

Fluoreszenz bei hohen Drücken:
Eine neue Methode zur Temperaturbestimmung
in Experimenten in Diamantstempelzellen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

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

von
Johannes D. Bauer
aus Frankfurt am Main

Frankfurt (2012)
(D30)

vom Fachbereich 11 der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Andreas Junge

Gutachter: Prof. Dr. Björn Winkler
PD Dr. Eiken Haussühl

Datum der Disputation: 25.04.2013

Anmerkungen

Diese Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Oktober 2009 und Oktober 2012 in der Abteilung Kristallographie am Fachbereich Geowissenschaften/Geographie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main angefertigt. Der Betreuer dieser Arbeit war Herr Prof. Dr. B. Winkler, die experimentellen Arbeiten wurden von Herr Dr. L. Bayarjargal betreut.

Bei der Ausfertigung dieser Arbeit wurde, wie in der englischsprachigen Literatur üblich, zur Abtrennung der Dezimalstellen ein Punkt verwendet. Für die Angabe der physikalischen Größen wurden weitestgehend SI-Einheiten verwendet. Bei Angaben kristallographischer Parameter wurde die in der kristallographischen Literatur übliche Einheit Å eingesetzt. Bei den Angaben von Zahlen in Klammern hinter physikalischen Größen handelt es sich um die Unsicherheit der letzten Stellen. Im überwiegenden Teil der in dieser Arbeit angegebenen Werte ist diese Angabe die Standardabweichung, die sich aus der Mittelung mehrerer experimenteller Messwerte ergibt. Diese Standardabweichung wurde, wenn nicht anders gekennzeichnet, zur Erstellung der Fehlergrenzen in den Abbildungen verwendet. Die Beschriftung der Abbildungen ist in englischer Sprache gehalten, damit diese ohne weitere Bearbeitung für die Veröffentlichung in englischsprachigen Zeitschriften oder in Vorträgen in englischer Sprache eingesetzt werden können. Die Ergebnisse der Experimente an Rubin wurden in der Zeitschrift *High Pressure Research* veröffentlicht.¹

Übersicht

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die kombinierte Druck- und Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit der R_1 -Linie von Rubin und der S_1 -Linie von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ untersucht. Die experimentellen Arbeiten wurden mithilfe von extern geheizten Diamantstempelzellen durchgeführt. Die Untersuchungen wurden bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 550 K bzw. 600 K durchgeführt. Die erreichten Drücke sind bei Raumtemperatur etwa 40 GPa, bei hohen Temperaturen konnten Drücke bis etwa 10 GPa erreicht werden. Die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit des Rubin ist im untersuchten Temperaturbereich linear, wobei Druckabhängigkeit von ca. 0.25 ms/GPa bei Raumtemperatur auf ca. 0.1 ms/GPa bei 550 K abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit kann durch einen exponentiellen Abfall beschrieben werden. Im Temperaturbereich bis etwa 450 K zeigt die Fluoreszenzlebenszeit der R_1 -Linie eine deutliche Abhängigkeit vom Chromgehalt der verwendeten Probe. Die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit des $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ ist im untersuchten Temperaturbereich linear, wobei Druckabhängigkeit von ca. -0.05 ms/GPa bei Raumtemperatur auf ca. 0.06 ms/GPa ansteigt. Für eine genaue Beschreibung der Temperaturabhängigkeit bei hohen Drücken reichen die gewonnenen Daten nicht aus.

Mithilfe von zeitunabhängiger und zeitabhängiger Fluoreszenzspektroskopie sowie Diffraktion mit Synchrotronstrahlung konnte gezeigt werden, dass $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei einem Druck von ca. 11 GPa eine Phasentransformation erleidet. Die Phasentransformation ist reversibel, wobei die Rücktransformation verzögert bei niedrigeren Drücken verläuft.

Die Phasentransformationen von mit Europiumionen dotiertem Y_2O_3 bei hohen Drücken bis 45 GPa wurden mit zeitunabhängiger und zeitabhängiger Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mit der eingesetzten zeitabhängigen Technik Unterschiede zwischen den vorliegenden Phasen feststellbar sind. Eine genaue Untersuchung der Vorgänge und eine Unterscheidung der drei möglichen Phasen ist mit der hier verwendeten Technik nicht möglich.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Untersuchungen bei hohen Drücken und Temperaturen	3
2.1	Erzeugung hoher Drücke	3
2.2	Druckbestimmung in der Diamantstempelzelle	4
2.3	Heizung und Temperaturmessung in der Diamantstempelzelle	5
2.4	Temperaturbestimmung mittels Messung der Fluoreszenzlebenszeit	6
3	Fluoreszenz	7
3.1	Photolumineszenz	7
3.2	Elektronische Struktur des Eu^{3+} Ions	9
3.2.1	Energieniveaus	10
3.2.2	Auswahlregeln und Intensität der Übergänge	10
4	Experimentelle Methoden	12
4.1	Diamantstempelzellen, Präparation	12
4.2	Externe Heizung der Diamantstempelzellen	13
4.3	Fluoreszenzspektroskopie	15
4.4	Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	17
4.5	Druckbestimmung mittels Fluoreszenzskalen	20
4.5.1	Rubin-Skala	20
4.5.2	$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ Skala	21
4.5.3	Verfahren und Fehlerbetrachtung	22
4.6	Frequenzverdoppelung	24
4.7	Röntgendiffraktion	25
5	Rubin	27
5.1	Stand der Literatur	27
5.1.1	Kristallstruktur	27
5.1.2	Optische Eigenschaften	27
5.2	Experimente	28
5.2.1	Beschreibung der Proben	28
5.2.2	Experimente bei Umgebungsdruck	28
5.2.3	Experimente bei hohem Druck	28
5.3	Ergebnisse	30
5.3.1	Fluoreszenzlebenszeit bei Raumbedingungen und Fehlerabschätzung Reproduzierbarkeit und Unsicherheit	30 30
5.3.2	Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei Raumtemperatur	31

5.3.3	Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei hoher Temperatur	34
5.3.4	Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei Umgebungsdruck	36
5.3.5	Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei hohen Drücken	38
5.3.6	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit . . .	40
5.4	Diskussion	41
6	Samarium(II)-dotiertes Strontiumtetraborat	43
6.1	Stand der Literatur	43
6.1.1	Kristallstruktur	43
6.2	Experimente	44
6.2.1	Beschreibung der Proben, Synthese	44
6.2.2	Experimente in Diamantstempelzellen	46
6.3	Ergebnisse	47
6.3.1	Fluoreszenzlebenszeit bei Raumbedingungen	47
6.3.2	Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit	47
6.3.3	Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit	49
6.4	Diskussion	50
7	Natriumeuropiumcarbonat	52
7.1	Stand der Literatur	52
7.1.1	Kristallstruktur	52
7.2	Experimente	53
7.2.1	Beschreibung der Probe	53
7.2.2	Übersicht über die Experimente	53
7.3	Ergebnisse	55
7.3.1	Fluoreszenz bei hohen Drücken und Temperaturen	55
	Temperaturabhängigkeit	60
7.3.2	Fluoreszenzlebenszeit	60
7.3.3	Frequenzverdoppelung	61
7.3.4	Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung	61
7.3.5	Zustandsgleichung	65
7.4	Diskussion	65
8	Europium(III)-dotiertes Yttriumoxid	67
8.1	Stand der Literatur	67
8.1.1	Kristallstruktur und Polymorphismus von Yttriumsesquioxid	67
8.2	Experimente	70
8.2.1	Beschreibung der Probe, Synthese	70
8.2.2	Experimente in Diamantstempelzellen	70
8.3	Ergebnisse	71
8.3.1	Fluoreszenzspektren	71
8.3.2	Fluoreszenzlebenszeit	78
8.4	Diskussion	81
9	Diskussion, Schlussfolgerungen	83
A	Auswertung der Fluoreszenzspektren	86

B Experimente in Diamantstempelzellen	89
C Rubin	95
C.1 Berechnung der Temperatur	95
D Na₃Eu(CO₃)₃	97
D.1 Synthese	97
D.2 Fluoreszenz	97
D.3 Röntgenpulverdiffraktometrie	98
E Abbildungen experimenteller Aufbauten	101
E.1 Laserdrehbank	101
E.2 Gaslader	102
Abbildungsverzeichnis	105
Tabellenverzeichnis	107
Literaturverzeichnis	114

Kapitel 1

Einführung

Die Erzeugung hoher Drücke und Temperaturen im Labor ist heute mithilfe von Diamantstempelzellen möglich. Dabei können Drücke bis zu einigen Megabar und Temperaturen von einigen tausend Kelvin erzeugt werden.²⁻⁴ Die Erzeugung hoher Temperaturen ist dabei auf unterschiedliche Arten möglich. Durch resistive Heizung der Diamantstempelzelle sind Temperaturen bis zu 1200 K erreichbar,⁵ durch die Heizung mit einem Laserstrahl lassen sich die Proben auf Temperaturen von mehreren Tausend Kelvin erhitzen.⁶⁻⁸

Die Bestimmung des Druckes durch die Messung der druckinduzierten Wellenlängenverschiebung von Fluoreszenzlinien von Rubin⁹ oder $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+10}$ ist eine etablierte Technik. Die Wellenlänge der Rubinfluoreszenz ist nicht nur vom Druck, sondern auch von der Temperatur abhängig.¹¹ Die Messung der Temperatur ist abhängig vom untersuchten Temperaturbereich. Bei hohen Temperaturen, wie sie bei der Laserheizung erzeugt werden, ist die Temperaturmessung mit Hilfe der Pyrometrie oder durch die Anpassung der emittierten thermischen Strahlung z. B. mit der Planck Funktion möglich.^{12,13} Diese Verfahren sind bei Untersuchungen in Diamantstempelzellen ab einer Temperatur von etwa 1200 K einsetzbar. Bei der Verwendung einer resistiven Heizung kann die Temperatur mithilfe von Thermoelementen bestimmt werden. Eine Positionierung dieser Thermoelemente in unmittelbarer Nähe zur Probe ist allerdings nicht oder nur mit sehr hohem präparativen Aufwand möglich. Es besteht die Möglichkeit, durch die Messung der Wellenlängenverschiebung von unterschiedlichen fluoreszierenden Substanzen, den Druck und die Temperatur zu bestimmen.¹⁴ Für die kombinierte Bestimmung von Druck und Temperatur mit einem einzigen spektroskopischen Standard existiert bislang keine etablierte Methode.

Die Thermometrie auf Basis der Messung der Fluoreszenzlebenszeit ist eine eingeführte Technik bei Atmosphärendruck. Dabei stehen Substanzen zur Verfügung, die die Temperaturbestimmung von kryogenischen Temperaturen bis zu etwa 2000 K ermöglichen. Diese Substanzen sind oxidische Materialien, die mit Ionen von Übergangsmetallen oder der Lanthanoiden dotiert sind. Zu diesen Substanzen zählt auch der Rubin.¹⁵⁻¹⁸ Die Abhängigkeit der Lebenszeit der Rubinfluoreszenz von Druck oder Temperatur sind in der Literatur beschrieben. Eine Untersuchung zur kombinierten Abhängigkeit von Druck und Temperatur wurde in der Literatur bisher nicht berichtet.^{19,20} Es soll daher untersucht werden, ob die simultane Bestimmung von Druck und Temperatur mithilfe einer Kombination der Messung der Wellenlänge und der Lebenszeit einer Fluoreszenzlinie, z. B. von Rubin oder $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ möglich ist. Die Fluoreszenzlebenszeit von Metallionen ist nicht

nur von den herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen abhängig. Sie kann als lokale Sonde zur Untersuchung von verschiedensten chemischen und biologischen Systemen dienen.²¹ Aus der Lebenszeit der Fluoreszenz von Europiumionen in wässriger Lösung kann zum Beispiel die Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle bestimmt werden.²² Durch Untersuchungen der Fluoreszenzlebenszeit von Europiumionen dotiert in Calcit konnte die Art des Einbaus dieser Ionen abgeleitet werden.²³

Die vorliegende Arbeit wird innerhalb des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Schwerpunktprogramms 1236 „Strukturen und Eigenschaften von Kristallen bei extrem hohen Drücken und Temperaturen“ angefertigt. Im Rahmen dieses Projekts soll in die bestehende Infrastruktur der Arbeitsgruppe Kristallographie ein System integriert werden, mit dem die Messung der Fluoreszenzlebenszeit bei hohen Drücken und Temperaturen möglich ist. Die bestehende Infrastruktur bietet die Möglichkeit, Diamantstempelzellen zu präparieren und gasförmige Druckmedien zu laden. Mit den vorhandenen Aufbauten können Diamantstempelzellen mit einem Infrarotlaser geheizt werden. Dabei können in situ Untersuchungen (Fluoreszenz- oder Raman Spektroskopie) mit einem Dauerstrichlaser durchgeführt werden, dessen Emission im blauen Spektralbereich liegt. Des Weiteren steht ein gepulster Laser zur Verfügung, um experimentelle Untersuchungen der Frequenzverdoppelung durchzuführen.²⁴ Zur Untersuchung der Fluoreszenzlebenszeit bei hohen Drücken und Temperaturen soll ein von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderter gepulster Laser in die Laserheizapparatur integriert werden. Zur Erzeugung von Temperaturen im Bereich von einigen hundert Kelvin oberhalb der Raumtemperatur soll ein Ofen für die externe Heizung der vorhandenen Diamantstempelzellen gebaut werden. Damit soll die Möglichkeit geschaffen werden, Untersuchungen der Fluoreszenzlebenszeit im Bereich von einigen hundert Kelvin und Drücken von einigen zehn Gigapascal durchzuführen. Neben der Untersuchung einer kombinierten Temperatur- und Druckmessung sollen weitere Möglichkeiten untersucht werden, die die Messung der Fluoreszenzlebenszeit bei hohen Drücken und Temperaturen bietet. Durch Dotierung mit Metallionen kann eine lokale Sonde in Strukturen eingeführt werden, mit der die Veränderung bei hohen Drücken und Temperaturen untersucht werden kann. Es wurde bereits gezeigt, dass eine Dotierung von Calcit mit Europiumionen möglich ist und diese eine lokale Sonde in der Struktur darstellen können.²³ Bayarjargal et al.²⁵ zeigten, dass bei der Zersetzung von Calcit bei hohen Drücken und Temperaturen Diamant gebildet wird. Durch die Untersuchung von dotierten Calcit soll versucht werden, Einzelheiten über den Mechanismus dieser Reaktion in Erfahrung zu bringen.

Kapitel 2

Untersuchungen bei hohen Drücken und Temperaturen

Untersuchungen bei hohen Drücken und Temperaturen werden heute in allen naturwissenschaftlichen Disziplinen durchgeführt. Das Ausüben hoher Drücke auf Mineralien erlaubt die Erforschung ihrer Eigenschaften unter Bedingungen, wie sie im Inneren von Planeten vorherrschen und die nicht direkt zugänglich sind. Dadurch können geophysikalisch relevante Vorgänge im Inneren der Planeten erforscht werden.^{26,27} Die Anwendung hoher Drücke und Temperaturen erlaubt daneben die Synthese neuer Materialien²⁸ oder das Studium von Phasentransformationen.^{24,29,30} Hohe Drücke und Temperaturen können im Labor erzeugt werden. Es stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Besonders hohe Drücke und Temperaturen können mit der lasergeheizten Diamantstempelzelle (folgend: LHDAC für *laser-heated diamond anvil cell*) erzeugt werden.^{2,7}

2.1 Erzeugung hoher Drücke

Die physikalische Definition des Druckes ist der Quotient aus der Kraft, die auf eine Fläche wirkt und der Größe der Fläche. Zur Erzeugung hoher Drücke muss daher die Kraft sehr groß und die Fläche sehr klein sein. Die Diamantstempelzelle (folgend: DAC für *diamond anvil cell*), die in der Mitte des 20. Jahrhunderts entwickelt wurde, macht sich dieses Konzept zu Nutze. Auf eine sehr kleine Fläche (Durchmesser normalerweise 300–600 μm) wird dabei eine moderate Kraft ausgeübt.³¹ Die Erzeugung von Drücken im Mbar-Bereich (einige 100 GPa) ist damit heute im Forschungslabor möglich.³²

Diamanten sind wegen ihrer hohen Härte sehr gut als Material für die Stempel geeignet, sie sind des weiteren für große Teile des elektromagnetischen Spektrums transparent. Dies erlaubt vielfältige in situ Untersuchungen des Materials in der Probenkammer der DAC mit langwelliger Strahlung im infraroten Bereich, genauso wie mit sehr kurzwelliger harter Röntgenstrahlung, z. B. Synchrotronstrahlung.^{31,33,34} Die kleinen Probenvolumina von $\approx 10^{-12} - 10^{-14} \text{ m}^3$ stellen dabei besondere Anforderungen an die Genauigkeit der Messapparaturen.

Das Grundprinzip der DAC ist in Abbildung 2.1 dargestellt, die genaue Geometrie der Diamantstempel, sowie die Art der Halterung und ihrer Befestigung variiert nach Bedarf der jeweiligen Anwendung. Zwischen den beiden Diamantstempeln befindet sich eine Metallfolie, das *gasket* (engl. Dichtung). Die Probe befindet sich in einem Loch (Durchmesser: einige 10–100 μm , Dicke einige 10 μm) in der Mitte des *gaskets*, neben der Probe

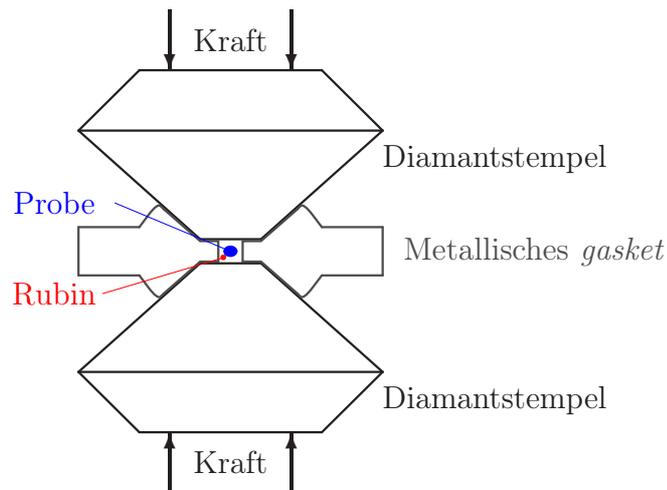


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Diamantstempelzelle.

befinden sich ein Druckstandart, meist ein Rubinkristall und das druckübertragende Medium in der aus *gasket* und Diamant gebildeten Probenkammer. Eine Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten DAC ist in Abschnitt 4.1 gegeben.

Das druckübertragende Medium dient dazu, den Druck in der Probenkammer auf die Probe weiterzugeben. Druck kann hydrostatisch und nicht-hydrostatisch aufgebaut werden. Hydrostatische Bedingungen lassen sich durch die Verwendung einer druckübertragenden Flüssigkeit realisieren, da in Flüssigkeiten keine Scherkräfte auftreten können. Alle Flüssigkeiten verfestigen sich ab einem gewissen Druck, daher werden oft bei Raumbedingungen gasförmige Stoffe verwendet, wie z. B. die Edelgase Helium oder Neon, die sich bei Raumtemperatur bei Drücken von ca. 12 GPa bzw. 5 GPa verfestigen. Diese Druckmedien erlauben weit oberhalb dieser Drücke sogenannte quasi-hydrostatische Bedingungen in der Probenkammer.³⁵

Abbildung 2.2 zeigt die Probenkammer einer DAC mit einer Probe von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ mit Helium als druckübertragendem Medium bei Drücken von ca. 4 GPa (links) und ca. 16 GPa (rechts). Der Durchmesser der Probenkammer ist ca. 95 μm . Die transparente Probe ist jeweils in der unteren Bildhälfte zu sehen. Im rechten Bild ist erkennbar, dass sich aus dem Druckmedium ein polykristalliner Feststoff gebildet hat.

2.2 Druckbestimmung in der Diamantstempelzelle

Die Bestimmung des Druckes in der DAC wird meist durch spektroskopische Techniken oder mit Hilfe von Beugungsmethoden durchgeführt. Primäre Druckstandards sind Verbindungen wie NaCl,³⁶ MgO³⁷ oder Au³⁸ mit gut bekannten (p, V) -Zustandsgleichungen. Die Bestimmung der Gitterparameter durch Beugungsmethoden ist dabei besonders gut mit Synchrotronstrahlung durchführbar, da die vergleichsweise geringe Intensität von Röntgenquellen im Labor sehr lange Messzeiten erfordert. Eine im Allgemeinen unkomplizierte und schnelle Bestimmung des Druckes ist durch die Verwendung von spektroskopischen (sekundären) Druckstandards möglich. Diese besitzen Fluoreszenzlinien oder Ramanbanden (z. B. kubisches BN³⁹), die druckinduzierte Änderungen eines oder mehrerer Parameter, wie Frequenz oder Lebenszeit, erfahren. Der „älteste“ und am weitesten verbreitete Druckstandard ist Rubin (Cr^{3+} -dotiertes Al_2O_3), bei dem die druckinduzierte

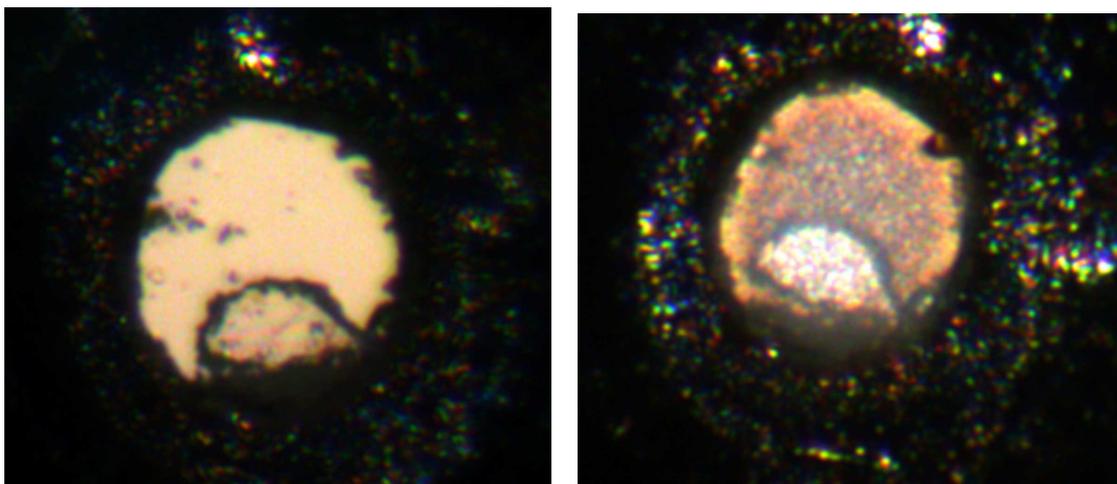


Abbildung 2.2: Probenkammer einer DAC mit einer Probe von kompaktiertem $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei unterschiedlichen Drücken (links: ca. 4 GPa, rechts: ca. 16 GPa). Der Durchmesser der Probenkammer beträgt ca. 90 μm .

Rotverschiebung der R_1 -Fluoreszenzlinie ausgenutzt wird. Die Methode wurde von Forman et al.⁴⁰ im Jahr 1972 entwickelt und wird seitdem ständig weiterentwickelt.⁴¹ Eine Einführung ist im Abschnitt 4.5 gegeben.

2.3 Heizung und Temperaturmessung in der Diamantstempelzelle

Die Messung der Temperatur in der DAC hängt mit von der Methode der Temperaturerzeugung und der Temperatur ab. Bei konventioneller externer Heizung der DAC durch einen Widerstandsofen, der auch in die Zelle integriert sein kann, können Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis ca. 1200 K erzeugt werden.⁵ Die Temperaturbestimmung erfolgt durch Thermoelemente, die möglichst nahe bei der Probe platziert werden. Die genaue Temperatur am Ort der Probe oder in deren Inneren selbst, sollte diese abweichen, kann auf diese Weise nicht bestimmt werden. Resistive Heizungen bieten die Möglichkeit, über einen Zeitraum von mehreren Stunden eine homogene und gleichbleibende Temperatur in der Probenkammer zu erzeugen. Temperaturen von einigen tausend Kelvin können mit Hilfe der LHDAC erreicht werden.⁶⁻⁸ Die zum Heizen nötige Energie wird dabei durch die Bestrahlung mit einem Laser zugeführt. Die Messung der Temperatur erfolgt durch die Analyse der emittierten thermischen Strahlung (Graukörperstrahlung).¹³ Durch die Anpassung der Planck- oder Wien-Funktion kann die Temperatur ermittelt werden. Ein anderes Verfahren ist die Pyrometrie.¹² Voraussetzung zur Verwendung dieser Methoden ist, dass ausreichend thermische Strahlung emittiert wird, die Mindesttemperatur bei DAC Experimenten liegt bei etwa 1200 K. Des weiteren muss die Emissivität der Substanz bekannt sein, um physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Beim Heizen mit einem fokussierten Laserstrahl wird immer nur ein kleiner Teil der Probe bestrahlt, der Durchmesser der geheizten Fläche ist dann nur wenige zehn μm groß. Es entstehen große Temperaturgradienten von bis zu einigen tausend Kelvin in der Probe.^{13,42}

2.4 Temperaturbestimmung mittels Messung der Fluoreszenzlebenszeit

Die berührungslose Temperaturmessung mit Hilfe von Leuchtstoffen (*phosphor thermography*) ist eine etablierte Methode bei Umgebungsdruck. Mit ihrer Hilfe kann die Temperatur an unzugänglichen Orten, wie an der Oberfläche einer rotierenden Turbine oder dem Innenraum eines Verbrennungsmotors bestimmt werden. Der Leuchtstoff muss auf die Fläche, deren Temperatur bestimmt werden soll, aufgebracht werden, was z. B. in Form einer streichbaren Farbe geschehen kann.

Zu den temperaturabhängigen Eigenschaften fluoreszierender Stoffe gehören die Anstiegs- oder Abklingzeit (Lebensdauer) von Fluoreszenzlinien, die Energie von Absorptions- oder Emissionslinien und deren Intensität, bzw. das Intensitätsverhältnis mehrerer Fluoreszenzlinien. Die Messung der Fluoreszenzlebenszeit birgt einige Vorteile gegenüber intensitätsbasierten Verfahren. Dazu zählen die Unempfindlichkeiten gegen ungleichmäßige Anregung, ungleichmäßige Aufbringung des Leuchtstoffs auf der Oberfläche, die Unregelmäßigkeit der Oberfläche an sich oder den Einfluss von Umgebungslicht. Für den Einsatz bei hohen Temperaturen werden meist oxidische Verbindungen eingesetzt, die mit Übergangsmetall- oder Lanthanoidionen dotiert sind. Rubin kann bis zu einer Temperatur von etwa 775 K eingesetzt werden, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bis zu 1500 K. Durch das Rastern der Oberfläche mit dem anregenden Laserstrahl können Temperaturprofile mit sehr hoher Auflösung gewonnen werden.^{15–18}

Kapitel 3

Fluoreszenz

3.1 Photolumineszenz

Der Begriff Lumineszenz fasst alle Vorgänge zusammen, bei denen ein elektronisch angeregtes Atom, Molekül oder Ion (folgend zusammenfassend: Ion) unter Abgabe elektromagnetischer Strahlung, d.h. der Emission eines Photons, in einen elektronisch niedrigeren Zustand übergeht. Photolumineszenz beschreibt den Spezialfall, bei dem elektronische Anregung durch die Absorption eines Photons erreicht wurde. Dieser Prozess bildet die Grundlage der Fluoreszenzspektroskopie. Im Jablonski-Diagramm (Abbildung 3.1) sind die dabei ablaufenden elektronischen Übergänge schematisch dargestellt. Die Absorption (A in Abbildung 3.1) eines Photons geeigneter Energie befördert das Ion vom elektronischen Grundzustand (S_0) in einen elektronisch angeregten Zustand gleicher Spinmultiplizität (z. B. S_1). Jedes elektronische Niveau beinhaltet mehrere Unterniveaus. Die Auswahl des Unterniveaus des Endzustands des Übergangs wird vom Franck-Condon Prinzip (siehe unten) bestimmt. Durch strahlungslose Übergänge (v , Zeitskala: Picosekunden) wird das Ion in das energetisch niedrigste Unterniveau des angeregten Zustands S_1 überführt. In Kristallen kann die dabei freiwerdende Energie z. B. durch die Emission von Phononen auf das Gitter übertragen werden. Ein anderer möglicher strahlungsloser Übergang ist das „*inter system crossing*“ (*isc*, Zeitskala: Nanosekunden), bei dem das Ion in einen Zustand anderer Spinmultiplizität übergeht, z. B. einen Triplettzustand (T_1).

Die zwei möglichen strahlenden Übergänge, die das Ion wieder in den elektronischen Grundzustand zurückbringen, sind die Fluoreszenz (F , Zeitskala: Picosekunden bis Mikrosekunden) und die Phosphoreszenz (P , Zeitskala: Mikrosekunden bis mehrere Sekunden). Die beiden Prozesse unterscheiden sich dadurch, dass sie unter Erhalt (F : S_1 nach S_0), bzw. Änderung (P : T_1 nach S_0) der Spinmultiplizität ablaufen. Die längere Zeitskala der Phosphoreszenz ist eine Konsequenz daraus, dass der Übergang zwischen einem Singulett- und einem Triplettzustand im Prinzip verboten ist. Durch eine Vermischung von Zuständen kann dieser Übergang jedoch „schwach erlaubt“ sein und langsam ablaufen.²¹

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Systeme betrachtet, bei denen die Fluoreszenz von einem, in einer anorganischen Matrix eingebetteten, Metallion ausgeht. Die elektronischen Vorgänge während der Absorption und der Emission lassen sich durch Konfigurationskoordinatendiagramme veranschaulichen. Darin sind die Energien der beteiligten Niveaus in Abhängigkeit von einer Konfigurationskoordinate, z. B. dem Bindungsabstand r zwischen dem Metallion und den Liganden, dargestellt.

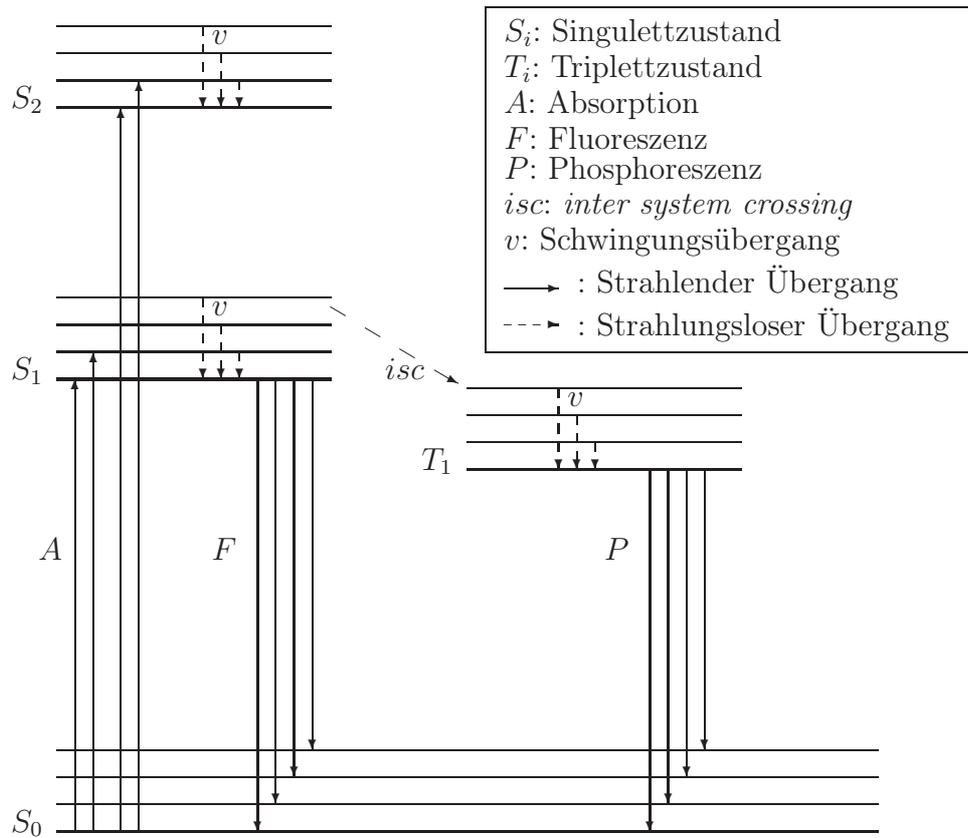


Abbildung 3.1: Jablonski-Diagramm zur Darstellung der an der Photolumineszenz beteiligten elektronischen Niveaus und Übergänge.²¹

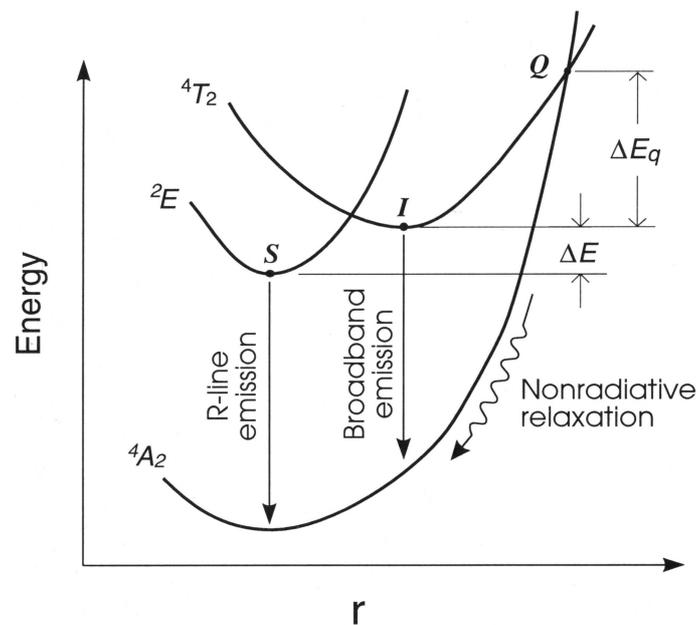


Abbildung 3.2: Konfigurationskoordinatendiagramm von Rubin, die Energie der elektronischen Niveaus ist in Abhängigkeit der Koordinate r (z. B. Metall-Ligand-Abstand) aufgetragen [Abbildung entnommen aus Grattan und Zhang¹⁵].

Abbildung 3.2 zeigt schematisch die an der Fluoreszenz beteiligten elektronischen Energieniveaus im Falle eines oktaedrisch koordinierten Cr^{3+} Ions, wie in Rubin. Neben dem Grundzustand (4A_2) sind zwei angeregte Zustände (2E und 4T_2) gezeigt, die Abhängigkeit der Energieniveaus vom Metall zu Ligand Abstand ist vereinfacht in Form parabolischer Potentiale gezeichnet. Der energetisch niedrigste angeregte Zustand ist 2E . Das charakteristische R -Doublett im optischen Spektrum des Rubins resultiert aus dem Übergang zwischen dem 2E -Niveau und dem Grundzustand. Eine genaue Beschreibung der Fluoreszenzeigenschaften des Rubins ist im Abschnitt 5.1.2 gegeben. Nach dem Franck-Condon Prinzip verlaufen die elektronischen Übergänge in diesem Schema streng vertikal. Der Grund dafür ist, dass die Zeitskala der elektronischen Übergänge sehr viel kleiner ist als die der Reorganisation der Atome, die als Reaktion auf die Änderung der elektronischen Struktur folgt. Die Bewegungen der Atome bedeutet eine horizontale Verschiebung im Diagramm. Es lässt sich ableiten (siehe z. B. Blasse und Grabmaier⁴³), dass die Linienbreite eines Übergangs mit der Größe des Unterschieds zwischen den Gleichgewichtsabständen (Scheitelpunkte der Potentialkurven) der am Übergang beteiligten Zustände korreliert. Bildlich ausgedrückt, je unterschiedlicher die Geometrie des Systems im Grundzustand und im angeregten Zustand ist, desto breiter ist die Fluoreszenzlinie des Überganges zwischen den beiden Zuständen. Dadurch lässt sich erklären, dass die Fluoreszenzübergänge der f-f Elektronenübergänge der Lanthanoidionen sehr scharfe Linien zur Folge haben. Die f-Elektronen sind nicht an den Bindungen beteiligt und somit ist nach einem solchen elektronischen Übergang die Reorganisation der Bindungsgeometrie minimal.^{15,43}

Der im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Teil der Floreszenzspektren von Lanthanoiden besteht aus Linien, die von Übergängen innerhalb der nicht vollständig besetzten f-Orbitale verursacht werden. Im folgenden Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die elektronische Struktur dieser Ionen gegeben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verbindungen untersucht, in denen die Lanthanoidionen Eu^{3+} und Sm^{2+} , bzw. das Übergangsmetallion Cr^{3+} für die Fluoreszenz verantwortlich ist. Die beiden genannten Lanthanoidionen besitzen die gleiche Elektronenkonfiguration und haben daher sehr ähnliche Fluoreszenzeigenschaften. Im folgenden Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die elektronische Struktur von Eu^{3+} Ionen und die daraus resultierenden Fluoreszenzeigenschaften gegeben werden.

3.2 Elektronische Struktur des Eu^{3+} Ions

Die 4f-Elektronen der Lanthanoide (Elemente 58–71 des Periodensystems, oft zusammenfassend: Ln) liegen energetisch tiefer als die gefüllten 5s- und 5p-Orbitale der Elemente. Durch ihre geringe radiale Ausdehnung können die 4f-Orbitale als innere „Schale“ angesehen werden. Sie sind nicht direkt an den Bindungen beteiligt und werden stark gegen das Feld der umgebenden Liganden abgeschirmt. Die Umgebung der Ionen hat daher einen geringen, aber deutlich merklichen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften. Die optischen Emissionsspektren der Lanthanoidionen weisen eine Vielzahl von scharfen Linien vom nahen ultravioletten bis in den nahen infraroten Spektralbereich auf. Diese scharfen Fluoreszenzlinien werden durch Übergänge innerhalb der f-Niveaus verursacht.^{21,43}

3.2.1 Energieniveaus

Die Energieniveaus der Lanthanoidionen können aus den Wechselwirkungen zwischen den 4f-Elektronen abgeleitet werden. Die Energie der Elektronen setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen, neben der kinetischen Energie und der Wechselwirkung mit der positiven Ladung des Atomkerns sind dies die Wechselwirkung (Repulsion) zwischen den einzelnen f-Elektronen und die Spin-Bahn Kopplung. Die beiden letztgenannten Beiträge sind im Falle der Lanthanoidionen etwa gleich groß, ohne sie wären alle Zustände der f-Elektronen energetisch entartet. Eine näherungsweise Herleitung der Energieniveaus kann über das Russel-Saunders Kopplungsschema erfolgen.

Die elektronischen Zustände einer $4f^N$ Konfiguration werden mit Termsymbolen $^{2S+1}L_J$ beschrieben. Die einzelnen Elektronen treten miteinander in Wechselwirkung, ihre einzelnen Bahndrehimpulse l_i koppeln zu einem Gesamtbahndrehimpuls L . Die Spins s_i koppeln zu einem Gesamtspin $S = \sum s_i$, $2S + 1$ gibt die Spinmultiplizität des Zustandes wieder. Bei Anwendung der Russel-Saunders Kopplung wird davon ausgegangen, dass der Gesamtspin S mit dem Gesamtbahndrehimpuls L zu einem Gesamtdrehimpuls J koppelt. Es existieren $L - S \leq J \leq L + S$ sogenannte J -Niveaus, im Falle von $L \geq S$ ist die Anzahl gleich der Multiplizität des Terms. Jedes dieser J -Niveaus ist in $2J + 1$ Unter-niveaus aufgespalten. Die Anwendung der Russel-Saunders Kopplung stellt im Falle der Lanthanoidionen eigentlich eine unzulässige Vereinfachung dar. Für die Bezeichnung der tatsächlichen Terme werden die Bezeichnungen aus der Russel-Saunders Approximation übernommen.

Die elektronische Konfiguration des Eu^{3+} Ions im Grundzustand ist $[\text{Xe}]4f^6$. Nach der Hundschen Regel besitzen alle sechs 4f-Elektronen parallelen Spin. Es ergibt sich ein Gesamtspin S von 3 und eine Multiplizität von 7, das Termsymbol für den Grundzustand ist 7F . Das Niveau geringster Energie trägt die Bezeichnung 7F_0 .

Das sogenannte freie Ion befindet sich völlig isoliert in der Gasphase. Es erfährt keinerlei Störung durch externe Felder, die Umgebung besitzt sphärische Symmetrie. Dies gilt nicht für ein Ion in einer chemischen Umgebung. Die Liganden, die das Ion in einer Kristallstruktur umgeben, verursachen durch ihre elektrischen Felder eine Störung, das sogenannte Kristallfeld oder Ligandenfeld. Die mit dieser Störung verbundene Reduktion der Symmetrie hat zur Folge, dass die Entartung der spektroskopischen J -Niveaus aufgehoben wird. Die genaue Anzahl dieser sogenannten Stark Niveaus hängt von der Symmetrie des Ligandenfeldes (Punktgruppe) ab. Durch die Analyse der Aufspaltungsmuster der J -Niveaus lassen sich Aussagen über die Symmetrie des Ligandenfeldes ableiten.⁴⁴ Die 4f-Elektronen sind durch die energetisch höher liegenden Elektronen gut gegen die Umgebung abgeschirmt. Daher ist der Einfluss des Kristallfeldes im Vergleich zu den oben beschriebenen Wechselwirkungen relativ gering. Abbildung 3.3 zeigt ein Energieniveauschema des Eu^{3+} Ions, in dem die Größenordnungen der verschiedenen ausgeführten Wechselwirkungen angegeben sind.²¹

3.2.2 Auswahlregeln und Intensität der Übergänge

Die betrachteten elektronischen Übergänge sind optischer Natur, es findet eine Wechselwirkung mit Licht statt. Licht ist eine elektromagnetische Welle, die Wechselwirkung kann daher mit der elektrischen oder der magnetischen Komponente der elektromagnetischen Strahlung stattfinden. Man unterscheidet elektrische Dipolübergänge und magnetische Di-

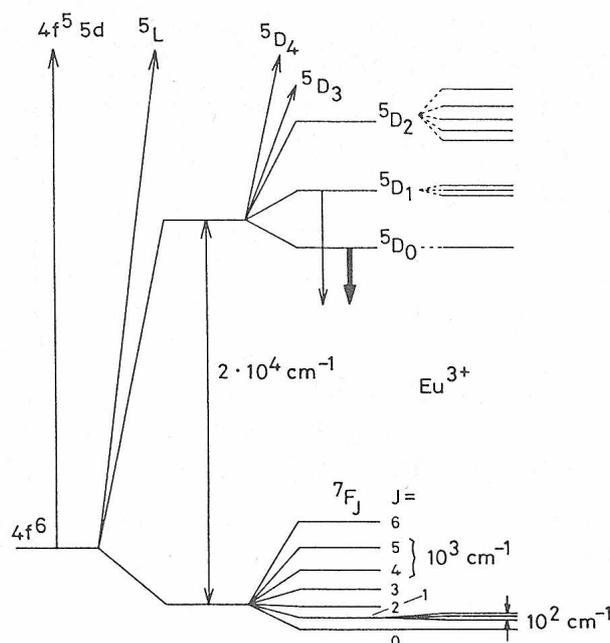


Abbildung 3.3: Ausschnitt aus dem Energieniveaudiagramm des Eu^{3+} Ions mit Angabe der Größenordnung der unterschiedlichen Wechselwirkungen: interelektronische Repulsion ($\approx 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$), Spin-Bahn Kopplung ($\approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$) und Kristallfeldaufspaltung ($\approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$) [entnommen aus Bünzli und Choppin²¹].

polübergänge. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch die Oszillatorstärke bestimmt, deren semiempirische Berechnung nach der Judd-Ofelt Theorie möglich ist.^{45,46}

Die Möglichkeit eines Übergangs wird durch die Auswahlregeln bestimmt, sie sagen voraus, ob ein Übergang „erlaubt“ oder „verboten“ ist. Für elektrische Dipolübergänge an Metallzentren mit zentrosymmetrischer Symmetrie gilt die Laporte-Regel. Sie besagt, dass Übergänge nur möglich sind, wenn sich die Parität von Anfangs- und Endzustand unterscheiden. Die Parität beschreibt das Symmetrieverhalten gegenüber einem Inversionszentrum. Die Laporte-Regel verbietet Übergänge innerhalb einer „Elektronenschale“, wie f-f Übergänge. Durch die Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld oder mit Schwingungszuständen kommt es zu einer Beimischung von energetisch höher liegenden Zustände entgegengesetzter Parität und die f-f Übergänge werden „schwach erlaubt“. Sie werden als erzwungene oder induzierte elektrische Dipolübergänge bezeichnet. Dies ist eine Erklärung für die geringe Intensität der f-f Übergänge im Vergleich zu den paritätserlaubten d-f Übergängen. Die zweite Auswahlregel ist das Spin-Verbot, das besagt, dass sich der Gesamtspin des Systems bei einem Übergang nicht ändern darf. Diese Regel wird durch die Spin-Bahn Kopplung aufgehoben. Für induzierte elektrische Dipolübergänge gilt, dass $\Delta J \leq 6$. Als Einschränkung bei einem der beteiligten Niveaus mit $J = 0$ gilt, dass $\Delta J = 2, 4, 6$ sein. Weiterhin dürfen nicht beide beteiligten Niveaus $J = 0$ sein. Für magnetische Dipolübergänge gilt die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$, wobei wiederum nicht beide beteiligten Niveaus $J = 0$ sein dürfen. Im Falle des Eu^{3+} Ions wird der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ Übergang durch die Beimischung anderer J -Zustände erlaubt. Es existieren induzierte elektrische Dipolübergänge, deren Intensität besonders stark von der chemischen Umgebung abhängig ist. Diese Übergänge werden als hypersensitive Übergänge bezeichnet, für das Eu^{3+} Ion ist der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergang ein Beispiel.²¹

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

4.1 Diamantstempelzellen, Präparation



Abbildung 4.1: Boehler-Almax Diamantstempelzellen, die linke DAC ist geöffnet, der Abdruck mit der Probenkammer auf dem *gasket* ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Der Durchmesser der DAC ist ca. 50 mm.

Alle Hochdruckexperimente im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Verwendung der von Boehler⁴⁷ entwickelten, sog. Boehler-Almax DACs durchgeführt. Zwei dieser DAC sind in Abbildung 4.1 gezeigt. Die linke DAC ist geöffnet, der Pfeil kennzeichnet den Abdruck mit der Probenkammer (siehe unten). Dieser Typ der DAC zeichnet sich durch die kompakte Bauform und eine einfache Handhabbarkeit aus. Die Zelle besteht aus zwei parallelen Hartmetallplatten, in denen Wolframcarbidhalterungen für die Diamanten befestigt werden. Der Abstand der beiden Metallplatten wird mit drei Schrauben eingestellt, einer der beiden Wolframcarbidhalter kann zur Feinjustierung der Diamanten ebenfalls über Schrauben positioniert werden. Durch die Verwendung der speziell geformten Wolframcarbidhalterungen hat die Zelle eine große Apertur. Sie ist gut für Einkristallbeugungsexperimente geeignet, bei anderen Zelltypen müssen für diesen Einsatzzweck Teile

aus dem hochgiftigen, für Röntgenstrahlen transparenten Metall Beryllium verwendet werden. Die Einstellung des Druckes erfolgt über drei weitere Schrauben, die über ein spezielles Getriebe gleichzeitig bewegt werden. Die Kraftausübung auf die Diamantstempel wird dadurch bewerkstelligt, dass die beiden Metalplatten „in der Mitte zueinander hin“ deformiert werden. Als Material für die *gaskets* wurde Wolframfolie mit einer Dicke von 200 μm verwendet. Die einzelnen Schritte beim Laden der DAC sind im Folgenden beschrieben.

Zur Herstellung der Probenkammer wird das *gasket* in die DAC eingesetzt, durch das Anspannen des Verschlussmechanismus werden die Diamantstempel soweit zusammengedrückt, dass ein Abdruck entsteht und die verbleibende Dicke der Folie an dieser Stelle etwa 40–50 μm beträgt. Mit Hilfe einer in der Arbeitsgruppe Kristallographie gebauten Laserdrehbank wird in der Mitte dieses Abdruckes ein Loch mit einem Durchmesser von 120–150 μm gebohrt. Eine Abbildung des Geräts ist im Anhang E gegeben.

Pulverförmige Proben werden zwischen zwei Diamantstempeln „per Hand“ zu einer einige μm dicken Platte zusammengepresst. Aus dieser Platte wird mit geeignetem Werkzeug (feine Nadeln, Rasierklingen) die eigentliche Probe präpariert. Durch die Kompaktierung kann eine grössere Menge der Probe geladen werden, die einfacher zu handhaben ist als ein loses Pulver. Diese Präparationstechnik kann bei texturierten Proben zu Vorzugsorientierungen führen. Für optische Messungen in Transmission ist die Transparenz der Probe eine entscheidende Voraussetzung für erfolgreiche Experimente. Das Platzieren der Probe in der Probenkammer erfolgt unter Verwendung dünner Nadeln unter dem Mikroskop. Es wird eine Testmessung der untersuchten Fluoreszenzeigenschaften durchgeführt. Mit dieser Messung wird festgestellt, ob die präparierte Probe in der DAC ein ausreichend intensives Signal liefert und für die geplanten Experimente geeignet ist. Die so gewonnenen Werte dienen als Referenz bei Raumbedingungen. Das Laden des gasförmigen Druckmediums erfolgt mit einem in der Arbeitsgruppe Kristallographie gebauten Gaslader. Eine Abbildung des Geräts ist im Anhang E gegeben. Die leicht geöffnete DAC wird in einen Autoklaven eingesetzt, in dem ein Gasdruck von bis zu 0.18 GPa aufgebaut werden kann. Die DAC wird über einen elektronisch gesteuerten Mechanismus verschlossen, wenn der gewünschte Gasdruck im Autoklav aufgebaut ist.

4.2 Externe Heizung der Diamantstempelzellen

Die externe Heizung der DAC erfolgt über einen Ofen, der im Rahmen dieser Arbeit in der Arbeitsgruppe Kristallographie gebaut wurde. Der Ofen ist aus Aluminium gefertigt, da dieses Metall eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt und einfach mit einer Fräse bearbeitet werden kann. In einem Vorversuch wurde mit Hilfe einer Wärebildkamera festgestellt, dass ein von unten geheizter Aluminiumblock mit einer zylindrischen Aussparung in die die DAC eingesetzt wird, sehr schnell eine homogene Temperatur annimmt. In der eingesetzten DAC herrschte ebenfalls eine homogene Temperaturverteilung. Der verwendete Ofen ist in den beiden Fotos in Abbildung 4.2 gezeigt. Das linke Foto zeigt den geöffneten Ofen mit eingesetzter DAC in der Messapparatur. Auf dem rechten Bild ist die Kammer zu sehen, in die die DAC eingesetzt wird. Auf diesem Foto ist das Thermoelement in einer Aussparung am unteren Rand dieser Kammer zu sehen, seitlich davon befinden sich zwei zylindrische Aluminiumstäbe. Sie dienen als Auflage für die DAC, damit diese so wenig Berührungspunkte wie möglich mit dem Aluminiumgehäuse hat. Dies hat zum Ziel, dass die Wärmeübertragung möglichst nur durch die umgebende Luftschicht erfolgt und

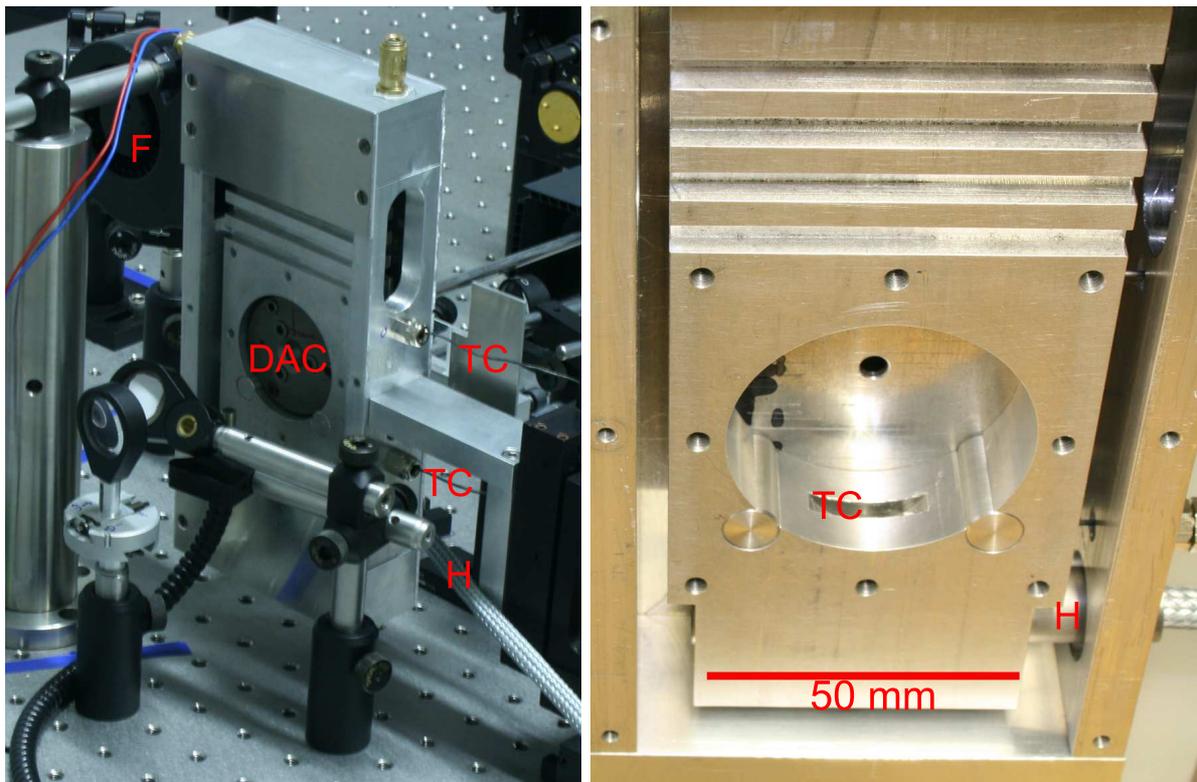


Abbildung 4.2: Externe Heizung für Boehler-Almax DAC im geöffneten Zustand. Links: Heizung in der Messapparatur mit eingesetzter DAC, rechts: Heizung ohne DAC zur besseren Sichtbarkeit des Thermoelements. DAC: Diamantstempelzelle, F: Lüfter, H: Zuleitung der Heizpatrone, TC: Thermoelement.

