

INAUGURAL-DISSERTATION

Nicole Schöppner - 2017

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M.Sc. Nicole Schöppner
aus Rehau

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2017

Zerstörungsfreie Visualisierung von durch
Schwerionen induzierten Kristalldefekten in
natürlichen Mineralen mittels Ramanspektroskopie

Gutachter: Prof. Dr. Ulrich A. Glasmacher
Prof. Dr. Christina Trautmann

Schlüsselbegriffe: Visualisierung von Kristalldefekten, Bestrahlung mit beschleunigten Schwerionen, Kalzit, Malachit, Gips, Ramanspektroskopie, online-Ramanspektroskopie, Kristallwasserfreisetzung

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ulrich A. Glasmacher dafür, dass er diese interdisziplinäre Arbeit möglich gemacht hat, für seine Betreuung, seine Denkanstöße und sein Verständnis. Ich danke Frau Prof. Dr. Christina Trautmann, die mir eine unersetzliche Co-Betreuerin war und mir in allen Fragen der Festkörperphysik zur Seite stand. Des Weiteren möchte ich meiner Mentorin Frau Dr. Karin Greulich-Bode danken, die mir jederzeit mit guten Ratschlägen und motivierender Anerkennung zur Seite stand.

Ich danke der gesamten Forschungsgruppe der Materialwissenschaften der GSI dafür, dass sie ihr Wissen mit mir geteilt und mich in die Gruppe integriert hat. Ich danke meinen KollegInnen für die fachlichen Diskussionen und den moralischen Beistand, insbesondere möchte ich Herrn Dr. Sebastian Dederer danken. Auch danke ich Herrn Dr. Michael Burchard, der mir im Bereich der Mineralogie zur Seite stand.

Ich danke der Helmholtz Graduate School for Hadron and Ion Research (HGS-HIR) für die Finanzierung dieses Projekts.

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern danken, ohne deren bedingungslose Unterstützung die Promotion nicht möglich gewesen wäre.

Ich danke all meinen Freunden für ihre Geduld und Motivation während dieser Zeit. Im Besonderen danke ich Herrn Dr. Jens Cardinale für seine Diskussionsbereitschaft, den Wissensaustausch und die Denkanstöße.

Vielen herzlichen Dank!

Abstract

The main subject of this study is to analyze the material changes induced by swift heavy ion irradiation in natural calcite (CaCO_3), malachite ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2/\text{CO}_3]$) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). The irradiation has been performed with different ions (Sm, Xe, Au, Bi) and fluences between 1×10^6 and 2×10^{12} ions/cm² at Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI Helmholtz-zentrum), Darmstadt. The following samples have been irradiated: colorless and yellow calcite, malachite with crystallite size of millimeters, malachite with crystallite size of nanometers and gypsum.

To visualize the material changes and structural defects, Raman spectroscopy has been selected as analytical tool. The effects of anisotropy and heterogeneous composition of the minerals to the Raman spectra have been investigated. The anisotropy effects affect the intensity of the Raman bands, the integrated area of the bands, the Raman shift as well as the full width of half maximum (FWHM). Measurements along the crystallographic c-axis of the natural gypsum crystal reveal a doublet for the $\nu_3(\text{SO}_4)$ vibrational mode, which is only known for the anhydrous equivalent anhydrite.

The comparison of the Raman spectra of the colorless and the yellow calcite as well as the acicular and the banded malachite indicate that the crystallite size is also a parameter which influences the detection of the changes in the spectra.

The online Raman spectra of all irradiated minerals of this study, show changes in the intensity of the Raman bands and the integrated area of the bands. To detect these changes different fluences are required. These fluences depend on the charging state, the velocity and the energy loss of the used ion, the

properties of the sample material but also on the crystal orientation in relation to the laser orientation. Thus statements in connection with the correlation between fluence and structural defects can only be made very specifically. Hence the online Raman spectroscopy at the M3-Beamline at GSI is very important to avoid anisotropy effects as much as possible.

The spectra of the irradiated samples show that different Raman modes have variant sensitivity for irradiation. Additionally to changes in established Raman bands, calcite and malachite show new Raman bands after irradiation with swift heavy ions. After irradiation with an individual fluence, the calcite samples show a new band at $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$ and for samples irradiated with Bi- and Au-ions an overtone at $\sim 868 \text{ cm}^{-1}$ can be detected at higher fluences. The new band could not be assigned clearly, but it is proved, that this new band is not resulting from internal stress or torsion. Further it can be excluded, that the band belongs to the Raman spectra of CaC_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CH_x , $\text{C}=\text{C}$, CO , CO_2 , O_2 or CaO .

The spectra of malachite samples show five new Raman bands after irradiation with different fluences, individual for each sample and used ion. The new bands at ~ 221 , ~ 285 and $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ are characteristic for the CuO Raman spectra and the new bands at ~ 1362 and $\sim 1573 \text{ cm}^{-1}$ can be assigned to the spectra of graphite.

The release of crystal water in natural gypsum during irradiation with swift heavy ions is proved by Raman spectroscopy, since the vibrational modes of the hydroxyl groups vanished completely. Nevertheless there is no phase transition to bassanite or anhydrite.

After irradiation with 3×10^{11} Bi-ions/cm² the surface of the colorless calcite samples show a discoloration of

reddish-brown. The discoloration gets more distinctive for higher fluences. For the malachite samples it could be observed that the surface color changes from green to black after a fluence of 1×10^{10} Bi-ions/cm². Scanning electron microscope (SEM) measurements prove that this ion induced black coat at the surface is conductible. The primal transparent gypsum sample gets murky after irradiation with 1×10^{11} Bi-ions/cm² and turns into white for higher fluences. These changes affect the whole gypsum sample and are not restricted to the

penetration depth of the swift heavy ions. After irradiation with 3×10^{11} Bi-ions/cm² an orientated fragmentation could be observed. After irradiation with higher fluences the former transparent gypsum sample gets completely white.

Consequently the ion induced structural changes in natural minerals can be proven macroscopic as well as by using Raman spectroscopy.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden strahlungsinduzierte Materialveränderungen an natürlichem Kalzit (CaCO_3), Malachit ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2/\text{CO}_3]$) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) mittels Ramanspektroskopie untersucht. Dafür wurden farblose und gelbe Kalzitproben, Malachitproben mit Kristalliten im Millimeterbereich, Malachitproben mit Kristalliten im Nanometerbereich und Gipsproben mit verschiedenen Schwerionen (Sm, Xe, Au, Bi) und Fluenzen zwischen 1×10^6 und 2×10^{12} Ionen/cm² bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI Helmholtzzentrum) in Darmstadt, bestrahlt.

