



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

„Hochdruck-Polymorphismus von hydrostatisch in Neon
komprimierten Lithium Scandium Germanat Pyroxenen“

verfasst von / submitted by

Roland Kunit BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master of Science (MSc)

Wien, 2022 / Vienna 2022

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

UA 066 815

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Masterstudium Erdwissenschaften

Betreut von / Supervisor:

Univ.-Prof. Dr. Ronald Miletich

Mitbetreut von / Co-Supervisor:

Inhalt

1 Einführung	4
1.1 Pyroxene	4
1.2 Lithium Scandium Germanat	5
2 Angewandte Methoden und Material	6
2.1 Synthetisches Kristallmaterial	6
2.2 Erzeugung von Hochdruckbedingungen	7
2.3 Raman Spektroskopie	10
2.4 Röntgenographische Bestimmung der Gitterparameter	11
2.5 Strukturanalyse	12
3 Ergebnis	14
3.1 Raman Messungen	14
3.1.1 Raman Messungen von α-LSG	14
3.1.2 Raman Messungen von β-/γ-LSG	39
3.2 Messung der Gitterparameter	48
3.2.1 Messung der Gitterparameter von α-LSG	48
3.3 Strukturmessung am Röntgendiffraktometer	54
3.3.1 Strukturmessung der δ-Phase	55
3.3.2 Strukturmessung der ϵ-Phase	55
3.4 Strukturvergleich	56
3.4.1 Vergleich α / δ	56
3.4.2 Strukturvergleich der α-, β-, γ- und δ-Phase	59
4 Diskussion	63
4.1 Transformation der α- in die δ-Phase	63
4.2 Transformation der δ- in die ϵ-Phase	69
4.3 Dekompression der ϵ-Phase	71
4.4 Transformation der γ- in die γ'-Phase	72
5 Zusammenfassung	73
6 Danksagung	75
7 Referenzen	76
8 Anhang	79

Abstract

Monoclinic α -LiScGe₂O₆ (α -LSG) and the orthorhombic β -LiScGe₂O₆ (β -LSG) were exerted to hydrostatical pressure, using diamond-anvil cells. With this method pressure intervals between 8.3 and 16.5 GPa were investigated for the α -phase, together with the P-range 9.7 up to 17.5 GPa for the β -phase. Under isothermal conditions the pressure was gradually increased, and the crystals were measured repeatedly using Raman spectroscopy. In case of the α -phase additional investigations by means of x-ray diffraction were carried out in order to determine the lattice parameters and to extract structure information. The lattice parameters were measured up to the maximum pressure of 13.14 GPa. The experimental investigations reveal a structural transformation for α -LSG at a pressure of 10.2 ± 0.2 GPa into the δ -phase and moreover suggested a second one, into an ϵ -phase, at a pressure of 13.4 ± 0.3 GPa. The Raman investigations for β -LSG indicate a further phase transformation, referred to as γ' , beyond the known γ -phase at pressures above 12 GPa.

Monokline α -LiScGe₂O₆ (α -LSG) und orthorhombische β -LiScGe₂O₆ (β -LSG) Einkristalle wurden unter Einsatz von Diamantstempelzellen hydrostatisch unter Druck gesetzt. Dabei wurden Druckbereiche von 8,3 bis 16,5 GPa für die α -Phase bzw. von 9,7 bis 17,5 GPa für die β -Phase untersucht. Während einer schrittweisen isothermalen Erhöhung des Drucks wurden die Kristalle mittels Raman-Spektroskopie und im Falle der α -Phase zusätzlich mit Röntgen-Diffraktion untersucht. Dabei erfolgte für die α -Phase eine Bestimmung der Gitterparameter sowie eine Strukturuntersuchung. Die Gitterparameter wurden bis zu einem Wert von 13,14 GPa bestimmt. Die experimentellen Untersuchungen zeigen eine Strukturänderung von α -LSG im Bereich von $10,2 \pm 0,2$ GPa in die δ -Phase und eine weitere, als ϵ -Phase bezeichnete, im Bereich von $13,4 \pm 0,3$ GPa. Für β -LSG deuten die Ramanmessungen im Anschluss an die bekannte γ -Phase eine weitere Transformation in eine neue, als γ' benannte Phase oberhalb von 12 GPa an.

1 Einführung

1.1 Pyroxene

Pyroxene sind eine Gruppe gesteinsbildender Minerale, die stöchiometrisch der schematischen Formel $M_1M_2T_2O_6$ folgen. Dabei repräsentieren M_1 und M_2 oktaedrisch koordinierte Kationen, während T tetraedrisch koordinierte Kationen repräsentiert (Thompson & Downs, 2003). Sie gehören zu den Ketten- bzw. Inosilikaten und sind für ihre kristallographische Vielfalt bekannt. Die bedeutendsten Vertreter sind die monoklinen Klinopyroxene und die orthorhombischen Orthopyroxene. Bei α -LSG mit der Raumgruppe $P2_1/c$ handelt es sich beispielsweise um einen Klinopyroxen, während es sich bei der Variation des β -LSG mit der Raumgruppe $Pbca$ um eine orthorhombische Kristallstruktur handelt.

Pyroxene sind mineralogisch ein bedeutender Teil des oberen Erdmantels. Ihr Volumenanteil macht dabei in etwa 20 % dieses Mantelteils aus (Frost, 2008), weshalb sie wiederholt Objekt systematischer Untersuchungen und Studien geworden sind. Es wurde herausgefunden, dass Phasentransformationen in Pyroxenen eine Ursache bzw. ein Beitrag für seismische Diskontinuitäten sein können (Woodland et al., 1998) und zu Anomalien in der akustischen Wellenausbreitung im Bereich des oberen Erdmantels führen können (Kung et al., 2003; Kung et al., 2004). Das aktuelle Ziel dieser Forschung ist es, mehr Erkenntnis über ihre Struktur, Eigenschaften und ihr thermomechanisches Verhalten zu gewinnen. Im Rahmen von Studien wurde eine Vielzahl von Polymorphen entdeckt, die sowohl als Druck- als auch als Temperaturvariationen der Pyroxene auftreten. Die gefundenen Polymorphe folgen in ihrem Aufbau vier archetypischen Phasen, die alle auch bei Enstatiten anzutreffen sind. Diese haben die chemische Zusammensetzung $MgSiO_3$ und werden als Hoch-Klinoenstatit HCEn, Niedrig-Klinoenstatit LCEn, Orthoenstatit OEn und Protoenstatit PEn bezeichnet. Ihre Raumgruppen sind $C2/c$, $P2_1/c$, $Pbca$ und $Pbcn$.

Bei einigen Repräsentanten der Pyroxene wurden Hochdruckformen dieser archetypischen Phasen gefunden. So kann beispielsweise Hoch-Klinoenstatit als Hochtemperaturvariante HT-CEn (Yoshiasa et al., 2013) bzw. Hochdruckvariante HP-CEn (Angel et al., 1992; Angel & Hugh-Jones, 1994) auftreten. Genauso wurde für Niedrig-Klinoenstatit eine Hochdruckform

gefunden, die als HP-CEn2 bezeichnet wird und in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert (Zhang et al., 2012).

Eine Reihe von Phasentransformationen wurde auch für die Pyroxenanalogue $ZnSiO_3$ entdeckt. $ZnSiO_3$ zeigt eine Transformation von HT-CEn-C2/c nach LCEn- $P2_1/c$ (Arlt & Angel, 2000). In weiterer Folge kommt es während einer isothermalen Druckerhöhung zur Transformation von LCEn- $P2_1/c$ nach HP-CEn-C2/c. Die gleiche Transformation tritt auch bei $FeSiO_3$ (Ferrosilit) auf (Hugh-Jones et al., 1994). Bei deutlich höheren Drücken zwischen 30 und 36 GPa erfährt dieser Eisen-Pyroxen eine weitere Transformation in die Hochdruckphase HP-CEn2- $P2_1/c$ (Pakhomova et al., 2017).

Lithium gewinnt seit Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung, sodass Li-Pyroxene als Materialkomponenten für die Entwicklung von Batterien in Erwägung gezogen werden. Diese haben eine Schlüsselrolle bei der Durchdringung des Energiesystems im Zusammenhang mit der schwankenden Leistung erneuerbarer Quellen (Xie & Lu, 2020). Auf Grund hoher Energiedichte, geringer Selbstentladung, geringem Memory-Effekt, hoher verfügbarer Spannungen und langer Lebensdauer stehen Lithium-Ionen Batterien im Zentrum der Aufmerksamkeit vielversprechender Speichertechnologien (Kim et al., 2019).

Darüber hinaus lassen sich aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften zahlreiche weitere Anwendungen – als Legierungsbestandteil, Einsatz in der Luft- und Raumfahrt, Reduktionsmittel in der chemischen Industrie und in der Metallveredelung – identifizieren. Jun et al. (2022) verweisen zudem auf die Bedeutung von Lithium-Oxid-Kristallen auf Grund ihrer hoch-ionischen elektrischen Leitfähigkeit.

Während Lithium in der jüngeren Vergangenheit primär aus kontinentalen, geothermischen und Ölfeld-Solen gewonnen wurde, wird es nach Meng et al. (2019) auf Grund der global steigenden Nachfrage heute wieder zunehmend aus Mineralien – und hier im Besonderen aus Spodumen (einem Lithium-Pyroxen der Zusammensetzung $LiAlSi_2O_6$) – extrahiert.

1.2 Lithium Scandium Germanat

Für $LiScGe_2O_6$ (LSG) wurden mit den Phasen α -, β -, und γ -LSG bereits drei Polymorphe gefunden. Die α - und die β -Phase können direkt aus der Synthese gewonnen werden. Dabei erfolgt die Herstellung nach dem grundsätzlich gleichen Prinzip. Der entscheidende

Unterschied bei der α -Phase ist eine höhere Temperatur während der Synthese. Bei einer Kompression der β -Phase kommt es bei einem Druck von $8,6 \pm 0,1$ GPa zur Transformation in die γ -Phase (Ende et al., 2020). Durch die strukturellen Parallelen der Pyroxene liegt die Vermutung nahe, dass bei LSG unter Hochdruck nach der α -Phase LCEn-P2₁/c ebenfalls eine Transformation in die Phase HP-CEn-C2/c stattfindet.

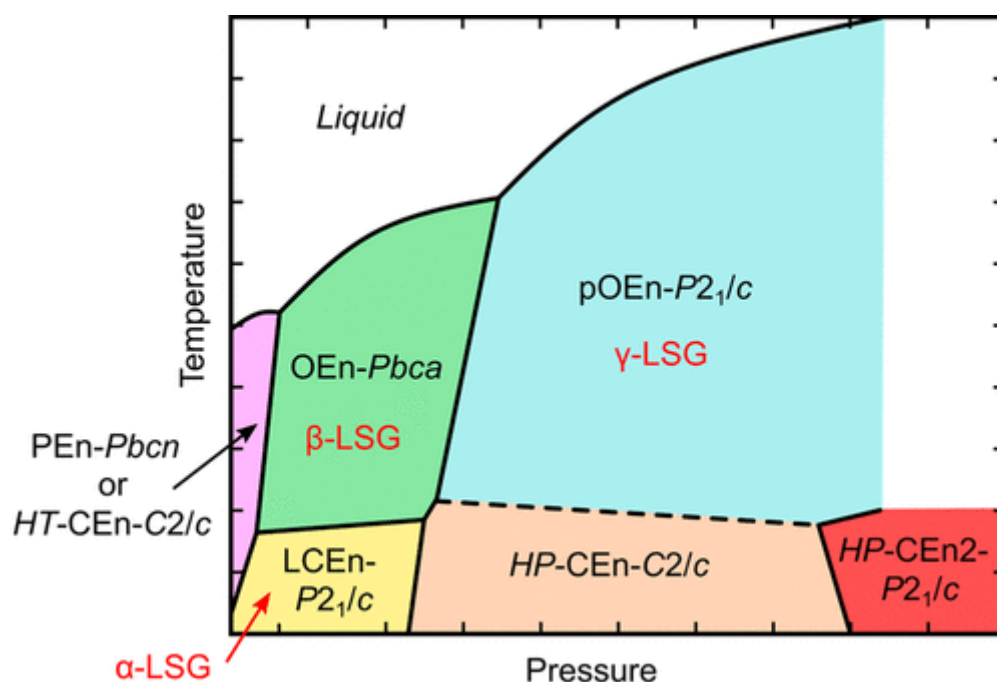


Abbildung 1a: Diese Abbildung aus Ende et al. (2020) zeigt ein schematisches P-T Diagramm, in dem die auftretenden Phasen des Pyroxen dargestellt sind. Die für LSG bereits bekannten Polymorphe α -LSG (LCEn-P2₁/c), β -LSG (OEn-Pbca) und γ -LSG (pOEn-P2₁/c) sind in dem gelben, grünen und blauen Feld zu sehen. In Orange und Rot sind die durch Analogien vermuteten, für LSG aber noch nicht nachgewiesenen Phasen dargestellt.

2 Angewandte Methoden und Material

2.1 Synthetisches Kristallmaterial

Die untersuchten Kristalle wurden von G. Redhammer (Universität Salzburg) synthetisiert und für die folgenden Untersuchungen bereitgestellt. Dabei handelt es sich sowohl um Kristalle des monoklinen α -LSG als auch des orthorhombischen β -LSG.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des β -LSG wurden stöchiometrische Mischungen von kommerziell verfügbaren GeO₂, Li₂CO₃ und Sc₂O₃ verwendet. Für die Kristallisation und das

Kristallwachstum wurde Flux eingesetzt. Dafür wurde in einem Verhältnis von 8:2 eine Mischung von Li_2MoO_4 und LiVO_3 genutzt, wobei letzteres als Hochtemperatur-Lösungsmittel fungierte. Die Flux-Komponenten hatten im Verhältnis zum Kristall-Ausgangsmaterial ein Gewicht von 10:1. In einem Platintiegel wurde die Mischung mit einer Rate von 3 K/min auf eine Temperatur von 1323 K gebracht. Nach 24 Stunden erfolgte über einen Zeitraum von 250 Stunden eine Abkühlung von -0,03 K/min auf die Zieltemperatur von 873 K (Ende et al., 2020). Anschließend wurden die Materialien rapide auf Raumtemperatur gebracht. Der übrig gebliebene Flux wurde in heißem destilliertem Wasser gelöst. Daraus resultieren idiomorphe, farblose Kristalle, die eine Größe von bis zu 2 mm erreichen.

Die Synthese von α -LSG erfolgt nach dem gleichen Prinzip. Hier wird lediglich eine höhere Zieltemperatur benötigt. Hier wird die Mischung im Platintiegel ebenfalls mit einer Rate von 3 K/min auf eine Temperatur von 1473 K gebracht. Danach erfolgte für die Alphaphase eine Abkühlung mit -0,03 K/min auf eine Zieltemperatur von 1273 K (Hofer et al., 2015). Der restliche Syntheseprozess ist identisch zu dem von β -LSG.

2.2 Erzeugung von Hochdruckbedingungen

Mit Hilfe von Diamantstempelzellen des Typs ETH wurden ausgewählte Kristalle unter Hochdruckbedingungen gesetzt. Die Auswahl der Kristalle erfolgte dabei nach Größe, Form und optischer Einschätzung der Qualität. Um einem möglichst hohen Druck standhalten zu können, wurden bei der Auswahl der Kristallproben tafelige Kristalle bzw. Kristallfragmente mit möglichst großer Fläche (zwischen 80 und 150 μm Durchmesser) und geringer Höhe (zwischen 30 und maximal 40 μm) bevorzugt.

Um Drücke über 10 GPa unter hydrostatischen Bedingungen zu ermöglichen, wurde als Druckmedium Neon eingesetzt. Als Gasket-Material wurde in den meisten Fällen Rhenium und in wenigen Fällen rostfreier Stahl genutzt. Je nach Experiment hatte das Bohrloch im Gasket, das als Druckkammer fungiert, einen Anfangsdurchmesser zwischen 90 ± 5 μm und 200 ± 5 μm . Die Starthöhe variierte zwischen 70 ± 5 μm und 130 ± 5 μm . Der Durchmesser der Kalette der Stempeldiamanten betrug je nach Experiment 300 μm oder 600 μm . Die Parameter für die erfolgreichen Experimente sind in Tabelle 2.2a festgehalten. In der Tabelle 2.2b sind die Parameter jener Zellen angegeben, deren Füllung nicht erfolgreich verlief.

Diese Fehlschläge waren in den meisten Fällen auf fehlerhafte Gasfüllungsvorgänge mit dem Ladeautoklaven zurückzuführen.

Um einen möglichst einheitlichen Startdruck zu erreichen, wurde im späteren Verlauf der Experimente am großen Handrad der Schließvorrichtung ein Schraubenschlüssel mit einstellbarem Drehmoment angelegt und zum Schließen der Zellen verwendet. Die genutzten Drehmomente und die daraus resultierenden Anfangsdrücke sind in den Tabellen 2.2a und 2.2b festgehalten. Dabei ist zu beachten, dass der Anfangsdruck auch durch andere Faktoren, wie zum Beispiel den Kalettendurchmesser C der Diamantspitze und die Schrauben an der Zelle, beeinflusst wird. Als zuverlässigster Wert zum Schließen der Zellen hat sich ein Drehmoment von 3,5 Nm erwiesen. Auch bei einer Erhöhung dieses Wertes kommt es kaum zu einer weiteren Drehung am Handrad, da die dafür benötigte Kraft stark ansteigt.

Tabelle 2.2a: Parameter der Diamantstempelzellen (Diamanttyp Boehler-Almax = BA) für die erfolgreichen Füllungen und die anschließenden Experimente.

	DAC 1 (ETH 21)	DAC 2 (ETH 23)	DAC 3 (ETH 21)	DAC 5 (ETH21)	DAC 10 (ETH 26)	DAC 12 (ETH 23)
Diamanttyp:	BA	BA	BA	BA	BA	BA
C [mm]	0,5 auf 0,3	0,6	0,5 auf 0,3	0,5 auf 0,3	0,3	0,6
Gasket Material	Stahl	Rhenium	Rhenium	Stahl	Rhenium	Rhenium
Gasket Dicke Anfang [μm]	80	125	130	82	115	108
Gasket Dicke Ende [μm]	20	-	22	-	-	-
Bohrloch Durchmesser [μm]	150	200	150	123-139	123	178
Drucksensor	Rubin	Rubin und Quarz	Rubin	Rubin	Rubin	Rubin
Druckbereich [GPa]	8,3-15,5; 15,5-11,1	9,1-13,14	9,8-17,55	8,54- 16,47	9,7-15,5	11,97-14,67; 14,67-1,32
Druckmedium	Neon	Neon	Neon	Neon	Neon	Neon
Probe	α-LSG	α-LSG	β-LSG	α-LSG	β-LSG	α-LSG
Abbruch Grund	Gasket	Kristall bricht, Signalverlust	Gasket		Gasket	-
Drehmoment [Nm]	-	-	-	-	4	3,5
Start Druck [GPa]	-	-	-	-	2,1	0,01

Tabelle 2.2b: Parameter und Angaben zu den Zellen, deren Füllung nicht erfolgreich verlief.

	DAC 4 (ETH 21)	DAC 6 (ETH 26)	DAC 7 (ETH 21)	DAC 8 (ETH 26)	DAC 9 (ETH 26)	DAC 11 (ETH 23)
Diamanttyp:	BA	BA	BA	BA	BA	BA
C [mm]	0,5 auf 0,3	0,3	0,5 auf 0,3	0,3	0,3	0,6
Gasket Material	Rhenium	Rhenium	Rhenium	Rhenium	Rhenium	Rhenium
Gasket Dicke Anfang [μm]	85	118	70	82	82	125
Gasket Dicke Ende [μm]	-	-	-	-	-	-
Bohrloch Durchmesser[μm]	155	96-97; 102-123	90	132	150	215-235
Drucksensor	Rubin	Rubin	Rubin	Rubin	Rubin	Rubin
Druckbereich [GPa]	8,5-9,93	-	-	-	-	-
Druckmedium	Neon	Neon	Neon	Neon	Neon	Neon
Probe	α -LSG	β -LSG	β -LSG	β -LSG	β -LSG	α -LSG
Abbruch Grund	Schlechtes Rhenium, Gasket ging auf	Gas- Ladefehler	Gasket zu dünn: Kristall zerstört	Gas- Ladefehler	Gas- Ladefehler	Gas- Ladefehler
Drehmoment [Nm]	-	3	3,5	3,5	4	3,5
Start Druck [GPa]	-	-	-	-	-	-

Die Reihe der nicht erfolgreichen Füllungen der Zellen DAC 6, DAC 8 und DAC 9 ließ sich letztendlich auf eine fehlerhafte Konfiguration in der verwendeten Zelle ETH 26 zurückführen, wodurch diese beim Schließen nicht vollständig abgedichtet wurde.

Um den Druck in der Druckkammer zu messen wurden jeweils zwei bis drei Rubine mit einer Größe von ca. 10 μm Durchmesser eingesetzt. Der aktuelle Druck wurde dabei mit Hilfe der Rubin R1 Lumineszenz Linie ermittelt. In der Messserie DAC 2 wurden zusätzlich die Röntgendaten eines Quarzes herangezogen, um präzisere Werte zu erhalten.

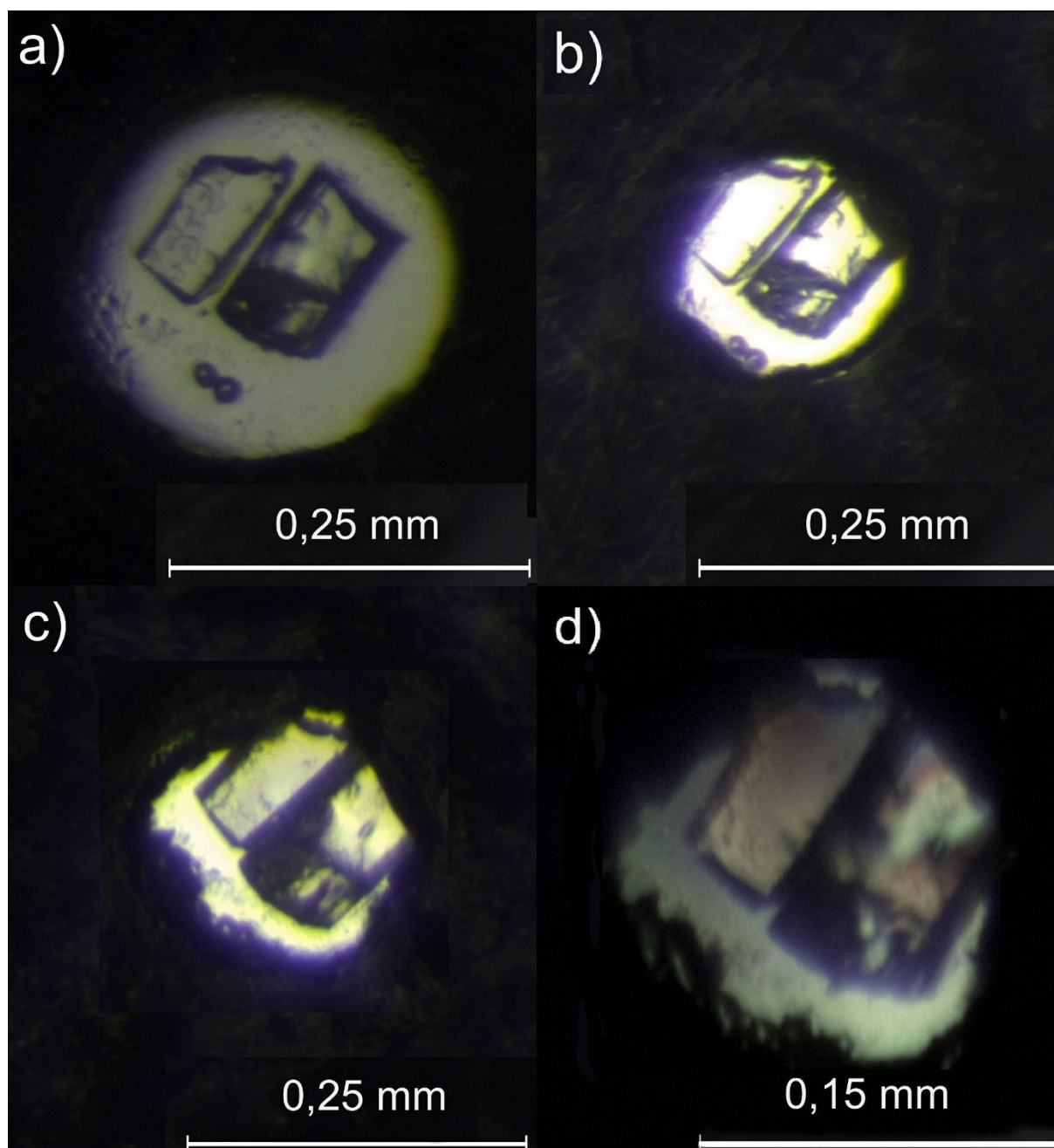


Abbildung 2.2a: Das Foto der Probenladung der Messreihe DAC 2 zeigt zwei Rubine, einen Quarzkristall (oben links) und einen α -LSG Kristall (rechts). Die vier Bildausschnitte zeigen die Zelle bei jeweils anderen Druckbedingungen: a) 1 bar; b) Aufnahme nach der Neon Füllung bei ca. 0,1 bis 0,2 GPa; c) bei 9,0 GPa; d) bei 9,9 GPa.

2.3 Raman Spektroskopie

Mit den hydrostatisch unter Druck gesetzten Kristallphasen wurden eine Reihe von Raman Messungen durchgeführt. Die einzelnen Messungen erfolgten dabei stets unter idealen hydrostatischen Druckbedingungen, wie sie mit Neon als Druckmedium erzielt werden

können. Zur Untersuchung wurde ein LabRam HR800 Spektrometer (Horiba Jobin Yvon) verwendet. Es verfügt über einen Silizium basierten, Peltier gekühlten CCD Detektor in einer Anordnung entsprechend einer Rückstreu Geometrie. Die R1 Lumineszenz Linien, der in der Druckkammer beigefügten Rubine, dienen zur Druckbestimmung mittels ihrer druckbedingten Linienverschiebung. Die Kalibrierung erfolgte hierbei nach dem Druck Standard von Chijioke et al. (2005). Für alle durchgeführten Messungen wurde ein roter Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm sowie ein Gitter mit 1800 Rillen pro Millimeter eingesetzt. Als Objektiv wurde ein 50x Olympus genutzt. Falls nicht anders angegeben, wurde ein Messbereich von $50\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ festgelegt. Jeweils am Beginn einer Messreihe wurde das Gerät unter Verwendung der Laser Rayleigh Linie kalibriert. Die Kristallprobe wurde vor Beginn der eigentlichen Messreihe in 30° Schritten rotiert und so die orientierungsmäßige Variation des Kristalls in der jeweiligen Lage spektral bestimmt. So wurde die optimale Orientierung mit dem signifikantesten Spektrum ermittelt, um mit dieser die folgende Messreihe durchzuführen. Innerhalb einer Messreihe wurde diese Orientierung beibehalten. Als Messpunkte wurden möglichst mittig liegende, optisch transparente Punkte ohne Verschmutzungen gewählt. Testweise wurden auch Punkte am Kristallrand gemessen, um festzustellen, ob innerhalb des Kristalls nachweisliche Gradienten auftreten.

Die aus den Messdaten erhaltenen Graphen wurden anschließend mit Excel (Microsoft) und qti-Plot (Iondev SRL) bearbeitet. Dabei wurde der Untergrund mittels linearer Subtraktion angeglichen. Zum Fitten und zur exakteren Analyse der Banden wurde mit dem Programm PeakFit (Systat Software GmbH) gearbeitet. Die Daten zu den relevanten Banden wurden primär aus der ersten Ableitung bestimmt. Diese finden sich im Anhang. Für die nähere Untersuchung ausgewählter Schultern und Doppelbanden wurden stellenweise auch die zweiten Ableitungen herangezogen.

2.4 Röntgenographische Bestimmung der Gitterparameter

Die Bestimmung erfolgte auf einem Huber 5042 Vierkreis-Diffraktometer. Die verwendete Röntgenstrahlung wurde mittels einer konventionellen Molybdän-Röntgenquelle erzeugt. Dabei wurde zur Untersuchung die Molybdän K-Alpha-Strahlung mit einer Wellenlänge von $0,71\text{ Å}$ genutzt. Zur Bedienung des Diffraktometers wurde das Programm SINGLE (Angel & Finger, 2011) verwendet. Mit dieser Software wurden auch die Gitterparameter

und ihre Standardabweichung mittels Anpassung an die gemittelten Positionierungswinkel durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Der präzise Wert für den jeweils aktuellen hydrostatischen Druck in der Probe wurde mittels der Volumsdaten eines Quarz-Standard-Kristalls ermittelt. Der Quarz hatte in etwa eine Größe von $120 \times 65 \times 40 \mu\text{m}^3$. Der zu messende Kristall wies in etwa eine Größe von $130 \times 75 \times 45 \mu\text{m}^3$ auf.

2.5 Strukturanalyse

Die Daten für eine Strukturanalyse wurden mithilfe eines Stoe-Stadivari Einkristall-Diffraktometers gemessen. Das Gerät verfügt über einen Dectris Pilatus 300 K Pixel Detektor mit einer $450 \mu\text{m}$ Si-Schicht, eine 50 W luftgekühlte Molybdän Microfocus Quelle der Firma Incoatec und ist mit einer 2-D fokussierenden Hoch-Brilliance-Quazar Multilayer Optik ausgestattet. Zur Analyse wurden Beugungsbilder in Rotationsschritten von $\omega = 0,5^\circ$ aufgenommen. Die Belichtungszeit der einzelnen Bilder betrug zwischen 35 und 160 Sekunden.

Weitere Daten zu den durchgeführten Experimenten der Messreihe DAC 2 sind in der Tabelle 2.5a dokumentiert. Bis zu einem Druck von ca. 10,15 GPa untermauern die Ergebnisse der Strukturexperimente die monokline Raumgruppe $P2_1/c$, wie dies bereits von Hofer et al. (2015) nachgewiesen wurde. Bei fortlaufender Kompression deuten die Experimente mit der Raumgruppe $C2/c$ auf eine für LSG bislang unentdeckte Phase hin. Auf diese wird in der Folge als δ -LSG referenziert. Sowohl Messungen, als auch Integration, Skalierung und numerische Absorbtionskorrektur wurden mit Hilfe der Software-Anwendungen X-Area (Stoe & Cie GmbH) und Absorb7 (Angel & Gonzalez-Platas, 2013) ausgeführt. Bei den Strukturverfeinerungen kam die Software SHELXL (Sheldrick, 2015) und das zugehörige graphische User-Interface ShelXle (Hübschle et al., 2011) zum Einsatz.

Tabelle 2.5a: Kristallparameter, Parameter und gesammelte Daten der Röntgenexperimente und Ergebnisse der Strukturverfeinerung

Druck (GPa) / Temperatur (K)	11,9 / 293
Raumgruppe (Nr.):	C2/c (15)
a (Å)	9,470 (2)
b (Å)	8,790 (2)
c (Å)	5,100 (1)
β (°)	101,10 (3)
V (Å ³)	416,59 (15)
Z	4
Anzahl gesamt gemessener Reflexe	1782
Anzahl verwendeter Reflexe	1707
Anzahl symmetrieäquivalenter Reflexe	336
Anzahl beobachteter Reflexe	247
Maximaler Beugungswinkel 2θ (°)	73,57
Belichtungszeit (s)	150
R_{int}	0,0703
R_{σ}	0,0887
R1 (beobachtet) ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,037
R1 (gesamt)	0,0881
wR2	0,0738
GOF	1,084
Verfeinerte Parameter	29
Gewichtete Parameter (a/b)	0,0363/0
Maximale/minimale Elektronendichte (e Å ⁻³)	+1,217/-0,858

3 Ergebnis

Sowohl für die α - als auch für die β -LSG Phase wurden mehrere Serien von Raman Messungen durchgeführt. Der spektrale Messbereich reichte dabei von 50-1000 cm^{-1} . Bei der ersten Messreihe der α -Phase wurde bei der Kompression lediglich ein Messbereich von 50-700 cm^{-1} abgedeckt, um trotz eines stark anwachsenden Untergrunds eine ausreichende Belichtungszeit zu gewährleisten, ohne die intrinsische Grenze von 64.000 Counts des Detektors zu überschreiten. Im Falle von α -LSG reichte der abgedeckte Druckbereich von 8,3 bis $16,5 \pm 0,1$ GPa. Bei β -LSG wurde ein Bereich zwischen 9,7 und $17,5 \pm 0,1$ GPa untersucht.

Bei den beiden Raman Messreihen der β -Phase konnte im besagten Druckbereich die bereits bekannte Transformation zur γ -Phase zwischen 8,6 und 9,5 GPa bestätigt werden (Ende et al., 2020). Des Weiteren wurden Hinweise auf eine Strukturveränderung gefunden, die bei einer Größenordnung von 12,2 GPa einsetzt und bei spätestens 16,7 GPa zu einem vorläufigen Abschluss kommt. Diese Struktur wird in der Folge als γ' bezeichnet und der Bereich des Übergangs als $\gamma + \gamma'$.

Die Messreihen, die mit α -LSG starteten, ergeben eindeutige Hinweise auf eine Transformation im Bereich von $10,6 \pm 0,5$ GPa. Die Messwerte legen überdies nahe, dass eine weitere Transformation bei $13,4 \pm 0,5$ GPa gefunden wurde. Auf diese neuen Phasen wird fortlaufend als δ -Phase bzw. δ -LSG und als ϵ -Phase bzw. ϵ -LSG referenziert.

3.1 Raman Messungen

3.1.1 Raman Messungen von α -LSG

Für die Phase des α -LSG wurden vier erfolgreiche Raman Messreihen durchgeführt. Die jeweils abgedeckten Druckbereiche sind in der folgenden Tab. 3.1.1a zusammengefasst. Aufgrund der Beschädigung des Kristalls, des Gaskets oder aufgrund von Signalverlust konnte bei zwei Experimenten keine anschließende Dekompression vermessen werden.

Tabelle 3.1.1a

Messserie	Kompression [GPa]	Dekompression [GPa]
DAC 1	8,3-15,4	15,4-11,1
DAC 2	9,0-13,7	-
DAC 5	8,6-16,5	-
DAC 12	12,0-14,7	14,7-1,3

Bei den Messreihen liegt die beobachtete Blauverschiebung für die überwiegende Anzahl der Banden zwischen 0,5 bis 5cm⁻¹/GPa. Diese Blauverschiebungen nehmen mit steigendem Druck tendenziell ab.