Temperaturgradienten innerhalb der DAC vermieden werden. Die Heizung erfolgt mit einer kommerziellen Heizpatrone (H in Abbildung 4.2), die unterhalb der DAC-Kammer in den Aluminiumblock eingefügt ist. Eine Kühlung wird durch Luftkühlung gewährleistet. Mit Hilfe eines Lüfters (F in Abbildung 4.2) wird Umgebungsluft durch die oberhalb der DAC-Kammer befindlichen Lamellen im Aluminium geschoben. Oberhalb und unterhalb der DAC sind in der Kammer zwei Typ K Thermoelemente installiert (TC in Abbildung 4.2). Der innere, geheizte Teil des Ofens wird von beiden Seiten mit Aluminiumplatten verschlossen. In diesen Deckeln befindet sich je eine zentrale Bohrung mit einem Durchmesser von 5 mm.

Der Ofen befindet sich in direkter Nähe zu diversen optischen Komponenten, die keine großen Temperaturschwankungen tolerieren. Um eine Isolierung gegenüber der Umgebung zu schaffen, ist der beheizte Aluminiumblock über Quarzglasstäbe in einem Aluminiumgehäuse aufgehängt. Das Quarzglas hat eine geringe Wärmeleitfähigkeit, somit hat der heiße Teil des Ofens keine direkte wärmeleitende Verbindung zur Außenverkleidung.

Die Steuerung der Heizung erfolgt mit einem programmierbaren Prozessregler (Eurotherm 3504). Der Wert des unteren Thermoelements wird zur Regelung der Temperatur verwendet, das obere Thermoelement dient zur Kontrolle. Die Heizpatrone ist für die Aufnahme von 230 V Netzspannung ausgelegt, die maximale Leistung ist 500 W. Die Steuerung der Heizpatrone erfolgt mit einem Dimmer für Glühlampen, der mit einem 0–10 V DC Ausgang des Prozessreglers gesteuert wird.

4.3 Fluoreszenzspektroskopie

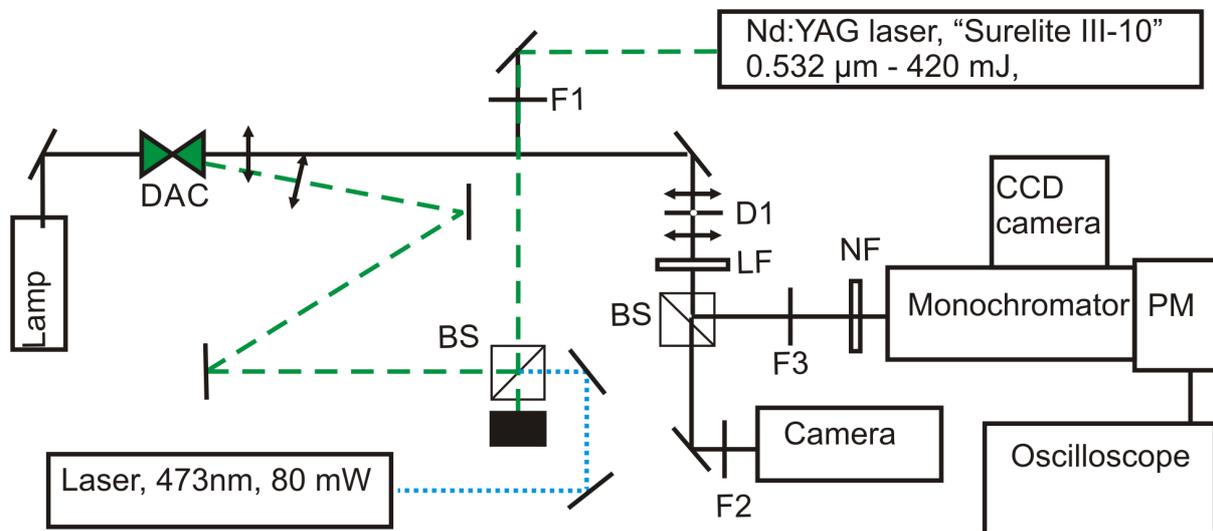


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung der Fluoreszenz. BS: Strahlteiler, D: Diaphragma, DAC: Diamantstempelzelle, F: Filter, LF bzw. NF: Kantenfilter, PM: Photomultiplier.

Die Messung der Fluoreszenzspektren und die zeitaufgelöste Messung einzelner Fluoreszenzlinien erfolgen mit dem in Abbildung 4.3 schematisch dargestellten Aufbau. Zur Anregung der Fluoreszenz stehen zwei unterschiedliche Laser zur Verfügung. Eine zeitlich kontinuierliche Anregung der Proben erfolgt mit einem Dauerstrich-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 473 nm im blauen Spektralbereich (Laserglow LRS-473-TM-50-3). Die nichtkontinuierliche Anregung der Proben wird mit einem Q-Switch gepulsten Nd:YAG Laser (Continuum Surelite III-10) durchgeführt. Die emittierte Wellenlänge dieses Lasers liegt im infraroten Bereich bei 1064 nm, durch die Verdopplung bzw. Verdreifachung der Frequenz können die zweite harmonische Wellenlänge von 532 nm im grünen Bereich des sichtbaren Lichtspektrums und die dritte harmonische Wellenlänge bei etwa 355 nm im ultravioletten Bereich erzeugt werden. Die Pulsfrequenz dieses Lasers ist während aller Experimente auf 10 Hz eingestellt, in Abbildung 4.4 ist das mit Hilfe von PIN-Diode und Oszilloskop (siehe unten) aufgezeichnete Pulsprofil des Lasers dargestellt. Das Profil ist nicht absolut symmetrisch, die Bestimmung der Pulsweite durch die Anpassung einer Lorentz-Kurve liefert eine Halbhöhenbreite (FWHM) von etwa 10 ns. Die Intensität der emittierten Laserstrahlung wird während der Experimente mit DACs durch eine Reihe von Graufiltern (optische Neutralfilter) jeweils so weit abgeschwächt, dass eine ausreichend starke und messbare Anregung der Fluoreszenz der Proben stattfindet. Die Intensität wird dabei so weit wie möglich abgeschwächt, um eine Beschädigung der Diamanten zu verhindern. Durch intensive Laserstrahlung kann zudem die Probe unkontrolliert aufgeheizt werden. Der Laserstrahl wird mit einer Reihe von Linsen fokussiert, der Strahldurchmesser an der Position der Probe ist dabei etwa 50–100 µm (FWHM des gausskurvenförmigen Profils).

Die von einer Probe emittierte Strahlung wird über ein System von Spiegeln zu einem Gitterspektrographen (Princeton Instruments, Acton SpectraPro 2300i) gelenkt. In dem Strahlengang befinden sich zum Schutz der Detektoren austauschbare Kantenfilter, mit

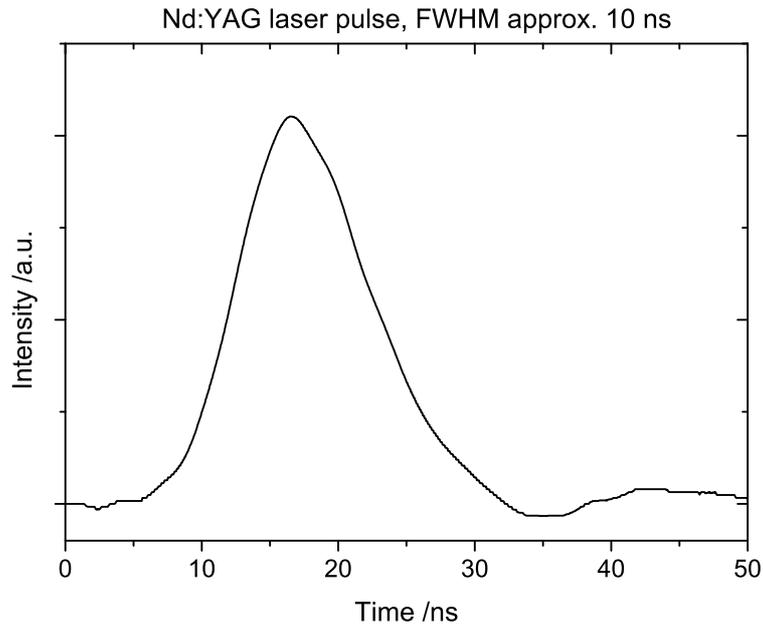


Abbildung 4.4: Die Form eines Pulses des Nd:YAG Lasers gemessen mit einer PIN-Diode, die Pulsdauer (FWHM einer angepassten Lorentz-Kurve) beträgt etwa 10 ns.

denen die Strahlung des jeweiligen verwendeten Lasers absorbiert werden kann. Der Spektrograph verfügt über drei unterschiedliche optische Gitter zur spektralen Zerlegung des Lichts. Die Gitter haben 1800 gr/mm, 600 gr/mm bzw. 150 gr/mm (gr = *grooves*, engl. Vertiefungen), das Auflösungsvermögen der Gitter nimmt mit steigender Anzahl der Vertiefungen pro Millimeter zu, die Intensität der zum Detektor weitergeleiteten Strahlung nimmt dagegen ab.

Die Detektion der Strahlung kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Mit einer CCD-Kamera (Princeton Instruments, Pixis 256E) mit 1024 Bildpunkten können, je nach verwendetem Gitter, Spektren von einigen 10 nm bis zu einigen 100 nm spektraler Weite registriert werden. Beim Einsatz des Gitters mit 1800 gr/mm werden hochaufgelöste Spektren mit einer spektralen Weite von ca. 30 nm erzeugt. Die Spektren, die mit dem 150 gr/mm Gitter erzeugt werden, sind schlechter aufgelöst und haben mit einer spektralen Weite von ca. 550 nm einen guten Übersichtscharakter. Die Steuerung von Spektrograph und CCD-Kamera erfolgt mit dem *WinSpec* Softwarepaket (Princeton Instruments). Die gewonnenen Spektren werden in digitaler Form exportiert, die Bestimmung der Wellenlängen der Fluoreszenzen erfolgt durch die Anpassung von Lorentz-Kurven an die Messdaten. Dies wird mit der Software *Origin* durchgeführt. Beispiele sind im Anhang A gegeben.

Die Probe kann mit Hilfe einer optischen Kamera justiert und während der Experimente beobachtet werden. Abbildung 4.5 zeigt ein Foto des experimentellen Aufbaus. Die optischen Wege der Laserstrahlen zur Probe sind in grün (532 nm, gepulster Laser) und blau (473 nm, Dauerstrichlaser) eingezeichnet, der optische Weg zwischen der Probe und dem Detektorsystem ist als rote Linie skizziert.

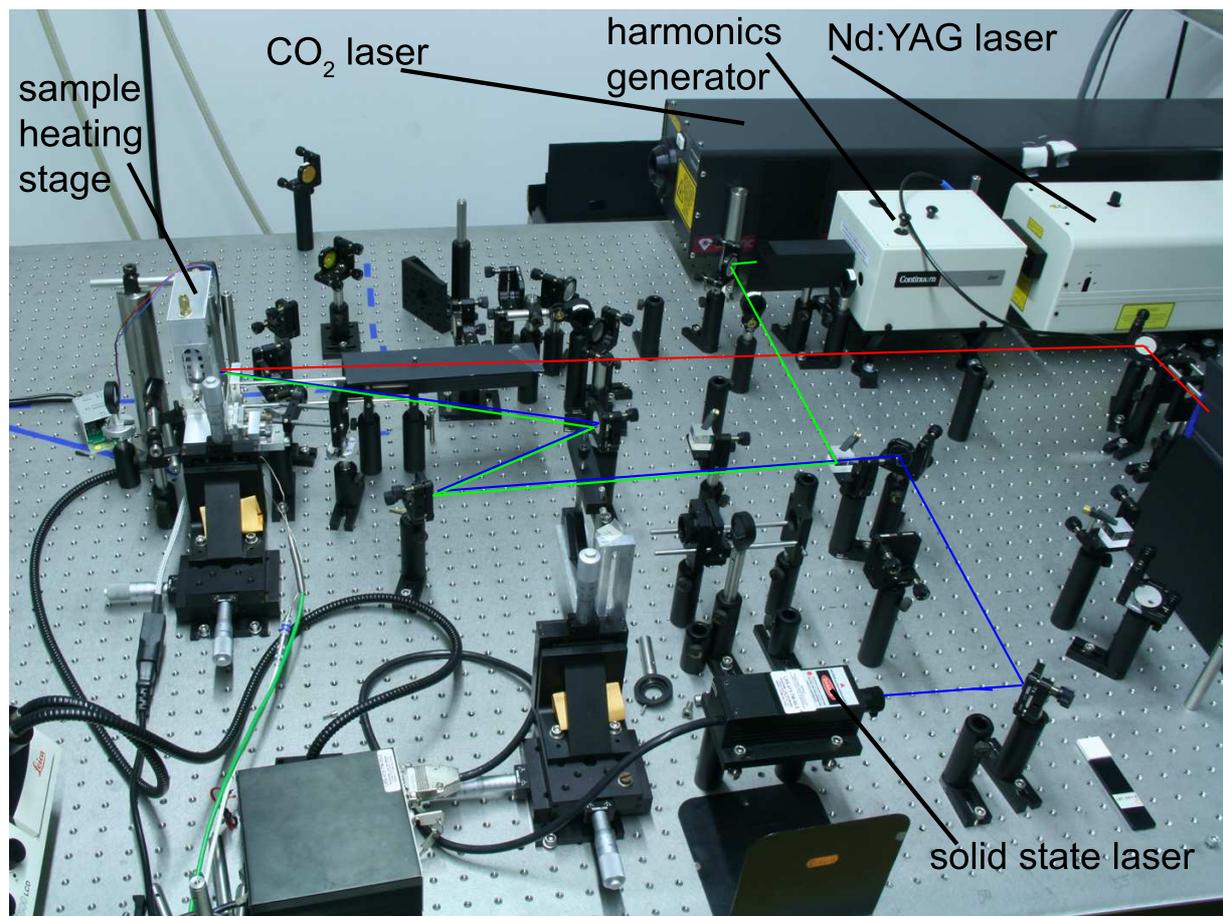


Abbildung 4.5: Experimenteller Aufbau zur Messung für Fluoreszenzmessungen, die blaue und grüne Linie markieren die optischen Wege des blauen Festkörperlaser, bzw. Nd:YAG Lasers, die rote Linie zeichnet den Weg der emittierten Strahlung nach, die zum Detektorsystem (nicht sichtbar) geleitet wird.

4.4 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Die zeitaufgelöste Messung der Fluoreszenz erfolgt mit der Kombination aus einem Oszilloskop (Tektronix, TDS 2022B), einem Photomultiplier (Hamamatsu R2949) und einer PIN-Diode. Der Photomultiplier ist vom optischen Gitter durch einen einstellbaren Spalt getrennt. Die Breite dieses Spaltes ist dabei so eingestellt, dass nur die Strahlung des untersuchten Übergangs auf den Photomultiplier treffen kann. Für die Messungen wird das Gitter mit 600 gr/mm verwendet. Dieses Gitter bietet eine ausreichend hohe spektrale Auflösung, die Intensität der zum Detektor weitergeleiteten Strahlung ist höher als im Falle des hochauflösenden Gitters (1800 gr/mm). Durch eine minimale Fehljustierung des Gitters muss zu der Wellenlänge am Spektrographen ein Nullpunktsfehler von 0.6 nm addiert werden. Testmessungen ergaben, dass bei dieser Einstellung mit dem Photomultiplier die höchste Intensität messbar ist. Die PIN-Diode erfasst die Impulse des anregenden Lasers in Form von Streustrahlung am Ausgang des Lasers. Das Signal der Diode dient dazu, die Messung des Oszilloskops auszulösen. Die Reaktionszeit der verwendeten Komponenten liegt im Bereich von einigen Nanosekunden. Dies ist um mehrere Größenordnungen kleiner als der zeitliche Verlauf der zu messenden Fluoreszenzsignale. Das Oszilloskop ist so eingestellt, dass eine laufende Mittelung der 128 letzten Messungen angezeigt wird.

Das gemessene Signal (die Anzeige auf dem Bildschirm) des Oszilloskops wird über ein in der Programmiersprache *Matlab* geschriebenes Programm auf einen Computer importiert und in der Form Intensität gegen Zeit digital gespeichert. Dabei werden je nach Messreihe 10 bis 20 einzelne Datensätze („Screenshots“ des Oszilloskops) aufsummiert und als ein Datensatz gespeichert. Diese Messung für jeden Datenpunkt (Druck, Temperatur, Wellenlänge) 3 bis 5 mal wiederholt, um aus den Ergebnissen einen Mittelwert mit Standardabweichung berechnen zu können.

Abbildung 4.6 zeigt den Anstieg der Intensität des gemessenen Fluoreszenzsignals (rote Kurve) im Anschluss an den Laserpuls. Die grüne Linie zeigt den Laserpuls (532 nm), der zeitliche Verlauf (Pulsweite ca. 10 ns) ist in dieser Darstellung nicht aufgelöst, siehe dazu Abbildung 4.4. Die tatsächliche Intensität des Laserpulses ist um ein um ein Vielfaches größer als hier dargestellt.

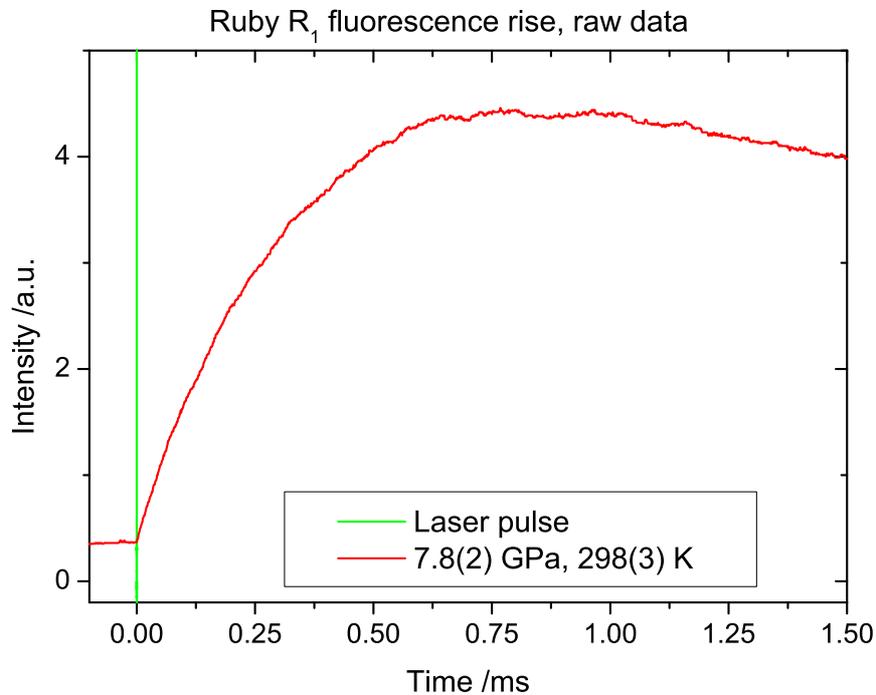


Abbildung 4.6: Beispiel für den Anstieg der Fluoreszenz an Rubin bei einem Druck von 7.8(2) GPa bei Raumtemperatur.

Die Auswertung der experimentellen Daten der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie soll im Folgenden anhand von Beispielen schematisch erläutert werden. In Abbildung 4.7 sind drei Beispiele von experimentellen Messkurven dargestellt. Die Messkurven sind bei Raumbedingungen (rote Kurve), bei Raumtemperatur und einem Druck von 22.4(5) GPa (blaue Kurve) und bei einem Druck von 9.0(2) GPa und einer Temperatur von 550(3) K (hellblaue Kurve) aufgenommen. Nach dem schnellen Anstieg der messbaren Fluoreszenzintensität (vergleiche Abbildung 4.6), ausgelöst durch den Laserpuls, fällt die Intensität der emittierten Strahlung anschließend unterschiedlich schnell ab. Der Vergleich der roten und der dunkelblauen Kurve zeigt, dass der Abfall der Fluoreszenz bei gleicher Temperatur bei einer Erhöhung des Druckes langsamer abläuft. Bei hohem Druck und hoher Temperatur (hellblaue Kurve) verläuft der Abfall der Fluoreszenzintensität schneller.

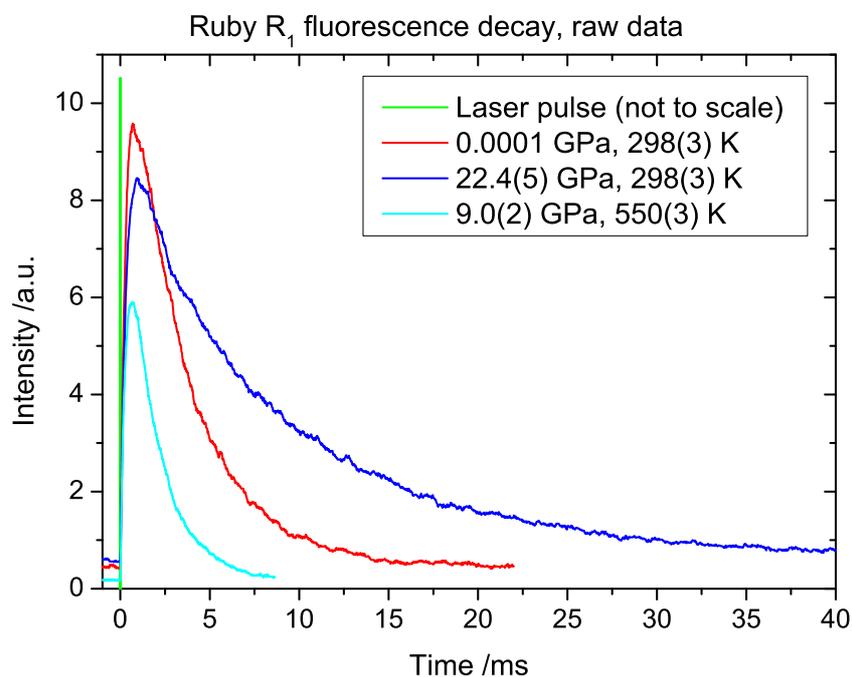


Abbildung 4.7: Beispiele für Rohdaten der Messung der zeitaufgelösten Fluoreszenz an Rubin. Dargestellt sind Messkurven bei Raumbedingungen (rote Kurve), bei Raumtemperatur und hohem Druck (blaue Kurve) und bei hohem Druck und hoher Temperatur (hellblaue Kurve). Die grüne Kurve zeigt den Laserpuls (532 nm). Die Intensitäten aller Kurven sind skaliert.

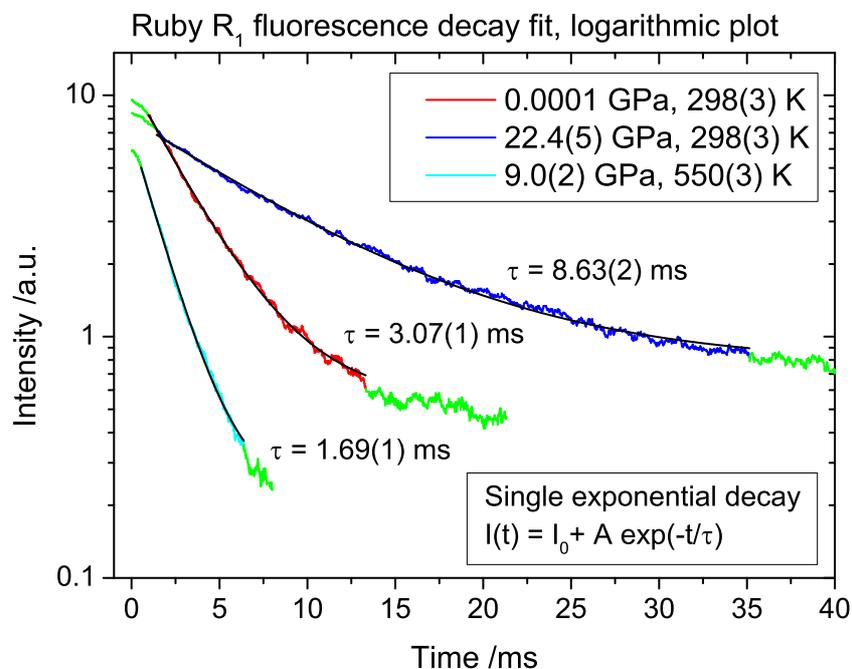


Abbildung 4.8: Beispiel für monoexponentielle Kurvenanpassungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz an Rubin bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen. Der grün dargestellte Teil der Kurven wird bei der exponentiellen Anpassung nicht berücksichtigt.

Abbildung 4.8 zeigt die drei gegebenen Datensätze in einer halblogarithmischen Darstellung. Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzintensität $I(t)$ folgt bei den hier untersuchten Proben einem einfachen monoexponentiellen Zeitgesetz der folgenden Form (Gleichung 4.1).^{16,17}

$$I(t) = I_0 + A \exp [R \cdot t] = I_0 + A \exp \left[\frac{-t}{\tau} \right] \quad (4.1)$$

I_0 ist die Fluoreszenzintensität zum Startpunkt des Abfalls, A ist ein präexponentieller Skalierungsfaktor (Amplitude). In der ersten Formulierung ist R die Rate der Abnahme der Intensität, die zweite Formulierung verwendet direkt die Fluoreszenzlebenszeit τ .

Die Anpassung der Gleichung 4.1 an die Messdaten erfolgt mit der Software *Origin*. Der Anstieg der Fluoreszenzintensität (bis zum Zeitpunkt höchster Intensität) wird dabei automatisch entfernt. Der verbleibende Teil der Daten wird nicht vollständig in die Anpassung einbezogen, die in grün dargestellten Segmente der Kurven werden bei der Anpassung ignoriert. Die schwarz dargestellten Graphen sind die angepassten Kurven. Zum Beginn des Abfalls liegt, wie in der Abbildung zu erkennen ist, eine deutliche Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten vor. Diese Abweichung kann z. B. durch eine Überlagerung mit dem Laserpuls verursacht werden. Als Startpunkt für die Anpassung der Werte dient der Punkt, an dem die Intensität auf einem Wert von 85 % des Maximums abgefallen ist. Der Endpunkt der Anpassung ist der Wert, bei dem die Intensität auf 2 % abgefallen ist, da der hintere Teil der Messkurven in den meisten Fällen ein starkes Rauschen aufweist.

4.5 Druckbestimmung mittels Fluoreszenzskalen

4.5.1 Rubin-Skala

In der Literatur werden eine Reihe von Kalibrationen zur Druckbestimmung aus der Wellenlänge der Rubin R_1 -Linie bei Raumtemperatur beschrieben. Eine umfassende Zusammenstellung der Literatur bis ins Jahr 2008 ist in der Übersichtsarbeit von Syassen⁴¹ gegeben. Der erste Ansatz einer nicht-linearen Kalibration stammt von Mao et al.⁴⁸ Die Weiterentwicklung ist die sog. quasi-hydrostatische Rubin-Skala,⁹ in Form der Gleichung 4.2 (im Folgenden: MAO1986). Diese Gleichung ist bis zu einem Druck von ≈ 80 GPa anwendbar und bietet eine Genauigkeit von 1-2 % bei 50 GPa. Es werden diverse Weiterentwicklungen und neue Kalibrierungen in der Literatur beschrieben,⁴¹ z. B. von Holzapfel⁴⁹ die Gleichung 4.3 (im Folgenden: HO2002). Syassen⁴¹ schlägt eine „gemittelte Version“ der unterschiedlichen neueren Ansätze vor, dieser Ansatz ist in Gleichung 4.4 wiedergegeben (im Folgenden: SY2008). In allen Fällen ist λ die gemessene Wellenlänge und λ_0 die Wellenlänge bei Raumbedingungen.

$$p = \frac{A}{B} \left[\left(\frac{\lambda_{R_1}}{\lambda_{0,R_1}} \right)^B - 1 \right] \quad (4.2)$$

„MAO1986“ mit : $A = 1904$ (GPa), $B = 7.665$

$$p = \frac{A}{B+C} \left[\exp \left\{ \frac{B+C}{C} \left[1 - \left(\frac{\lambda_{R_1}}{\lambda_{0,R_1}} \right)^{-C} \right] \right\} - 1 \right] \quad (4.3)$$

„HO2002“ mit : $A = 1820$ (GPa), $B = 14$, $C = 7.3$

$$p = A \left(\frac{\lambda_{R_1}}{\lambda_{0,R_1}} - 1 \right) \left[1 + B \left(\frac{\lambda_{R_1}}{\lambda_{0,R_1}} - 1 \right) \right] \quad (4.4)$$

„SY2008“ mit : $A = 1870$ (GPa), $B = 5.9$

Weitere Gleichungen zur Druckbestimmung bei Raumtemperatur, bzw. Kalibrationen der jeweiligen Parameter sind in der Übersichtsarbeit von Syassen⁴¹ zusammengestellt. Für die Druckbestimmung bei bekannter, über der Raumtemperatur liegender Temperatur, sind in der Literatur verschiedene Ansätze beschrieben. Die von Goncharov et al.¹¹ beschriebene Gleichung 4.5 (im Folgenden: GO2005) kombiniert die Druckabhängigkeit der R_1 -Linie (MAO1986) mit einer druckunabhängigen Temperaturkorrektur nach Datchi et al.¹⁰ Alle Temperaturen sind in Kelvin einzusetzen. Andere Ansätze sind in den Arbeiten von Rekhi et al.,⁵⁰ Wei et al.³² oder Raju et al.¹⁴ gegeben.

$$p(T) = \left(\frac{D(T)}{D1(T)} \right) \left[\left(\frac{\lambda_{R_1}(T)}{\lambda_{0,R_1}(T)} \right)^{B1(T)} - 1 \right] \quad (4.5)$$

„GO2005“ mit :

$$D(T) = 1849.3 + 0.182 T$$

$$D1(T) = 7.13 + 0.00178 T$$

$$\lambda_{0,R_1}(T) = 692.24 + 0.00702 T$$

4.5.2 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ Skala

Die Berechnung der Druckes aus der Wellenlänge der S_1 -Linie von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ erfolgt mit der von Datchi et al.¹⁰ beschriebenen Gleichung 4.6 (im Folgenden: DA1997). Zur Kalibrierung diente hier die Rubin-Skala von Mao et al.⁹ unter hydrostatischen und nicht-hydrostatischen Bedingungen bis ca. 125 GPa. Bei Atmosphärendruck ist die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlinie im Bereich bis 500 K vernachlässigbar, die gesamte Verschiebung zwischen 300 K und 900 K beträgt 0.06 nm. Die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit bei der Berechnung des Druckes führt daher zu Fehlern, die innerhalb der Genauigkeit der Druckbestimmung liegen. Bei 20 GPa und 900 K liegt die Unsicherheit bei 1.2 %.⁵¹

$$p = A(\lambda_{S_1} - \lambda_{0,S_1}) \left[\frac{1 + B(\lambda_{S_1} - \lambda_{0,S_1})}{1 + C(\lambda_{S_1} - \lambda_{0,S_1})} \right] \quad (4.6)$$

„DA1997“ mit : $A = 4.032$ (GPa), $B = 9.29 \cdot 10^{-3}$, $C = 2.32 \cdot 10^{-2}$

Eine neue Kalibrierung der Koeffizienten⁵¹ der Gleichung 4.6 anhand der neueren Kalibrierungen der Rubin-Skala, z. B. HO2002, liefert Abweichungen in der Druckberechnung, die innerhalb der Fehler der Methode liegen, siehe nächster Abschnitt.

4.5.3 Verfahren und Fehlerbetrachtung

Die Wellenlänge der R_1 -Linie bei Raumbedingungen wird in der Literatur¹⁴ mit Werten im Bereich von 694.15 ± 0.15 nm angegeben, bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben wurden Werte von 694.35 ± 0.02 nm gemessen. Die Wellenlänge der S_1 -Linie bei Raumbedingungen ist in der Literatur mit Werten von 685.40 ± 0.03 nm beschrieben, die hier eingesetzten Proben lieferten Werte im Bereich 685.46 ± 0.02 nm. Bei der Berechnung des Druckes wird jeweils die individuell bestimmte Wellenlänge als λ_0 eingesetzt, um den Fehler zu minimieren, der durch eine eventuelle konstante Abweichung der verwendeten Messapparatur und Probe verursacht wird. Im Falle von Gleichung 4.5 wird der modifizierte Term $\lambda_{0,R_1}(T) = 692.3 + 0.00702 T$ (K) verwendet. Die Bestimmung der Wellenlängen aus den gemessenen Spektren ist in Kapitel 4 beschrieben. In Tabelle 4.1 sind einige repräsentative Beispiele der Berechnung des Druckes bei Raumtemperatur mit den gegebenen Gleichungen gegenübergestellt. Für die Genauigkeit der Bestimmung der Wellenlänge mit der verwendeten Apparatur kann ein Wert von ± 0.05 nm angesetzt werden, dies ergibt sich aus der Kalibrierung des Aufbaus anhand der Linien einer Ne-Lampe. Die Bestimmung der Wellenlänge der Fluoreszenzlinien erfolgt durch die Anpassung der gemessenen Daten mit Lorentz-Kurven, dies verursacht keine darüber hinaus gehenden Ungenauigkeiten. Eine Ungenauigkeit der Wellenlänge von ± 0.05 nm verursacht im hier betrachteten Druckbereich eine Unsicherheit in der Druckbestimmung von ± 0.2 GPa, dieser Wert wird als untere Grenze der Genauigkeit angenommen. Der

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung von Druckbestimmungen bei Raumtemperatur nach verschiedenen in der Literatur beschriebenen Verfahren. p^{MAO1986} : Gleichung 4.2,⁹ p^{HO2002} : Gleichung 4.3,⁴⁹ p^{SY2008} : Gleichung 4.4,⁴¹ p^{GO2005} : Gleichung 4.5,¹¹ p^{DA1997} : Gleichung 4.6,¹⁰ p^* : verwendeter Wert, siehe Text.

		Rubin			SrB ₄ O ₇ :Sm ²⁺		
λ_{R_1}	p^{MAO1986}	p^{HO2002}	p^{SY2008}	p^{GO2005}	λ_{S_1}	p^{DA1997}	p^*
/nm	/GPa	/GPa	/GPa	/GPa	/nm	/GPa	/GPa
694.83	1.26	1.21	1.24	1.26	685.80	1.28	1.3(2)
696.32	5.40	5.20	5.34	5.39	686.88	5.58	5.4(2)
698.35	11.15	10.85	11.11	11.12	688.38	11.40	11.2(2)
700.20	16.44	16.11	16.48	16.43	689.83	16.57	16.5(3)
702.64	23.63	23.38	23.87	23.58	691.72	23.29	23.6(5)
705.56	32.41	32.42	33.03	32.36	694.72	33.34	32.6(7)

Vergleich der Ergebnisse der Druckberechnung mit den verschiedenen Kalibrationen für Rubin zeigt, dass sich die Abweichungen allgemein in einem Bereich von bis zu 2 % bewegen. Als „tatsächlicher“ verwendeter Wert für den Druck (p^*) wird daher das Ergebnis der quasi-hydrostatischen Kalibration von Mao et al.⁹ mit einer Unsicherheit von ± 2 % bzw. mindestens ± 0.2 GPa angenommen. Da die Kalibration für $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ (DA1997) mit der quasi-hydrostatischen Kalibration des Rubins (MAO1986) geeicht ist, sollten die Ergebnisse im Rahmen der experimentellen Fehler übereinstimmen. Ist dies nicht der Fall, wie der letzte Druckpunkt der Tabelle zeigt, wird der tatsächliche Druck so angepasst, dass beide Werte innerhalb der Fehlergrenzen eingeschlossen werden. Als Ursache für solche Abweichungen besonders bei höheren Drücken ist ein wachsender Druckgradient innerhalb der Probenkammer wahrscheinlich.

Tabelle 4.2 gibt einige Beispiele der Berechnung des Druckes bei hohen Temperaturen. Die Ergebnisse der Druckbestimmung mit Rubin und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ unterscheiden sich hier teilweise deutlicher voneinander als bei Raumtemperatur. Als tatsächlicher Wert für den Druck wird hier das Ergebnis der Bestimmung mit $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$, ebenfalls mit der Unsicherheit von ± 2 % bzw. mindestens ± 0.2 GPa verwendet. Für eine Messreihe im Heizexperiment ohne Druckbestimmung mit $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ wird der Druck mit der Gleichung GO2005 berechnet und das Intervall der Unsicherheit mit ± 4 % bzw. mindestens ± 0.4 GPa angesetzt.

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der Druckbestimmungen bei hohen Temperaturen nach verschiedenen in der Literatur beschriebenen Verfahren. p^{GO2005} : Gleichung 4.5,¹¹ p^{DA1997} : Gleichung 4.6,¹⁰ p^* : verwendeter Wert.

T/K	Rubin		$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$		
	λ_{R1}/nm	$p^{\text{GO2005}}/\text{GPa}$	λ_{S1}/nm	$p^{\text{DA1997}}/\text{GPa}$	p^*/GPa
350(3)	698.48	10.44	688.27	10.88	10.8(2)
350(3)	701.91	20.39	690.77	20.07	20.1(4)
400(3)	698.29	8.94	687.76	8.95	9.0(2)
400(3)	702.54	21.32	690.95	20.70	20.7(4)
450(3)	697.73	6.38	687.14	6.58	6.6(2)
450(3)	702.60	20.55	690.85	20.35	20.4(4)
500(3)	697.50	4.75	686.52	4.13	4.1(2)
500(3)	698.12	6.52	687.08	6.35	6.4(2)
500(3)	703.05	20.94	690.65	19.65	19.7(4)
550 (3)	698.49	6.60	686.92	5.73	6.0(3)
550 (3)	700.70	13.01	688.36	11.32	11.3()

4.6 Frequenzverdoppelung

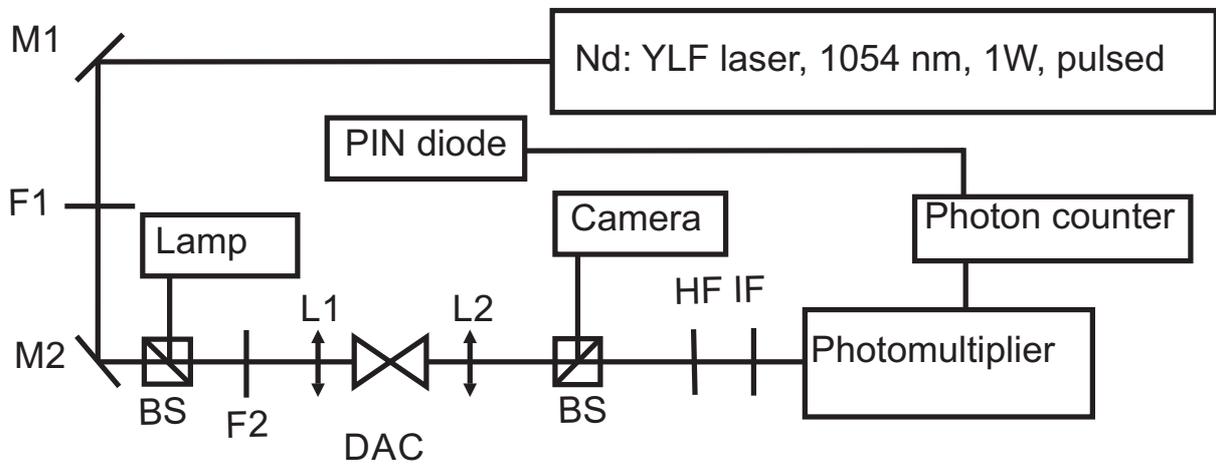


Abbildung 4.9: Schema des Aufbaus zur Messung der Frequenzverdoppelung. M: Spiegel, BS: Strahlenteiler, F: Filter, L: Linse, IF: Interferenzfilter, HF: harmonischer Filter (reflektiert die Grundwelle und ist transparent für zweite harmonische Welle).

Die Apparatur zur Messung der Frequenzverdoppelung ist in Abbildung 4.9 skizziert.²⁴ Die experimentelle Bestimmung der Frequenzverdoppelung erfolgt in Transmissionsgeometrie. Die Probe wird mit einem Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 1054 nm angeregt. Der Laser (Quantronix Falcon 217D) ist Q-Switch gepulst mit einer Pulslänge von ca. 130 ns und einer Wiederholrate von 1 kHz. Auf der laserabgewandten Seite der Probe sind diverse Filter im Strahlengang angeordnet, so dass keine Strahlung der anregenden Welle zum Detektor gelangt. Die Messung der Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung erfolgt mit der Kombination aus einem Photomultiplier (Hamamatsu R2949) und einem Photonen-zähler (Stanford Research Systems PS325). Zur Bestimmung des Strahlungsuntergrundes wird das Signal des Photomultipliers im Zeitraum zwischen den Laserpulsen ausgelesen.

4.7 Röntgendiffraktion

Die Sammlung der Röntgenpulverdiffraktionsdaten bei hohen Drücken wurde an der *Extreme Conditions Beamline* (P02.2) der PETRA III Synchrotronstrahlungsquelle des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) in Hamburg durchgeführt. Es wurde Röntgenstrahlung mit einer Energie von 42.7 keV (Wellenlänge 0.29036 Å) verwendet, der Strahldurchmesser war kleiner als $2 \times 2 \mu\text{m}$. Als Detektor diente ein Flächendetektor (PerkinElmer XRD 1621), der mit der Software *qxd* (G. Jennings, Advanced Photon Source) gesteuert wird. Der Abstand zwischen der Probe und dem Detektor betrug ca. 420 mm, die genaue Distanz wurde mit einem CeO_2 Standard (NIST 674a) kalibriert. Die Belichtungszeit der Diffraktogramme ist 60 s. Die Transformation der zweidimensionalen Beugungsbilder in integrierte Diffraktionsmuster wird mit der Software *fit2d*⁵² durchgeführt. Vor dieser Integration werden die intensiven Einkristall-Beugungsreflexe, die durch die Diffraction an Diamanten entstehen, manuell maskiert. Die manuelle Anpassung des Untergrundes erfolgt mit der Software *EXPGUI*.^{53,54} Eine schematische Darstellung dieser Datenreduktion ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Die LeBail-Anpassung⁵⁵ der so reduzierten Diffraktionsdaten erfolgt mit der Software *GSAS*^{53,54} und liefert als Ergebnis die Gitterparameter der Probe. Eine Strukturverfeinerung (Rietveld-Verfeinerung) mit den gewonnenen Daten ist nicht möglich, da die hierfür nötigen Intensitäten der Röntgenreflexe nicht zweifelsfrei bestimmt werden können. Durch die sehr feine Fokussierung des Röntgenstrahls wird die Beugung an einem sehr kleinen Probenvolumen durchgeführt.

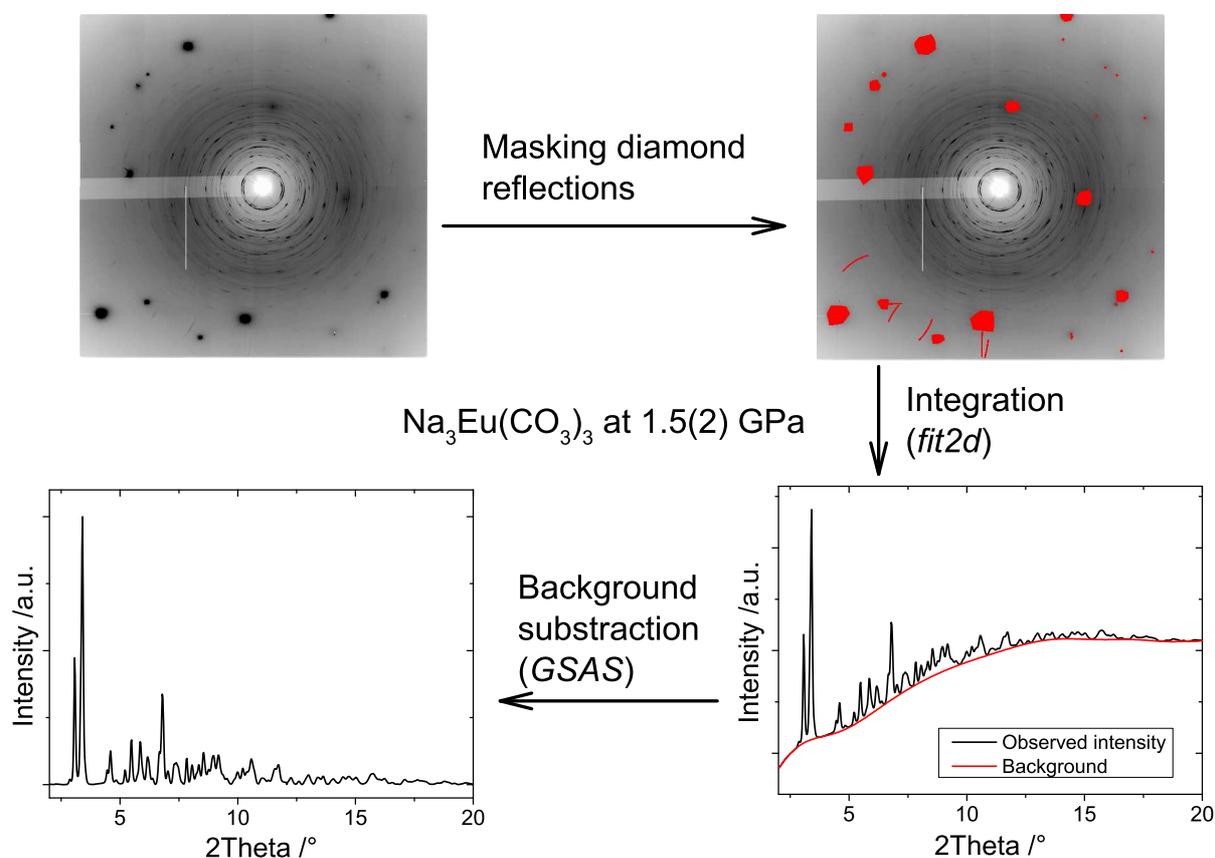


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Datenreduktion der Röntgenpulverdiffraktionsdaten

Effekte, wie eine zu hohe Korngröße oder Textur haben einen sehr starken negativen Einfluss auf die Zählstatistik. Eine Rotation der Probe wird durch die Verwendung der DAC verhindert. Ein weiterer Grund sind Absorptionseffekte der Diamanten. Abbildung 4.11 zeigt die Probenumgebung an der *Extreme Conditions Beamline*, der grüne Pfeil markiert den Weg der ankommenden primären Röntgenstrahlung.

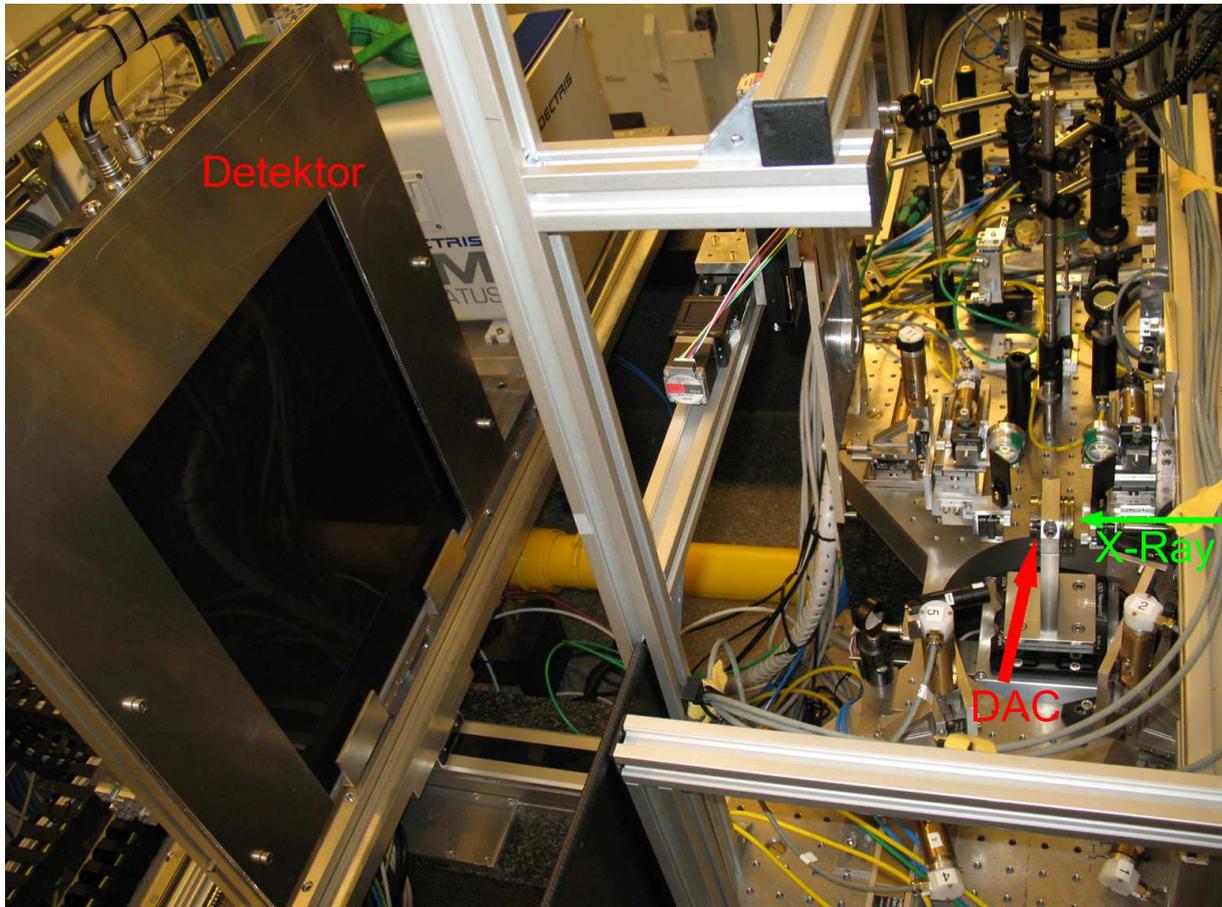


Abbildung 4.11: Probenumgebung an der Extreme Conditions Beamline an der PETRA III Synchrotronstrahlungsquelle. Der Grüne Pfeil symbolisiert den Röntgenprimärstrahl.