Es wurden die Auswirkungen anisotroper Eigenschaften auf das Ramanpektrum sowie die Signifikanz der Heterogenität der stofflichen Zusammensetzung eingehend untersucht. Die bei den Messungen aufgetretenen anisotropiebedingten Änderungen betreffen sowohl die Intensitätswerte der Ramanbanden, die integrierten Flächenwerte, die Bandenlage als auch die Halbhöhenbreite der Banden. Zudem konnte im Ramanpektrum bei den Messungen entlang der kristallographischen c-Achse von Gips eine zweite Bande für den asymmetrischen $\nu_3(\text{SO}_4)$ Schwingungsmod detektiert werden. Ein solches Dublett ist bisher nur im Ramanpektrum des wasserfreien Äquivalents Anhydrit beobachtet worden.

Die Änderungen in den Spektren der jeweils bestrahlten Proben des farblosen und gelben Kalzits sowie die des Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich und des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich deuten an, dass nicht nur die Anisotropieeffekte, sondern auch die Kristallitgröße ein Einflussparameter in Bezug auf die Detektierbarkeit der Änderungen ist.

Die Ramanspektren aller in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigen nach

der Bestrahlung mit Schwerionen Änderungen der in Bezug auf die Intensitätswerte der Banden und der Werte der integrierten Bandenflächen. Dabei kommt es auch zum Anstieg der Intensitätswerte der Ramanbanden in den Spektren von bestrahltem Kalzit und Malachit. Die Intensitätszunahme resultiert vermutlich aus einer Rekristallisation im Nanometerbereich. Zudem wurde festgestellt, dass verschiedene Banden unterschiedlich sensitiv auf Ionenbestrahlung reagieren. Die jeweils benötigte Fluenz zur Detektion dieser Änderungen ist nicht nur von der Ladung, der Geschwindigkeit und dem Energieverlust des Projektilions abhängig, sondern auch von den Eigenschaften des Probematerials. Auch die Orientierung des Kristalls in Relation zum anregenden Laser spielt eine signifikante Rolle. Jegliche Korrelationen von benötigter Fluenz und daraus resultierender Struktur-schädigung können deshalb nur spezifisch getroffen werden. Dadurch kommt der in-situ Ramanspektroskopie, wie sie am M3-Experimentierplatz des GSI Helmholtzzentrums genutzt werden konnte, eine umso bedeutendere Rolle zu.

Neben den strahlungsinduzierten Änderungen der bekannten Ramanbanden, kommt es in den Ramanspektren der bestrahlten Kalzit- und Malachitproben zur Entstehung neuer Banden. In allen Spektren der Kalzitproben kann nach Bestrahlung mit individuell unterschiedlichen Fluenzen die Entstehung einer neuen Bande bei $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden. In den Spektren der mit Bi- und Au-Ionen bestrahlten Kalzitproben kommt es zudem bei höheren Fluenzen zur Ausbildung der entsprechenden Oberschwingung bei $\sim 868 \text{ cm}^{-1}$. Eine eindeutige Zuordnung dieser neu entstandenen Bande konnte nicht getroffen werden. Dennoch wurden zahlreiche mög-

liche Ursachen ausgeschlossen. Durch Analyse von Ramanspektren entsprechender Proben wird ausgeschlossen, dass diese neu entstandene Bande in den Spektren von bestrahltem Kalzit auf kristallinterne Scherspannungen oder Drehungen zurückzuführen sind. Des Weiteren kann die neu entstandene Bande weder den bekannten Schwingungsmoden von CaC_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CH_x , $\text{C}=\text{C}$, CO , CO_2 , O_2 noch dem Spektrum von CaO zugeordnet werden.

In den Spektren von Malachit konnten nach Bestrahlung mit je nach Probe und Ion individueller Fluenz, fünf neue Banden bei ~ 221 , ~ 285 , ~ 620 , ~ 1362 und $\sim 1573 \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden. Die neu entstandenen Banden bei ~ 221 , ~ 285 und $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ lassen sich CuO Schwingungsmoden zuordnen. Die Banden bei ~ 1362 und $\sim 1573 \text{ cm}^{-1}$ sind charakteristisch für das Ramanspektrum von Graphit.

Die Ramanspektren der bestrahlten Gipsproben belegen eine Kristallwasserfreisetzung, die dadurch sichtbar wird, dass die Hydroxylschwingungsmoden gänzlich verschwinden. Eine Phasenumwandlung zu Bassanit oder Anhydrit kann nicht beobachtet werden.

Die farblosen Kalzitproben weisen nach Bestrahlung am X0-Strahlplatz mit

3×10^{11} Bi-Ionen/ cm^2 eine rötlich-braune Verfärbung der Kristalloberfläche auf. Diese Verfärbung wird mit steigender Fluenz ausgeprägter. Die Malachitproben weisen nach Bestrahlung mit 1×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 eine dunkle Verfärbung der Oberfläche auf, die mit steigender Fluenz zunehmend schwarz wird. Im Rahmen durchgeführter Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen konnte festgestellt werden, dass diese Oberfläche im Gegensatz zu den Oberflächen der nicht bestrahlten Malachitproben, elektrisch leitfähig ist. Die ursprünglich durchsichtigen Gipsproben werden nach der Bestrahlung mit 1×10^{11} Bi-Ionen/ cm^2 milchig-trüb und mit steigender Fluenz zunehmend weiß. Diese makroskopisch wahrnehmbare Änderung beschränkt sich nicht auf die Eindringtiefe der beschleunigten Schwerionen sondern erfasst die gesamte Gipsprobe. Zudem zeigt die Probenoberfläche nach der Bestrahlung mit 3×10^{11} Bi-Ionen/ cm^2 eine orientierte Fragmentierung.

Die aus der Bestrahlung mit Schwerionen resultierenden Strukturveränderungen konnten im Rahmen dieser Arbeit somit nicht nur mittels Ramanspektroskopie, sondern auch makroskopisch nachgewiesen werden.