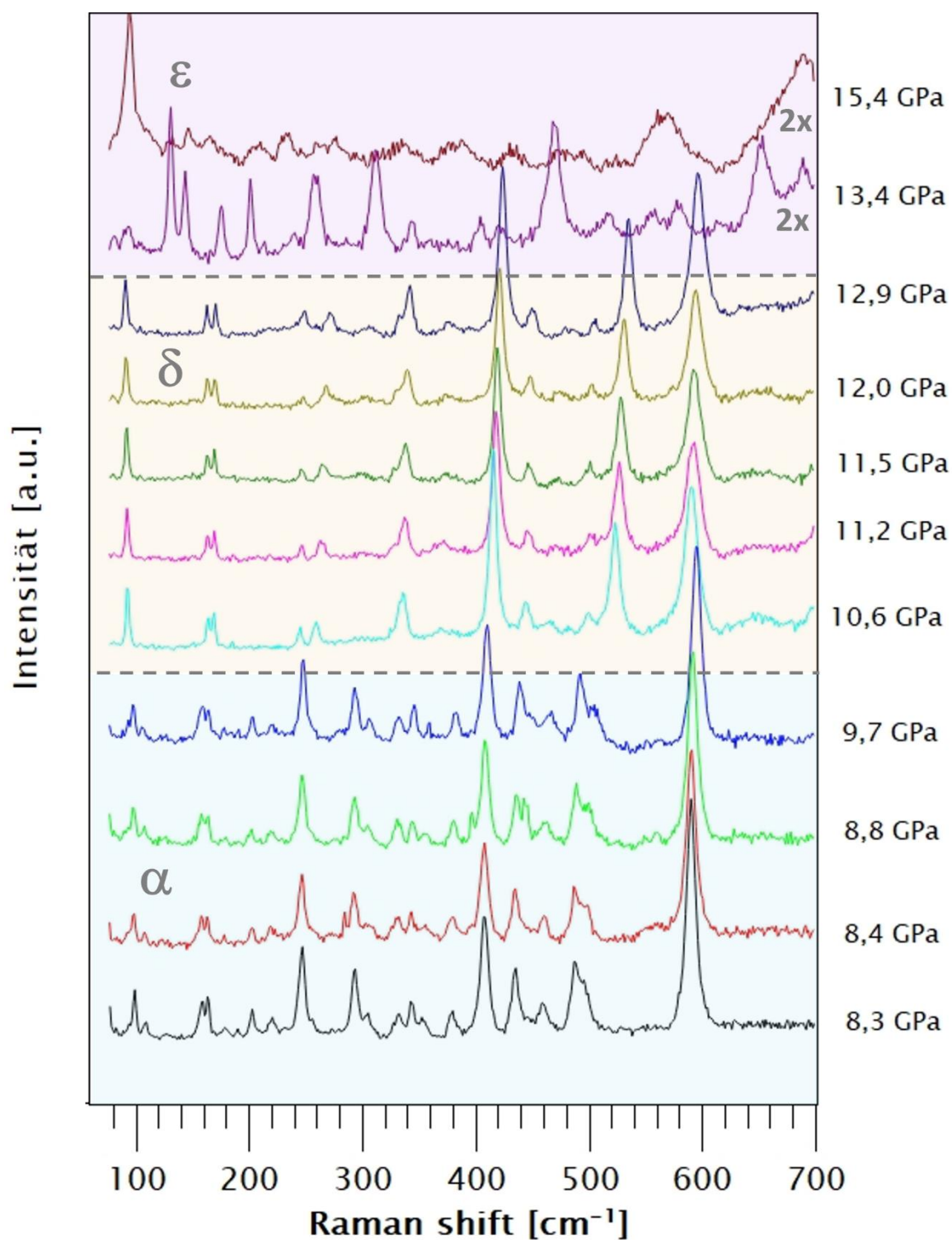


Abbildung 3.1.1a: Grafische Darstellung der Raman Spektren für die Kompression von α -LSG (Messserie DAC 1). Obwohl die Spektren bei 13,4 und 15,4 GPa starke Unterschiede aufweisen, sodass es sich potentiell um zwei verschiedene Phasen handelt, sind in den Raman-Verschiebungen (Abb. 3.1.1b1 und 3.1.1b2) auch deutliche Gemeinsamkeiten erkennbar. Darauf wird in der Diskussion näher eingegangen.

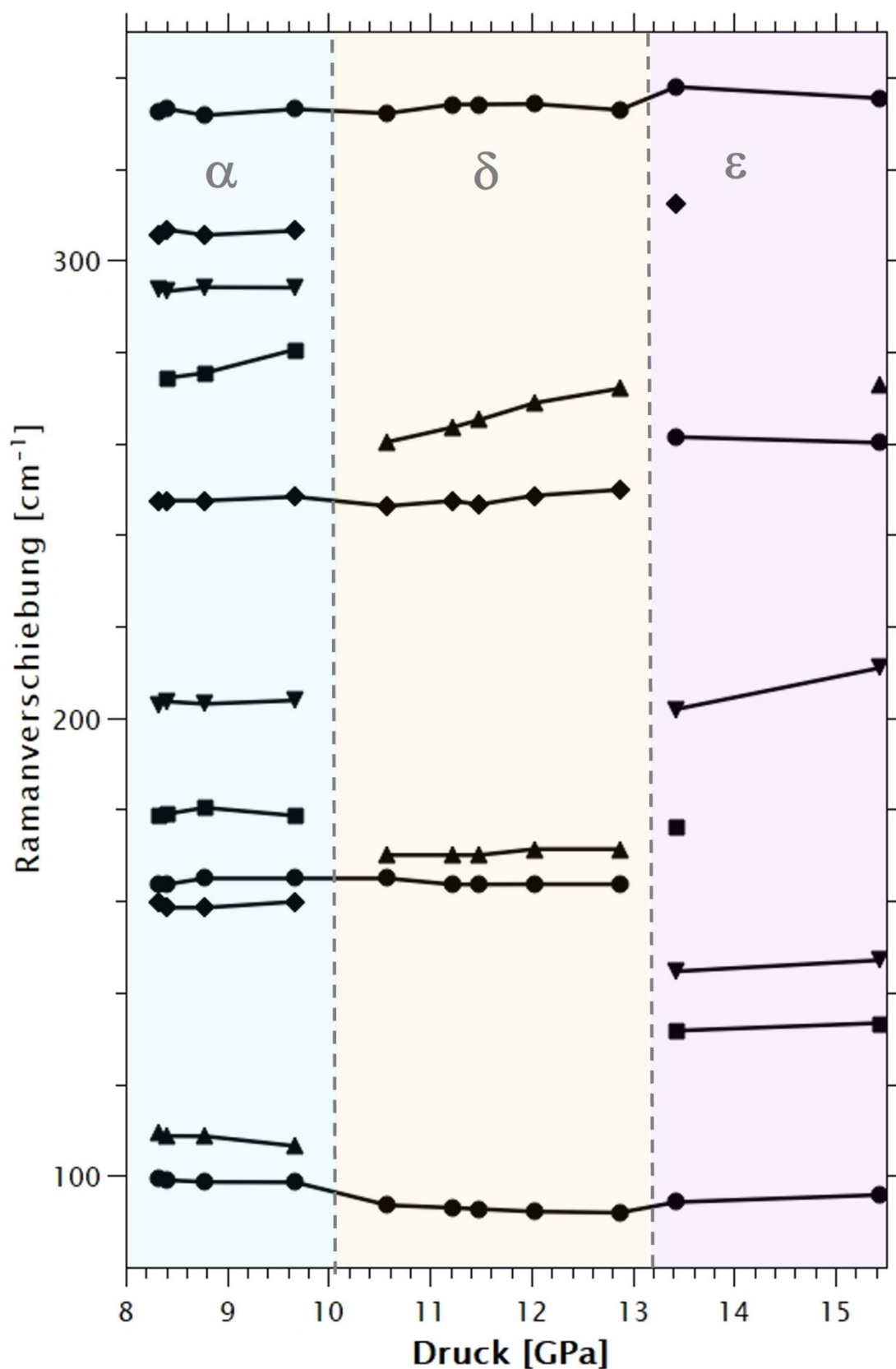


Abbildung 3.1.1b1: Darstellung der Verschiebung ausgewählter Banden bis 350cm^{-1} als Funktion des Drucks (Kompression Messserie DAC 1).

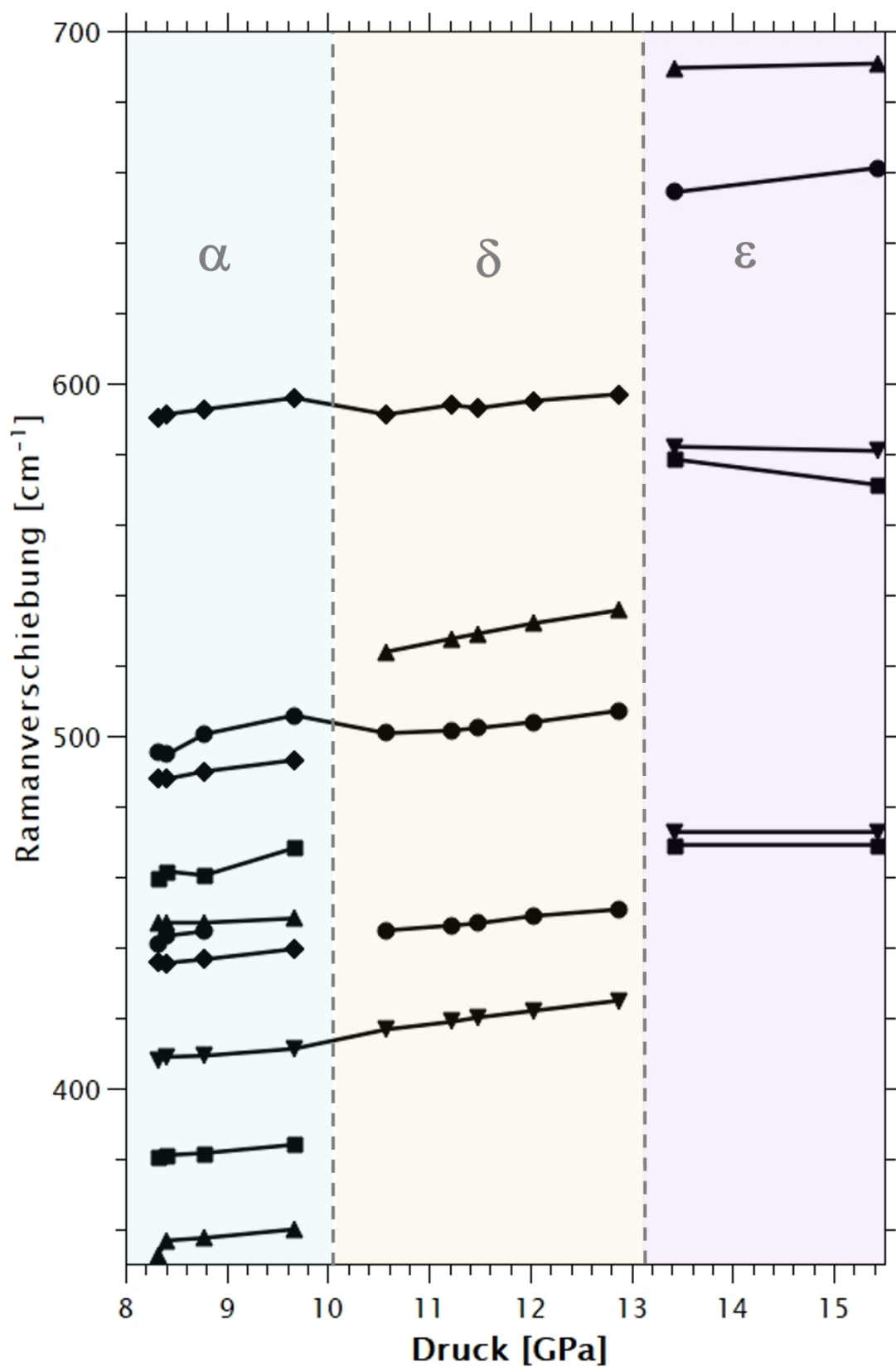


Abbildung 3.1.1b2: Darstellung der Verschiebung ausgewählter Banden ab 350cm^{-1} als Funktion des Drucks (Kompression Messserie DAC 1).

In der Abbildung 3.1.1a sind die Ergebnisse der Messreihe DAC 1 dargestellt. Die ersten vier Spektren bis zu einem Druck von 9,7 GPa zeigen nur leichte Veränderungen, bei denen sich die Raman Verschiebung meist in geringem Maß erhöht, wie den Abbildungen 3.1.1b1 und 3.1.1b2 entnommen werden kann.

Das folgende Spektrum bei 10,6 GPa zeigt erstmals eine deutliche Veränderung. Wie in den Abbildungen 3.1.1b1 und 3.1.1b2 zu sehen ist, kommt es bei den meisten vorhandenen Banden zu auffälligen und unerwarteten Verschiebungen hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Im Intervall zwischen 50 cm^{-1} und 400 cm^{-1} verschwinden etliche kleinere Banden, wie jene bei 205, 295, 310 und 380 cm^{-1} . Neue Banden sind bei 260 und bei 525 cm^{-1} gut erkennbar. Bei fortlaufender Kompression treten bis zu 12,9 GPa nur minimale und meist kontinuierliche Veränderungen auf.

Hinweise auf eine weitere Transformation finden sich bei 13,4 GPa. Die zuletzt ausgeprägten Banden bei 420 cm^{-1} und 490 cm^{-1} verlieren ebenso deutlich an Intensität, wie die markante Bande bei 94 cm^{-1} . Jene bei 440, 500, 530 und 590 cm^{-1} verschwinden vollständig. Etliche neue Banden bilden sich im gesamten Messintervall. Hervorzuheben sind hier jene bei 130, 140, 200, 310, 460 und bei 650 cm^{-1} . Einige dieser Banden – 200, 310 und 460 – sind bereits aus der α -Phase bekannt und scheinen sich hier neu zu etablieren.

Bei 15,4 GPa zeigt das Spektrum erneut eindeutige Unterschiede gegenüber dem vorherigen. Die Bande bei 95 cm^{-1} ist wieder klarer zu sehen. Ansonsten sind kaum noch schärfere Banden erkennbar. Weiters signifikant für diesen Graphen sind zwei breite Banden erhöhter Intensität bei 580 und 690 cm^{-1} .

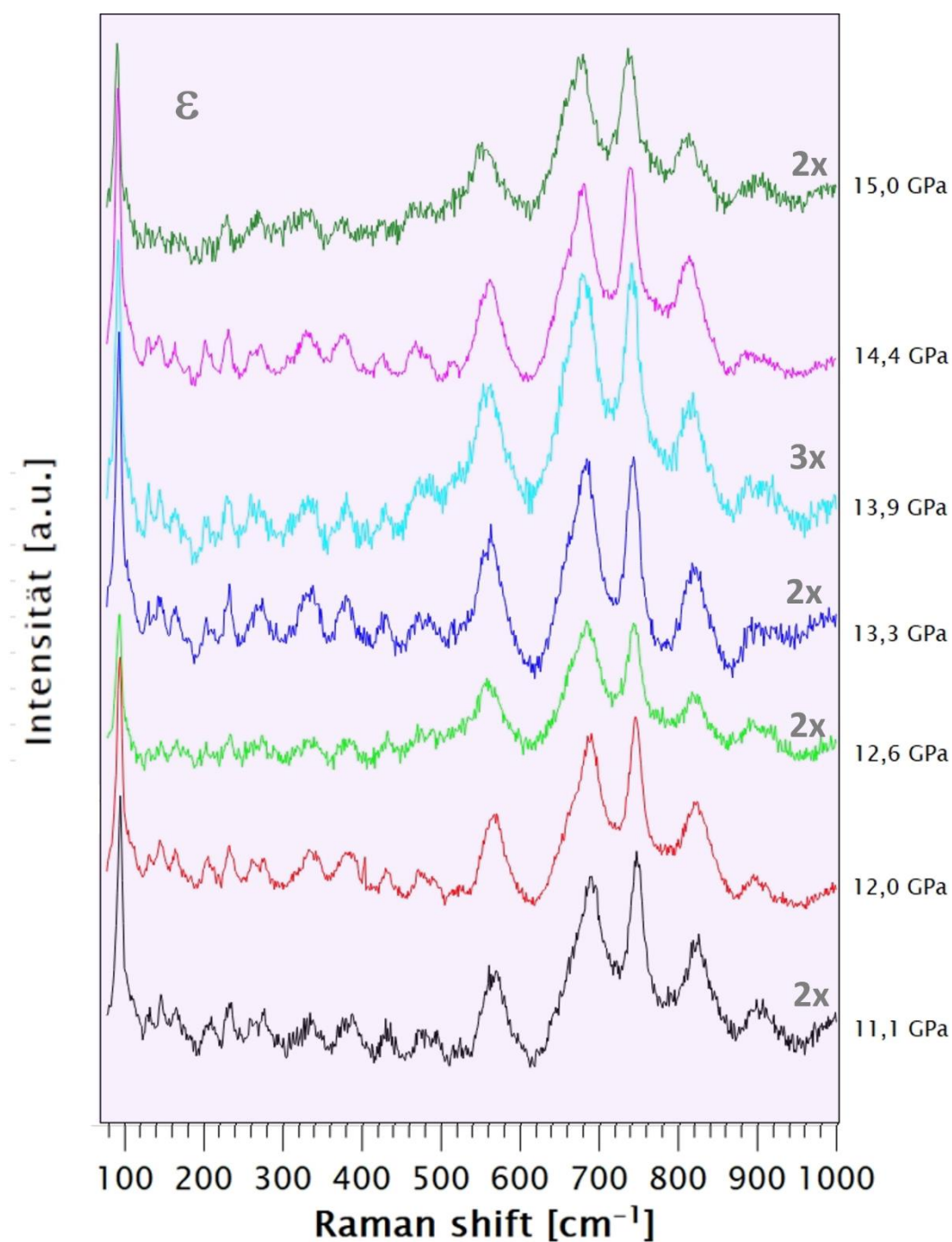


Abbildung 3.1.1c: Darstellung der Raman Spektren bei der Dekompression von ϵ -LSG (Messreihe DAC 1). Die Spektrenabfolge lässt erkennen, dass bis 11,1 GPa keine Rücktransformation erfolgt und somit sämtliche Spektren jener der ϵ -Phase entsprechen.

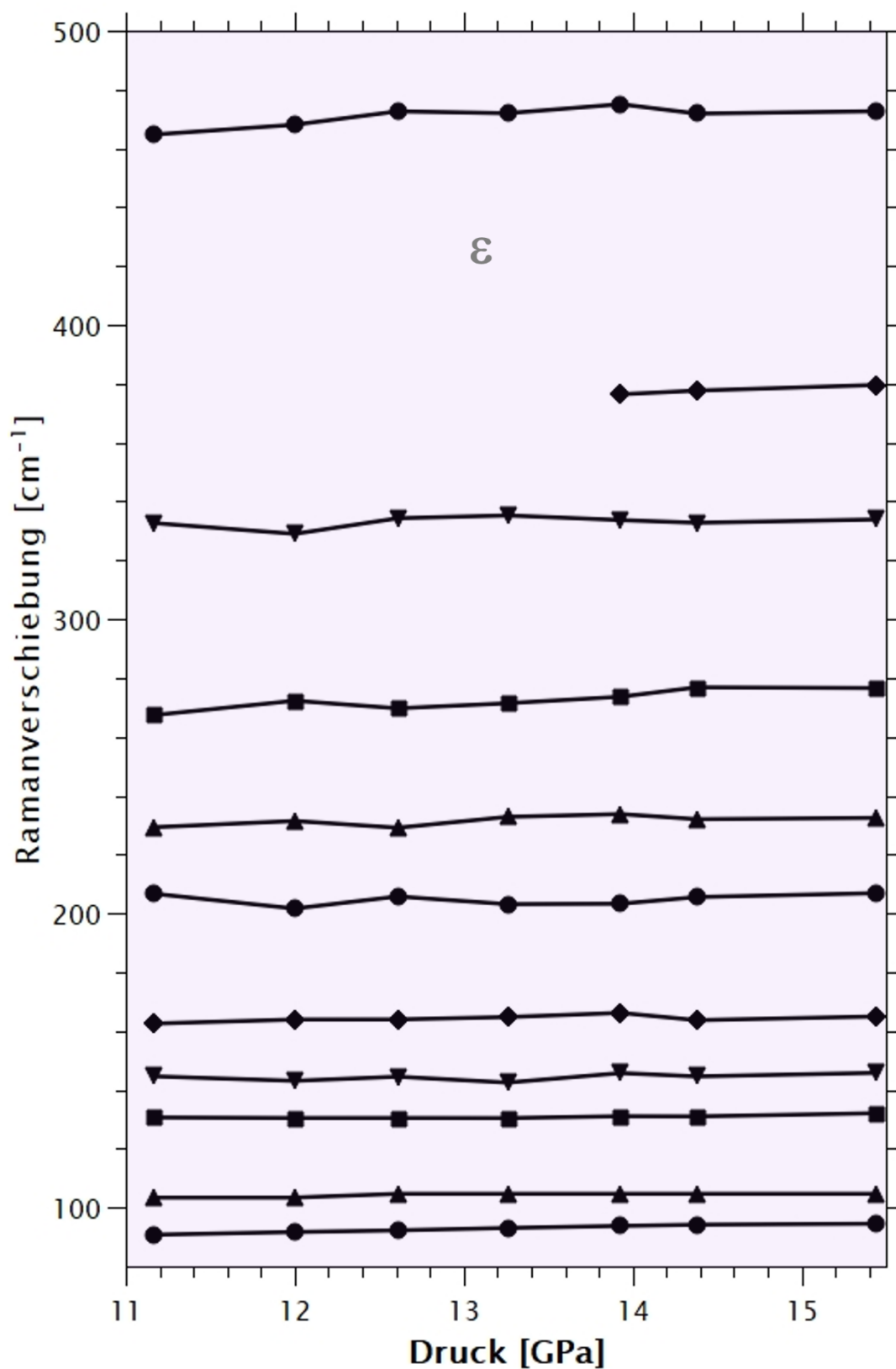


Abbildung 3.1.1d1: Darstellung der Verschiebung ausgewählter Banden bis 500cm^{-1} während der Dekompression als Funktion des Drucks (Messreihe DAC 1).

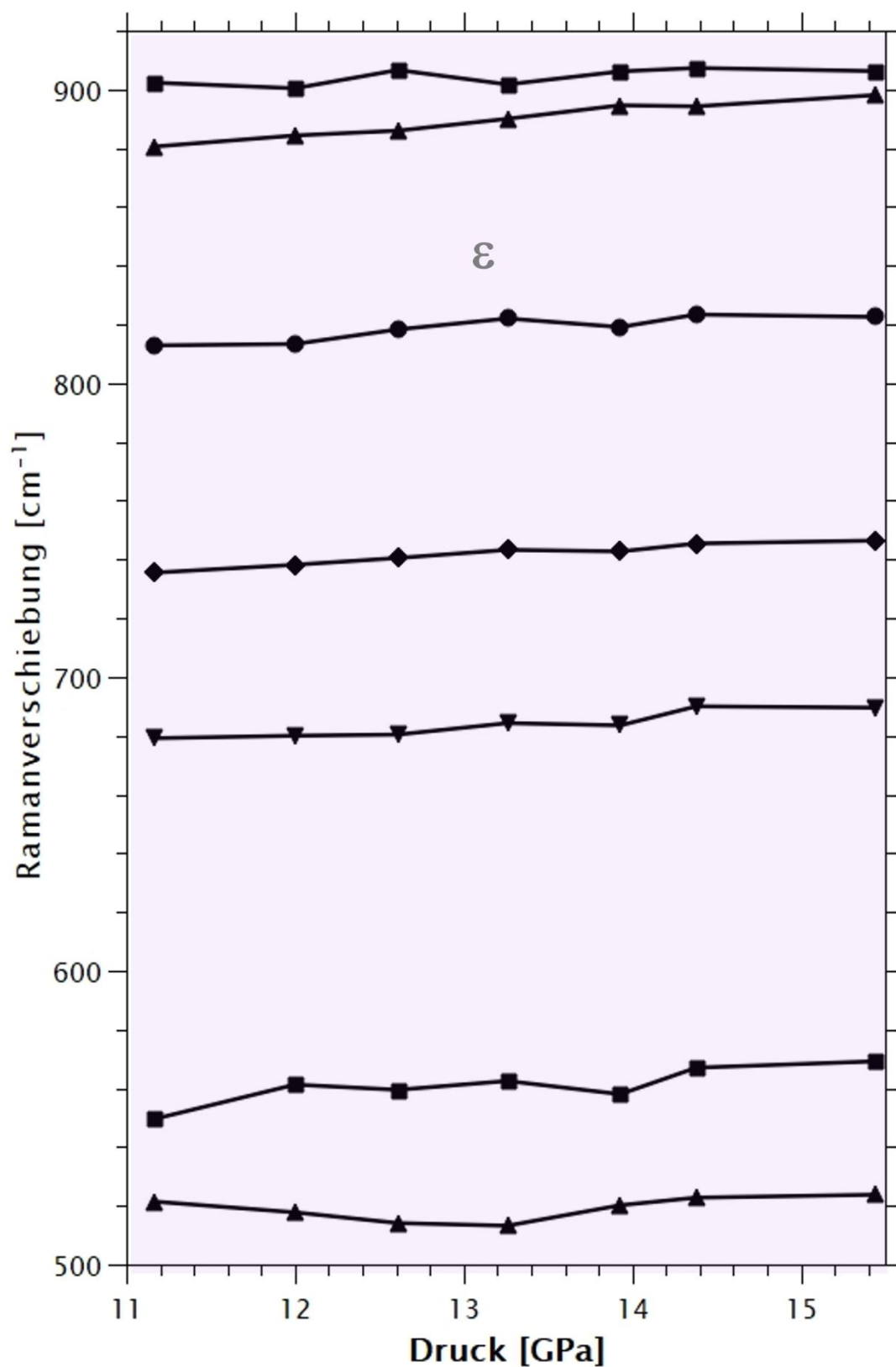


Abbildung 3.1.1d2: Darstellung der Verschiebung ausgewählter Banden von 500cm^{-1} bis 1000cm^{-1} während der Dekompression als Funktion des Drucks (Messreihe DAC 1).

Während der Dekompression der Messreihe DAC 1 (Abbildungen 3.1.1c, 3.1.1d1 und 3.1.1d2) bleiben die Banden, die bei der Kompression bis 15,4 GPa entstanden sind, weitgehend erhalten. Vor allem die eindeutigen Banden, wie jene bei 95 cm^{-1} sowie die breiten Banden zwischen 520 und 950 cm^{-1} , sind nach wie vor deutlich erkennbar. Trotz einer Abnahme ihrer Intensität bleiben sie bis zum letzten Messpunkt bei 11,1 GPa erhalten. Weiters kommt es während der Dekompression tendenziell zu einer druckbedingten Verschiebung der Banden hin zu geringeren Wellenzahlen.

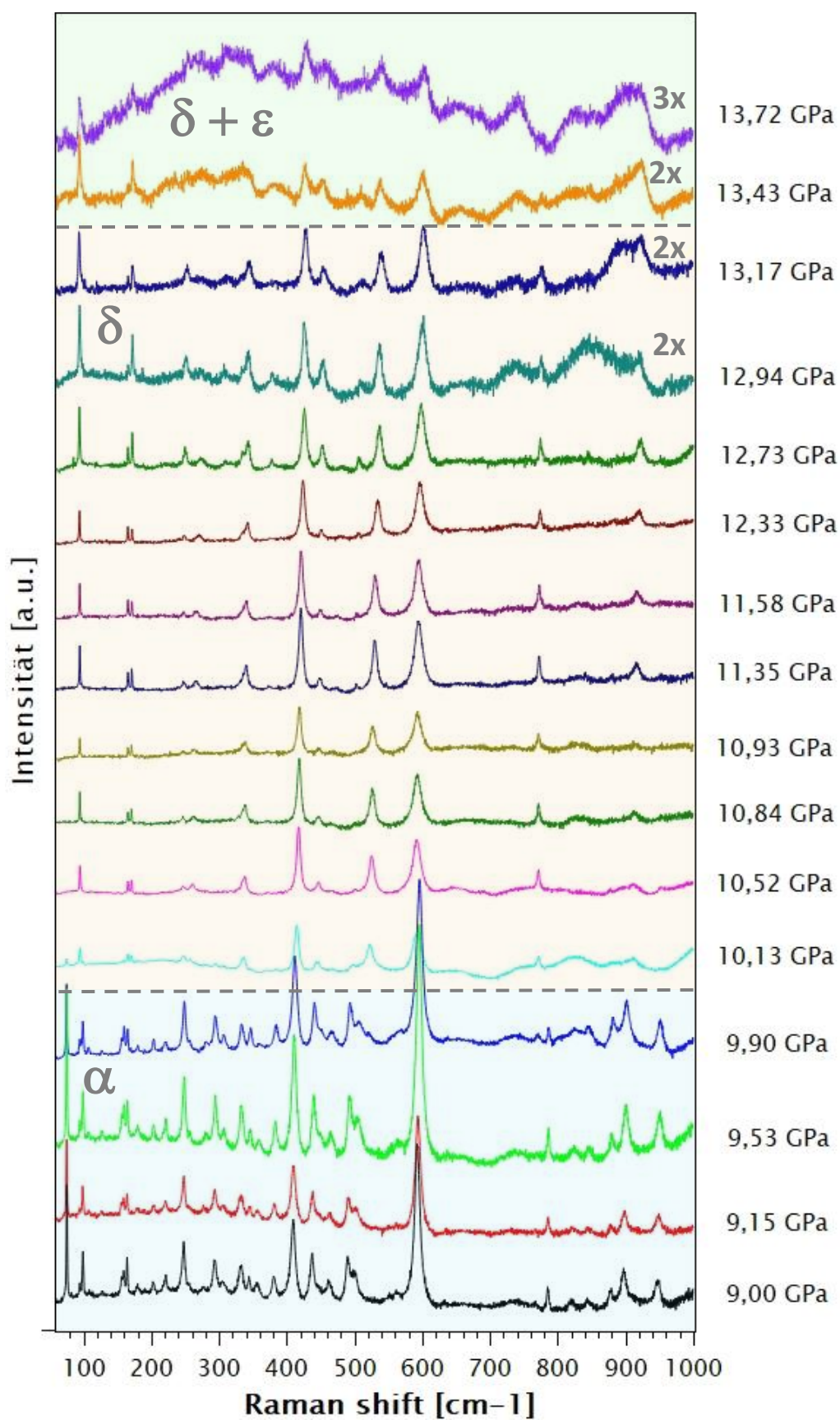


Abbildung 3.1.1e: Zeigt die Entwicklung der Raman-Spektren als Funktion des Drucks im Zuge der Kompression von 9,00 und 13,72 GPa (Messreihe DAC 2). Dabei erfolgt die gleiche Transformationsabfolge – von α über δ nach ϵ – wie bereits in der Messreihe DAC 1 beobachtet.

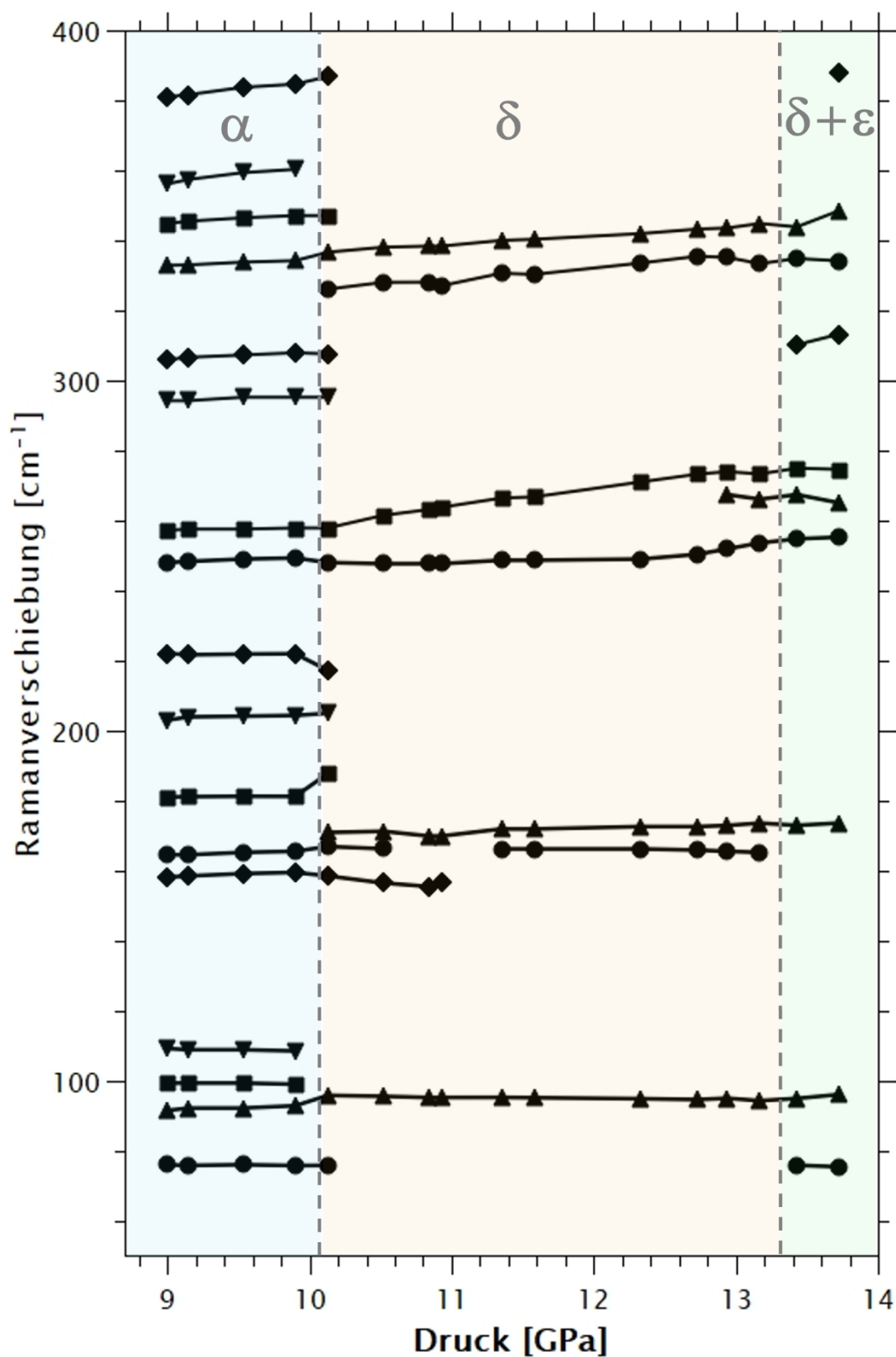


Abbildung 3.1.1f1: Zeigt die Verschiebung ausgewählter Banden als Funktion des Drucks der α -Phase der Messreihe DAC 2 während der Kompression.

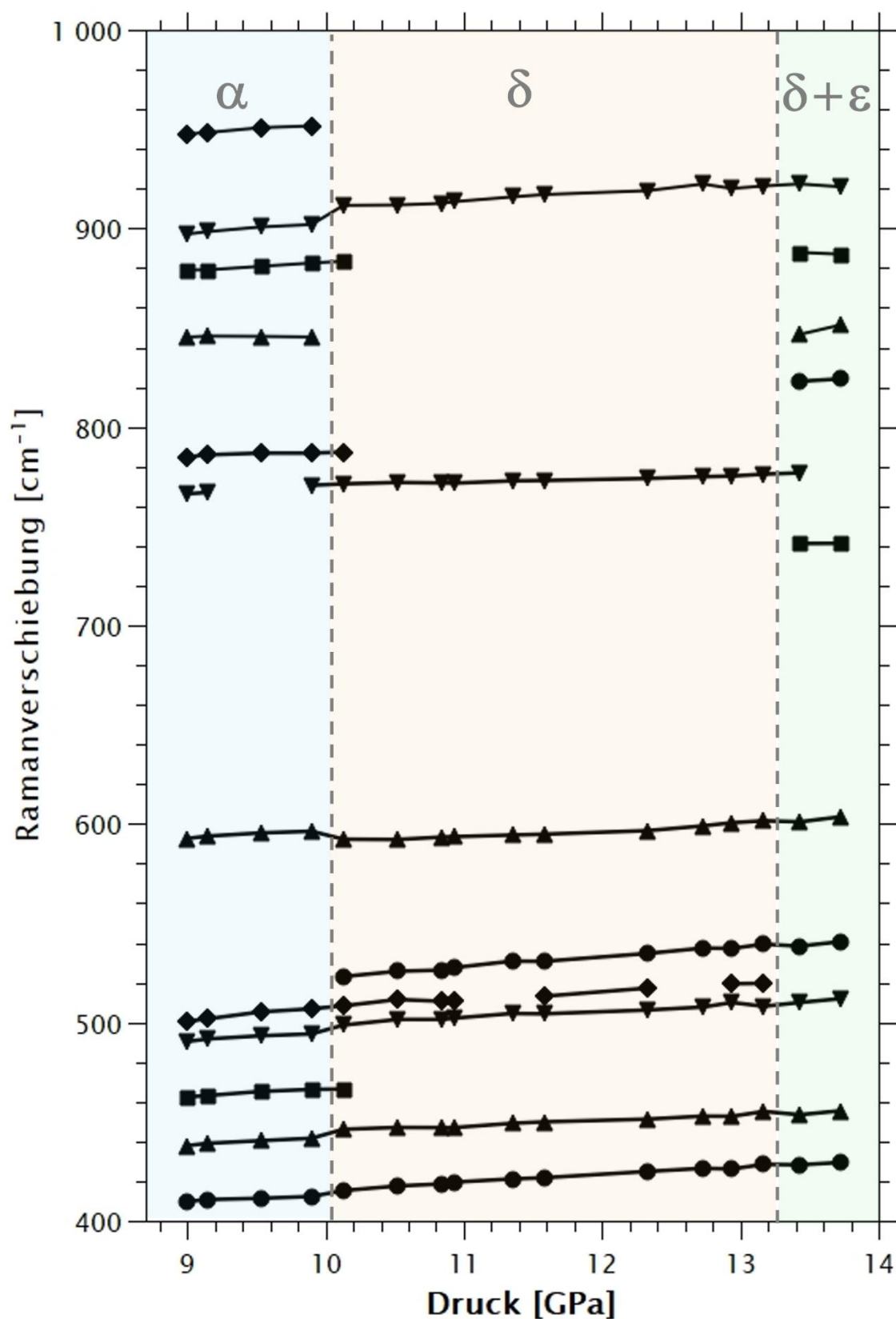


Abbildung 3.1.1f2: Zeigt die Verschiebung ausgewählter Banden als Funktion des Drucks der α -Phase der Messreihe DAC 2 während der Kompression.