Kapitel 5

Rubin

5.1 Stand der Literatur

5.1.1 Kristallstruktur

Rubin ist mit Cr^{3+} -Ionen dotierter Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Korund kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$, die Kristallstruktur kann als eine leicht verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung der Sauerstoffionen beschrieben werden, die Aluminiumionen besetzen zwei Drittel der Oktaederplätze. Al_2O_3 und Cr_2O_3 sind isostrukturell und bilden Mischkristalle ohne Mischungslücke, beim Austausch von Aluminiumionen (Ionenradius 0.57 \AA) gegen die etwas größeren Chromionen (Ionenradius 0.64 \AA) erfolgt eine leichte Aufweitung des Gitters. Die Chromionen sind auf der c -Achse leicht in Richtung der unbesetzten Oktaederlücken verschoben. Die dreizählige Lagesymmetrie (C_3) der Kationen bleibt dabei erhalten. Durch die Dotierung mit Chromionen erhält der farblose Korund eine, je nach Chromgehalt, rote bis grüne Färbung. Bei Raumtemperatur wird $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bis zu einem Druck von 175 GPa beobachtet, bei Drücken über 100 GPa und Temperaturen oberhalb von 1000 K wurden Phasentransformationen beobachtet. Rubin ist folglich als Druckstandard in einem sehr weiten Druck- und Temperaturbereich einsetzbar.⁴¹

5.1.2 Optische Eigenschaften

Die d-Elektronenkonfiguration der Cr^{3+} Ionen ist $3d^3$. Die Kationen sind von einem leicht verzerrten oktaedrischen Ligandenfeld umgeben, was die charakteristische Aufspaltung der Energieniveaus (in t_{2g} und e_g) zur Folge hat. Im Grundzustand befinden sich die drei Elektronen in den t_{2g} -Orbitalen und es liegt ein high-spin Zustand vor. Durch die tatsächliche trigonale Verzerrung und die Spin-Bahn-Wechselwirkung sind die Energieniveaus weiter aufgespalten, das energetisch niedrigere Niveau (2E -Term) hat eine geringe Aufspaltung von 0.4 cm^{-1} , das um ca. 14000 cm^{-1} höher liegende Niveau (4A_2 -Term) ist in zwei Unterniveaus mit einer Differenz von 29 cm^{-1} aufgespalten. Das schematische Konfigurationskoordinatendiagramm (Abbildung 3.2) mit diesen Niveaus ist im Abschnitt 3.1 gegeben. Der elektronische Übergang zwischen 4A_2 und 2E ist die Ursache für das charakteristische $R_{1,2}$ -Doublett im Fluoreszenzspektrum des Rubins. Der Übergang ist sowohl nach dem Spin-Verbot als auch nach der Laporte-Regel verboten. Durch die Verzerrung und das Fehlen des Inversionszentrums kommt es zu einer Vermischung der Energiezustände. Der Übergang ist somit schwach erlaubt und besitzt eine lange Lebensdauer von einigen ms.

Mit steigender Temperatur können mehr der angeregten Chromionen in den etwas höher liegenden 4T_2 Zustand übergehen, der Übergang aus diesem in den Grundzustand ist erlaubt und hat eine kurze Lebenszeit. Folglich sinkt die Fluoreszenzlebenszeit der R -Linien mit steigender Temperatur, dies wird als „*thermal quenching*“ bezeichnet. Mit zunehmendem Druck wird der Energieunterschied zwischen den zwei angeregten Zuständen 4T_2 und 2E größer. Dadurch werden die geschwindigkeitsbestimmenden Energietransferprozesse, die zwischen der Anregung und dem strahlenden Übergang von 4A_2 nach 2E stattfinden, langsamer und die Fluoreszenzlebenszeit der R -Linien steigt an.^{15,41,43} Detaillierte Energieniveaudiagramme sowie die Abhängigkeit der Lage der Energieniveaus vom Druck sind in den Arbeiten von Sato-Sorensen¹⁹ und Eggert et al.²⁰ zu finden.

5.2 Experimente

5.2.1 Beschreibung der Proben

Für die Messung der Fluoreszenzeigenschaften wurde kommerziell erhältlichches Rubinpulver (Firma easylab, Reading, UK) verwendet. Die einzelnen Kristalle dieses Pulvers haben eine blassrosa Färbung und besitzen keine definierte Form, die Korngrößen bewegen sich im Bereich bis maximal ca. 30 μm . Für die Experimente wurden möglichst isometrische Kristalle mit Größen von ca. 5 μm bis 10 μm ausgewählt. Der Chromgehalt der Proben ist nicht bekannt, der Händler konnte auf Anfrage keine Angaben dazu machen. Es bestand nicht die Möglichkeit, den Dotierungsgrad im Rahmen dieser Arbeit zu bestimmen. Es ist nicht bekannt, ob die Proben homogen mit Cr^{3+} dotiert sind, die im Folgenden präsentierten Ergebnisse lassen vermuten, dass dies nicht der Fall ist und sich der Chromgehalt einzelner Körner unterscheidet.

5.2.2 Experimente bei Umgebungsdruck

Für die temperaturabhängige Messung der Fluoreszenzlebenszeit bei Raumdruck wurden einige Rubinkristalle mechanisch zwischen zwei dünnen Glasplatten (Deckgläser) fixiert und mit der externen Heizung geheizt. Dabei wurde ein metallischer Halter von der Größe und Form einer DAC verwendet, womit die Probe in einem vergleichbaren thermischen Kontakt mit der Heizung steht, wie in einer DAC. Die Lebenszeit und Wellenlänge der R_1 -Fluoreszenzlinie wurde beim Erhöhen der Temperatur zwischen 300 K und 550 K mit Temperaturschritten von 25 K bestimmt. Nach jeder Temperaturerhöhung wurde etwa 10 Minuten bis zur Messung gewartet, um die ausreichende Temperierung der Probe zu gewährleisten.

5.2.3 Experimente bei hohem Druck

Für die Messung der Fluoreszenzlebenszeit bei hohem Druck wurden Rubinkristalle wie in Kapitel 4.1 beschrieben in DACs geladen. Es wurden Messreihen an mehreren DAC Ladungen in verschiedenen Druck- und Temperaturbereichen durchgeführt. Für die Messreihen bei hohen Drücken und Temperaturen unter Verwendung der externen Heizung wurden in die DAC neben den Rubinkörnern kompaktiertes Pulver von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ geladen. Bei einem Teil der Experimente wurde die in Frankfurt hergestellte $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ Probe verwendet und auch die Lebenszeit der S_1 -Fluoreszenzlinie bestimmt (näheres dazu siehe

Kapitel 6). Die Proben wurden so in der Probenkammer positioniert, dass sie räumlich von einander getrennt sind. Auf Grund der Verformung des Probenraumes im Laufe der Experimente, besonders bei Heizexperimenten, war es jedoch nicht in jedem Fall gegeben, dass die Proben immer separiert waren und getrennt von einander anzuregen waren. Im Falle einer Messreihe wurde nur Rubin geladen, dadurch ist Druckbestimmung bei hoher Temperatur mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Während der meisten Experimente an weiteren Proben ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$) wurde ebenfalls die Lebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie bei Raumtemperatur und hohen Drücken gemessen.

Bei externem Heizen der DAC tritt ein Druckverlust auf. Dieser Druckverlust ist bei den verwendeten Boehler-DACs stark ausgeprägt. Der Grund dafür liegt in der thermischen Ausdehnung der einzelnen Komponenten, und einer Relaxation der zum Druckaufbau deformierten Metallplatten. Dadurch wird der Anpressdruck auf die Diamantstempel und somit auch auf die Probenkammer verringert. Daher sind bei hohen Temperaturen keine sehr hohen Drücke erreichbar. Um die Fluoreszenzlebenszeit bei möglichst vielen unterschiedlichen (p, T) -Bedingungen messen zu können, wurde bei unterschiedlichen Startdrücken begonnen zu heizen. Die Temperatur wurde in Schritten von 25 K oder 50 K bis zu einer Maximaltemperatur von 600 K erhöht. Eine höhere Temperatur ist nicht möglich, da der Kleber zur Fixierung der Diamanten darüber seine Stabilität verliert. Ein Teil der Messungen wurde während des Absenkens der Temperatur durchgeführt, um eventuelle Hystereseffekte zu untersuchen. Zwischen Temperaturänderung und Messung der Fluoreszenzlebenszeit wurde etwa 15 Minuten gewartet, damit sich Temperatur und Druck in der Probenkammer einstellen konnten.

Die einzelnen DAC-Ladungen wurden unterschiedlich vielen Heizzyklen unterzogen, je nachdem ob die Probenkammer im *gasket* nach einer Druckerhöhung ihre Stabilität

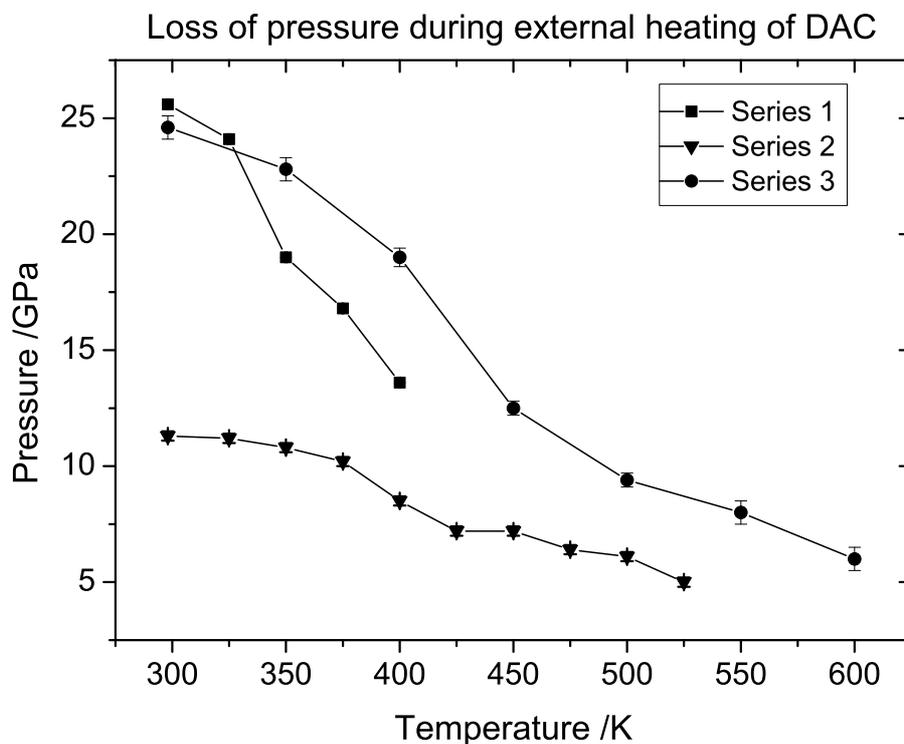


Abbildung 5.1: Beispiele für die Veränderung der Druckes während der externen Heizung der Boehler-DAC bei unterschiedlichen Startdrücken.

behielt. Eine starke Verformung der Probenkammer führt dazu, dass das *gasket* reißen kann, was oftmals die Zerstörung der Diamanten zur Folge hat. In Abbildung 5.1 ist die Veränderung des Druckes während der Erhöhung der Temperatur anhand von drei Beispielen mit unterschiedlichen Startdrücken dargestellt. Im Anhang B ist eine Übersicht der Ladungen gegeben. Dort sind in tabellarischer Form die gemessenen Wellenlängen und Fluoreszenzlebenszeiten der R_1 -Linie zusammengestellt.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Fluoreszenzlebenszeit bei Raumbedingungen und Fehlerabschätzung

Die Fluoreszenzlebenszeit der unterschiedlichen verwendeten Rubinkristalle wurde bis auf sehr wenige Ausnahmen vor dem Gasladen der DACs bei Raumbedingungen gemessen. Aus den an 16 unterschiedlichen Proben gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten im Bereich von 2.63(6) ms bis 3.30(5) ms ergibt sich ein arithmetisches Mittel von 3.0 ms mit einer Standardabweichung von 0.2 ms. Dieser Wert stimmt mit den in der Literatur veröffentlichten Daten überein. Sato-Sorensen¹⁹ gibt einen Wert von ca. 3.1 ms bei einem Chromgehalt von 0.03 Gewichts-%, bzw. 2.6 ms bei einem Chromanteil von etwa 1 Gewichts-%, andere Literaturwerte sind 3.3 ms (0.5 Gewichts-% Cr^{3+} , Eggert et al.⁵⁶), 3.04 ms (0.1 % Cr^{3+} , Urosevic et al.⁵⁷) und 3.5 ms (ca. 0.06 Gewichts-% Cr^{3+} , Merkle et al.⁵⁸). Brown⁵⁹ zeigte, dass die Lebenszeit vom Chromgehalt abhängt, für einen Anteil von 0.02 Gewichts-% gibt der Autor bei Raumbedingungen einen Wert von ca. 3.4 ms, laut dieser Referenz steigt die Fluoreszenzlebenszeit bei einem Chromanteil von 0.4 Gewichts-% auf etwa 4.8 ms an. Bei einem hohen Dotierungsgrad von etwa 5 Gewichts-% fällt die Lebensdauer der Fluoreszenz auf einen Wert von 0.8 ms ab. Pflitsch et al.⁶⁰ untersuchten den Einfluss des Chromgehalts auf die Fluoreszenzlebenszeit an ca. 2 μm dicken Rubinschichten. Die Autoren beobachteten ebenfalls einen Anstieg der Fluoreszenzlebenszeit von ca. 2 ms bei einem Chromgehalt von bis zu etwa 1 Gewichts-% auf einen Wert von 2.7 ms bei einem Chromgehalt von ca. 2.5 Gewichts-%. Bei höheren Chromanteilen in den Proben nimmt die beobachtete Lebenszeit der Fluoreszenz schnell ab, bei ca. 11 Gewichts-% wird ein Wert von 0.03 ms angegeben. Diese Daten lassen den Schluss zu, dass eine Streuung der Werte der Fluoreszenzlebenszeit wenigstens zum Teil auf einen unterschiedlichen Chromgehalt der verschiedenen Rubine zurückgeführt werden kann.

Brown⁵⁹ zeigte ferner, dass die Abhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit vom Chromgehalt bei tiefen Temperaturen sehr viel stärker ausgeprägt ist. Bei einer Temperatur von 77 K beträgt die Fluoreszenzlebenszeit etwa 5 ms bei einem Chromgehalt von ca. 0.001 Gewichts-%. Sie steigt auf einen Wert von ca. 13 ms bei 0.4 Gewichts-% Chromanteil und hat bei sehr hohen Chromanteilen den gleichen Wert wie bei Raumtemperatur.

Reproduzierbarkeit und Unsicherheit

Wie im Kapitel 4 beschrieben sind die einzelnen Datenpunkte der Fluoreszenzlebenszeit das Ergebnis einer Mittelung von jeweils mindestens drei aufeinanderfolgenden Messungen. Die durchschnittliche Standardabweichung aller dieser Experimente ist kleiner als 2.5 %. Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit der Experimente bezüglich des verwendeten Aufbaus wurde an einer Probe bei konstanten Bedingungen an fünf aufeinanderfolgenden

Tagen die Fluoreszenzlebenszeit bestimmt. Die Probe stand über den betrachteten Zeitraum unter einem konstanten Druck von 10.2(2) GPa bei einer Temperatur von 298(3) K. Die gemessene Fluoreszenzlebenszeit liegt im Bereich von 6.16(6) ms und 6.61(5) ms, der Mittelwert ist 6.34 ms mit einer Standardabweichung von 0.2 ms, entsprechend etwa 3 %.

Die Streuung der Messergebnisse der Fluoreszenzlebenszeit wie in Abbildung 5.2 für alle Messungen bei Raumtemperatur dargestellt, hängt primär vom unterschiedlichen Chromgehalt der einzelnen Rubine ab. In der Abbildung sind alle Messpunkte bei Raumtemperatur, die im Rahmen dieser Arbeit gesammelt wurden, mit denen aus der Literatur^{19,56–58} zusammen dargestellt. Eggert et al.⁵⁶ führt die starke Streuung bei hohem Druck auf die nicht hydrostatischen Bedingungen seiner Experimente bei hohen Drücken zurück. Durch die Anhydrostatizität variiert das Ausmaß der trigonalen Verzerrung des Koordinationspolyeders der Chromionen. Der Unterschied der Daten zu denen von Sato-Sorensen¹⁹ wird mit dem differierenden Chromgehalt begründet. Als Fazit kann für die experimentelle Unsicherheit der gesammelten Fluoreszenzlebenszeiten ein Wert von 3 % angenommen werden. Die Fehlerbalken in allen Abbildungen beziehen sich auf die Standardabweichung der Mittelung der einzelnen Messungen.

5.3.2 Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei Raumtemperatur

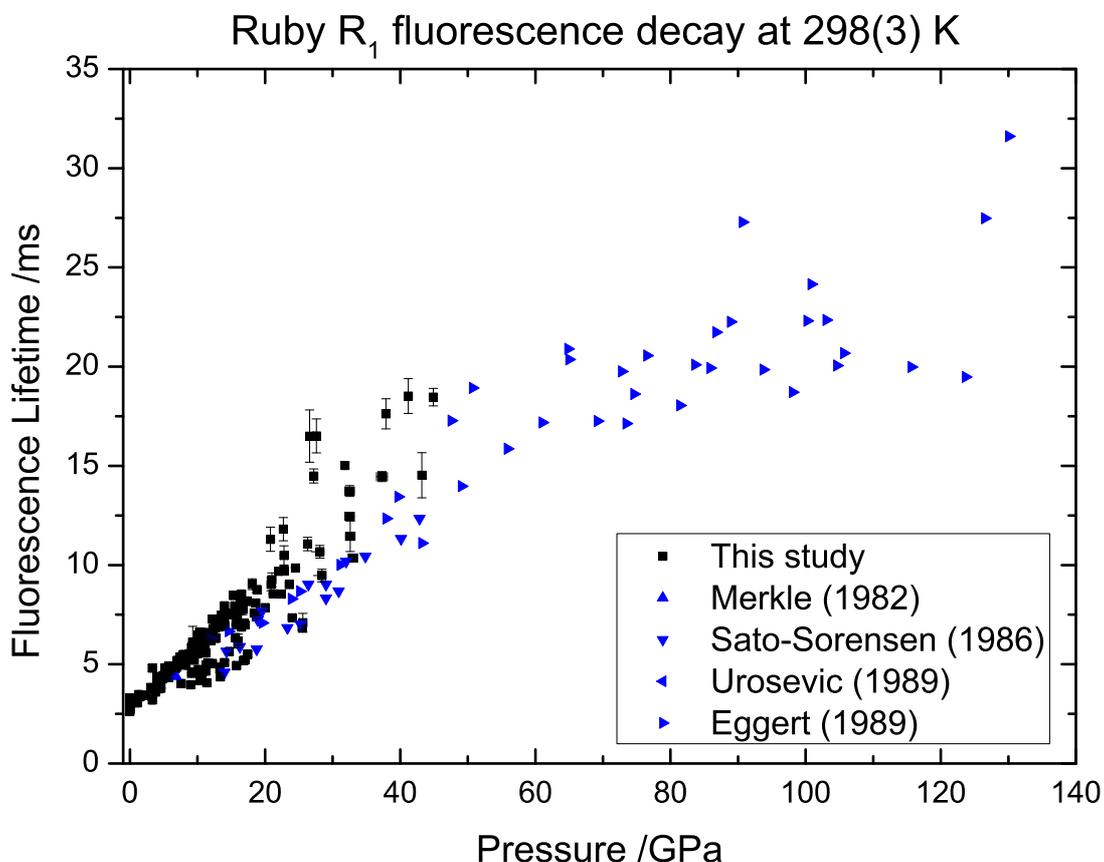


Abbildung 5.2: Lebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie von Rubin bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Druck. Ergebnisse dieser Studie und Daten aus der Literatur.^{19,56–58}

Abbildung 5.2 zeigt die Abhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit der R_1 -Linie aller gemessenen Daten bei einer Temperatur von 298(3) K inklusive Literaturdaten.^{19,56–58} Aus der Literatur ist bekannt, dass die Fluoreszenzlebenszeit bei Raumtemperatur $\tau(p, T = 298 \text{ K})$ bis etwa 50 GPa linear von Druck abhängt. Dieses Verhalten wird mit der folgenden Gleichung 5.1 beschrieben.

$$\tau(p, T = \text{const.}) = \tau_{0, T = \text{const.}} + s_T p \quad (5.1)$$

Dabei ist der Achsenabschnitt $\tau_{0, T = \text{const.}}$ die berechnete Fluoreszenzlebenszeit bei der betrachteten konstanten Temperatur, hier bei Raumbedingungen. Der Parameter s_T beschreibt die lineare Druckabhängigkeit bei der Temperatur T . Die Steigungsparameter s_{298} , die in der Literatur angegeben werden, unterscheiden sich deutlich voneinander, die Werte liegen im Bereich von 0.22(1) ms/GPa (Sato-Sorensen¹⁹ Daten bis etwa 40 GPa) bis 0.312(5) ms/GPa (Urosevic et al.⁵⁷, Daten bis ca. 18 GPa). Die Ursache dafür ist, dass der Steigungsparameter genauso wie die Lebenszeit bei Raumbedingungen vom Chromgehalt der individuellen Rubine abhängig ist. Dies zeigt sich bei der separaten Betrachtung der Daten einzelner Messreihen, wie es in Abbildung 5.3 anhand von sechs Beispielen dargestellt ist. Alle einzelnen Datensätze können gut durch die Anpassung der Funktion 5.1 beschrieben werden. Die Streuung der Datenpunkte um die jeweilige angepasste Gerade ist gering. Zur Verdeutlichung der Unterschiede in der Steigung und der Fluoreszenzlebenszeit bei Raumdruck sind die Datensätze, trotz unterschiedlichem Wertebereich, mit der gleichen Skalierung der Achsen dargestellt. Die Parameter der linearen Anpassungsfunktion sind jeweils in den Abbildungen angegeben. Es fällt auf, dass offenbar kein direkter Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzlebenszeit bei Raumdruck und dem Parameter s_{298} besteht.

Anhand der gezeigten Messreihen können einige Eigenschaften der Fluoreszenzlebenszeit, die für eine Verwendung als Druck- und Temperatursensor wichtig sind, gezeigt werden. Dazu sollen hier die Bedingungen der jeweiligen Messungen näher betrachtet werden. Die Serien A2 und K2 wurden vollständig bei Raumtemperatur durchgeführt, bei letzterer wurden die Daten während der Erhöhung und der Absenkung des Druckes aufgezeichnet. Bei den vier anderen Messreihen wurde die externe Heizung verwendet, zwischen der Messung der gezeigten Raumtemperaturdaten wurden die Proben geheizt und der Druck wie oben beschrieben angepasst, die genaue Reihenfolge der Druck- und Temperaturschritte ist im Anhang B tabelliert. Es zeigt sich, dass das zwischenzeitliche Erhitzen der Proben, wie auch das Absenken des Druckes keinen deutlichen Einfluss auf die Fluoreszenzlebenszeit haben, es ist keine Hysterese festzustellen.

Abbildung 5.4 zeigt alle Daten im Druckbereich bis 40 GPa, inklusive der Daten aus der Literatur.^{19,56–58} Die Anpassung an alle in der Abbildung gezeigten Datenpunkte einschliesslich der Literaturwerte (mit Ausnahme der fünf als offene Symbole gezeichneten Datenpunkte bei hohen Drücken) liefert eine berechnete Fluoreszenzlebenszeit bei Raumbedingungen $\tau_{0, T = 298 \text{ K}}$ von 3.1(1) ms und einen Steigungsparameter s_{298} von 0.243(7) ms/GPa. Die berechnete Fluoreszenzlebenszeit stimmt gut mit dem Mittelwert der gemessenen Werte überein. Der Fehlerwert aus der linearen Regression gibt die tatsächliche Bandbreite des Steigungsparameters nicht wieder. Der Steigungsparameter gibt einen guten Mittelwert der verschiedenen Werte der einzelnen Proben (Messreihen). Die durchbrochenen Geraden zeigen die linearen Steigungsparameter von 0.20 ms/GPa und 0.30 ms/GPa bei gleichem $\tau_{0, T = 298 \text{ K}}$. Zwischen diesen beiden Werten liegt die deutliche Mehrheit der Steigungsparameter der individuellen Anpassungen. Trotz der Vernachläss-

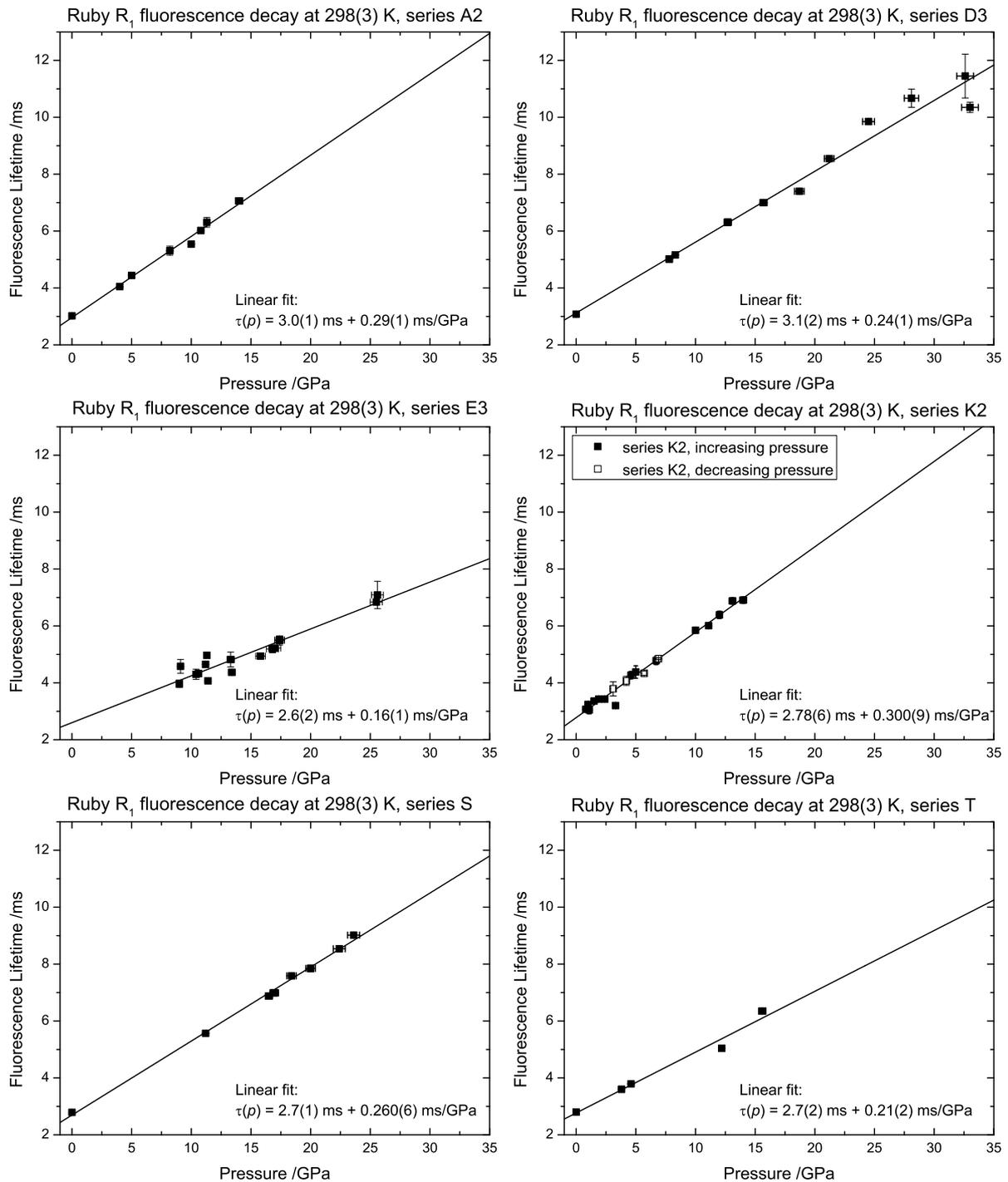


Abbildung 5.3: Lebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie von Rubin bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Druck, Ergebnisse einzelner Messreihen an unterschiedlichen Rubinen. Die durchgezogenen Linien sind die Anpassungen der Gleichung 5.1 an die Daten.

sigung der Variabilität von $\tau_{0,T=298\text{K}}$ deckt der Bereich zwischen diesen beiden Geraden einen großen Teil der Menge der experimentellen Datenpunkte ab. Für die Gesamtheit der Daten kann daher ein Wert von 0.025 ± 0.005 ms/GPa für den Steigungsparameter angegeben werden.

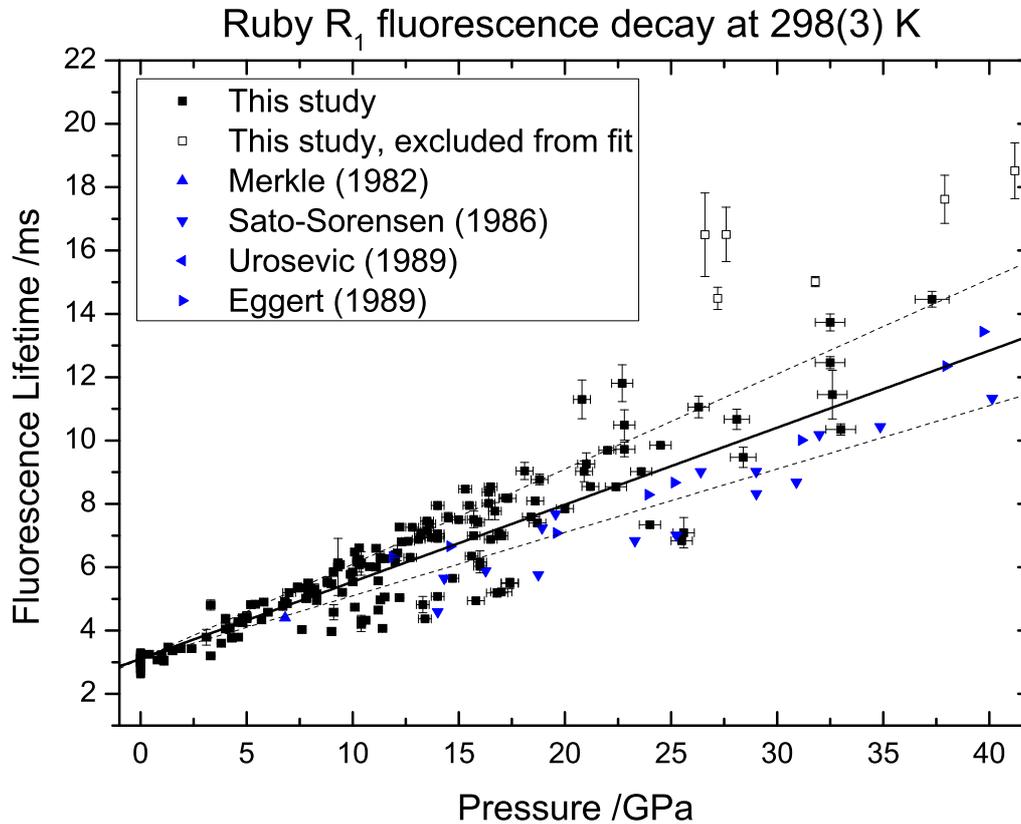


Abbildung 5.4: Lebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie von Rubin bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Druck, Ergebnisse dieser Arbeit sowie Daten aus Ref.^{19,56–58} Die durchgezogene Linie ist die lineare Anpassung aller dargestellten Datenpunkte (ausgenommen leere Symbole) an die Gleichung 5.1 mit einer Steigung von $0.243(7)$ ms/GPa, die durchbrochenen Linien stellen die gleiche Funktion mit Steigungen von 0.20 ms/GPa bzw. 0.30 ms/GPa dar.

5.3.3 Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei hoher Temperatur

Die Messungen der Fluoreszenzlebenszeit der R_1 -Linie bei hohen Drücken und Temperaturen wurden an acht unterschiedlichen Proben durchgeführt. In Abbildung 5.5 ist die Druckabhängigkeit bei unterschiedlichen konstanten Temperaturen dargestellt. Die Geraden sind die Anpassungen der Gleichung 5.1 an die Daten. Bei den Temperaturen bis 400 K fällt auf, dass die Datenpunkte einer Messreihe (Serie B3) eine unterschiedliche lineare Druckabhängigkeit zu den restlichen Daten zeigen. Dieser Effekt ist weniger stark ausgeprägt als bei Raumtemperatur und nimmt mit steigender Temperatur offensichtlich ab. Bei einer Temperatur von 450 K ist nur ein einzelner Punkt der betreffenden Messreihe (B3) vorhanden, da sich dieser jedoch ins Ensemble der restlichen Daten einfügt, ist er nicht gesondert hervorgehoben. Bei den Temperaturen bis 400 K sind die durchgezogenen Linien jeweils die Anpassungen an die Messreihe B3 bzw. den gesamten Rest

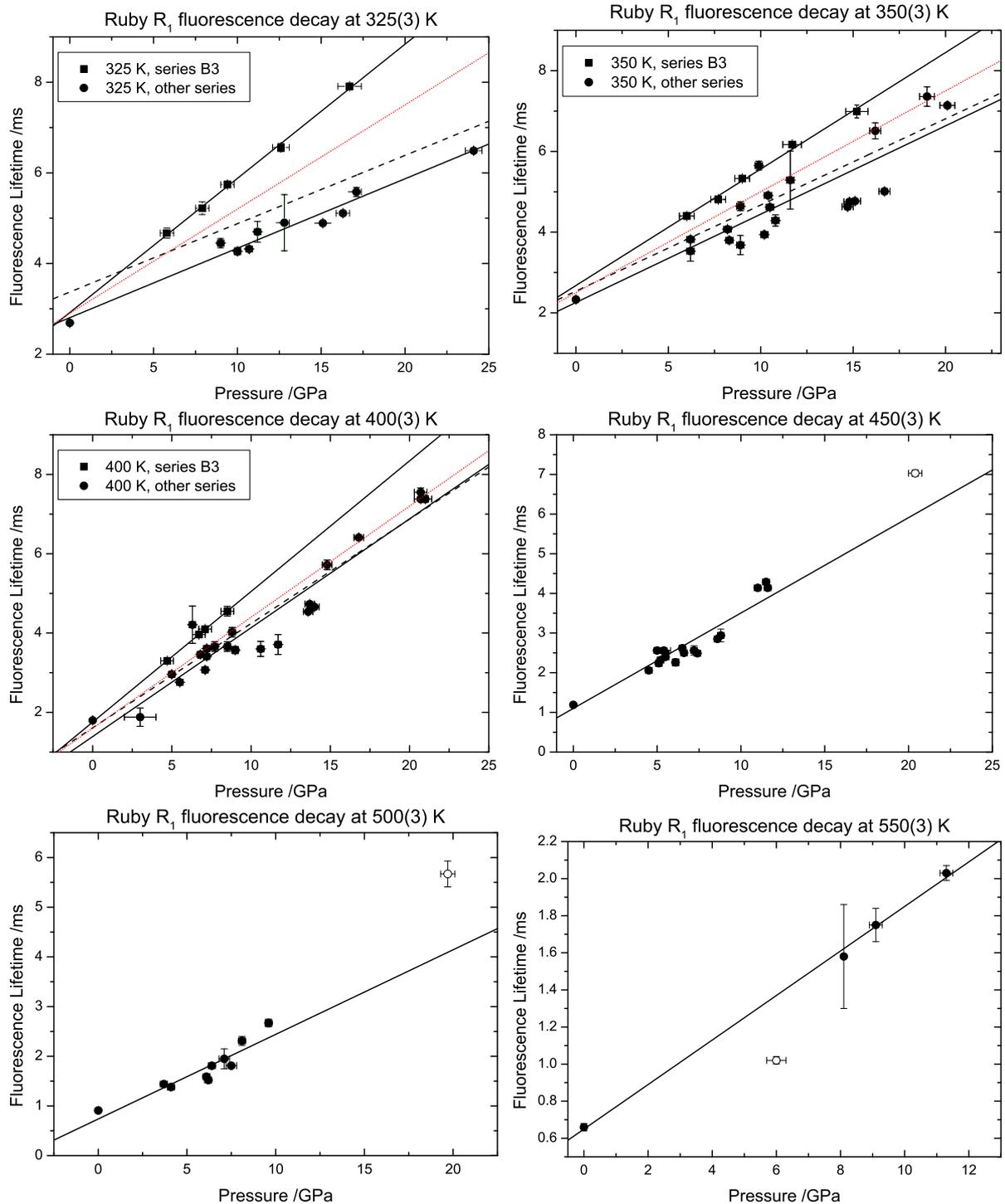


Abbildung 5.5: Lebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie von Rubin bei konstanten hohen Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck. Die Linien sind die Anpassungen der linearen Funktion 5.1 an die Daten, bis zu einer Temperatur von 400 K ist die Anpassung an die Datenpunkte der Messreihe B3 sowie die der restlichen Messreihen separat als durchgezogene Linie dargestellt, die unterbrochene Linie ist die Anpassung an alle Daten. Die rote Linie ist anhand der Parameter aus Tabelle 5.1 gezeichnet. Bei höheren Temperaturen wurde die Anpassung an alle Datenpunkte, mit Ausnahme der als offene Symbole gezeichneten, vorgenommen.

der dargestellten Daten. Die unterbrochenen Linien sind die Anpassung der Funktion an die Gesamtheit der Daten. In rot ist eine Gerade mit einer mittleren Steigung dargestellt, vergleichbar mit der gemittelten Gerade durch die Daten bei Raumtemperatur. Bei den höheren Temperaturen ist eine Anpassung an alle Datenpunkte möglich, wobei die mit offenen Symbolen dargestellten Datenpunkte nicht einbezogen wurden.

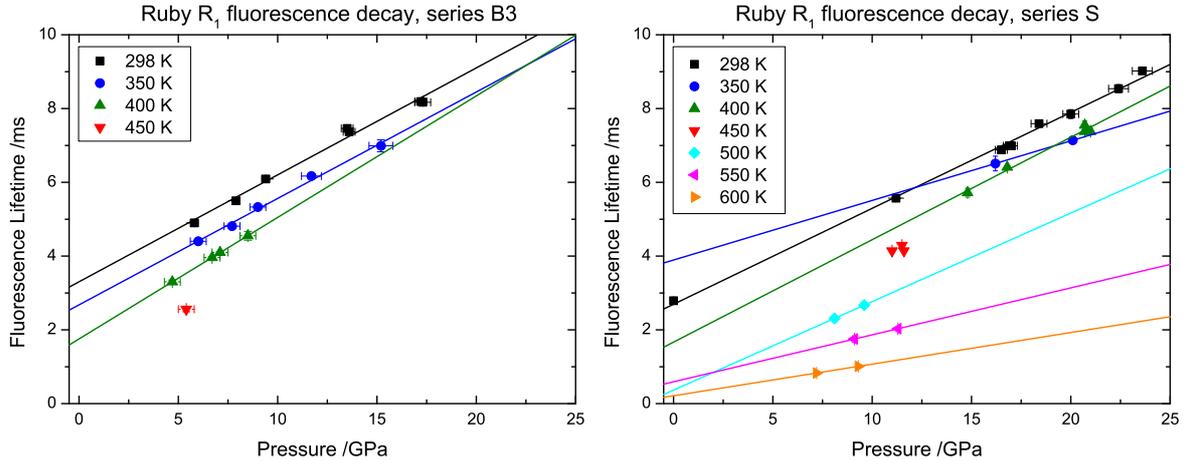


Abbildung 5.6: Lebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie von Rubin bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen hohen Temperaturen, die Daten unterschiedlicher Messreihen sind einzeln dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind die Anpassungen der Gleichung 5.1 an die Datenpunkte einer bestimmten Temperatur.

Abbildung 5.6 zeigt in getrennten Diagrammen die Datenpunkte zweier verschiedener Messreihen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Fluoreszenzlebenszeit mit steigender Temperatur abnimmt. Die Druckabhängigkeit der Lebenszeit bei konstanter Temperatur ist, wie auch aus Abbildung 5.5 zu entnehmen ist, bis zu einer Temperatur von etwa 450 K im Rahmen der Unsicherheit konstant bei einem Wert um 0.25 ± 0.05 ms/GPa. Bei höheren Temperaturen fällt der Steigungsparameter der linearen Anpassungen auf einen Wert von 0.10 ms/GPa ab. Dabei ist zu beachten, dass bei einer Temperatur von 600 K nur zwei Messwerte vorhanden sind. Die Änderung des Steigungsparameters s_T mit der Temperatur ist in Abbildung 5.7 graphisch dargestellt. Die Zahlenwerte, sowie die berechnete Fluoreszenzlebenszeit $\tau_{0,T}$, die sich aus den Achsenabschnitten der Anpassungsgeraden ergeben, sind in Tabelle 5.1 gegeben.

5.3.4 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei Umgebungsdruck

Die gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten bei Umgebungsdruck, sowie die berechneten Werte $\tau_{0,T}$ in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 5.8 aufgetragen. Zusätzlich sind in der Abbildung Daten aus der Literatur^{15,19,60} eingezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit der R_1 -Linie bei Umgebungsdruck ist im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 620 K durch eine exponentielle Gleichung der Form 5.2 beschreibbar.^{19,60}

$$\tau(p = \text{const.}, T) = \tau_{T_0, p = \text{const.}} \cdot \exp[a(T - T_0)] \quad (5.2)$$

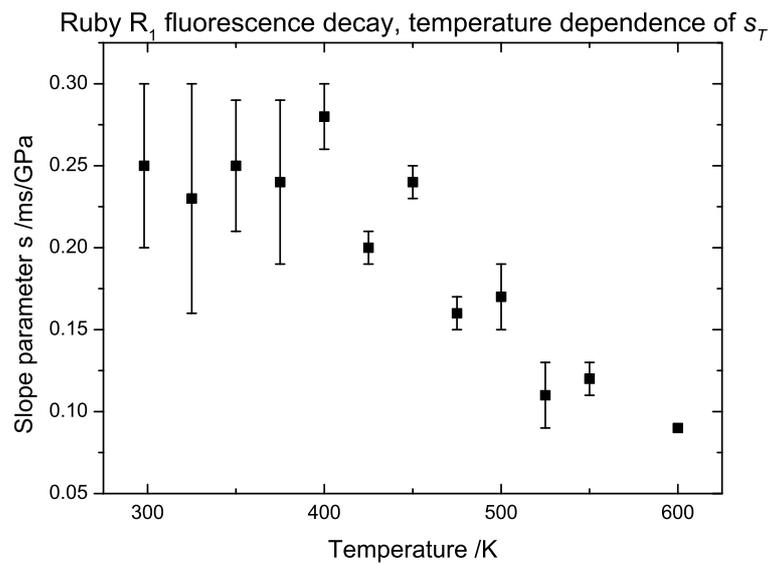


Abbildung 5.7: Steigungsparameter s_T der Lebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie von Rubin bei Temperaturen zwischen 298 K und 600 K.

Dabei ist $\tau_{T_0, p=\text{const.}}$ die Fluoreszenzlebenszeit bei Temperatur T_0 (Raumtemperatur). Die Anpassung der experimentellen Daten liefert eine berechnete Lebenszeit $\tau_{T_0, p=0.0001}$ von 3.1(1) ms, die sehr gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt, der exponentielle Parameter a hat einen Wert von $-0.0059(2) \text{ K}^{-1}$. Die rote Kurve zeigt die Anpassung der Funktion an alle Werte inklusive der Literaturdaten bis zu einer Temperatur von 620 K, die Parameter unterscheiden sich nicht signifikant, $\tau_{T_0, p=0.0001}$ ist 3.3(1) ms, der Parameter

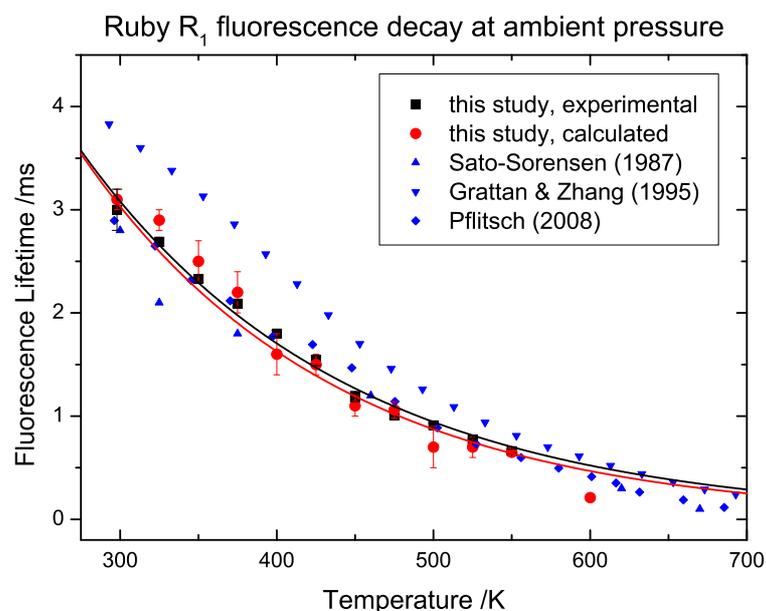


Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit der Lebenszeit der R_1 Fluoreszenzlinie von Rubin bei Umgebungsdruck. Experimentell bestimmte, sowie nach Gleichung 5.1 berechnete Werte und Daten aus der Literatur.^{15,19,60} Die schwarze Kurve ist die Anpassung der Gleichung 5.2 an die experimentellen Daten dieser Arbeit, die rote Kurve ist die Anpassung an alle gezeigten experimentellen Daten inklusive der Literaturwerte.

Tabelle 5.1: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit der Rubin R_1 -Linie, berechnete Fluoreszenzlebenszeit $\tau_{0,T}$ und Steigungsparameter s_T bei unterschiedlichen Temperaturen.

T /K	$\tau_{0,T}$ /ms	s_T /ms/GPa	Bemerkung
298	3.1(1)	0.25(5)	gemittelte Steigung, siehe Text
325	2.9(1)	0.23(7)	gemittelte Steigung, siehe Text
350	2.5(2)	0.25(4)	gemittelte Steigung, siehe Text
375	2.2(2)	0.24(5)	gemittelte Steigung, siehe Text
400	1.6(2)	0.28(2)	gemittelte Steigung, siehe Text
425	1.5(1)	0.20(1)	
450	1.1(1)	0.24(1)	
475	1.06(8)	0.16(1)	
500	0.7(2)	0.17(1)	
525	0.7(1)	0.11(2)	
550	0.65(3)	0.12(1)	
600	0.21	0.09	

a hat einen Wert von $-0.0059(3) \text{ K}^{-1}$. Dies ist nicht in Übereinstimmung mit der Literatur, Sato-Sorensen¹⁹ und Pflictsch et al.⁶⁰ geben den Parameter mit $-0.0075(5) \text{ K}^{-1}$, bzw. -0.0071 K^{-1} an. Der Vergleich der experimentellen Daten mit der Literatur zeigt, dass sich die Differenzen zwischen den Datensätzen bei Temperaturen oberhalb etwa 450 K verringern. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass sich die Fluoreszenzlebenszeiten unterschiedlicher Proben bei hohen Drücken in diesem Temperaturbereich angleichen.

5.3.5 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei hohen Drücken

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete externe Heizung der DAC erlaubt es nicht, gleichzeitig einen bestimmten Druck und eine bestimmte Temperatur einzustellen. Dadurch stehen nicht genügend einzelne Datenpunkte zur Verfügung, um die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei bestimmten hohen Drücken zu ermitteln. Zur Abschätzung der Temperaturabhängigkeit bei hohen Drücken werden daher die R_1 -Fluoreszenzlebenszeiten in Intervallen von $p \pm 1$ GPa untersucht. In Abbildung 5.9 sind die Fluoreszenzlebenszeiten der Druckintervalle 7 ± 1 GPa bzw. 12 ± 1 GPa in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Kurven sind die Anpassungen der Funktion 5.3 an die jeweiligen experimentellen Datenpunkte. Aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeit der gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten von der Chromkonzentration des Rubins bei Temperaturen unter 450 K und dem Druckintervall von 2 GPa zeigen die Werte bei den jeweiligen Temperaturen eine deutliche Streuung. Im rechten Teil der Abbildung ist die exponentielle Abhängigkeit der Werte von der Temperatur zu erkennen. Bis zum Druckintervall von 12 ± 1 GPa stehen experimentelle Daten bis zu einer Temperatur von mindesten 525 K zur Verfügung, im Druckintervall von 13 ± 1 GPa stehen Datenpunkte bis zu einer Temperatur von 425 K zu Verfügung. Bei höheren Drücken ist die Menge der Datenpunkte nicht ausreichend, um eine Anpassung durchzuführen. In den Druckintervallen 2 ± 1 GPa und 3 ± 1 GPa stehen ebenfalls nicht genügend experimentelle Daten für eine Anpassung zur Verfügung. Die Parameter τ_0 und a der durchgeführten Anpassungen sind in Abbildung

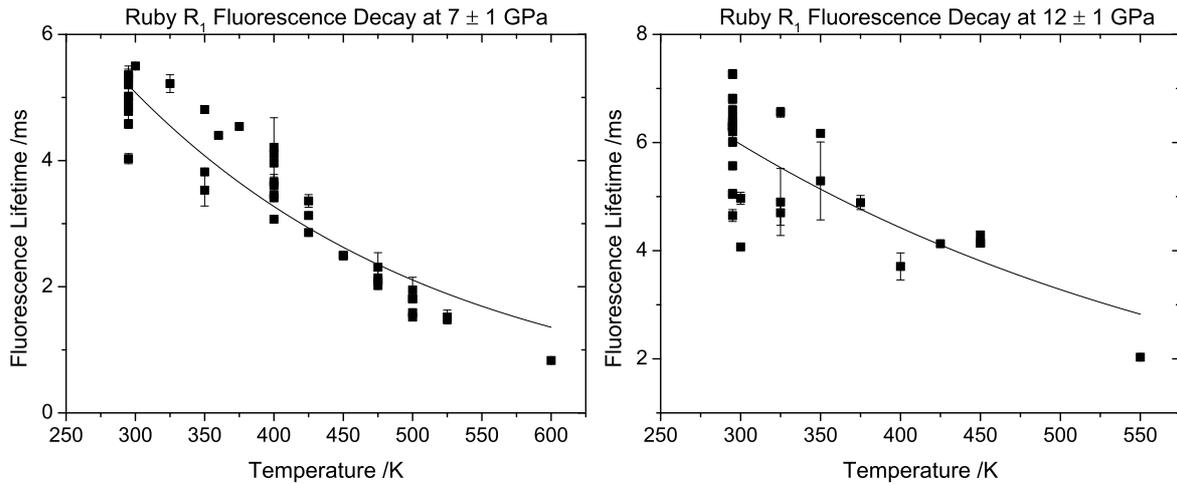


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie von Rubin bei Drücken in den Bereichen von 7 ± 1 GPa und 12 ± 1 GPa. Die schwarze Kurve ist die Anpassung der Gleichung 5.2 an die experimentellen Daten.