1. Einleitung	1
2. Wechselwirkung von beschleunigten Schwerionen mit Materie	3
2.1. Energieverlust	4
2.2. Energieübertragung und Defektentstehung	6
2.3. Modelle zur Entstehung der Ionenspuren	7
3. Ramanspektroskopie	9
4. Fehlerstatistik	17
4.1. X0-Experimente	18
4.2. M3-Experimente	19
5. Probematerialien und Probenvorbereitung	23
5.1. Karbonate	24
5.1.1. Kalzit	24
5.1.2. Probenvorbereitung Kalzit	25
5.1.3. Heizexperimente Kalzit	26
5.1.4. Malachit	27
5.1.5. Probenvorbereitung Malachit	27
5.2. Sulfate	28
5.2.1. Gips	28
5.2.2. Probenvorbereitung Gips	29
6. Experimentelle Details	31
6.1. Beschleunigeranlage der GSI	32
6.1.1. X0-Experimente	32
6.1.2. M3-Experimente	32
6.2. Bestrahlungsparameter Kalzit	33
6.2.1. X0-Experimente Kalzit	33
6.2.2. M3-Experimente Kalzit	33
6.3. Bestrahlungsparameter Malachit	35
6.3.1. X0-Experimente Malachit	35
6.3.2. M3-Experimente Malachit	35
6.4. Bestrahlungsparameter Gips	37
6.4.1. X0-Experimente Gips	37
6.4.2. M3-Experimente Gips	37
7. Ergebnisse und Diskussion Kalzit	41
7.1. Ohne Bestrahlung	43
7.1.1. Anisotropieeffekte	43

7.1.2. Vergleich der Spektren von unterschiedlich gefärbten Kalziten	44
7.2. Mit Bestrahlung	45
7.2.1. X0-Experimente	45
7.2.1.1. Farbloser Kalzit	45
7.2.1.2. Gelber Kalzit	48
7.2.2. M3-Experimente	51
7.2.2.1. Farbloser Kalzit	51
7.2.2.2. Gelber Kalzit	57
7.3. Mögliche Ursachen der neu entstandenen Bande	63
7.3.1. Ramanspektrum von Marmor	63
7.3.2. Ramanspektrum von Kalziumoxid	64
7.4. Zusammenfassung und Diskussion	64
8. Ergebnisse und Diskussion Malachit	69
8.1. Ohne Bestrahlung	70
8.1.1. Anisotropieeffekte	71
8.2. Mit Bestrahlung	72
8.2.1. X0-Experimente	72
8.2.2. Sonstige Experimente	75
8.2.3. M3-Experimente	76
8.3. Zusammenfassung und Diskussion	82
9. Ergebnisse und Diskussion Gips	87
9.1. Ohne Bestrahlung	88
9.1.1. Anisotropieeffekte	89
9.1.2. Heterogenität des Gipshandstücks	90
9.2. Mit Bestrahlung	92
9.2.1. X0-Experimente	92
9.2.2. M3-Experimente	94
9.3. Zusammenfassung und Diskussion	99
10. Fazit und Ausblick	101
11. Literaturverzeichnis	105
12. Anhang	111
12.1. Abbildungsverzeichnis	112
12.2. Tabellenverzeichnis	125
12.3. Chemische Analysen von Kalzit	127
12.4. Chemische Analysen von Malachit	129
12.5. Urheberrechte der nicht selbst gemachten Fotos	131
12.6. Liste der Publikationen (<i>not reviewed</i>)	131
12.7. Abstracts	132

1

Einleitung

Im Rahmen der Grundlagenforschung werden in dieser Arbeit strahlungsinduzierte Materialveränderungen, resultierend aus der Bestrahlung mit beschleunigten Schwerionen, an drei verschiedenen natürlichen Mineralen mittels Raman-spektroskopie untersucht.

Karbonatgesteine bilden 20 % des Sedimentgesteins der Erde [Ronov & Yaroshefskiy 1967]. Ein wichtiger Bestandteil von Karbonatgesteinen ist das Mineral Kalzit (CaCO_3). Die Ramanspektren von Kalzit sind vielfach publiziert [Buzgar & Apopei 2009, Gunasekaran et al. 2006, Dandeu et al. 2006, Rutt & Nicola 1974]. Zudem existieren bereits eine Reihe von Ergebnissen zur Visualisierung von Ionenspuren mittels chemischer Spurätzung [Dedera 2015, Trautmann 1994, Sippel & Glover 1964].

Als weiteres Karbonatmineral wurde Malachit ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$) gewählt. Malachit ist ein kupferführendes Karbonatmineral, das Hydroxylgruppen im Kristallgitter eingebaut hat, weshalb sich strahlungsinduzierte Strukturdefekte möglicherweise anders äußern als bei Karbonatmineralen ohne Hydroxylgruppen.

Das dritte Mineral, das in dieser Arbeit detaillierter untersucht wird, ist Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). Die Ramanspektren von Gips sind ebenfalls vielfach untersucht und publiziert [Buzgar et al. 2009, Nagabushana et al. 2009, Sarma et al. 1998, Berenblut et al. 1971], die strahlungsinduzierten Materialveränderungen im Hinblick auf das vorhandene Kristallwasser sind hingegen wenig bekannt. Diese

sollten jedoch in Bezug auf Lagerstätten von radioaktivem Material, welche oftmals mit einer Gipsschicht abgedeckt sind, nicht außer Acht gelassen werden. Die durch Ramanspektroskopie detektierten ioneninduzierten Strukturdefekte könnten auch einen Hinweis auf die Abläufe und Wechselwirkungen von kosmogener Strahlung mit Materie auf dem Mars geben, auf welchem Gips gefunden wurde [Ojha et al. 2015, Liu et al. 2009].

Bisher konnten Ionenspuren anhand von Ätzgruben [Dedera 2015, Trautmann 1994], hochauflösender Elektronenmikroskopie (HREM = high resolution electron microscopy) [Wiesner et al. 1996], Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS = small angle X-ray scattering) [Rodriguez et al. 2014] und dem Rasterkraftmikroskop (SFM = *scanning force microscopy*) [El-Said 2004] visualisiert werden. Diese Methoden implizieren eine zusätzliche Veränderung der Materialoberfläche, wohingegen die Ramanspektroskopie eine zerstörungsfreie Alternative sein könnte.