Während der zweiten Raman Messreihe, die bei 9,0 GPa beginnt, sind bei 10,1 GPa deutliche Hinweise auf die erste Transformation zu beobachten. Diese ist diesmal von einem deutlichen Intensitätsverlust begleitet, worauf in der Diskussion nochmals näher eingegangen wird. Dennoch bleiben die stärkeren Banden klar erkennbar und es treten vergleichbare spektrale Änderungen auf, wie für die Messserie DAC 1 beobachtet (siehe Abbildung 3.1.1a). Im Messbereich verschwinden viele schwächere Banden (110, 360 und 950cm^{-1}), viele weitere (75, 180, 205, 220, 295, 310, 380, 460, 780 und 880cm^{-1}) sind nur noch im Ansatz erkennbar und unterliegen starken Verschiebungen, ehe sie bei erneuter Kompression ebenfalls verschwinden.

Lediglich jene bei 330 cm^{-1} , sowie zwei schwach ausgeprägte Banden bei 240 und 250 cm^{-1} bleiben hier erhalten. Im Bereich um 520 cm^{-1} kommt es zur Bildung einer neuen Bande. Die zwei starken Banden bei 410 und 590 cm^{-1} bleiben weiterhin erhalten, wie auch die Zwillingsbande bei ca. 160 cm^{-1} .

Während der weiteren Druckerhöhung der Messreihe DAC 2 kommt es bis zu einem Druck von 13,2 GPa nur zu minimalen Veränderungen.

Bis zum maximal erreichten Druck von 13,7 GPa sind die wesentlichen signifikanten Banden im Graph noch erkennbar, obwohl es zu einem deutlichen Signalverlust kommt. Mögliche Anzeichen einer beginnenden Transformation zur ϵ -Phase lassen sich aus der Ramanverschiebung (Abbildungen 3.1.1f1 und 3.1.1f2) ableiten.

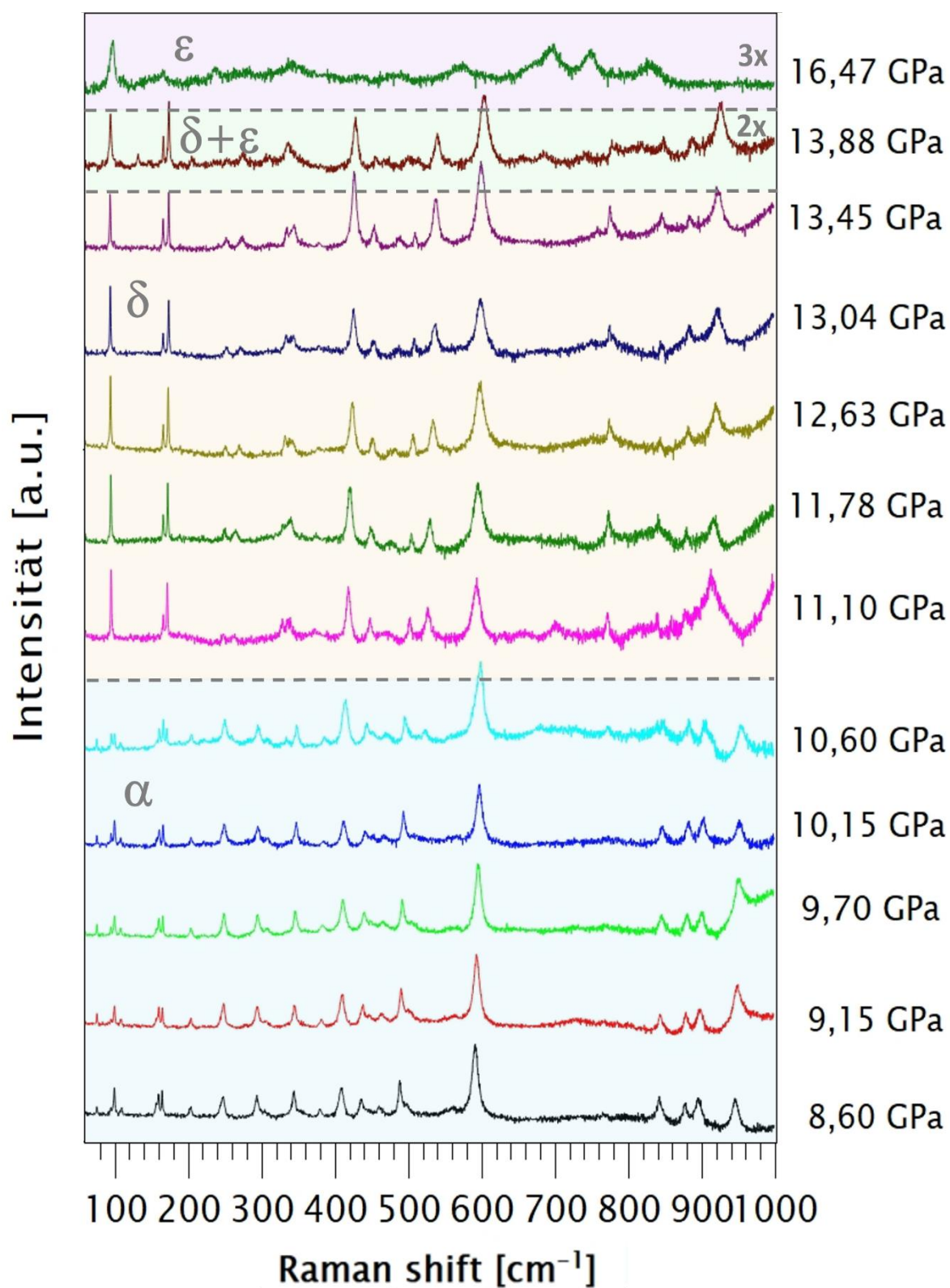


Abbildung 3.1.1g: Zeigt die Entwicklung der Raman-Spektren als Funktion des Drucks im Zuge der Kompression der monoklinen α -Phase von 8,60 auf 16,47 GPa (Messserie DAC 5).

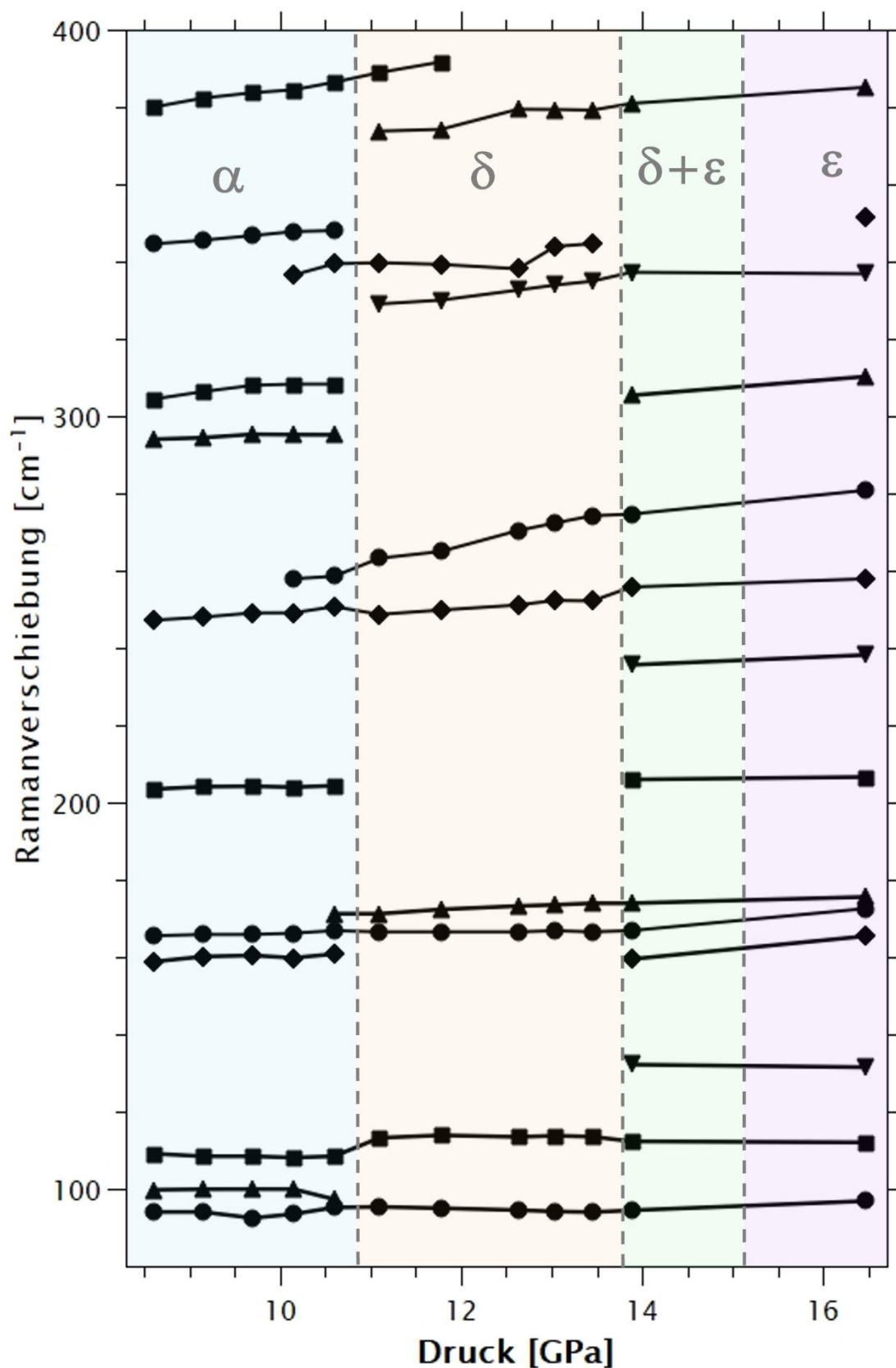


Abbildung 3.1.1h1: Darstellung der Verschiebung der Banden für die Messserie DAC 5 während der Kompression.

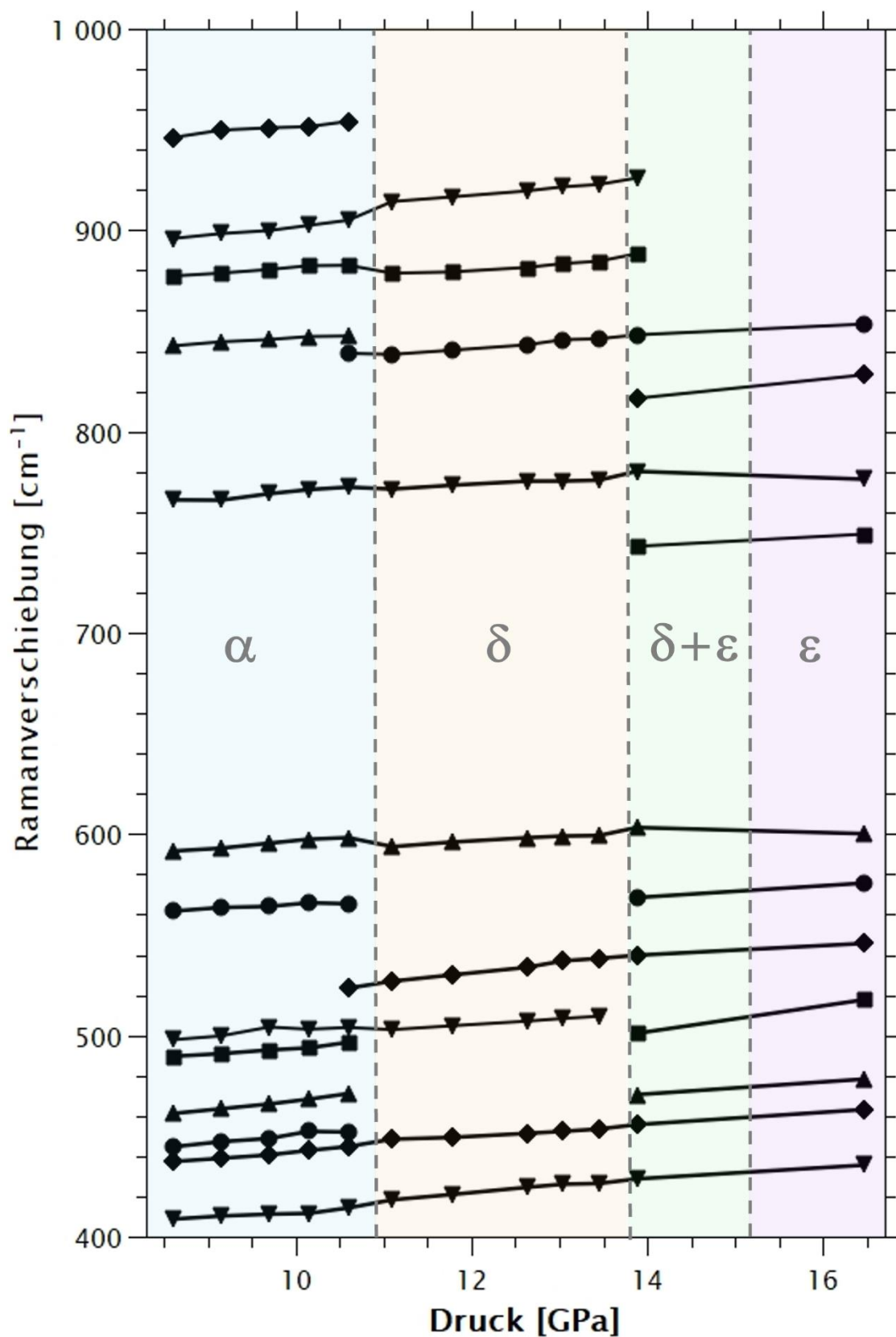


Abbildung 3.1.1h2: Darstellung der Verschiebung der Banden für die Messserie DAC 5 während der Kompression.

Die dritte erfolgreiche Raman Messserie DAC 5 auf Basis von α -LSG (Abbildungen 3.1.1g, 3.1.1h1 und 3.1.1h2) beginnt bei 8,6 GPa. Die ersten markanten Verschiebungen der Spektren erfolgen wie erwartet bei einem Druck von 11,1 GPa. Hier erfolgt der bereits dokumentierte Übergang in die δ -Phase mit der neuen Bande bei 520 cm^{-1} und den klarer hervortretenden Doppelbanden bei 265 und 330 cm^{-1} . Wie bei den zuvor beschriebenen Messreihen sind etliche kleinere Banden (205 , 295 , 310 , 460 , 490 , 560 und 950 cm^{-1}) nach der Transformation nicht mehr erkennbar.

Eine deutliche Veränderung zeigt sich bei 13,88 GPa. Die Grundform des vorherigen Ramanspektrums bleibt hier noch im Wesentlichen erhalten, jedoch zeigt die Auswertung im Programm PeakFit eine Reihe neuer, schwach ausgeprägter Banden. Davon sind im Ramanspektrum die Verschmelzung der Doppelbande bei 340 sowie die Ausprägung einer Doppelbande bei 460 cm^{-1} gut sichtbar.

Bei 16,47 GPa ist lediglich die Bande bei 95 cm^{-1} noch gut erkennbar. Die Doppelbande bei 170 cm^{-1} verschwindet vollständig, ebenso die markanten Banden bei 440 , 550 und 620 cm^{-1} . Die übrigen Banden sind nur noch als schwach ausgeprägte Reste zu erkennen. Bei 700 und bei 730 cm^{-1} bilden sich neue breite Banden aus.

Auffällig hierbei ist, dass sich viele der bei 16,88 GPa markant ausgeprägten Veränderungen im Spektrum bei 13,88 GPa bereits andeuten. Dies lässt die Vermutung zu, dass hier die Transformation von der δ - zu ε -Phase direkt beobachtet wurde.

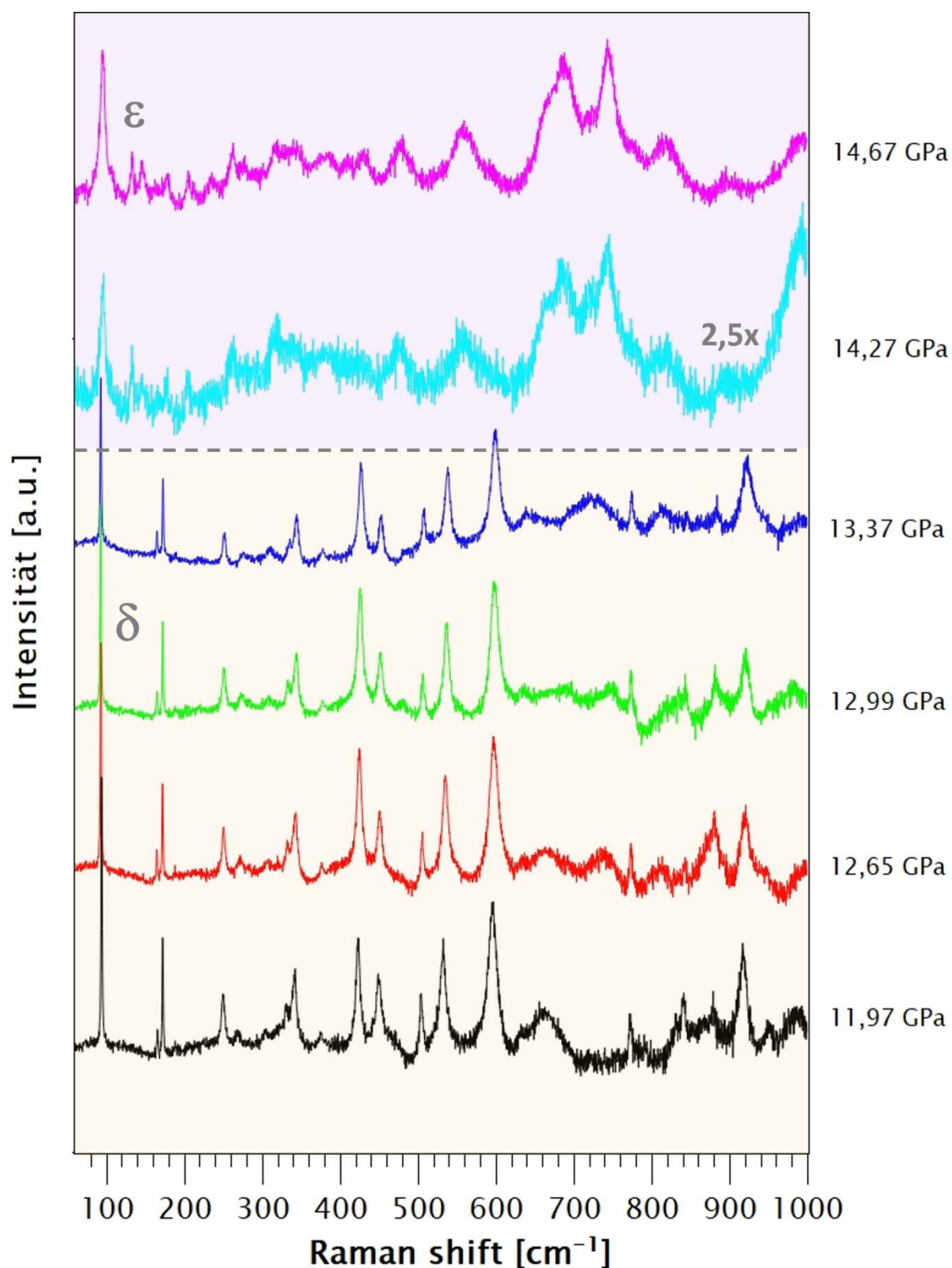


Abbildung 3.1.1i: : Zeigt die Entwicklung der Raman-Spektren als Funktion des Drucks im Zuge der Kompression der monoklinen α -Phase von 11,97 auf 14,67 GPa (Messserie DAC 12). Bei der Auswahl des Druckintervalls wurde speziell auf den Übergang von der δ - zur ϵ -Phase abgezielt.

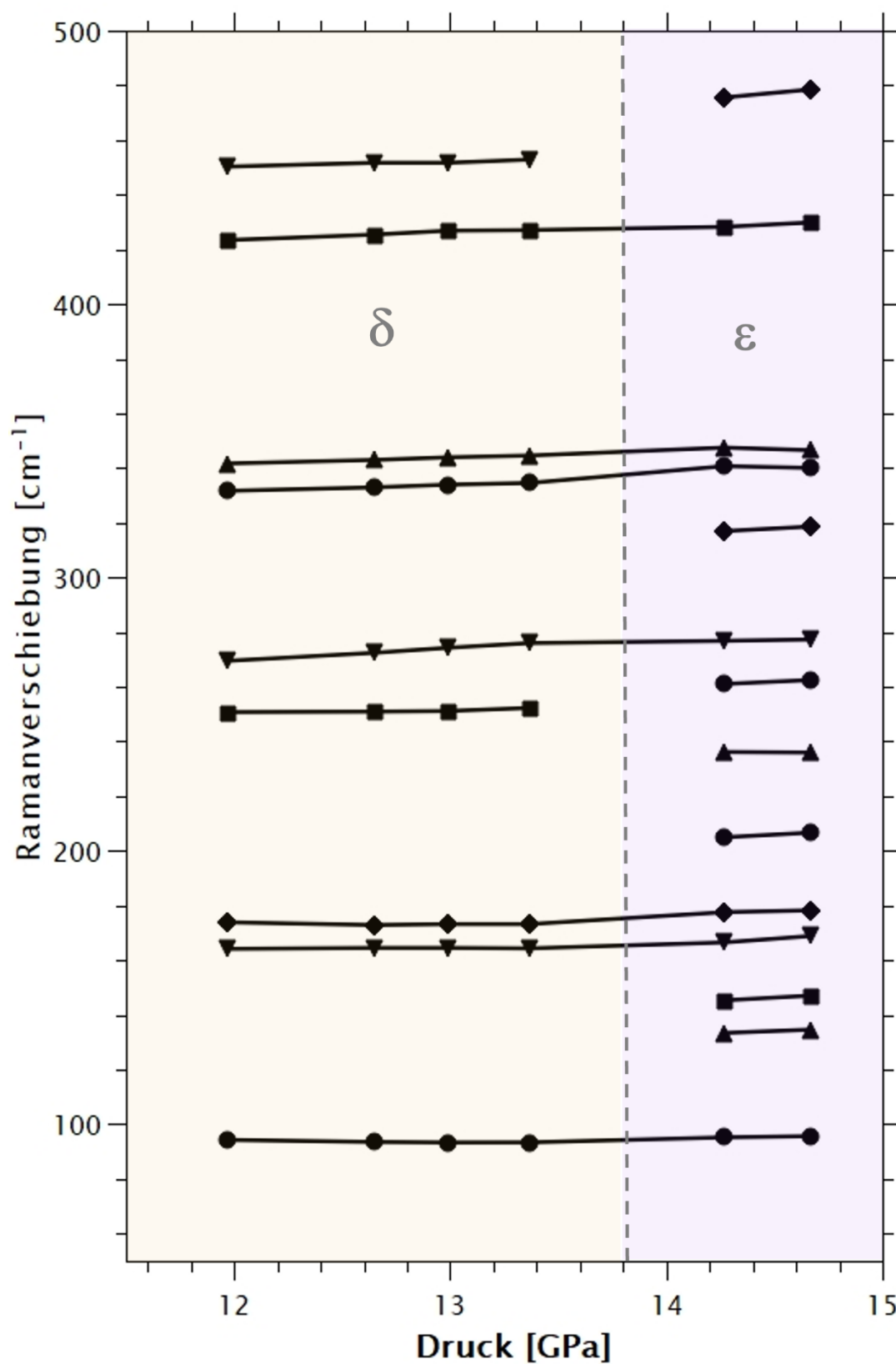


Abbildung 3.1.1j1: Darstellung der Verschiebung der Banden für die Messserie DAC 12 während der Kompression.

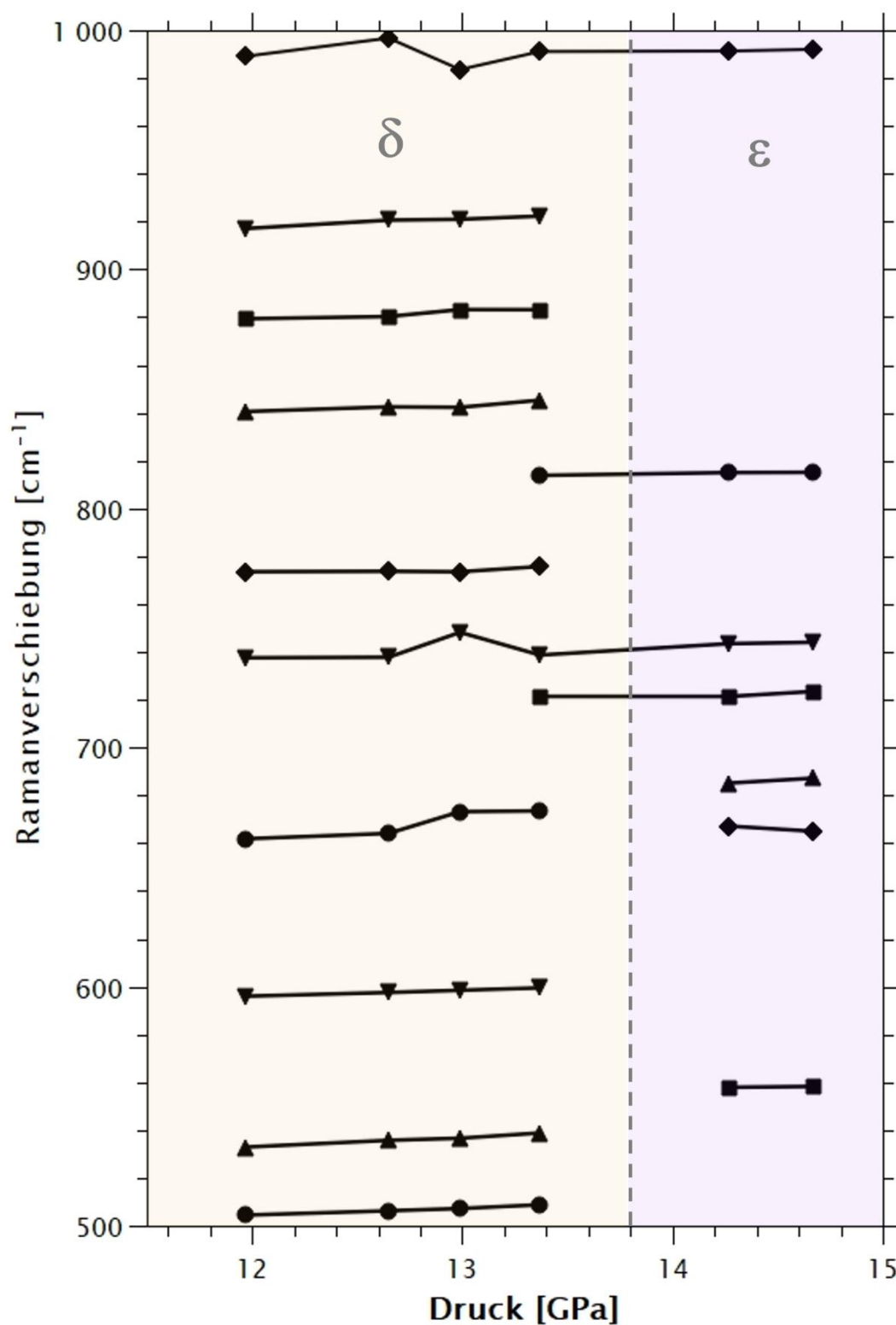


Abbildung 3.1.1j2: Darstellung der Verschiebung der Banden für die Messserie DAC 12 während der Kompression.

Die Messserie DAC 12 repräsentiert die vierte und letzte Raman Messreihe auf Basis von α -LSG. Der erste Messpunkt startet hier bereits bei einem Druck von 12,0 GPa, da diese Messserie primär auf die neu nachzuweisende ε -Phase abzielt, die in den vorgegangenen Untersuchungen bei 13,4 GPa in DAC 1, bei 13,43 GPa in DAC 2 bzw. bei 13,88 GPa in DAC 5 auftritt. Die bisherigen Ergebnisse legen nahe, dass die Transformation bei etwa 13,4 GPa einsetzt.

Das Spektrum, der in Abbildung 3.1.1i dargestellten Kompression, zeigt in den ersten vier Messpunkten bis 13,4 GPa nur geringfügige Verschiebungen. Erst bei einem Druck von 14,3 GPa kommt es zu signifikanten Änderungen. Die markanten Banden der δ -Phase bei 450, 510, 530, 600, 880 und 920 cm^{-1} verschwinden fast vollständig. Die Bande bei 95 cm^{-1} bleibt klar erkennbar erhalten. Bei 135 und 145, 205, 310, 480, 560 sowie bei 720 und 820 cm^{-1} bilden sich erneut markante teils breite Banden aus. Die Bande bei 670 cm^{-1} prägt erkennbare Schultern bei 660 und 680 cm^{-1} aus.

Der nächste Druckpunkt bei 14,7 GPa zeigt die zuvor ausgebildeten Banden in deutlich besserer Intensität.

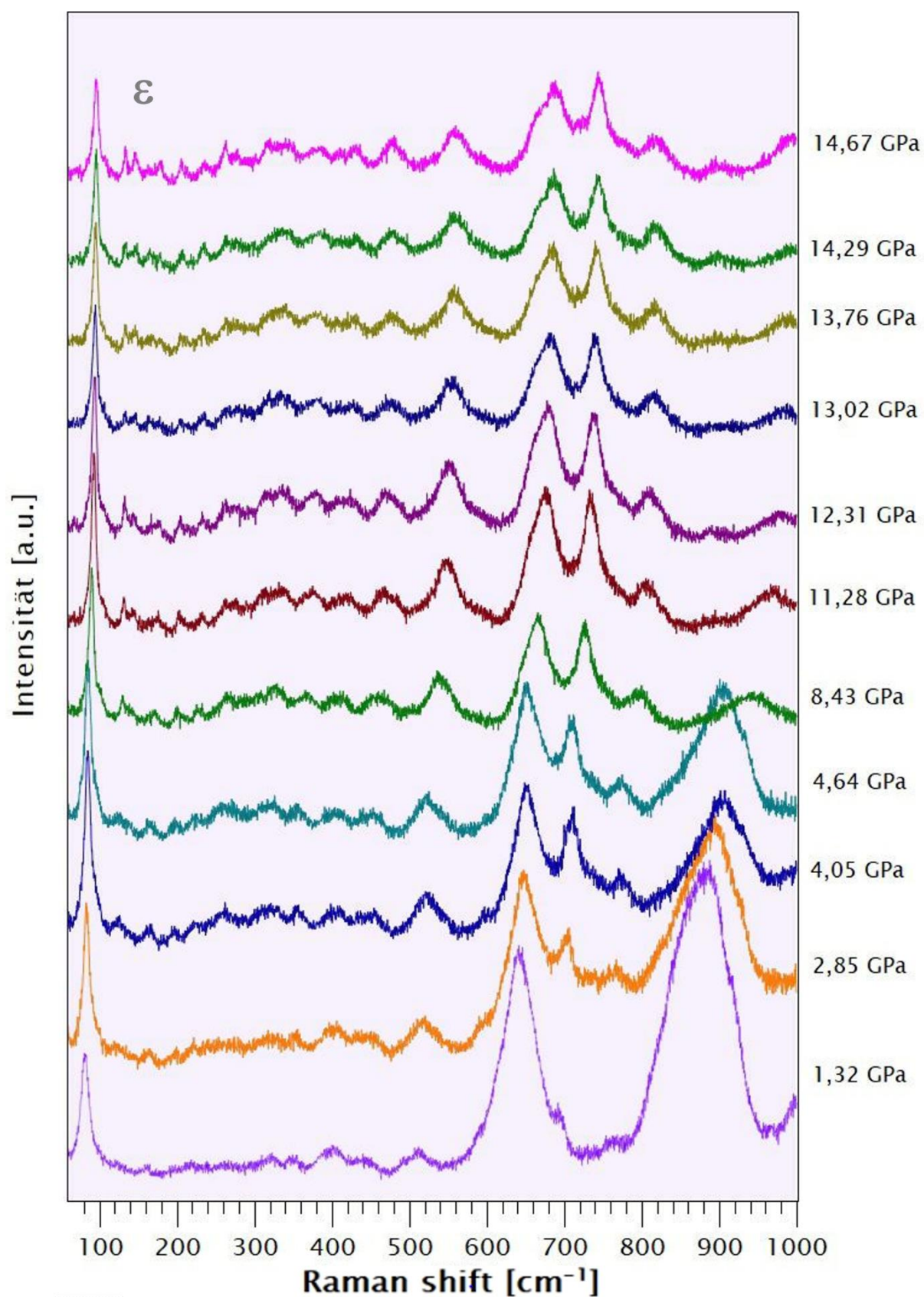


Abbildung 3.1.1k: Raman Messung während der Dekompression von ϵ -LSG (Messserie DAC 12).

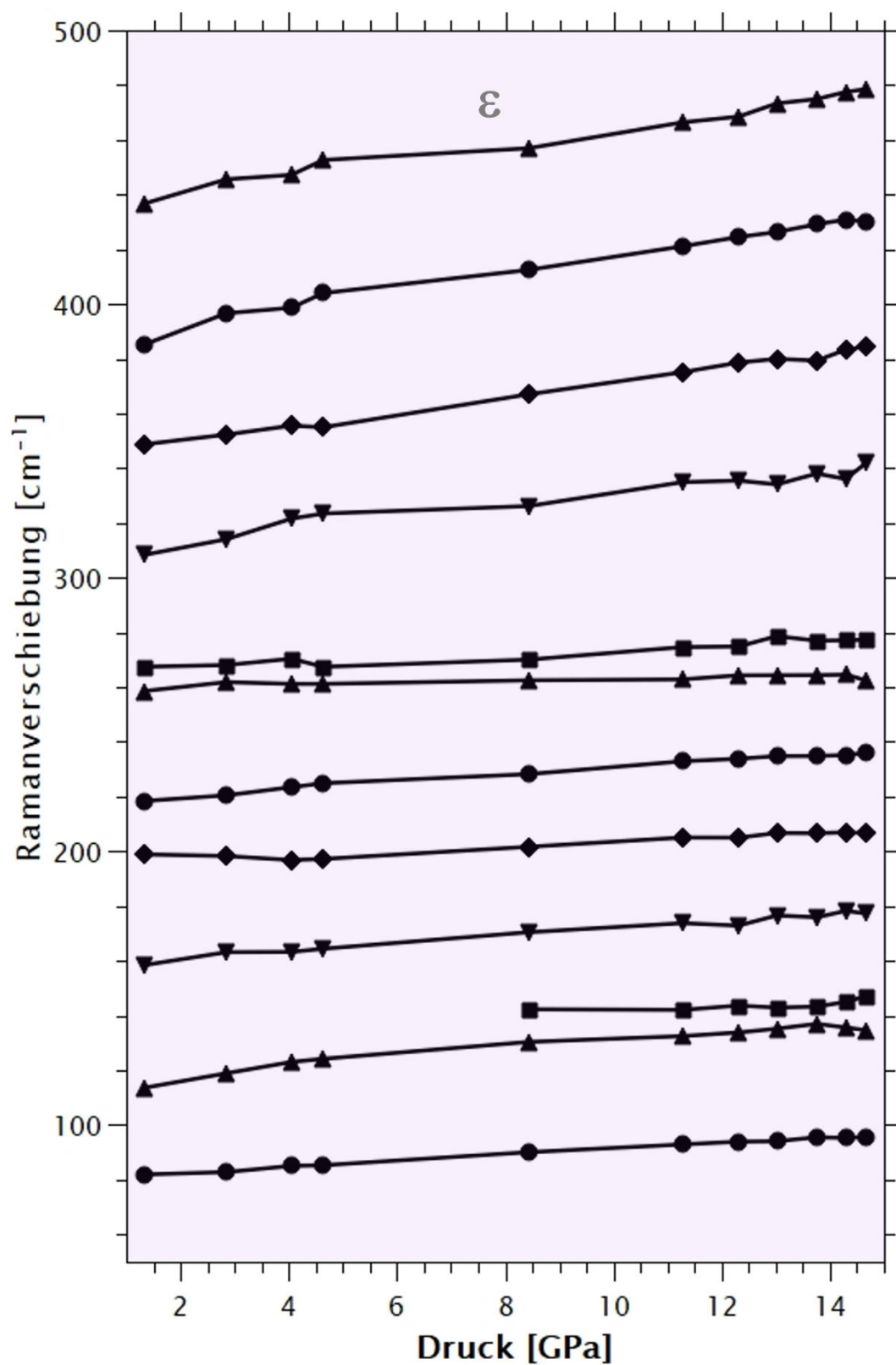


Abbildung 3.1.111: Darstellung der Verschiebung der Banden während der Dekompression (Messserie DAC 12).