5.10 in Abhängigkeit des Druckes dargestellt. Die jeweiligen Unsicherheiten der Anpassung sind als Fehlerbalken eingezeichnet. Die rote gestrichelte Linie ist die lineare Anpassung der experimentellen Daten bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 5.4). Die Werte des Parameters τ_0 , der berechneten Fluoreszenzlebenszeit bei Raumdruck, stimmen gut mit der Anpassungsgerade der experimentellen Daten überein. Der exponentielle Parameter a hat im Druckintervall von 1 ± 1 GPa einen Wert von -0.006 K^{-1} , dies stimmt gut mit dem Wert bei Raumtemperatur überein (siehe voriger Abschnitt). Bei höheren Drücken steigt der Wert des Parameters an. In den Druckintervallen zwischen 4 ± 1 GPa und 13 ± 1 GPa steigt der Wert des Parameters von -0.0046 K^{-1} auf -0.0028 K^{-1} an. Aufgrund der

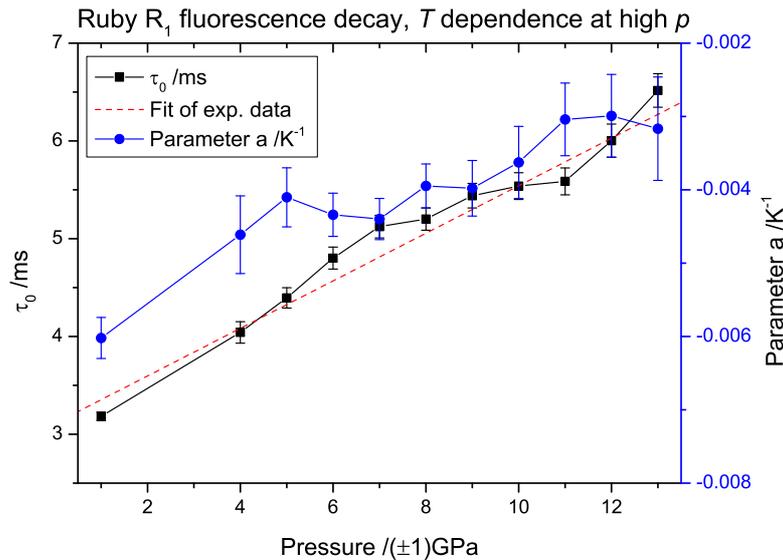


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie von Rubin bei Drücken bis 13 GPa. Anpassungsparameter der Funktion 5.2 an die experimentellen Daten, jeweils in einem Druckbereich von $p \pm 1$ GPa Die rote Linie ist die Druckabhängigkeit der experimentellen Daten bei Raumtemperatur.

starken Streuung der verwendeten experimentellen Daten und den daraus resultierenden hohen Unsicherheiten in den Anpassungen sollte für den Parameter in diesem Bereich ein konstanter Wert von $-0.0035(10) \text{ K}^{-1}$ angenommen werden.

5.3.6 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit

Die gemeinsame Beschreibung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit kann durch die Kombination der entsprechenden einzelnen Gleichungen (5.1 und 5.2) erfolgen. Die beiden Gleichungen 5.3 und 5.4 erfüllen dabei die Bedingung, dass sie sich bei Umgebungsdruck zu Gleichung 5.2 bzw. bei Raumtemperatur (T_0) zu Gleichung 5.1 reduzieren.¹⁹

$$\tau(p, T) = \tau_0 \cdot \exp [a (T - T_0)] + s \cdot p \quad (5.3)$$

$$\tau(p, T) = (\tau_0 + s \cdot p) \cdot \exp [a (T - T_0)] \quad (5.4)$$

Beim Aufstellen dieser Gleichungen werden die Druckabhängigkeit des Parameters a und die Temperaturabhängigkeit des Parameters s vernachlässigt. Die Anpassung an die beiden genannten Funktionen erfolgt im Druckbereich bis 20 GPa im gesamten untersuchten Temperaturbereich. Bei höheren Drücken ist die Menge der experimentellen Datenpunkte bei hohen Temperaturen zu gering. Die Parameter der beiden unterschiedlichen Anpassungen sind in der folgenden Tabelle 5.2 zusammengefasst. Des Weiteren sind einige Vergleichswerte der Anpassungen bei konstanten Temperaturen und Drücken gegeben.

Tabelle 5.2: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit der Rubin R_1 -Linie, Parameter der Anpassung der Gleichungen 5.3 und 5.4 an die experimentellen Daten bis zu einem Druck von 20 GPa.

	τ_0 /ms	s /ms/GPa	a /K ⁻¹
Gleichung 5.3	3.68(4)	0.214(2)	-0.0077(2)
Gleichung 5.4	2.13(4)	0.332(4)	-0.0031(1)
Anpassung bei Raumtemperatur	3.1(1)	0.25(5)	
Anpassung bei 450 K		0.24(1)	
Anpassung bei 550 K		0.12(1)	
Anpassung bei Raumdruck	3.3(1)		-0.0059(3)
Anpassung bei 10 GPa			-0.0036(5)

Die Parameter der Anpassung an Gleichung 5.3 haben eine geringere Abweichung zu denen der Anpassungen bei konstantem Druck bzw. Temperatur als die der Anpassung an Gleichung 5.4. Die dreidimensionale Darstellung der angepassten Funktion 5.3 und die experimentellen Datenpunkte sind in Abbildung 5.11 gegeben. Die experimentellen Datenpunkte bei Raumtemperatur sind in dieser Abbildung zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

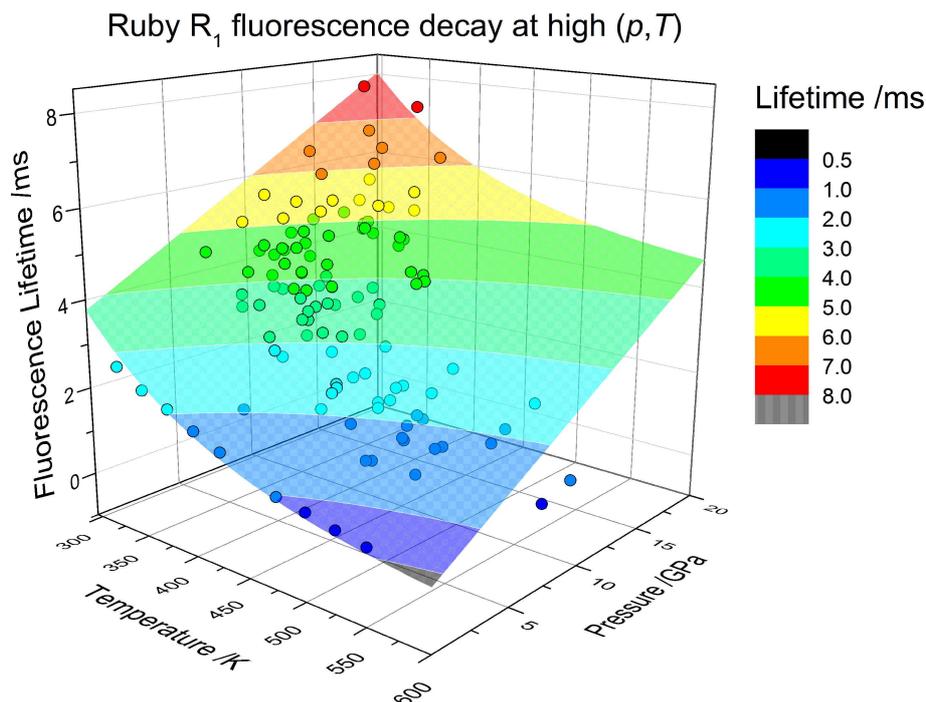


Abbildung 5.11: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie von Rubin bei Drücken bis 20 GPa. Die farbige Fläche ist die Darstellung der Anpassung der experimentellen Daten bis 20 GPa an die Funktion 5.3. Bei der Darstellung der experimentellen Daten wurde zur besseren Übersicht auf die Messpunkte bei Raumtemperatur verzichtet.

5.4 Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals der gemeinsame Einfluss von Druck und Temperatur auf die Lebenszeit der Rubin R_1 -Fluoreszenz mit Hilfe einer extern geheizten DAC untersucht. Bei konstanten Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur bis 600 K zeigt die Fluoreszenzlebenszeit mit zunehmendem Druck ein linear ansteigendes Verhalten. Die Geradensteigung hat bis ca. 400 K einen konstanten Wert, bei höheren Temperaturen wird die Steigung geringer. Ein Anstieg der Temperatur führt im hier untersuchten Temperaturbereich zu einer Verringerung der Fluoreszenzlebenszeit. Bei Raumdruck kann der Abfall gut mit einer exponentiellen abfallenden Funktion beschrieben werden. Die genaue Beschreibung des Verhaltens bei Drücken oberhalb 12 GPa ist mit den hier gewonnenen experimentellen Daten nicht zweifelsfrei möglich. Bei der Betrachtung von 2 GPa breiten Druckintervallen ist bis zu Drücken von 12 GPa (siehe Abbildung 5.9) ein Abfall der Fluoreszenzlebenszeit zu beobachten, der mit dem gleichen exponentiellen Verhalten beschreibbar ist. In der Literatur wird eine Abhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit vom Chromgehalt der untersuchten Rubine beschreiben. Der Effekt ist dabei bei tiefen Temperaturen (77 K) stärker ausgeprägt.^{59,60} Auf dieses Phänomen lässt sich die Streuung der experimentellen Daten bei niedrigen Temperaturen zurückführen. Sie ist besonders deutlich beim Vergleich der Gesamtheit der experimentellen Werte bei Raumtemperatur (Abbildung 5.4) zu den separat aufgetragenen Messreihen einzelner Proben (Abbildung 5.3) sichtbar. Die einzelnen Proben unterscheiden sich offenbar in ihrem Chromgehalt. Bei Temperaturen oberhalb von 450 K ist zu beobachten, dass sich das Verhalten der einzelnen Proben angleicht.

Der Grund für den Anstieg der Fluoreszenzlebenszeit bei Raumtemperatur liegt in Veränderungen in den energetischen Differenzen der angeregten elektronischen Energieniveaus (4T_2 und 2E siehe Abbildung 3.2) mit steigendem Druck. Dadurch wird die Geschwindigkeit der Energietransferprozesse, die zwischen der elektronischen Anregung des Rubins und der Emission stattfinden, verändert.¹⁹ Die Abnahme der Lebensdauer mit steigender Temperatur im betrachteten Temperaturbereich bei Raumdruck wird durch die Zunahme von strahlungslosen Übergängen erklärt. Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge nimmt mit steigender Temperatur zu, da die Population der entsprechenden Energieniveaus mit zunehmender Temperatur wahrscheinlicher wird.¹⁵ Aus der Verminderung der Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei Temperaturen über 400 K kann darauf geschlossen werden, dass alle elektronischen Vorgänge, die einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand zur Folge haben, bei diesen hohen Temperaturen stärker ausgeprägt sind, als die druckinduzierten Veränderungen der Energieniveaus.

Eine Verwendung der Wellenlänge und der Lebenszeit der Fluoreszenz der R -Linien von Rubin zur kombinierten Bestimmung von Druck und Temperatur in DAC-Experimenten sollte grundsätzlich möglich sein. Die vorliegenden Daten zeigen, dass es für diesen Zweck notwendig ist, Rubine mit einem definierten Chromgehalt zu verwenden. Die dotierenden Chromionen sollten absolut homogen in der Probe verteilt sein. Die Genauigkeit der Druck- und Temperaturbestimmung mit den hier verwendeten Rubinen sollte in einem Bereich von $\Delta p < 2$ GPa und $\Delta T \lesssim 50$ K möglich sein (siehe Anhang C).

Kapitel 6

Samarium(II)-dotiertes Strontiumtetraborat

6.1 Stand der Literatur

6.1.1 Kristallstruktur

Strontiumtetraborat (SrB_4O_7) liegt bei Raumbedingungen in einer azentrischen Kristallstruktur mit Raumgruppe $Pmn2_1$ (IT No. 31) vor. Durch das Fehlen eines Inversionszentrums in der Struktur zeigen die Kristalle ausgeprägte nichtlineare optische Eigenschaften. In der Kristallstruktur sind alle Boratome tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert, die BO_4 Tetraeder sind über die Ecken verknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk. Eine weitere Besonderheit der Struktur ist, dass ein Viertel der Sauerstoffatome an drei Boratome gebunden ist, die restlichen Sauerstoffatome sind mit zwei Boratomen verbunden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Dabei ist zu beachten,

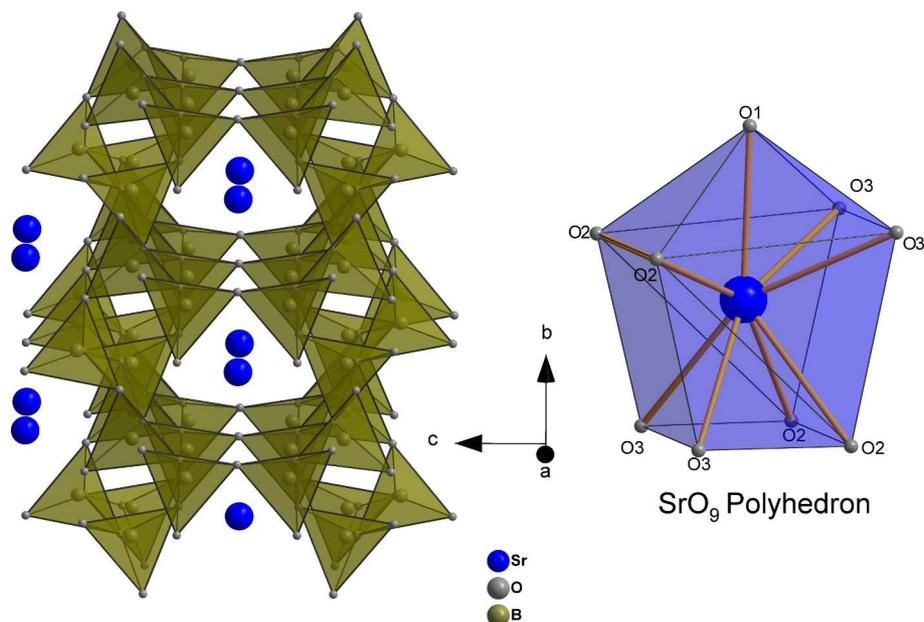


Abbildung 6.1: Kristallstruktur von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$, Blick entlang der Richtung $[100]$ und das Koordinationspolyeder der Sr^{2+} Ionen.⁶¹

dass in dem hier verwendeten Strukturmodell von Perloff und Block⁶¹ nicht die Standardaufstellung der Raumgruppe verwendet wird, sondern die Form $P2_1nm$. Dies wird von den Autoren mit Problemen während der Strukturlösung begründet. Das dreidimensionale Netzwerk der BO_4 Tetraeder bildet Kanäle, die sich entlang der kristallographischen Richtungen $[100]$ und $[010]$ durch die Struktur ziehen. In der Abbildung sind diese Kanäle entlang der $[100]$ Richtung zu erkennen. Die Sr^{2+} Ionen befinden sich in diesen Kanälen, die nächsten Nachbarn sind neun Sauerstoffatome, die das Ion in Abständen von 2.52 Å bis 2.84 Å koordinieren. Das Koordinationspolyeder hat die Form eines überkappten verzerrten Würfels und ist im rechten Teil der Abbildung dargestellt. Acht der neun Sr–O Abstände sind paarweise gleich lang, die lokale Symmetrie der Strontiumionen ist damit spiegelsymmetrisch (Punktsymmetriegruppe m).^{61,62}

Ein Teil der Sr^{2+} Ionen kann durch zweiwertige Lanthanidionen (Ln^{2+}), wie z. B. Sm^{2+} substituiert werden. Liang et al.⁶³ zeigten durch EXAFS Untersuchungen, dass die Sm^{2+} Ionen in der Kristallstruktur von neun nächsten Nachbarn im Abstand von ca. 2.40 Å umgeben sind. Dies spricht dafür, dass sie die Positionen der Sr^{2+} Ionen einnehmen. Unterstützt wird diese Annahme auch durch die Aufspaltungsmuster der Fluoreszenzübergänge $^5\text{D}_0$ nach $^7\text{F}_{0,1,2}$, die eine maximale Stark-Aufspaltung zeigen. Dies ist ein Hinweis auf eine niedrige lokale Symmetrie, und passt zu der spiegelsymmetrischen Lage der Sr^{2+} in der Struktur. Der $^5\text{D}_0$ nach $^7\text{F}_0$ Übergang besteht aus einer einzigen Linie, dies deutet darauf hin, dass sich alle Sm^{2+} Ionen in der gleichen Position befinden, bzw. die gleiche Umgebung haben.⁶⁴

Die Ionenradien von Sr^{2+} und Sm^{2+} in neunfacher Koordination besitzen mit 1.31 Å bzw. 1.32 Å einen praktisch identischen Wert, der Ionenradius von Sm^{3+} ist mit 1.13 Å deutlich kleiner.⁶⁵ Daraus resultiert die außergewöhnliche Stabilisierung der niedrigen Oxidationsstufe +II von Samarium in der Struktur und die Tatsache, dass die Synthese der substituierten Verbindung auch ohne die Anwesenheit einer reduzierenden Atmosphäre gelingt. Mikhail et al.⁶⁶ konnten zeigen, dass in der Schmelze vornehmlich Sm^{3+} vorliegt, während im Kristall die reduzierte Samarium Spezies vorherrscht, die Autoren schlagen in ihrer Arbeit einen Mechanismus für die Reduktion vor.

Vasiliev et al.⁶⁷ gelang durch die Rekristallisierung eines $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ Glases bei Temperaturen von ca. 980 K die Darstellung einer trigonalen Phase ($\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$). In dieser Kristallstruktur liegen neben den tetraedrischen BO_4 Gruppen auch trigonale BO_3 Einheiten vor, die Dichte dieser Phase ist entsprechend um ca. 15 % geringer. Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass bei hohen Drücken eine Umwandlung zu dieser Phase stattfindet.

6.2 Experimente

6.2.1 Beschreibung der Proben, Synthese

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ Proben stammen aus unterschiedlichen Quellen. Für die Druckbestimmung bei hohen Temperaturen während der Messungen der Fluoreszenzlebenszeit an Rubin wurde Substanz verwendet, die von S. Clark (ALS, Berkeley) freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Von dieser Probe sind weder der tatsächliche Sm^{2+} Gehalt, noch die Phasenreinheit bezüglich SrB_4O_7 bekannt. Es handelt sich höchstwahrscheinlich um die gleiche Probe, die in der Arbeit von Raju et al.¹⁴ verwendet wurde, dort sind keine weiteren Details zu der Probe beschrie-

ben. Von dieser Probe sind nur wenige Körner im Mikrometer Maßstab vorhanden. Um ausreichend Material für die Messung der Fluoreszenzlebenszeit bei hohen Drücken und Temperaturen in der DAC zur Verfügung zu haben, wurden Versuche zur Synthese unternommen. Die Herstellung von einigen hundert mg $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ gelang in Kooperation mit T. Bernert (FB Chemie, Goethe-Universität). Die Synthese erfolgte nach der Beschreibung von Quinghua et al.⁶⁸ und Mikhail et al.⁶⁶ Bei der Herstellung der verwendeten Probe wurden die Edukte so eingesetzt, dass eine Stöchiometrie von $\text{Sr}_{0.975}\text{Sm}_{0.025}\text{B}_4\text{O}_7$ vorgegeben wurde, der tatsächliche Dotierungsgrad des Produkts wurde nicht mit einer quantitativen Analysenmethode überprüft. Die Ergebnisse der Messung der Fluoreszenzlebenszeit deuten darauf hin, dass ein Dotierungsgrad von ca. 2.5 % vorliegt, siehe unten. Eine quantitative Rietveldanalyse des Produkts liefert einen Phasenanteil bezüglich SrB_4O_7 von 89 %, die verunreinigende Komponente ist SrB_2O_4 . Die beiden Proben werden im Folgenden kurz als ALS-Borat und GU-Borat bezeichnet. Abbildung 6.2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des GU-Borats. Das Bild wurde mit einem „FEI Helios Nanolab 600“ Rasterelektronenmikroskop am „Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica“ in San Luis Potosi, Mexiko aufgenommen.

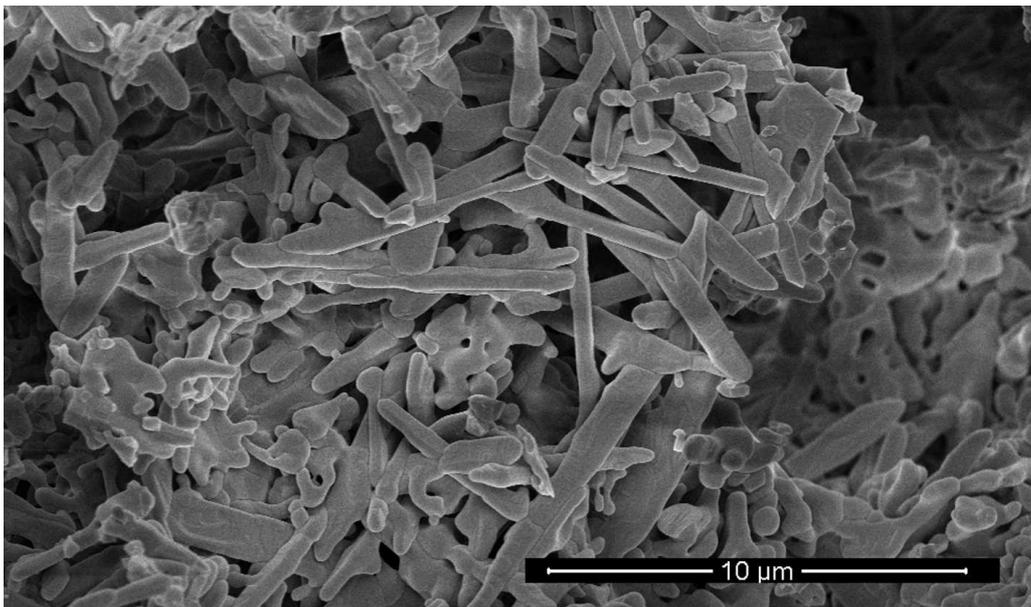


Abbildung 6.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der GU-Borat Probe.

Die Fluoreszenz der hergestellten Substanz bei Raumbedingungen stimmt sehr gut mit der ALS Probe und den in der Literatur^{66,68} veröffentlichten Daten überein. In Abbildung 6.3 sind Ausschnitte der Fluoreszenzspektren der unterschiedlichen Proben gegenübergestellt. Die ALS-Probe und die GU-Probe zeigen keine Unterschiede, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die in der GU-Probe vorhandene Verunreinigung keinen Einfluss hat. Dies deckt sich mit der Feststellung von Lacam und Chateau,⁶⁹ dass eine kleine Verunreinigung von SrB_2O_4 keinen Einfluss auf die Fluoreszenz hat. Für die Bestimmung des Druckes wird die Wellenlänge der $^5\text{D}_0$ nach $^7\text{F}_0$ Fluoreszenzlinie verwendet. Im Folgenden wird diese kurz als S_1 -Fluoreszenzlinie bezeichnet. Die Wellenlänge der S_1 -Fluoreszenzlinie ist bei Raumbedingungen 685.48(1) nm. Der Einschub in der Abbildung zeigt die Temperaturabhängigkeit dieser Linie bei Umgebungsdruck, dafür wurde ein Körnchen der Substanz (ALS-Probe) zwischen zwei dünnen Glasplatten befestigt. Die

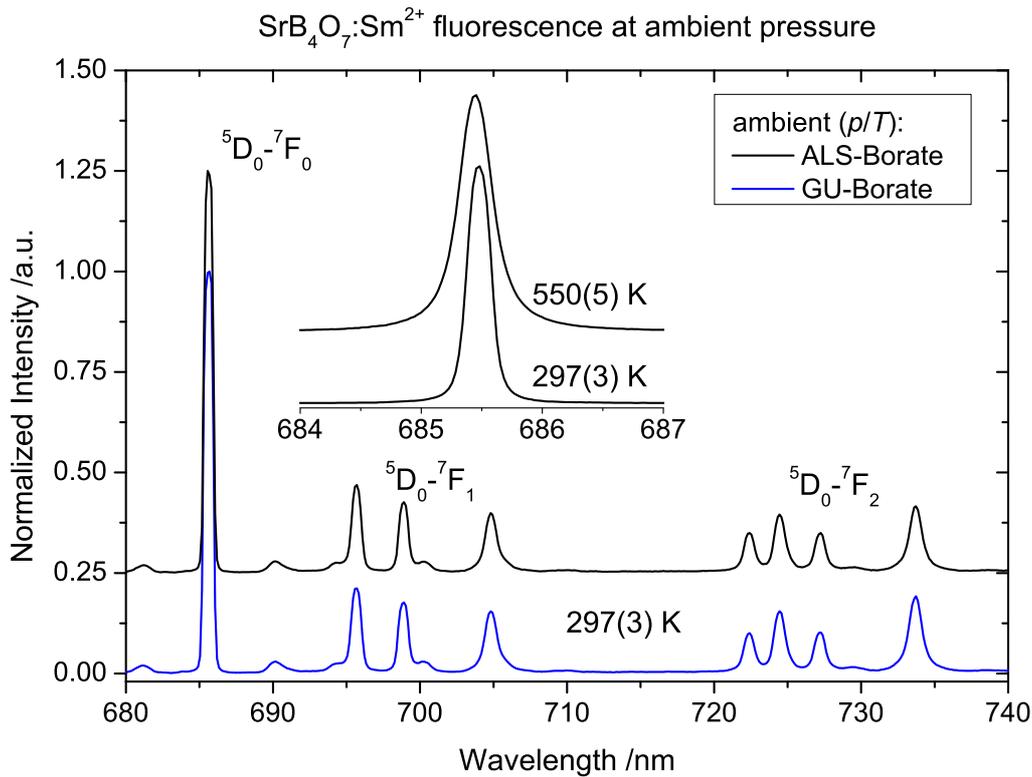


Abbildung 6.3: Ausschnitte aus den normierten Fluoreszenzspektren von SrB₄O₇:Sm²⁺, großes Bild: Vergleich der ALS und GU-Proben im roten Spektralbereich, kleines Bild: Temperaturabhängigkeit der S_1 -Linie (ALS-Probe).

Position der Fluoreszenzlinie erfährt beim Erwärmen auf 550(3) K eine minimale Blauverschiebung zu einem Wert von 685.45(1) nm. Die Breite (FWHM, Anpassung mit einer Lorentz-Funktion) der Fluoreszenzlinie nimmt von 0.19(1) nm auf 0.31(1) nm zu. Diese Beobachtungen decken sich mit der Literatur.^{10,51} Die Breiten und Positionen der jeweiligen Fluoreszenzlinien wurden durch die Anpassung mit einer Lorentz-Funktion gewonnen.

6.2.2 Experimente in Diamantstempelzellen

Die Experimente zur Messung der Fluoreszenzlebenszeit wurden mit mehreren DAC Ladungen durchgeführt. Die Ladungen bestanden jeweils aus einigen Körnchen des GU-Borates und einem Rubin-Kristall. Die Ladungen wurden so präpariert, wie es im Abschnitt 4.1 beschrieben ist. In allen Fällen wurde Neon als Druckmedium eingesetzt. Eine Auflistung der einzelnen Ladungen mit den jeweils erreichten Drücken und Temperaturen ist im Anhang B aufgeführt.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Fluoreszenzlebenszeit bei Raumbedingungen

Die Messungen der Fluoreszenzlebenszeit der S_1 -Linie wurden wie oben beschrieben durchgeführt, die Anregung der Fluoreszenz erfolgte mit der Wellenlänge von 532 nm. Bei Raumbedingungen beträgt die Fluoreszenzlebenszeit 3.6(3) ms, dieser Wert ergibt sich als arithmetisches Mittel von 10 Messreihen an unterschiedlichen Proben, das Minimum beträgt 3.40 ms, das Maximum ist 4.14 ms. Die Mehrzahl von 7 der Messreihen liegt in einem kleineren Bereich von 3.47(4) ms. Sakirzanovas et al.⁶⁴ beschreiben einige Fluoreszenzeigenschaften von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ bei dem zwischen 0.1 % und 10 % des Strontiums gegen Samarium substituiert wurde. Die Fluoreszenzlebenszeit des S_1 -Übergangs bei Raumtemperatur variiert mit dem Samariumgehalt. Bei einem Dotierungsgrad von 0.1 % geben die Autoren eine Lebenszeit von 3.95 ms an, bei 1 % Samarium beträgt die Lebensdauer 3.80 ms und fällt weiter auf einen Wert von 3.57 ms bei einem Samariumanteil von 2.5 % und höher. Stefani et al.⁷⁰ haben $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ mit Samariumanteilen von 1 % nach drei unterschiedlichen Verfahren hergestellt, die gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten der S_1 -Linie werden mit Werten zwischen 3.10 ms und 3.63 ms angegeben. Die Probe mit der längsten Fluoreszenzlebenszeit wurde nach einer Syntheseroute erzeugt, die mit der hier angewendeten vergleichbar ist. Der Vergleich lässt den Schluss zu, dass die Probe den bei der Synthese eingesetzten Samariumanteil von 2.5 % besitzt.

6.3.2 Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit

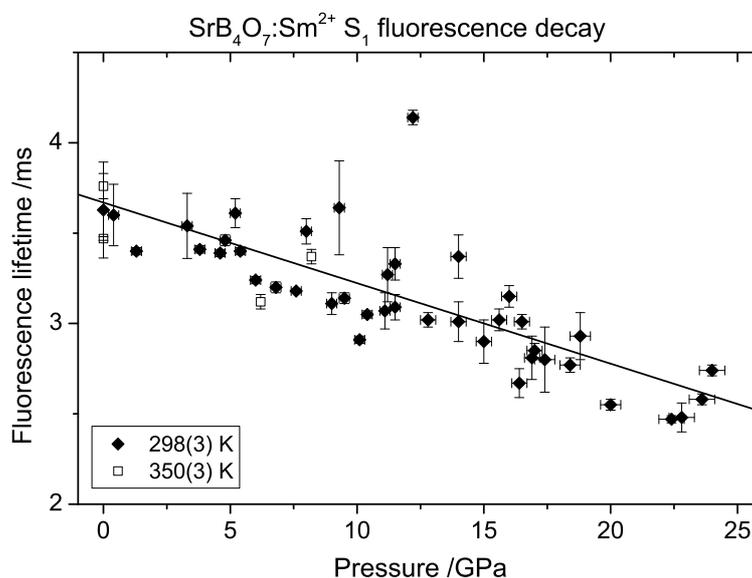


Abbildung 6.4: Fluoreszenzlebenszeit der S_1 -Linie $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$: Druckabhängigkeit bei 298(3) K (ausgefüllte Symbole) und 350 K (offene Symbole).

Abbildung 6.4 zeigt die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei Raumtemperatur (ausgefüllte Symbole) und bei 350 K (offene Symbole). Es ist zu erkennen, dass die Fluoreszenzlebenszeit auch bei Drücken bis ca. 8 GPa zwischen 298 K und 350 K im Rahmen der Streuung der experimentellen Werte konstant ist. Mit ansteigendem Druck nimmt

die Lebensdauer der Fluoreszenz linear ab, die Anpassung einer Gerade (Gleichung 6.1) an alle dargestellten Werte liefert eine Druckabhängigkeit ($s_{298-350}$) von $-0.044(5)$ ms/GPa.

$$\tau(p, T = \text{const.}) = \tau_{0, T=\text{const.}} + s_T \cdot p \quad (6.1)$$

Die getrennte Anpassung der Werte bei Raumtemperatur bzw. 350(3) K liefert ein im Rahmen der Fehler identisches Ergebnis. Im Gegensatz zum Rubin ist hier kein systematischer Unterschied zwischen den Messungen an unterschiedlichen Proben festzustellen.

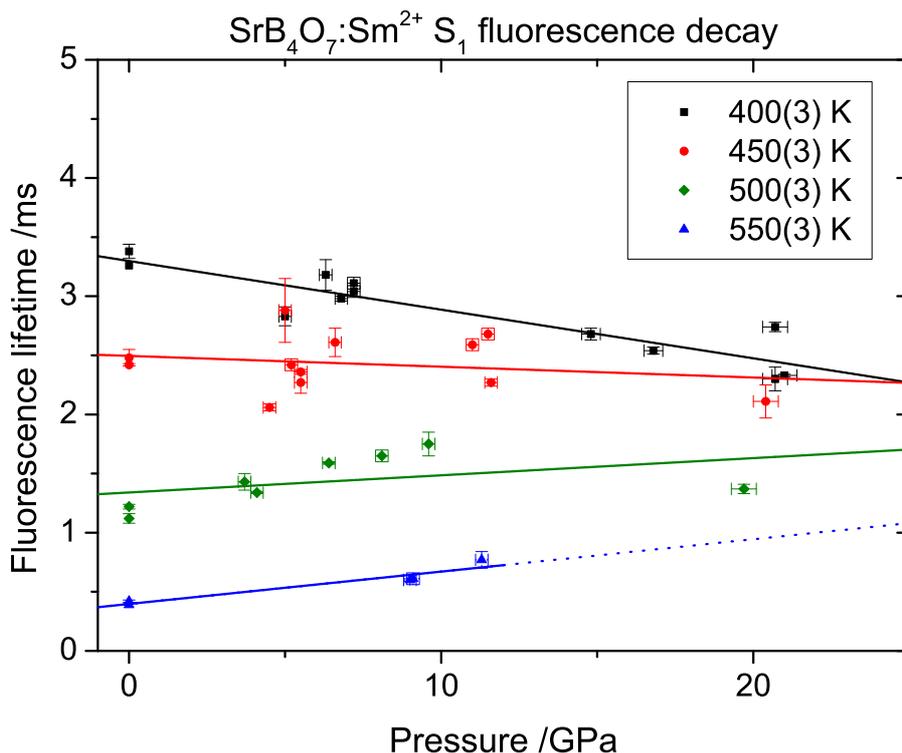


Abbildung 6.5: Fluoreszenzlebenszeit der S_1 -Linie $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ bei konstanten hohen Temperaturen. Die Fehlerbalken der Lebenszeit ergeben sich aus der Standardabweichung der unterschiedlichen Messungen der jeweiligen Probe bei gleichen Bedingungen.

Die Druckabhängigkeit der Lebenszeit der S_1 -Fluoreszenz bei höheren Temperaturen ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Die Fluoreszenzlebenszeiten bei Umgebungsdruck fallen mit steigender Temperatur deutlich ab. Bei einer Temperatur 400(3) K weisen sie die gleiche Druckabhängigkeit auf wie die Werte zwischen Raumtemperatur und 350(3) K. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur verändert sich das Verhalten bezüglich des Druckes. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit ist die Fluoreszenzlebenszeit bei einer Temperatur von 450(3) K im hier untersuchten Druckbereich konstant. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einer Umkehr der Druckabhängigkeit. Der Steigungsparameter s_T hat positive Werte, die mit steigender Temperatur zunehmen. Die Temperaturabhängigkeit des Steigungsparameters s_T ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Die Werte der Anpassungsparameter bei den unterschiedlichen Temperaturen sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

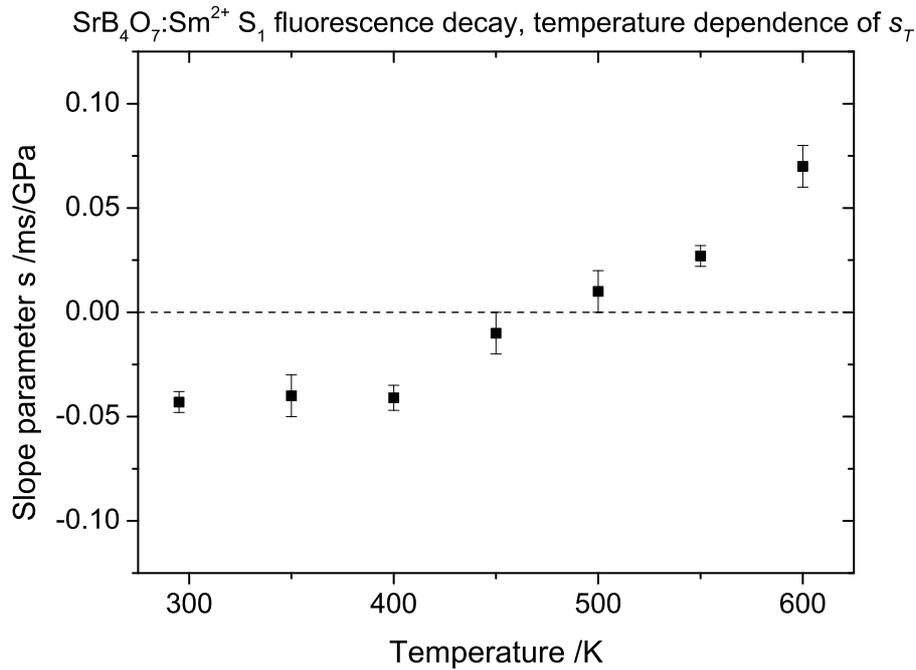


Abbildung 6.6: Steigungsparameter s_T der Lebenszeit der S_1 -Fluoreszenzlinie von SrB₄O₇:Sm²⁺ bei Temperaturen zwischen 298 K und 600 K.

Tabelle 6.1: Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit der SrB₄O₇:Sm²⁺ S₁-Linie: berechnete Fluoreszenzlebenszeit $\tau_{0,T}$ und Steigungsparameter s_T bei unterschiedlichen Temperaturen.

T /K	$\tau_{0,T}$ /ms	s_T /ms/GPa	T /K	$\tau_{0,T}$ /ms	s_T /ms/GPa
295	3.64(5)	-0.043(5)	450	2.5(1)	-0.01(1)
350	3.7(2)	-0.04(1)	500	1.3(1)	0.01(1)
295–350 ^a	3.67(7)	-0.045(5)	550	0.40(4)	0.027(5)
400	3.30(7)	-0.041(6)	600	0.3(1)	0.07(1)

^a gemeinsame Auswertung der experimentellen Daten bei 298 K und 350 K

6.3.3 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit bei Raumdruck ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Die schwarzen Symbole zeigen die experimentell bestimmten Werte. Die roten Symbole stellen die berechneten Werte der Lebenszeit bei Raumdruck dar, Sie stammen aus den linearen Anpassungen (Gleichung 6.1). Die blauen Symbole zeigen die Daten von Sakirzanovas et al.⁶⁴ von Messungen an Proben mit unterschiedlichem Samariumgehalt. Wie bereits oben erwähnt hängt die Fluoreszenzlebenszeit der S_1 -Linie vom Samariumgehalt ab. Die Autoren haben SrB₄O₇:Sm²⁺ mit Dotierungsgraden von 0.1 % bis 10 % bei Temperaturen zwischen 100 K und 500 K untersucht. Im gesamten Temperaturbereich ist die Lebenszeit der Probe mit 0.1 % am höchsten, mit steigendem Samariumanteil nimmt die Lebensdauer ab, bei einem Anteil von über 2.5 % tritt keine Änderung mehr auf. Bei 100 K ist der Unterschied zwischen den Proben 0.42 ms bei einer Temperatur von 500 K liegt die Differenz bei 0.24 ms.

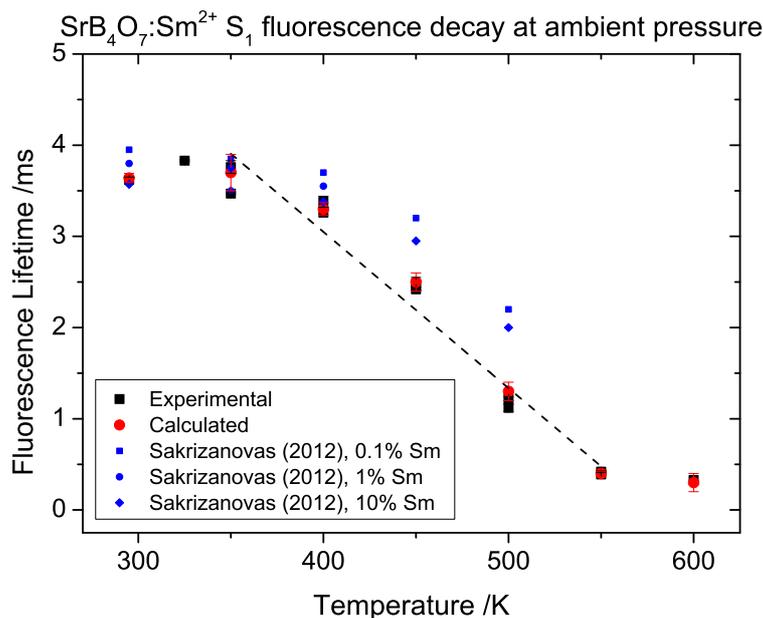


Abbildung 6.7: Fluoreszenzlebenszeit der S_1 -Linie von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$: Temperaturabhängigkeit bei Umgebungsdruck, experimentelle und berechnete Werte, sowie Literaturdaten von Proben mit unterschiedlichem Samariumgehalt.⁶⁴ Die Linie ist die lineare Anpassung der experimentellen Daten im Bereich zwischen 350 K und 550 K.

Bis zu einer Temperatur von 350 K ist die Fluoreszenzlebenszeit im Rahmen der experimentellen Genauigkeit konstant. Die Daten aus der Literatur zeigen einen leichten Abfall um ca. 0.17 ms im Bereich von 100 K bis 350 K.⁶⁴ Der Temperaturverlauf der Fluoreszenzlebenszeit im Bereich von 350 K bis 550 K folgt einem linearen Verhalten. Die Anpassung mit einer Gerade liefert eine Steigung von $-0.017(1)$ ms/K. Die Steigerung der Temperatur auf 600 K hat nur eine kleine Verringerung des Wertes um 0.1 ms auf 0.33 ms zur Folge. Bei hohen Temperaturen über 450 K besteht ein Unterschied zwischen den hier experimentell bestimmten Fluoreszenzlebenszeiten und den Literaturdaten. Die Abweichung ist größer als die experimentelle Ungenauigkeit. Beide Datensätze zeigen den gleichen Trend einer abnehmenden Lebenszeit bei steigender Temperatur.

In Abbildung 6.8 sind alle experimentellen Fluoreszenzlebenszeiten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt. Die farbige Oberfläche ist eine geglättete dreidimensionale Darstellung dieser Punkte. Bei hohen Drücken und Temperaturen stellt diese Oberfläche lediglich eine Extrapolation dar.

6.4 Diskussion

Die Fluoreszenzlebenszeit der S_1 -Linie von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ ist bei Atmosphärendruck bis zu einer Temperatur von 350 K im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, bei höheren Temperaturen wird die Lebensdauer kürzer. Sakrzanovas et al.⁶⁴ konnten zeigen, dass im Emissionsspektrum die Intensität der elektronischen d-f Übergänge bei Temperaturen oberhalb von 400 K stark zunimmt. Die Energiedifferenz zwischen dem energetisch niedrigsten elektronischen $4f^55d^1$ Zustand und dem 5D_0 Zustand ($4f^6$) kann bei diesen Temperaturen durch thermische Anregung überwunden werden. Die Wellenlänge der S_1 -Fluoreszenzlinie ist nur wenig von der Temperatur abhängig. Dies bedeutet, dass die

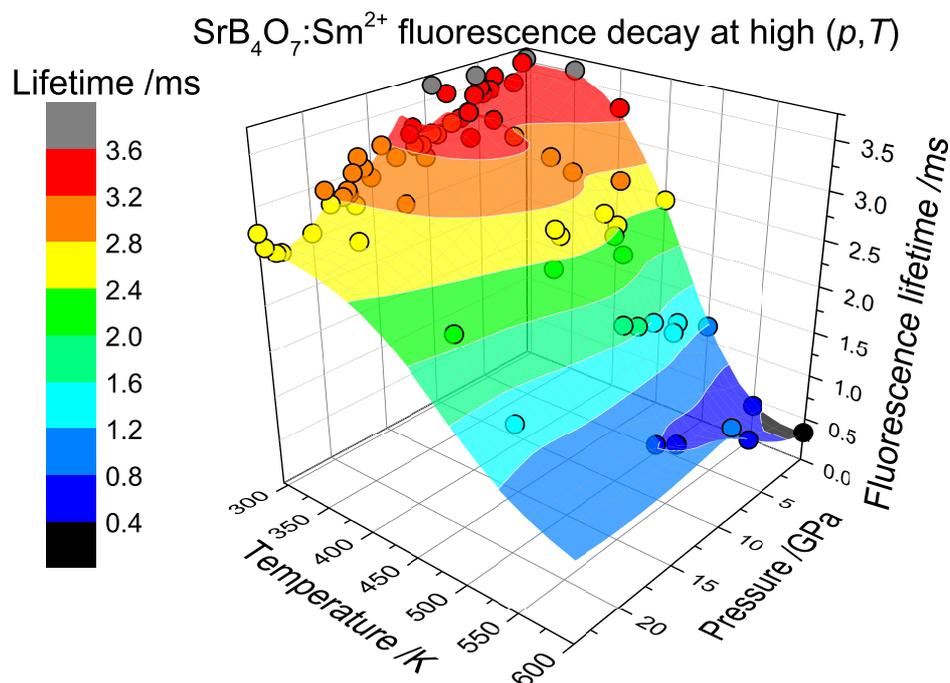


Abbildung 6.8: Fluoreszenzlebenszeit der S_1 -Linie von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$: alle experimentell bestimmten Werte sind als Punkte dargestellt, die farbige Fläche ist eine geglättete dreidimensionale Darstellung der Einzelpunkte und stellt keine Anpassung der Werte dar.

relative der Lage der beteiligten Energieniveaus praktisch nicht von der Temperatur beeinflusst wird. Dies gilt auch für die anderen beobachtbaren $^5\text{D}_{0,1}$ nach $^7\text{F}_J$ Übergänge.⁶⁴ Damit lässt sich die Abnahme der Intensität und der Lebensdauer der S_1 -Fluoreszenzlinie bis zu Temperaturen von 550 K erklären. Bei der weiteren Erhöhung der Temperatur von 550 K auf 600 K ist die Abnahme der Fluoreszenzlebenszeit sehr viel geringer als bei den tieferen Temperaturen.

Die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit ist im Vergleich zu der der Rubin R_1 -Linie geringer ausgeprägt. Bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 400 K ist mit steigendem Druck eine lineare Abnahme der Fluoreszenzlebenszeit zu beobachten, die Steigung der linearen Anpassungsfunktion ändert sich in diesem Temperaturintervall nicht. Bei höheren Temperaturen wird die Steigung der Anpassungsgerade mit zunehmender Temperatur größer, ab Temperaturen von 500 K nimmt sie positive Werte an. Die Verkürzung der Fluoreszenzlebenszeit kann verschiedene Ursachen haben. Es besteht die Möglichkeit, dass die zwischen der Anregung und dem strahlenden Übergang ablaufenden Prozesse schneller ablaufen. Dies kann durch eine Veränderung der relativen Energien der unterschiedlichen elektronischen Zustände hervorgerufen werden. Eine weitere Möglichkeit ist, dass andere strahlende oder strahlungslose Übergänge in den Grundzustand mit höherer Wahrscheinlichkeit ablaufen, wie dies im Falle des Rubins bei steigender Temperatur der Fall ist (siehe Abschnitt 5.4).

Beim Vergleich der Messreihen der unterschiedlichen Proben zeigen sich keine signifikanten systematischen Unterschiede in der Lebenszeit, wie sie bei den Messungen am Rubin auftreten. Dies spricht dafür, dass eine homogene Verteilung der Sm^{2+} Ionen über die gesamte hergestellte Probenmenge vorliegt. Gleichzeitig ist der Einfluss der Sm^{2+} Konzentration auf die Fluoreszenzlebenszeit geringer ausgeprägt als im Falle des Rubins.

Kapitel 7

Natriumeuropiumcarbonat

7.1 Stand der Literatur

7.1.1 Kristallstruktur

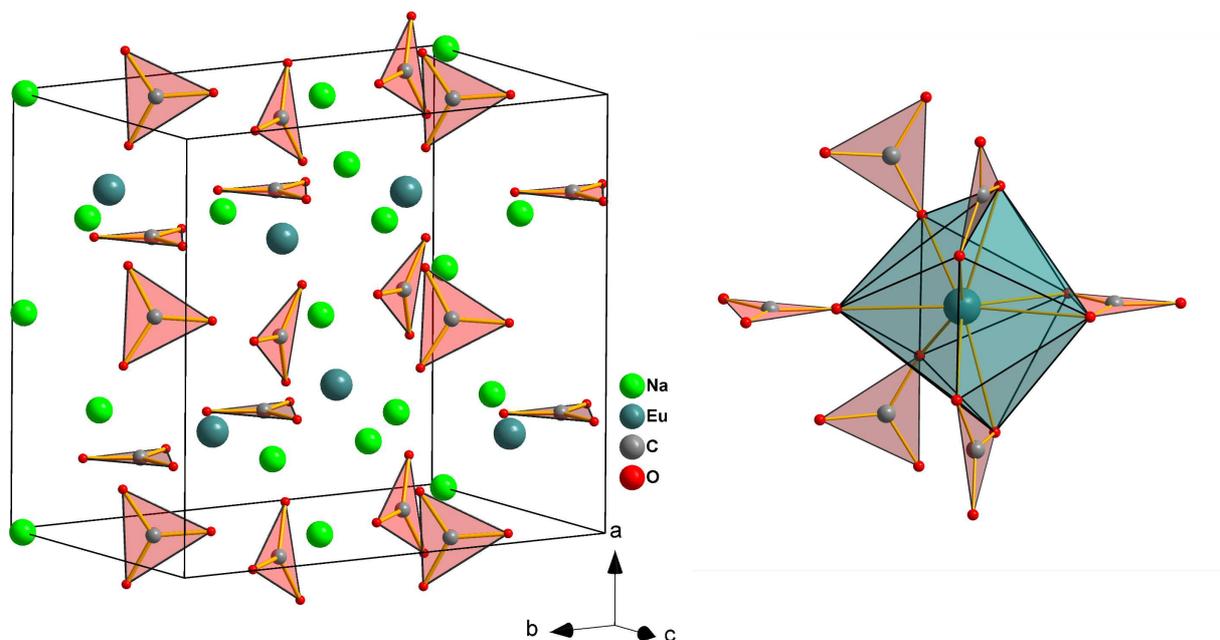


Abbildung 7.1: Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$, Elementarzelle und Koordinationspolyeder der Eu^{3+} Ionen.⁷¹

Die Synthese und die Kristallstruktur von Natriumeuropiumcarbonat ($\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$) wurden von Mercier et al.⁷¹ beschrieben. Die Verbindung kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe *Ama2* (IT No. 40), in der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Der linke Teil der Abbildung zeigt die Elementarzelle. Die Carbonationen bilden Schichten entlang der *a* Achse, wobei die Carbonateinheiten abwechselnd „auf einer Ecke stehend“ (Typ 1) bzw. „flach liegend“ (Typ 2) angeordnet sind. Die Schichten sind im Abstand $a/4$ angeordnet. In den Schichten des Typs 1 befinden sich sechsfach von Sauerstoffatomen koordinierte Natriumionen, in den Schichten des Typs 2 sind achtfach koordinierte Natriumionen

und die neunfach von Sauerstoffionen koordinierten Europiumionen lokalisiert. Das Koordinationspolyeder der Europiumionen ist im rechten Teil der Abbildung gezeigt. Die Metallionen sind von drei Carbonationen mit jeweils einem Sauerstoffatom koordiniert und von drei weiteren Carbonationen mit jeweils zwei Sauerstoffatomen koordiniert. Die Lagesymmetrie des Metallions ist spiegelsymmetrisch (Punktsymmetriegruppe m), die beiden Carbonateinheiten in der Mitte der Darstellung liegen in der Spiegelebene.

7.2 Experimente

7.2.1 Beschreibung der Probe

Die in Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ wurden in der Arbeitsgruppe Kristallographie von Frau Dr. Rita Luchitskaia nach der von Mercier et al.⁷¹ beschriebenen Methode synthetisiert. Die genauen Bedingungen sind im Anhang D beschrieben. Abbildung 7.2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Kristallen der Verbindung. Das Bild wurde mit einem „FEI Quanta 200“ Rasterelektronenmikroskop am „Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica“ in San Luis Potosi, Mexiko aufgenommen. Das farblose Pulver enthält Körner mit einer Größe von bis zu ca. 200 μm , alle Kristalle zeigen eine ähnliche Morphologie und besitzen, sie besitzen offensichtliche makroskopische Defekte.

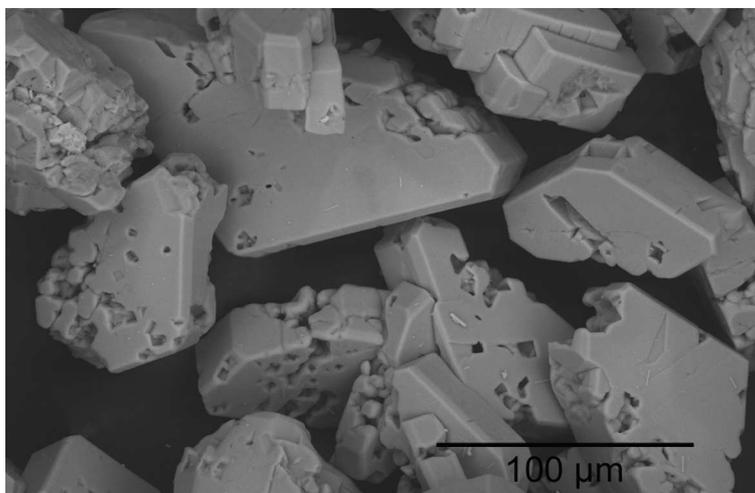


Abbildung 7.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$.