Die Ramanspektroskopie ist neben der optischen Absorptions- und Emissionsspektroskopie eine wichtige Methode zur Untersuchung von Gasen, Flüssigkeiten und Kristallen. Anhand der Schwingungs- und Rotationsspektren lassen sich Aussagen hinsichtlich der Moleküleigenschaften, aber auch der stofflichen Zusammensetzung treffen. Im Rahmen der hier vorgestellten Studie werden Ergebnisse von Messungen am konventionellen konfokalen Ramangerät und von

Messungen, die am neu eingerichteten online-Raman Experimentierplatz [Dedera 2015] der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI Helmholtzzentrum) in Darmstadt gewonnen wurden, vorgestellt.

Die vorliegende Arbeit erläutert in Kapitel 2 und 3 die physikalischen Grundlagen, gibt im darauffolgenden Kapitel Einblick in die Fehlerstatistik, stellt in Kapitel 5 die Probenmaterialien sowie die Probenvorbereitung vor und beschreibt in Kapitel 6 die experimentellen Details und die Bestrahlungsparameter. In den Kapiteln 7 bis 9 werden die Messergebnisse der jeweiligen Minerale dargestellt und die Beantwortung folgender Fragestellungen diskutiert: Welche konkreten Auswirkungen haben die anisotropen Eigenschaften sowie die Heterogenität natürlicher Minerale auf das Ramanspektrum? Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Detektion von Änderungen der Intensitäten der einzelnen Banden, der Bandenlagen, Bandenflächen, der Halbhöhenbreite der Banden und dem Erscheinen neuer Banden. Ab welcher Anzahl von Ionen pro Quadratzentimeter (Fluenz) und somit welcher Defektkonzentration sinkt die Bandenintensität unter den Wert der jeweils unbestrahlten Probe? Wie sind dahingehend die Unterschiede für verschiedene Ionen? Welcher Zusammenhang ergibt sich daraus mit dem jeweiligen Energieverlust (dE/dx)? Gibt es hinsichtlich der Änderungen im Ramanspektrum Unterschiede zwischen verschiedenen Kalzit- und Malachitproben? Bei welcher Fluenz welchen Ions kann die Entstehung neuer Banden detektiert werden? Reagieren die Banden der Hydroxylschwingungsmoden anders auf die Bestrahlung mit beschleunigten Schwerionen als die Banden der übrigen Moden? Kann durch die Bestrahlung mit Schwerionen eine Freisetzung des Kristallwassers in Gips erzielt werden? Finden in den untersuchten Mineralen Phasenumwandlungen aufgrund der Ionenbestrahlung statt? Können anhand der Ramanspektren Rückschlüsse auf die

Fluenz gezogen werden? Welche makroskopischen Veränderungen der Minerale können aufgrund der Ionenbestrahlung beobachtet werden? Nach der Interpretation der Ergebnisse und der Diskussion der Fragen folgt in Kapitel 10 ein Fazit hinsichtlich der kompletten Studie und ein Ausblick für zukünftige Möglichkeiten. Das Kapitel 11 enthält das Literaturverzeichnis, dem der Anhang im letzten Kapitel dieser Arbeit folgt.

2

Wechselwirkung von beschleunigten Schwerionen mit Materie

2.1. Energieverlust	4
2.2. Energieübertragung und Defektentstehung	6
2.3. Modelle zur Entstehung der Ionenspuren	7

Um die durch die Ionenbestrahlung angestoßenen kernphysikalischen Vorgänge innerhalb der Probe nachvollziehen zu können, ist es notwendig die Vorgänge und Wechselwirkungen zu verstehen, die dabei ablaufen. Im Folgenden wird erläutert, welche Auswirkungen die durch Ionenbestrahlung eingebrachte Energie auf das Kristallsystem hat und welche Konsequenzen sich daraus für das Probematerial ergeben.

2.1. Energieverlust

Dringt ein beschleunigtes Ion in Materie ein, verliert es Energie. Dieser Energieverlust ist über die abgegebene Energie dE pro Wegstrecke dx definiert. Der Energieverlust kann in zwei Arten unterteilt werden [Weber et al. 2015]. In einen elektronischen Energieverlust $(dE/dx)_e$ und einen nuklearen Energieverlust $(dE/dx)_n$ [Fleischer et al. 1975]. Der Gesamtenergieverlust des beschleunigten Ions kann deshalb wie folgt ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(\frac{dE}{dx}\right)_n \quad (2.1)$$

Der jeweilige elektronische und nukleare Energieverlust, der bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten auftritt, wurde unter Verwendung des SRIM Codes [Ziegler et al. 2008] berechnet und ist in den Abbildungen 2.1.-2.6. dargestellt.

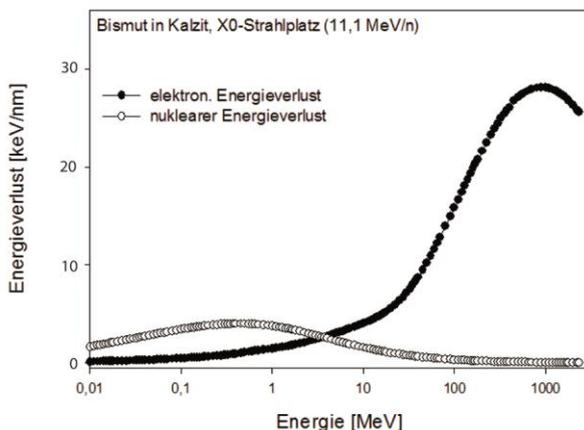


Abb. 2.1.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Kalzit mit Bi-Ionen am X0-Strahlplatz. Das Maximum für $(dE/dx)_e$ beträgt 28,1 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ beträgt 4,0 keV/nm.