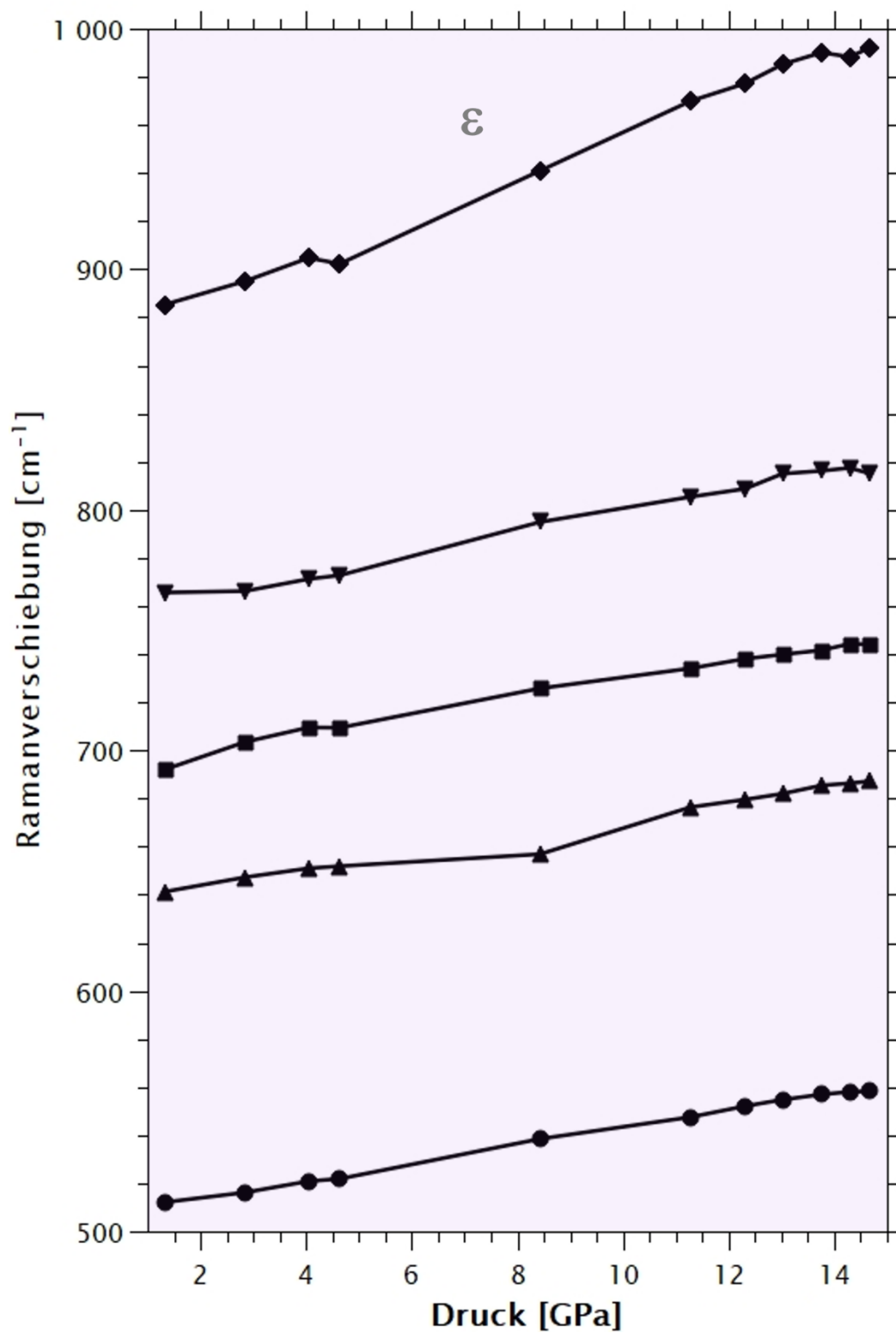


Abbildung 3.1.112: Darstellung der Verschiebung der Banden während der Dekompression (Messserie DAC 12).

Während der Dekompression, die in Abbildung 3.1.1k veranschaulicht ist, kommt es oberhalb von 8,4 GPa nur zu geringfügigen Änderungen, wobei eine Verschiebung der vorhandenen Banden zu einem geringeren Raman Shift zu beobachten ist. Erst bei 4,6 GPa machen sich deutlichere Unterschiede bemerkbar. Es kommt weiterhin zu einer Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Banden bei 710 und 770 cm^{-1} verlieren etwas an Intensität. Zusätzlich kommt es zu einer deutlichen Zunahme der Intensität und Verschiebung einer vorhin nur angedeuteten Bande bei ca. 910 cm^{-1} .

Bis zum letzten Messpunkt bei 1,3 GPa setzt sich dieser Trend weiter fort. Bei diesem ist die Bande von 770 cm^{-1} auf 760 cm^{-1} verschoben und beinahe verschwunden. Die Bande, die sich beim Druck von 4,6 GPa noch bei 710 cm^{-1} befindet, ist nun auf eine Position von 690 cm^{-1} gewandert und nur noch als Schulter ihrer größeren Nachbarin bei 640 cm^{-1} erkennbar. Die Bande am rechten Ende des Graphen hat sich von 910 auf 880 cm^{-1} verschoben und hat in ihrer Intensität weiter zugenommen.

3.1.2 Raman Messungen von β -/ γ -LSG

Als Ausgangsphase für die folgenden Messreihen wird β -LSG verwendet. Dabei ist anzumerken, dass die β -Phase zwischen 8,6 und 9,5 GPa in die γ -Phase transformiert (Ende, 2020). Somit handelt es sich in den folgenden Experimenten, die über einem Druck von 9,5 GPa ansetzen, um eine Untersuchung von γ -LSG.

Tabelle 3.1.2a

Messserie	Kompressionsbereich [GPa]	Dekompressionsbereich [GPa]
DAC 3	9,9 - 17,4	-
DAC 10	9,7 - 15,5	-

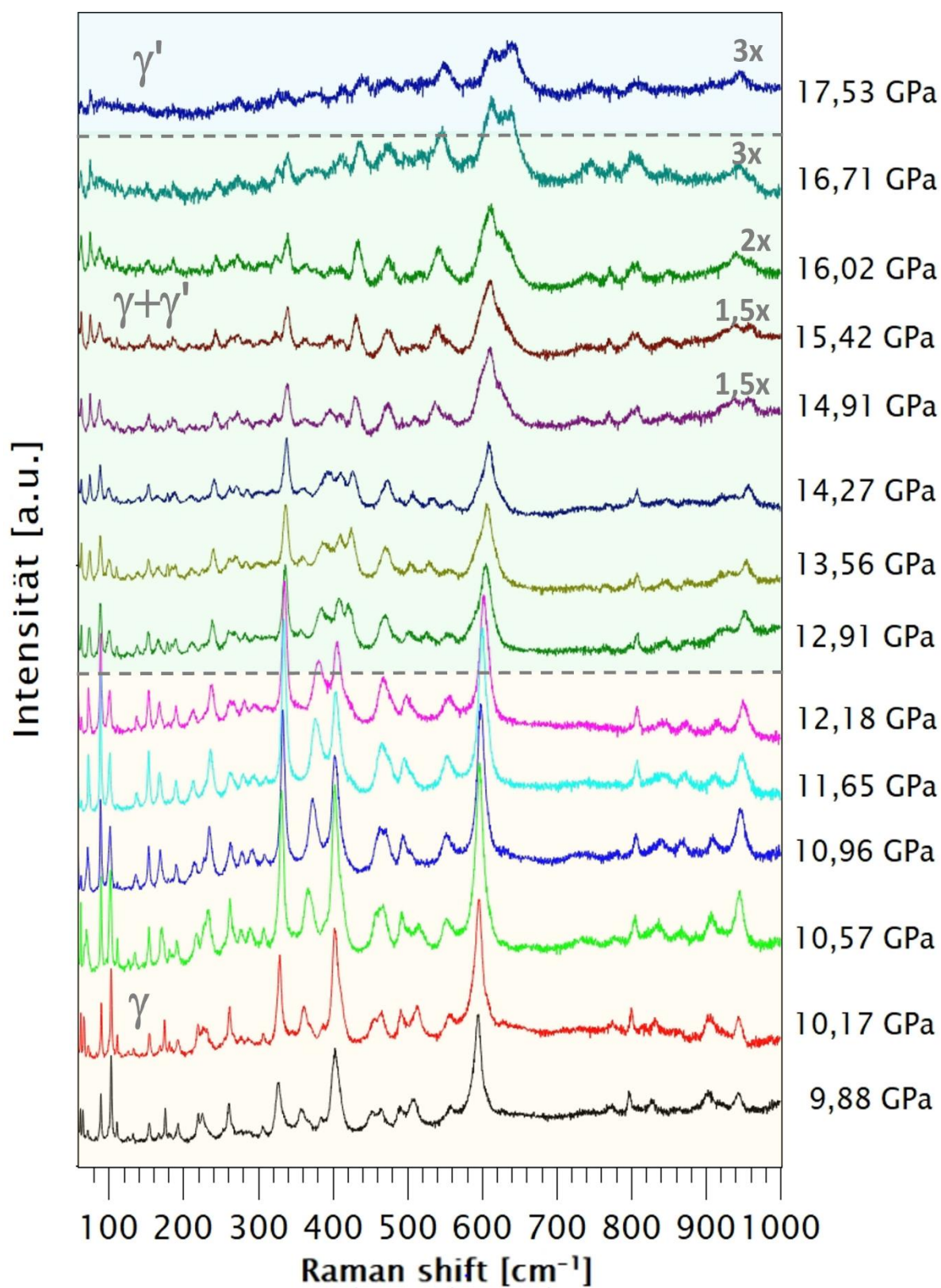


Abbildung 3.1.2a: Ergebnisse der Raman Messung von γ -LSG während der Kompression 9,88 auf 17,53 GPa (Messserie DAC 3).

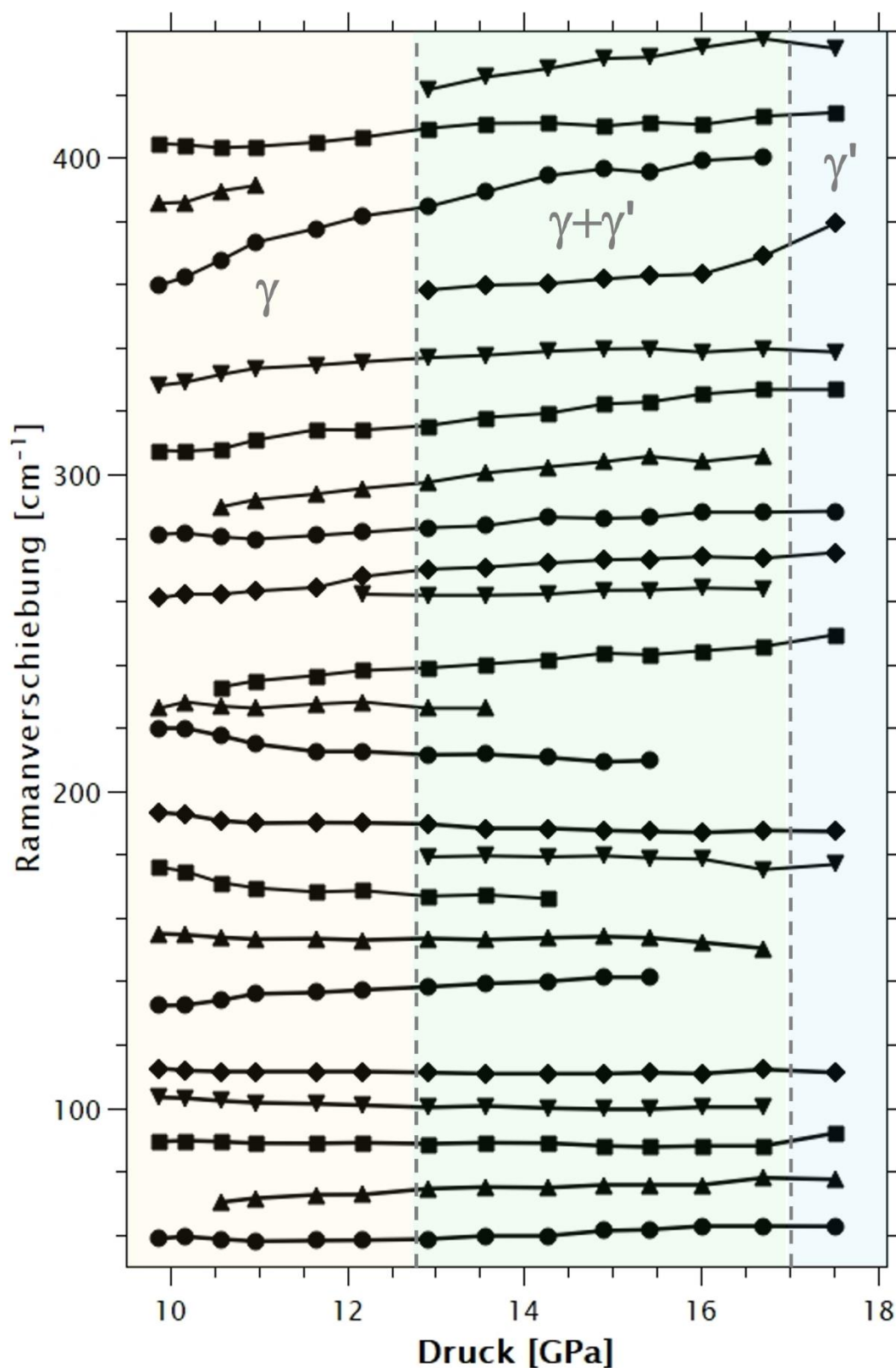


Abbildung 3.1.2b1: Darstellung der Verschiebung ausgewählter Banden der γ -Phase bis 440cm^{-1} als Funktion des Drucks während der Kompression (Messserie DAC 3).

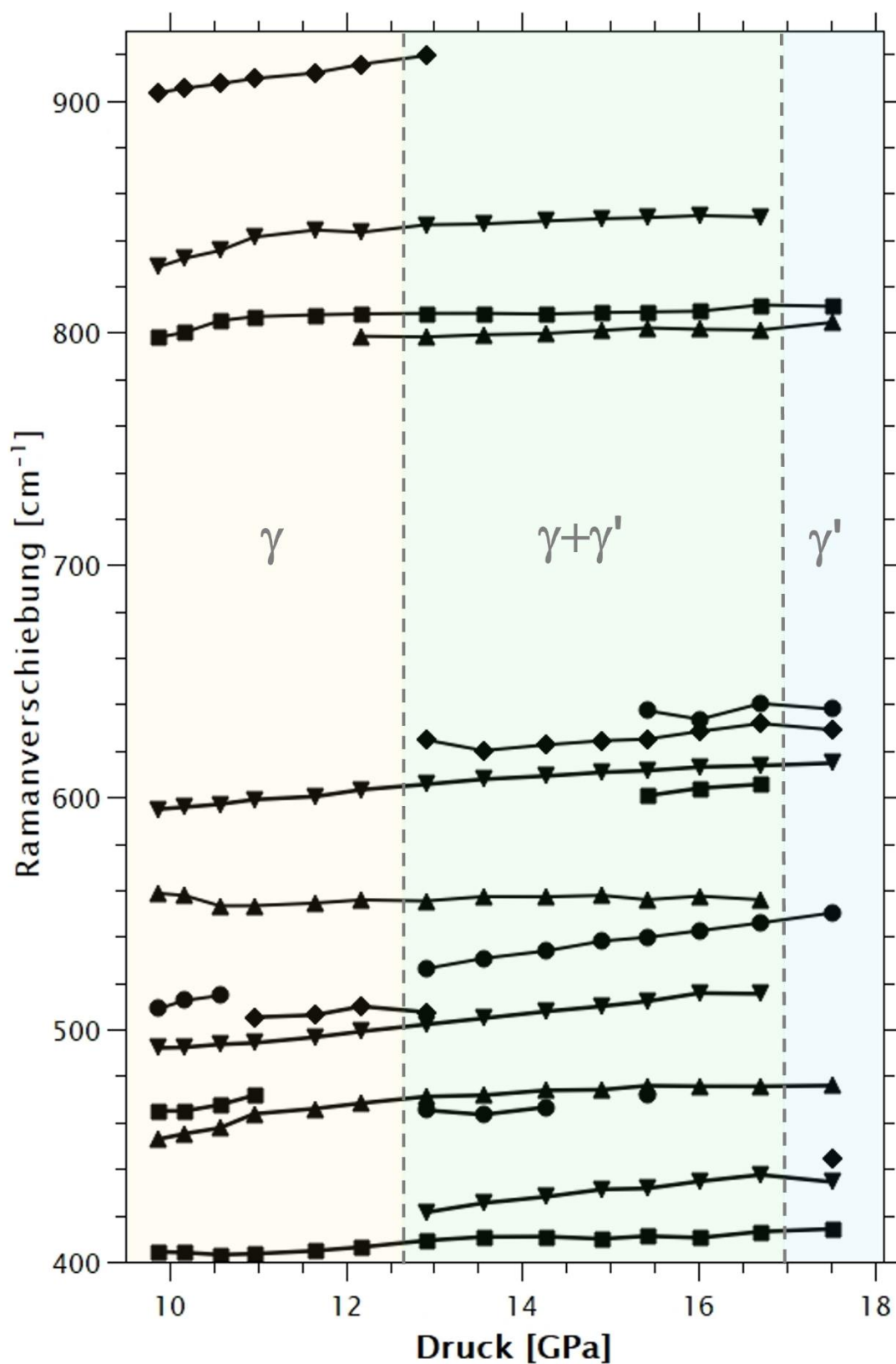


Abbildung 3.1.2b2: Darstellung der Verschiebung ausgewählter Banden der γ -Phase ab 400cm^{-1} als Funktion des Drucks während der Kompression (Messserie DAC 3).

Das erste Experiment mit β -LSG (Abbildungen 3.1.2a, 3.1.2b1 und 3.1.2b2) erfolgte mit der Messreihe DAC 3 bei einem Ausgangsdruck von 9,9 GPa. Während der Kompression auf 17,5 GPa kommt es, neben einem Banden-Shift zu meist höheren Wellenzahlen, auch zu klar strukturellen Veränderungen. Augenscheinlich ist hier bei 12,9 GPa die Erweiterung der Doppelbande zwischen 380 und 400 cm^{-1} um eine dritte Bande bei 420 cm^{-1} . Rechts der ausgeprägten Bande bei 600 cm^{-1} tritt bei ebenfalls 12,9 GPa eine Schulter, sowie bei 14,9 GPa eine weitere Schulter auf, die bei zunehmender Kompression eine eigenständige Bande ausbildet.

Die ab 12,9 GPa beobachtete, allmähliche Strukturänderung scheint über 16,7 GPa in eine stabile Phase einzutreten. Somit könnte der Übergang von der γ - zur γ' -Phase bei diesem Druck abgeschlossen sein.

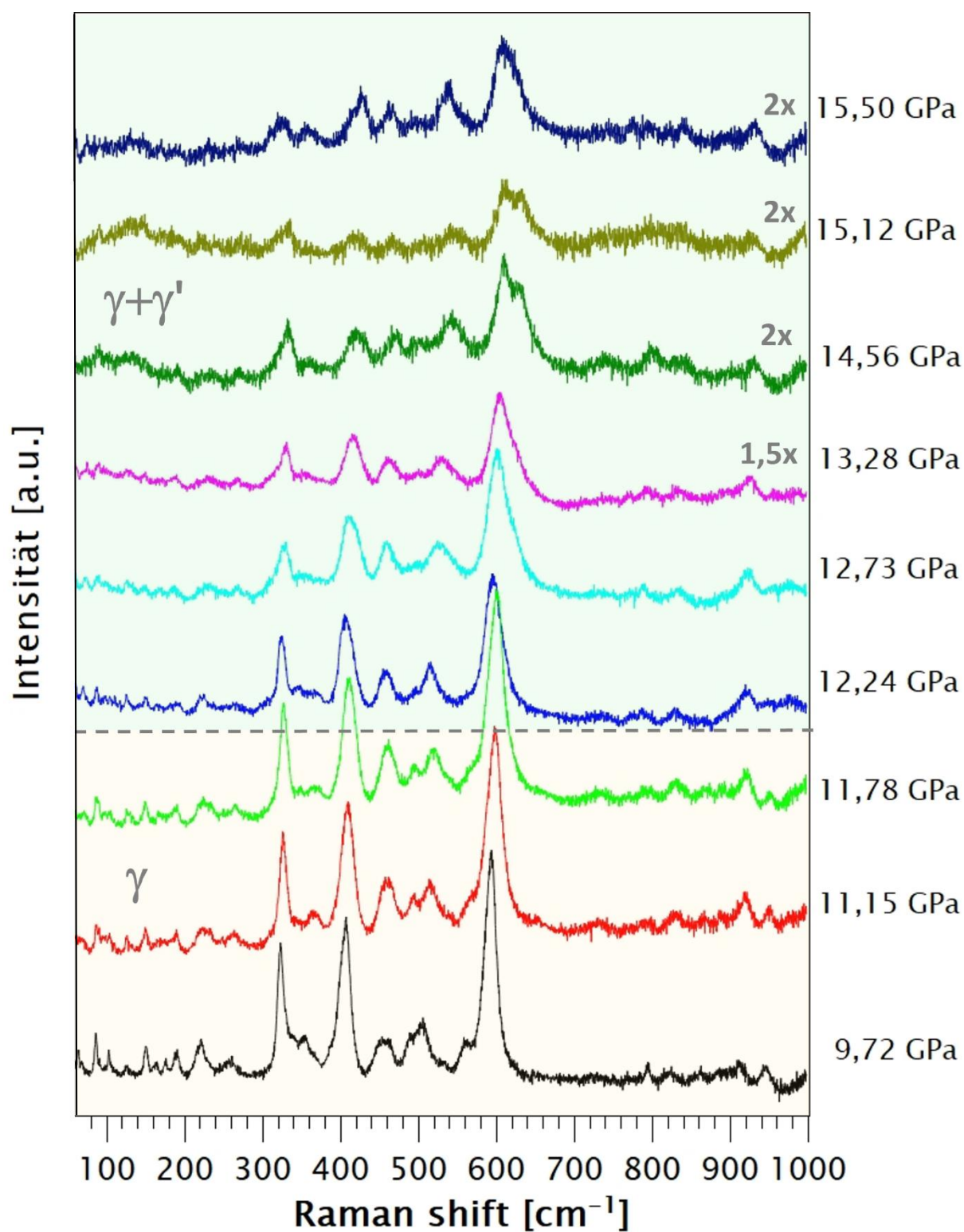


Abbildung 3.1.2c: Ergebnisse der Raman Messung von γ -LSG während der Kompression 9,72 auf 15,50 GPa (Messserie DAC 10)

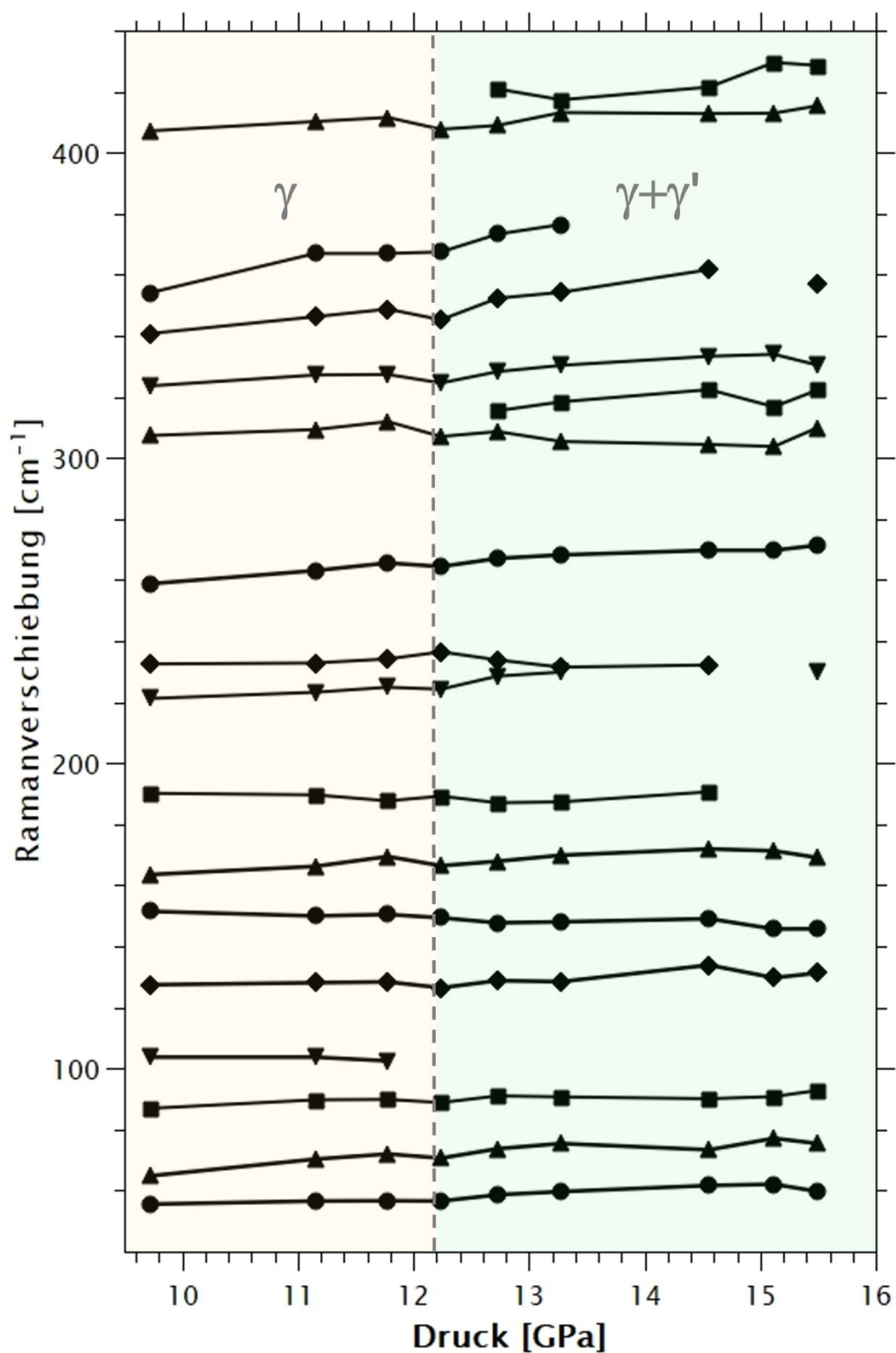


Abbildung 3.1.2d1: Darstellung der Verschiebung ausgewählter Banden der γ -Phase bis 440cm^{-1} als Funktion des Drucks während der Kompression (Messserie DAC 10).

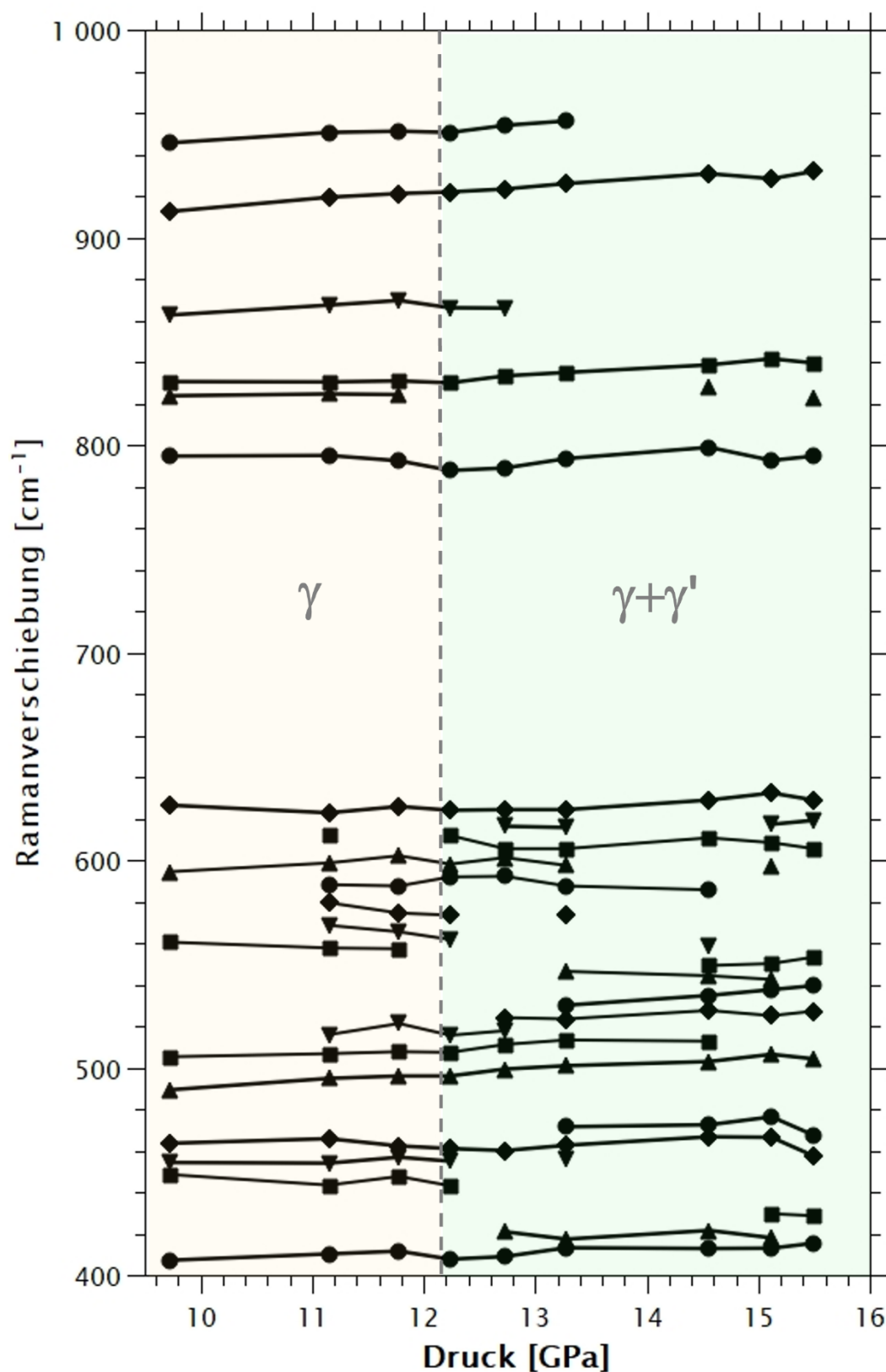


Abbildung 3.1.2d2: Darstellung der Verschiebung ausgewählter Banden der γ -Phase ab 400cm^{-1} als Funktion des Drucks während der Kompression (Messserie DAC 10).

Der Startdruck der zweiten erfolgreichen Raman Messserie mit β -LSG als Ausgangsphase (DAC 10) liegt bei 9,7 GPa. Wie schon bei der ersten Messreihe kommt es während der Druckerhöhung zu einer leichten Verschiebung der Banden und einer Abnahme der Schärfe der Banden.

Die bei DAC 3 klar erkennbare Transformation zur Triple-Bande bei 380 bis 420 cm^{-1} ist bei DAC 10 auf Grund der Intensität der Bande bei 400 cm^{-1} nicht eindeutig bestimmbar. Die Schulter bei ca. 630 cm^{-1} ist in der Abbildung 3.1.2c ab 13,3 GPa gut sichtbar und entwickelt sich ab 14,6 GPa wiederum zur eigenständigen Bande.

3.2 Messung der Gitterparameter

3.2.1 Messung der Gitterparameter von α -LSG

Im Experiment der Messserie DAC 2 wurden für die α -LSG Phase die Gitterparameter im Druckbereich zwischen 9,1 und 13,1 GPa gemessen. Zur Messung der Daten wurde ein Stoe-AED Einkristall Diffraktometer genutzt.

Für ein besseres Gesamtbild der Entwicklung der Gitterparameter werden, zusätzlich zu den selbst gemessenen Daten, auch die Messdaten von Hofer et al. (2015) herangezogen. Diese decken einen Druckbereich bis 9,0 GPa ab und ermöglichen somit eine durchgängige Darstellung der Veränderung der Gitterparameter bis 13,1 GPa.

Tab. 3.2.1a: In der Tabelle sind die Gitterparameter, der Winkel Beta, sowie das Volumen von α -LSG im Zusammenhang mit dem Druck dargestellt. Dabei bezeichnen die PH Messpunkte jene von Hofer et al. (2015) und die P-Messpunkte die selbst aufgenommenen Messergebnisse. In den Klammern nach den Werten sind die zugehörigen Standardfehler Sigma notiert.

	P [GPa]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
PH1	0,021 (7)	9,6870 (2)	9,1040 (2)	5,4610 (2)	102,940 (7)	469,60 (11)
PH2	1,577 (8)	9,6429 (2)	9,0594 (7)	5,4302 (12)	103,043 (15)	462,14 (11)
PH3	2,100 (3)	9,6243 (5)	9,0373 (2)	5,4156 (4)	103,107 (5)	458,76 (3)
PH4	3,784 (12)	9,5826 (9)	8,9873 (4)	5,3846 (6)	103,218 (8)	451,45 (6)
PH5	5,891 (3)	9,5332 (8)	8,9286 (2)	5,3496 (5)	103,328 (7)	443,08 (5)
PH6	6,921 (4)	9,5094 (5)	8,9019 (3)	5,3358 (3)	103,379 (5)	439,42 (3)
PH7	7,870 (2)	9,4897 (7)	8,8781 (5)	5,3231 (5)	103,419 (7)	436,23 (4)
PH8	8,848 (5)	9,4685 (2)	8,8526 (2)	5,3091 (11)	103,418 (16)	432,87 (10)
PH9	9,004 (3)	9,4662 (7)	8,8503 (6)	5,3083 (4)	103,436 (7)	432,55 (4)
P1	9,047 (8)	9,4710 (8)	8,8459 (6)	5,3096 (3)	103,428 (7)	432,67 (5)
P2	9,367 (20)	9,4692 (12)	8,8316 (9)	5,3067 (4)	103,429 (10)	431,65 (7)
P3	9,886 (41)	9,4599 (48)	8,8195 (34)	5,3023 (16)	103,530 (38)	430,10 (27)
P4	9,945 (150)	9,4554 (92)	8,8095 (43)	5,3042 (29)	103,516 (59)	429,59 (44)
P5	10,432 (21)	9,5232 (24)	8,8121 (14)	5,1145 (8)	101,327 (19)	420,84 (12)
P6	10,806 (33)	9,5203 (31)	8,7946 (18)	5,1109 (10)	101,279 (25)	419,66 (15)
P7	11,197 (30)	9,5153 (44)	8,7853 (26)	5,1061 (14)	101,241 (35)	418,65 (21)
P8	11,961 (30)	9,4988 (76)	8,7771 (44)	5,0962 (29)	101,090 (58)	416,95 (38)
P9	12,841 (22)	9,4727 (90)	8,7660 (52)	5,0876 (32)	100,991 (67)	414,71 (44)
P10	13,141 (30)	9,4314 (108)	8,7669 (59)	5,0885 (54)	100,878 (111)	413,18 (73)

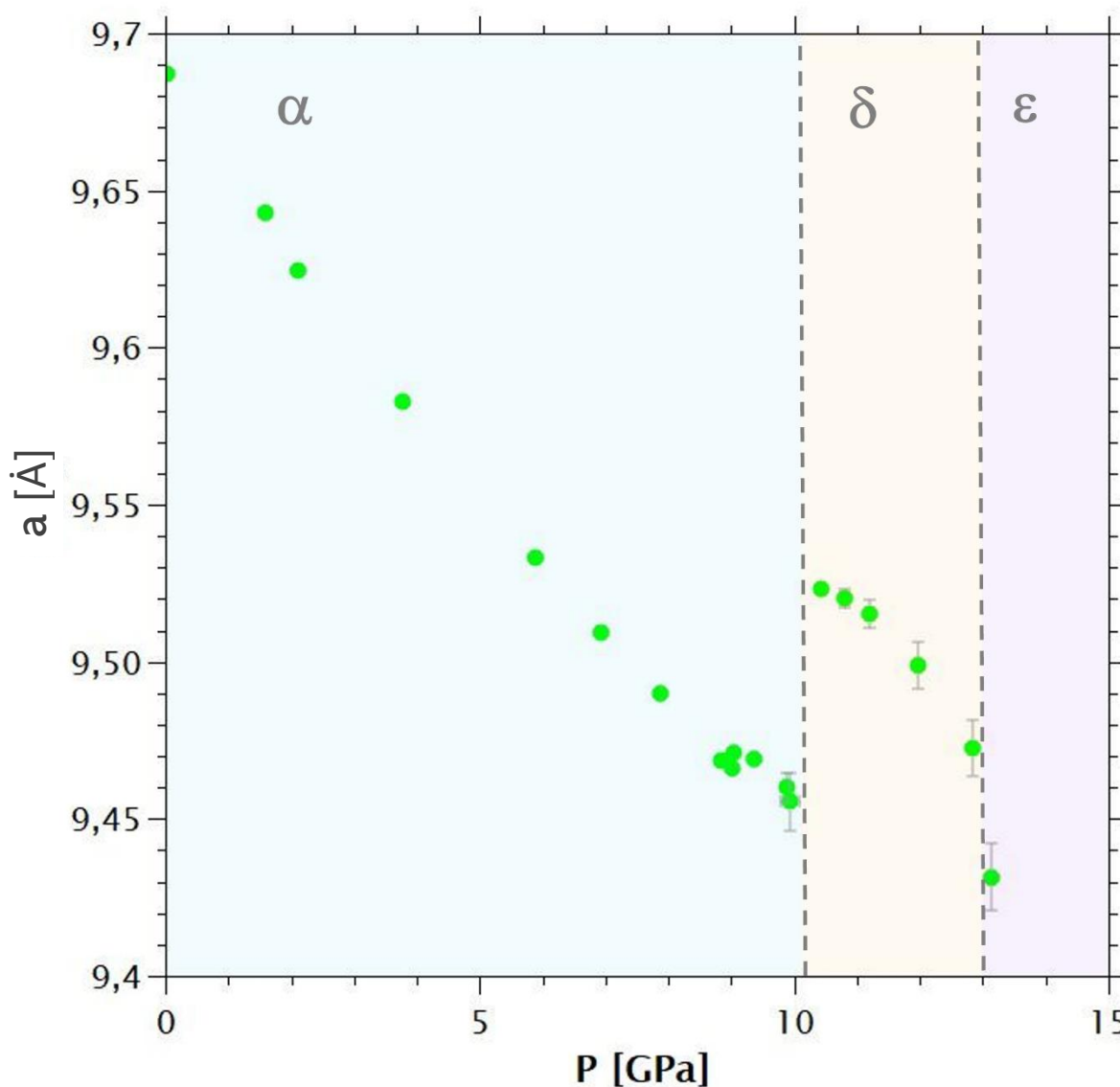


Abbildung 3.2.1a: Entwicklung des Gitterparameters a in Abhängigkeit vom Druck. Die Fehler sind mit den gezeigten Fehlerbalken gekennzeichnet bzw. kleiner als die dargestellten Symbole.