7.2.2 Übersicht über die Experimente

Für die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Eigenschaften von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ wurden mehrere verschiedene experimentelle Techniken eingesetzt. Neben spektroskopischen Methoden wurden Beugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Die Fluoreszenzexperimente mit $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ unter hohen Drücken wurden mit zwei unterschiedlichen Proben durchgeführt, die Proben wurden wie in Abschnitt 4.1 beschrieben präpariert, als Druckmedium diente Neon. Im Falle der ersten Messreihe (B2) wurde der Druck schrittweise auf 16.9(3) GPa erhöht und dann auf 4.3(2) GPa abgesenkt. Beim Versuch,

die Zelle extern zu heizen, fiel der Druck ab. Durch einen Riss im *gasket* musste die Messreihe danach abgebrochen werden. Es wurden von der Probe Fluoreszenzspektren im roten Spektralbereich aufgenommen und die Fluoreszenzlebenszeit der Übergänge ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ gemessen.

Bei der zweiten Messreihe (E2) wurde der Druck in Schritten auf bis zu 18.5(4) GPa erhöht und anschliessend bis auf Umgebungsdruck abgesenkt. Bei jedem Druckschritt wurden Fluoreszenzspektren der Übergänge ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ aufgenommen, bis zu einem Druck von 13.0(3) GPa wurde zudem die Fähigkeit der Probe zur Frequenzverdoppelung (SHG-Effekt) untersucht. Die Fluoreszenzspektren und die Fluoreszenzlebenszeiten wurden im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 500 K an einer Probe gemessen, die zwischen zwei Glasplatten befestigt und extern geheizt wurde.

Es wurden an zwei unterschiedlichen DAC-Ladungen (Bezeichnung DAC06 und DAC20) Röntgenpulverbeugungsexperimente an der PETRA III Synchrotronstrahlungsquelle vorgenommen. Die DACs wurden wie oben beschrieben präpariert. Als Druckmedium diente in einem Fall (DAC06) Neon, bei der zweiten Messreihe wurde die Zelle (DAC20) mit Helium als Druckmedium geladen. Abbildung 7.3 zeigt die Probe der Messreihe DAC20 bei einem Druck von 15.3(3) GPa. Das $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ ist im oberen Teil der Probenkammer als transparente Platte zu sehen, weiterhin sind einige Körner der Probe als relativ intransparente Regionen zu erkennen. Es ist gut zu erkennen, dass die Probenkammer deutlich oval deformiert ist.

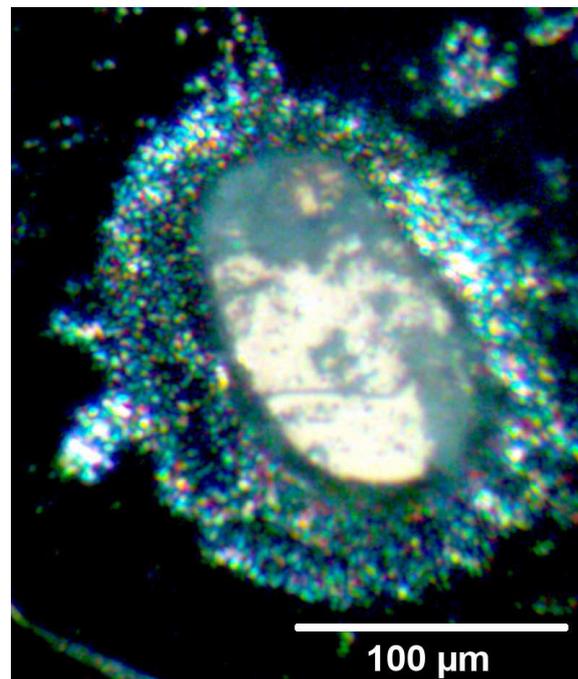


Abbildung 7.3: $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ Probe in der DAC bei 15.3(3) GPa.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Fluoreszenz bei hohen Drücken und Temperaturen

In den Abbildungen 7.4 und 7.5 sind Fluoreszenzspektren der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ bzw. der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergänge des $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei unterschiedlichen Drücken bei Raumtemperatur dargestellt. In schwarz sind die Spektren während der Erhöhung des Druckes dargestellt, die in blau gezeichneten Spektren wurden während des Absenkens des Druckes aufgenommen. Die Spektren sind aus den zwei Messreihen mit unterschiedlichen Proben zusammengefasst. Die gekennzeichneten Spektren (*) sind im Rahmen der Messreihe B2 aufgezeichnet, die Anregung der Fluoreszenz erfolgte mit der zweiten harmonische Wellenlänge des gepulsten Nd:YAG Lasers bei 532 nm. Die restlichen Spektren sind im Rahmen der Messreihe E2 entstanden, für die Anregung wurde hier der blaue Festkörperlaser (473 nm) verwendet. Alle Spektren sind mit dem hochauflösenden Gitter (1800 gr/mm) aufgenommen. Wie an den Spektren bei ca. 8 GPa zu erkennen ist, hat die Wellenlänge des verwendeten Lasers keinen signifikanten Einfluss auf die Spektren. Da nicht gewährleistet werden kann, dass bei den unterschiedlichen Drücken an der gleichen Stelle der Probe gemessen wird, sind die Intensitäten bei den verschiedenen Drücken nicht vergleichbar. Alle Spektren in den Abbildungen wurden jeweils bezüglich der Fluoreszenzlinie höchster Intensität („Höhe“, nicht Integral) auf einen Wert von eins normiert. Die Wellenlängen der Fluoreszenzen in den Spektren bei Raumbedingungen stimmen gut mit den von Mercier et al.⁷¹ veröffentlichten Daten überein. Da sich die Eu^{3+} Ionen in der oben beschriebenen niedrigsymmetrischen Lage (Punktsymmetrie m) befinden, unterliegen alle ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ Übergänge der maximalen Stark-Aufspaltung in $2J + 1$ Linien. In der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ liegen alle Eu^{3+} Ionen in der gleichen kristallographischen Lage vor. Es sind für die einzelnen Übergänge nicht mehr als die maximal $2J + 1$ Linien zu erwarten. Der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergang hat eine einzige nicht aufgespaltene Fluoreszenzlinie bei ca. 580 nm, dies zeigt eindeutig, dass bei Raumbedingungen alle Eu^{3+} Ionen in der gleichen chemischen Umgebung vorliegen. Der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ Übergang ist in drei Linien aufgespalten, die sich im Wellenlängenbereich zwischen 589 nm und 595 nm befinden. Die fünf Fluoreszenzlinien des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergangs (Abbildung 7.5) sind im Spektrum bei Wellenlängen im Bereich von 612 nm bis 620 nm lokalisiert. Die breite Bande bei ca. 620 nm resultiert aus drei überlappenden Linien, die bei tiefer Temperatur aufgelöst werden können.⁷¹ Die Erhöhung des Druckes bis ca. 8 GPa führt zu einer Rotverschiebung der Schwerpunkte der betrachteten Übergänge, wobei sich die relativen Positionen der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ Fluoreszenzen zueinander verändern. Während bei Raumdruck eine einzelne Linie bei ca. 590 nm und zwei überlappende Linien bei etwa 594 nm vorliegen, ist die Situation bei 8 GPa umgekehrt, hier gibt es eine isolierte Linie bei etwa 597 nm und zwei fast komplett überlappende Linien bei einer Wellenlänge von ca. 593 nm. Bei einem Druck von ca. 11 GPa ist eine Veränderung in den Fluoreszenzspektren zu erkennen. Alle betrachteten Linien erfahren eine Aufspaltung und damit verbunden eine Verbreiterung. Die Druckerhöhung auf 13 GPa führt zu einer deutlichen Änderung in den drei betrachteten Übergängen. Der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergang spaltet in mehrere stark überlappende Linien auf. Der Schwerpunkt dieses Linienpakets, mit einer Breite von ca. 1 nm zwischen den Flanken, erfährt dabei eine leichte Blauverschiebung. Das Aufspaltungsmuster der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ Fluoreszenzlinien verändert sich deutlich. Im Spektrum sind drei breite überlappende Linien mit ausgeprägten Schultern zu erkennen. Der Schwerpunkt des Linienpakets erfährt auch hier eine Verschiebung hin zu kleineren Wellenlängen. Bei den stark überlappenden

$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ fluorescence, pressure dependence

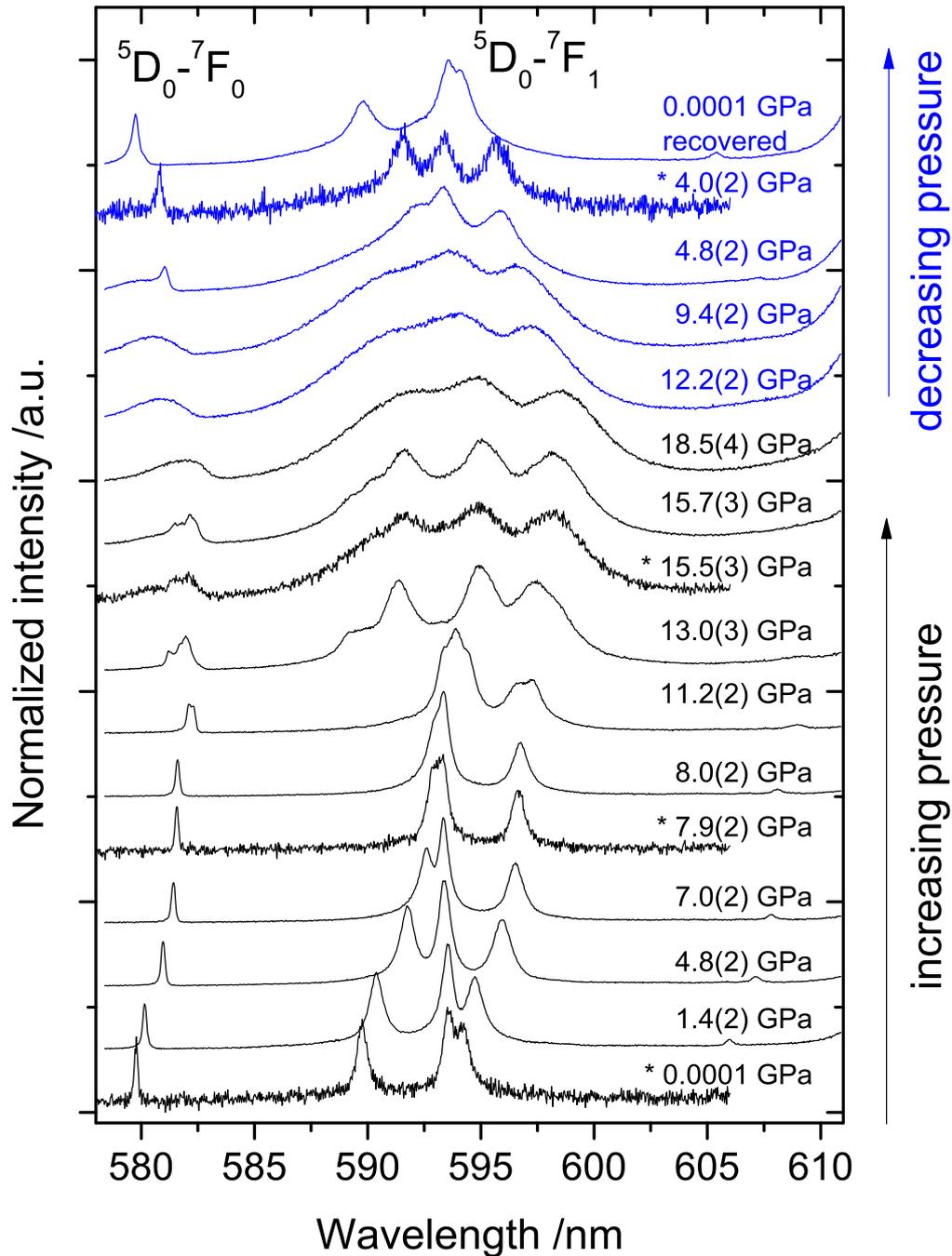


Abbildung 7.4: Druckabhängigkeit der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ Fluoreszenzübergänge von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$. Die in schwarz dargestellten Spektren sind während der Druckerhöhung aufgenommen, die in blau dargestellten Kurven während der Absenkung des Druckes. In allen Spektren ist die höchste Intensität auf einen Wert von eins normiert. Die markierten (*) Spektren stammen aus der Messreihe B2, zur Anregung wurde der gepulste Laser bei 532 nm verwendet, dadurch ist die Gesamtintensität bei diesen Messungen deutlich geringer als bei den restlichen Spektren. Die restlichen Spektren sind der Messreihe E2 entnommen, die Anregung erfolgte mit dem Dauerstrichlaser bei einer Wellenlänge von 473 nm.

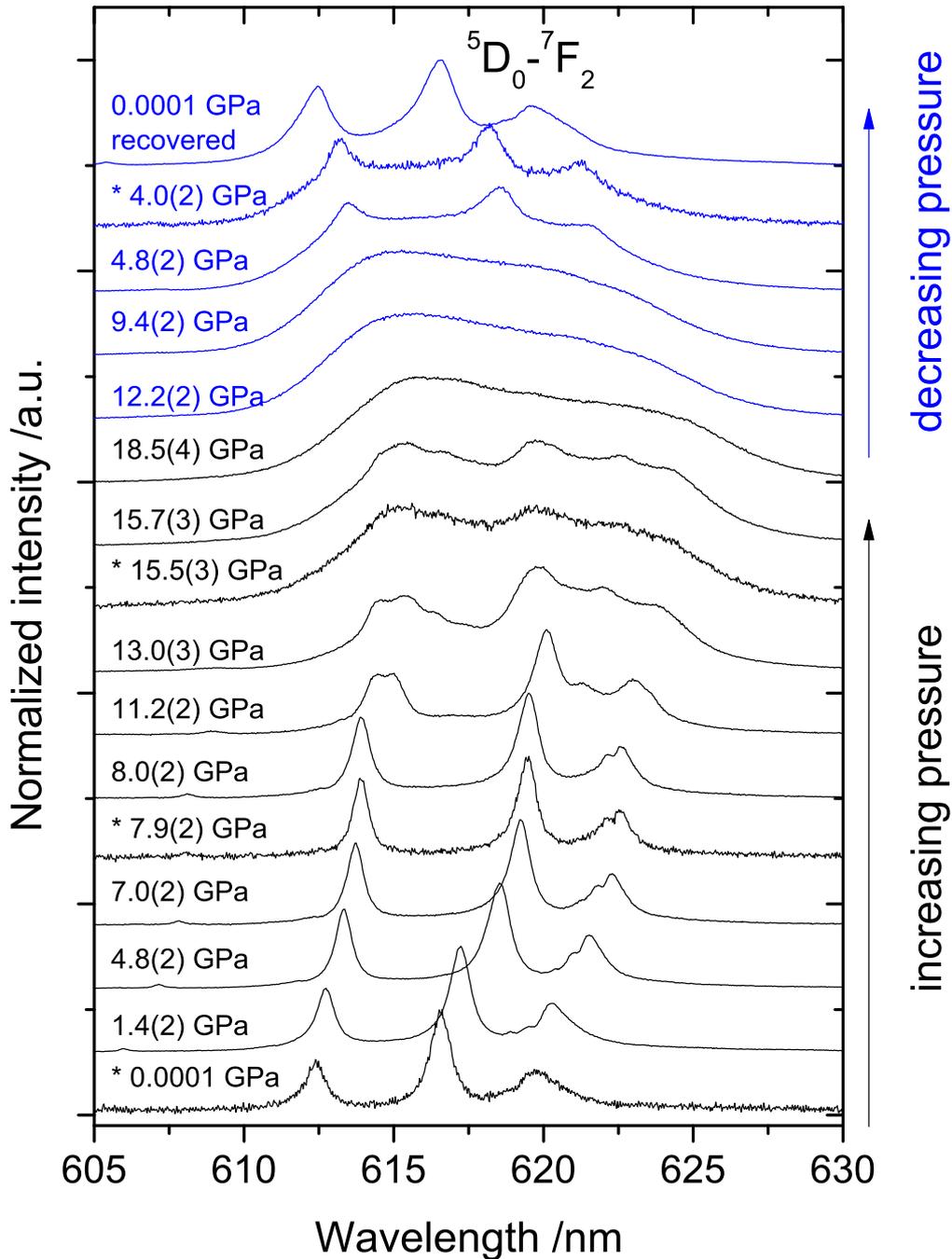
$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ fluorescence, pressure dependence


Abbildung 7.5: Druckabhängigkeit der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ Fluoreszenzübergänge von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$. Die in schwarz dargestellten Spektren sind während der Druckerhöhung aufgenommen, die in blau dargestellten Kurven während der Absenkung des Druckes. In allen Spektren ist die höchste Intensität auf einen Wert von eins normiert. Die markierten (*) Spektren stammen aus der Messreihe B2, zur Anregung wurde der gepulste Laser bei 532 nm verwendet, dadurch ist die Gesamtintensität bei diesen Messungen deutlich geringer als bei den restlichen Spektren. Die restlichen Spektren sind der Messreihe E2 entnommen, die Anregung erfolgte mit dem Dauerstrichlaser bei einer Wellenlänge von 473 nm.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Fluoreszenzlinien findet eine weitere Verbreiterung und Aufspaltung statt, eine Verschiebung des Schwerpunktes ist hier nicht zu beobachten. Die weitere Erhöhung des Druckes führt für alle drei beobachteten Übergänge zu einer weiteren Verbreiterung und Überlappung der Fluoreszenzlinien, beim maximalen Druck von 18.5(4) GPa ist jeweils nur noch eine breite Bande zu erkennen, lediglich der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ Übergang weist noch eine Struktur auf. Eine weitere Verschiebung der Schwerpunkte der einzelnen Liniengruppen ist nicht zu beobachten.

Während der Absenkung des Druckes bis auf ca. 9 GPa findet keine Veränderung in den Spektren statt. Bei einem Druck von ca. 5 GPa sind in den Fluoreszenzspektren wieder schmalere relativ scharfe Linien zu erkennen. In Abbildung 7.6 sind die Spektren mit den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ Übergängen bei Drücken von ca. 5 GPa während der Erhöhung und der Absenkung des Druckes gegenübergestellt. Das Spektrum, das beim Absenken des Druckes gemessen wurde, ist eine Kombination des Hochdruckspektrums mit den breiten Banden und des Spektrums, das bei der Erhöhung des Druckes zu beobachten ist. Die Wellenlängen der jeweiligen scharfen Fluoreszenzlinien sind im Rahmen der experimentellen Genauigkeit bei beiden Messungen gleich. Der Fall der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Fluoreszenzen verhält sich analog, die Spektren sind im Anhang D gegeben (Abbildung D.1).

Die Wellenlängen der hier betrachteten Fluoreszenzlinien sind, soweit auflösbar, in Abbildung 7.7 in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Die ausgefüllten Symbole repräsentieren die Messungen während der Erhöhung des Druckes, die offenen Symbole zeigen die experimentellen Ergebnisse beim Absenken des Druckes. Die Sterne im oberen Teil der Abbildung zeigen den Schwerpunkt der breiten ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Bande beim Absenken des Druckes, im unteren Teil der Abbildung symbolisieren die Sternchen die Flanken der breiten ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Bande beim Absenken des Druckes.

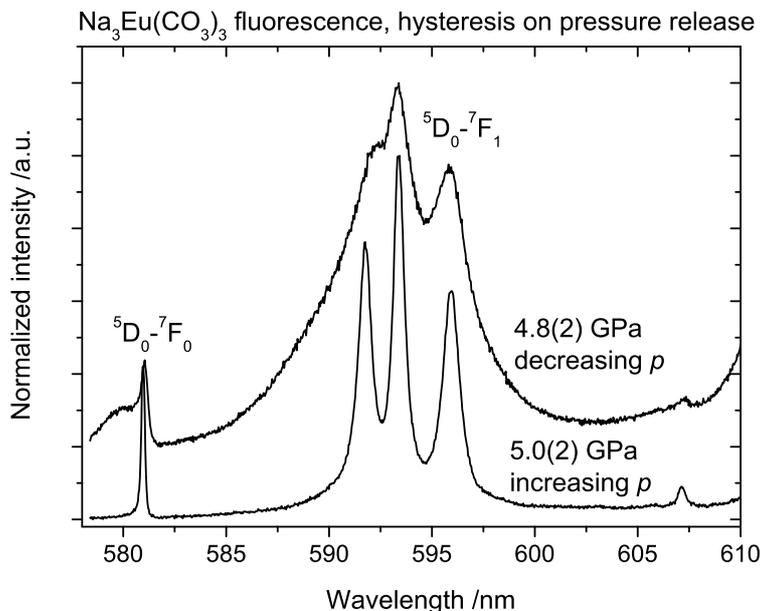


Abbildung 7.6: Vergleich der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ Fluoreszenzübergänge von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ während der Druckerhöhung und Absenkung. Beide Spektren wurden an der gleichen Probe gemessen.

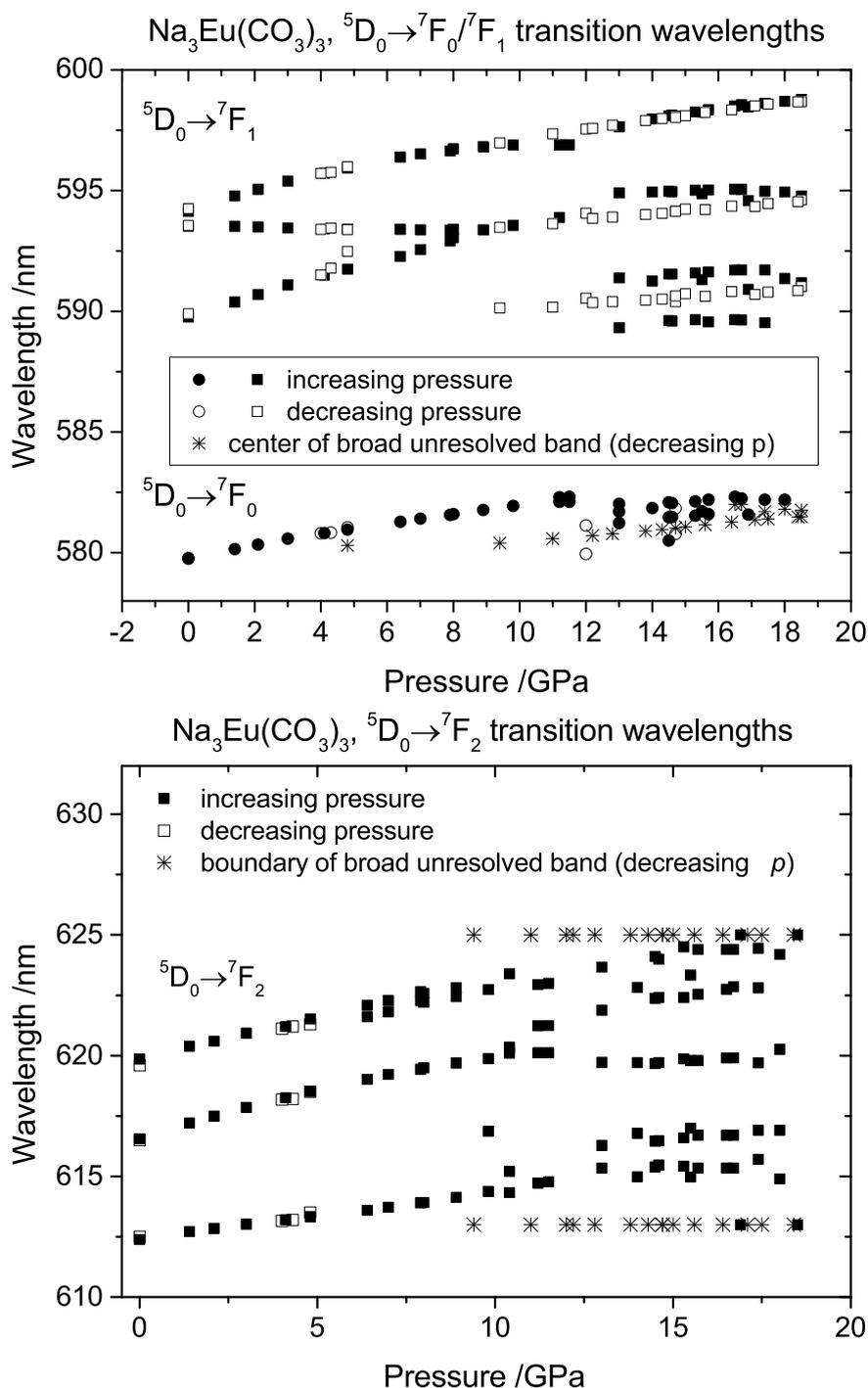


Abbildung 7.7: Die Wellenlängen der Schwerpunkte der Fluoreszenzlinien der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ (oben) bzw. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ (unten) Übergänge von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ in Abhängigkeit vom Druck. Die ausgefüllten Symbole zeigen die Messungen während der Erhöhung des Druckes, die offenen Symbole während der Absenkung des Druckes. Die Sternchen in der oberen Abbildung zeigen den Schwerpunkt der breiten Bande des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ Übergangs bei hohen Drücken, im unteren Teil der Abbildung markieren die Sternchen die Wellenlängen der Flanken der breiten Bande, die aus den überlappenden ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergängen resultiert.

Temperaturabhängigkeit

In Abbildung 7.8 sind die Spektren der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ Fluoreszenzübergänge bei Temperaturen zwischen 300 K und 500 K dargestellt. Es ist keine signifikante Änderung im Aufspaltungsmuster der Fluoreszenzlinien und in ihren Intensitätsverhältnissen zu erkennen. Alle Linien werden breiter und erfahren eine leichte Blauverschiebung. Dies sei am Beispiel der Linie bei 612 nm gezeigt. Bei 300 K liefert die Anpassung mit einer Lorentz-Kurve das Maximum bei 612.39 nm und eine Breite (FWHM) von 0.8 nm, bei 500 K liegt das Maximum bei 612.25 nm und die Breite hat einen Wert von 1.8 nm.

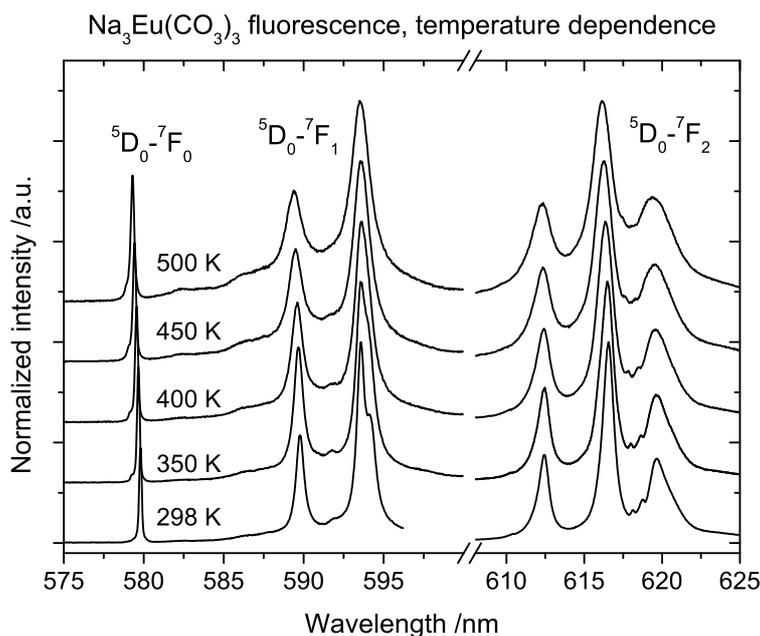


Abbildung 7.8: Fluoreszenzspektren von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei Raumdruck und Temperaturen von 300 K bis 500 K, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ Übergänge.

7.3.2 Fluoreszenzlebenszeit

Für die Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ wurden Messungen der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ Übergänge durchgeführt. Bei den Messungen in der DAC ist die Intensität des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergangs ist zu schwach, um Daten zu gewinnen, die zweifelsfrei ausgewertet werden können. Aufgrund der geringen Unterschiede der einzelnen Messwerte ($< \pm 0.25$ ms) wurden bei den untersuchten Druck- und Temperaturbedingungen die jeweils gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten zu einem Wert gemittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 7.9 zusammengefasst. Während der Erhöhung des Druckes (ausgefüllte Quadrate) hat die Fluoreszenzlebenszeit bis zu einem Druck von ca. 10 GPa einen konstanten Wert von ca. 2.2 ms. Die weitere Erhöhung des Druckes führt zu einer Abnahme der Fluoreszenzlebenszeit mit einer Rate von ca. -0.1 ns/GPa. Beim Absenken des Druckes (offene Quadrate) steigt die Lebensdauer der Fluoreszenz wieder, wobei die Werte bei den jeweiligen Drücken etwas geringer sind als bei der vorhergehenden Erhöhung des Druckes. Die Veränderung der Fluoreszenzlebenszeit bei steigender Temperatur und Raumdruck (Sternchen) beträgt $-0.0020(3)$ ms/K. Die Messung bei 400 K und ca. 3 GPa liefert eine signifikant kürzere Lebensdauer von ca. 1.3(1) ms.

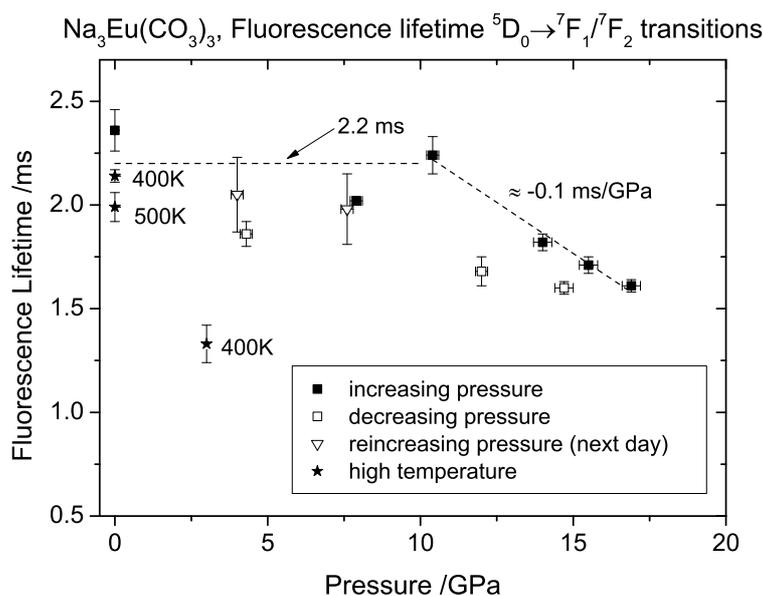


Abbildung 7.9: Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$, ausgefüllte Quadrate: Messungen während der Druckerhöhung, offene Symbole: Messungen während der Absenkung der Druckes, offene Dreiecke: erneute Erhöhung des Druckes, die Sterne zeigen Messungen bei der jeweils angegebenen hohen Temperatur.

7.3.3 Frequenzverdoppelung

Der Effekt der Frequenzverdoppelung tritt bei azentrischen Kristallen auf. Als Referenz werden je eine azentrische und eine zentrosymmetrische kristalline Probe gemessen. Als azentrische Vergleichssubstanz dient Quarz, der hier eine Intensität der Frequenzverdoppelung von 200(20) Zählereignissen liefert, Aluminiumoxid wird als zentrosymmetrische Referenz verwendet, die gemessene Intensität liegt hier bei 2 Zählereignissen. Abbildung 7.10 zeigt die Ergebnisse der Messung des SHG-Effekts an $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ während der Erhöhung des Druckes bis zu einem Druck von etwa 13 GPa. Die einzelnen Messpunkte entstehen durch die Mittelung von 15 aufeinanderfolgenden Messungen. Bei den Datenpunkten mit deutlich größeren Fehlerbalken sind mehrere Messungen an unterschiedlichen Positionen der Probe bei den jeweiligen Drücken gemittelt. Bei Berücksichtigung dieser Schwankung kann somit angenommen werden, dass $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ im gesamten untersuchten Druckbereich einen deutlichen konstanten SHG-Effekt zeigt. Die Kristallstruktur ist im gesamten untersuchten Druckbereich azentrisch.

7.3.4 Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung

Die Röntgenpulverbeugungsexperimente wurden an der PETRA III Synchrotronstrahlungsquelle des DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) in Hamburg durchgeführt. Die Datensammlung wurde an der *Extreme Conditions Beamline* (P02.2) vorgenommen, die genauen Parameter der Messungen sind in Abschnitt 4.7 gegeben. Es wurden an zwei Proben Messungen durchgeführt. Bei der einen Probe wurde Neon als Druckmedium in die DAC geladen, es wurden Diffraktionsdaten bei Drücken 1.8(2) GPa bis 15.1(3) GPa gesammelt. Die andere DAC wurde mit Helium als Druckmedium geladen und die Datensammlung im Druckbereich zwischen 3.5(2) GPa bis ca. 17.5(4) GPa durchgeführt.

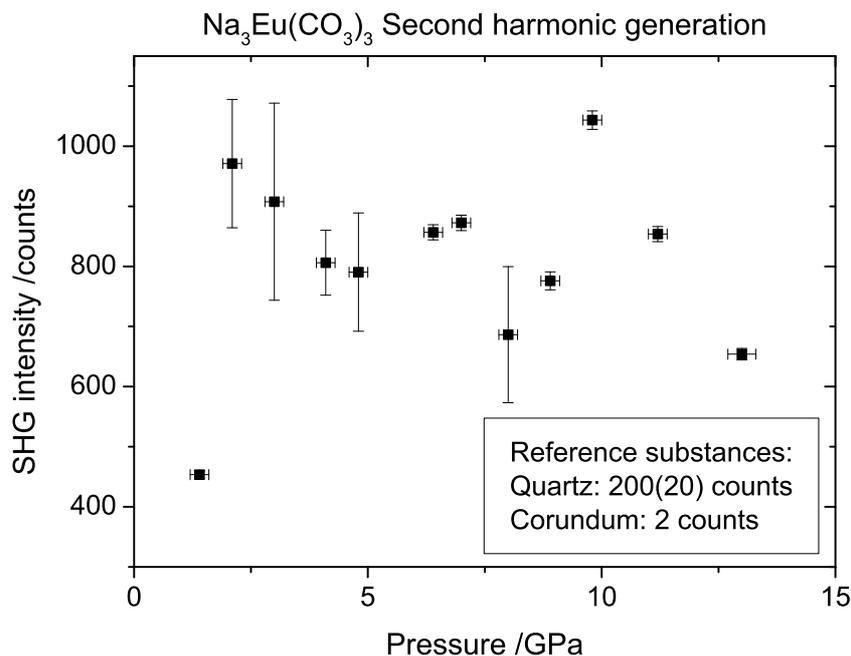


Abbildung 7.10: Frequenzverdoppelung (SHG-Effekt) von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ gemessen während der Druckerhöhung bis zu einem Druck von 13 GPa.

Abbildung 7.11 zeigt beispielhaft ein mit Synchrotronstrahlung aufgenommenes Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei einem Druck von 1.8(2) GPa. Die Kreuze zeigen die gemessenen integrierten Intensitäten, die blaue Linie ist der manuell angepasste Untergrund (siehe Abschnitt 4.7). Zur Auswertung der Diffraktogramme wird eine LeBail Anpassung durchgeführt.⁵⁵ Bei dieser Methode werden die Gitterparameter der Struktur angepasst, ohne dass die Atompositionen berücksichtigt werden. Als Startmodell für die Verfeinerung dienen die Gitterparameter bei Raumbedingungen nach Mercier et al.⁷¹ Neben den Gitterparametern werden die zwei Parameter GW und LX der Pseudo-Voigt Profilmfunktion verfeinert, diese Parameter gehen in die Breite der berechneten Reflexe ein.⁵⁴ Die rote Kurve ist das berechnete Diffraktogramm als Ergebnis der LeBail Anpassung. Die violette Linie ist die Differenz zwischen dem gemessenen und berechneten Diffraktogramm. Die vertikalen Striche unterhalb der Diffraktogramme zeigen die berechneten Positionen der Reflexe für die verfeinerte Elementarzelle an.

Abbildung 7.12 zeigt vier Diffraktogramme, die bei Drücken von 1.8(2) GPa (siehe oben), 10.0(2) GPa, 13.8(3) GPa und 17.5(4) GPa gemessen wurden. Der manuell angepasste Untergrund ist subtrahiert, die Daten sind so normiert, dass der jeweils der stärkste Beugungsreflex eine Intensität von eins hat. Die Röntgenreflexe werden mit steigendem Druck stark verbreitert. Im Falle der Messungen bei den höheren Drücken überlappen die Reflexe im Winkelbereich oberhalb von etwa 4° stark.

Die Proben zeigen eine sehr ausgeprägte Textur. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 7.12 im Anhang D drei Diffraktogramme der Probe bei einem Druck von 12.5(3) GPa gezeigt. Die Datensammlung wurde an drei unterschiedlichen Stellen im Abstand von jeweils $10 \mu\text{m}$ vorgenommen.

Für die Auswertung des Diffraktogramms beim niedrigsten Druck dienten die Gitterparameter nach Mercier et al.⁷¹ als Startmodell. Die Anpassung der weiteren Datensätze erfolgte in der Reihe nach steigendem Druck, dabei wurde jeweils das Ergebnis des nächst

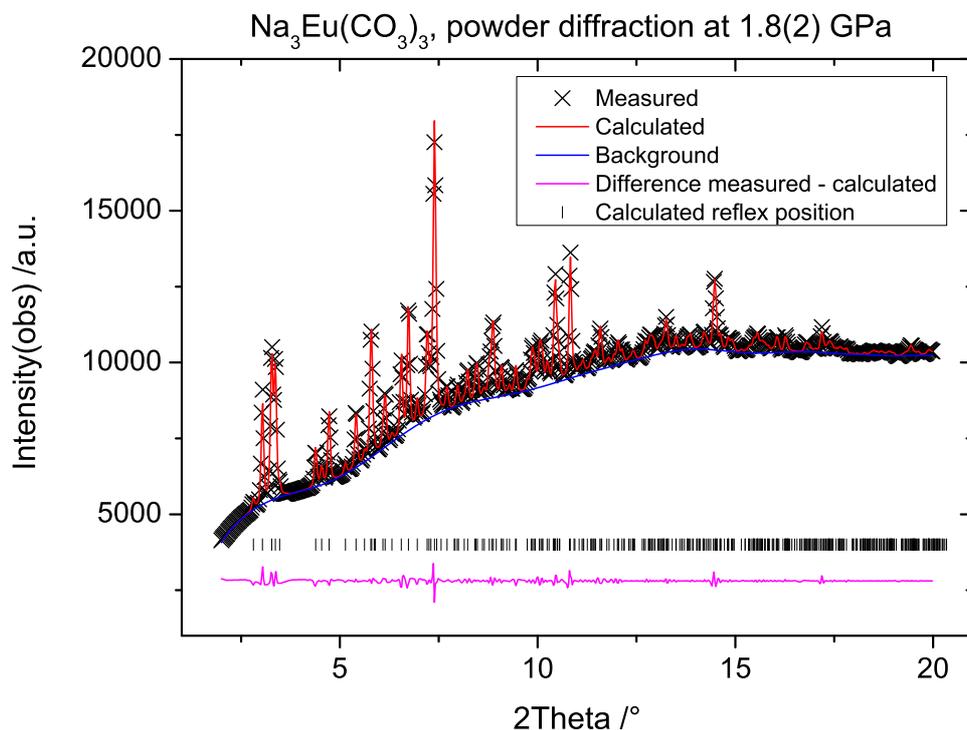


Abbildung 7.11: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei 1.8(2) GPa, experimentelle Daten (Kreuze), mit angepasstem Untergrund (blau), berechnetem Diffraktogramm (LeBail Anpassung, rot) und Differenzkurve (violett), die horizontalen Striche sind die berechneten Positionen der Reflexe.

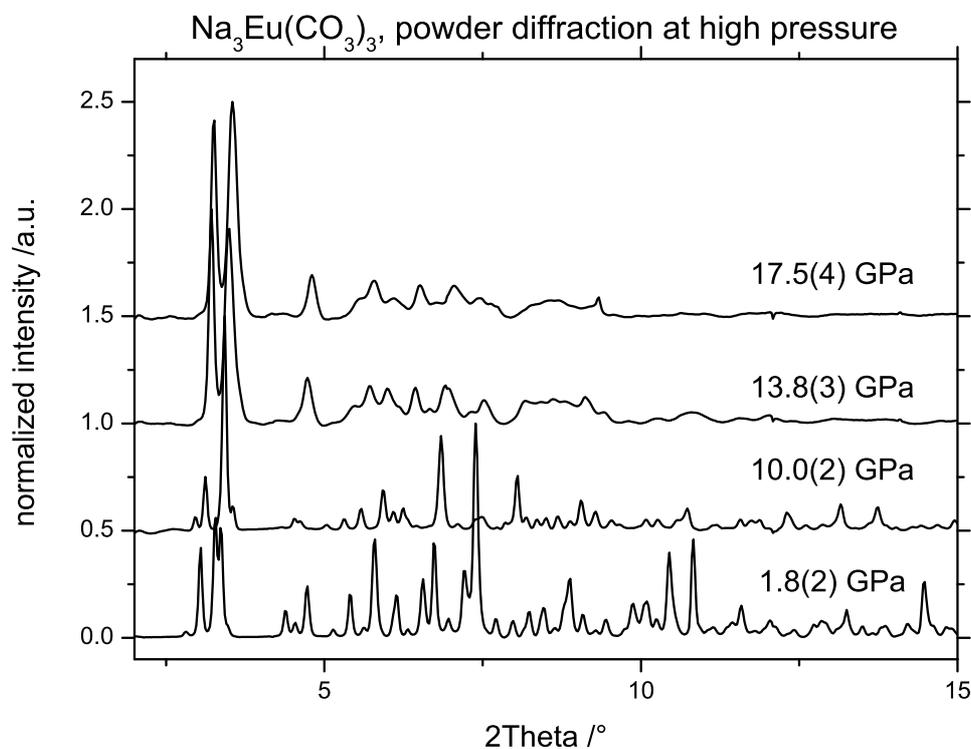


Abbildung 7.12: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei unterschiedlichen hohen Drücken. Die Intensität des stärksten Reflexes ist jeweils auf einen Wert von 1 normiert.

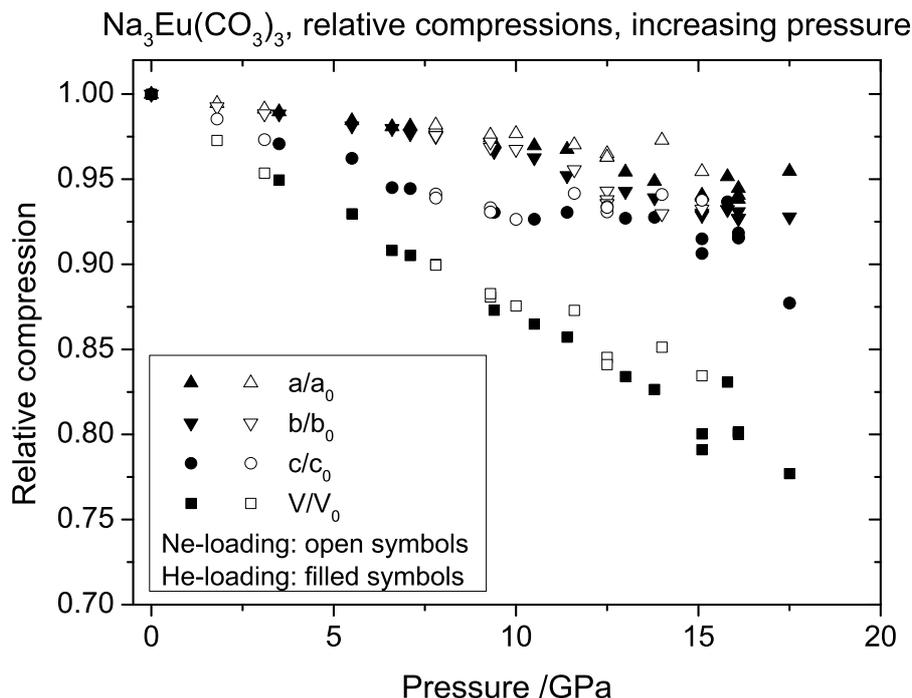


Abbildung 7.13: Relative Veränderung der Gitterparameter und des Volumens der Elementarzelle von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ unter Druck bezogen auf die Werte bei Raumbedingungen nach Mercier et al.⁷¹

niedrigeren Druckpunktes als Startmodell eingesetzt. Es wurden die Gitterparameter verfeinert, bis keine Veränderung mehr eintrat, anschließend wurden die beiden Profilparameter LX und GW separat nacheinander verfeinert. Abschließend wurden alle Parameter noch einmal gemeinsam verfeinert.

Die Diffraktogramme bis zu einem Druck von ca. 10 GPa lassen sich gut mit den gegebenen Parametern anpassen. Bei höheren Drücken ist es ebenfalls möglich die Diffraktogramme anzupassen. Bei diesen Diffraktogrammen mit den stark überlappten Reflexen lässt sich allerdings keine sichere Aussage darüber treffen, ob das Ergebnis der Anpassung physikalisch sinnvoll ist. Als Beispiel sei die Anpassung des Diffraktogramms bei einem Druck von 17.5(4) GPa in Abbildung D.2 im Anhang D gegeben. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Abbildung 7.13 gezeigt. Dort sind die relativen Änderungen der Gitterparameter und des Elementarzellvolumens in Abhängigkeit von Druck aufgetragen. Die Ergebnisse der zwei Messreihen sind als gefüllte und offene Symbole dargestellt. Es ist kein systematischer Unterschied zwischen den beiden Messreihen zu erkennen, sowohl in Helium als auch in Neon sollten im hier betrachteten Druckbereich hydrostatische Druckbedingungen herrschen.³⁵ Die Werte sind jeweils auf den Wert bei Atmosphärendruck normiert. Über den gesamten betrachteten Bereich verringert sich das Volumen mit steigendem Druck. Bis zu Drücken von ca. 10.5 GPa werden die Gitterparameter stetig kleiner. Bei höheren Drücken ist die Veränderung der Gitterparameter nicht systematisch zu beschreiben. Ein analoges Verhalten zeigt sich bei Betrachtung der Parameter GW und LX , siehe Abbildung D.4 im Anhang D. Bei Drücken oberhalb von 10.5 GPa findet offensichtlich eine Transformation zu einer Phase statt, die mit den verwendeten Parametern nicht korrekt beschreibbar ist. Alle Ergebnisse der LeBail Anpassungen sind im Anhang Anhang D tabelliert.

7.3.5 Zustandsgleichung

Abbildung 7.14 zeigt die absoluten Werte des experimentell bestimmten Volumens der Elementarzelle von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bis zu einem Druck von 10.5 GPa. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung der Daten mit einer Birch-Murnaghan Zustandsgleichung zweiter Ordnung, die Anpassung wurde mit der Software *Eosfit* durchgeführt.⁷² Die Anpassung der Zustandsgleichung liefert für $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ ein isothermes Kompressionsmodul K_0 von 55(2) GPa.

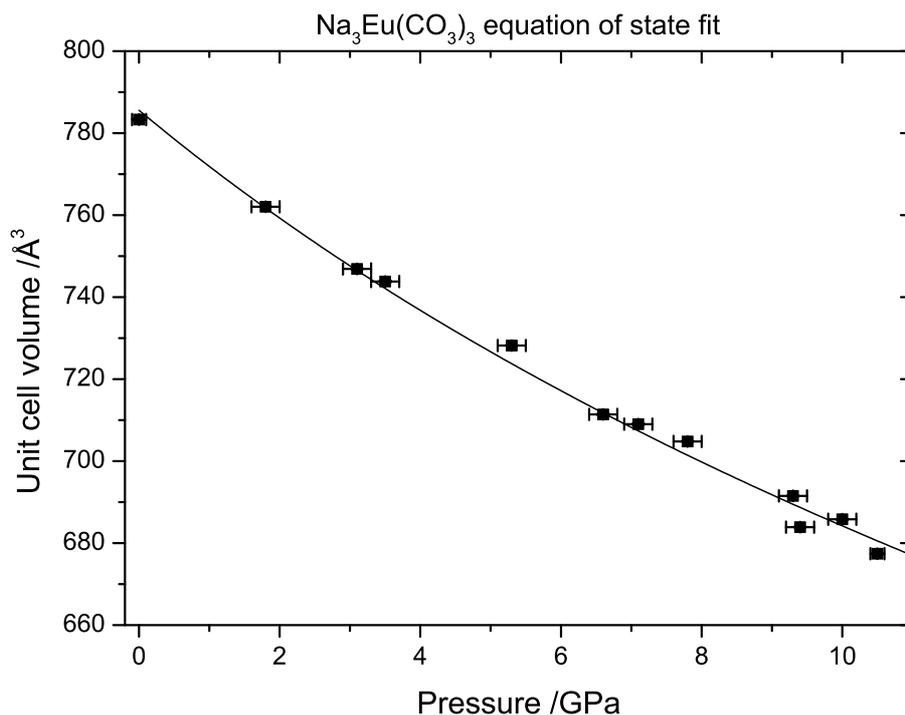


Abbildung 7.14: Experimentell bestimmtes Volumen der Elementarzelle von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ mit Anpassung einer Birch-Murnaghan Zustandsgleichung zweiter Ordnung.

7.4 Diskussion

$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ erfährt unter hohem Druck eine Phasentransformation, die durch spektroskopische und Beugungsmethoden nachgewiesen werden konnte. In den Emissionsspektren der Europiumionen im sichtbaren Bereich ist erkennbar, dass im Druckbereich zwischen 8 GPa und 11 GPa eine Veränderung beginnt, die bei einem Druck von 13 GPa vollzogen ist (Abbildungen 7.4 und 7.5). Die Auswertung der Lebenszeiten der Fluoreszenzen zeigt ebenfalls bei Drücken oberhalb von ca. 10 GPa eine deutliche Veränderung (Abbildung 7.9). Die LeBail Anpassungen der Pulverdiffraktogramme lassen in gleichem Masse den Schluss zu, dass oberhalb von ca. 11 GPa eine Veränderung stattfindet, die es nicht mehr zulässt, die Beugungsdaten zweifelsfrei mit der gleichen Elementarzelle zu beschreiben (Abbildung 7.13). Die zeitunabhängige wie auch die zeitabhängige Betrachtung der Fluoreszenz zeigt, dass diese Phasentransformation reversibel ist. Die Rückumwandlung findet verzögert bei Drücken unterhalb von 9 GPa statt. Die Fluoreszenzspektroskopie bei Atmosphärendruck zeigt, dass die Struktur bis zu einer Temperatur von 500 K keine Transformation erfährt.

In Abbildung 7.13 ist zu erkennen, dass die Kompression der Gitterparameter stark anisotrop ist. Bei einem Druck von 10.5 GPa haben sich die Verhältnisse a/a_0 und b/b_0 auf Werte von ca. 97 % bzw. 96.3% verringert. Die relative Kompression der dritten Achse c/c_0 ist mit 93 % bei diesem Druck um einen Faktor zwei stärker ausgeprägt. Abbildung 7.15 zeigt zwei unterschiedliche Ansichten der Elementarzelle der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei Atmosphärendruck. Die Koordinationspolyeder der Europiumionen sind in blau und die planaren Carbonationen sind in rot hervorgehoben. Im linken Bild ist zu erkennen, dass die EuO_9 Einheiten entlang der kristallographischen a und b Achsen durch die Carbonationen stark untereinander vernetzt sind. Das rechte Bild zeigt, dass diese Vernetzung entlang der c Achse weniger stark ausgeprägt ist. Dadurch kann erklärt werden, dass die Kristallstruktur bei steigendem Druck entlang der kristallographischen c -Richtung stärker komprimierbar ist als entlang der anderen beiden kristallographischen Richtungen. Die Veränderung der Aufspaltungsmuster der Fluoreszenzen bei der Erhöhung des Druckes von Atmosphärendruck bis zur Phasentransformation (Abbildungen 7.4 und 7.5) kann durch eine Veränderung des Kristallfeldes durch die Verzerrung der Struktur mit zunehmendem Druck erklärt werden.

