in Mineralogy & Geochemistry Volume 41*, Mineralogical Society of America, Washington DC, USA
- Angel RJ, Bujak M, Zhao J, Gatta GD Jacobsen SD (2007) *Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies*. In: *Journal of Applied Crystallography* Volume 40: 26-32
- Angel RJ (2011) EosFit 5.2 user manual. URL: <http://www.rossangel.com/home.htm>
- Angel RJ, Finger LW (2011) *SINGLE: a program to control single-crystal diffractometers*. In: *Journal of Applied Crystallography* Volume 44 (1): 247-251, doi:10.1107/S0021889810042305
- Angel RJ (2012) SINGLE04 user manual. URL: <http://www.rossangel.com/home.htm>

- Arlt T, Angel RJ, Miletich R, Armbruster T, Peters T (1998) *High-pressure $P2_1/c$ – $C2/c$ phase transitions in clinopyroxenes: Influence of cation size and electron structure* In: *American Mineralogist* Volume 83: 1176–1181
- Arlt T, Angel RJ (2000) *Displacive phase transition in C-centred clinopyroxenes: spodumene, $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ and ZnSiO_3* In: *Physical Chemical Minerals* Volume 27: 719–731
- Arlt T, Angel RJ (2000b) *Pressure buffering in a diamond anvil cell.* In: *Mineralogical Magazine* Volume 64: 241–245
- Bullen KE (1936) *The variation of density and the ellipticities of strata of equal density within earth* In: *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society in Geophysical Supplements* Volume 3: 395–401
- Carpenter MA, Salje E, Graeme-Barber A (1998) *Spontaneous strain as a determinant of thermodynamic properties for phase transitions in minerals* In: *European Journal of Mineralogy* Volume 10: 621–691
- Chervin JC, Canny B, Mancinelli M (2002) *Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells* In: *High Pressure Research: An international Journal* Volume 21: 305–314
- Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Prakapenka V, Abakumov A (2012) *Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar* In: *Nature Communications* Volume 3, Article Number: 1163, doi:10.1038/ncomms2160
- Forman RA, Piermarini GJ, Barnett JD, Block S (1972) *Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence* In: *Science* 176 (4032): 284–285, doi: 10.1126/science.176.4032.284
- Hahn T, Behruzi M (1968) *New germanates with chain structures* In: *Zeitschrift für Kristallographie*. Volume 127: 160–163

- Hazen RM, Downs RT, Prewitt CT (2000) *Principals of Comparative Crystal Chemistry*. In: Hazen RM, Downs RT *High Temperature and High Pressure Crystal Chemistry In: Reviews in Mineralogy & Geochemistry Volume 41*, Mineralogical Society of America, Washington DC, USA
- Hejny C, Miletich R, Jasser A, Schouwink P, Crichton W, Kahlenberg V (2012) *Second-order $P\bar{6}c2-P31c$ transition and structural crystallography of the cyclosilicate benitoite, $BaTiSi_3O_9$, at high pressure* In: *American Mineralogist* Vol: 97, 1749-1763
- Huber Diffraktionstechnik. Beschreibung der Huber Diffraktometers 5042. URL: http://www.xhuber.de/819--~de~Products~diffractometers~xray~single_crystal~5042~5042.html
- Jamieson J.C, Lawson A.W, Nachtrieb N.D (1959) *New Device for Obtaining X-Ray Diffraction Patterns from Substances Exposed to High Pressure* In: *Review of Scientific Instruments* Volume 30, Issue 11
- King HE, Finger LW (1979) *Diffracted Beam Crystal Centering and Its Application to High-Pressure Crystallography* In: *Journal of Applied Crystallography* Volume 12: 374-378
- Mao HK, Bell PM, Haner JW, Steinberg DJ (1978) *Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar* In: *Journal of Applied Physics* 49 (6): 3276-3283, doi:10.1063/1.325277
- Mao HK, Xu J, Bell PM (1986) *Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions* In: *Journal of Geophysical Research* 91 (B5): 4673-4676, doi: 10.1029/JB09liB05p04673
- Maul C, Dammeyer T (2012) *Messfehler, Fehlerberechnung und Fehlerabschätzung* In: *Apparatives Praktikum Physikalische Chemie der TU Braunschweig*