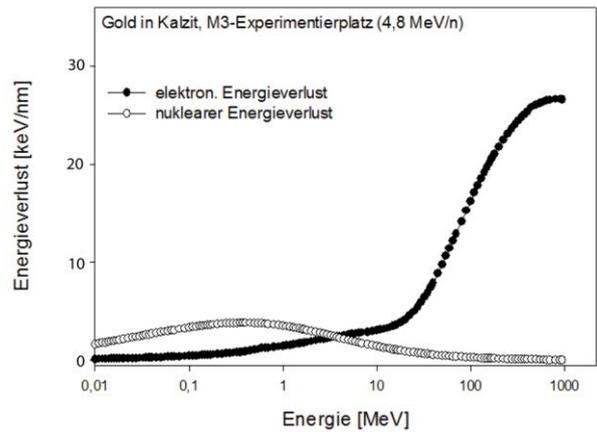
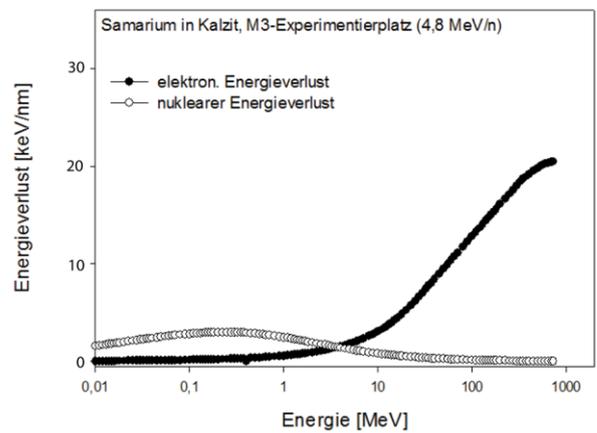


Abb. 2.2.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Kalzit mit Sm-Ionen (oben) und Au-Ionen (unten) am M3-Strahlplatz. Für die Bestrahlung mit Sm-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 20,5 keV/nm und das Maximum für $(dE/dx)_n$ 3,0 keV/nm. Für die Bestrahlung mit Au-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 26,5 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ 3,8 keV/nm.

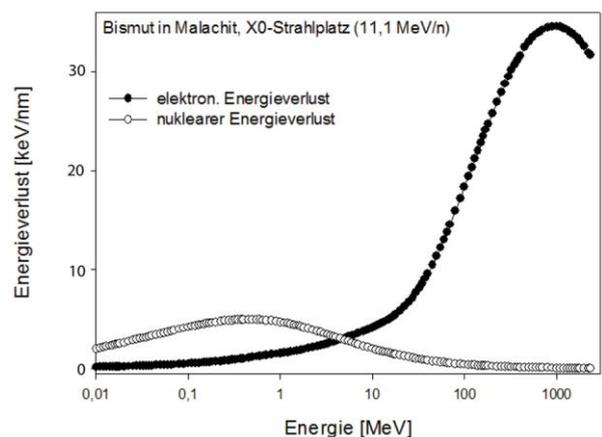


Abb. 2.3.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Malachit mit Bi-Ionen am X0-Strahlplatz. Das Maximum für $(dE/dx)_e$ beträgt 34,6 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ beträgt 5,0 keV/nm.

Wechselwirkung von beschleunigten Schwerionen mit Materie

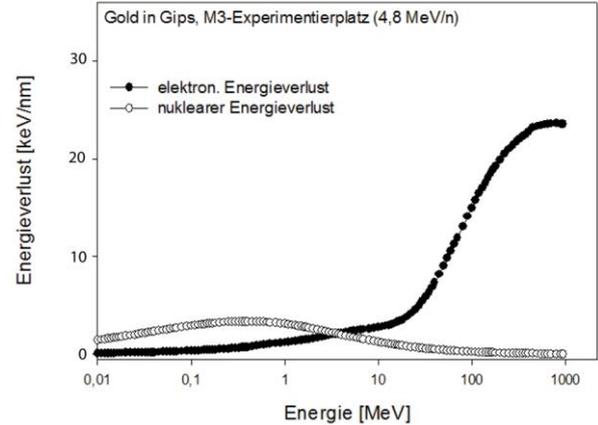
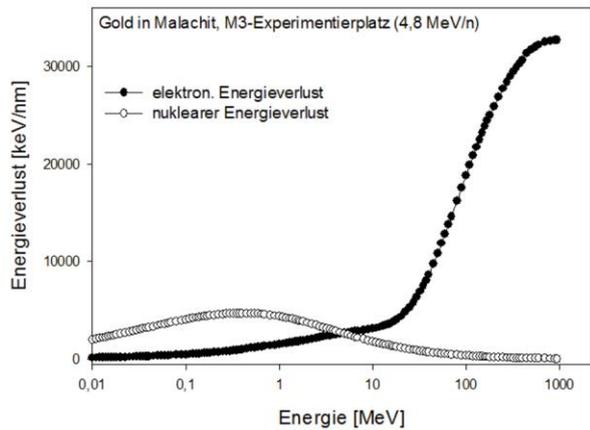
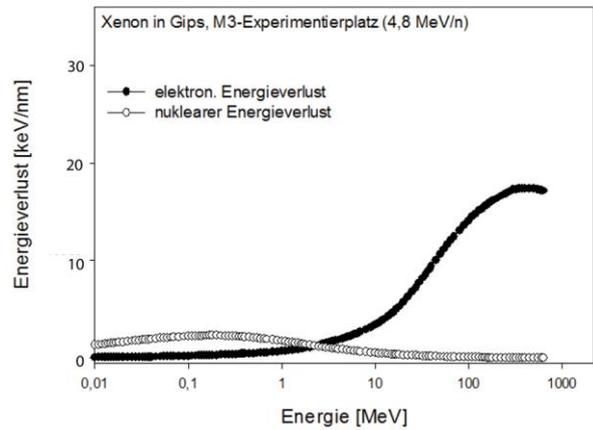
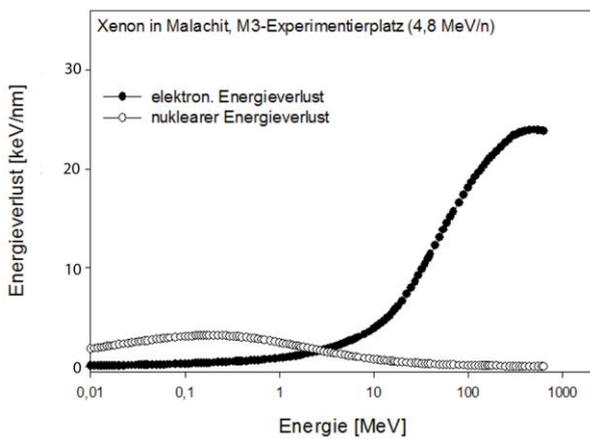


Abb. 2.4.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Malachit mit Xe-Ionen (oben) und Au-Ionen (unten) am M3-Strahlplatz. Für die Bestrahlung mit Xe-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 23,9 keV/nm und das Maximum für $(dE/dx)_n$ 3,2 keV/nm. Für die Bestrahlung mit Au-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 32,7 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ 4,7 keV/nm.