Die in Abbildung 3.2.1a dargestellte Entwicklung der Gitterkonstante a zeigt bis zu einem Druck von $9,945 \pm 0,150$ GPa eine zunehmende Längenabnahme auf einen Wert von $9,4554 \pm 0,0092$ Angström. Im darauffolgenden Messpunkt bei $10,432 \pm 0,021$ GPa kommt es zu einem sprunghaften Anstieg von a auf $9,5232 \pm 0,0024$ Angström. Anschließend ist unter weiter steigendem Druck wiederum das erwartete Verhalten mit einer zunehmenden Reduktion der Gitterkonstante a zu beobachten.

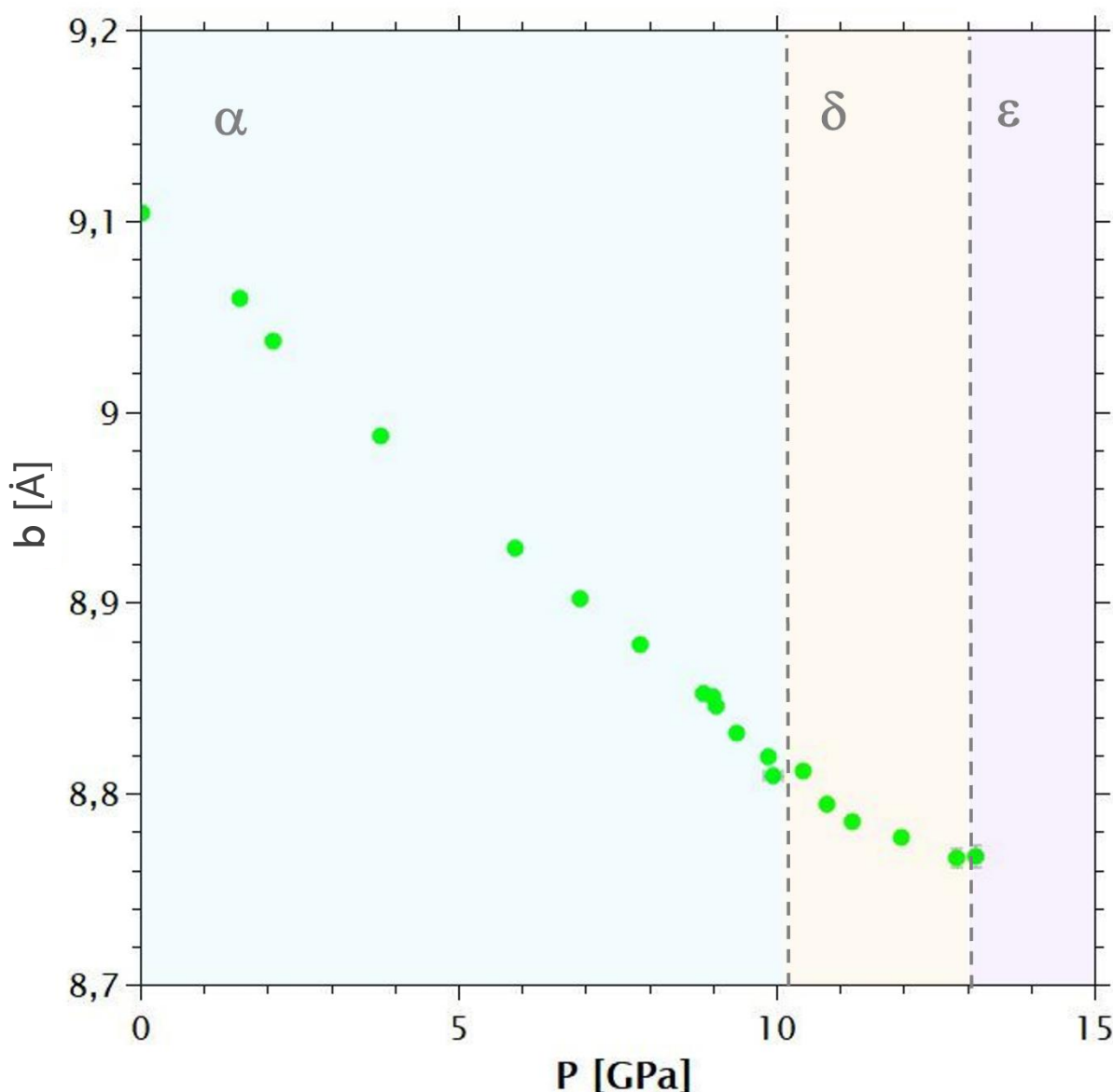


Abbildung 3.2.1b: Entwicklung des Gitterparameters b in Abhängigkeit vom Druck. Die Fehler sind mit den gezeigten Fehler Balken gekennzeichnet bzw. kleiner als die dargestellten Symbole.

Der obigen Abbildung 3.2.1b ist die Entwicklung der Gitterkonstante b mit zunehmender Kompression zu entnehmen. Es kommt zu einer fortlaufenden, wenn auch unregelmäßigen Abnahme des Gitterparameters. Im Übergang der Phase bei $10,432 \pm 0,021$ GPa ist ein Sprung in der Funktion erkennbar. Die Gitterkonstante b wird hier größer. Anschließend setzt sich die Abnahme von b bei zunehmender Kompression wieder fort, die sich in Folge jedoch wiederum verlangsamt. Über das Verhalten der Gitterkonstante b beim Übergang in die ϵ -Phase lässt sich aufgrund der dokumentierten Messfehler keine eindeutige Aussage treffen.

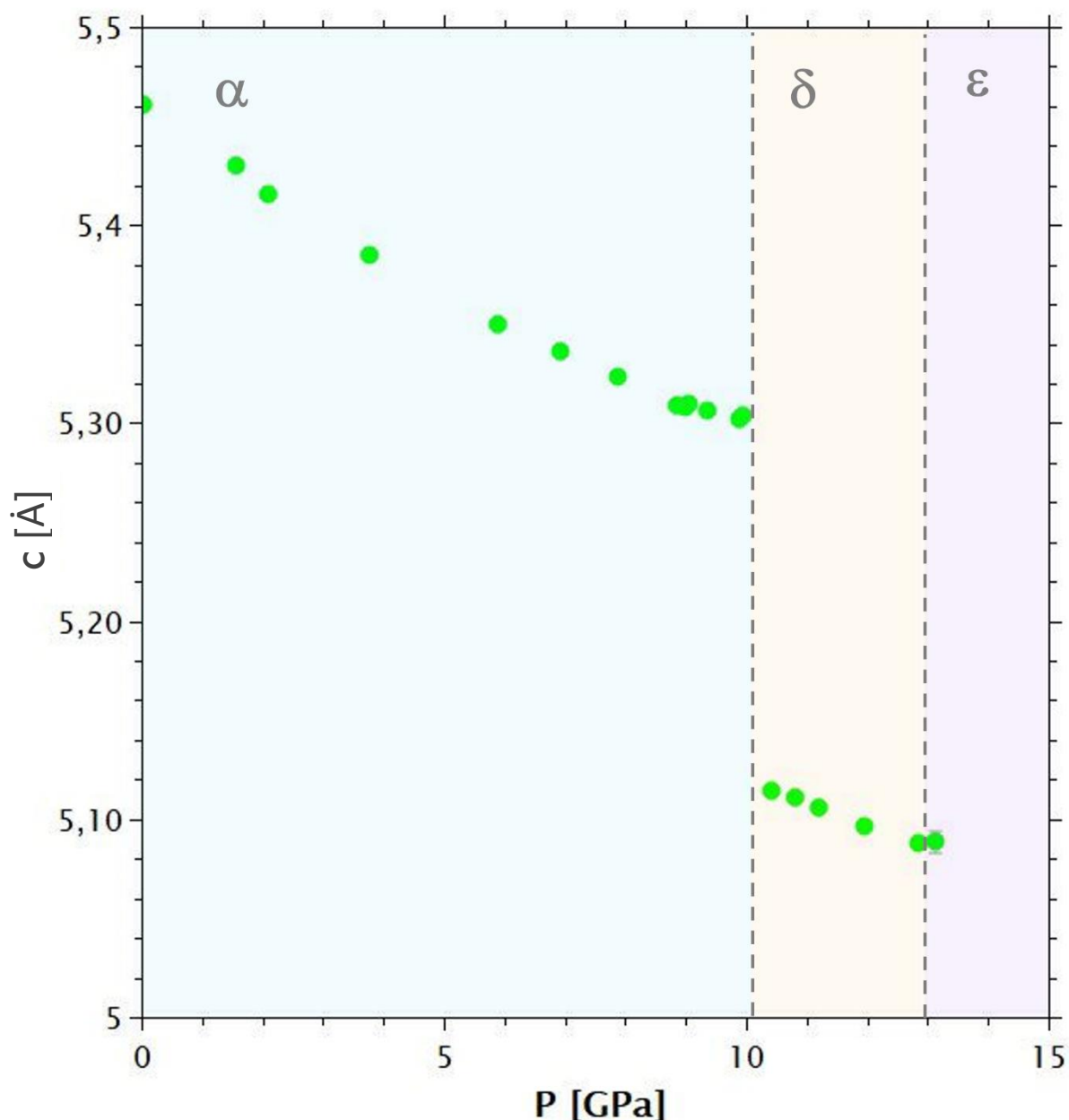


Abbildung 3.2.1c: Entwicklung des Gitterparameters c in Abhängigkeit vom Druck. Die Fehler sind mit den gezeigten Fehler Balken gekennzeichnet bzw. kleiner als die dargestellten Symbole.

Bis zum Messpunkt bei $9,886 \pm 0,041$ GPa unterliegt die Gitterkonstante c einer kontinuierlichen druckbedingten Abnahme. Mit steigendem Druck wird die Abnahme von c geringer. Beim Messpunkt bei $9,945 \pm 0,150$ GPa kommt es zu einer leichten Zunahme, ehe der Gitterparameter beim Übergang in die δ -Phase bei $10,432 \pm 0,021$ GPa um den Wert von $0,19$ Angström fällt. Dies entspricht einer sprunghaften Reduktion um $3,58\%$. Danach kommt es zur erwarteten steten Abnahme des Wertes. Bei der Transformation in die ε -Phase bei $13,141 \pm 0,030$ GPa ist keine weitere Veränderung von c ersichtlich.

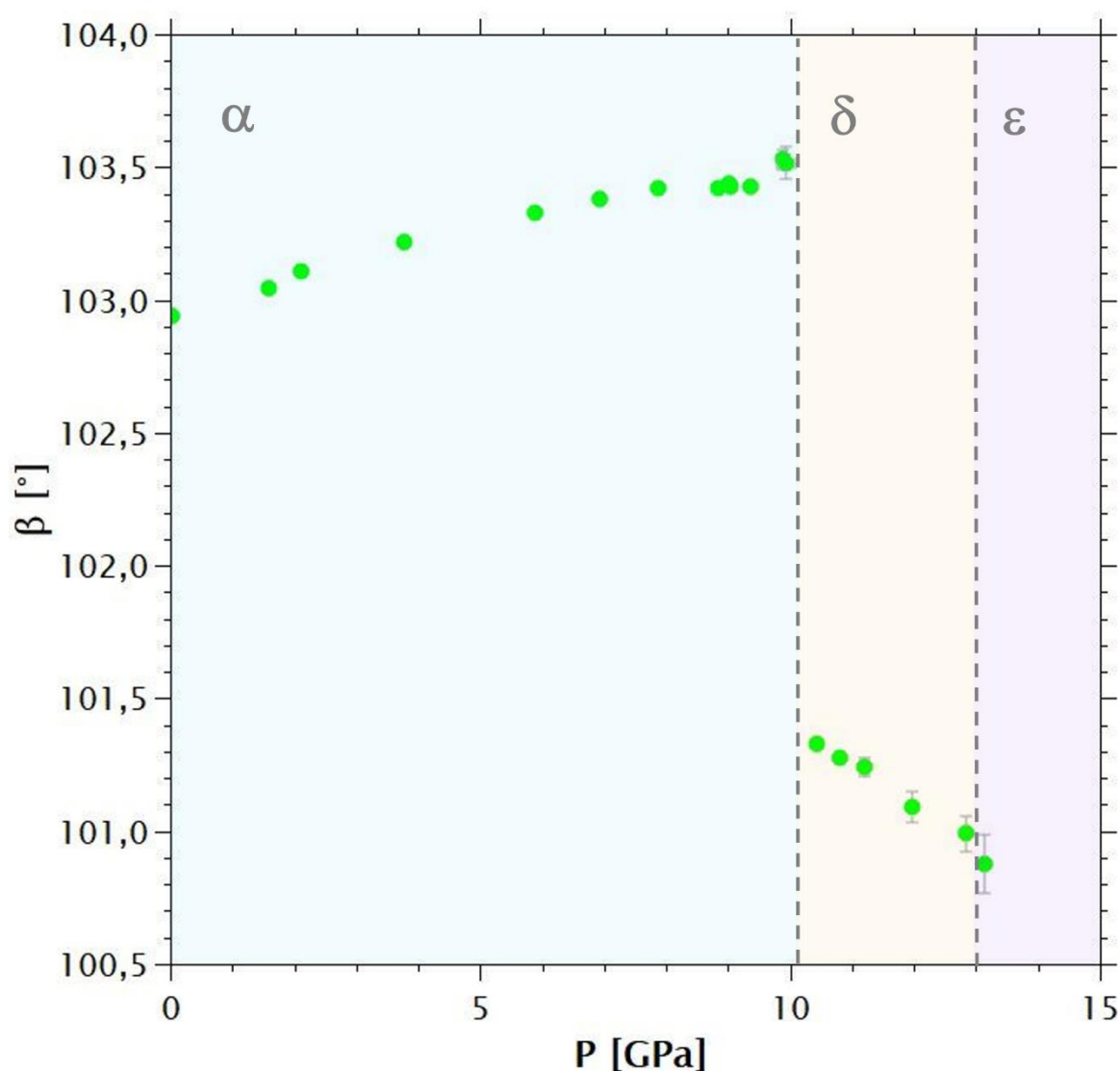


Abbildung 3.2.1d: Veränderung des Winkels Beta in Abhängigkeit vom Druck während der Kompression. Die Fehler sind mit den gezeigten Fehler Balken gekennzeichnet bzw. kleiner als die dargestellten Symbole.

Die in Abbildung 3.2.1d dargestellte Messserie zeigt zunächst einen Anstieg des monoklinen Achsenwinkels Beta in Abhängigkeit vom Druck. Beim Übergang in die δ -Phase kommt es jedoch zu einer signifikanten Verringerung des Winkels von $103,516 \pm 0,059^\circ$ auf $101,327 \pm 0,019^\circ$. Nach dieser Transformation, die zwischen $9,945 \pm 0,150$ und $10,432 \pm 0,021$ GPa liegt, ist eine kontinuierliche Abnahme des Wertes als Funktion des Drucks zu beobachten. Der letzte Messpunkt bei $13,141 \pm 0,030$ GPa zeigt eine etwas stärkere Abnahme des Winkels Beta, die aufgrund der dokumentierten Messfehler allerdings nicht als verlässlich eingestuft werden kann.

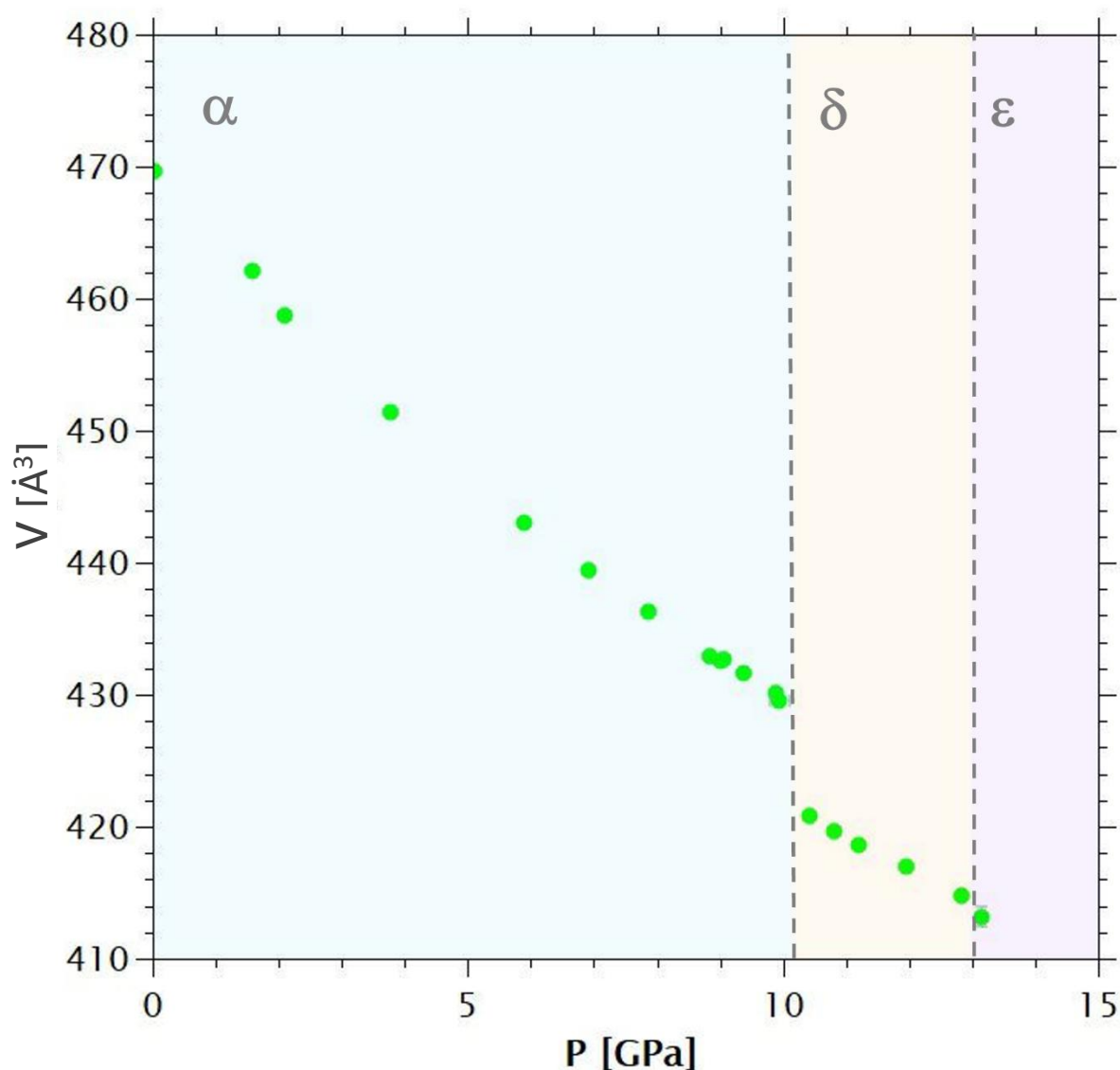


Abbildung 3.2.1e: Veränderung des Volumens V als Funktion des Drucks. Die Fehler sind mit den gezeigten Fehler Balken gekennzeichnet bzw. kleiner als die dargestellten Symbole.

Auch im Falle des Volumens zeigt sich zwischen den kontinuierlichen Veränderungen bis $9,945 \pm 0,150$ GPa und ab $10,432 \pm 0,021$ GPa eine signifikante Wertänderung, die einer Volumens-Diskontinuität von $\Delta V = -2,04\%$ entspricht. Im letzten Messpunkt bei $13,141 \pm 0,030$ GPa kommt es nochmals zu einer Volumens-Reduktion, die etwas stärker ausfällt als die vorangegangene kontinuierliche Abnahme, die oberhalb von $10,432 \pm 0,021$ GPa zu beobachten ist.

3.3 Strukturmessung am Röntgendiffraktometer

Die Pyroxenstruktur besteht aus alternierenden Lagen von Tetraedern und Oktaedern, in deren Zentren jeweils austauschbare ein- bis dreiwertige Kationen sitzen. Ihre Eckpunkte sind von Sauerstoffatomen besetzt, die dabei dicht gepackte Ebenen ausbilden (Dera et al., 2013). Nach Thompson & Downs (2004) sind zwei der strukturbestimmenden Elemente der Pyroxene die über Kanten verbundenen Oktaederketten und die über Ecken verbundenen Tetraederketten, die parallel zur c-Achse verlaufen. Im Falle von LSG sind die Lithium- und Scandium-Kationen im Zentrum der Oktaeder situiert, während die Tetraeder durch Germanium Kationen besetzt sind, welche damit die Position der T-Kationen im Pyroxen einnehmen. Die Kationenplätze hängen über eine c-Gleitspiegelebene senkrecht zur b-Achse zusammen. Die unabhängigen Kationenplätze in den Oktaedern werden als M1 und M2 bezeichnet. Die Sauerstoffe an den geteilten Kanten innerhalb der Oktaederkette entsprechen den O1 Atomen. Diese sind auch mit den T-Kationen koordiniert. Die Sauerstoffe, die von den Tetraedern untereinander geteilt werden, sind als O3 Atome benannt.

Im Rahmen der gegenwärtigen Untersuchungen für LSG bilden die Germaniumtetraeder und die Scandiumoktaeder, wie oben beschrieben, Ketten aus, während die Lithiumoktaeder keine Ketten ausbilden und auch nicht über ihre Kanten verbunden sind.

Die beobachtete Topologie von Pyroxenen wird häufig von der Geometrie ihrer Tetraederketten charakterisiert, sowie von der Orientierung dieser Ketten relativ zu ihren assoziierten Oktaederketten (Thompson, 1970; Papike et al., 1973). Als Parameter zur Beschreibung dieses geometrischen Zusammenhangs wird für gewöhnlich der O3-O3-O3 Bindungswinkel verwendet (Thompson & Downs, 2004).

Die einzelnen Tetraeder innerhalb der Tetraederketten sind rotierbar. Dies ermöglicht eine Kompression oder Streckung entlang der c-Achse, ohne die Bindungslängen der Tetraeder wesentlich zu beeinflussen. Die Flexibilität in Struktur und Zusammensetzung der Pyroxene ist eine Konsequenz dieser Eigenschaft (Dera et al., 2013).

3.3.1 Strukturmessung der δ -Phase

Im Laufe dieser Studie wurde eine Strukturmessung an der neu gefundenen δ -Phase durchgeführt. Bei den hier angeführten Strukturmessungen von α -LSG (Hofer et al., 2015) sowie von β - und γ -LSG (Ende et al., 2020) wurde auf bereits vorhandene Daten zurückgegriffen. Die Strukturen der bereits bekannten Phasen wurden in den Strukturvergleich (Abbildungen 3.4.2a und 3.4.2b) aufgenommen, um den Vergleich mit der neuen Phase zu ermöglichen.

3.3.2 Strukturmessung der ϵ -Phase

Bei einem Druck von $13,4 \pm 0,4$ GPa gibt es deutliche Hinweise auf eine weitere Strukturveränderung. Diese wird in der Folge als ϵ -Phase bezeichnet. Bei dem Versuch einer Strukturmessung konnten jedoch im Rahmen der durchgeführten Experimente keine Daten gewonnen werden, die eine Aussage über den Aufbau dieser Struktur ermöglichen.

3.4 Strukturvergleich

3.4.1 Vergleich α / δ

Tabelle 3.4.1a: In der folgenden Tabelle sind charakteristische interatomare Abstände für die α - und die δ -Phase gelistet. Maßeinheit in Angström.

	α -LSG	α -LSG		δ -LSG
Druck [GPa]	10 ⁻⁴	9,50		11,30
Li-O1	2,230 (4)	2,190 (40)	Li-O5	1,977 (12)
Li-O2	2,207 (5)	2,140 (40)	Li-O4	2,130 (30)
Li-O3	2,271 (4)	2,170 (40)	Li-O3	2,190 (40)
Li-O4	2,036 (4)	1,930 (40)	Li-O5	1,977 (12)
Li-O5	2,153 (5)	2,060 (40)	Li-O4	2,130 (30)
Li-O6	2,578 (5)	2,230 (50)	Li-O3	2,190 (40)
Sc-O1	1,991 (1)	1,950 (17)	Sc-O3	2,118 (12)
Sc-O2	2,191 (1)	2,064 (15)	Sc-O3	2,067 (10)
Sc-O2	2,108 (1)	2,130 (14)	Sc-O5	1,944 (14)
Sc-O4	2,033 (1)	2,011 (14)	Sc-O3	2,118 (12)
Sc-O5	2,125 (1)	2,103 (15)	Sc-O3	2,067 (10)
Sc-O5	2,208 (1)	2,144 (14)	Sc-O5	1,944 (14)
Ge1-O1	1,709 (1)	1,694 (9)	Ge-O5	1,729 (13)
Ge1-O2	1,750 (1)	1,726 (17)	Ge-O3	1,733 (12)
Ge1-O3	1,750 (1)	1,734 (13)	Ge-O4	1,770 (12)
Ge1-O3	1,757 (1)	1,752 (10)	Ge-O4	1,777 (12)
Ge2-O4	1,712 (1)	1,683 (8)	Ge-O5	1,729 (13)
Ge2-O5	1,758 (1)	1,750 (17)	Ge-O3	1,733 (12)
Ge2-O6	1,773 (1)	1,764 (8)	Ge-O4	1,770 (12)
Ge2-O6	1,767 (1)	1,759 (15)	Ge-O4	1,777 (12)

Schon während der Kompression der α -Phase auf 9,5 GPa kommt es zu einer auffälligen Verkürzung des größten Li-O-Abstandes (Li-O6) um 13,5%. Die übrigen Li-O-Abstände verkürzen sich ebenfalls, wenn auch in deutlich geringerem Ausmaß. Während der Transformation von der α - in die δ -Phase (zwischen 9,5 und 11,3 GPa) tritt hingegen eine signifikante Abstandsverkürzung zwischen Li-O1 und dem für die δ -Phase äquivalenten Abstand Li-O5 um 9,73% – bzw. um 0,213 Angström – ein. Gleichzeitig erhöhen sich jedoch die Abstände Li-O3, Li-O4 und Li-O5 um 0,92% – 3,40% (vgl. Tabelle 3.1.4a).

Der Abstand zwischen Sc-O2 und dem für δ gleich bedeutenden Abstand Sc-O5 von 2,130 Angström in der α -Phase bei 9,5 GPa auf 1,944 Angström in der δ -Phase reduziert sich um

0,186 Angström bzw. um 8,73%. Ebenso deutlich ausgeprägt ist die Reduktion des Abstands Sc-O5 von 2,144 Angström bei 9,5 GPa auf 1,944 Angström bei 11,3 GPa mit einer Verkürzung um 0,200 Angström bzw. um 9,33%.

Bei zwei Scandium Sauerstoff Abständen gibt es während der Transformation zwischen 9,5 und 11,3 GPa jedoch eine auffällige Zunahme. Der Abstand Sc-O1 wächst von 1,950 Angström auf 2,118 Angström im äquivalenten Abstand Sc-O3, was einer Zunahme von 0,168 Angström bzw. 8,62% entspricht. Die vergleichbare Zunahme zwischen Sc-O4 und dem äquivalenten Abstand Sc-O3 von 2,011 Angström auf 2,118 Angström beträgt 0,107 Angström bzw. 5,32%.

Entgegen den Erwartungen nehmen die Germanium-Sauerstoff-Abstände während der Transformation fast generell zu. Hierbei sind zwischen 9,5 GPa und 11,3 GPa Verlängerungen zwischen 0,34 und 2,73% zu beobachten Lediglich der Abstand Ge2-O5 gegenüber dem äquivalenten Ge-O3 erfährt eine geringfügige Verkürzung um 0,97%. Besonders auffällig ist, dass einige dieser Verlängerungen sogar im Vergleich mit dem Ausgangszustand bei 10^{-4} GPa zu beobachten sind. Damit ist das Volumen der Germaniumtetraeder nach der Transformation in die δ -Phase trotz einer Kompression des Kristalls größer als zuvor.

Tabelle 3.4.1b: Auflistung interatomarer Winkel und Abstände für die Germaniumtetraeder Ketten der α - und δ -Phase angegeben in Angström bzw. Grad.

	α -LSG	α -LSG		δ -LSG
Druck [GPa]	10^{-4}	9,50		11,30
Ge1 - Ge1 [Å]	3,1763 (3)	3,0924 (16)	Ge1 - Ge1 [Å]	3,0095 (19)
Ge2 - Ge2 [Å]	3,1552 (2)	3,0411 (16)	Ge1 - Ge1 [Å]	3,0095 (19)
Ge1 - O3 - Ge1 [°]	129,29 (6)	125,0 (8)	Ge1 - O4 - Ge1 [°]	116,1 (7)
Ge2 - O6 - Ge2 [°]	126,04 (7)	119,3 (7)	Ge1 - O4 - Ge1 [°]	116,1 (7)
O1 - O3 - O1 [°]	161,48 (6)	157,1 (7)	O5 - O4 - O5 [°]	126,2 (6)
O4 - O6 - O4 [°]	136,94 (6)	126,8 (5)	O5 - O4 - O5 [°]	126,2 (6)
O3 - O3 - O3 [°]	154,31 (9)	151,6 (6)	O4 - O4 - O4 [°]	126,5 (9)
O6 - O6 - O6 [°]	137,62 (8)	128,1 (4)	O4 - O4 - O4 [°]	126,5 (9)

Wie für monokline $P2_1/c$ Pyroxene üblich existieren in der α -Phase zwei geringfügig verschiedene Tetraederketten. Diese liegen jeweils in einer 4e-Punktlage und werden als Kette A und Kette B unterschieden. Beide Ketten sind geknickt und laufen parallel zur c

Achse (Yang & Downs, 2007). Kette A ist dabei gestreckter als Kette B und ihre Tetraeder sind etwas kleiner als jene der Kette B (Deer et al., 1997; Papike et al., 1973).

Während der Transformation von der α - in die δ -Phase ändert sich die Anordnung der Tetraeder entsprechend einer 8f-Punktlage. Analog zu anderen bekannten C2/c Pyroxenen gibt es danach nur noch einen Typ der Tetraederketten (Papike et al., 1973). Während der Umwandlung zwischen 9,5 und 11,3 GPa kommt es zu einer auffälligen Abstandsverringung von 0,0829 Angström bzw. 2,68% zwischen den Ge1 Atomen. Der Ge2-Ge2 Abstand sinkt von 3,0411 Angström bei 9,5 GPa auf 3,0095 Angström bzw. 1,04% im für die δ -Phase äquivalenten Abstand Ge1-Ge1. Das entspricht einer deutlich geringeren Abnahme von nur 0,0316 Angström.

Signifikante Änderungen finden sich bei den Winkeln der Germaniumtetraederketten. Während der Transformation fällt der Winkel von Ge1-O3-Ge1 in der α -Phase im Vergleich zum äquivalenten Winkel Ge1-O4-Ge1 in der δ -Phase um 8,9° auf 116,1°. Die Änderung des Winkels Ge2-O6-Ge2 auf Ge1-O4-Ge1 beträgt -3,2°.

Die stärksten Winkeländerungen sind an jenen Sauerstoffen zu sehen, die mit den Germaniumtetraeder Ketten in Verbindung stehen. Der Winkel O1-O3-O1 fällt von 157,1° auf 126,2° im vergleichbaren O5-O4-O5 Winkel der Deltaphase. Dies entspricht einer Abnahme um 30,9°. Die Änderung zwischen dem O3-O3-O3 Winkel der Alphaphase und dem äquivalenten O4-O4-O4 Winkel der Deltaphase hat mit einer Verringerung von 151,6° auf 126,5° ein Ausmaß von -25,1°.