- McMahon M (2011) *High-Pressure Crystallography* In *Advanced X-Ray Crystallography* In: *Topics in Current Chemistry* Volume 315, Springer Verlag Heidelberg
- Miletich R, Allan DR, Kuhs WF (2000) *High-Pressure Single-Crystal Techniques* In: Hazen RM, Downs RT *High Temperature and High Pressure Crystal Chemistry* In: *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* Volume 41, Mineralogical Society of America, Washington DC, USA
- Nestola F, Boffa-Ballaran T, Ohashi H (2008) *The high-pressure C2/c-P2₁/c phase transition along the LiAlSi₂O₆ – LiGaSi₂O₆ solid solution* In: *Phys Chem Minerals* Volume 35: 477-484
- Okrusch M, Matthes S (2010) *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, Kap. 9.4.1 Pyroxen-Familie, 137-141. Springer Verlag, Heidelberg, 8te Auflage
- Pommier CJS, Denton MB, Downs RT (2003) *Raman spectroscopic study of spodumene (LiAlSi₂O₆) through the pressure-induced phase change from C2/c to P2₁/c* In: *Journal of Raman Spectroscopy* Volume 34: 769-775
- Redhammer GJ, Roth G (2004) *Structural variation and crystal chemistry of LiMe³⁺Si₂O₆ clinopyroxenes Me³⁺ = Al, Ga, Cr, V, Fe, Sc and In* In: *Zeitschrift für Kristallographie* Volume 219: 278–294
- Redhammer GJ, Roth G (2004) *Structural changes upon the temperature dependent C2/c → P2₁/c phase transition in Li Me³⁺ Si₂ O₆ clinopyroxenes, Me = Cr, Ga, Fe, V, Sc and In* In: *Zeitschrift für Kristallographie* Volume 219: 585-605
- Redhammer GJ, Roth G, Amthauer G (2008) *Chromium–based clinopyroxenes–type germanates NaCrGe₂O₆ and LiCrGe₂O₆ at 298K* In: *Acta Crystallographica Section C* Volume C64: i97-i102

- Redhammer GJ, Nestola F, Miletich R (2012) *Synthetic LiAlGe₂O₆: the first pyroxene with P₂/n symmetry* In: *American Mineralogist* Volume 97: 1213-1218
- Siegel A, Piekarczyk P, Parlinski K (2012) *Structural phase transitions in LiFeSi₂O₆ from ab initio calculations* In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Volume 24 Nr 19
- Ullrich A, Schranz W, Miletich R (2009) *The nonlinear anomalous lattice elasticity associated with the high-pressure phase transition in spodumene: a high-precision static compression study* In: *Phys Chem Minerals* Volume 36: 545-555
- Ullrich A, Miletich R, Balic-Zunic T, Olsen L, Nestola F, Wildner M, Ohashi H (2010) *(Na,Ca) (Ti³⁺,Mg) Si₂O₆-clinopyroxenes at high pressure: influence of cation substitution on elastic behavior and phase transition* In: *Phys Chem Minerals* Volume 37: 25-43
- Wehrmeister U, Häger T (2006) *Edelsteine erkennen: Eigenschaften und Behandlung*, Kap. 4.4 *Kristallzüchtungsverfahren aus Lösungen*, Rühle Diebener Verlag.
- Yang H, Prewitt CT (2000) *Chain Layer Silicates at High Temperatures and Pressures* In: Hazen RM, Downs RT *High Temperature and High Pressure Crystal Chemistry* In: *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* Volume 41, Mineralogical Society of America, Washington DC, USA

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: zeigt die S-Rotation der SiO_4 Tetraeder in einem $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ und die S Rotation in $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$	5
Abbildung 2: Struktur eines Spodumen mit Blickrichtung auf die ac-Ebene.....	8
Abbildung 3: Struktur eines Spodumen mit Blickrichtung auf die ab-Ebene	8
Abbildung 4: Polyederdarstellung der P_{21}/c Struktur von $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	10
Abbildung 5: Bruchstücke der $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ -Kristalle	14
Abbildung 6: Bruchstücke der $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ -Kristalle	14
Abbildung 7: Die ETH-Stempelzelle, die für alle Messungen dieser Arbeit verwendet wurde.	19
Abbildung 8: Eine graphische Darstellung einer ETH Stempelzelle aus Miletich et. al. (2000)	18
Abbildung 9: Oberseite einer ETH Stempelzelle.....	19
Abbildung 10: Unterseite einer ETH Stempelzelle	19
Abbildung 11: Eindruck der Diamanten in das Stahlblech des Gaskets.....	20
Abbildung 12: Präzisionsbohrer Proxxon MF70 (mit einem Euromexx Objektiv) mit dem die Probenkammern in das Gasket gebohrt wurden.....	20
Abbildung 13: Die Bohraufsätze, mit denen gebohrt wurde, die Bohrköpfe haben einen Durchmesser von 0,2 mm	20
Abbildung 14: Das Huber 5042 Röntgendiffraktometer. Dieses Gerät wurde für diese Arbeit verwendet.....	25
Abbildung 15: Technische Zeichnung mit Dimensionen des Huber 5042 Diffraktometers.	26
Abbildung 16: f-F-Plot der Phase $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$	34
Abbildung 17: Zeigt einen $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ Einkristall	37
Abbildung 18: Abhängigkeit des Volumens vom Druck.	37
Abbildung 19: Abhängigkeit der a-Achse vom Druck.	38
Abbildung 20: Abhängigkeit der b-Achse vom Druck.	38
Abbildung 21: Abhängigkeit der c-Achse vom Druck.	39
Abbildung 22: Abhängigkeit des β -Winkels vom Druck. Die in der Niedrigdruck-Phase heraustretenden Punkte, sind die von mir gemessenen Datenpunkte. .	39
Abbildung 23: Spontaner Strain als Funktion des Drucks für $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$	40
Abbildung 24 Der f-F-Plot der Phase $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	42
Abbildung 25: Im grünen Kristall sind zwei Lamellen sichtbar	43