Abb. 2.6.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Gips mit Xe-Ionen (oben) und Au-Ionen (unten) am M3-Strahlplatz. Für die Bestrahlung mit Xe-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 17,4 keV/nm und das Maximum für $(dE/dx)_n$ 2,3 keV/nm. Für die Bestrahlung mit Au-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 23,6 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ 3,4 keV/nm.

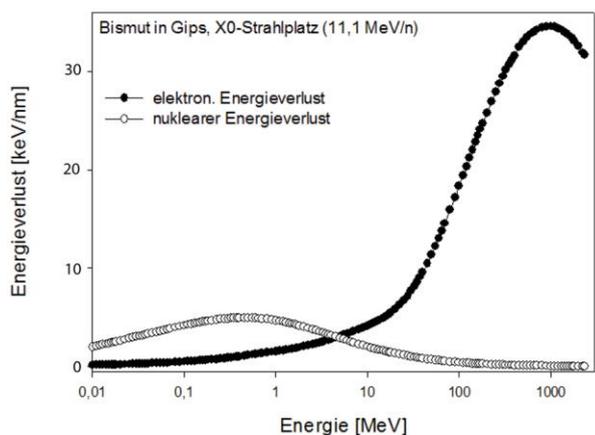


Abb. 2.5.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Gips mit Bi-Ionen am X0-Strahlplatz. Das Maximum für $(dE/dx)_e$ beträgt 25,0 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ beträgt 3,5 keV/nm.

Elektronische Energie wird auf zwei Wegen transferiert: zum einen durch elektronische Anregung und zum anderen durch Ionisation. Bei der elektronischen Anregung werden die Elektronen in höhere Energieniveaus gehoben. Bei der Ionisation werden dem Atom Elektronen entzogen, indem dem Projektilion Elektronen abgestreift werden (*stripping*), während es durch Materie dringt. Andererseits können während des Durchdringens auch Elektronen aufgenommen werden. Deshalb ist für die Berechnung von $(dE/dx)_e$ die effektive Ladung (Z_{eff}) des beschleunigten, positiv geladenen Ions ausschlaggebend. Diese ist gegeben durch:

$$Z_{\text{eff}} = Z[1 - \exp(-125\beta Z^{-2/3})] \quad (2.2)$$

wobei Z die Ordnungszahl des Ions und β die Ionengeschwindigkeit in Bezug auf die Lichtgeschwindigkeit (c) ist [Durrani & Bull 1987]. Berücksichtigt man die effektive Ladung, kann man den elektronischen Energieverlust mit Hilfe der Bethe-Bloch Formel berechnen [Trautmann 1994, Fleischer et al. 1975].

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{4\pi e^4 Z_{\text{eff}}^2 Z_t N}{mV_{\text{ion}}^2} \left[\ln\left(\frac{2mC^2\beta^2}{I}\right) - \beta^2 - \delta - U \right] \quad (2.3)$$

wobei

- $e =$ elementare Ladung des Elektrons
- $Z_t =$ nukleare Ladung des Targetatoms
- $N =$ Anzahl der Targetatome [u/V]
- $m =$ Elektronenmasse
- $\delta =$ Korrekturfaktor des Polarisierungseffekts des Targets bei relativen Geschwindigkeiten
- $U =$ Niedriggeschwindigkeitskorrektur für die nichtbeteiligten inneren Elektronenschalen
- $I =$ mittleres Ionisationspotential des Targetatoms

Je kleiner die Ionenenergie ist, desto größer ist der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ und elastische Stoßprozesse zwischen den Projektionen und Targetatomen spielen eine zunehmend größere Rolle.

Weitere Effekte, die bei der Wechselwirkung zwischen beschleunigten Ionen und Materie auftreten, sind die Ionenreichweite und die Energiestreuung. Die absolute Reichweite R des beschleunigten Ions im jeweiligen Material kann durch Integration aller Energiewerte E von null bis zur angelegten maximalen Energie E_0 berechnet werden

$$R = \int_0^{E_0} \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (2.4)$$

Dem Energieverlust liegt ein stochastischer Prozess zugrunde. Die unsymmetrische Verteilung der Energie wird als Energiestreuung bezeichnet und erfolgt sowohl longitudinal als auch transversal [Spohr 1980].

2.2. Energieübertragung und Defektentstehung

Defekte, die durch beschleunigte Schwerionen entstehen, brauchen für die Entstehung wesentlich mehr Zeit, als der Energietransfer vom Projektilion auf das Elektronensystem des Zielmaterials benötigt. Nach Schwartz (2002) liegt die Zeit für die Defektentstehung zwischen 10^{-13} und 10^{-3} Sekunden, der Energietransfer ereignet sich innerhalb von 10^{-17} bis 10^{-14} Sekunden. Der Großteil der primären Anregung und Ionisierung findet in einem kleinen Radius entlang der Ionenbahn statt.

Das Ausmaß des durch beschleunigte Ionen geschädigten Bereichs, ist in erster Linie von der Ladung und der Geschwindigkeit des Projektilions [Fleischer et al. 1975], dem elektronischen Energieverlust (dE/dx) sowie von den Eigenschaften des Targetmaterials abhängig (s. Gleichung 2.2 und 2.3). Die schematische Darstellung des Energieverlusts als Funktion der Zeit in Festkörpern zeigt Abbildung 2.7..

Die Wechselwirkungen von Materie und beschleunigten Ionen haben Strukturdefekte zur Folge. Das Volumen, des durch beschleunigte Schwerionen geschädigten Bereichs bei gleichem dE/dx , ist für langsame Ionen größer als für stark beschleunigte Ionen. Dieser Effekt wird als Geschwindigkeitseffekt bezeichnet und kann dadurch erklärt werden, dass die Energieübertragung bei gering beschleunigten Ionen hauptsächlich im Bereich der Ionenspur stattfindet, welche nur wenige Nanometer Durchmesser hat [Toulemonde et al. 2000] und zylindrisch ausgebildet ist. Der Geschwindigkeitseffekt kann auch mit Hilfe des sogenannten Thermal-Spike Modells, das in Kapitel 2.3. detaillierter erläutert wird, erklärt werden.