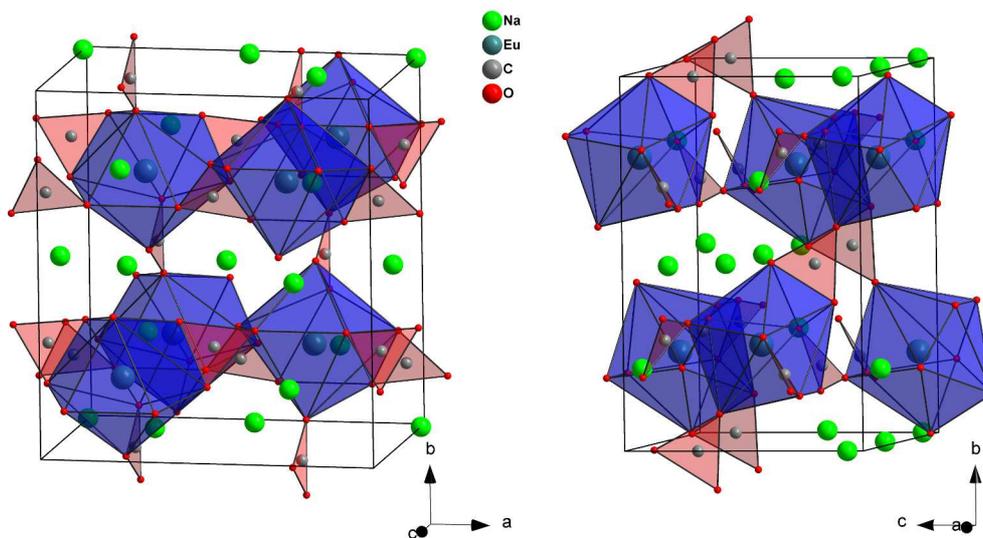


Abbildung 7.15: Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$, Ansichten der Elementarzelle aus unterschiedlichen Richtungen.

Aus dem durch die Diffraktometrie erhaltenen Elementarzellvolumen in Abhängigkeit vom Druck konnte durch die Anpassung einer Birch-Murnaghan Zustandsgleichung zweiter Ordnung das isotherme Kompressionsmodul zu einem Wert von 55(2) GPa bestimmt werden. Diese physikalische Größe beschreibt das Verhältnis der Druckänderung zur relativen Veränderung des Volumens eines Feststoffes.⁷² Das Kompressionsmodul von Calcit beträgt 73.5(3) GPa⁷³, das von Kochsalz hat einen Wert von 24 GPa.⁷⁴ Diamant hat ein K_0 von 443 GPa⁷⁵, eine andere sehr inkompressible Verbindung ist Re_2P mit einem Wert von 320(10) GPa.⁷⁶ Dieser Vergleich zeigt, dass $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ eine höhere Kompressibilität besitzt als das Carbonat Calcit.

Kapitel 8

Europium(III)-dotiertes Yttriumoxid

8.1 Stand der Literatur

Europium(III)-dotiertes Yttriums Sesquioxid (im Folgenden: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) zeigt eine starke Lumineszenz im roten Spektralbereich und findet z. B. als Leuchtstoff in Bildröhren Verwendung.^{77,78} Bei Atmosphärendruck können die temperaturabhängigen Eigenschaften der Fluoreszenz für Thermometrie eingesetzt werden.^{79–81} Hintzen und van Noort⁷⁷ konnten durch Mössbauerspektroskopie zeigen, dass die dotierenden Europiumionen in der Phase bei Raumbedingungen die Positionen der Yttriumionen einnehmen. Im folgenden Abschnitt soll eine Zusammenfassung über den Polymorphismus und die Phasentransformationen von Yttriumoxid gegeben werden, um darauf folgend den Substitutionsmechanismus zu diskutieren.

8.1.1 Kristallstruktur und Polymorphismus von Yttriums Sesquioxid

Yttriums Sesquioxid (Y_2O_3) kann in unterschiedlichen polymorphen Formen auftreten. Nach Goldschmidt et al.⁸² gibt es drei verschiedene Polymorphe der Sesquioxide der Seltenerdmetalle R_2O_3 (R = Seltenerdmetall), die als A, B und C bezeichnet werden. Eine weitere Phase mit Gd_2S_3 Struktur wurde von Yusa et al.⁸³ beschrieben. Einige Merkmale der Strukturen sind in Tabelle 8.1 beschrieben.

Bei Raumbedingungen kristallisiert Y_2O_3 in der kubischen Form C. Das molare Volumen dieser Strukturtypen nimmt in der Reihenfolge $\text{C} > \text{B} > \text{A} > \text{Gd}_2\text{S}_3$ ab, der Unterschied zwischen den Strukturtypen C und B beträgt ca. 8 %, während der Unterschied zwischen den Typen B und A nur gering ist.⁸⁴ Die Dichte des Gd_2S_3 Typs ist etwa 14 % höher als die des Typs C.⁸³ Die Phasentransformationen bei hohen Drücken und Temperaturen sind mit unterschiedlichen Techniken untersucht worden. In Tabelle 8.2 sind die Beobachtungen aus der Literatur zusammengefasst.

Jovanic et al.⁸⁵ haben die Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in situ in der DAC (Druckmedium 4:1 Mischung von Methanol:Ethanol) bis zu einem Druck von 11 GPa untersucht. Die Autoren haben dabei keine Phasentransformation beobachtet. Die Fluoreszenzlebenszeit von Nanopulver von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ wurde von den gleichen Autoren bis zu einem Druck von 8 GPa untersucht.⁸⁶

Williams et al.⁸⁷ haben die monokline Form von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bei einem Druck von 2.5 GPa von einer Temperatur von 823 K hergestellt. Die Synthese von nanokristallinem

Tabelle 8.1: Seltenerdmetallsequooxid- und weitere Strukturtypen von Y_2O_3 .^{77,83,84}

Typ	Raumgruppe Symmetrie	Kristallgitter, Plätze der Kationen: Punktsymmetrie und Koordinationszahl (CN)
C	$Ia\bar{3}$ kubisch	Fluorit Typ mit verdoppeltem Gitterparameter und 1/4 d. Anionenplätze frei (<i>Bixbyite</i> Typ): $\bar{3} (S_6)$: CN 6 2 (C_2): CN 6 oder 2 + 2 + 2
B	$C2/m$ monoklin	3 verschiedene Plätze, alle $m (C_s)$: CN 7 (6 + 1) 2 hexagonal prismatisch + 1, 1 oktaedrisch + 1
A	$P\bar{3}m1$ hexagonal	$3m (C_{3v})$: CN 7 (3 + 3 + 1) verzerrt oktaedrisch + 1
Gd_2S_3	$Pnma$ orthorhombisch	CN 8

monoklinen $Y_2O_3:Eu^{3+}$ gelang den Autoren durch die Kondensation aus der Gasphase nach dem Verdampfen durch Laserbestrahlung. Die Proben wurden bei Atmosphärendruck untersucht. Die Lumineszenzeigenschaften von Nanopulver wurden von weiteren Autoren untersucht, z. B. Meltzer et al.⁸⁸ und Schmechel et al.⁸⁹

Bose et al.⁹⁰ haben Y_2O_3 experimentell mit inelastischer Neutronenstreuung bei Raumbedingungen untersucht und theoretische Untersuchungen der Gitterdynamik durchgeführt. Die theoretischen Untersuchungen zeigen, dass bei Raumtemperatur die monokline bzw. die hexagonale Phase bei Drücken über 15 GPa bzw. 48 GPa stabil sein sollten.

Durch die Betrachtung der Unterschiede der Strukturmodelle und der damit verbundenen Koordinationspolyeder der verschiedenen Phasen können Aussagen über die Phasentransformationen getroffen werden. Bei der Umwandlung von Phase C nach Phase B finden deutliche Veränderungen in der Kristallstruktur statt, die Phasentransformation in rekonstruktiver Natur. Die Transformation von Phase B nach Phase A kann als eine Verzerrung des Polyedernetzwerkes beschrieben werden und ist somit als displaziv zu charakterisieren. Die letztere Transformation sollte daher ohne kinetische Hinderung bei Raumtemperatur reversibel sein. Diese Aussagen decken sich mit den experimentellen Beobachtungen, dass nach der Reihe der Umwandlungen von Phase C über Phase B nach Phase A, nach dem Absenken des Druckes auf Raumbedingungen die Phase B als metastabiles Produkt beobachtet wird.^{83,84,90,91} Die Umwandlung der B Phase in die Gd_2S_3 Struktur ist ebenfalls displaziver Natur.⁸³

Tabelle 8.2: Experimentell beobachtete Bedingungen für die Phasentransformationen von Y_2O_3 und $Y_2O_3:Eu^{3+}$ aus der Literatur. AP = Atmosphärendruck, DAC, xy = Diamantstempelzelle und verwendetes Druckmedium, LH = Laserheizung, RT = Raumtemperatur.

Referenz	Phasen	p /GPa	T /K	Methode der Druckerzeugung	Analytische Methode
Hoekstra ⁸⁴	C→B	2.5	1273	„tetrahedral anvil apparatus“	Röntgendiffraktion, rückgewonnene Probe
	B→C	AP	1173	Tempern an Luft	
German et al. ⁹²	C→B	12–20	<973	Schockexperiment	Röntgendiffraktion, rückgewonnene Probe
Atou et al. ⁹³	C(→A?)→B	12–20	shock??	Schockexperiment	Röntgendiffraktion, rückgewonnene Probe
	B→C	AP	>673	Tempern an Luft	
Husson et al. ⁹¹	C→B	10–13	RT	DAC, KBr	in situ Raman Spektroskopie
	B→A	19–22			
Ma et al. ⁹⁴	C→B	12.8	RT	DAC, MeOH-EtOH-H ₂ O	in situ Röntgendiffraktion
	B→?	21.8			
Bai et al. ⁷⁸	C→B keine Transformation in Nanopulver	15–17	RT	DAC, MeOH-EtOH	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (1 %), in situ Fluoreszenz
Wang et al. ⁹⁵	C→A	12–22	RT	DAC, Silikonöl beim Absenken des Druckes	in situ Röntgendiffraktion
	A→B				
	C→B	8–15	RT		Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (1 %), in situ Röntgendiffraktion und Fluoreszenz
	B→A	25–28			
A→B	beim Absenken des Druckes				
Halevy et al. ⁹⁶	C→B	8.6–13	RT	DAC, Kein Druckm.	in situ Röntgendiffraktion
	B→A	≈ 24.5			
	A→B	beim Absenken des Druckes			
Yusa et al. ⁸³	C→B/A	15	RT	DAC, MeOH-EtOH-H ₂ O	in situ Röntgendiffraktion
	→A	25.6			
	A→B	14.3 (beim Absenken des Druckes)			
	B→A	17.5 (beim erneuten Erhöhen des Druckes)			
	C→B	2.9–5	1300–1500	LHDAC, kein Druckm.	in situ Röntgendiffraktion nach LH
B→Gd ₂ S ₃	8–10	2000			
Gd ₂ S ₃ →B	5.8 (Beim erneuten Erhöhen des Druckes und Heizen)				

8.2 Experimente

8.2.1 Beschreibung der Probe, Synthese

Die Synthese von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ wurde von Dr. L. Bayarjargal nach der Beschreibung von Bolstad und Diaz⁹⁷ durchgeführt. Die Ausgangssubstanzen Europiumnitrat-hexahydrat und Yttriumnitrat-hexahydrat wurden dabei in einem Verhältnis eingesetzt, dass in der Produktphase ca. 5 % der Yttriumatome gegen Europiumatome ersetzt sind.

8.2.2 Experimente in Diamantstempelzellen

Die Präparation der Proben erfolgte wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Es wurden Experimente an mehreren unterschiedlichen Proben von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ durchgeführt. Bei allen DAC-Ladungen wurde Neon als Druckmedium eingesetzt. Die maximalen erreichten Drücke bei den Experimenten betragen ca. 14 GPa, ca. 16 GPa und ca. 45 GPa. Es wurden Fluoreszenzspektren im roten Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums in Abhängigkeit vom Druck gemessen, sowie die Fluoreszenzlebenszeiten von mehreren Übergängen untersucht. Die Anregung der Fluoreszenz für die Messung der Spektren erfolgte mit dem Dauerstrichlaser mit einer Wellenlänge von 473 nm. Für die Messung der Fluoreszenzlebenszeit wurde die Anregung mit dem gepulsten Nd:YAG Laser unter Verwendung der dritten harmonischen Wellenlänge bei 355 nm durchgeführt. Bei den Messreihen mit Maximaldrücken von 14 GPa und 45 GPa wurden diese Messungen auch beim Absenken des Druckes durchgeführt.

Abbildung 8.1 zeigt ein Foto der Probenkammer mit einer $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Probe bei einem Druck von 41.2(8) GPa. Die Probenkammer ist bei diesem Druck deutlich oval verformt. Die Probe ist in Form transparenter Plättchen zu erkennen.

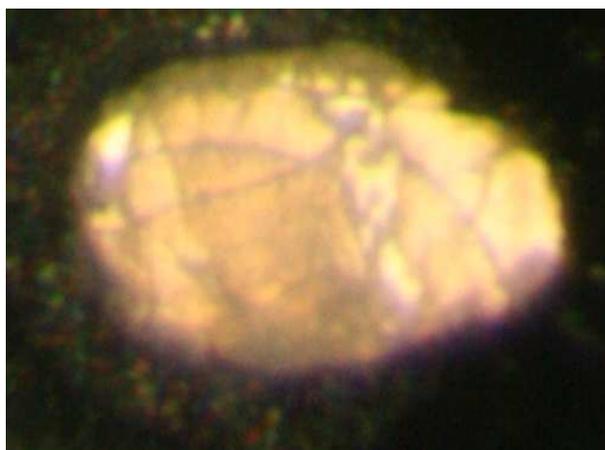


Abbildung 8.1: Die Probenkammer einer DAC mit einer $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Probe in Form transparenter Platten bei einem Druck von 41.2(8) GPa, die Dimension der oval verformten Probenkammer ist etwa $70 \times 120 \mu\text{m}$.

8.3 Ergebnisse

8.3.1 Fluoreszenzspektren

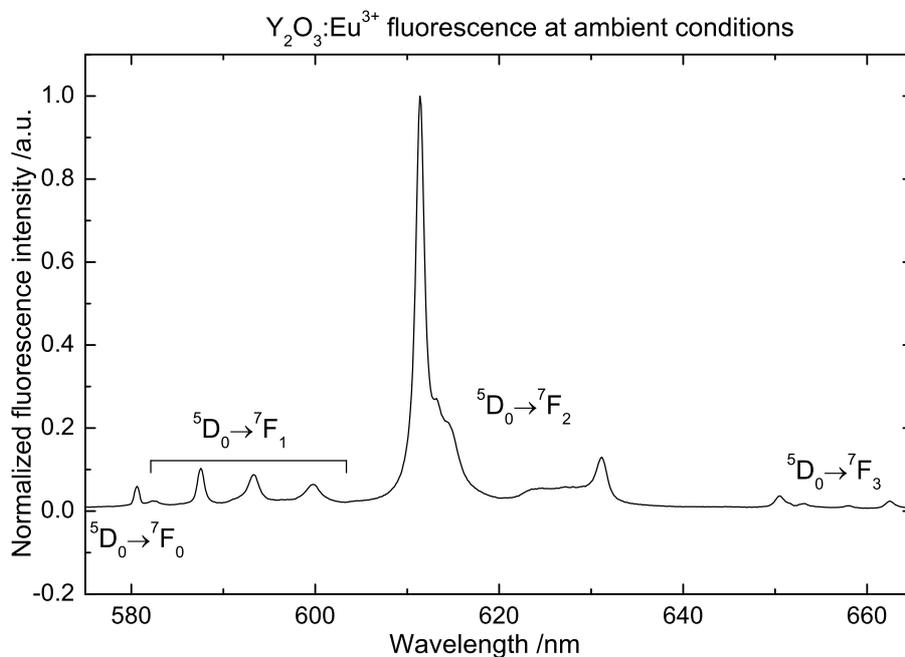


Abbildung 8.2: Fluoreszenzspektrum von Y₂O₃:Eu³⁺ bei Raumbedingungen mit den Linien den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3}$ Übergänge. Die höchste Intensität ist auf einen Wert von 1 normiert.

Abbildung 8.2 zeigt die Fluoreszenz von Y₂O₃:Eu³⁺ im roten und gelben Spektralbereich des sichtbaren Spektrums bei Raumbedingungen. Die Anregung erfolgte mit dem Dauerstrichlaser bei 473 nm, die Fluoreszenz wurde an der Probe in der DAC vor dem Gasladen gemessen. Für die Messung wurde das Gitter mit 600 gr/mm verwendet. Die Gruppen von Übergängen sind mit den entsprechenden Termsymbolen gekennzeichnet.⁹⁸

In der Abbildung 8.3 sind zwei Spektren in einem engeren Spektralbereich gegeben. Die schwarze Linie ist das Spektrum unter Anregung mit dem Dauerstrichlaser mit einer Wellenlänge von 473 nm. Die blaue Linie ist das Spektrum unter Anregung mit dem gepulsten Laser und einer Wellenlänge von 355 nm. Bei beiden Messungen wurde für die spektrale Zerlegung des Lichts das Gitter mit 1800 gr/mm eingesetzt und für eine Sekunde gemessen. Es fällt auf, dass die Intensität der Fluoreszenz bei Anregung mit dem Dauerstrichlaser etwa um einen Faktor 300 höher ausfällt. Die relativen Intensitäten der einzelnen Linien sind von der Anregungswellenlänge nicht beeinflusst. Das Signal bei 580,4 nm ist die singuläre Linie des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergangs der Europiumionen in der Position mit C_2 Symmetrie. Die Linien bei 587,4 nm, 593,2 nm and 599,6 nm haben ihren Ursprung im dreifach entarteten ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ Übergang dieser Europiumionen. Die Übergänge der Europiumionen in der Position mit S_6 Symmetrie sind sehr schwach, da ein schneller Energietransfer von diesen Europiumionen zu denen in der C_2 Position stattfindet.^{79,99-101} Die Positionen dieser Übergänge im Spektrum sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Zuordnungen sind aus der Literatur⁹⁸⁻¹⁰¹ übernommen, die Wellenlängen der einzelnen Übergänge stimmen gut mit den veröffentlichten Daten überein. Alle im Folgenden gezeigten Spektren wurden unter Anregung mit dem Dauerstrichlaser gemessen, für die Messung der Lebenszeit wurden die Fluoreszenzen mit dem gepulsten Laser bei einer Wellenlänge von 355 nm angeregt.

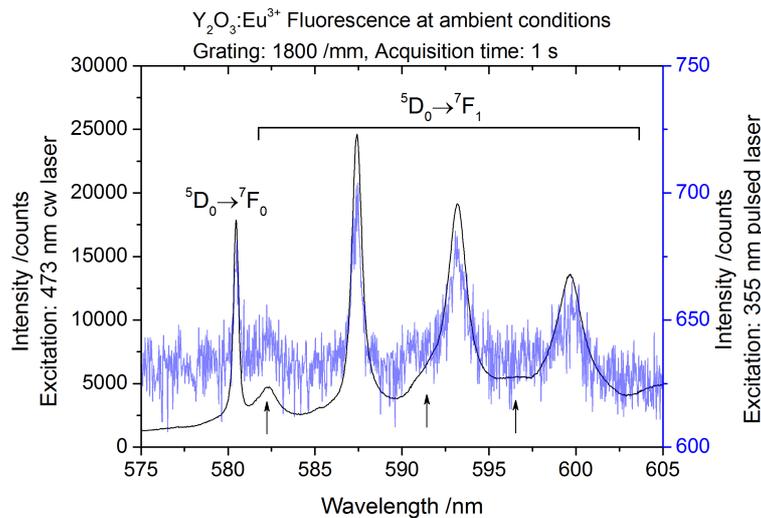


Abbildung 8.3: Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bei Raumbedingungen mit den $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ Übergängen. Die schwarze Linie ist das Spektrum unter Anregung mit dem Dauerstrichlaser bei 473 nm, die blaue Linie ist das Spektrum unter Anregung mit dem gepulsten Laser bei einer Wellenlänge von 355 nm, bei beiden Spektren betrug die Messzeit 1 Sekunde. Die Pfeile kennzeichnen die Übergänge der Europiumionen in der Position mit S_6 Symmetrie.

Die Abbildungen 8.4, 8.5, 8.6 und 8.7 zeigen die Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in unterschiedlichen Spektralbereichen in Abhängigkeit vom Druck. In den Abbildungen sind die Spektren von unten nach oben zuerst während der Erhöhung des Druckes von Atmosphärendruck bis auf 44.9(8) GPa und der anschließenden Absenkung des Druckes auf Atmosphärendruck aufgetragen. Alle Spektren sind jeweils so normiert, dass das Signal höchster Intensität den Wert eins hat. Vor der Kompression liegt $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in der kubischen Phase (Typ C) vor. Die Spektren, die überwiegend dieser Phase zugeordnet werden können, sind in schwarz dargestellt. Die Spektren, die überwiegend der hexagonalen Phase (Typ A) zugeordnet werden können sind in grün, die der monoklinen Phase (Typ B) sind in blau dargestellt. Die Spektren die während den Phasentransformationen von mehreren nebeneinander vorliegenden Phasen stammen, sind in rot dargestellt. Die Signale, die den einzelnen Phasen zugeordnet werden können, sind mit farbigen Sternchen gekennzeichnet. Bei der Erhöhung des Druckes erfahren die hier betrachteten Fluoreszenzen eine Rotverschiebung und Linienverbreiterung. Im Spektrum bei einem Druck von 12.1(2) GPa kann im Bereich der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ Übergänge die Entstehung von zwei neuen Fluoreszenzlinien beobachtet werden. Diese sehr schwachen Linien sind mit blauen Sternchen gekennzeichnet. Bei Drücken zwischen etwa 15 GPa und 22 GPa kann in den Fluoreszenzspektren die Koexistenz mehrerer Phasen beobachtet werden. Die Fluoreszenzen, die den einzelnen Phasen zugeordnet werden können sind in Abbildung 8.4 mit farbigen Sternchen markiert. Bei ca. 15 GPa kann die kubische Phase (schwarze Sternchen) noch als Hauptphase identifiziert werden. Daneben sind Signale der beiden anderen Phasen erkennbar. Bei einem Druck von 18.6(4) GPa können im Bereich der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ Übergänge keine Signale der kubischen Phase mehr beobachtet werden. Bis zu einem Druck von 22.0(4) GPa liegen die monokline und die hexagonale Phase nebeneinander vor. Die Signale der monoklinen Phase werden dabei mit steigendem Druck schwächer. Bei einem Druck von ca. 26 GPa können nur die Fluoreszenzlinien der hexagonalen Phase identifiziert werden. Die weitere Druckerhöhung auf etwa 45 GPa bringt keine weitere

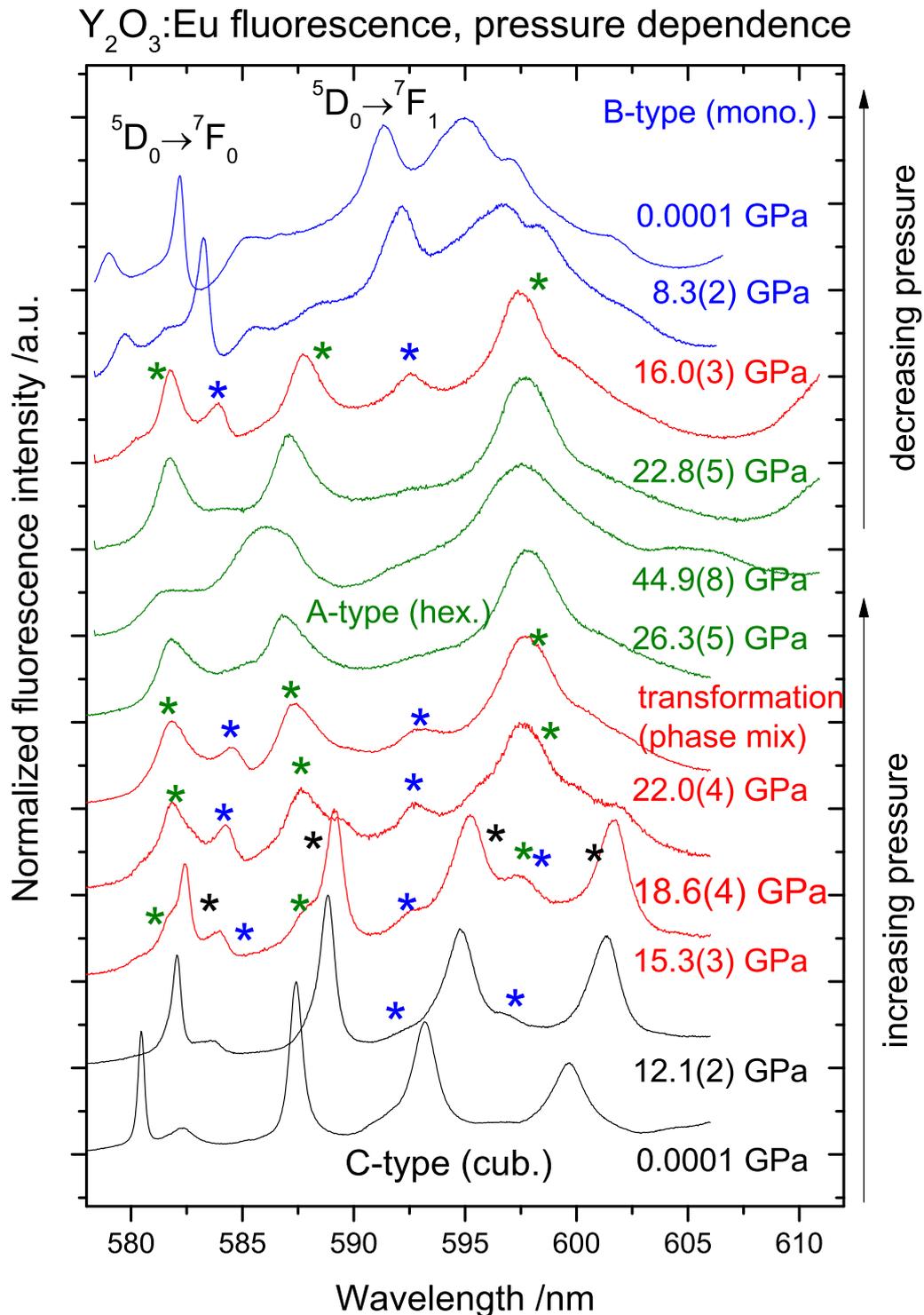


Abbildung 8.4: Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, die Spektren sind in der Reihenfolge von unten nach oben beim Erhöhen des Druckes und dem anschließenden Absenken des Druckes gemessen. Dargestellt sind die $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ Übergänge. Die unterschiedlichen Farben kodieren die verschiedenen Phasen von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, schwarz ist der kubische C Typ, grün ist der hexagonale A Typ, blau sind die Spektren des monoklinen B Typs. Bei den in rot dargestellten Spektren handelt es sich um Phasengemische, die farbigen Symbole (*) kennzeichnen die Phase, die das jeweilige Signal verursacht. In allen dargestellten Spektren ist jeweils das Signal höchster Intensität auf einen Wert von eins normiert.

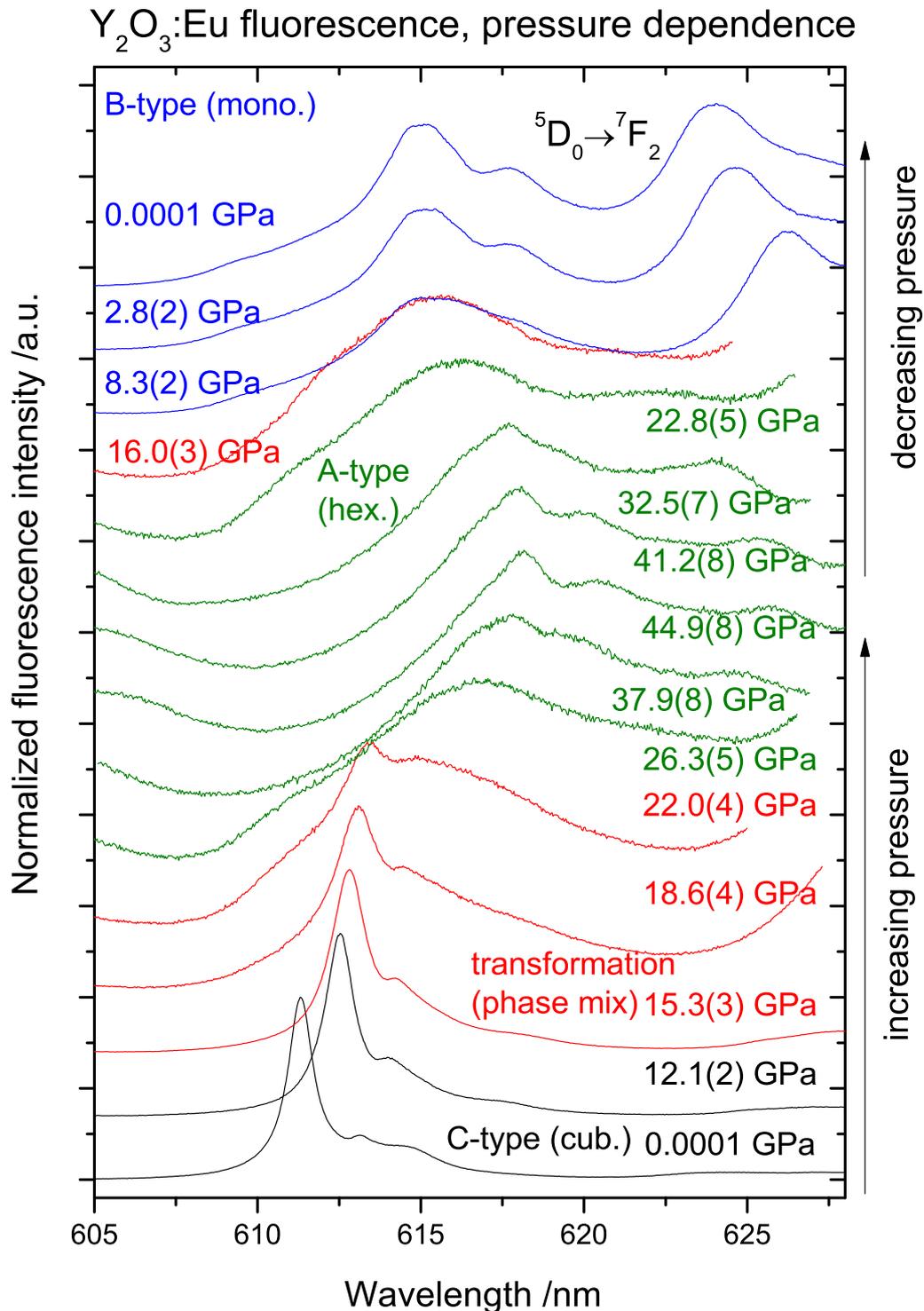


Abbildung 8.5: Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, die Spektren sind in der Reihenfolge von unten nach oben beim Erhöhen des Druckes und dem anschließenden Absenken des Druckes gemessen. Dargestellt ist ein Teil der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ Übergänge. Die unterschiedlichen Farben kodieren die verschiedenen Phasen von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, schwarz ist der kubische C Typ, grün ist der hexagonale A Typ, blau sind die Spektren des monoklinen B Typs. Bei den in rot dargestellten Spektren handelt es sich um Phasengemische. In allen dargestellten Spektren ist jeweils das Signal höchster Intensität auf einen Wert von eins normiert.

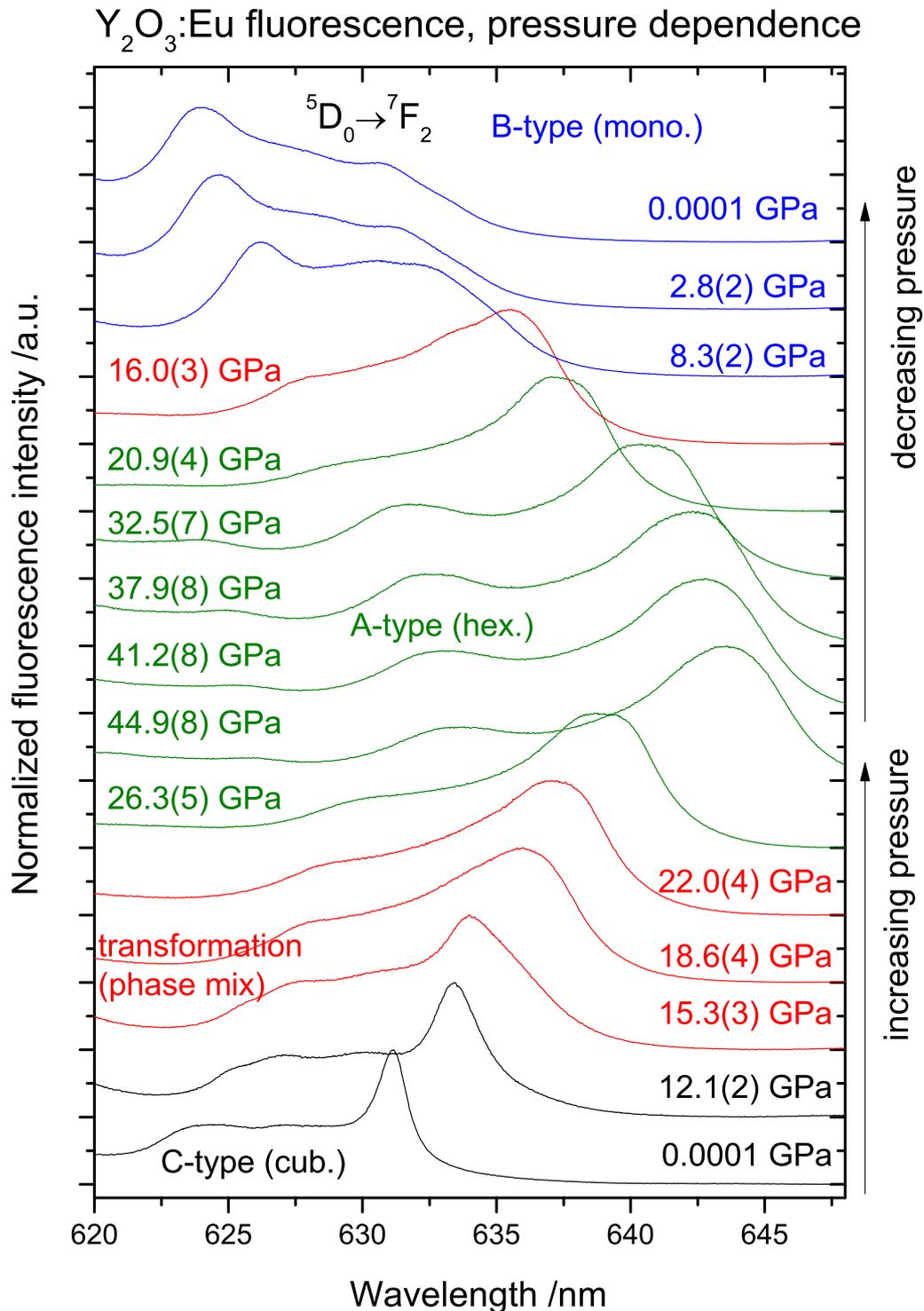


Abbildung 8.6: Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, die Spektren sind in der Reihenfolge von unten nach oben beim Erhöhen des Druckes und dem anschließenden Absenken des Druckes gemessen. Dargestellt ist ein Teil der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergänge. Die unterschiedlichen Farben kodieren die verschiedenen Phasen von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, schwarz ist der kubische C Typ, grün ist der hexagonale A Typ, blau sind die Spektren des monoklinen B Typs. Bei den in rot dargestellten Spektren handelt es sich um Phasengemische. In allen dargestellten Spektren ist jeweils das Signal höchster Intensität auf einen Wert von eins normiert.

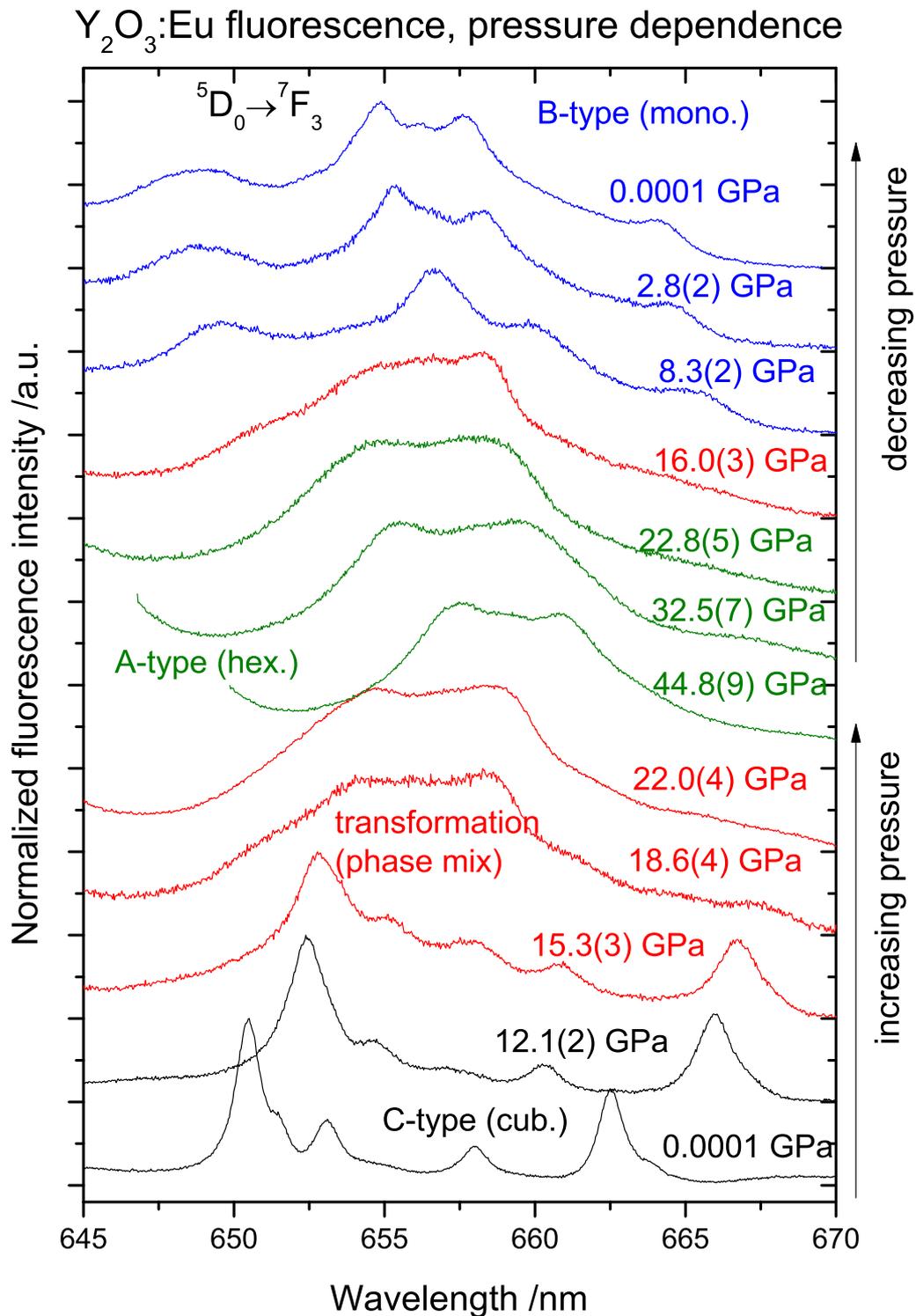


Abbildung 8.7: Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, die Spektren sind in der Reihenfolge von unten nach oben beim Erhöhen des Druckes und dem anschließenden Absenken des Druckes gemessen. Dargestellt sind die ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ Übergänge. Die unterschiedlichen Farben kodieren die verschiedenen Phasen von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, schwarz ist der kubische C Typ, grün ist der hexagonale A Typ, blau sind die Spektren des monoklinen B Typs. Bei den in rot dargestellten Spektren handelt es sich um Phasengemische. In allen dargestellten Spektren ist jeweils das Signal höchster Intensität auf einen Wert von eins normiert.

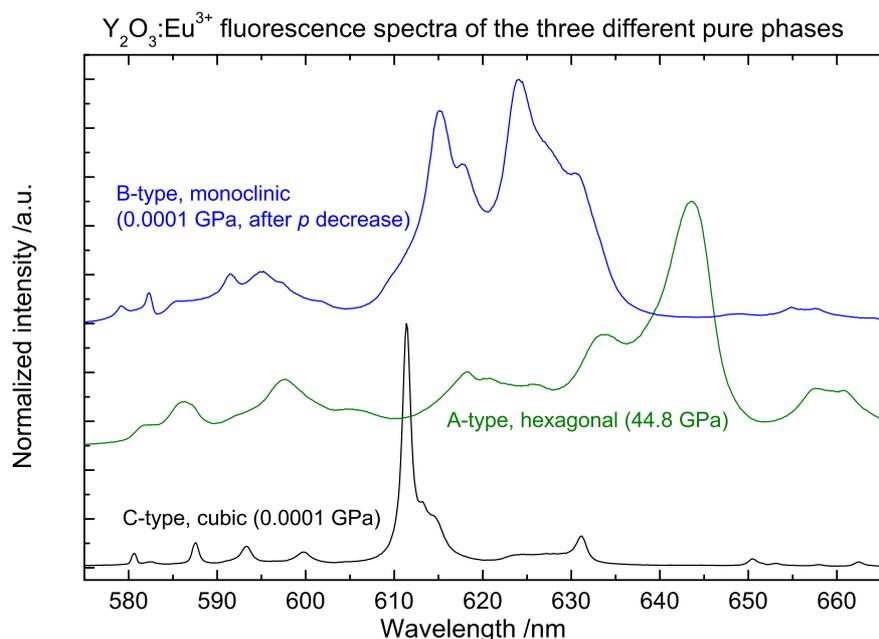


Abbildung 8.8: Fluoreszenzspektren der drei unterschiedlichen Phasen von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Schwarz: kubische Phase (Typ C) bei Atmosphärendruck, grün: hexagonale Phase (Typ A) bei einem Druck von ca. 45 GPa, blau: monokline Phase (Typ B) nach dem Hochdruckexperiment metastabil bei Atmosphärendruck.

Transformation, die Fluoreszenzlinien der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ Übergänge erfahren eine deutliche Verbreiterung, aber keine signifikante Verschiebung der Wellenlängen. Die Fluoreszenzen im restlichen Teil des betrachteten Spektralbereichs werden zu höheren Wellenlängen verschoben und zum größten Teil ebenfalls in der Linienbreite erweitert. Die Linie bei ca. 617 nm im Bereich der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergänge ist die einzige Linie im beobachteten Bereich, die beim höchsten erreichten Druck von ca. 45 GPa schärfer ist als bei niedrigeren Drücken.

Bei der Absenkung des Druckes werden die Fluoreszenzlinien im Bereich der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ Übergänge schmaler, sie erfahren keine signifikante Verschiebung der Wellenlängen. Im restlichen betrachteten Bereich zeigen die Fluoreszenzen, die bei der Erhöhung der Druckes eine Rotverschiebung hatten, die Rückverschiebung zu höheren Energien. Im Bereich zwischen 610 nm und 625 nm ist dabei eine Verbreiterung der Linien zu beobachten. Bei einem Druck von 16.0(3) GPa können neben den Fluoreszenzlinien der hexagonalen Phase auch die der monoklinen Phase identifiziert werden. Das weitere Absenken des Druckes auf Atmosphärendruck bringt das Verschwinden der hexagonalen Phase mit sich. Nach dem Entspannen der Probe auf Atmosphärendruck liegt die monokline Phase vor, es können keine Fluoreszenzlinien identifiziert werden, die einer der beiden anderen Phasen zuzuordnen sind.

In Abbildung 8.8 sind die Fluoreszenzspektren der drei reinen Phasen dargestellt. Die schwarze Kurve ist das Spektrum der kubischen Phase bei Atmosphärendruck vor dem Hochdruckexperiment, die grüne Kurve zeigt die Fluoreszenz der hexagonalen Phase beim höchsten erreichten Druck von etwa 45 GPa. Die blaue Kurve ist das Spektrum der monoklinen Phase, die nach dem Entspannen der Probe auf Atmosphärendruck metastabil vorliegt.

8.3.2 Fluoreszenzlebenszeit

Während der im vorigen Abschnitt beschriebenen Experimente wurden Fluoreszenzlebenszeiten gemessen. Es wurde an den Positionen der jeweils in den Spektren auftretenden Linien gemessen. Bei den unterschiedlichen Phasen treten die Fluoreszenzübergänge bei unterschiedlichen Wellenlängen auf, die Lebenszeiten sind daher wie folgt aufgeteilt. Die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ Übergänge werden jeweils gesamt betrachtet. Die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Linien sind in in zwei Hälften getrennt, die Bereiche von ca. 610 nm bis 623 nm und von 623 nm bis ca. 645 nm. Diese Trennung entspricht der Aufteilung des Spektralbereichs in den Abbildungen 8.5 und 8.6. In allen Abbildungen sind die Messpunkte bei der Erhöhung des Druckes mit ausgefüllten Symbolen gezeigt. Die Daten, die während des Absenkens des Druckes gemessen wurden, sind durch offene Symbole dargestellt.

Bei den Fluoreszenzlebenszeiten der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergänge (Abbildung 8.9) ist zwischen Atmosphärendruck und 20 GPa eine leichte Verringerung zu beobachten. Bei höheren Drücken bewegen sich die Messwerte um einen konstanten Wert von 0.52 ms. Bis auf eine Ausnahme liegen alle Messwerte im Bereich von 0.55 ± 0.1 ms.

Die Fluoreszenzlebenszeiten der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ Übergänge (Abbildung 8.10) haben während der Erhöhung des Druckes bis auf ca. 12 GPa Werte im Bereich von 0.7 ± 0.2 ms. Bei höheren Drücken ist der Wertebereich mit 0.55 ± 0.1 ms enger. Der einzige systematische Unterschied zwischen den Experimenten bei Erhöhung und Absenkung des Druckes ist, dass Fluoreszenzlebenszeiten ≥ 0.8 ms nur im Stabilitätsbereich der kubischen Phase auftreten.

Abbildung 8.11 zeigt die Fluoreszenzlebenszeiten im kurzwelligen Bereich der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergänge bis 623 nm. Die blauen Symbole kennzeichnen die von Jovanic et al.⁸⁵ veröffentlichten Fluoreszenzlebenszeiten der intensivsten Linie der kubischen Phase. Die Autoren haben die Probe in der DAC mit einer Alkoholmischung als Druckmedium untersucht. Bis zum Maximaldruck von ca. 10 GPa wurde keine Phasentransformation

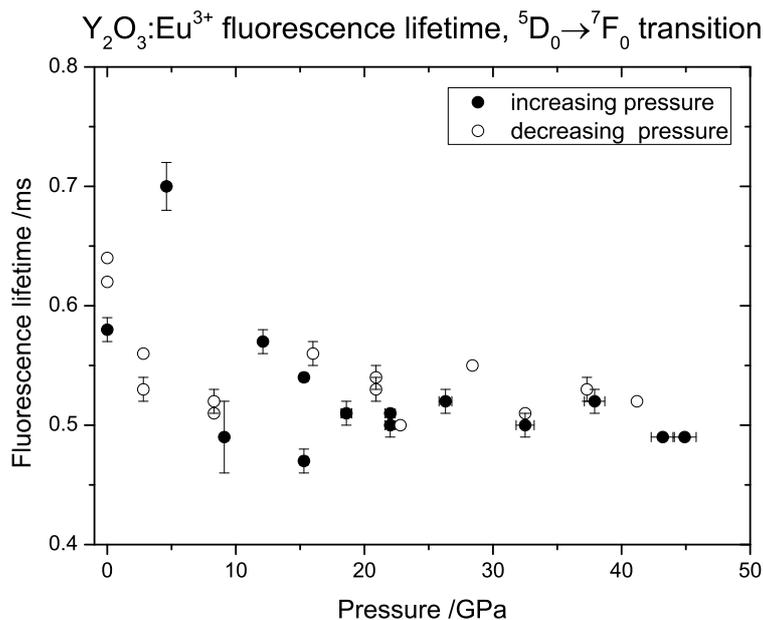


Abbildung 8.9: Fluoreszenzlebenszeit von $Y_2O_3:Eu^{3+}$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergänge (Wellenlängenbereich: ca. 578 nm – 582 nm) Ausgefüllte Symbole: Messungen während der Druckerhöhung, offene Symbole: Messungen während der Absenkung der Druckes.

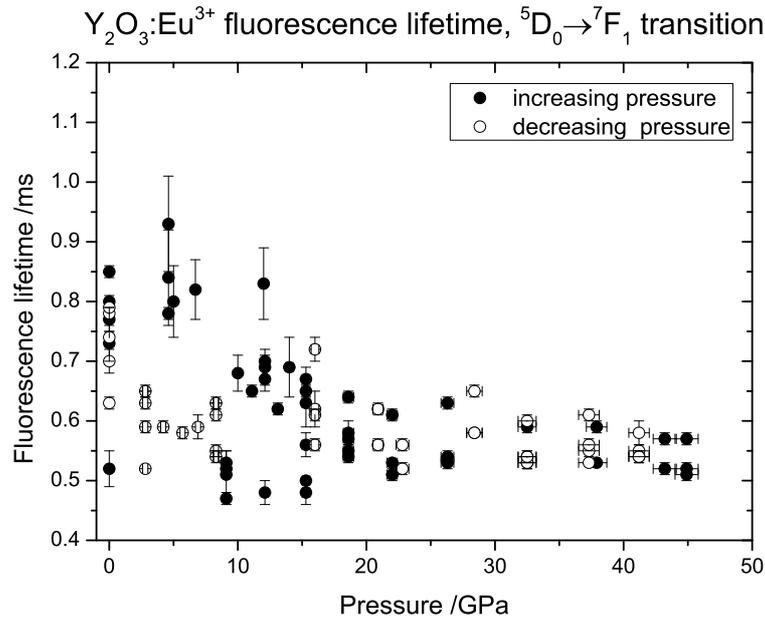


Abbildung 8.10: Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ Übergänge (Wellenlängenbereich: ca. 582 nm – 605 nm) Ausgefüllte Symbole: Messungen während der Druckerhöhung, offene Symbole: Messungen während der Absenkung der Druckes.

festgestellt. Im Druckbereich bis ca. 5 GPa steigt die Lebensdauer erst von ca. 0.8 ms auf ca. 2.0 ms an und fällt anschließend im gleichen Maße ab. Dieser Verlauf kann bei den hier vorgelegten Experimenten nicht nachvollzogen werden. Die während der Erhöhung des Druckes gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten haben im Bereich bis ca. 15 GPa Werte von 1.2 ± 0.2 ms, es ist keine systematische Änderung zu erkennen. Alle Fluoreszenzlebenszeiten bei höheren Drücken über 20 GPa haben niedrigere Werte von 0.6 ± 0.1 ms, dabei ist eine leichte Verringerung beim Anstieg des Druckes zu beobachten. Beim Absenken des Druckes nach vollzogener Phasentransformation können in diesem Bereich keine Fluoreszenzlebenszeiten länger als 0.9 ms beobachtet werden. Die vier rautenförmigen Symbole stammen von der Messung einer Probe, bei der während der Experimente ein Maximaldruck von ca. 14 GPa erreicht wurde und somit der Stabilitätsbereich der kubischen Phase nicht verlassen wurde.

Die Fluoreszenzlebenszeiten des langwelligen Teils der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergänge ab einer Wellenlänge von 623 nm sind in Abbildung 8.12 dargestellt. Bei Drücken bis ca. 10 GPa hat die Fluoreszenzlebenszeit Werte im Bereich von 1.0 ± 0.1 ms. Bei Drücken zwischen 10 GPa und 45 GPa fallen die experimentellen Daten vom Bereich zwischen von 0.7 ms bis 1.0 ms auf Werte zwischen 0.55 ms bis 0.75 ms ab. Dabei ist kein systematischer Unterschied zwischen der Erhöhung und der Absenkung des Druckes zu beobachten. Beim Absenken des Druckes sind die Werte im Bereich kleiner 10 GPa mit 0.65 ms bis 0.9 ms etwas geringer als beim anfänglichen Erhöhen des Druckes.

Die Fluoreszenzlebenszeiten der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ Übergänge (Abbildung 8.13) weisen bis auf wenige unsystematische Ausnahmen Werte im Bereich von 0.5 ms bis 0.7 ms auf. Es besteht keine systematische Druckabhängigkeit.