Abbildung 26: Abhängigkeit von V zum Druck.....	44
Abbildung 27: Abhängigkeit der a-Achse vom Druck.....	45
Abbildung 28: Abhängigkeit der b-Achse vom Druck.	45
Abbildung 29: Abhängigkeit der c-Achse vom Druck.....	46
Abbildung 30: Abhängigkeit des β -Winkels vom Druck.	46
Abbildung 31: Spontaner Strain als Funktion des Drucks bei $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	47
Abbildung 32: Abhängigkeit der a-Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$	52
Abbildung 33: Abhängigkeit der b-Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$	52
Abbildung 34: Abhängigkeit der c-Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$	53
Abbildung 35: Abhängigkeit vom Volumen zum Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$	53
Abbildung 36: Abhängigkeit der a-Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	54
Abbildung 37: Abhängigkeit der b-Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	54
Abbildung 38: Abhängigkeit der c-Achse vom Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	55
Abbildung 39: Abhängigkeit vom Volumen zum Druck, ohne Zustandsgleichung, der Phase $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	55

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Spezifikationen der Stempelzelle und der Diamanten.....	23
Tabelle 2.2: Die $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$ Zellladung.....	27
Tabelle 2.3: Die $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ Zellladungen.....	27
Tabelle 2.4: Geräte Parameter des Huber 5042 Diffraktometers.....	30
Tabelle 2.5: Positionen des “eight position centering”	34
Tabelle 3.1: Ergebnisse der Zustandsgleichung für $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$	42
Tabelle 3.2: Ergebnisse der Zustandsgleichung für $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	50
Tabelle A1: Messergebnisse für $\text{LiAlGe}_2\text{O}_6$	55
Tabelle A2: Messergebnisse für $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	56

Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Masterarbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer, als der angegebenen Hilfsmittel und Quellen selbstständig angefertigt habe.

Diese Master-Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Andreas Artáč

Danksagung

Um eine wissenschaftliche Arbeit zu beenden braucht es die Unterstützung Vieler.

Mein größter Dank gilt Professor Miletich-Pawliczek für die Möglichkeit, diese Arbeit bei ihm schreiben zu dürfen. Ich möchte mich für die gute Zusammenarbeit und die Hilfestellung bei meiner Arbeit bedanken. Oftmals haben mich unsere konstruktiven Gespräche sehr viel schneller weiter gebracht, als ich es allein geschafft hätte.

Dipl. Min. Thomas Pippinger danke ich für seine Geduld und Unterstützung beim Laden der Diamantstempelzelle und seine Hilfe bei der Einstellung des Röntgendiffraktometers. Ich danke ihm dafür, dass er mir oft bei meinen praktischen Problemen unter die Arme gegriffen hat und sich manchmal, vielleicht unfreiwillig meine Schwierigkeiten angehört hat und mir dabei weitergeholfen hat. Ich danke ihm auch für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen zur Datenserie y-1. Weiters möchte ich mich auch bei Katharina Scheidl MSc., für die Hilfe bei der mehrmalige Bestimmungen der Orientierungsmatrix bedanken.

Auch meinem Studienkollegen Peter Kainzbauer BSc. gilt spezieller Dank. Mit ihm konnte ich öfters meine Probleme und Schwierigkeiten besprechen, damit haben wir uns gegenseitig bei unseren Arbeiten helfen können.

An dieser Stelle muss ich auch meiner Freundin und meinem Mitbewohner danken, die mich oftmals bei meinen Überlegungen unterstützt haben.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meinen Eltern, ohne die es mir nicht möglich gewesen wäre diese Arbeit zu beginnen und zu beenden.

Beckmanngasse 40/3, 1150 Wien
069910286926
andi_jkd@hotmail.com



Andreas Artač

Erfahrung

01.08.2007-30.08.2007 Geol. Bundesanstalt Slowenien - Laibach
Praktikant

- Mitarbeit bei Kartierungen
- Siebungen und Feldarbeit

01.10.2007-31.07.2010 Schädel KEG im Gartenbaukino - Wien
Angestellter

- Barmann mit Inkasso
- Service
- Aufbau und Abbautätigkeiten

15.02.2011-15.06.2012 United Parcel Service UPS - Schwechat
Mitarbeiter im Import

- Abrechnung
- Inkasso
- Dateneingabe
- Kundenbetreuung

WS 2011-WS 2012 Universität Wien - Wien
Tutorium

- Tutor im Modul Erzmikroskopie
- Tutor im Modul Kristallographie

Bildung

2007-2012 Universität Wien - Wien
• Bachelor of Science Erdwissenschaften

2012-2013 Universität Wien -Wien
• Masterstudium der Erdwissenschaften
• Fachrichtung: Mineralogie und Kristallographie

Sprachen

- Deutsch – sehr gut
- Slowenisch – Muttersprache (gut)
- Englisch – sehr gut
- Französisch - befriedigend

Relevante PC Kenntnisse

ATOMS, MATLAB, EOSFIT, FINDIT, IFEFFIT, SHELX, MS Word, MS Excel, MS PowerPoint

Interessen

Sport, Heimwerken, Reisen, Lesen