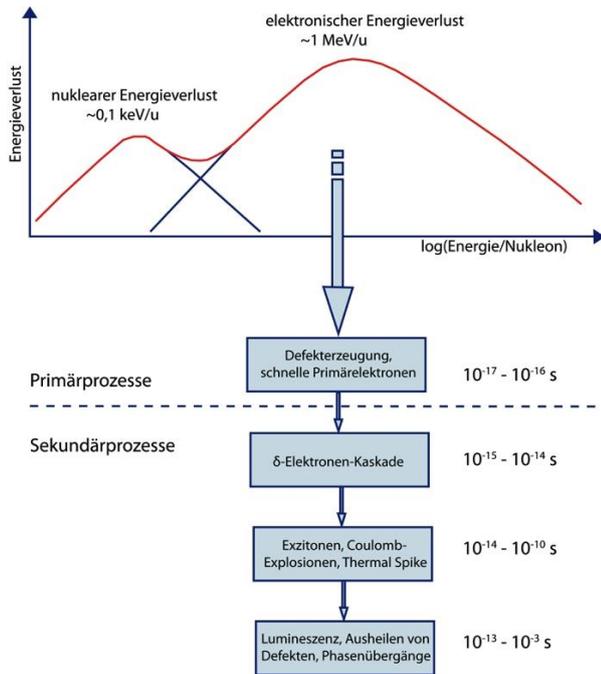


Abb. 2.7.: Schematischer Ablauf der Prozesse im Zielmaterial in Zusammenhang mit dem Energieverlust. Die entsprechende Zeitskala, innerhalb derer diese Prozesse ablaufen, ist auf der rechten Seite dargestellt [El-Said 2004, Trautmann 1994].

2.3. Modelle zur Entstehung von Ionen Spuren

Ionenspuren haben einen Radius von einigen Nanometern [Thome et al. 2012, Toulemonde et al. 2000] und eine Länge von wenigen Zehner-Nanometern, abhängig von der Energie des Projektilions und den Eigenschaften des Zielmaterials. Es gibt verschiedene Modelle zur Spurentstehung. Im Folgenden werden das Thermal-Spike-Modell und das Coulomb-Explosionsmodell näher erläutert.

Beim Thermal-Spike Modell wird angenommen, dass die Energie in einem sehr kleinen Bereich übertragen wird, wodurch eine lokale Temperaturerhöhung hervorgerufen wird, welche sich entsprechend der Gesetze der Wärmeleitung verteilt und abkühlt [Vineyard 1976]. Die Energie, die durch das beschleunigte Ion übertragen wird, wird zuerst unter den Elektronen verteilt. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kristallgitter führt zu einem erheblichen Tem-

peraturanstieg entlang der Ionenbahn. Dabei kann die räumliche und zeitliche Entwicklung der Elektronengasttemperatur und der Gittertemperatur durch zwei nichtlineare Gleichungen beschrieben werden:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - g(T_e - T) + B(r, t)$$

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(K(T) \nabla T) - g(T_e - T)$$

(2.5)

wobei

- T_e = Temperatur des elektronischen Systems
- T = Temperatur des atomaren Systems
- C_e = spezifische Wärme des elektronischen Systems
- $C(T)$ = spezifische Wärme des atomaren Systems
- K_e = thermische Leitfähigkeit des elektronischen Systems
- ρ = spezifische Masse des Festkörpers
- g = Elektron-Phonon-Kopplungs Konstante
- $B(r, t)$ = Energiedichte der deponierten Energie, welche dem elektronischen System zur Verfügung gestellt wird bei einem bestimmten Radius r und der Zeit t .

Die Integration von $B(r, t)$ über Zeit und Raum ergibt den totalen Energieverlust dE/dx [Wang et al. 1994].

Somit ermöglicht das Thermal-Spike-Modell eine quantitative Beschreibung der Spurbildung im Bereich des elektronischen Energieverlusts und zwar unabhängig davon, ob es sich um Metalle oder Isolatoren bzw. um Strukturen mit ionischem oder kovalentem Bindungscharakter handelt. Mit Hilfe des Thermal-Spike-Modells lässt sich auch die Beziehung zwischen dem Spurenradius und der Bremskraft von vielen Materialien erklären [Toulemonde et al. 2000, Meftah et al. 1994].

Die Ausbildung einer Ionenspur erfolgt allgemein nur, wenn die eingebrachte Energie ausreicht, um das Targetmaterial entlang der Ionenbahn aufzuschmelzen. Hinsichtlich der initialen Temperaturerhöhung wird angenommen, dass der größte Teil der Ionenenergie auf das Gitter übertragen wird [Schwartz et al. 2006]. Durch schnelle Ab-

kühlung des geschmolzenen Bereichs wird die vorhandene Unordnung fixiert und es bildet sich eine Ionenspur.

Ein weiteres Modell zur Entstehung von Ionenspuren ist das Coulomb-Explosions-Modell, welches die Ionenspurenentstehung in drei Phasen gliedert [Fleischer et al. 1975] und in Abbildung 2.8. schematisch dargestellt ist.

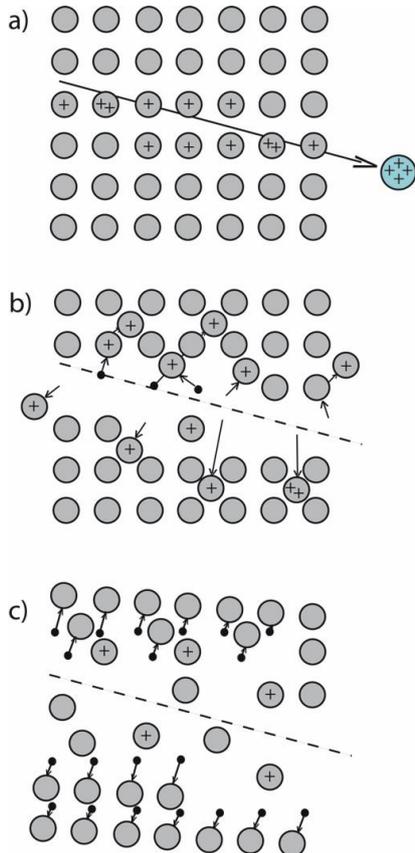


Abb. 2.8.: Schematische Skizze der Coulomb-Explosion in drei Phasen [Katz et al. 1990]: a) Das Projektilion durchdringt das ungeschädigte Kristallgitter und hinterlässt eine Zone ionisierter Targetatome; b) ionisierte, positiv geladene Targetatome stoßen sich ab und werden senkrecht zur Ionenbahn auf Zwischen-gitterplätze verdrängt. Infolgedessen entstehen Leerstellen im Kernbereich der Ionenspur; c) Entstandene Spannungen relaxieren teilweise, es bleibt ein dauerhaft gestörter Bereich entlang der Ionenspur zurück.