3.4.2 Strukturvergleich der α -, β -, γ - und δ -Phase

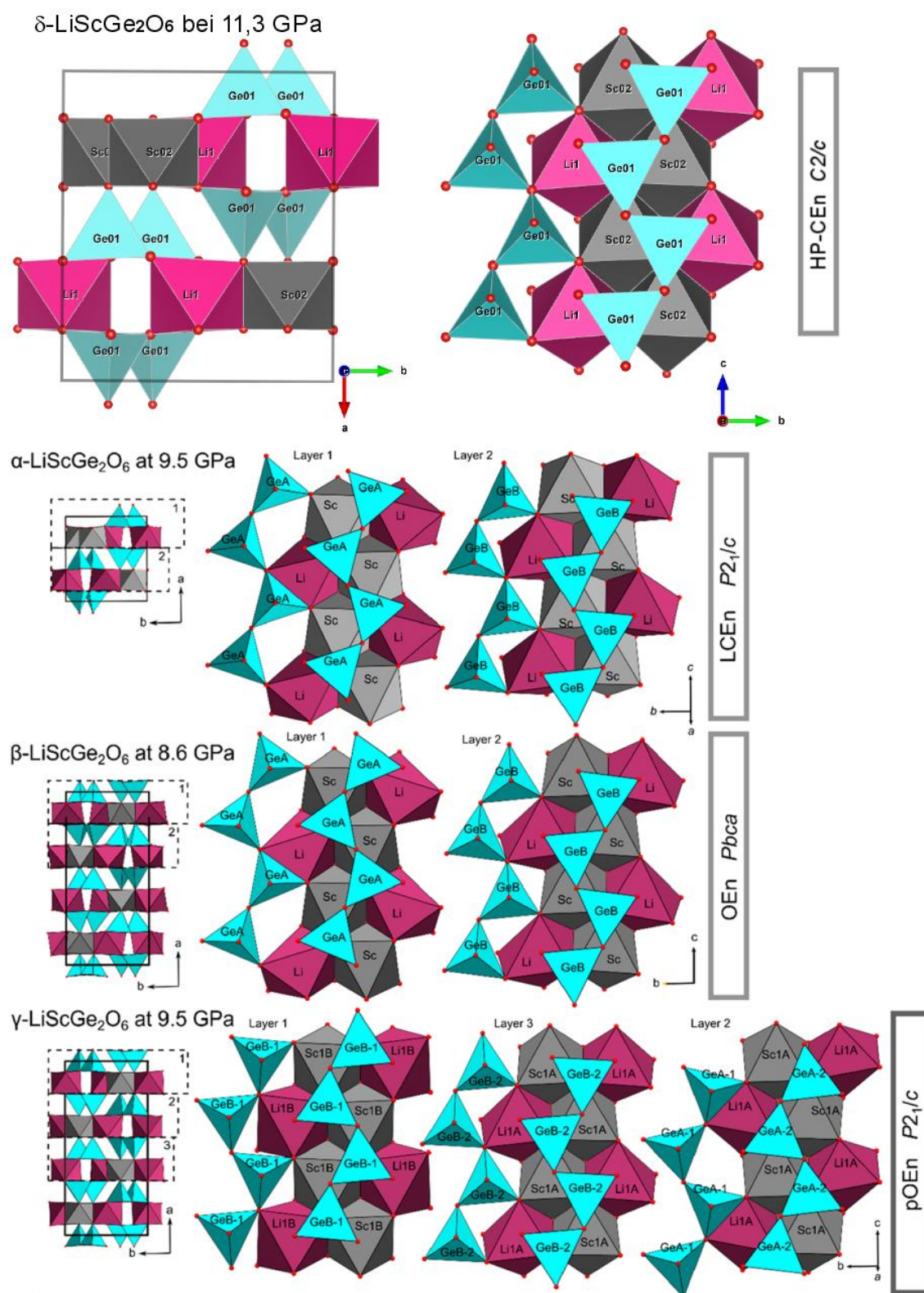


Abbildung 3.4.2a: Die Kristallstruktur der δ -Phase bei 11,3 GPa im direkten Vergleich mit den Ergebnissen von Ende et al. (2020). Links sind die Elementarzellen dargestellt. Daneben finden sich Darstellungen mit Sicht auf die b c Ebene. Aufgrund der Angleichung der Germaniumtetraederketten in der δ -Phase genügt die Darstellung einer Schicht.

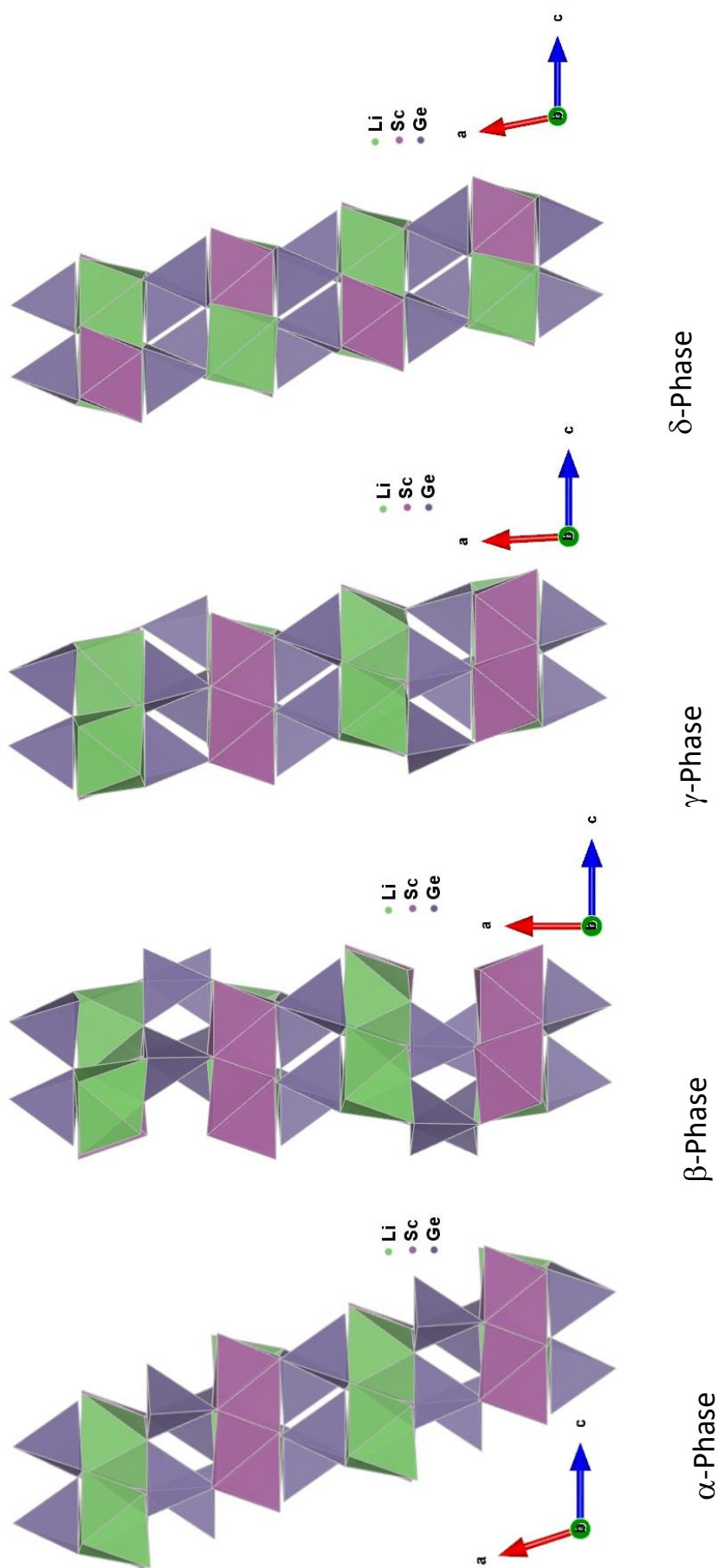


Abbildung 3.4.2b: Vergleich der Kristallstrukturen der α -Phase bei 9,5 GPa, der β -Phase bei 8,6 GPa, der γ -Phase bei 9,5 GPa und der δ -Phase bei 11,3 GPa (dargestellt von links nach rechts). Die Germaniumtetraeder sind in Lila gehalten, zwischen ihnen befinden sich die in Grün dargestellten Lithiumoktaeder sowie die in Magenta gefärbten Scandiumoktaeder.

Die Abbildungen 3.4.2a und 3.4.2b zeigen die Strukturen der α -, β -, γ - und δ -Phase von LSG im direkten Vergleich. Ein Vergleich der β - mit der γ -Phase wurde im Detail bereits von Ende et al. (2020) beschrieben.

Die Messungen bestätigen die bei Hofer et al. (2015) für α -LSG gefundene Raumgruppe $P2_1/c$. Wie bereits im Vorfeld vermutet ergeben die Messungen für die neu gefundene Struktur von δ -LSG die Raumgruppe $C2/c$. Für β - und γ -LSG wurden von Ende et al. (2020) die Raumgruppen $Pbca$ bzw. $P2_1/c$ dokumentiert. Für die neu vermutete Phase γ' sowie deren allmähliche Transformation aus der γ -Phase wurden im Zuge dieser Arbeit keine Strukturmessungen durchgeführt. Die folgenden Analysen konzentrieren sich daher auf den Übergang von α - nach δ -LSG.

Zu den auffälligsten Veränderungen, die zwischen der α -Phase und der δ -Phase stattfinden, gehört die Angleichung der Germaniumtetraederketten (siehe Abbildungen 3.4.2a und 3.4.2b). Die Sauerstoffe der Ketten des Typs A und B treten nur noch in einer 8f-Punktlage auf. Außerdem sind die Ketten stärker geknickt, dichter gepackt und erfahren eine Verkürzung entlang der c-Achse. Die B-Kette erfährt während der Transformation geringere Veränderungen als die A-Kette, da diese der Struktur der Tetraederketten von $C2/c$ bereits ähnlicher ist (Welch & Pawley, 2016).

Die Scandiumkette, die in der $[0\ 1\ 1]$ Ebene verläuft, orientiert sich in beiden Phasen parallel zur c-Achse. Entlang der c-Achse kommt es bei δ -LSG jedoch zu einer stärkeren Verkipfung der Scandiumketten.

Tabelle 3.4.2a: α -LSG bei 9,5 GPa nach Hofer et al. (2015)

			x	y	z	Occ.	U	Site
1	Ge	Ge1	0.94920	0.15950	0.18880	1.000	0.012	4e
2	Ge	Ge2	0.56080	0.16526	0.23740	1.000	0.012	4e
3	Sc	Sc1	0.25130	0.35107	0.20590	1.000	0.005	4e
4	Li	Li1	0.73800	0.01030	-0.21300	1.000	0.016	4e
5	O	O1	0.88520	-0.01870	0.19300	1.000	0.009	4e
6	O	O2	1.13630	0.16730	0.30700	1.000	0.007	4e
7	O	O3	0.87330	0.28800	0.35500	1.000	0.010	4e
8	O	O4	0.63200	0.00890	0.41100	1.000	0.008	4e
9	O	O5	0.37120	0.16750	0.11100	1.000	0.007	4e
10	O	O6	0.61460	0.17700	-0.05000	1.000	0.007	4e

Tabelle 3.4.2b: β -LSG bei 8,6 GPa nach Ende et al. (2020)

			x	y	z	Occ.	U	Site
1	Ge	Ge1	0.47034	0.66444	0.28992	1.000	0.006	8c
2	Ge	Ge2	0.27513	0.65846	0.54569	1.000	0.007	8c
3	Li	Li1	0.62220	0.48530	0.14800	1.000	0.015	8c
4	Sc	Sc1	0.37673	0.35002	0.36109	1.000	0.006	8c
5	O	O1	0.56460	0.66610	0.30380	1.000	0.007	8c
6	O	O2	0.18160	0.66780	0.53160	1.000	0.007	8c
7	O	O3	0.43210	0.50680	0.16720	1.000	0.009	8c
8	O	O4	0.44450	0.82110	0.10790	1.000	0.009	8c
9	O	O5	0.31310	0.77930	0.32800	1.000	0.010	8c
10	O	O6	0.30570	0.47710	0.53930	1.000	0.012	8c

Tabelle 3.4.2c: γ -LSG bei 9,5 GPa nach Ende et al. (2020)

			x	y	z	Occ.	U	Site
1	Ge	Ge1A	0.47010	0.66326	0.29495	1.000	0.006	4e
2	Ge	Ge1B	0.02686	0.33952	0.79780	1.000	0.006	4e
3	Ge	Ge2A	0.27566	0.65945	0.53983	1.000	0.006	4e
4	Ge	Ge2B	0.22466	0.34114	-0.04743	1.000	0.006	4e
5	Li	Li1A	0.61760	0.48540	0.17790	1.000	0.014	4e
6	Li	Li1B	0.87490	0.52070	0.62850	1.000	0.016	4e
7	Sc	Sc1A	0.37605	0.35114	0.32029	1.000	0.005	4e
8	Sc	Sc1B	0.12475	0.64765	0.87282	1.000	0.005	4e
9	O	O1A	0.56330	0.66840	0.33150	1.000	0.007	4e
10	O	O1B	0.93370	0.33310	0.80030	1.000	0.007	4e
11	O	O2A	0.18320	0.66650	0.54380	1.000	0.007	4e
12	O	O2B	0.31740	0.33340	-0.02530	1.000	0.007	4e
13	O	O3A	0.43560	0.50590	0.15040	1.000	0.008	4e
14	O	O3B	0.06430	0.49720	0.67540	1.000	0.008	4e
15	O	O4A	0.44140	0.82250	0.11210	1.000	0.007	4e
16	O	O4B	0.05580	0.18040	0.62550	1.000	0.007	4e
17	O	O5A	0.30930	0.80550	0.35730	1.000	0.007	4e
18	O	O5B	0.19230	0.31030	0.63300	1.000	0.007	4e
19	O	O6A	0.31230	0.48770	0.48830	1.000	0.010	4e
20	O	O6B	0.18930	0.50280	0.06940	1.000	0.010	4e

Tabelle 3.4.2d: δ -LSG bei 11,3 GPa

			x	y	z	Occ.	U	Site
1	Ge	Ge01	0.30356	0.59098	0.22370	1.000	0.008	8f
2	Li	Li1	0.50000	0.27800	0.25000	1.000	0.010	4e
3	Sc	Sc02	0.50000	0.89720	0.25000	1.000	0.007	4e
4	O	O003	0.11780	0.58200	0.13390	1.000	0.009	8f
5	O	O004	0.36340	0.42690	0.41700	1.000	0.013	8f
6	O	O005	0.37990	0.75090	0.39100	1.000	0.012	8f

4 Diskussion

4.1 Transformation der α - in die δ -Phase

Nach einer Druckerhöhung der ursprünglichen α -Phase auf $10,6 \pm 0,5$ GPa zeigen sich spontan auftretende, auffällig starke Veränderungen der Gittermetrik, die die Vermutung einer Transformation in die δ -Phase (HP-CE-C2/c) untermauern. Bei einem Druckschritt von 9,95 GPa auf 10,43 GPa verringert sich der Wert der Gitterkonstante c um 3,58 %. Der Wert des Winkels β fällt um 2,11 % und das Volumen verringert sich signifikant um 2,04 %. Die auftretende Volumens-Diskontinuität ist ein Indiz auf eine Phasentransformation der ersten Ordnung.

Tabelle 4.1a: Angabe der relativen Änderung der Gitterparameter zu dem jeweils vorangegangenen Druckpunkt in Prozent.

P [GPa]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
9,367	-0,01879	-0,16256	-0,05424	0,00097	-0,23579
9,886	-0,09864	-0,13610	-0,08367	0,09765	-0,36020
9,945	-0,04736	-0,11406	0,03602	-0,01352	-0,11951
10,432	0,71705	0,02917	-3,57681	-2,11465	-2,03594
10,806	-0,03066	-0,19780	-0,06902	-0,04737	-0,28077
11,197	-0,05252	-0,10563	-0,09470	-0,03752	-0,23941
11,961	-0,17309	-0,09345	-0,19291	-0,14915	-0,40685
12,841	-0,27530	-0,12624	-0,17032	-0,09793	-0,53733
13,141	-0,43515	0,00935	0,01808	-0,11189	-0,36992

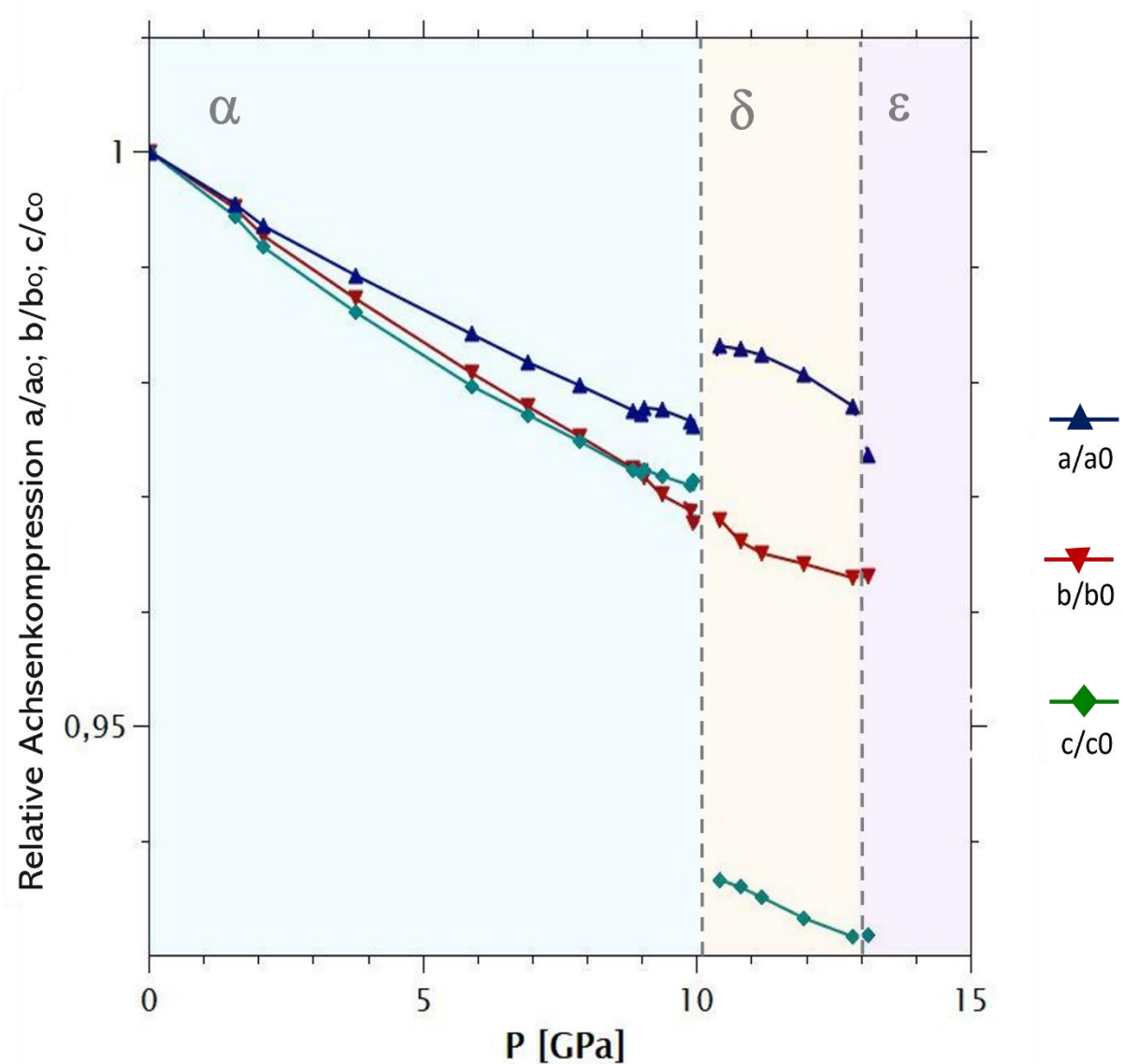


Abbildung 4.1a: Relative Veränderungen der Gitterbasisvektoren a , b und c relativ zu ihren Ursprungswerten a_0 , b_0 und c_0 .

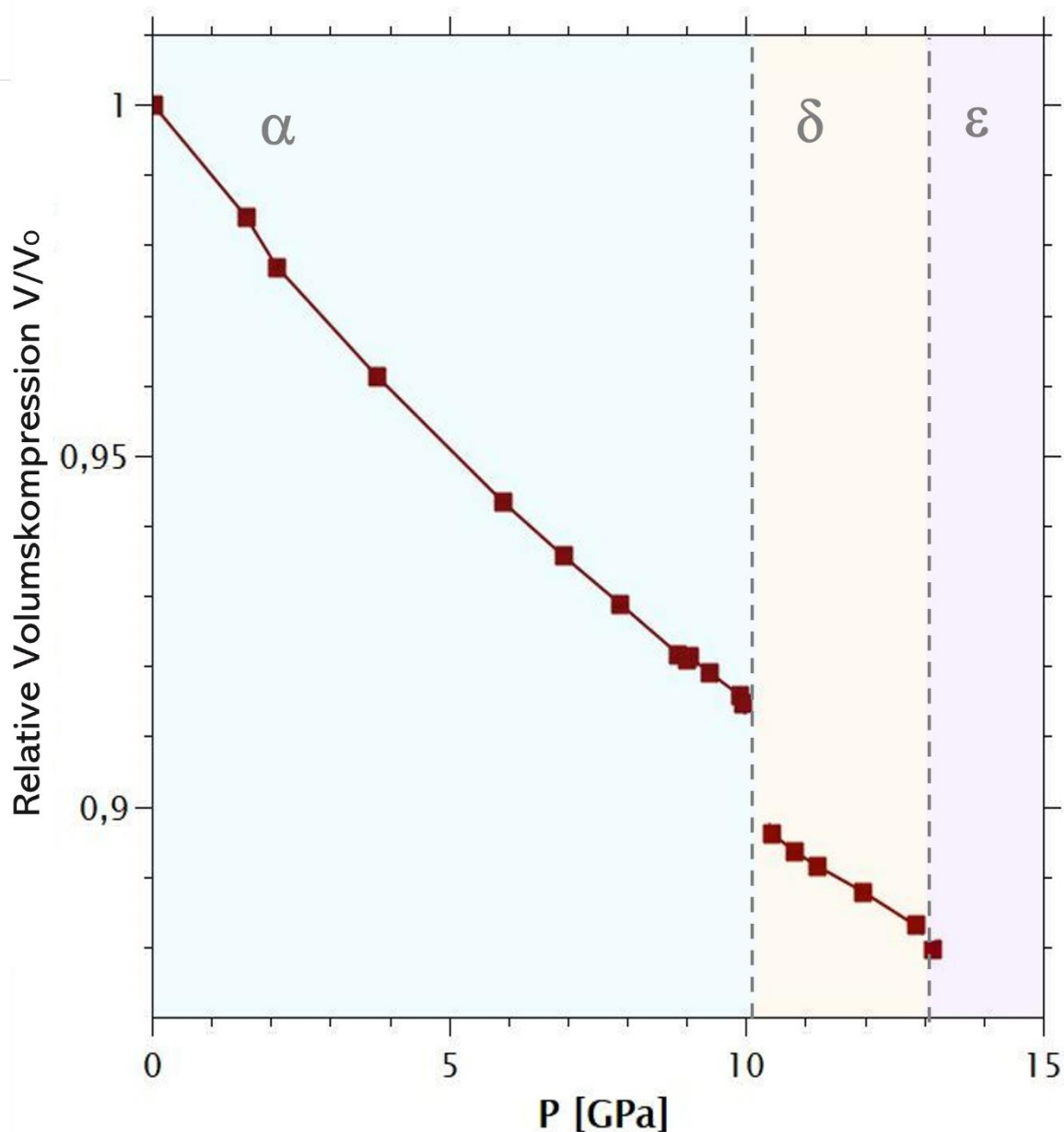


Abbildung 4.1b: Relatives Volumen V/V_0 in Abhängigkeit vom Druck.

Auch die gemessenen Raman Spektren verändern sich in diesem Druckbereich besonders deutlich. So kommt es zum Beispiel bei der Raman Messung der Messreihe DAC 2 im Druckschritt von 9,9 GPa auf 10,13 GPa zum plötzlichen Verschwinden bzw. zur deutlichen Abschwächung einiger Banden. Die gemessenen Spektren vor der Transformation sind vergleichbar mit jenen von Hofer et al. (2015) für die α -Phase von LSG bis 9,0 GPa beschriebenen Spektren.

Ein zur Messreihe DAC 2 vergleichbares Verhalten lässt sich auch in den Raman Spektren der Serie DAC 1 zwischen 9,7 und 10,6 GPa beobachten. Bei der Messreihe DAC 5 äußert sich die

besagte Veränderung erst im Druckschritt zwischen 10,6 GPa und 11,1 GPa. Damit ist die Messreihe DAC 5 die einzig durchgeführte, bei der die Transformation deutlich später auftritt. Eine mögliche Erklärung dafür kann in der, für eine Transformation erster Ordnung typischen, Hysterese liegen. Demnach hätte sich der Kristall bis zu der bei 10,6 GPa durchgeführten Messung, noch nicht vollständig an die neuen Druckbedingungen angepasst. Dafür spricht auch, dass es auch bei der Messreihe DAC 5 schon zu ersten Veränderungen bei 10,6 GPa kommt. Obwohl die Banden der α -Phase noch nachweisbar sind, sind bei 170, 260, 340 und 520cm^{-1} einige Banden der δ -Phase bereits ausgeprägt (Abbildungen 3.1.1g, 3.1.1h1 und 3.1.1h2). Dies lässt darauf schließen, dass der Kristall bei 10,6 GPa während der Messung in der Transformation war.

Alle weiteren Messreihen lassen auf einen deutlich geringeren Druck für die Transformation von α -LSG nach δ -LSG schlussfolgern. Somit scheint nach der Ausklammerung der Ergebnisse der Messreihe DAC 5 ein Transformationsbereich von $10,2\pm 0,2$ GPa wahrscheinlich.

Etwas Ähnliches wie bei DAC 5 könnte auch im Falle der Messserie DAC 2 im Druckpunkt von 10,13 GPa aufgetreten sein. Auch dieses Spektrum zeigt eher schwächere Banden, die sowohl Merkmale des vorangegangenen als auch des folgenden Spektrums aufweisen. So ist zum Beispiel die zuvor stark ausgeprägte Bande bei $75,66\text{ cm}^{-1}$ noch erkennbar. Es ist denkbar, dass die Raman Messung bei 10,13 GPa während der Transformation von α - zu δ -LSG stattfand. In der Serie DAC 5 ist die α -Phase bei 10,15 GPa jedoch noch eindeutig stabil.

Im Falle der Korrektheit dieser Annahmen lässt sich der Transformationsbereich weiter eingrenzen. Somit kann die Transformation bei $10,15\pm 0,05$ GPa angenommen werden.

Die bei 11,3 GPa durchgeführte Strukturlösung zeigt trotz Kompression eine Zunahme einiger interatomarer Abstände gegenüber jener Struktur, die bei 9,5 GPa gemessen wurde (Tabellen 3.4.1a und 3.4.1b). So gibt es zum Beispiel eine Zunahme zwischen Sc-O1 und dem äquivalenten Abstand Sc-O3 um 0,168 Angström. Diese deutliche Verlängerung, die annähernd parallel zur b-Achse verläuft, wird durch andere, kleiner werdende Abstände weitgehend kompensiert, führt in der Transformation aber dennoch zu einer leichten Zunahme der Gitterkonstante b.

Für die starke Abnahme der Gitterkonstante c, die während der Transformation erfolgt, ist unter anderem die Verkürzung der annähernd parallel verlaufenden Bindung Li-O1 bzw. in

der δ -Phase Li-O5 verantwortlich. Diese Bindung unterliegt zwischen der α -Phase bei 9,5 GPa und der δ -Phase bei 11,3 GPa einer signifikanten Reduktion von 0,213 Angström.

Weitere signifikante Abstandreduktionen, die zur sprunghaften Verringerung des Volumens beitragen, sind zum Beispiel die Bindung Sc-O2 und ihr δ -Äquivalent Sc-O5: Zwischen 9,5 und 11,3 GPa nimmt diese um 0,186 Angström ab. Auch der Abstand von Sc-O5 in der α -Phase und Sc-O5 in der δ -Phase verringert sich um 0,200 Angström.

Bei der Transformation in die δ -Phase kommt es bei fast allen Germanium-Sauerstoff-Abständen (Tabelle 3.4.1a) zu einer plötzlichen unerwarteten Verlängerung. Diese tragen in ihrer Summe zu einer Zunahme des Gitterparametes a bei. Mit dem Anstieg der Germanium-Sauerstoff-Abstände expandiert auch das Volumen der Germaniumtetraeder entgegen der Kompression des Kristalls.

Dennoch reduzieren sich die Germanium-Germanium-Abstände. Die Ursache hierfür liegt in den Winkeländerungen der Germaniumtetraederketten, die zwischen den Germanium- und den Sauerstoffatomen erfolgen. Diese haben den größten Einfluss auf die Änderung der Gitterkonstanten b und c . Die Abnahme des Winkels Ge1-O3-Ge1 um $8,9^\circ$ im Vergleich zum in der δ -Phase äquivalenten Winkel Ge1-O4-Ge1 führt sowohl zu einer Abnahme des Gitterparameters c als auch zu einer Zunahme von b . Selbiges gilt für die Abnahme des Winkels Ge2-O6-Ge2 von $119,3^\circ$ auf $116,1^\circ$ in Ge1-O4-Ge1.

Der O3-O3-O3 Winkel fällt von $151,6^\circ$, der bei 9,5 GPa in der α -Phase gemessen wurde, auf einen Wert von $126,5^\circ$ im für die δ -Phase analogen O4-O4-O4 Winkel. Mit ihrer parallelen Ausrichtung zur c -Achse hat diese Änderung um $25,1^\circ$ einen direkten Einfluss auf die Längenabnahme des Gitterparameters c .

Auch zwischen dem O1-O3-O1 Winkel und dem in der δ -Phase äquivalenten O5-O4-O5 Winkel gibt es eine signifikante Verringerung von $157,1^\circ$ auf $126,2^\circ$. Diese Winkeländerung hat aufgrund ihrer räumlichen Lage trotz einer starken Änderung um $30,9^\circ$ nur einen geringen Einfluss auf die Verkürzung des Gitterparameters c und reduziert auch die Ausdehnung der Germaniumtetraederketten in Richtung der b -Achse.

Zu den durchgeführten Raman Messreihen lässt sich sagen, dass die während der α -Phase gemessenen Spektren mehr Banden aufweisen, als die Spektren nach der hier neu beschriebenen Transformation bei 10,15 GPa. Dies deckt sich mit den theoretischen Annahmen, da in $P2_1/c$ Pyroxenen 60 Raman-aktive Schwingungen zu finden sind, während in $C2/c$ Pyroxenen nur noch 30 Raman-aktive Schwingungen existieren (Rutstein & White, 1971). In vielen Fällen tragen mehr als eine Schwingung zu einzelnen Banden bei.

Die Banden zwischen 50 und 425 cm^{-1} können den Knick- und Streckschwingungen der M1-O und M2-O Bindungen zugeschrieben werden (Ullrich et al., 2009). Nach Wang et al. (2000) handelt es sich bei den Banden im Wellenzahlen-Bereich von $150\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ um eine Translation der Plätze der M-Kationen, die hier als Kristallgitter-Schwingungen bezeichnet werden. Für monokline Pyroxene gibt es laut Wang et al. (2000) eine eindeutige Bande bei 670 cm^{-1} , die der symmetrischen Streckschwingung der Si-O-Si Verbindung zuzuordnen ist. Normalerweise tritt in diesem Wellenzahlenbereich je nach Transformation eine Überlappung zweier Banden, oder die Aufspaltung einer Bande auf. Bei Zhang et al. (2013) kommt es beispielsweise im Fall von Orthoenstatit während der Transformation von $Pbca$ nach $P2_1/c$ zur Aufspaltung einer Bande im Bereich von $660\text{--}680\text{ cm}^{-1}$. Ein Gegenbeispiel zeigt sich bei Pommier et al. (2003), wo es im Bereich zwischen $650\text{ und }800\text{ cm}^{-1}$ trotz der Transformation eines Pyroxens von $C2/c$ nach $P2_1/c$ zu keiner Aufspaltung dieser Bande kam.

Bei einer Transformation eines $P2_1/c$ Pyroxen zu einem $C2/c$ Pyroxen müsste im Wellenzahlen Bereich um 670 cm^{-1} aufgrund der Symmetrieänderung der Tetraederketten eine Verschmelzung einer doppelten Bande zu einer einzigen zu sehen sein, sofern diese Banden zuvor aufgrund eines ausreichend hohen Abstands unterscheidbar waren.

Analog müsste also in α -LSG eine Doppelbande zu finden sein, die den beiden symmetrischen Streckschwingungen von Ge1-O3-Ge1 und Ge2-O6-Ge2 entspricht. Während der Transformation in die δ -Phase müsste diese Doppelbande zu einer einzigen verschmelzen. Dies steht in Verbindung mit der Umwandlung der beiden unterschiedlichen Germaniumtetraederketten A und B zu einem einzigen Tetraederkettentyp.

Bei den im Rahmen dieser Studie durchgeführten Messreihen tritt die Bande bei 670 cm^{-1} , wie schon bei Hofer et al. (2015), nicht auf. Eine, von der Intensität vergleichbare Bande ist allerdings bei 600 cm^{-1} zu beobachten.

Wesentliche Faktoren, die auf die Schwingungsfrequenz Einfluss nehmen, sind die Atomabstände und die Atommassen. Bei den verglichenen Pyroxenen ist anzumerken, dass Silizium und Germanium derselben Hauptgruppe angehören und somit viele Gemeinsamkeiten aufweisen. Der signifikanteste Unterschied zwischen diesen Elementen begründet sich in ihrer Masse. Germanium ist mit einer Atommasse von 72,64 annähernd dreimal so schwer wie Silizium mit einer Masse von 28,08. Dies bewirkt eine deutliche Dämpfung und somit eine geringere Wellenzahl, die der zwischen den Studien auftretenden Abweichungen von 680 cm^{-1} zu rund 600 cm^{-1} entsprechen kann.

Die druckbedingte Reduktion der Atomabstände und die dadurch auftretende Blauverschiebung ist sowohl banden- als auch druckabhängig. Zum Beispiel zeigen die Resultate von Stangarone et al. (2016), dass die M1-O2 Bindungsabstände in Orthoenstatit einen deutlichen Einfluss auf den Raman Shift der Banden zwischen 664 und 686 cm^{-1} haben. Im Falle von Orthoenstatit hat eine Reduktion des M1-O2 Bindungsabstands um $0,1$ Angström eine Verschiebung um 60 cm^{-1} hin zu höheren Wellenzahlen zufolge. In ihrer Größenordnung von $0,5$ bis $5\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ wirkt diese Blauverschiebung dem Masseneffekt entgegen, kann ihn bei den durchgeführten Messreihen aber bei Weitem nicht kompensieren.

Die im Rahmen dieser Arbeit festgestellten Erhöhungen etlicher Atomabstände während der Transformation von α - zu δ -LSG bewirken folglich Rotverschiebungen, die sich in den durchgeführten Messreihen auch tatsächlich in den einzelnen Raman Spektren wiederfinden.

Vergleichbare Transformationen sind für andere Pyroxen-Strukturen bereits nachgewiesen worden. So wurde zum Beispiel für $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ (Nestola et al., 2009), Klinoenstatit (Lazarz et al., 2019), Kanoit und ZnSiO_3 (Arlt et al., 2000) und $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (Hugh-Jones et al., 1994) jeweils eine analoge Phasentransformation von $\text{LCEn-P2}_1/\text{c}$ nach $\text{HP-CEn-C2}/\text{c}$ entdeckt.

4.2 Transformation der δ - in die ϵ -Phase

Die Raman Spektren zeigen eine weitere signifikante Veränderung in einem Druckbereich ab $13,4\text{ GPa}$. Mehrere von α -LSG ausgehende Messreihen zeigen hier einander ähnliche

Spektren. Dabei ist jedoch zu beachten, dass aufgrund der hohen Drücke sowohl die Signal- als auch die Kristallqualität abnehmen.

Bei der Serie DAC 1 treten bei 13,4 und 15,4 GPa jeweils unterschiedliche Signale auf, die sich von den vorangegangenen Spektren deutlich abheben. Das Spektrum bei 13,4 GPa weist klar erkennbare Banden auf. Diese waren in den darauffolgenden Experimenten weder in ihrer Deutlichkeit noch in all ihren Merkmalen reproduzierbar. Eventuell handelt es sich hierbei erneut um eine Messung, die während einer Transformation erfolgt. Dies scheint in diesem Fall jedoch unwahrscheinlich, da es bei 13,4 GPa zu klaren Banden kommt, die weder im vorherigen noch im folgenden Graphen auftreten.

Eine weitere Interpretation ist, dass diese Messung bei 13,4 GPa die einzige deutliche Aufnahme der ϵ -Phase im Zuge der Messreihen darstellt, während sämtliche weitere Messungen aufgrund zunehmender Qualitätsverluste deutlich schwächere, vorwiegend der Fernordnung zuordenbare Signale zeigen.

Das Spektrum bei 15,4 GPa zeigt Banden, die mit jenen von DAC 5 bei 16,5 GPa und jenen von DAC 12 bei 14,3 bzw. 14,7 GPa vergleichbar sind. Neben einigen schwachen Banden kommt es bei all diesen Spektren zum Auftreten signifikanter Banden. Eine liegt bei ca. 90 cm^{-1} , sowie weitere, mehrfach ausgeprägte Banden im Intervall von 500 bis 900 cm^{-1} , die den Schwingungen der GeO_4 -Tetraeder zugeordnet werden können (Pommier et al., 2003). Diese Schwingungen – wie jene bei 550, 690, 730 oder 820 cm^{-1} der Messserie DAC 12 – sind auch während der Dekompression gut erkennbar und unterliegen einer deutlichen Rotverschiebung. Bei 1,3 GPa liegen diese schließlich bei 510, 640, 690 und 770 cm^{-1} .

Im Falle der Raman Messung der Serie DAC 2 ist bei einem Druck von 13,4 GPa keine eindeutige Veränderung erkennbar. Dennoch gibt es im Spektrum Anzeichen einer Transformation, die bei Auswertung der zugehörigen Raman-Shift-Diagramme (Abbildungen 3.1.1f1 und 3.1.1f2) wie zum Beispiel die Banden bei 75, 310, 740 und 850 cm^{-1} deutlich werden.