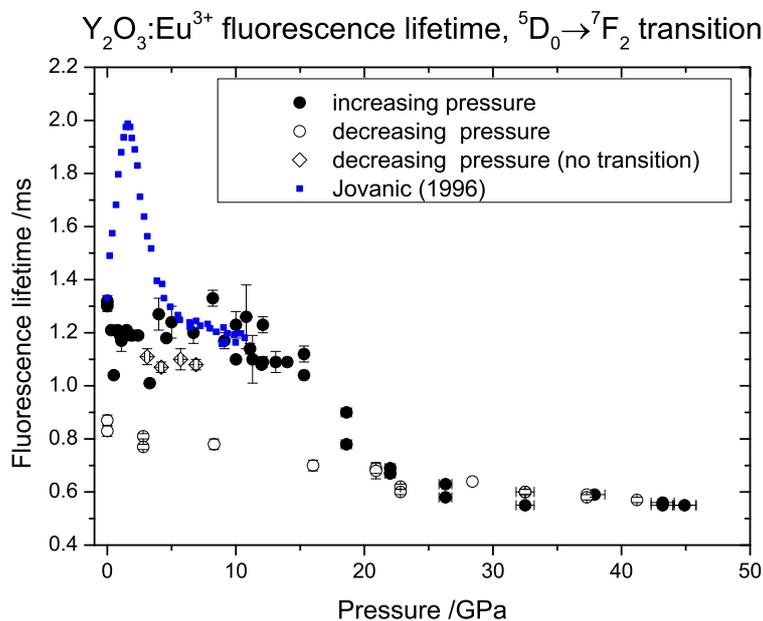


Abbildung 8.11: Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergänge (Wellenlängenbereich: ca. 610 nm – 625 nm) Ausgefüllte schwarze Symbole: Messungen während der Druckerhöhung, offene Kreise: Messungen während der Absenkung der Druckes, offene Rauten: Messung beim Absenken des Druckes an einer Probe die keine Phasentransformation vollzogen hat. Die blauen Symbole zeigen die Daten aus der Literatur.⁸⁵

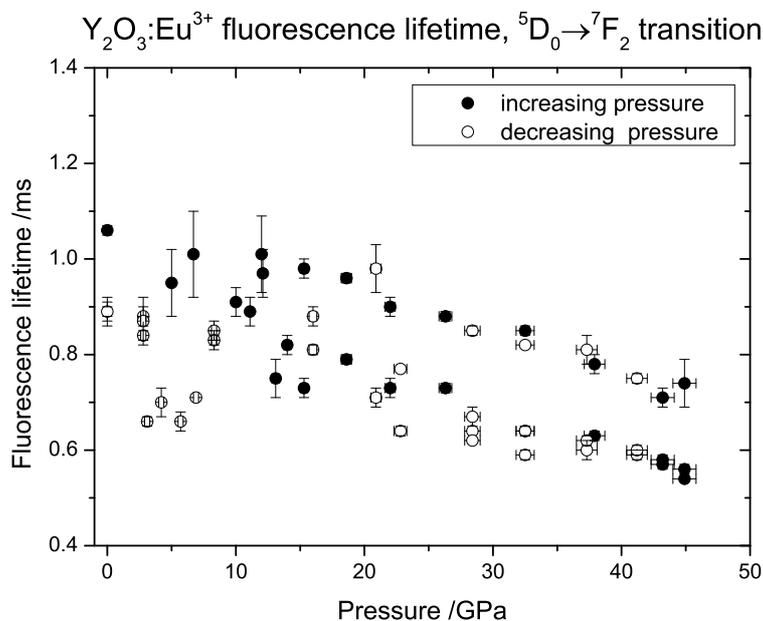


Abbildung 8.12: Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergänge (Wellenlängenbereich: ca. 625 nm – 645 nm) Ausgefüllte Symbole: Messungen während der Druckerhöhung, offene Symbole: Messungen während der Absenkung der Druckes.

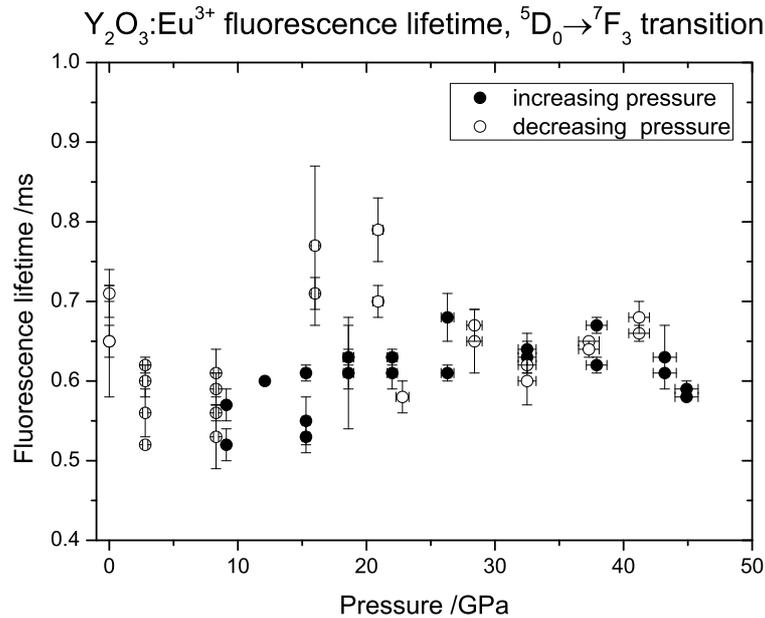


Abbildung 8.13: Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ Übergänge (Wellenlängenbereich: ca. 645 nm – 670 nm) Ausgefüllte Symbole: Messungen während der Druckerhöhung, offene Symbole: Messungen während der Absenkung der Druckes.

8.4 Diskussion

Anhand der Fluoreszenzspektren können die Druckbereiche für die Phasentransformationen und die jeweils vorliegenden Phasen von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ gut bestimmt werden. Die Schrittweite des Druckes zwischen den einzelnen Messpunkten ist hier mit jeweils mehreren Gigapascal relativ groß, daher ist die Eingrenzung der Bedingungen mit einer Unsicherheit von einigen Gigapascal behaftet.

Bei der Erhöhung des Druckes ist ab einem Druck von ca. 12 GPa das Auftreten der monoklinen Phase neben der kubischen Phase festzustellen. Bei ca. 15 GPa kann neben diesen beiden Phasen auch die hexagonale Phase beobachtet werden. Die Existenz der kubischen Phase kann bei ca. 22 GPa, die der monoklinen Phase bei ca. 26 GPa nicht mehr beobachtet werden. Bei höheren Drücken bis ca. 45 GPa kann einzig die hexagonale Phase nachgewiesen werden. Diese Phasenabfolge, besonders die Koexistenz der monoklinen Phasen während des Transformationsprozesses zwischen der kubischen und hexagonalen Phase, deckt sich mit den Beobachtungen von Yusa et al.⁸³ an nichtdotiertem Y_2O_3 . Die Untersuchung von Wang et al.⁹⁵ an mit 1 % Europium dotiertem Y_2O_3 zeigte ein intermediäres Auftreten der monoklinen Phase während der Transformation von der kubischen in die hexagonale Phase. An einer nichtdotierten Probe konnte das Auftreten der monoklinen Phase bei der Druckerhöhung dagegen nicht beobachtet werden. In der Studie von Halevy et al.⁹⁶ mit Y_2O_3 wurde ebenfalls eine Phasenfolge von kubisch nach monoklin nach hexagonal beobachtet. Bei diesen beiden Untersuchungen wurde Silikonöl als Druckmedium bzw. kein Druckmedium verwendet. In der Studie von Bai et al.⁷⁸ wird für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ mit einem Europiumanteil von 1 % die Transformation der kubischen in die monokline Phase bei einem Druck von 15 GPa bis 17 GPa angegeben. Nach der Meinung des Autors der vorliegenden Arbeit ist die Interpretation der Daten durch die Autoren dieser Studie unrichtig. Die in dieser Arbeit veröffentlichten Fluoreszenzspektren

(Abbildung 3 dieser Arbeit) zeigen beim Erhöhen des Druckes eine Transformation von der kubischen in die hexagonale Phase. Beim Absenken des Druckes findet eine Transformation in die monokline Phase statt. Die Qualität der dort veröffentlichten Spektren lässt es dem Autor der vorliegenden Arbeit nicht zu, die genaue Reihenfolge der auftretenden Phasen zu vergleichen.

Es lässt sich nicht mit eindeutiger Sicherheit feststellen, was die Ursache für die in Tabelle 8.2 dargestellten Unterschiede in den beobachteten Bedingungen für die Phasentransformationen von Y_2O_3 bei hohen Drücken ist. Die Dotierung mit Europiumionen hat offensichtlich einen Einfluss, wie die Studien mit $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ inclusive der vorliegenden zeigen. Besonders in der hier vorliegenden hohen Konzentration von 5 % bezüglich des ersetzten Metallions ist es sehr wahrscheinlich, dass das dotierende fluoreszierende Ion kein „unschuldiger und unbeteiligter Zuschauer“ ist, der nur Informationen liefert. Der Vergleich von undotiertem und dotiertem Y_2O_3 von Wang et al.⁹⁵ lässt diesen Schluss zu, wenn davon ausgegangen werden kann, dass die Autoren die beiden unterschiedlichen Proben den gleichen Bedingungen unterworfen haben. Es kann zusätzlich davon ausgegangen werden, dass die Verwendung von druckübertragenden Medien wie Silikonöl oder der Verzicht auf die Verwendung eines Druckmediums einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die genauen Bedingungen für Phasenumwandlungen hat. Bezüglich der Transformation in die monokline Phase beim Absenken des Druckes und deren metastabiler Existenz nach dem Entspannen des Druckes besteht in der veröffentlichten Literatur Übereinstimmung (vergleiche Tabelle 8.2).

Die Ergebnisse der Messung der Fluoreszenzlebenszeit erlauben im vorliegenden Fall keine neuartigen Aussagen. Die Beobachtungen der Lebenszeiten im Bereich der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Fluoreszenzübergänge lässt die Aussage zu, dass bei der Erhöhung des Druckes eine Phasentransformation stattfindet, die beim Absenken des Druckes nicht rückgängig gemacht wird. Mit der hier verwendeten Technik, dem Einsatz eines Lasers mit fester Wellenlänge, ist es nicht möglich, gezielt die Übergänge der symmetrisch unterschiedlichen Europiumionen anzuregen. Williams et al.⁸⁷ konnten zeigen, dass sich die Spektren und die Lebenszeiten der Fluoreszenzen der drei symmetrisch unterschiedlichen Europiumionen in der monoklinen Phase unterscheiden.

Des weiteren lassen sich mit den hier präsentierten experimentellen Ergebnissen die von Jovanic et al.⁸⁵ veröffentlichten Daten zur Fluoreszenzlebenszeit der stärksten Linie der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Fluoreszenzübergänge bei ca. 611 nm in Zweifel ziehen. Das von den Autoren beobachtete Verhalten (siehe Abbildung 8.11) kann hier nicht nachvollzogen werden. Die Autoren geben in ihrer Arbeit keine Erklärung für den beobachteten Verlauf der Fluoreszenzlebenszeit. Da die in dieser Studie als Druckmedium verwendete Alkoholmischung im betrachteten Druckbereich³⁵ hydrostatische Bedingungen bieten sollte, kann das Ergebnis der Autoren nicht mit Anhydrostatizität erklärt werden.

Kapitel 9

Diskussion, Schlussfolgerungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zum ersten Mal die kombinierte Druck- und Temperaturabhängigkeit der Lebenszeit der R_1 -Fluoreszenzlinie von Rubin und der S_1 -Linie von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Fluoreszenzlebenszeit des Rubins bei Temperaturen bis 550 K, wie bei Raumtemperatur eine lineare Abhängigkeit vom Druck aufweist. Bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 400 K ist die Druckabhängigkeit konstant, bei höheren Temperaturen wird die Temperaturabhängigkeit kleiner. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich nimmt die Lebenszeit mit steigendem Druck zu. Die in der Literatur^{59,60} beschriebene Abhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit vom Chromgehalt des Rubins ist bis zu einer Temperatur von etwa 450 K deutlich ausgeprägt. Bei höheren Temperaturen ist dieser Effekt gegenüber der experimentellen Genauigkeit vernachlässigbar. Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit ist bis zu einem Druck von 12 GPa mit einem exponentiellen Abfall beschreibbar. Die kombinierte Druck- und Temperaturabhängigkeit kann mit einer Funktion beschrieben werden, die die lineare Druckabhängigkeit mit der exponentiellen Temperaturabhängigkeit vereint. Dabei werden Kreuzabhängigkeiten gegenüber vom Druck und der Temperatur vernachlässigt.

Die Fluoreszenzlebenszeit der S_1 -Linie von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ zeigt ebenfalls eine lineare Druckabhängigkeit. Zwischen Raumtemperatur und 350 K wird die Lebenszeit mit steigendem Druck geringer und ist unabhängig von der Temperatur. Bei höheren Temperaturen wird die Druckabhängigkeit kleiner und oberhalb von etwa 500 K ist die Steigung der Anpassungsgerade positiv. Bis etwa 400 K ist die Lebenszeit bei Atmosphärendruck konstant, bei weiterer Temperaturerhöhung bis 550 K fällt sie näherungsweise linear ab. Zwischen 550 K und 600 K ist die Veränderung wiederum sehr gering. Die vorhandene Datenmenge reicht nicht aus, um das Temperaturverhalten bei hohen Drücken zu bestimmen.

Ein Ziel der Arbeit war es, zu untersuchen, ob es durch die gemeinsame Messung der Wellenlänge und der Lebenszeit einer Fluoreszenzlinie möglich ist, die Temperatur und den Druck zu bestimmen. Für ein solches Verfahren ist eine Substanz nötig, die eine sehr genau definierte Druck- und Temperaturabhängigkeit dieser beiden Eigenschaften aufweist. Es ist weiterhin von Vorteil, wenn diese Abhängigkeiten deutlich ausgeprägt sind. $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ ist aufgrund der sich verändernden Druckabhängigkeit mit steigender Temperatur nicht dafür geeignet. Die Wellenlänge der S_1 -Fluoreszenz ist im betrachteten Temperaturbereich von der Temperatur unabhängig, wodurch eine Bestimmung der Temperatur allein mithilfe der Messung der Lebensdauer bewerkstelligt werden könnte. Aus

Abbildung 6.5 ist ersichtlich, dass die Unterschiede der Fluoreszenzlebenszeiten bei den hier untersuchten Bedingungen bei steigendem Druck geringer werden. Dadurch ist eine genaue Bestimmung der Temperatur nicht möglich.

Die Rubinfluoreszenz hat sowohl bezüglich der Wellenlänge als auch der Lebensdauer eine deutliche Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Für den Einsatz zur präzisen Druck- und Temperaturmessung müssen Rubine verwendet werden, die einen definierten und homogenen Chromgehalt aufweisen. An einer solchen Probe muss die genaue Druck- und Temperaturabhängigkeit der Lebenszeit bestimmt werden. Aus diesen Messungen muss ein genaues mathematisches Modell dieser Abhängigkeiten entwickelt werden. Dieses Modell muss die Veränderung der Druckabhängigkeit mit der Temperatur bzw. der Temperaturabhängigkeit mit dem Druck akkurat beschreiben. Ein solches Modell ist auch für die Abhängigkeit der Wellenlänge nötig. Aus der Kombination dieser „zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten“ sollte es dann möglich sein, aus der Wellenlänge und der Lebenszeit den Druck und die Temperatur zu errechnen. Beim Vergleich der Ergebnisse von Rubin und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ zeigt sich, dass in jedem Fall eine Übergangsmetall-dotierte Verbindung besser geeignet sein sollte als eine, die Lanthanoidionen enthält. Im betrachteten Fall weist der elektronische Übergang des d-Metalls eine viel stärker ausgeprägte Abhängigkeit vom Druck aus als der des f-Metalls. Die Erklärung dafür ist die Abschirmung der f-Elektronen, die den Einfluss des Ligandenfeldes verringert.

Dennoch ist die Fluoreszenzlebenszeit des Übergangsmetallions Europium dafür geeignet, durch Dotierung bei hohen Drücken als lokale Sonde in einer Struktur zu dienen. Dies konnte an den Untersuchungen an $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ und $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ deutlich gemacht werden. Im Falle des $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ geben die zeitunabhängige Fluoreszenzspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktion deutliche Hinweise auf das Stattfinden einer Phasenumwandlung. Diese findet bei der Steigerung des Druckes bei etwa 10 GPa statt und ist reversibel, wobei die Rückumwandlung verzögert bei niedrigeren Drücken stattfindet. Die vorhandenen Daten erlauben es jedoch nicht, die Struktur der Hochdruckphase zu bestimmen. Bei der Analyse der gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten ist diese Phasentransformation ebenfalls sichtbar.

Beim Y_2O_3 werden in der Literatur eine Reihe von Phasentransformationen beschrieben. Es besteht jedoch eine gewisse Uneinigkeit über die genauen Druckbedingungen und die Abfolge der Phasen. An dieser Uneinigkeit hat die Verwendung von unterschiedlichen, bzw. keinem Druckmedien einen Anteil. Die Umwandlungen können durch die Messung der Fluoreszenzspektren des europiumdotierten Materials nachgewiesen werden. Dabei besteht in der Literatur ebenfalls Uneinigkeit über die Abfolge der Phasen. Es konnte nach Meinung des Autors der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass in einer der veröffentlichten Arbeiten die Ergebnisse unrichtig interpretiert wurden. Durch die Beobachtung der Fluoreszenzlebenszeit konnte auch hier das Auftreten der Phasentransformationen nachvollzogen werden. Eine genaue Bestimmung aller ablaufenden Umwandlungen ist jedoch mit den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich. Weiterhin bleibt die Frage zu klären, inwieweit die Dotierung mit Metallionen die Mechanismen und somit die Bedingungen für Phasentransformationen beeinflusst. Im der hier vorliegenden Substanz sind 5 % der Yttriumionen gegen Europiumionen ausgetauscht. Es ist schwer vorstellbar, dass ein solch hoher Anteil an Fremdionen einen zu vernachlässigenden Einfluss auf thermodynamische Prozesse ausübt.

Die im Rahmen dieser Arbeit geplanten Untersuchungen an europiumdotiertem Calcit brachten keine Ergebnisse, da es nicht möglich war, die Fluoreszenz in ausreichendem

Maße anzuregen, um Untersuchungen der Lebensdauer durchzuführen. Ein Grund dafür kann im zu geringen Dotierungsgrad der Probe liegen. Um eine Verbesserung der Untersuchungen zu ermöglichen, ist der Einsatz einer Laserquelle mit variabler Wellenlänge hilfreich. Damit können gezielt einzelne elektronische Übergänge angeregt werden und so z. B. die unterschiedlichen Positionen der Europiumionen in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ einzeln untersucht werden. Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit wäre durch eine DAC gegeben, die bei hohen Temperaturen einen stabileren Druck aufweist. Dies kann durch die Änderung der Methode der Heizung erreicht werden, z. B. durch die resistive Heizung des gaskets statt der ganzen DAC. Ein gegen Ende dieser Arbeit entwickeltes Getriebe, mit dem der Druck in der DAC im Ofen während der Heizung reguliert werden kann, konnte aus Zeitgründen nicht getestet werden.

Anhang A

Auswertung der Fluoreszenzspektren

Die Rohdaten der Fluoreszenzspektroskopie liegen in der Form Wellenlänge gegen gemessene Intensität vor. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Darstellung und Auswertung dieser Daten die Software *Origin* verwendet. Zur Auswertung werden Lorentz-Funktionen (Gleichung A.1) an die experimentellen Daten angepasst. Dabei ist y_0 ein konstanter Untergrund, A ist die Fläche unter der Kurve, x_c das Zentrum des Signals, und w ist die Breite des Signals bei halber Höhe (FWHM). Der Wert H ist die Höhe des Maximums über dem Untergrund.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (\text{A.1})$$

Die Abbildungen A.1 und A.2 zeigen zwei Beispiele dieser Anpassungen. Als erstes Beispiel (Abbildung A.1) sind die überlappenden R -Linien der Fluoreszenz von Rubin bei einem Druck von 7.1(3) GPa und einer Temperatur von 500(3) K gegeben. Das zweite Beispiel A.2 zeigt die ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ Fluoreszenzlinien von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur. In den Abbildungen sind jeweils als schwarze Linien die experimentellen Messdaten gegeben. Die farbigen Kurven zeigen die Anpassungen der einzelnen Linien. Im Falle der Rubinfluoreszenz ist die blaue Kurve die Summe der Einzelkurven, für die Messung des $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ist die Summe der Einzelkurven als gestrichelte rote Linie gezeigt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in den Tabellen A.1 und A.2 gegeben.

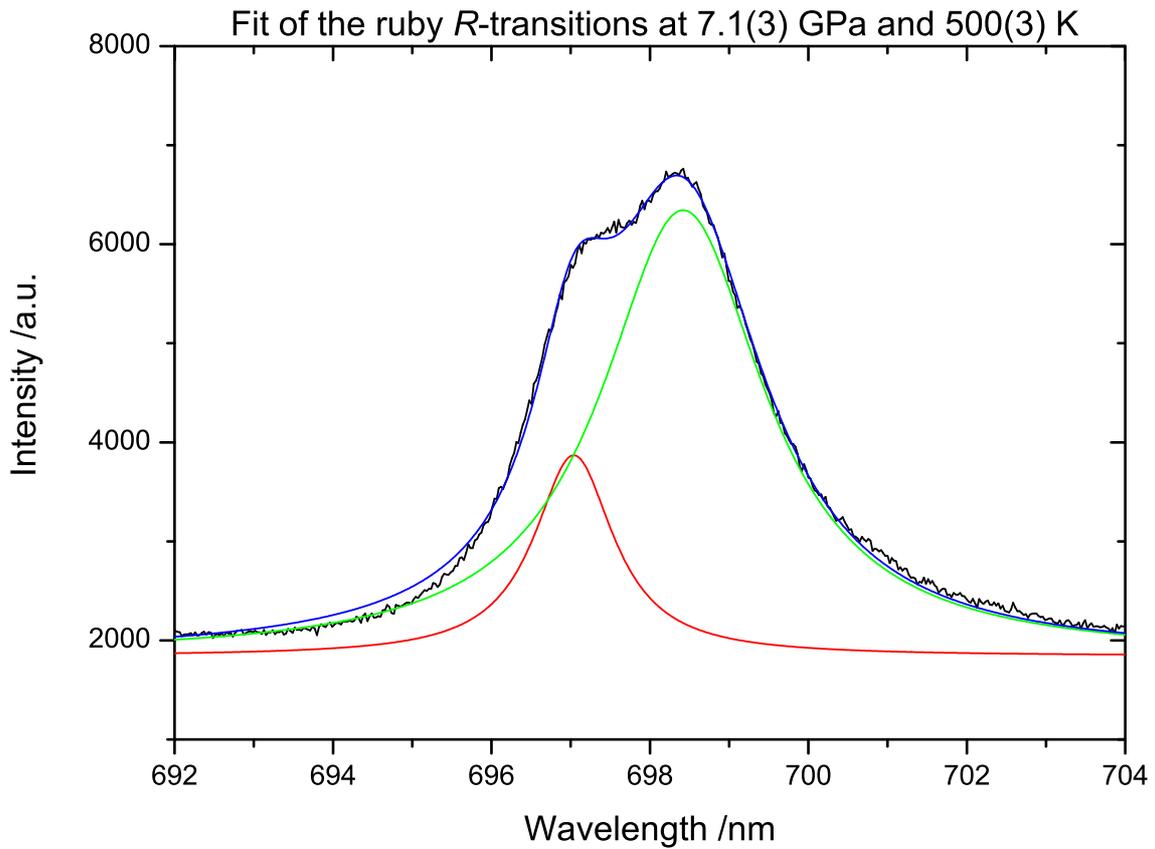


Abbildung A.1: *R*-Fluoreszenzlinien von Rubin bei 7.1(3) GPa und 500(3) K, schwarz: experimentelle Daten, rot und grün: einzelne Lorentz-Kurven der zwei überlappenden Linien, blau: Summe der einzelnen Anpassungen.

Tabelle A.1: Ergebnisse der Kurvenanpassung, siehe Abbildung A.1.

Signal Nr.	y_0	x_c	w	A	H
1	1840(7)	697.04(1)	1.23(3)	3900(200)	2028
2	1840(7)	698.42(1)	2.51(2)	17800(300)	4502

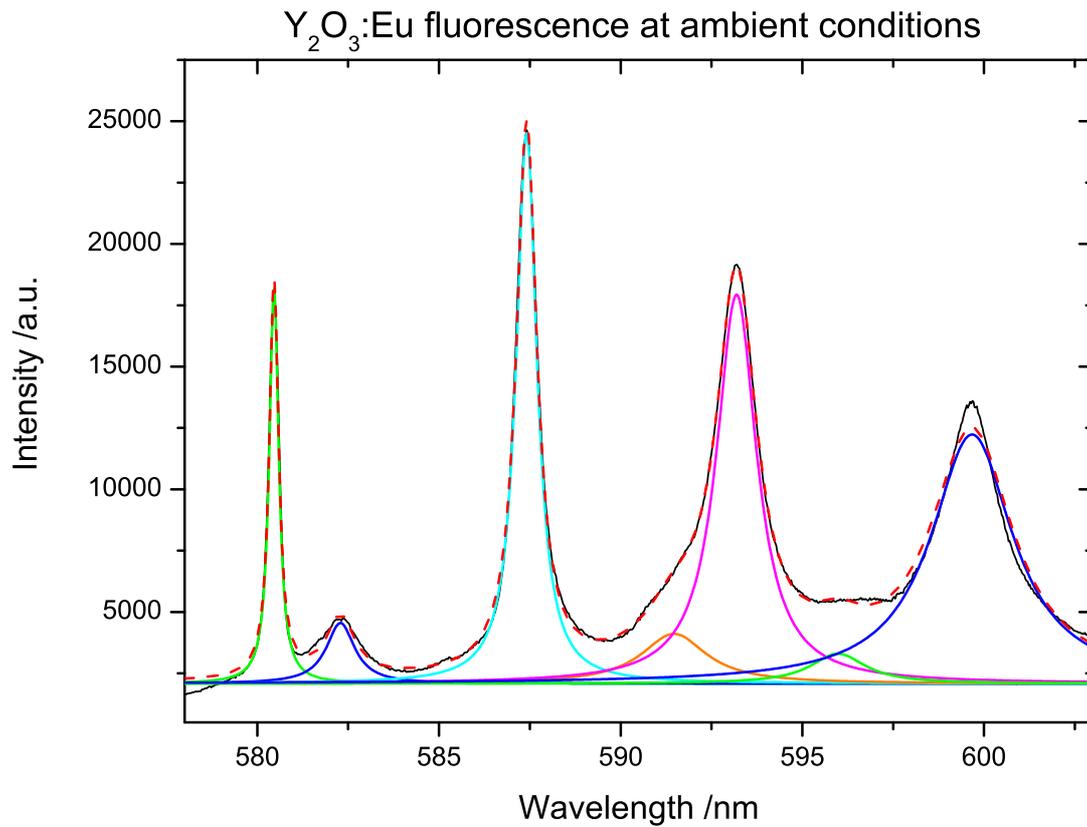


Abbildung A.2: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ Fluoreszenzlinien von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur, schwarz: experimentelle Daten, farbig (durchgezogen): einzelne Lorentz-Kurven der verschiedenen Linien, rot (unterbrochen): Summe der einzelnen Anpassungen.

Tabelle A.2: Ergebnisse der Kurvenanpassung, siehe Abbildung A.2.

Signal Nr.	y_0	x_c	w	A	H
1	2080(50)	580.46(1)	0.31(1)	7900(200)	16168
2	2080(50)	582.29(4)	1.0(1)	3700(400)	2477
3	2080(50)	587.41(1)	0.69(1)	24200(400)	22442
4	2080(50)	591.4(1)	2.2(4)	7000(2000)	2049
5	2080(50)	593.19(1)	1.34(5)	34000(2000)	15875
6	2080(50)	595.6(4)	2(1)	3000(2000)	936
7	2080(50)	596.5(2)	0.8(8)	1000(1000)	739
8	2080(50)	599.67(2)	2.76(6)	44000(900)	10176

Anhang B

Experimente in Diamantstempelzellen

Die Messung der Fluoreszenzlebenszeit an Rubin und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ wurden an mehreren DAC Ladungen mit unterschiedlichen Proben durchgeführt. In den Tabellen in diesem Abschnitt sind die experimentellen Bedingungen (Druck, Temperatur) und die bestimmten Fluoreszenzeigenschaften (Wellenlänge und Fluoreszenzlebenszeit der R_1 - und S_1 -Linien) angegeben. Bei der Mehrzahl der Experimente bei hoher Temperatur wurde der Druck anhand der $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ Fluoreszenz bestimmt.

Die Messreihen werden durch Buchstabenkombinationen voneinander unterschieden, die einzelnen Experimente sind nummeriert, das Fehlen einzelner Zahlen hat keine Bedeutung, da die Nummerierung z.T. nicht fortlaufend erfolgte, bzw. nicht bei jedem der Experimente die Fluoreszenzlebenszeit gemessen wurde. Die angegebenen Fehler der Lebenszeiten sind die Standardabweichung der Mittelung mehrerer Experimente.

Tabelle B.1: Rubin R_1 - und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Experimente bei Umgebungsdruck.

Rubin			$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$		
Experiment	T /K	τ_{R_1} /ms	Experiment	T /K	τ_{S_1} /ms
AAA01	300	2.95(6)	WA01	298	3.48(5)
AAA02	325	2.69(4)	WA02	350	3.47(1)
AAA03	350	2.33(3)	WA03	400	3.26(1)
AAA04	375	2.09(3)	WA04	450	2.42(1)
AAA05	400	1.80(3)	WA05	500	1.12(4)
AAA06	425	1.54(5)	WA06	550	0.39(1)
AAA07	450	1.19(5)	WA07	600	0.33(1)
AAA08	475	1.01(0)	WB01	298	3.92(7)
AAA09	500	0.91(2)	WB02	325	3.83(1)
AAA10	525	0.77(1)	WB03	350	3.76(7)
AAA11	550	0.66(2)	WB04	400	3.38(6)
			WB05	450	2.48(7)
			WB06	500	1.22(2)
			WB07	550	0.42(1)

Tabelle B.2: Rubin R_1 - und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei hohen Drücken und Temperaturen.

Experiment	T /K	P /GPa	Rubin		$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$	
			λ_{R_1} /nm	τ_{R_1} /ms	λ_{S_1} /nm	τ_{S_1} /ms
A00	298	0.0001	694.34	3.16(8)	685.46	4.14(4)
A01	298	8.0(2)	697.20	5.32(13)	687.49	3.51(7)
A02	298	14.0(3)	699.42	7.95(12)	689.04	3.37(12)
A03	350	9.9(2)	697.35	5.65(11)	688.00	3.76(17)
A04	400	6.3(2)	697.35	4.21(47)	687.06	3.18(13)
A05	450	5.0(2)	697.27	2.56(7)	686.71	2.88(27)
A06	500	3.7(2)	697.18	1.44(4)	686.38	1.43(7)
P00	298	0.0001	694.37	3.13(0)	685.48	3.40(12)
P01	298	0.4(2)	694.53	3.25(1)	685.60	3.60(17)
P02	298	1.3(2)	694.83	3.48(1)	685.80	3.40(2)
P03	298	3.3(2)	695.56	4.81(16)	686.32	3.54(18)
P04	298	10.4(2)	698.08	6.12(37)	688.17	3.05(2)
P05	298	11.5(2)	698.49	6.27(8)	688.46	3.09(7)
P06	298	15.0(3)	699.69	7.50(5)	689.40	2.90(12)
P07	298	16.5(3)	700.20	8.54(9)	689.83	3.01(4)
P08	298	18.8(4)	701.01	8.77(17)	690.44	2.93(13)
P09	298	22.8(5)	702.36	10.49(48)	691.58	2.48(8)
P10	298	14.0(3)	699.37	5.08(10)	689.17	3.01(11)
R00	298	0.0001	694.37	3.28(4)	685.47	3.49(1)
R01	298	5.2(2)	696.23	4.82(1)	686.81	3.61(8)
R02	298	5.4(2)	696.32	4.83(2)	686.88	3.40(2)
R03	298	7.6(2)	697.10	5.35(4)	687.44	3.18(1)
R04	298	9.5(2)	697.79	5.21(5)	687.96	3.14(3)
R05	298	11.1(2)	698.33	6.60(4)	688.35	3.07(10)
R06	298	12.8(3)	698.93	7.26(5)	688.76	3.02(4)
R07	298	9.3(2)	697.69	6.01(90)	687.85	3.64(26)
S01	298	0.0001	694.36	2.79(2)	685.44	3.52(6)
S02	298	17.0(3)	700.39	6.99(9)	689.88	2.85(4)
S03	298	18.4(4)	700.87	7.59(6)	690.36	2.77(4)
S04	298	23.6(5)	702.64	9.02(9)	691.72	2.58(3)
S05	350	20.1(4)	701.91	7.14(3)	690.77	2.65(10)
S06	400	16.8(3)	701.10	6.41(4)	689.84	2.54(3)
S07	450	11.6(2)	699.83	4.14(4)	688.42	2.27(3)
S08	450	11.0(2)	699.53	4.14(2)	688.27	2.59(5)
S09	298	16.5(3)	700.22	6.88(5)	689.66	6.67(6)
S10	298	16.9(3)	700.36	6.99(2)	689.76	2.81(12)
S11	350	16.2(3)	700.55	6.51(20)	689.69	2.84(1)
S12	400	14.8(3)	700.29	5.72(12)	689.29	2.68(5)
S13	450	11.5(2)	699.74	4.29(7)	688.40	2.68(5)
S14	500	8.1(2)	698.88	2.31(9)	687.49	1.65(5)
S15	298	11.2(2)	698.35	5.57(7)	688.38	3.27(15)
S16	298	20.0(4)	701.40	7.85(12)	690.78	2.55(3)
S17	400	20.7(4)	702.54	7.38(5)	690.95	2.30(10)
S18	400	20.7(4)	702.44	7.55(11)	690.94	2.74(4)
S19	500	9.6(2)	699.54	2.67(8)	687.90	1.75(10)
S20	550	9.1(2)	699.56	1.75(9)	687.77	0.61(5)
S21	550	9.0(2)	699.45		687.73	0.60(1)
S22	600	7.2(2)	699.20	0.83(5)	687.27	0.77(4)
S30	298	17.4(4)	700.52		690.01	2.80(18)
S40	298	22.4(5)	702.24	8.54(11)	691.39	2.47(2)
S41	400	21.0(4)	702.54	7.38(8)	691.04	2.33(1)
S42	450	20.4(4)	702.60	7.03(8)	690.85	2.11(14)
S43	500	19.7(3)	703.05	5.67(26)	690.65	1.37(4)
S44	550	11.3(2)	700.70	2.03(4)	688.36	0.77(7)
S45	600	9.3(2)	700.50	1.01(1)	687.83	1.06(8)

Tabelle B.3: Rubin R_1 - und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei hohen Drücken und Temperaturen.

Experiment	T /K	P /GPa	Rubin		$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$	
			λ_{R_1} /nm	τ_{R_1} /ms	λ_{S_1} /nm	τ_{S_1} /ms
Q01	298	0.0001	694.36	3.30(5)	685.46	3.49(6)
Q02	298	6.8(2)	696.88	4.92(9)	687.14	3.20(3)
Q03	298	9.0(2)	697.56	5.48(5)	687.77	3.11(6)
Q04	298	10.1(2)	697.98	4.74(7)	688.09	2.91(2)
Q05	298	4.8(2)	696.10	4.40(3)	686.70	3.46(3)
T00	298	0.0001	694.36	2.80(0)	685.48	3.42(3)
T01	298	3.8(2)	695.73	3.60(2)	686.44	3.41(2)
T02	298	4.6(2)	696.03	3.79(2)	686.65	3.39(2)
T05	298	15.6(3)	699.89	6.35(2)	689.54	3.02(6)
T06	350	10.4(2)	698.57	4.91(3)	688.15	3.27(6)
T07	400	6.8(2)	697.60	3.46(3)	687.19	2.98(2)
T08	450	5.2(2)	697.36	2.32(5)	686.80	2.42(5)
T10	298	12.2(2)	698.70	5.04(4)	688.58	4.14(4)
T11	350	10.5(2)	698.47	4.62(1)	688.17	3.53(12)
T12	400	7.2(2)	697.74	3.61(3)	687.30	3.11(5)
T13	450	5.5(2)	697.62	2.40(2)	686.86	2.27(9)
T14	450	5.5(2)	697.40	2.49(5)	686.86	2.36(2)
T15	500	4.1(2)	697.50	1.38(1)	686.52	1.34(1)
T16	450	4.5(2)	697.13	2.06(2)	686.61	2.06(3)
T17	400	5.0(2)	696.98	2.96(2)	686.75	2.83(8)
T18	350	6.2(2)	697.02	3.82(1)	687.04	3.12(4)
U00	298	0.0001	694.35	2.63(6)	685.45	3.94(16)
U01	298	6.0(2)	696.50	4.58(7)	686.99	3.24(2)
U02	298	16.4(3)	700.17	8.37(10)	689.87	2.67(8)
V00	298	0.0001	694.35	2.72(0)	685.47	3.48(4)
V01	298	11.5(2)	698.44	5.06(2)	688.51	3.33(9)
V02	298	16.0(3)	700.00	6.03(5)	689.72	3.15(6)
V03	500	6.4(2)	698.12	1.81(2)	687.08	1.59(1)
V04	450	6.6(2)	697.73	2.50(3)	687.14	2.61(12)
V05	400	7.2(2)	697.70	3.41(2)	687.31	3.04(5)
V06	350	8.2(2)	697.72	4.07(1)	687.55	3.37(4)
V07	298	24.0(5)	702.70	7.34(8)	692.20	2.74(3)
CCC01	298	12.3(2)	698.74	6.80(5)	688.67	
CCC02	298	12.6(3)	698.84	6.82(5)	688.78	
CCC03	298	13.5(3)	699.16	7.16(23)	689.01	
CCC04	298	14.5(3)	699.50	7.58(15)	689.27	
CCC05	298	15.9(3)	700.00	7.42(13)	689.59	
DDD00	298	0.0001	694.36	3.08(6)	684.47	
DDD01	298	7.8(2)	697.17	5.01(4)	687.50	
DDD02	298	7.8(2)	697.17	5.02(3)	687.50	
DDD10	298	8.3(2)	697.35	5.16(2)	687.63	
DDD11	298	12.7(3)	698.86	6.31(12)	688.83	
DDD12	298	15.7(3)	699.92	7.00(3)	689.60	
DDD13	298	18.7(4)	700.97	7.40(8)	690.39	
DDD14	298	21.2(4)	701.84	8.55(4)	691.12	
DDD15	298	24.5(5)	702.92	9.85(3)	692.20	
DDD16	298	28.1(6)	704.12	10.67(32)	693.23	
DDD17	298	31.8(6)	705.36	15.02(16)	694.27	
DDD20	298	32.6(7)	705.56	11.45(77)	694.72	
DDD21	300	33.0(7)	705.64	10.35(18)	694.67	
EEE01	298	9.0(2)	697.51	3.97(13)	687.82	
EEE02	300	9.1(2)	697.59	4.58(24)	687.85	
EEE03	325	9.0(2)	697.70	4.45(10)	687.79	
EEE04	350	8.9(2)	697.82	4.64(11)	687.73	

Tabelle B.4: Rubin R_1 - und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei hohen Drücken und Temperaturen.

Experiment	T /K	P /GPa	Rubin		$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$
			λ_{R_1} /nm	τ_{R_1} /ms	λ_{S_1} /nm
EEE05	375	8.5(2)	697.90	4.25(15)	687.64
EEE06	400	7.7(2)	697.86	3.66(12)	687.42
EEE07	425	7.0(2)	697.81	2.86(2)	687.26
EEE08	450	6.1(2)	697.69	2.26(9)	687.00
EEE10	298	13.3(3)	699.00	4.82(26)	688.99
EEE11	300	13.4(3)		4.37(4)	688.95
EEE12	325	12.8(3)	699.01	4.90(62)	688.81
EEE13	350	11.6(2)	698.83	5.29(72)	688.48
EEE14	375	10.4(2)	698.26	4.92(29)	688.15
EEE15	400	8.8(2)	698.31	4.02(12)	687.73
EEE20	298	11.2(2)	698.34	4.65(11)	688.44
EEE21	300	11.3(2)	698.41	4.97(11)	688.44
EEE22	325	11.2(2)	698.48	4.70(23)	688.38
EEE23	350	10.8(2)	698.49	4.29(14)	688.27
EEE24	375	10.2(2)	698.29	3.99(15)	688.09
EEE25	400	9.0(2)	698.17	3.57(9)	687.76
EEE26	400	8.5(2)	698.03	3.66(12)	687.64
EEE27	425	7.7(2)	698.07	3.13(2)	687.42
EEE28	450	7.2(2)	698.02	2.56(12)	687.28
EEE29	475	6.4(2)	698.01	2.14(12)	687.08
EEE30	475	6.4(2)	698.08	2.02(6)	687.08
EEE31	500	6.1(2)	697.97	1.59(3)	686.97
EEE32	525	5.0(2)	697.35	1.15(5)	686.73
EEE33	450	5.1(2)	697.07	2.24(8)	686.75
EEE34	400	5.5(2)	696.90	2.76(3)	686.85
EEE35	350	6.2(2)	700.22	3.53(25)	687.04
EEE40	298	17.0(5)	700.14	5.22(7)	690.08
EEE41	300	16.8(5)	700.10	5.19(13)	689.99
EEE42	325	16.3(4)	699.85	5.11(5)	689.76
EEE43	350	14.8(3)	699.72	4.75(6)	689.38
EEE44	375	13.6(3)	699.50	4.72(10)	689.04
EEE45	375	13.0(3)	699.25	4.89(13)	688.87
EEE46	400	11.7(2)	698.90	3.71(25)	688.51
EEE47	425	10.1(1)	698.56	3.39(8)	688.06
EEE49	450	8.6(2)	698.61	2.85(2)	687.65
EEE50	475	8.1(2)	698.56	2.30(5)	687.52
EEE51	500	7.5(3)	698.54	1.81(4)	687.32
EEE52	525	6.8(3)	698.49	1.49(4)	687.12
EEE53	550	6.0(3)	698.11	1.02(2)	686.92
EEE54	500	6.2(2)	697.83	1.52(1)	686.99
EEE55	450	6.5(2)	697.66	2.62(4)	687.10
EEE56	400	7.1(2)	697.69	3.07(2)	687.27
EEE57	350	8.3(2)	703.17	3.80(3)	687.60
EEE60	298	25.5(5)	703.30	6.84(8)	692.48
EEE61	300	25.6(5)	702.98	7.09(48)	692.47
EEE63	325	24.1(5)	702.94	6.49(5)	692.01
EEE64	350	19.0(4)	701.34	7.36(24)	690.56
EEE66	375	16.8(3)	700.82	5.03(6)	689.91
EEE67	400	13.6(3)		4.54(4)	689.00
EEE70	298	17.4(4)	700.49	5.49(16)	690.15
EEE71	300	17.4(4)	700.46	5.51(13)	690.15
EEE72	325	17.1(3)	700.52	5.58(10)	690.05
EEE73	350	16.7(3)	700.53	5.01(7)	689.93
EEE74	400	14.0(3)	700.01	4.66(4)	689.17
EEE75	375	14.0(3)	699.87	5.35(10)	689.17
EEE76	350	14.7(3)	699.90	4.63(7)	689.36
EEE77	325	15.1(3)	699.87	4.89(4)	689.49
EEE78	300	15.8(4)	699.87	4.94(0)	689.70
EEE79	350	15.1(3)	700.00	4.77(2)	689.51

Tabelle B.5: Rubin R_1 - und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei hohen Drücken und Temperaturen.

Experiment	T /K	P /GPa	Rubin		$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$
			λ_{R_1} /nm	τ_{R_1} /ms	λ_{S_1} /nm
EEE80	400	13.7(3)	699.96	4.73(7)	689.05
EEE81	425	12.6(3)	699.75	4.13(3)	688.73
EEE82	450	8.8(2)	698.67	2.94(16)	687.68
EEE83	425	8.9(2)	698.51	3.05(5)	687.72
EEE84	375	9.7(2)	698.42	3.81(2)	687.95
EEE85	350	10.2(2)	698.40	3.94(7)	688.09
EEE86	325	10.7(2)	698.41	4.32(4)	688.23
EEE87	300	11.4(2)	698.43	4.07(4)	688.39
EEE88	375	10.6(2)	698.73	3.69(1)	688.24
EEE89	400	10.6(2)	698.84	3.60(19)	688.19
EEE90	425	10.3(2)	698.93	3.59(5)	688.11
EEE91	475	7.6(2)	698.39	2.31(23)	687.38
EEE93	500	7.1(3)	698.42	1.95(20)	687.20
EEE94	525	6.3(2)		1.52(11)	687.06
EEE95	475	7.2(3)	698.33	2.09(1)	687.23
EEE96	450	7.4(2)	698.16	2.49(6)	687.33
EEE97	350	8.9(2)	697.95	3.68(24)	687.75
EEE100	298	10.4(2)	698.03	4.30(18)	688.19
EEE101	300	10.6(2)	698.08	4.33(1)	688.24
EEE102	325	10.0(2)	698.10	4.27(8)	688.08
FFF00	298	0.0001	694.36	2.94(2)	685.47
FFF01	298	7.0(3)		5.20(12)	
FFF02	298	9.3(2)	697.68	6.12(15)	687.85
FFF03	298	12.2(2)	698.65	7.27(8)	688.68
FFF10	298	10.3(2)	698.04	6.25(10)	688.15
FFF20	298	10.3(2)	698.03	6.61(5)	688.15
FFF30	298	10.2(2)	698.01	6.21(10)	688.12
FFF40	298	10.2(2)	698.02	6.16(6)	688.10
FFF50	298	10.1(2)	697.99	6.48(9)	688.06
GGG01	298	10.4(2)	698.08	4.20(23)	688.12
HHH01	298	0.0001	694.37	2.99(13)	685.48
HHH02	298	8.8(2)	697.52	5.54(16)	687.77
HHH03	298	9.1(2)	697.64	5.85(13)	687.85
HHH10	298	10.3(2)	698.07	6.08(23)	688.18
HHH11	298	9.9(2)	697.91	5.78(6)	688.05
HHH12	298	11.3(2)	698.40	6.29(10)	688.41
HHH13	298	13.7(3)	699.25	6.94(11)	689.12
HHH14	298	15.7(3)	699.89	7.51(26)	689.66
HHH15	298	16.7(3)	700.27	7.77(27)	689.98
HHH16	298	18.1(4)	700.71	9.04(27)	690.37
HHH17	298	20.8(4)	701.64	11.30(61)	691.14
HHH18	298	22.7(5)	702.30	11.81(58)	691.70
HHH19	298	26.6(5)	703.58	16.50(132)	692.84
HHH20	298	26.4(5)	703.50	23.57(165)	692.73
HHH25	550	8.1(0)	699.24	1.58(28)	687.45
HHH31	298	13.2(3)	699.08	7.06(16)	688.97
HHH32	298	16.4(3)	700.17	8.02(52)	689.77
HHH33	298	21.0(4)	701.76	9.26(35)	691.07
HHH34	298	27.2(5)	703.86	14.49(35)	692.87
HHH35	298	27.6(6)	703.97	16.51(86)	693.09

Tabelle B.6: Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei hohen Temperaturen und Drücken.

Exp.	T/K	P /GPa	λ_{R_1} /nm	τ_{R_1} /ms	Exp.	T/K	P /GPa	λ_{R_1} /nm	τ_{R_1} /ms
BB11	400	3.0(10)	696.10	1.88(23)	BBB21	325	7.9(4)	697.41	5.22(14)
BBB02	320	5.8(4)	696.62	4.67(11)	BBB22	350	7.7(4)	697.51	4.81(2)
BBB04	360	6.0(4)	696.97	4.40(4)	BBB23	375	7.4(4)	697.57	4.54(4)
BBB05	380	5.4(4)	696.88	3.82(3)	BBB24	400	6.7(4)	697.50	3.96(3)
BBB06	400	4.7(4)	696.79	3.30(5)	BBB31	325	12.6(5)	699.06	6.56(9)
BBB11	325	9.4(4)	697.93	5.74(5)	BBB32	350	11.7(5)	698.91	6.17(4)
BBB12	350	9.0(4)	697.98	5.33(3)	BBB33	375	10.7(4)	698.74	5.72(18)
BBB13	375	8.2(4)	697.86	4.83(4)	BBB34	400	8.5(4)	698.13	4.55(12)
BBB14	400	7.1(4)	697.65	4.10(2)	BBB42	325	16.7(7)	700.50	7.91(7)
BBB15	425	6.4(4)	697.57	3.36(10)	BBB43	350	15.2(6)	700.14	6.99(16)
BBB16	450	5.4(4)	697.39	2.56(7)	BBB44	375	13.7(6)	699.77	6.37(8)
BBB17	475	4.6(4)	697.27	1.91(2)					

Tabelle B.7: Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei Raumtemperatur und hohen Drücken.

Experiment	P /GPa	λ_{R_1} /nm	τ_{R_1} /ms	Experiment	P /GPa	λ_{R_1} /nm	τ_{R_1} /ms
AA00	0.0001	694.37	3.02(1)	KK08	2.4(2)	695.20	3.43(3)
AA03	4.0(2)	695.79	4.05(6)	KK09	3.3(2)	695.53	3.20(3)
AA04	5.0(2)	696.19	4.44(9)	KK10	4.6(2)	695.99	4.27(13)
AA05	8.2(2)	697.30	5.31(16)	KK11	5.0(2)	696.16	4.38(22)
AA06	10.0(2)	697.94	5.54(8)	KK12	6.7(2)	696.75	4.78(14)
AA07	10.8(2)	698.24	6.02(2)	KK13	10.0(2)	697.93	5.85(10)
AA08	11.3(2)	698.42	6.31(17)	KK14	11.1(2)	698.30	6.01(8)
AA09	14.0(3)	699.37	7.06(4)	KK15	12.0(2)	698.63	6.39(13)
BB00	0.0001	694.34	3.19(3)	KK16	13.1(3)	699.02	6.88(11)
BB01	7.9(2)	697.18	5.23(2)	KK17	14.0(3)	699.34	6.91(11)
BB03	14.0(3)	699.31	6.97(6)	KK20	6.9(2)	696.82	4.85(3)
BB04	15.5(3)	699.83	7.95(7)	KK21	5.7(2)	696.40	4.34(8)
BB05	16.9(3)	700.33	7.07(8)	KK22	4.2(2)	695.86	4.07(16)
BB06	14.7(3)	699.55	5.65(11)	KK23	3.1(2)	695.48	3.79(25)
BB07	12.0(2)	698.64	6.20(15)	LL00	0.0001		3.05(6)
BB08	4.3(2)	695.90	3.76(4)	NN02	12.1(2)	698.64	6.45(24)
BB09	4.0(2)	695.77	4.37(14)	NN03	15.3(3)	699.75	8.47(9)
BB10	7.6(2)	697.08	4.03(8)	NN05	18.6(4)	700.90	8.09(12)
BBB01	5.8(2)	696.51	4.90(7)	NN06	22.0(4)	702.05	9.69(9)
BBB10	9.4(2)	697.73	6.09(3)	NN07	26.3(5)	703.49	11.06(34)
BBB20	7.9(2)	697.18	5.50(4)	NN08	32.5(7)	705.55	12.46(19)
BBB29	13.5(3)	699.18	7.46(8)	NN09	37.9(8)	707.31	17.62(76)
BBB30	13.6(3)	699.25	7.37(4)	NN10	43.2(9)	708.99	14.53(114)
BBB40	17.2(3)	700.44	8.19(4)	NN11	44.9(9)	709.53	18.46(44)
BBB41	17.3(4)	700.52	8.17(2)	NN12	41.2(8)	708.38	18.52(88)
DD01	4.8(2)	696.07	4.25(6)	NN13	37.3(8)	707.13	14.46(25)
DD03	7.4(2)	697.02	5.36(14)	NN14	32.5(7)	705.55	13.73(27)
KK03	0.8(2)	694.62	3.07(6)	NN15	28.4(6)	704.21	9.47(32)
KK04	1.0(2)	694.69	3.24(5)	NN17	22.8(5)	702.34	9.72(23)
KK05	1.1(2)	694.74	3.05(14)	NN18	20.9(4)	701.70	9.03(33)
KK06	1.5(2)	694.90	3.36(3)	NN19	16.0(3)	700.01	6.17(35)
KK07	1.9(2)	695.03	3.43(7)	NN20	8.3(2)	697.30	4.95(8)

Anhang C

Rubin

C.1 Berechnung der Temperatur

In Tabelle C.1 sind einige zufällig ausgewählte Beispiele der gemessenen Fluoreszenzlebenszeit der R_1 -Linie von Rubin (τ_{R_1}) mit den jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen der Experimente gegeben. p_{exp} ist der experimentell bestimmte Druck (bei hohen Temperaturen: $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ Methode, siehe Abschnitt 4.5). T_{exp} ist die mit den Thermoelementen gemessene Temperatur. Die berechnete Temperatur T_{calc} ist mithilfe der Gleichung 5.3 aus dem gemessenen Druck (p_{exp}) und der experimentell bestimmten Fluoreszenzlebenszeit (τ_{R_1}) bestimmt. Die Energie der Wellenlänge der R_1 -Fluoreszenz in cm^{-1} wurde mit der Gleichung C.1 nach Sato-Sorensen¹⁹ berechnet. Dabei sind $\nu_0 = 14402 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 380.4 \text{ GPa}$ und $\beta = 0.130 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$, für p wurde der Wert von (p_{exp}) und für T der berechnete Wert der Temperatur (T_{calc}) eingesetzt.