Falls bei den hier durchgeführten Messreihen die ϵ -Phase vorlag, wie sie bereits aufgrund der vorliegenden Untersuchung von Ferrosilit (Pakhomova et al., 2017) vermutet wurde, müsste die Raumgruppe $P2_1/c$, die bereits von der α -Phase ausgebildet wird, in ϵ -LSG erneut auftreten. Das Wiederauftreten einiger Banden der α -Phase bei den hier durchgeführten

Messreihen, ist ein markantes Indiz, dass die ϵ -Phase tatsächlich bei $13,4 \pm 0,3$ GPa aufgefunden wurde.

Der letzte Messpunkt der Röntgenexperimente bei $13,14 \pm 0,03$ GPa zeigt bei den Gitterparametern eine diskontinuierliche Veränderung. So gibt es in diesem Druckpunkt bei den Gitterkonstanten b und c keine weitere Reduktion. Eventuell könnte man sogar von einer leichten Zunahme sprechen, auch wenn dies in Anbetracht der gestiegenen Fehler nicht gesichert ist.

Die auffälligste Veränderung zeigt sich im Gitterparameter a , der im Vergleich zum vorangegangenen Messwert um 0,44 % abnimmt. Dies kann als Gegenreaktion zur vergleichbaren Zunahme bei der Transformation in die δ -Phase interpretiert werden (vergleiche Abbildung 3.2.1a). Der Winkel β und das Volumen V unterliegen einer leichten diskontinuierlichen Abnahme. Aufgrund der mit dem Druck zunehmenden Fehler lässt sich hier besonders für β keine gesicherte Aussage treffen. In den Abbildungen 4.1a und 4.1b ist die diskontinuierliche Entwicklung, die sich nach der δ -Phase abzeichnet, jedenfalls klar erkennbar.

Eventuell ist also bereits bei 13,4 GPa die Transformation in die ϵ -Phase (HP-CEn2-P2₁/c) beobachtet worden. Dies wäre insofern außergewöhnlich, da die vergleichbaren Transformationen anderer Pyroxene erst bei deutlich höheren Drücken auftreten. Zum Beispiel wurde eine Transformation in die Hochdruckphase HP-CEn2-P2₁/c für Ferrosilit ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) bereits nachgewiesen (Pakhomova et al., 2017). Diese wurde jedoch erst bei Drücken zwischen 30 und 36 GPa festgestellt.

4.3 Dekompression der ϵ -Phase

Welch & Pawley (2016) haben gezeigt, dass die Hochdruck C2/c Struktur für Germanatpyroxene auch bei atmosphärischen Drücken bestehen bleiben können. Ein ähnlicher Zusammenhang konnte bei den hier durchgeführten Messreihen auch für die Stabilität der HP-CEn2-P2₁/c Struktur der ϵ -Phase beobachtet werden. Weder die Spektren noch die Raman-Shift Diagramme der Messreihen DAC 1 (Abbildungen 3.1.1c, 3.1.1d1 und 3.1.1d2) und DAC 12 (Abbildungen 3.1.1k, 3.1.1l1 und 3.1.1l2) lassen während der

Dekompression Anzeichen einer Rücktransformation erkennen. Wie bereits erwähnt ist die zu erwartende Rotverschiebung der Spektren eindeutig ablesbar.

4.4 Transformation der γ - in die γ' -Phase

Die Veränderungen, die bei den Messserien DAC 3 und DAC 10 auftreten, können als Transformation gedeutet werden. Insbesondere die bei DAC 3 ab 12,9 GPa klar erkennbare Triplebande bei 420 cm^{-1} deutet auf eine plötzliche Änderung der Struktur hin. Diese Bande ist bei der Serie DAC 10 nur als schwache Schulter der starken Bande bei 410 cm^{-1} auszumachen, was auf eine unterschiedliche Ausrichtung der Kristalle zurückgeführt werden kann. Zudem weisen etliche Banden der Serie DAC 10 beim Spektrum von 12,2 GPa eine ruckartige Rotverschiebung auf. Diese ist bei DAC 3 nur bei wenigen Banden und nicht so ausgeprägt erkennbar.

Einen weiteren Hinweis auf eine Transformation gibt die, sich in der Messserie DAC 3 erstmals bei 12,9 GPa bei 630 cm^{-1} andeutende, Schulter, die sich mit zunehmender Kompression zu einer eigenständigen Bande auswächst. In der Serie DAC 10 wird dieselbe Schulter ab 12,7 GPa zunehmend erkennbar und wird in der Folge ebenfalls eigenständig.

Bei beiden Messerien kommt es oberhalb von 12,7 bzw. 12,9 GPa zu weiteren Änderungen in den Merkmalen der Spektren. Es wäre möglich, dass hier Teildomänen des Kristalls nach und nach umklappen und somit für eine verzögerte Transformation sorgen. Diese kommt nach den hier vorliegenden Ergebnissen erst gegen Ende der Messserie DAC 3, also bei 17,5 GPa zu einem vorläufigen Abschluss. Weitere Veränderungen oberhalb der hier erreichten Drücke können nicht ausgeschlossen werden (vergleiche Abbildungen 3.1.2a bis 3.1.2d2).

Falls diese schrittweisen Anpassungen als Phänomen einer ausgeprägten Hysterese anzusehen sind, müssten die Veränderungen bei entsprechend langer Ruhezeit zwischen den Messungen bereits bei deutlich geringerer Kompression oberhalb von 12,7 GPa eintreten.

5 Zusammenfassung

Die durchgeführten Raman- und Röntgen-Experimente mit einer verbundenen Strukturlösung bestätigen die Existenz der hier als δ -Phase bezeichneten Phase HP-CEn-C2/c für Lithium-Scandium-Germanat. Abgesehen von einer einzelnen Messreihe auf Basis von α -LSG erfolgte die Transformation stets bei $10,2 \pm 0,2$ GPa.

Während der Transformation kommt es – neben einer Zunahme des Gitterparameters a – zu einer starken Verkürzung des Gitterparameters c um 0,19 Angström. Eine ähnliche Abnahme von c ist während der vergleichbaren Transformation von $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ zu beobachten (Nestola et al., 2009). Des Weiteren gibt es eine abrupte Abnahme des Winkels β und des Volumens V . Die sprunghafte Änderung des Winkels zwischen O3-O3-O3 und seinem in der δ -Phase äquivalenten Winkel O4-O4-O4 führt zu einer deutliche Reduktion der Germanium-Germanium Abstände parallel zur c -Achse.

Bei $13,4 \pm 0,3$ GPa zeigen die Raman-Spektren Hinweise auf eine weitere Transformation. Auch die gemessenen Röntgen Daten in der Messreihe DAC 2 im letzten Messpunkt bei $13,14 \pm 0,03$ GPa weisen Merkmale einer nicht kontinuierlichen Entwicklung auf. Eventuell wurde hier eine in im Rahmen dieser Arbeit als ϵ -Phase titulierte Transformation aufgefunden. Auffällig ist die erneute Ausbildung von Banden, die aus der α -Phase bekannt sind. Dies spricht für eine Rücktransformation in die Raumgruppe $P2_1/c$, wie sie bereits von Pakhomova et al. (2017) für Ferrosilit ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) dokumentiert wurde.

Auf der Basis von β -LSG konnten in den Spektren der γ -Phase ebenfalls nicht kontinuierliche Entwicklungen einzelner Banden indiziert werden. Auffällig ist hier die Rotverschiebung im Spektrum bei 12,2 GPa in der Messreihe DAC 10 sowie die markante Triple-Bande bei 400cm^{-1} in der Messreihe DAC 3 bei 12,9 GPa. Bei zunehmender Kompression treten in den Spektren weitere Veränderungen auf, welche die These einer allmählichen Transformation in eine neue – hier als γ' bezeichnete – Phase erlauben.

Sowohl die Transformation in ϵ -LSG als auch jene in γ' -LSG konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durch Strukturmessungen untermauert werden. Bei ϵ -LSG könnte es sich bei 13,4 GPa bereits um die Transformation in die Hochdruckphase HP-CEn2- $P2_1/c$ handeln. Mit γ' wäre ebenfalls eine bisher für LSG noch nicht dokumentierte Phase entdeckt worden.

Um diese Thesen zu stützen bedarf es weiterer Studien und Untersuchungen im Hochdruckbereich von LSG.

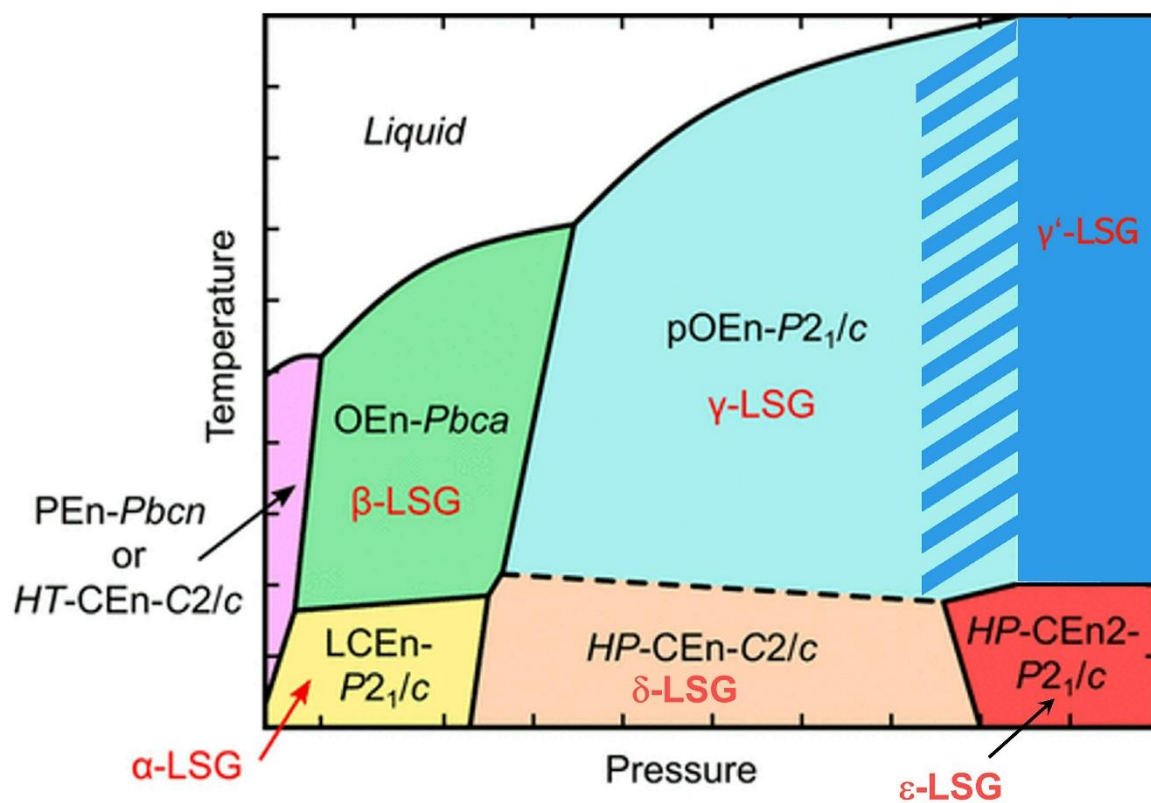


Abbildung 5a: Diese zeigt erneut das in der Abbildung 1a gezeigte P-T Diagramm, diesmal erweitert um die neu entdeckten Phasen von $\text{LiScGe}_2\text{O}_6$.

6 Danksagung

Ich bedanke mich bei der Universität Wien für die zur Verfügung gestellten Materialien und Geräte, sowie bei Univ.-Prof. Dr. Ronald Miletich für die fachliche Begleitung.

7 Referenzen

- Angel, R. J.; Chopelas, A.; Ross, N. L. Stability of High-Density Clinoenstatite at Upper-Mantle Pressures. *Nature* **1992**, 358 (6384), 322-324
- Angel, R. J.; Hugh-Jones, D. A. Equations of State and Thermodynamic Properties of Enstatite Pyroxenes. *J. Geophys. Res.* **1994**, 99 (B10), 19777-19783
- Angel, R.J.; Finger, L.W. SINGLE: A Program to Control Single-Crystal Diffractometers. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44 (1), 247-251
- Angel, R.J.; Gonzalez-Platas, J. ABSORB-7 and ABSORB-GUI for Single-Crystal Absorption Corrections. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46 (1), 252-254
- Arlt, T.; Kunz, M.; Stolz, J.; Armbruster, T.; Angel, R. J. P-T-X data on P2₁/c-clinopyroxenes and their displacive phase transitions. *Mineral Petrol* **2000**, 138, 35-45
- Arlt, T.; Angel, R. J. Displacive Phase Transitions in C-Centered Clinopyroxenes: Spodumene, LiScSi₂O₆ and ZnSiO₃. *Phys. Chem. Miner.* **2000**, 27 (10), 719-731
- Chijioke, A. D.; Nellis, W. J.; Soldatov, A.; Silvera, I. F. The Ruby Pressure Standard to 150 GPa. *J. Appl. Phys.*, **2005**, 98 (11), 114905
- Deer, W.A.; Howle, R.A.; Zussman, J. Magnesium-Iron Pyroxenes. *Rock-forming minerals* **1997**, 2A, 20-34
- Dera, P.; Finkelstein, G. J.; Duffy, T. S.; Downs, R. T.; Meng, Y.; Prakapenka, V.; Tkachev, S. Metastable high-pressure transformations of orthoferrosilite FS₈₂. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **2013**, 221, 15-21;
- Ende, M.; Meusburger, J. M.; Zeug, M.; Scheidl, K. S.; Redhammer, G. J.; Miletich, R. P2₁/c Postorthopyroxene γ -LiScGe₂O₆, a New Dense High-Pressure Polymorph and Its Direct Transformation from the Pbc_a Structure. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 17981-17991;
- Frost, D.J. The upper mantle and transition zone. *Elements* **2008**, 4, 171-176
- Hofer, G.; Kuzel, J.; Scheidl, K. S.; Redhammer, G.; Miletich, R. High-pressure crystallography and compression behavior of the alkali-scandium-germanate end-members LiScGe₂O₆ and NaScGe₂O₆. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, 229, 188-196
- Hübschle, C.B.; Sheldrick, G.M.; Dittrich, B. ShelXle: A Qt Graphical User Interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44 (6), 1281-1284
- Hugh-Jones, D.A.; Woodland, A.B.; Angel, R.J. The Structure of High-Pressure C2/c Ferrosilite and Crystal Chemistry of High-Pressure C2/c Pyroxenes. *American Mineralogist* **1994**, 79 (11-12), 1032-1041

Jun, K.; Sun, Y.; Xiao, Y.; Zeng, Y.; Kim, R.; Kim, H.; Miara, L. J.; Im, D.; Wang, Y.; Ceder, G. Lithium superionic conductors with corner-sharing frameworks. *Nature Materials* 2022

Kim, T.; Song, W.; Son, D.Y.; Ono, L. K.; Oi, Y. Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7, 2942-2964

Kung, J.; Li, B.; Liebermann, R. C. Anomalous elasticity behavior in orthoenstatite at high pressure: Onset of phase transition to high pressure clinoenstatite. *Geophys Res. Abstr* **2003**, 5, 12376

Kung, J.; Li, B.; Uchida, T.; Wang, Y.; Neuville, D.; Liebermann, R.C. In situ measurements of sound velocities and densities across the orthopyroxene high-pressure clinopyroxene transition in MgSiO_3 at high pressure. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **2004**, 147, 27-44

Lazarz, J.D.; Dera, P.; Hu, Y.; Meng, Y.; Bina, C.R.; Jacobsen, S.D. High-pressure phase transitions of clinoenstatite. *American Mineralogist* **2019**, 104, 897-904

Meng, F.; McNeice, J.; Zadeh, S. S.; Ghahreman, A. Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2021**, 42, 123-141

Nestola, F.; Redhammer, G. J.; Pamato, M. G.; Secco, L.; Dal Negro, A. High-pressure phase transformation in $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ pyroxene. *American Mineralogist* **2009**, 94, 616-621

Papike, J. J.; Prewitt, C. T.; Sueno, S.; Cameron, C. Pyroxenes: comparisons of real and ideal structural topologies. *Zeitschrift für Kristallographie* **1973** 138, 254-273

Pakhomova, A.; Ismailova, L.; Bykova, E.; Bykov, M.; Ballaran, T. B.; Dubrovinsky, L. A New High-Pressure Phase Transition in Clinoferrosilite: In Situ Single-Crystal X-Ray Diffraction Study. *American Mineralogist* **2017**, 102 (3), 666-673

Pommier, C.J.S.; Denton, M.B.; Downs, R.T. Raman spectroscopic study of spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) through the pressure-induced phase change from C2/c to $\text{P2}_1/\text{c}$. *Raman Spectrosc* **2003** 34 769-775

Rutstein, M. S.; White, W. B. Vibrational spectra of high-calcium pyroxenes and pyroxenoids. *American Mineralogist* **1971**, 56, 877-887

Sheldrick, G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71 (1), 3-8

Stangarone, C.; Tribaudino, M.; Prencipe, M.; Lottici, P. P. Raman modes in Pbca enstatite ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$): an assignment by quantum mechanical calculation to interpret experimental results. *Journal of Raman Spectroscopy* **2016**, 47 (10), 1247-1258

- Thompson, J. B. (1970) Geometrical possibilities for amphibole structures: model biopyriboles. *American Mineralogist* **1970**, 55, 292-293.
- Thompson, R. M.; Downs, R. T. Model pyroxenes I: Ideal pyroxene topologies. *American Mineralogist* **2003**, 88, 653-666.
- Thompson, R. M.; Downs, R. T. Model pyroxenes II: Structural variation as a function of tetrahedral rotation. *American Mineralogist* **2004**, 89, 614-615.
- Ullrich, A.; Schranz, W.; Miletich, R. The nonlinear anomalous lattice elasticity associated with the high-pressure phase transition in spodumene: a high-precision static compression study. *Phys Chem Minerals* **2009**, 36, 545-555
- Wang, A.; Kuebler, K. E.; Jolliff, B.; Haskin, L.A.; Viskupic, K.M. Characterization of Structures and Compositions of Quadrilateral Pyroxenes by Raman Spectroscopy. *American Mineralogist* **2001**, 86 (7-8), 790-806
- Welch, M. D.; Pawley, A. R. Structural systematics of Ge substitution in primitive pyroxenes. *Phys Chem Minerals* **2016**, 43, 161-169
- Woodland, A.B. The orthorhombic to high-P monoclinic phase transition in Mg-Fe pyroxenes: can it produce a seismic discontinuity? *Geophys. Res. Lett.* **1998**, 25, 1241-1244
- Xie, J.; Lu, YC. A retrospective on lithium-ion batteries. *Nature Communications* **2020**, 11, 2499
- Yang, H.; Downs, R.T. Synthesis and crystal structure of $\text{Li}_{0.52}\text{Mg}_{0.96}\text{Sc}_{0.52}\text{Si}_2\text{O}_6$ orthopyroxene. *American Mineralogist* **2007**, 92, 225-228
- Yoshiasa, A.; Nakatsuka, A.; Okube, M.; Katsura, T. Single-Crystal Metastable High-Temperature *C2/c* Clinoenstatite Quenched Rapidly from High Temperature and High Pressure. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2013**, 69 (6), 541-546
- Zhang, J. S.; Dera, P.; Bass, J. D. A New High-Pressure Phase Transition in Natural Fe-Bearing Orthoenstatite. *American Mineralogist* **2012**, 97 (7), 1070-1074
- Zhang, J. S.; Reynard, B.; Montagnac, G.; Wang, R. C.; Bass, J. D. Pressure-induced *Pbca*-*P21/c* phase transition of natural orthoenstatite: Compositional effect and its geophysical implication. *American Mineralogist* **2013**, 98, 986-992
-

8 Anhang

	P[GPa]	σ	a	σ	b	σ	c	σ	β	σ	V(Qz) [Å ³]	σ
P1	9,047	0,008	9,47100	0,00082	8,84594	0,00060	5,30958	0,00030	103,428	0,007	432,6747	0,0476
P2	9,367	0,020	9,46922	0,00118	8,83156	0,00086	5,30670	0,00042	103,429	0,010	431,6545	0,0683
P3	9,886	0,041	9,45988	0,00476	8,81954	0,00338	5,30226	0,00162	103,530	0,038	430,0997	0,2695
P4	9,945	0,150	9,45540	0,00915	8,80948	0,00428	5,30417	0,00294	103,516	0,059	429,5857	0,4375
P5	10,432	0,021	9,52320	0,00241	8,81205	0,00144	5,11445	0,00078	101,327	0,019	420,8396	0,1151
P6	10,806	0,033	9,52028	0,00310	8,79462	0,00182	5,11092	0,00097	101,279	0,025	419,6580	0,1492
P7	11,197	0,030	9,51528	0,00444	8,78533	0,00262	5,10608	0,00141	101,241	0,035	418,6533	0,2125
P8	11,961	0,030	9,49881	0,00764	8,77712	0,00442	5,09623	0,00287	101,090	0,058	416,9500	0,3761
P9	12,841	0,022	9,47266	0,00904	8,76604	0,00519	5,08755	0,00317	100,991	0,067	414,7096	0,4395
P10	13,141	0,030	9,43144	0,01082	8,76686	0,00587	5,08847	0,00535	100,878	0,111	413,1755	0,7316

Tab. 8.1: In der Tabelle sind die Gitterparameter, der Winkel Beta, sowie das Volumen von α -LSG im Zusammenhang mit dem Druck dargestellt. In den auf die Parameter folgenden Spalten sind die zugehörigen Standardfehler Sigma notiert.

Tabelle 8.2: Aufstellung der mit PeakFit ermittelten Rohdaten der Messreihe DAC 12. Die Daten der übrigen Messreihen sind im elektronischen Anhang verfügbar.

Parameter Statistics Messreihe 12; 11,97 GPa

Peak 1 Gauss Amp				Peak 9 Gauss Amp					
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	4792.65760	943.820341	5.07793421	6643.30185	Amp	4372.01500	39557.3696	0.11052340	-73192.131
Ctr	58.1283681	1.34431610	43.2401039	55.4924312	Ctr	122.980178	37.4889016	3.28044229	49.4718871
Wid	4.51014029	1.56079610	2.88964093	1.44972910	Wid	3.99966520	43.5666398	0.09180568	-81.425864
Peak 2 Gauss Amp				Peak 10 Gauss Amp					
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	4968.27610	43110.2792	0.11524574	-79562.420	Amp	4397.89801	16192.0132	0.27160909	-27351.424
Ctr	73.3725429	43.5888696	1.68328621	-12.096574	Ctr	132.301621	19.3210834	6.84752601	94.4168133
Wid	4.00299967	15.6355831	0.25601857	-26.655274	Wid	4.08226543	15.2134682	0.26833233	-25.748324
Peak 3 Gauss Amp				Peak 11 Gauss Amp					
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	4816.41067	1.0658e+05	0.04518917	-2.042e+05	Amp	4133.46496	3184.05121	1.29817791	-2109.8272
Ctr	79.7904116	50.9064011	1.56739447	-20.026931	Ctr	142.856404	6.84300828	20.8762576	129.438623
Wid	3.32806152	53.9829451	0.06165024	-102.52177	Wid	4.44255875	3.78603550	1.17340652	-2.9811050
Peak 4 Gauss Amp				Peak 12 Gauss Amp					
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	3665.14589	1.3735e+05	0.02668553	-2.656e+05	Amp	4397.50163	863.294166	5.09386233	2704.75321
Ctr	83.6364869	13.4493375	6.21863246	57.2650069	Ctr	164.582522	1.01611494	161.972348	162.590122
Wid	2.33599840	15.2913069	0.15276643	-27.647218	Wid	4.51481876	1.25415856	3.59987876	2.05566288
Peak 5 Gauss Amp				Peak 13 Gauss Amp					
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	34512.3593	1039.21734	33.2099523	32474.6595	Amp	17507.1263	1825.90497	9.58819143	13926.8893
Ctr	94.2806815	0.27296525	345.394450	93.7454509	Ctr	172.686039	0.09658129	1787.98642	172.496663
Wid	3.88858667	0.57535711	6.75856193	2.76042564	Wid	0.84926535	0.11134344	7.62743919	0.63094296
Peak 6 Gauss Amp				Peak 14 Gauss Amp					
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	3830.26927	1.9373e+05	0.01977098	-3.76e+05	Amp	3678.80945	9008.73469	0.40836028	-13985.530
Ctr	104.823028	20.6631808	5.07293764	64.3066336	Ctr	181.125693	13.1208084	13.8044614	155.398393
Wid	2.34176866	19.3546710	0.12099243	-35.608898	Wid	4.08706463	6.43110616	0.63551503	-8.5230574
Peak 7 Gauss Amp				Peak 15 Gauss Amp					
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	4111.01129	5.7682e+07	7.127e-05	-1.131e+08	Amp	4598.70797	8204.38701	0.56051817	-11488.466
Ctr	110.394096	9012.77338	0.01224863	-17561.865	Ctr	189.076593	11.1828118	16.9077863	167.149320
Wid	3.47888152	1568.98111	0.00221729	-3072.9815	Wid	4.23114091	5.72205358	0.73944448	-6.9886698
Peak 8 Gauss Amp				Peak 16 Gauss Amp					
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	3925.92065	5.3415e+07	7.3499e-05	-1.047e+08	Amp	4549.58943	4309.74959	1.05565053	-3900.9737
Ctr	112.584038	22352.7948	0.00503669	-43716.807	Ctr	205.880630	7.88198286	26.1204108	190.425627
Wid	3.64588591	3082.54054	0.00118275	-6040.6040	Wid	4.29129697	4.90372029	0.87511047	-5.3239247

Peak 33 Gauss Amp					Peak 41 Gauss Amp					Peak 42 Gauss Amp					Peak 43 Gauss Amp					Peak 44 Gauss Amp					Peak 45 Gauss Amp					Peak 46 Gauss Amp					Peak 47 Gauss Amp					Peak 48 Gauss Amp									
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95										
Amp	9798.35350	817.454050	11.9864273	8195.48845	11401.2186	Amp	3723.27981	696.844213	5.34305910	2356.90670	Amp	2367.41912	774.470601	3.05682244	848.836067	Amp	1958.36752	835.091364	2.34509373	320.919194	Amp	1708.39953	3559.27575	0.47998516	-5270.6334	Amp	2445.62744	3161.00693	0.77368620	-3752.4794	Amp	2480.82875	758.560316	3.27044363	993.442614	Amp	6562.01105	2802.54539	2.34144684	1066.77608									
Ctr	504.484554	0.33824963	1491.45635	503.821314	505.147795	Ctr	691.937046	1.03853937	666.259811	689.900677	Ctr	709.464641	2.49760687	284.057771	704.567329	Ctr	721.679606	3.71809181	194.099458	714.389166	Ctr	732.518623	10.7080903	68.4079610	711.522185	Ctr	740.513954	9.78742699	75.6597167	721.322753	Ctr	756.590846	1.48126659	510.772910	753.686376	Ctr	773.119450	1.36820907	565.059440	770.436663									
Wid	3.31451878	0.35330260	9.38152950	2.62176254	4.00727502	Wid	4.81053596	1.17144743	4.10648897	2.51356018	Wid	4.07646016	2.71065120	1.50386747	-1.2385885	Wid	3.78180882	5.37527339	0.70355655	-6.7580348	Wid	3.49131684	10.3203992	0.33829281	-16.744936	Wid	3.77494099	5.66459168	0.66641008	-7.3321984	Wid	4.19645425	1.70463704	2.46178755	0.85399953	7.53890896													
Peak 34 Gauss Amp					Peak 35 Gauss Amp					Peak 36 Gauss Amp					Peak 37 Gauss Amp					Peak 38 Gauss Amp					Peak 39 Gauss Amp					Peak 40 Gauss Amp																			
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95										
Amp	16489.1558	666.892964	24.7253407	15181.5111	17796.8004	Amp	4075.22021	657.183750	6.20103618	2786.61339	Amp	20593.1206	555.861365	37.0472242	19503.1869	Amp	5687.33474	4231.06488	1.34418519	-2608.9433	Amp	5725.64092	3436.53298	1.66610969	-1012.7178	Amp	7442.55825	11790.3345	0.63124233	-15675.946	Amp	7442.55825	11790.3345	0.63124233	-15675.946	Amp	7188.83755	11888.0814	0.60470965	-16121.329									
Ctr	532.839337	0.22543996	2363.55319	532.397294	533.281380	Ctr	559.768858	0.92116565	607.674480	557.962635	Ctr	595.965184	0.21574616	2762.34437	595.542148	Ctr	632.085876	4.63072939	136.498124	623.005935	Ctr	640.795563	4.71626530	135.869279	631.547904	Ctr	657.866224	7.76817321	84.6873783	642.634379	Ctr	657.866224	7.76817321	84.6873783	642.634379	Ctr	665.287820	8.40009202	79.2000633	648.816907									
Wid	4.97172878	0.24149941	20.5869192	4.49819640	5.44526116	Wid	5.10151866	0.98345638	5.18733599	3.17315601	Wid	7.20396454	0.23893153	30.1507485	6.73546725	Wid	4.15610122	2.23247205	1.86165880	-0.2213331	Wid	4.28953304	2.95588227	1.45118535	-1.5063651	Wid	4.28183685	3.33113059	1.28540048	-2.2498487	Wid	4.28183685	3.33113059	1.28540048	-2.2498487	Wid	4.36938310	3.07869440	1.41923248	-1.6673252									
Peak 39 Gauss Amp					Peak 40 Gauss Amp					Peak 41 Gauss Amp					Peak 42 Gauss Amp					Peak 43 Gauss Amp					Peak 44 Gauss Amp					Peak 45 Gauss Amp					Peak 46 Gauss Amp					Peak 47 Gauss Amp					Peak 48 Gauss Amp				
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95										
Amp	7442.55825	11790.3345	0.63124233	-15675.946	30561.0628	Amp	4075.22021	657.183750	6.20103618	2786.61339	Amp	20593.1206	555.861365	37.0472242	19503.1869	Amp	5687.33474	4231.06488	1.34418519	-2608.9433	Amp	5725.64092	3436.53298	1.66610969	-1012.7178	Amp	7442.55825	11790.3345	0.63124233	-15675.946	Amp	7442.55825	11790.3345	0.63124233	-15675.946	Amp	7188.83755	11888.0814	0.60470965	-16121.329									
Ctr	657.866224	7.76817321	84.6873783	642.634379	673.098069	Ctr	559.768858	0.92116565	607.674480	557.962635	Ctr	595.965184	0.21574616	2762.34437	595.542148	Ctr	632.085876	4.63072939	136.498124	623.005935	Ctr	640.795563	4.71626530	135.869279	631.547904	Ctr	657.866224	7.76817321	84.6873783	642.634379	Ctr	657.866224	7.76817321	84.6873783	642.634379	Ctr	665.287820	8.40009202	79.2000633	648.816907									
Wid	4.28183685	3.33113059	1.28540048	-2.2498487	10.8135224	Wid	5.10151866	0.98345638	5.18733599	3.17315601	Wid	7.20396454	0.23893153	30.1507485	6.73546725	Wid	4.15610122	2.23247205	1.86165880	-0.2213331	Wid	4.28953304	2.95588227	1.45118535	-1.5063651	Wid	4.28183685	3.33113059	1.28540048	-2.2498487	Wid	4.28183685	3.33113059	1.28540048	-2.2498487	Wid	4.36938310	3.07869440	1.41923248	-1.6673252									

Parameter Statistics Messreihe 12; 12,65 GPa

Peak 1 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	2910.75628	844.456460	3.44689918	1254.94785	4566.56472		
Ctr	58.2227400	1.56071752	37.3051109	55.1624884	61.2829916		
Wid	4.61879978	1.96033148	2.35613203	0.77498597	8.46261358		
Peak 2 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	3657.63040	1029.40917	3.55313563	1639.16708	5676.09371		
Ctr	74.3807144	3.60339336	20.6418526	67.3151884	81.4462405		
Wid	4.28255624	3.40959074	1.25603234	-2.4029620	10.9680745		
Peak 3 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	3261.60458	2633.92964	1.23830361	-1902.9991	8426.20824		
Ctr	82.9494593	2.47152125	33.5621064	78.1033057	87.7956129		
Wid	2.92925974	2.70268600	1.08383280	-2.3701612	8.22868072		
Peak 4 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	28630.7895	933.661289	30.6650707	26800.0684	30461.5105		
Ctr	93.4999416	0.21095814	443.215606	93.0862954	93.9135879		
Wid	4.18670553	0.36194589	11.5672140	3.47700280	4.89640826		
Peak 5 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	2275.57234	32898.1085	0.06917031	-62230.969	66782.1138		
Ctr	104.412701	13.3101698	7.84458066	78.3141481	130.511254		
Wid	2.50341223	8.39928551	0.29805062	-13.965889	18.9727135		
Peak 6 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	2478.30634	15984.5305	0.15504405	-28864.127	33820.7399		
Ctr	109.512115	29.7003157	3.68723739	51.2757985	167.748431		
Wid	3.56299300	34.3762086	0.10364706	-63.841804	70.9677899		
Peak 7 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	2361.32963	10534.4854	0.22415235	-18294.667	23017.3263		
Ctr	119.928512	16.8719492	7.10815990	86.8460303	153.010995		
Wid	4.32017935	32.5791088	0.13260582	-59.560868	68.2012268		
Peak 8 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	2447.47271	10588.8849	0.23113602	-18315.190	23210.1358		
Ctr	129.275273	29.0505501	4.45001121	72.3130164	186.237530		
Wid	4.44646408	15.6267110	0.28454254	-26.194358	35.0872859		
Peak 9 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	1769.88457	879.104685	2.01328079	46.1379692	3493.63117		
Ctr	144.984748	5.91661493	24.5046787	133.383462	156.586034		
Wid	4.47205814	8.98994901	0.49745089	-13.155415	22.0995311		
Peak 10 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	1682.78883	5999.54415	0.28048612	-10081.105	13446.6823		
Ctr	156.087067	16.4869498	9.46731015	123.759491	188.414643		
Wid	3.46788259	14.3564478	0.24155575	-24.682210	31.6179750		
Peak 11 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	4519.96840	18845.4478	0.23984404	-32432.146	41472.0824		
Ctr	164.709318	12.3404246	13.3471354	140.512239	188.906396		
Wid	3.68126639	13.5981886	0.27071741	-22.982033	30.3445658		
Peak 12 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	12563.6023	11952.6223	1.05111682	-10873.074	36000.2787		
Ctr	172.762054	6.67225832	25.8925907	159.679104	185.845003		
Wid	4.12514212	5.60953137	0.73538088	-6.8740151	15.1242993		
Peak 13 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	1488.32477	2.7166e+05	0.00547862	-5.312e+05	5.3416e+05		
Ctr	183.465927	88.3895672	2.07565138	10.1518509	356.780003		
Wid	2.77453605	74.0231059	0.03748203	-142.36981	147.918885		
Peak 14 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	3061.02692	2.2756e+05	0.01345139	-4.431e+05	4.4926e+05		
Ctr	188.781000	84.7445905	2.22764661	22.6139866	354.948013		
Wid	3.96547783	361.150480	0.01098013	-704.17762	712.108573		
Peak 15 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	2185.50836	3.2419e+05	0.00674144	-6.335e+05	6.3786e+05		
Ctr	197.372473	150.648453	1.31015267	-98.018695	492.763640		
Wid	3.99760086	475.137699	0.00841356	-927.65139	935.646594		
Peak 16 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value				
Amp	2261.67508	6.4115e+05	0.00352752	-1.255e+06	1.2594e+06		
Ctr	205.868368	529.876878	0.38852114	-833.11309	1244.84983		
Wid	4.06337536	629.804012	0.00645181	-1230.8550	1238.98175		

Peak 49 Gauss Amp					Peak 57 Gauss Amp					Peak 58 Gauss Amp					Peak 59 Gauss Amp				
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	3844.13156	8800.69028	0.43679887	-13412.243	21100.5064	Amp	3636.75610	28162.8998	0.12913287	-51584.998	58858.5104	Amp	1435.22791	687.808091	2.08666913	86.5752652	2783.88056	971.685982	10.7309800
Ctr	811.958651	14.4924361	56.0263744	783.541913	840.375389	Ctr	947.526107	28.5236987	33.2189074	891.596899	1003.45531	Ctr	966.705281	2.54013988	380.571672	961.724580	971.685982	10.7309800	10.7309800
Wid	4.40491321	9.65084460	0.45642774	-14.518442	23.3282688	Wid	4.30181857	8.50630781	0.50572101	-12.377332	20.9809689	Wid	4.76436957	3.04295026	1.56570734	-1.2022408	10.7309800	10.7309800	10.7309800
Peak 50 Gauss Amp					Peak 51 Gauss Amp					Peak 52 Gauss Amp					Peak 53 Gauss Amp				
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	3052.68573	9386.42000	0.32522365	-15352.187	21457.5582	Amp	5034.00285	4721.92877	1.06609038	-4224.7451	14292.7508	Amp	3130.21979	4319.83014	0.72461641	-5340.0940	11600.5336	971.685982	10.7309800
Ctr	820.673482	18.0014748	45.5892360	785.376229	855.970736	Ctr	834.769648	8.52933792	97.8703923	818.045340	851.493956	Ctr	834.769648	8.52933792	97.8703923	818.045340	851.493956	971.685982	10.7309800
Wid	4.32859634	11.0434836	0.39195932	-17.325443	25.9826355	Wid	4.18843220	7.22040927	0.58008238	-9.9693310	18.3461954	Wid	4.18843220	7.22040927	0.58008238	-9.9693310	18.3461954	971.685982	10.7309800
Peak 54 Gauss Amp					Peak 55 Gauss Amp					Peak 56 Gauss Amp					Peak 57 Gauss Amp				
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	4227.29940	688.491965	6.13994006	2877.30581	5577.29298	Amp	5034.00285	4721.92877	1.06609038	-4224.7451	14292.7508	Amp	3130.21979	4319.83014	0.72461641	-5340.0940	11600.5336	971.685982	10.7309800
Ctr	901.736099	0.96985583	929.763031	899.834407	903.637790	Ctr	834.769648	8.52933792	97.8703923	818.045340	851.493956	Ctr	834.769648	8.52933792	97.8703923	818.045340	851.493956	971.685982	10.7309800
Wid	4.40176126	1.06423562	4.13607774	2.31501031	6.48851220	Wid	4.32859634	11.0434836	0.39195932	-17.325443	25.9826355	Wid	4.32859634	11.0434836	0.39195932	-17.325443	25.9826355	971.685982	10.7309800
Peak 58 Gauss Amp					Peak 59 Gauss Amp					Peak 60 Gauss Amp					Peak 61 Gauss Amp				
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	11597.1709	664.310605	17.4574526	10294.5921	12899.7497	Amp	5034.00285	4721.92877	1.06609038	-4224.7451	14292.7508	Amp	3130.21979	4319.83014	0.72461641	-5340.0940	11600.5336	971.685982	10.7309800
Ctr	921.172132	0.38409963	2398.26350	920.418991	921.925274	Ctr	834.769648	8.52933792	97.8703923	818.045340	851.493956	Ctr	834.769648	8.52933792	97.8703923	818.045340	851.493956	971.685982	10.7309800
Wid	5.90033705	0.51418125	11.4752085	4.89213154	6.90854255	Wid	4.32859634	11.0434836	0.39195932	-17.325443	25.9826355	Wid	4.32859634	11.0434836	0.39195932	-17.325443	25.9826355	971.685982	10.7309800
Peak 62 Gauss Amp					Peak 63 Gauss Amp					Peak 64 Gauss Amp					Peak 65 Gauss Amp				
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95	Parm	Value	Std Error	t-value	95
Amp	4564.71546	26765.0398	0.17054768	-47916.118	57045.5488	Amp	5034.00285	4721.92877	1.06609038	-4224.7451	14292.7508	Amp	3130.21979	4319.83014	0.72461641	-5340.0940	11600.5336	971.685982	10.7309800
Ctr	941.157658	24.3080800	38.7178938	893.494427	988.820890	Ctr	834.769648	8.52933792	97.8703923	818.045340	851.493956	Ctr	834.769648	8.52933792	97.8703923	818.045340	851.493956	971.685982	10.7309800
Wid	4.37916588	7.77703972	0.56308905	-10.870037	19.6283689	Wid	4.37916588	7.77703972	0.56308905	-10.870037	19.6283689	Wid	4.37916588	7.77703972	0.56308905	-10.870037	19.6283689	971.685982	10.7309800

Peak 17 Gauss Amp				Peak 25 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 2781.72031	770.475995	3.61039192	1270.96921	Amp 3749.94398	1381.55034	2.71430138	1040.99691
Ctr 204.258360	1.95623013	104.414280	200.422580	Ctr 323.211421	3.99365292	80.9312746	315.380657
Wid 4.42595362	2.86221948	1.54633621	-1.1862929	Wid 4.33861452	4.04789725	1.07181933	-3.5985117
			10.0382002				12.2757408
Peak 18 Gauss Amp				Peak 26 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 2956.48130	712.453736	4.14971689	1559.50038	Amp 5583.41959	2686.81596	2.07808040	315.104686
Ctr 218.955520	1.70182084	128.659560	215.618586	Ctr 334.248923	2.60213970	128.451567	329.146642
Wid 4.56010105	1.82865554	2.49369055	0.97446905	Wid 4.15460501	4.25771456	0.97578289	-4.1939315
			8.14573304				12.5031415
Peak 19 Gauss Amp				Peak 27 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 7879.08665	1400.42737	5.62620156	5133.12544	Amp 9375.82425	2545.46459	3.68334499	4384.67143
Ctr 251.093643	1.19644361	209.866676	248.747653	Ctr 344.088468	2.26109078	152.178086	339.654916
Wid 3.51122333	0.84968049	4.13240432	1.84516787	Wid 4.26551543	1.26719950	3.36633295	1.78108773
			5.17727879				6.75054312
Peak 20 Gauss Amp				Peak 28 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 3458.47755	993.524239	3.48101980	1510.37293	Amp 2540.49524	731.440772	3.47327540	1106.28449
Ctr 261.654282	2.99270663	87.4306487	255.786176	Ctr 365.318710	2.86213199	127.638666	359.706635
Wid 4.23459776	5.443377525	0.77787887	-6.4395693	Wid 4.51661876	2.60073318	1.73667134	-0.5829048
			14.9087648				9.61614235
Peak 21 Gauss Amp				Peak 29 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 4477.80344	7241.43320	0.61835873	-9721.2154	Amp 3968.98893	729.198097	5.44295021	2539.17563
Ctr 274.153629	10.5297575	26.0360818	253.506856	Ctr 377.848424	1.73537731	217.732721	374.445693
Wid 4.22648127	8.88917876	0.47546364	-13.203441	Wid 4.42157166	1.79325798	2.46566400	0.90534728
			21.6564034				7.93779604
Peak 22 Gauss Amp				Peak 30 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 3710.38833	12650.0939	0.29330915	-21093.945	Amp 3752.78644	670.018150	5.60102206	2439.01331
Ctr 283.527884	8.68949320	32.6288170	266.489505	Ctr 395.186227	1.02748509	384.615047	393.171532
Wid 4.13385766	16.5081172	0.25041364	-28.235296	Wid 4.72965838	1.15260986	4.10343391	2.46961832
			36.5030118				6.98969845
Peak 23 Gauss Amp				Peak 31 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 3323.88318	8403.39557	0.39554049	-13153.514	Amp 17918.4016	688.454658	26.0269887	16568.4781
Ctr 292.433895	16.6202778	17.5950065	259.844816	Ctr 426.807604	0.18140054	2352.84638	426.451913
Wid 4.31376217	8.32365748	0.51825321	-12.007285	Wid 4.18457835	0.19265374	21.7207221	3.80682245
			20.6348089				4.56233425
Peak 24 Gauss Amp				Peak 32 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 4352.54624	737.231743	5.90390509	2906.98055	Amp 9977.09632	665.004491	15.0030510	8673.15399
Ctr 308.655217	1.28776789	239.682337	306.130159	Ctr 451.665850	0.33522393	1347.35565	451.008543
Wid 4.49998995	1.94909996	2.30875278	0.67819027	Wid 4.45494516	0.35482341	12.5553869	3.75920661
			8.32178964				5.15068372

Peak 33 Gauss Amp				Peak 41 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 4369.92817	648.529541	6.73820990	3098.28996	Amp 6208.33837	765.617990	8.10892436	7709.56389
Ctr 480.252664	0.77777131	617.472848	478.727608	Ctr 671.957701	1.52774900	439.835143	674.953315
Wid 4.63016604	0.82222062	5.63129401	3.01795396	Wid 4.54139973	1.72232064	2.63679109	7.91853001
Peak 34 Gauss Amp				Peak 42 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 7567.97572	765.768362	9.88285243	6066.45535	Amp 6352.24608	17030.1429	0.37300016	39744.9894
Ctr 507.169383	0.37530236	1351.36211	506.433490	Ctr 689.180795	12.9341581	53.2837771	714.542122
Wid 3.25318226	0.38936516	8.35509343	2.48971417	Wid 4.34517395	5.04155978	0.86187096	14.2306760
Peak 35 Gauss Amp				Peak 43 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 13699.0847	655.167116	20.9092984	12414.4315	Amp 6698.57972	17007.2642	0.39386580	40046.4625
Ctr 536.634787	0.24168557	2220.38410	536.160889	Ctr 696.478548	12.0727831	57.6899745	720.150889
Wid 4.44893030	0.25261354	17.6116068	3.95360510	Wid 4.31833737	4.97105697	0.86869601	14.0655973
Peak 36 Gauss Amp				Peak 44 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 3225.99410	628.774008	5.13060981	1993.09258	Amp 5398.29288	5842.00731	0.92404761	16853.3143
Ctr 563.805491	1.06374437	530.019717	561.719698	Ctr 713.395249	8.21116598	86.8811141	729.495722
Wid 4.80853069	1.11174218	4.32522105	2.62862406	Wid 4.36901321	4.71515870	0.92658879	13.6145072
Peak 37 Gauss Amp				Peak 45 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 19132.6787	542.343730	35.2777724	18069.2498	Amp 4659.86588	15941.4272	0.29231171	35917.8529
Ctr 598.559437	0.20723734	2888.27980	598.153085	Ctr 722.882324	9.93651246	72.7501049	742.365861
Wid 6.46950197	0.21995564	29.4127576	6.03821244	Wid 4.13285658	13.3163164	0.31036035	30.2435205
Peak 38 Gauss Amp				Peak 46 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 6235.89811	670.442232	9.30117139	4921.29344	Amp 5860.11529	11565.1185	0.50670603	28537.0263
Ctr 635.975568	1.09013393	583.392144	633.838031	Ctr 731.458275	12.7240992	57.4860557	756.407718
Wid 4.58478950	0.99517087	4.60703748	2.63345617	Wid 4.34335520	7.49816495	0.57925575	19.0457743
Peak 39 Gauss Amp				Peak 47 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 5644.13313	5221.21364	1.08100023	-4593.6346	Amp 6716.17976	1.376e+05	0.04881092	2.7651e+05
Ctr 650.001298	6.31646072	102.905935	637.615967	Ctr 746.993157	59.5982957	12.5338006	863.853632
Wid 4.29919839	4.07285863	1.05557270	-3.6868722	Wid 4.28239171	15.7037749	0.27273644	35.0749897
Peak 40 Gauss Amp				Peak 48 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 5702.95000	5158.04041	1.10564275	-4410.9475	Amp 6750.93992	1.4168e+05	0.04764793	2.8456e+05
Ctr 659.058660	5.74090568	114.800468	647.801879	Ctr 752.002594	57.1354374	13.1617544	864.033891
Wid 4.27160865	4.68738109	0.91129963	-4.9194190	Wid 4.30087281	11.6730966	0.36844318	27.1895075

Parameter Statistics Messreihe 12; 13,37 GPa

Peak 1 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	2219.10557	519.986331	4.26762290	Amp	562.200437	612.582425	0.91775476
Ctr	58.3736324	1.47389454	39.6050265	Ctr	155.665015	4.23463097	36.7599955
Wid	4.06620919	1.65156638	2.46203195	Wid	2.66232880	4.49677095	0.59205346
Peak 2 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	2319.35788	73372.4341	0.03161075	Amp	2588.10809	646.455131	4.00353863
Ctr	73.4533691	115.370756	0.63667234	Ctr	164.640551	1.18490318	138.948527
Wid	3.62160973	32.8120148	0.11037450	Wid	2.61014115	1.43968553	1.81299394
Peak 3 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	2002.08034	91515.4791	0.02187696	Amp	8412.94192	556.456994	15.1187639
Ctr	78.1149984	63.1192836	1.23757739	Ctr	173.260727	0.44205750	391.941603
Wid	3.11599543	51.9602267	0.05996886	Wid	3.29019068	0.42806069	7.68627142
Peak 4 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	2019.32097	20751.7220	0.09730860	Amp	378.205714	642.253401	0.58887304
Ctr	83.0161748	7.01557500	11.8331248	Ctr	189.010515	4.50469935	41.9585193
Wid	2.02712517	5.16587249	0.39240713	Wid	2.31023948	4.57471033	0.50500235
Peak 5 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	19989.6633	569.090256	35.1256468	Amp	2856.90823	729.701370	3.91517455
Ctr	93.3562635	0.11501273	811.703758	Ctr	252.268593	0.51614858	488.751891
Wid	3.40767604	0.13775912	24.7364824	Wid	1.75566620	0.52103754	3.36955797
Peak 6 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	1465.92102	3483.34381	0.42083731	Amp	379.101052	625.680022	0.60590244
Ctr	104.149567	2.50500684	41.5765601	Ctr	276.562557	4.51577464	61.2436578
Wid	1.94388634	2.59376776	0.74944502	Wid	2.37861339	4.56798699	0.52071370
Peak 7 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	1649.07692	1133.31631	1.45508972	Amp	1084.73809	755.678227	1.43544971
Ctr	109.252907	7.22510331	15.1212934	Ctr	310.650246	1.29492849	239.897608
Wid	3.45375046	4.61020823	0.74915281	Wid	1.61346595	1.30392995	1.23738698
Peak 8 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	883.288692	490.775391	1.79978196	Amp	1893.48930	538.256981	3.51781651
Ctr	137.753641	2.57082492	53.5834395	Ctr	336.271223	1.92533745	174.655733
Wid	4.05867863	2.656664630	1.52774520	Wid	3.34236904	1.85452921	1.80227361
Peak 9 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	562.200437	612.582425	0.91775476	Amp	562.200437	612.582425	0.91775476
Ctr	155.665015	4.23463097	36.7599955	Ctr	155.665015	4.23463097	36.7599955
Wid	2.66232880	4.49677095	0.59205346	Wid	2.66232880	4.49677095	0.59205346
Peak 10 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	2588.10809	646.455131	4.00353863	Amp	2588.10809	646.455131	4.00353863
Ctr	164.640551	1.18490318	138.948527	Ctr	164.640551	1.18490318	138.948527
Wid	2.61014115	1.43968553	1.81299394	Wid	2.61014115	1.43968553	1.81299394
Peak 11 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	8412.94192	556.456994	15.1187639	Amp	8412.94192	556.456994	15.1187639
Ctr	173.260727	0.44205750	391.941603	Ctr	173.260727	0.44205750	391.941603
Wid	3.29019068	0.42806069	7.68627142	Wid	3.29019068	0.42806069	7.68627142
Peak 12 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	378.205714	642.253401	0.58887304	Amp	378.205714	642.253401	0.58887304
Ctr	189.010515	4.50469935	41.9585193	Ctr	189.010515	4.50469935	41.9585193
Wid	2.31023948	4.57471033	0.50500235	Wid	2.31023948	4.57471033	0.50500235
Peak 13 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	2856.90823	729.701370	3.91517455	Amp	2856.90823	729.701370	3.91517455
Ctr	252.268593	0.51614858	488.751891	Ctr	252.268593	0.51614858	488.751891
Wid	1.75566620	0.52103754	3.36955797	Wid	1.75566620	0.52103754	3.36955797
Peak 14 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	379.101052	625.680022	0.60590244	Amp	379.101052	625.680022	0.60590244
Ctr	276.562557	4.51577464	61.2436578	Ctr	276.562557	4.51577464	61.2436578
Wid	2.37861339	4.56798699	0.52071370	Wid	2.37861339	4.56798699	0.52071370
Peak 15 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	1084.73809	755.678227	1.43544971	Amp	1084.73809	755.678227	1.43544971
Ctr	310.650246	1.29492849	239.897608	Ctr	310.650246	1.29492849	239.897608
Wid	1.61346595	1.30392995	1.23738698	Wid	1.61346595	1.30392995	1.23738698
Peak 16 Gauss Amp				95			
Parm	Value	Std Error	t-value	Parm	Value	Std Error	t-value
Amp	1893.48930	538.256981	3.51781651	Amp	1893.48930	538.256981	3.51781651
Ctr	336.271223	1.92533745	174.655733	Ctr	336.271223	1.92533745	174.655733
Wid	3.34236904	1.85452921	1.80227361	Wid	3.34236904	1.85452921	1.80227361

Peak 17 Gauss Amp				Peak 25 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 4842.56153	637.242011	7.59925028	3593.06319	Amp 1799.94885	869.888155	2.06917274	94.2800738
Ctr 344.888877	0.65827997	523.924305	343.598127	Ctr 566.616884	4.08247704	138.792424	558.612000
Wid 2.67685178	0.58162341	4.60237972	1.53640989	Wid 3.84185598	2.76897054	1.38746727	-1.5875163
							9.27122822
Peak 18 Gauss Amp				Peak 26 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 646.597976	579.103756	1.11654944	-488.90340	Amp 2210.03375	771.294711	2.86535577	697.686096
Ctr 378.415499	2.79466018	135.406623	372.935755	Ctr 576.116308	3.44217546	167.369826	569.366922
Wid 2.71067784	2.82081322	0.96095616	-2.8203470	Wid 3.99813097	2.44872086	1.63274264	-0.8032986
							8.79956056
Peak 19 Gauss Amp				Peak 27 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 11124.4964	515.424824	21.5831599	10113.8561	Amp 14939.4864	376.009301	39.7316938	14202.2108
Ctr 427.102010	0.18330692	2329.98307	426.742583	Ctr 599.671558	0.18515366	3238.77775	599.308510
Wid 3.43873348	0.18528456	18.5592013	3.07542919	Wid 6.42386036	0.19512018	32.9225834	6.04127048
							6.80645023
Peak 20 Gauss Amp				Peak 28 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 4400.36048	553.339152	7.95237508	3315.37810	Amp 5330.10323	5514.82006	0.96650538	-5483.3058
Ctr 452.858505	0.42899685	1055.62198	452.017332	Ctr 638.491508	5.86606753	108.844896	626.989376
Wid 2.96348931	0.43294462	6.84496171	2.11457545	Wid 3.76593782	2.43234232	1.54827624	-1.0033769
							8.53525251
Peak 21 Gauss Amp				Peak 29 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 434.618024	678.784039	0.64028910	-896.33554	Amp 3924.70447	12527.7175	0.31328169	-20639.530
Ctr 487.104117	3.51058995	138.752781	480.220584	Ctr 645.647980	5.97639466	108.033023	633.929520
Wid 1.95054932	3.53218999	0.55222095	-4.9753367	Wid 3.37933950	8.19666601	0.41228220	-12.692609
							19.4512876
Peak 22 Gauss Amp				Peak 30 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 5169.01752	588.084727	8.78957960	4015.90633	Amp 4449.64198	6685.17716	0.66559822	-8658.5926
Ctr 507.591737	0.52574048	965.479658	506.560870	Ctr 652.862046	9.32911045	69.9811680	634.569611
Wid 2.82304950	0.49401877	5.71445797	1.85438199	Wid 3.73532882	5.75713523	0.64881728	-7.5532096
							15.0238672
Peak 23 Gauss Amp				Peak 31 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 2338.16880	493.047762	4.74227647	1371.40523	Amp 4323.86782	4422.66047	0.97766217	-4348.0446
Ctr 517.788559	1.38445102	374.002800	515.073940	Ctr 665.923445	6.92934099	96.1019881	652.336456
Wid 3.92686561	1.45212596	2.70421831	1.07955024	Wid 3.722233495	4.96212187	0.75014984	-6.0073485
							13.4520184
Peak 24 Gauss Amp				Peak 32 Gauss Amp			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 10357.7394	460.230729	22.5055363	9455.32316	Amp 3759.05153	8121.38349	0.46285852	-12165.283
Ctr 538.728062	0.21614190	2492.47403	538.304253	Ctr 673.440547	5.06197504	133.039089	663.515073
Wid 4.23624861	0.22007231	19.2493485	3.80473283	Wid 3.37840578	6.38337763	0.52925050	-9.1380630
							15.8948746

Peak 49 Gauss Amp					Parameter Statistics Messreihe 12; 14,27 GPa				
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Peak 1	Gauss Amp	Parm	Value	t-value
Amp	3511.02404	9766.66867	0.35949044	-15639.371	22661.4191		Amp	2824.16075	385.017158
Ctr	983.196823	10.1453548	96.9110343	963.303904	1003.08974		Ctr	59.8287558	0.68417035
Wid	3.34434553	10.2930744	0.32491221	-16.838221	23.5269122		Wid	2.87811752	0.65904379
Peak 50 Gauss Amp									
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Peak 2	Gauss Amp	Parm	Value	t-value
Amp	3472.80227	24645.0386	0.14091284	-44850.965	51796.5698		Amp	1734.448540	367.361039
Ctr	990.683031	16.2863415	60.8290715	958.748921	1022.61714		Ctr	69.0411265	1.18499222
Wid	3.24115422	20.8340346	0.15557017	-37.610031	44.0923398		Wid	3.26324987	1.20315172
Peak 51 Gauss Amp									
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Peak 3	Gauss Amp	Parm	Value	t-value
Amp	3739.67271	20645.6062	0.18113649	-36742.044	44221.3896		Amp	1850.08650	375.618393
Ctr	996.995829	23.0889266	43.1806920	951.723272	1042.26839		Ctr	84.8618526	1.08485004
Wid	3.25235913	12.0941691	0.26891960	-20.461778	26.9664960		Wid	3.24987718	1.02264232
Peak 4 Gauss Amp									
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Peak 4	Gauss Amp	Parm	Value	t-value
Amp	6304.57432	328.383235	19.1988313	5660.67587	6948.47277		Amp	1850.08650	375.618393
Ctr	96.2666438	0.37365705	257.633685	95.5339718	96.9993158		Ctr	84.8618526	1.08485004
Wid	4.44465601	0.40794447	10.8952477	3.64475278	5.24455923		Wid	3.24987718	1.02264232
Peak 5 Gauss Amp									
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Peak 5	Gauss Amp	Parm	Value	t-value
Amp	892.502054	364.990561	2.44527434	176.823446	1608.18066		Amp	113.654517	2.11204934
Ctr	113.654517	2.11204934	53.8124346	109.513181	117.795853		Ctr	3.27636786	2.27507431
Wid	3.27636786	2.27507431	1.44011466	-1.1846297	7.73736545		Wid	3.27636786	2.27507431
Peak 6 Gauss Amp									
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Peak 6	Gauss Amp	Parm	Value	t-value
Amp	524.532422	377.994956	1.38767043	-216.64539	1265.71023		Amp	524.532422	377.994956
Ctr	123.657602	3.46378784	35.7001085	116.865758	130.449445		Ctr	123.657602	3.46378784
Wid	3.11619917	3.86101576	0.80709310	-4.4545346	10.6869330		Wid	3.11619917	3.86101576
Peak 7 Gauss Amp									
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Peak 7	Gauss Amp	Parm	Value	t-value
Amp	3056.46958	467.583328	6.53673772	2139.62564	3973.31352		Amp	3056.46958	467.583328
Ctr	133.469751	0.31988542	417.242364	132.842515	134.096987		Ctr	133.469751	0.31988542
Wid	1.75979302	0.33779207	5.20969316	1.09744560	2.42214044		Wid	1.75979302	0.33779207
Peak 8 Gauss Amp									
Parm	Value	Std Error	t-value	95	Peak 8	Gauss Amp	Parm	Value	t-value
Amp	1602.90882	442.359358	3.62354452	735.524397	2470.29325		Amp	1602.90882	442.359358
Ctr	146.286616	1.10063754	132.910800	144.128470	148.444761		Ctr	146.286616	1.10063754
Wid	2.36637243	1.01840726	2.32360130	0.36946521	4.36327965		Wid	2.36637243	1.01840726

Peak 25 Gauss Amp				Peak 33 Gauss Amp			
Parm Value		t-value	95	Parm Value		t-value	95
Amp	1922.68794	4.39637531	1065.15572	Amp	-266.19582	-0.0117776	-44584.167
Ctr	294.430880	1.82487556	290.852639	Ctr	407.000766	1.26485998	-223.94086
Wid	3.22687253	2.26409315	0.43224507	Wid	3.54933371	0.02865450	-239.32995
							246.428616
Peak 26 Gauss Amp				Peak 34 Gauss Amp			
Parm Value		t-value	95	Parm Value		t-value	95
Amp	3406.11774	10.2355016	2753.60811	Amp	1036.15461	0.03533774	-56457.808
Ctr	317.948202	868.121898	317.230057	Ctr	411.742779	7.27011222	58530.1173
Wid	3.34181672	8.48425497	2.56948242	Wid	3.28165543	0.24243753	522.793474
							29.8234040
Peak 27 Gauss Amp				Peak 35 Gauss Amp			
Parm Value		t-value	95	Parm Value		t-value	95
Amp	2262.62793	0.18272351	-22017.732	Amp	915.874905	2.71340267	1577.72299
Ctr	335.768201	21.1874157	304.694143	Ctr	428.083771	321.192422	430.697135
Wid	3.26109493	0.69846038	-5.8938991	Wid	3.19181157	2.27015346	5.94869518
Peak 28 Gauss Amp				Peak 36 Gauss Amp			
Parm Value		t-value	95	Parm Value		t-value	95
Amp	2212.32635	0.17795153	-22164.876	Amp	-1373.5015	-0.9333283	1512.06524
Ctr	340.472422	21.1286812	308.875414	Ctr	446.365194	77.1990546	457.702627
Wid	3.25618939	0.68667703	-6.0418962	Wid	3.18132417	1.06140529	9.05842416
Peak 29 Gauss Amp				Peak 37 Gauss Amp			
Parm Value		t-value	95	Parm Value		t-value	95
Amp	1275.04912	3.84071529	624.093768	Amp	-1351.4644	-0.9134312	1549.65208
Ctr	363.314251	372.210430	361.400303	Ctr	452.943773	77.2898060	464.434790
Wid	3.32857155	3.19685409	1.28696766	Wid	3.17645375	1.04657515	9.12770823
Peak 30 Gauss Amp				Peak 38 Gauss Amp			
Parm Value		t-value	95	Parm Value		t-value	95
Amp	1339.02418	0.45848861	-4387.5682	Amp	1165.14850	2.12960874	2237.94628
Ctr	379.805770	35.9815458	359.108258	Ctr	475.572929	765.678120	476.790817
Wid	3.29265571	0.71031857	-5.7966258	Wid	1.15211011	1.82633801	2.38905181
Peak 31 Gauss Amp				Peak 39 Gauss Amp			
Parm Value		t-value	95	Parm Value		t-value	95
Amp	989.155217	0.37753827	-4148.2032	Amp	-1481.4454	-4.3900572	-819.75952
Ctr	386.427430	11.2362448	364.395244	Ctr	488.972568	477.998918	486.966739
Wid	3.20979102	0.29075408	-18.436692	Wid	3.19302839	2.90668530	490.978398
							5.34700592
Peak 32 Gauss Amp				Peak 40 Gauss Amp			
Parm Value		t-value	95	Parm Value		t-value	95
Amp	944.875841	1.73037585	-125.83130	Amp	-2147.5681	-6.0156701	-1447.5660
Ctr	395.694280	4.04517091	387.762452	Ctr	500.327069	415.843468	502.68246
Wid	3.24652404	0.46664270	-10.395240	Wid	3.24509301	2.33914543	0.52485862
							5.96532740

Peak 73 Gauss Amp				Parameter Statistics Messreihe 12; 14,67 GPa			
Parm Value	Std Error	t-value	95	Peak 1 Gauss Amp	t-value	95	
Amp -5537.6988	1572.79400	-3.5209308	-8621.6553	Parm Value	Std Error	t-value	95
Ctr 913.319683	1.80057371	507.238151	909.789093	Amp 2871.45516	8134.44370	0.35299957	-13078.509
Wid 3.27817906	1.16483207	2.81429327	0.99416001	Ctr 59.4655659	22.0610693	2.69549789	16.2083644
				Wid 5.53744392	10.6489882	0.51999719	-15.343023
							26.4179108
Peak 74 Gauss Amp				Peak 2 Gauss Amp	t-value	95	
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp -4553.9752	2596.84824	-1.7536547	-9645.9116	Amp 2568.92789	8495.72428	0.30237892	-14089.433
Ctr 926.067424	2.77242951	334.027401	920.631205	Ctr 69.7875095	23.6856354	2.94640647	23.3448694
Wid 3.29790328	1.52465900	2.16304319	0.30833054	Wid 5.43419904	10.9978648	0.49411401	-16.130343
							26.9987409
Peak 75 Gauss Amp				Peak 3 Gauss Amp	t-value	95	
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp -4233.9373	2834.41961	-1.4937581	-9791.7070	Amp 18291.5483	4918.91782	3.71861230	8646.56620
Ctr 932.433606	3.05683571	305.032293	926.439720	Ctr 95.4663809	3.58788973	26.6079473	88.4312700
Wid 3.31605843	1.32189998	2.50855471	0.72405842	Wid 6.54703284	2.09295485	3.12812904	2.44318057
							10.6508851
Peak 76 Gauss Amp				Peak 4 Gauss Amp	t-value	95	
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp -1945.8381	315.486115	-6.1677456	-2564.4477	Amp 3648.50707	9317.72836	0.39156616	-14621.634
Ctr 964.563149	0.60602098	1591.63325	963.374855	Ctr 106.679200	7.11548883	14.9925329	92.7271960
Wid 3.32523307	0.65508692	5.07601809	2.04072945	Wid 4.82002495	11.2412775	0.42877911	-17.221799
							26.8618488
Peak 77 Gauss Amp				Peak 5 Gauss Amp	t-value	95	
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 3227.22028	319.638962	10.0964546	2600.46772	Amp 1798.32232	4361.88785	0.41228073	-6754.4390
Ctr 993.289851	0.37359021	2658.76845	992.557310	Ctr 117.141597	12.8718842	9.10057889	91.9024904
Wid 3.37651187	0.41431417	8.14964120	2.56411883	Wid 4.03175843	8.18202865	0.49275780	-12.011510
							20.0750271
Peak 78 Gauss Amp				Peak 6 Gauss Amp	t-value	95	
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 6223.80154	2981.39661	2.08754565	377.898427	Amp 6223.80154	2981.39661	2.08754565	377.898427
Ctr 133.247597	1.96775047	67.7156985	129.389245	Ctr 133.247597	1.96775047	67.7156985	129.389245
Wid 4.22859976	1.71737251	2.46224959	0.86118689	Wid 4.22859976	1.71737251	2.46224959	0.86118689
							7.59601263
Peak 79 Gauss Amp				Peak 7 Gauss Amp	t-value	95	
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 5202.81134	1352.16057	3.84777625	2551.50367	Amp 5202.81134	1352.16057	3.84777625	2551.50367
Ctr 147.272482	2.82178943	52.1911664	141.739536	Ctr 147.272482	2.82178943	52.1911664	141.739536
Wid 6.84924598	7.19081966	0.95249864	-7.2504665	Wid 6.84924598	7.19081966	0.95249864	-7.2504665
							20.9489585
Peak 80 Gauss Amp				Peak 8 Gauss Amp	t-value	95	
Parm Value	Std Error	t-value	95	Parm Value	Std Error	t-value	95
Amp 2202.53921	2570.37653	0.85689360	-2837.4384	Amp 2202.53921	2570.37653	0.85689360	-2837.4384
Ctr 163.836026	6.94688779	23.5840899	150.214614	Ctr 163.836026	6.94688779	23.5840899	150.214614
Wid 5.07444547	10.3576248	0.48992366	-15.234718	Wid 5.07444547	10.3576248	0.48992366	-15.234718
							25.3836089

Peak 25 Gauss Amp				Peak 33 Gauss Amp			
Parm Value	t-value	95	Std Error	Parm Value	t-value	95	Std Error
Amp 6668.05143	7.61431367	4950.93384	8385.16902	Amp 2494.50451	0.01093266	-4.449e+05	4.4989e+05
Ctr 430.308119	372.635964	428.043857	432.572380	Ctr 626.902063	2.04513316	25.8529387	1227.95119
Wid 6.19511344	3.78355874	2.98455453	9.40567234	Wid 4.91957559	0.04380798	-215.27484	225.113993
Peak 26 Gauss Amp				Peak 34 Gauss Amp			
Parm Value	t-value	95	Std Error	Parm Value	t-value	95	Std Error
Amp 4136.54782	4.80155040	2447.31925	5825.77639	Amp 3737.73263	0.25292976	-25238.382	32713.8475
Ctr 450.819298	249.984299	447.283221	454.355374	Ctr 637.288154	17.8769019	567.388432	707.187877
Wid 6.58457995	3.10489646	2.42630872	10.7428512	Wid 6.29398931	0.46798601	-20.076913	32.6648917
Peak 27 Gauss Amp				Peak 35 Gauss Amp			
Parm Value	t-value	95	Std Error	Parm Value	t-value	95	Std Error
Amp 7897.17292	10.1344034	6369.23637	9425.10947	Amp 18806.1438	709.555582	17414.8519	20197.4358
Ctr 476.924759	701.102902	475.590931	478.258588	Ctr 686.288051	0.27597753	685.746916	686.829186
Wid 6.64337031	7.91777467	4.99817606	8.28856456	Wid 6.86974701	0.32977472	6.22312688	7.51636713
Peak 28 Gauss Amp				Peak 36 Gauss Amp			
Parm Value	t-value	95	Std Error	Parm Value	t-value	95	Std Error
Amp 3700.85946	5.27526961	2325.26698	5076.45194	Amp 10900.6852	24570.5258	-37277.042	59078.4126
Ctr 517.023829	369.619984	514.281075	519.766584	Ctr 716.089489	14.7019626	687.261976	744.917002
Wid 7.15900110	3.97819631	3.63043645	10.6875657	Wid 6.27321606	4.69741304	-2.9374409	15.4838730
Peak 29 Gauss Amp				Peak 37 Gauss Amp			
Parm Value	t-value	95	Std Error	Parm Value	t-value	95	Std Error
Amp 10113.9572	14.1719760	8714.61941	11513.2950	Amp 11057.1293	26214.3985	-40343.893	62458.1516
Ctr 557.628477	1110.86206	556.644201	558.612752	Ctr 725.551134	12.3178613	58.9023625	749.703916
Wid 6.79012088	11.4210163	5.62437305	7.95586870	Wid 5.94723611	5.05838699	1.17571790	15.8656885
Peak 30 Gauss Amp				Peak 38 Gauss Amp			
Parm Value	t-value	95	Std Error	Parm Value	t-value	95	Std Error
Amp 4795.03495	6.36023295	3316.77567	6273.29424	Amp 19461.0014	857.1350551	17779.9140	21142.0888
Ctr 589.312559	256.244246	584.803111	593.822008	Ctr 744.354607	0.63872671	743.102196	745.607019
Wid 6.82287510	3.10900748	2.51981400	11.1259362	Wid 6.41120216	0.57766342	5.27852349	7.54388084
Peak 31 Gauss Amp				Peak 39 Gauss Amp			
Parm Value	t-value	95	Std Error	Parm Value	t-value	95	Std Error
Amp 3260.47852	0.16458341	-35583.808	42104.7646	Amp 7784.00492	798.367589	9.74990095	9349.43890
Ctr 608.863564	13.5751369	520.919279	696.807850	Ctr 773.771496	1.28192399	603.601697	776.285084
Wid 5.42638074	0.27423863	-33.371990	44.2247519	Wid 6.85340473	1.315155510	5.21109999	9.43215231
Peak 32 Gauss Amp				Peak 40 Gauss Amp			
Parm Value	t-value	95	Std Error	Parm Value	t-value	95	Std Error
Amp 3074.37651	0.01448247	-4.132e+05	4.1932e+05	Amp 5668.64155	1746.37003	2244.37054	9092.91256
Ctr 619.807045	2.37964116	109.094064	1130.52003	Ctr 794.482445	5.24931782	784.189617	804.775274
Wid 4.99173541	0.04108984	-233.21220	243.195667	Wid 6.27400696	4.92269510	-3.3783816	15.9263955