Die Werte von $|\Delta\nu|$ entsprechen der Differenz zwischen der berechneten und gemessenen Energie der R_1 -Fluoreszenzlinie. Die Diskrepanzen zwischen den verwendeten Ansätze sind im Bereich von $\Delta p < 2 \text{ GPa}$ und $\Delta T \lesssim 50 \text{ K}$.

$$\nu(T, p) = \nu_0 \left(\frac{\alpha}{p + \alpha} \right)^{1/5} - \beta (T - 300) \quad (\text{C.1})$$

Tabelle C.1: Experimentell bestimmte R_1 -Fluoreszenzlebenszeiten τ_{R_1} bei Drücken p_{exp} , bestimmt nach Abschnitt 4.5 und mit Thermoelementen gemessenen Temperaturen T_{exp} . T_{calc} ist die nach Gleichung Gleichung 5.3 aus der gemessenen Fluoreszenzlebenszeit und dem Druck p_{exp} berechnete Temperatur. $\nu_{R_1,\text{exp}}$ ist die experimentell bestimmte Energie der R_1 -Fluoreszenz in cm^{-1} , $\nu_{R_1,\text{calc}}$ ist die nach Gleichung C.1 mit der berechneten Temperatur T_{calc} bestimmte Energie der R_1 -Linie.

p_{exp} /GPa	T_{exp} /K	τ_{R_1} /ms	T_{calc} /K	$\nu_{R_1,\text{exp}}$ / cm^{-1}	$\nu_{R_1,\text{calc}}$ / cm^{-1}	$ \Delta\nu $ / cm^{-1}	$ \Delta T $ /K
0.0001	298	2.63(6)	342	14402.0	14396.6	5.4	44
0.0001	298	2.94(2)	327	14401.8	14398.5	3.3	29
1.9(2)	298	3.43(7)	324	14387.9	14384.6	3.3	26
10.2(2)	298	6.21(10)	286	14326.4	14327.8	1.3	12
10.4(2)	298	6.12(37)	291	14325.0	14325.7	0.7	7
14.5(3)	298	7.58(15)	273	14295.9	14298.2	2.3	25
16.7(3)	298	7.77(27)	281	14280.2	14281.3	1.0	17
20.0(4)	298	7.85(12)	302	14257.2	14254.9	2.3	4
22.0(4)	298	9.69(9)	259	14244.0	14246.3	2.3	39
32.6(7)	298	11.45(77)	273	14173.1	14170.7	2.5	25
4.8(2)	298	4.25(6)	315	14366.4	14363.9	2.4	17
5.4(2)	298	4.83(2)	298	14361.2	14361.7	0.5	0
8.3(2)	298	5.16(2)	309	14340.0	14338.8	1.2	11
9.4(2)	298	6.09(3)	285	14332.2	14333.9	1.7	13
12.8(3)	325	4.90(62)	367	14305.9	14298.3	7.7	42
15.1(3)	350	4.77(2)	411	14285.7	14275.8	9.9	61
20.1(4)	350	7.14(3)	332	14246.8	14250.3	3.5	18
6.2(2)	350	3.82(1)	349	14346.8	14349.2	2.4	1
8.9(2)	350	4.64(11)	337	14330.3	14330.8	0.4	13
10.2(2)	375	3.99(15)	390	14320.7	14314.2	6.5	15
10.7(4)	375	5.72(18)	307	14311.5	14321.4	9.9	68
13.0(3)	375	4.89(13)	370	14301.0	14296.4	4.7	5
9.7(2)	375	3.81(2)	396	14317.8	14317.2	0.6	21
14.0(3)	400	4.66(4)	401	14285.5	14285.1	0.4	1
4.7(4)	400	3.30(5)	359	14351.5	14359.0	7.4	41
6.8(2)	400	3.46(3)	377	14334.9	14341.1	6.2	23
10.3(2)	425	3.59(5)	425	14307.6	14309.0	1.4	0
5.0(2)	450	2.56(7)	415	14341.6	14349.4	7.8	35
5.5(2)	450	2.40(2)	441	14334.5	14342.4	7.9	9
6.5(2)	450	2.62(4)	440	14333.6	14335.0	1.4	10
4.6(4)	475	1.91(2)	477	14341.6	14344.4	2.7	2
6.4(2)	475	2.02(6)	523	14325.0	14325.0	0.0	48
6.4(2)	500	1.81(2)	574	14324.2	14318.4	5.7	74
9.6(2)	500	2.67(8)	530	14302.1	14300.5	1.6	30

Anhang D

$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$

D.1 Synthese

Die Synthese wurde nach der von Mercier et al.⁷¹ beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Eine Mischung aus 2.97 g Na_2CO_3 , 1.67 g EuF_3 und 5.6 cm³ H_2O wird in einem teflonbeschichteten PARR Autoklaven (Volumen 28 cm³) für 72 Stunden auf eine Temperatur von ca. 493 K erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 72 Stunden auf ca. 373 K abgekühlt und anschließend für 24 Stunden bei einer Temperatur von ca. 333 K gehalten. Die erhaltenen farblosen Kristalle werden abfiltriert und getrocknet.

D.2 Fluoreszenz

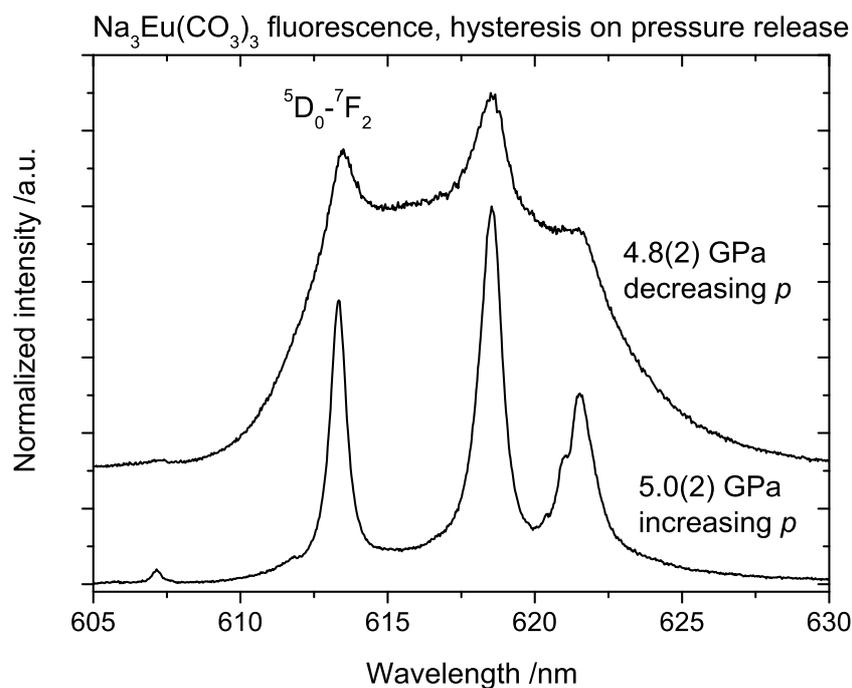


Abbildung D.1: Vergleich der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Fluoreszenzübergänge von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ während der Druckerhöhung und Absenkung. Beide Spektren wurden an der gleichen Probe gemessen.

D.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Tabelle D.1: Gitterparameter, die Parameter LX , GW , sowie die Parameter wRp (untergrundkorrigiert) und χ^2 aus der LeBail-Anpassung der Diffraktogramme von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$.

P /GPa	a /Å	b /Å	c /Å	LX	GW	$wRp\text{-bkg}$ /%	χ^2
DAC20 (Helium als Druckmedium)							
3.5(2)	9.8391(4)	10.895(1)	6.939(2)	3.34(8)	6.1(2)	3.19	0.149
5.5(2)	9.7871(5)	10.818(1)	6.878(1)	3.05(8)	9.4(3)	2.43	0.045
6.6(2)	9.7513(8)	10.8012(7)	6.754(2)	3.03(9)	6.7(2)	3.41	0.887
7.1(2)	9.7550(6)	10.7674(9)	6.750(2)	3.7(1)	6.0(3)	3.4	0.692
9.4(2)	9.655(1)	10.6513(9)	6.650(1)	5.8(3)	5.4(3)	1.6	0.325
10.5(2)	9.641(2)	10.611(1)	6.622(1)	4.6(1)	8.5(4)	2.04	0.516
11.4(2)	9.619(1)	10.496(1)	6.651(2)	4.6(2)	12.1(5)	1.84	0.227
13.0(3)	9.487(3)	10.393(2)	6.626(2)	8.5(2)	4.9(8)	1.77	0.288
13.8(3)	9.432(3)	10.352(2)	6.630(3)	6.5(3)	12(1)	3.69	0.746
15.8(3)	9.460(2)	10.276(3)	6.695(6)	1.8(3)	3(1)	4.15	0.593
17.5(3)	9.491(3)	10.228(2)	6.270(3)	4.3(3)	2(1)	2.58	0.43
16.1(3)	9.351(2)	10.220(1)	6.564(3)	6.1(2)	1.1(9)	1.77	0.0278
16.1(3)	9.329(2)	10.262(2)	6.546(2)	5.8(3)	2(1)	1.1	0.19
16.1(3)	9.392(3)	10.218(2)	6.543(4)	5.6(2)	8.6(6)	1.76	0.317
15.1(3)	9.351(2)	10.252(2)	6.504(3)	8.2(3)	7(1)	0.93	0.243
15.1(3)	9.342(4)	10.239(3)	6.478(3)	8.3(2)	2.5(6)	4.1	0.394
DAC06 (Neon als Druckmedium)							
1.8(2)	9.8879(3)	10.9423(6)	7.0431(5)	3.34(6)	5.2(2)	1.9	0.392
3.1(2)	9.8552(7)	10.896(2)	6.9556(7)	3.04(9)	8.4(3)	2.46	0.615
7.8(2)	9.7478(6)	10.749(1)	6.7273(6)	2.57(8)	8.6(2)	1.8	0.747
7.8(2)	9.7619(4)	10.755(1)	6.7111(7)	2.56(9)	6.4(2)	2.46	0.742
9.3(2)	9.687(2)	10.679(2)	6.670(1)	3.9(2)	8.0(4)	3.91	1.546
9.3(2)	9.703(2)	10.7132(8)	6.652(6)	3.2(1)	7.5(3)	1.58	0.517
10.0(2)	9.711(2)	10.667(2)	6.621(1)	3.6(1)	5.6(3)	2.94	0.698
11.6(2)	9.646(2)	10.534(3)	6.730(2)	4.7(2)	7.7(7)	3.89	2.045
12.5(2)	9.574(5)	10.396(3)	6.653(3)	6.6(9)	19(2)	1.46	0.074
12.5(2)	9.594(3)	10.339(3)	6.675(2)	4.8(9)	15(2)	2.58	0.253
12.5(2)	9.574(3)	10.315(3)	6.672(3)	5.9(3)	13(2)	2.72	1.514
14.0(3)	9.674(4)	10.249(3)	6.725(2)	1.1(3)	2.9(9)	1.89	0.91
15.1(3)	9.49(4)	10.279(3)	6.701(3)	8.0(3)	15(2)	2.21	0.486

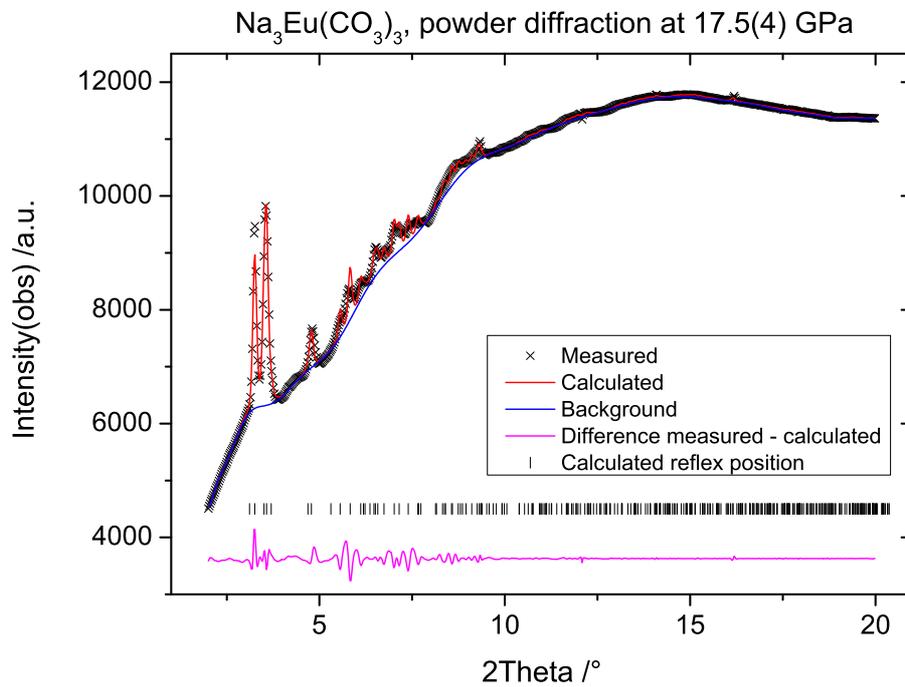


Abbildung D.2: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei 17.5(4) GPa, experimentelle Daten (Kreuze), mit angepasstem Untergrund (blau), berechnetem Diffraktogramm (LeBail Anpassung, rot) und Differenzkurve (violett), die horizontalen Striche sind die berechneten Positionen der Reflexe.

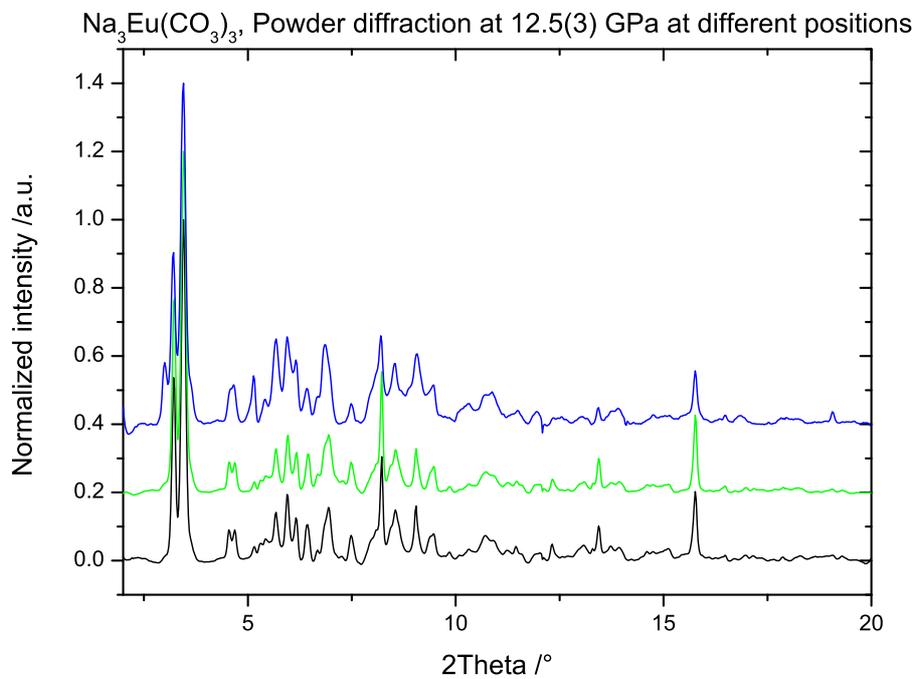


Abbildung D.3: 3 Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei 12.5(3) GPa gemessen an unterschiedlichen Positionen in der DAC. Die Intensität des stärksten Reflexes ist jeweils auf einen Wert von 1 normiert.

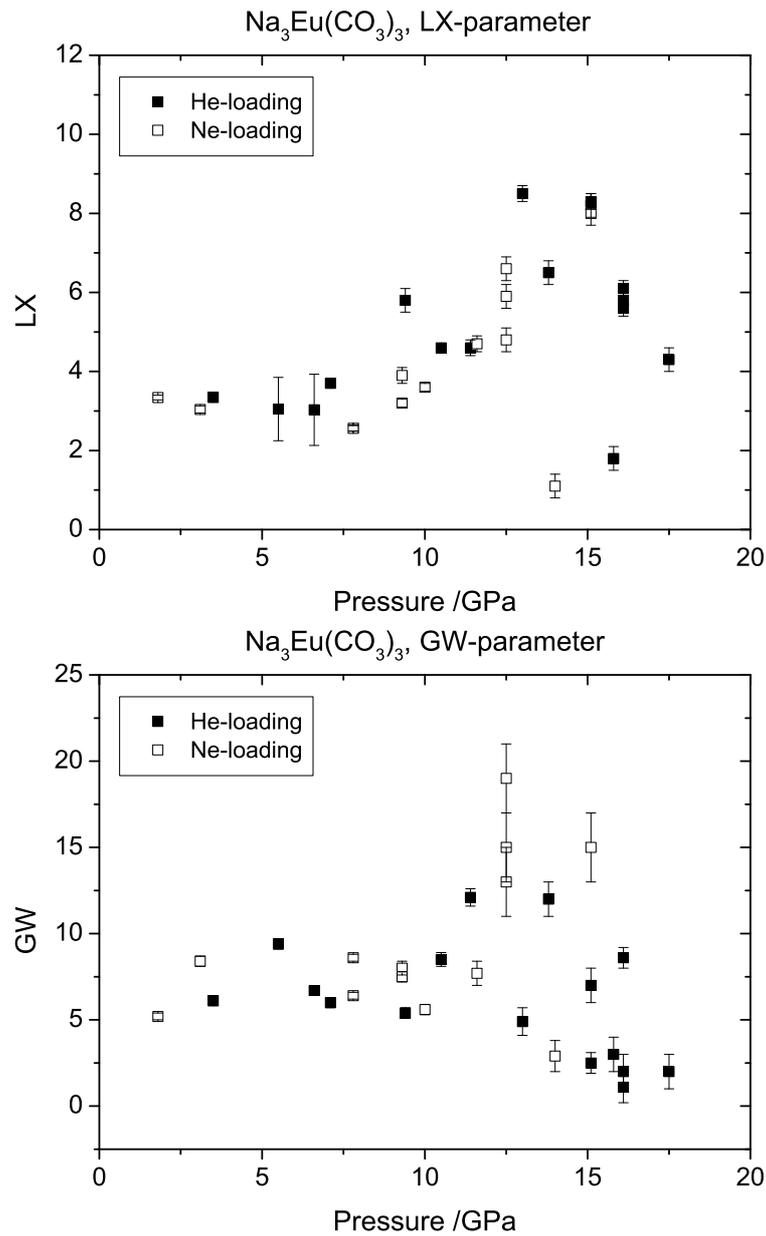


Abbildung D.4: Druckabhängige Veränderung der Parameter LX und GW (unten) aus den LeBail-Anpassungen von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$.

Anhang E

Abbildungen experimenteller Aufbauten

E.1 Laserdrehbank

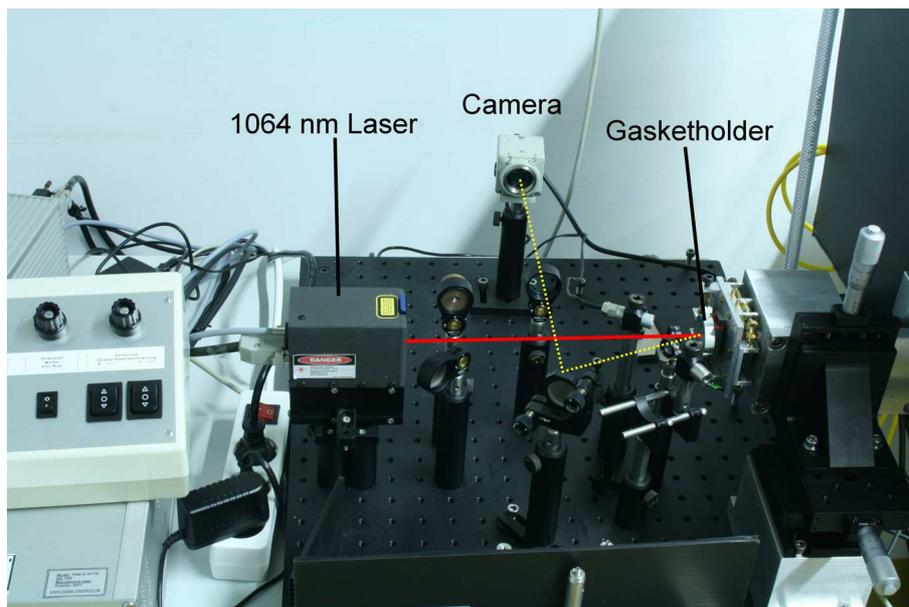


Abbildung E.1: Laserdrehbank zur Herstellung der Probenkammern. Das *gasket* wird auf einem drehbaren Halter befestigt. Zum Bohren des Loches dient ein Q-Switch gepulster Laser mit einer Emission bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Der optische Weg des Lasers ist als rote Linie gezeichnet. Die unterbrochene gelbe Linie zeichnet den Weg des Lichts zur Kamera zur Beobachtung nach.

E.2 Gaslader



Abbildung E.2: Autoklavengefäß des Gasladers.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau einer Diamantstempelzelle.	4
2.2	Probenkammer einer DAC bei unterschiedlichen Drücken.	5
3.1	Jablonski-Diagramm.	8
3.2	Konfigurationskoordinatendiagramm von Rubin.	8
3.3	Ausschnitt aus dem Energieniveaudiagramm des Eu^{3+} Ions.	11
4.1	Boehler-Almax Diamantstempelzelle.	12
4.2	Externe Heizung für Boehler-Almax DAC.	14
4.3	Schema des Aufbaus für Fluoreszenzexperimente.	15
4.4	Form eines Pulses des Nd:YAG Lasers.	16
4.5	Experimenteller Aufbau für Fluoreszenzexperimente.	17
4.6	Beispiel Anstieg der Fluoreszenz.	18
4.7	Beispiele für Rohdaten der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie.	19
4.8	Beispiele Kurvenanpassung der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie.	19
4.9	Schema des experimentellen Aufbaus zur Messung der Frequenzverdoppelung.	24
4.10	Datenreduktion der Röntgenpulverdiffraktionsdaten.	25
4.11	Probenumgebung, Extreme Conditions Beamline an PETRA III.	26
5.1	Druckverlust der Boehler-DAC während des externen Heizens.	29
5.2	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Druckabhängigkeit bei 298(3) K.	31
5.3	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Druckabhängigkeit bei 298(3) K, einzelne Messreihen.	33
5.4	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Druckabhängigkeit bei 298(3) K, lineare Anpassung bis 40 GPa.	34
5.5	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Druckabhängigkeit bei Temperaturen zwischen 325(3) K und 550(3) K.	35
5.6	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Druckabhängigkeit bei hohen Temperaturen, einzelne Messreihen.	36
5.7	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Temperaturabhängigkeit des Steigungsparameters s_T	37
5.8	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Temperaturabhängigkeit bei Umgebungsdruck.	37
5.9	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Temperaturabhängigkeit der bei 7 ± 11 GPa und 12 ± 1 GPa.	39
5.10	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Temperaturabhängigkeit bis 13 GPa.	39
5.11	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeit, kombinierte Druck- und Temperaturabhängigkeit bei Drücken bis 20 GPa.	41

6.1	Kristallstruktur von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$	43
6.2	SEM Aufnahme von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$	45
6.3	Fluoreszenzspektrum von $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ im roten Spektralbereich.	46
6.4	$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Druckabhängigkeit bei 298(3) K und 350(3) K.	47
6.5	$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Druckabhängigkeit bei hohen Temperaturen.	48
6.6	$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Temperaturabhängigkeit des Steigungsparameters s_T	49
6.7	$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Temperaturabhängigkeit bei Umgebungsdruck: experimentell, berechnet und Literaturdaten.	50
6.8	$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Temperatur- und Druckabhängigkeit.	51
7.1	Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$	52
7.2	SEM Aufnahme von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$	53
7.3	$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ Probe in der DAC bei 15.3(3) GPa.	54
7.4	Fluoreszenzspektren von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ in Abhängigkeit vom Druck, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ Übergänge.	56
7.5	Fluoreszenzspektren von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ in Abhängigkeit vom Druck, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ Übergänge.	57
7.6	Fluoreszenzspektren von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei einem Druck von ca. 5 GPa beim Erhöhen und Absenken des Druckes, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ Übergänge.	58
7.7	Druckabhängigkeit der Wellenlängen der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ Fluoreszenzübergänge von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$	59
7.8	Fluoreszenzspektren von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei Raumdruck und Temperaturen von 300 K bis 500 K, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ Übergänge.	60
7.9	Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.	61
7.10	Frequenzverdoppelung (SHG-Effekt) von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ unter Druck.	62
7.11	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei 1.8(2) GPa mit Untergrundkorrektur und LeBail Anpassung.	63
7.12	Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei unterschiedlichen hohen Drücken.	63
7.13	Relative Gitterparameter von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ in Abhängigkeit vom Druck.	64
7.14	Volumen der Elementarzelle von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bis zu einem Druck von 10.5 GPa und Anpassung der Zustandsgleichung.	65
7.15	Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ aus unterschiedlichen Ansichten.	66
8.1	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Probe in der DAC bei einem Druck von 41.2(8) GPa.	70
8.2	Fluoreszenzspektrum von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bei Raumbedingungen ($\lambda = 575 \text{ nm} - 665 \text{ nm}$).	71
8.3	Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bei Raumbedingungen ($\lambda = 575 \text{ nm} - 605 \text{ nm}$).	72
8.4	Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ Übergänge.	73
8.5	Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ Übergänge 1.	74

8.6	Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergänge 2.	75
8.7	Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ Übergänge.	76
8.8	Fluoreszenzspektren der drei Phasen von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	77
8.9	Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ Übergänge.	78
8.10	Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ Übergänge.	79
8.11	Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergänge 1.	80
8.12	Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergänge 2.	80
8.13	Fluoreszenzlebenszeit von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Druck, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ Übergänge.	81
A.1	Anpassung der Fluoreszenzspektren, Bsp. Rubin bei 7.1(3) GPa und 500(3) K.	87
A.2	Anpassung der Fluoreszenzspektren, Bsp. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bei Atmosphären- druck und Raumtemperatur.	88
D.1	Fluoreszenzspektren von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei einem Druck von ca. 5 GPa beim Erhöhen und Absenken des Druckes, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergänge.	97
D.2	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei 17.5(4) GPa mit Un- tergrundkorrektur und LeBail Anpassung.	99
D.3	Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$ bei 12.5(3) GPa an un- terschiedlichen Positionen.	99
D.4	Druckabhängigkeit der Parameter LX und GW aus den LeBail-Anpassungen von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$	100
E.1	Laserdrehbank zur Herstellung der Probenkammern.	101
E.2	Autoklavengefäß des Gasladers.	102

Tabellenverzeichnis

4.1	Vergleich von Druckbestimmung bei Raumtemperatur nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren.	22
4.2	Vergleich der Druckbestimmung bei hohen Temperaturen nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren.	23
5.1	Rubin R_1 : berechnete Fluoreszenzlebenszeit ($\tau_{0,T}$) und Steigungsparameter s_T bei hohen Temperaturen.	38
5.2	Rubin R_1 : kombinierte Druck- und Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit, Anpassungsparameter.	40
6.1	Fluoreszenzlebenszeit der $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Linie, berechnete Fluoreszenzlebenszeit $\tau_{0,T}$ und Steigungsparameter s_T bei unterschiedlichen Temperaturen.	49
8.1	Strukturtypen der Sesquioxide der Seltenerdmetalle.	68
8.2	Druck- und Temperaturbedingungen für Phasentransformationen von Y_2O_3 und $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	69
A.1	Ergebnisse der Kurvenanpassung, siehe Abbildung A.1.	87
A.2	Ergebnisse der Kurvenanpassung, siehe Abbildung A.2.	88
B.1	Rubin R_1 - und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeit, Experimente bei Umgebungsdruck.	89
B.2	Rubin R_1 - und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei hohen Drücken und Temperaturen.	90
B.3	Rubin R_1 - und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei hohen Drücken und Temperaturen.	91
B.4	Rubin R_1 - und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei hohen Drücken und Temperaturen.	92
B.5	Rubin R_1 - und $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ S_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei hohen Drücken und Temperaturen.	93
B.6	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei hohen Temperaturen und Drücken.	94
B.7	Rubin R_1 -Fluoreszenzlebenszeiten und Wellenlängen bei Raumtemperatur und hohen Drücken.	94
C.1	Zur Genauigkeit der Druck- und Temperaturbestimmung mithilfe der Fluoreszenzlebenszeit der R_1 -Linie.	96
D.1	Parameter der LeBail Anpassungen von $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$	98

Literaturverzeichnis

- [1] J. D. Bauer, L. Bayarjargal, und B. Winkler. Ruby fluorescence lifetime measurements for temperature determinations at high (p, T). *High Pressure Res.*, 32(2): 155–162, 2012.
- [2] P.F. McMillan. Pressing on: The legacy of Percy W. Bridgman. *Nat. Mater.*, 4: 715–718, 2005.
- [3] N.H. Chen und I.F. Silvera. Excitation of ruby fluorescence at multimegabar pressures. *Rev. Sci. Instrum.*, 67(12):4275–4278, 1996.
- [4] N. Subramanian, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, M. Somayazulu, und R. J. Hemley. Bonding changes in hot fluid hydrogen at megabar pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 108(15):6014–6019, 2011.
- [5] N. Dubrovinskaia und L. Dubrovinsky. Whole-cell heater for the diamond anvil cell. *Rev. Sci. Instrum.*, 74(7):3433–3437, 2003.
- [6] R.J. Hemley, P.M. Bell, und H.K. Mao. Laser Techniques in high pressure geophysics. *Science (Washington, DC, U. S.)*, 237:605–612, 1987.
- [7] W.A. Bassett. The birth and development of laser heating in diamond anvil cells. *Rev. Sci. Instrum.*, 72(2):1270–1272, 2001.
- [8] N.V. Chandra Shekar, P.Ch. Sahu, und K. Govinda Rajan. Laser-Heated Diamond-Anvil Cell (LHDAC) in Materials Science Research. *J. Mater. Sci. Technol.*, 19(6): 518–525, 2003.
- [9] H.K. Mao, J. Xu, und P.M. Bell. Calibration of the ruby Pressure gauge to 800-kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res., [Solid Earth Planets]*, 91(B5): 4673–4676, 1986.
- [10] F. Datchi, R. LeToullec, und P. Loubeyre. Improved calibration of the $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:Sm}^{2+}$ optical pressure gauge: Advantages at very high pressures and high temperatures. *J. Appl. Phys.*, 81(8, Pt. 1):3333–3339, 1997.
- [11] A.F. Goncharov, J.M. Zaug, J.C. Crowhurst, und E. Gregoryanz. Optical calibration of pressure sensors for high pressures and temperatures. *J. Appl. Phys.*, 97(9): 094917, 2005.
- [12] A.N. Magunov. Spectral Pyrometry. *Instrum. Exp. Tech.*, 52(4):451–472, 2009.

- [13] L.R. Benedetti und P. Loubeyre. Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Res.*, 24(4):423–445, 2004.
- [14] S.V. Raju, J.M. Zaug, B. Chen, J. Yan, J.W. Knight, R. Jeanloz, und S.M. Clark. Determination of the variation of the fluorescence line positions of ruby, strontium tetraborate, alexandrite, and samarium-doped yttrium aluminum garnet with pressure and temperature. *J. Appl. Phys.*, 110(2), 2011.
- [15] K.T.V. Grattan und Z.Y. Zhang. *Fiber Optic Fluorescence Thermometry*. Chapman & Hall, 1995.
- [16] S.W. Allison und G.T. Gillies. Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications. *Rev. Sci. Instrum.*, 68(7):2615–2650, 1997.
- [17] A.H. Khalid und K. Kontis. Thermographic phosphors for high temperature measurements: Principles, current state of the art and recent applications. *Sensors*, 8(9):5673–5744, 2008.
- [18] M.D. Chambers und D.R. Clarke. Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 39(1):325–359, 2009.
- [19] Y. Sato-Sorensen. Measurements of the Lifetime of the ruby R₁ Line and its application to high-temperature and high-pressure calibration in the diamond-anvil cell. In M.H. Manghnani und Y. Syono, editors, *High-Pressure Research in Mineral Physics*, volume 39 of *Geophysical Monograph*, pages 53–59. American Geophysical Union, 1987.
- [20] J.H. Eggert, K.A. Goettel, und I.F. Silvera. Ruby at High-Pressure. I. Optical-Line Shifts to 156 GPa. *Phys. Rev. B*, 40(8):5724–5732, 1989.
- [21] J.-C.G Bünzli und G.R. Choppin, editors. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Elsevier, 1989.
- [22] W.D.Jr. Horrocks und D.R. Sudnick. Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(2):334–340, 1979.
- [23] M. Marques-Fernandes, M. Schmidt, T. Stumpf, C. Walther, D. Bosbach, R. Klenze, und Th. Fanghaenel. Site-selective time-resolved laser fluorescence spectroscopy of Eu³⁺ in calcite. *J. Colloid Interface Sci.*, 321:323–331, 2008.
- [24] L. Bayarjargal, B. Winkler, E. Haussühl, und R. Boehler. Influence of deviatoric stress on the pressure-induced structural phase transition of ZnO studied by optical second harmonic generation measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 95(6), 2009.
- [25] L. Bayarjargal, T.G. Shumilova, A. Friedrich, und B. Winkler. Diamond formation from CaCO₃ at high pressure and temperature. *Eur. J. Min.*, 22(1):29–34, 2010.
- [26] R. Boehler. High-Pressure experiments and the phase diagram of lower mantle and core Minerals. *Rev. Geophys.*, 38(2):221–245, 2000.

- [27] M. Merlini, W.A. Crichton, M. Hanfland, M. Gemmi, H. Mueller, I. Kupenko, and L. Dubrovinsky. Structures of dolomite at ultrahigh pressure and their influence on the deep carbon cycle. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 109(34):13509–13514, Aug 2012.
- [28] A. Friedrich, B. Winkler, E.A. Juarez-Arellano, and L. Bayarjargal. Synthesis of Binary Transition Metal Nitrides, Carbides and Borides from the Elements in the Laser-Heated Diamond Anvil Cell and Their Structure-Property Relations. *Materials*, 4(10):1648–1692, Oct 2011.
- [29] L. Bayarjargal, L. Wiehl, A. Friedrich, B. Winkler, E.A. Juarez-Arellano, W. Morgenroth, and E. Haussühl. Phase transitions in KIO_3 . *J. Phys.-Condes. Matter*, 24(32), Aug 2012.
- [30] G. Parakhonskiy, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, R. Wirth, and L. Dubrovinsky. Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: resolving the long-standing enigma. *Sci. Rep.*, 1, 2011.
- [31] C.E. Weir, E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg, and E.N. Bunting. Infrared Studies in the 1-Micron to 15-Micron Region to 30,000 Atmospheres. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 63(1):55–62, 1959.
- [32] Q. Wei, N. Dubrovinskaia, and L. Dubrovinsky. Ruby and Sm:YAG fluorescence pressure gauges up to 120 GPa and 700 K. *J. Appl. Phys.*, 110(41513), 2011.
- [33] A. Jayaraman. Diamond Anvil Cell and High-Pressure Physical Investigations. *Rev. Mod. Phys.*, 55(1):65–108, 1983.
- [34] L. Wiehl, A. Friedrich, E. Haussühl, W. Morgenroth, A. Grzechnik, K. Friese, B. Winkler, K. Refson, and V. Milman. Structural compression and vibrational properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ sillenite from experiment and theory. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22(50):505401, 2010.
- [35] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, and G. Le Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42(7):075413, 2009.
- [36] J.M. Brown. The NaCl pressure standard. *J. Appl. Phys.*, 86(10):5801–5808, 1999.
- [37] C.-S. Zha, H. Mao, and R.J. Hemley. Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 97:13494, 2000.
- [38] S.H. Shim, T.S. Duffy, and T. Kenichi. Equation of state of gold and its application to the phase boundaries near 660 km depth in Earth’s mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 203(2):729–739, 2002.
- [39] F. Datchi und B. Canny. Raman spectrum of cubic boron nitride at high pressure and temperature. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 69(144106):1–7, 2004.
- [40] R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett, and S. Block. Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence. *Science (Washington, DC, U. S.)*, 176(4032):284–285, 1972.

- [41] K. Syassen. Ruby under pressure. *High Pressure Res.*, 28(2):75–126, 2008.
- [42] A. Dewaele, G. Fiquet, und P. Gillet. Temperature and pressure distribution in the laser-heated diamond–anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, 69(6):2421–2426, 1998.
- [43] G. Blasse und B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1st edition, 1994.
- [44] C. Gröller-Walrand und K. Binnemans. *Rationalization of crystal-field parametrization*, volume 23 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, chapter 155. Elsevier Science B.V., 1996.
- [45] B.R. Judd. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.*, 127(3):750–761, 1962.
- [46] G.S. Ofelt. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.*, 37:511, 1962.
- [47] R. Boehler. New diamond cell for single-crystal x-ray diffraction. *Rev. Sci. Instrum.*, 77(11):115103, 2006.
- [48] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, und D.J. Steinberg. Specific Volume Measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and Calibration of Ruby R₁ Fluorescence Pressure Gauge From 0.06 To 1 Mbar. *J. Appl. Phys.*, 49(6):3276–3283, 1978.
- [49] W.B. Holzapfel. Refinement of the ruby luminescence pressure scale. *J. Appl. Phys.*, 93(3):1813, 2003.
- [50] S. Rekhi, L.S. Dubrovinsky, und S.K. Saxena. Temperature-induced ruby fluorescence shifts up to a pressure of 15 GPa in an externally heated diamond anvil cell. *High Temp. - High Pressures*, 31(3):299–305, 1999.
- [51] F. Datchi, A. Dewaele, P. Loubeyre, R. Letoullec, Y. Le Godec, und B. Canny. Optical pressure sensors for high-pressure-high-temperature studies in a diamond anvil cell. *High Pressure Res.*, 27(4):447–463, 2007.
- [52] A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, und D. Hausermann. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Res.*, 14:235–348, 1996.
- [53] B.H. Toby. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.*, 34(219–221), 2001.
- [54] A.C. Larson und R.B. Von Dreele. Gsas. *Raport LAUR*, (86-748), 2004.
- [55] A. LeBail, H. Duroy, und J.-L. Fourquet. Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-Ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.*, 23:447–452, 1988.
- [56] J.H. Eggert, K.A. Goettel, und I.F. Silvera. Ruby at High-Pressure. II. Fluorescence lifetime of the R line to 130 GPa. *Phys. Rev. B*, 40(8):5733–5738, 1989.

- [57] V. Urosevic, B. Panic, B. Jovanic, L. Zekovic, und P. Savic. Effect of pressure on the ruby fluorescence lifetime. *Chem. Phys. Lett.*, 155(3):325–328, 1989.
- [58] L.D. Merkle, I.L. Spain, und R.C. Powell. Effects of pressure on the spectra and lifetimes of $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ and ruby. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14(14):2027–2038, 1981.
- [59] G.C Brown. Fluorescence Lifetimes of Ruby. *J. Appl. Phys.*, 35(10):3062–3063, 1964.
- [60] C. Pflitsch, R.A. Siddiqui, und B. Atakan. Phosphorescence properties of sol-gel derived ruby measured as function of temperature and Cr^{3+} content. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 90:527–532, 2008.
- [61] A. Perloff und S. Block. The Crystal Structure fo the Strontium and Lead Tetraborates, $\text{SrO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Crystallogr.*, 20(2):274–279, 1966.
- [62] F. Pan, G. Shen, R. Wang, X. Wang, und D. Shen. Growth, characterization and nonlinear optical properties of SrB_4O_7 crystals. *J. Cryst Growth*, 241:108–114, 2002.
- [63] H. Liang, Q.H. Zeng, T. Hu, S.B. Wang, und Q. Su. Local structure and valences of samarium in $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}$ and $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Sm}$ prepared in air. *Solid State Sci.*, 5: 465–467, 2003.
- [64] S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, D. Dutczak, A. Kareiva, und T. Jüstel. Concentration influence on temperature-dependent luminescence properties of samarium substituted strontium tetraborate. *J. Lumin.*, 132:141–146, 2012.
- [65] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 32(5):751–767, 1976.
- [66] P. Mikhail, J. Hulliger, M. Schnieper, und H. Bill. $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$: crystal chemistry, Czochralski growth and optical hole burning. *J. Mater. Chem.*, 10(4):987–991, 2000.
- [67] A.D. Vasiliev, A.V. Cherepakhin, und A. I. Zaitsev. The trigonal polymorph of strontium tetraborate, $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 66:i48, 2010.
- [68] Z. Quinghua, P. Zhiwu, W. Shubing, S. Qiang, und L. Shaozhe. The luminescent properties of Sm^{2+} in strontium tetraborates ($\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$). *J. Phys. Chem. Solids*, 60(4):515–520, 1999.
- [69] A. Lacam und C. Chateau. High-pressure measurements at moderate temperatures in a diamond anvil cell with a new optical sensor: $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$. *Journal of Applied Physics*, 66(1):366–372, 1989.
- [70] R. Stefani, A.D. Maia, E.E.S. Teotonio, M.A.F. Monteiro, M.C.F.C. Felinto, und H.F. Brito. Photoluminescent behavior of $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{RE}^{2+}$ (RE = Sm and Eu) prepared by Pechini, combustion and ceramic methods. *J. Solid State Chem.*, 179:1086–1092, 2006.

- [71] N. Mercier, M. Leblanc, E. Antic-Fidancev, und M. Lemaitre-Blaise. Structural and Optical Investigations of Sodium Europium Carbonate $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$. *J. Solid State Chem.*, 132:33–40, 1997.
- [72] R.J. Angel. Equations of State. *Rev. Mineral. Geochem.*, 41:25–58, 2000.
- [73] S.A.T. Redfern und R.J. Angel. High-pressure behaviour and equation of state of calcite, CaCO_3 . *Contrib. Mineral. Petrol.*, 134(1):102–106, 1999.
- [74] R. Chauhan, K. Lal, und C. Singh. Inverted equations of state for solids under high pressures. *Indian Journal of Physics*, 85:1341–1366, 2011.
- [75] H. Cynn, J. E. Klepeis, C.-S. Yoo, und D. A. Young. Osmium has the lowest experimentally determined compressibility. *Phys. Rev. Lett.*, 88:135701, 2002.
- [76] S. B. Schneider, D. Baumann, A. Salamat, Z. Konopkova, H.-P. Liermann, M. R. Schwarz, W. Morgenroth, L. Bayarjargal, A. Friedrich, B. Winkler, und W. Schnick. Materials Properties of Ultra-Incompressible Re_2P . *Chem. Mater.*, 24(16):3240–3246, 2012.
- [77] H.T. Hintzen und H.M. van Noort. Investigation of luminescent Eu-doped sesquioxides Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) and some mixed oxides by ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids*, 49(8):873–881, 1988.
- [78] X. Bai, H.W. Song, B.B. Liu, Y.Y. Hou, G.H. Pan, und X.G. Ren. Effects of High Pressure and Luminescence Properties of Nanocrystalline and Bulk $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8:1404–1409, 2008.
- [79] R.M. Ranson, E. Evangelou, und C.B. Thomas. Modeling the fluorescent lifetime of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. *Appl. Phys. Lett.*, 72(21):2663–2664, 1998.
- [80] M.R. Cates, A.J. Sanders, und J. Newby. Ultra-High Precision Phosphor Thermometry Near 1100 K. *AIP Conf. Proc.*, 684(1):1039–1044, 2003.
- [81] E.J. Bosze, G.A. Hirata, und J. McKittrick. An analysis of Y_2O_3 center dot Eu^{3+} thin films for thermographic phosphor applications. *J. Lumin.*, 131(1):41–48, 2011.
- [82] V.M. Goldschmidt, F. Ulrich, und T. Barth. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente: IV Zur Krystallstruktur der Oxide der seltenen Erdmetalle. *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I: Mat. Naturv. Kl.*, 5, 1925.
- [83] H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata, und Y. Ohishi. Dense Yttria Phase Eclipsing the A-Type Sesquioxide Structure: High-Pressure Experiments and ab initio Calculations. *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)*, 49(10):4478–4485, 2010.
- [84] H.R. Hoekstra. Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at High Pressures. *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)*, 5(5):754–757, 1966.
- [85] B.R. Jovanic, B. Radenkovic, und Lj.D. Zekovic. The effect of pressure on the fluorescence lifetime for the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{D}_2$ transition in $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:4107–4110, 1996.

- [86] B.R. Jovanic, M Dramicanin, B. Viana, B. Panic, und B. Radenkovic. High-pressure optical studies of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles. *Radiat. Eff. Defects Solids*, 163(12):925–931, 2008.
- [87] D.K. Williams, B. Bihari, B.M. Tissue, und J.M. McHale. Preparation and Fluorescence Spectroscopy of Bulk Monoclinic $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ and Comparison to $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Nanocrystals. *J. Chem. Phys. B*, 102(6):916–920, 1998.
- [88] R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, und H.B. Yuan. Dependence of fluorescence lifetimes of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium. *Phys. Rev. B*, 60:R14012–R14015, 1999.
- [89] R. Schmechel, M. Kennedy, H. von Seegern, H. Winkler, M. Kolbe, R.A. Fischer, L. Xiaomao, A. Benker, M. Winterer, und H. Hahn. Luminescent properties of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in different host materials. *J. Appl. Phys.*, 89(3):1679–1686, 2001.
- [90] P.P. Bose, M.K. Gupta, R. Mittal, S. Rols, S. N. Achary, A.K. Tyagi, und S.L. Chaplot. Phase transitions and thermodynamic properties of yttria, Y_2O_3 : Inelastic neutron scattering shell model and first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 84(9), 2011.
- [91] E. Husson, C. Proust, P. Gilet, und J.P. Itie. Phase Transitions in Yttrium Oxide at High Pressure Studied by Raman Spectroscopy. *Mater. Res. Bull.*, 34(12-13): 1085–2093, 1999.
- [92] V.N. German, A.M. Podurets, und L.A. Tarasova. Polymorphic Transformations of Rare-earth Oxides under Shock Stress. *Inorg. Mater.*, 18:1492–1494, 1982.
- [93] T. Atou, K. Kusaba, K. Fukuoka, M. Kikuchi, und Y. Syono. Shock-Induced Phase Transition of M_2O_3 (M=Sc, Y, Sm, Gd, and Tn)-Type Compounds. *J. Solid State Chem.*, 89:378–384, 1990.
- [94] Z. Ma, H. Ma, Y. Pan, Q. Cui, B. Liu, T. Cui, G. Zou, J. Lui, und L. Wang. Pressure-induced structure phase transition on Y_2O_3 . *Hejishu (Nuclear Techniques)*, 10:841–844, 2002.
- [95] L. Wang, Y. Pan, Y. Ding, W. Yang, W.L. Mao, S. Sinogeikin, Y. Meng, G. Shen, und H.-K. Mao. High-pressure induced phase transitions in Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. *Appl. Phys. Lett.*, 94(061921):1–3, 2009.
- [96] I. Halevy, R. Carmn, M.L. Winterrose, O. Yeheskel, E. Tiferet, und S. Ghose. Pressure-Induced Structural Phase Transitions in Y_2O_3 Sesquioxide. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 215(012003):1–8, 2010.
- [97] D.B. Bolstad und A.L. Diaz. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor. *J. Chem. Ed.*, 79(9):1101–104, 2002.
- [98] H. Forest und G. Ban. Evidence for Eu^{+3} Emission from Two Symmetry Sites in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. *J. Electrochem. Soc.*, 116(4):474–478, 1969.

- [99] J. Heber, K.H. Hellwege, U. Köbler, und H Murmann. Energy Levels and Interaction between Eu^{3+} -ions at Lattice Sites of Symmetry C_2 and Symmetry C_{3i} in Y_2O_3 . *Z. Phys.*, 237:189–204, 1970.
- [100] U. Köbler. Time Resolved Investigations of Energy Transfer in $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. *Z. Phys.*, 250:217–227, 1972.
- [101] R.B. Hunt und R.G. Pappalardo. Fast excited-state relaxation of Eu-Eu pairs in commercial $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors. *J. Lumin.*, 34:133–146, 1985.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und sämtliche Stellen, die benutzten Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, mit Quellen- bzw. Herkunftsangaben kenntlich gemacht habe.

Kronberg im Taunus, der 01.05.2013

Danksagungen

Ich möchte allen Personen danken, die die Anfertigung dieser Arbeit möglich gemacht haben. Ich danke Herrn Prof. Dr. B. Winkler dafür, dass er mir das vorliegende Projekt zur Bearbeitung übertragen hat und mich während der gesamten Zeit freundlich betreut und unterstützt hat. In diesem Zusammenhang möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung der Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1236 „Strukturen und Eigenschaften von Kristallen bei extrem hohen Drücken und Temperaturen“ (Projekt WI 1232/25-2) danken.

Ich danke Herrn Dr. L. Bayarjargal für die freundliche und kompetente Unterstützung und Hilfe bei den experimentellen Arbeiten. Herrn Dr. W. Morgenroth, Frau N. Rademacher und Frau Dr. A. Friedrich möchte ich für die Hilfe bei der Anfertigung und Auswertung der Pulverdiffraktogramme danken. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank dem Beamline Manager Herrn Dr. H.-P. Liermann für die Ermöglichung der Messungen und dem Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) für die finanzielle Unterstützung der Reisen nach Hamburg. Ich danke Herrn Dr. M. Avalos-Borja und den weiteren Mitarbeitern des „Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica“ für die Hilfe bei der Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen in San Luis Potosi, Mexiko. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung der Reise und des Aufenthalts in Mexiko im Rahmen des Projekts GZ444 MEX-113/39/0-1.

Neben allen anderen Kollegen in der Abteilung Kristallographie, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen, möchte ich auch der Werkstatt der Abteilung meinen Dank aussprechen. Herrn D. Merges möchte ich für die Planung unter anderem der externen Heizung danken. Weiterhin bin ich Herrn Merges für die vielen Stunden Arbeit am Gaslader und viele anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf



Johannes Daniel Bauer

geboren am 28.02.1980 in Frankfurt am Main

- 1986 – 1990 Grundschule, Kronberg im Taunus
- 1990 – 1999 Gymnasium, Altkönigschule, Kronberg im Taunus
- 1999 - 2000 Zivildienst, Ökumenische Diakoniestation, Kronberg im Taunus
- 2000 – 2009 Studium im Fach Chemie
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main
- 2009 Diplomarbeit mit Abschlussnote „sehr gut“,
Thema: „Kristallographische und Kristallchemische Untersuchungen
an Ascorbinsäure, Acetylsalicylsäure und verwandten Verbindungen“
Betreuer: Prof. Dr. Björn Winkler
FB Geowissenschaften/Geographie, Abteilung Kristallographie
- 2009 – 2012 Promotionsstudium, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main
Fachbereich Geowissenschaften/Geographie, Abteilung Kristallographie
Thema der Promotionsarbeit: „Fluoreszenz bei hohen Drücken
Eine neue Methode zur Temperaturbestimmung in DAC Experimenten“
Betreuer: Prof. Dr. Björn Winkler