Die Abbildung 2.8. illustriert in Abschnitt a) die Annahme, dass entlang der Ionenbahn eine schlauchförmige Zone hoher positiver Ladungsdichte entsteht. Diese resultiert aus der Ionisation der Targetatome und dadurch, dass die δ -Elektronen bevorzugt senkrecht zur Ionenbahn wegfliegen. Aufgrund der Coulombkräfte wirkt eine hohe gegenseitige Abstoßung zwischen den einzelnen Kationen, die zu einer explosionsartigen Verdrängung aus deren ursprünglicher Position führen, der sogenannten Coulomb-Explosion (Abb. 2.8. b)). Die radialstrahlig von der Ionenbahn zurückgeworfenen Atome ordnen sich auf ihrer neuen Position größtenteils mit den freien Elektronen aus dem Ionisationsprozess neu, wodurch sich die Spannungen im Probematerial erhöhen [Klaumünzer et al. 1986]. Durch elastische Relaxation der hohen lokalen Gitterspannungen werden die verdrängten Atome auf ein größeres Volumen verteilt. Wie in Abbildung 2.8. c) skizziert, entsteht dadurch entlang der Ionenbahn ein zylinderförmiger Bereich, der eine hohe Konzentration von Leerstellen aufweist und von einer Zone mit Atomen auf Zwischen-gitterplätzen umgeben ist [Trautmann 1994]. Basierend auf diesem Modell findet die Entstehung einer Ionenspur nur statt, wenn die lokalen elektrostatischen Spannungen größer sind als die lokalen mechanischen Kräfte des Materials [Fleischer et al. 1965].

3

Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Analyse­methode, bei der ein monochromatischer Laserstrahl mit Wellenlängen im energetischen Bereich zwischen Ultraviolett (UV) (380 nm) und Infrarot (IR) (780 nm) auf die Probenoberfläche fokussiert werden kann. Durch diese Energiequelle werden Schwingungen im Molekül angeregt. Die Detektion und Analyse dieser Schwingungen gibt Aufschluss über die chemische Zusammensetzung, die Kristallstruktur und die chemischen Bindungsarten. Die Methode kann sowohl bei organischen als auch bei anorganischen Proben sowie bei Flüssigkeiten als auch bei Feststoffen angewendet werden. Aufgrund dessen findet die Ramanspektroskopie in unterschiedlichen Bereichen Anwendung, wie beispielsweise in der Geologie und Mineralogie, der Chemie, der Pharmazie, bei Polymeren, Halbleitern sowie in der Forensik und auch in der Archäologie.

Die Ramanspektroskopie basiert auf der Anregung von Schwingungen innerhalb eines Moleküls, ausgelöst durch Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie. Diese Schwingungen können entweder direkt als Absorption im IR-Spektrum oder indirekt als Streustrahlung im Ramanspektrum gemessen werden [Hesse et al. 2005], wobei die Streuung des Lichts auf unterschiedliche Arten geschehen kann. Bei der elastischen, sogenannten Rayleigh-Streuung ist die Energie des einfallenden und gestreuten Lichts gleich [Rayleigh 1899]. Bei der Raman-Streuung hingegen ist die Frequenz des gestreuten Lichts eine andere als die des einfallenden Lichts, da während der Anregung Energie verloren geht oder gewonnen wird. Der Raman-Effekt bezeichnet somit die inelastische Streuung von Licht an Materie. Dieser Effekt wurde bereits 1923 von A. Smekal vorhergesagt [Smekal 1923] und 1928 von C. V. Raman erstmals experimentell nachgewiesen [Raman & Krishan 1928]. Durch einfallendes Licht können die internen

Schwingungsmoden in einem Molekül, die Phononen einer geordneten Kristallstruktur oder die Magnons bei Systemen mit Übergängen im magnetischen Bereich angeregt werden. Führt die Anregung mit monochromatischem Licht dazu, dass der Grundschwingungszustand m des Moleküls durch Absorption der einfallenden Energie auf ein höherenergetisches Schwingungsniveau n gehoben wird, so werden im spektral zerlegten Streulicht die sogenannten Stokes-Linien sichtbar. Folglich steigen bei der Stokes-Streuung Elektronen in energetisch höher angeregte Zustände auf. Wird dem System durch die Anregung Energie entzogen, entstehen Anti-Stokes-Linien. Im spektral zerlegten Streulicht findet man deshalb neben einer intensiven, nicht verschobenen Linie, die der Rayleigh-Streuung zuzuordnen ist, mehrere frequenzverschobene Linien. Wenn ν_0 die Frequenz des einfallenden Lichts ist und ν_m die Schwingungsfrequenz der Moleküle, dann entsprechen die Stokes-Linien $\nu_0 - \nu_m$, was bedeutet, dass die Linien hin zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Die Anti-Stokes-Linien entsprechen $\nu_0 + \nu_m$, weshalb die Linien hin zu höheren Frequenzen verschoben sind (Abb. 3.1.). Die Population der Moleküle im niedrigsten Schwingungszustand m ist in der Regel größer als jene mit gehobenem Energieniveau, was dazu führt, dass die Stokes-Linien eine höhere relative Intensität im Spektrum haben als die Anti-Stokes-Linien. Da beide Linienarten die gleiche Information liefern, werden im Allgemeinen die Stokes-Linien zur Analyse herangezogen [Dubessy et al. 2012].

Für die Schwingung eines Moleküls gilt das Alternativverbot. Was bedeutet, dass die Normalschwingungen in einem Molekül mit Inversionszentrum entweder Infrarot (IR)- oder Raman-aktiv ist. Neben Translations- und Rotationsschwingungen wird in vielatomigen Molekülen nach Normalschwingungen, die in Valenz- und Deformationsschwingungen unterteilt sind,

unterschieden. Die Anzahl der Normal-
schwingungen (Normalmoden) in einem
Molekül ergeben sich aus der Anzahl der
Freiheitsgrade, wobei für nichtlineare
Moleküle $3N-6$ gilt und N der Anzahl der
Atome im Molekül entspricht [Atkins 2001].
Am Beispiel des verwendeten Kalzits
(CaCO_3) ergeben sich somit neun
Schwingungen, von denen die raman-
aktiven Normalschwingungsmoden ν_1 -
 $\nu_4(\text{CO}_3)$ in den Abbildungen 3.2. bis 3.4.
dargestellt sind.

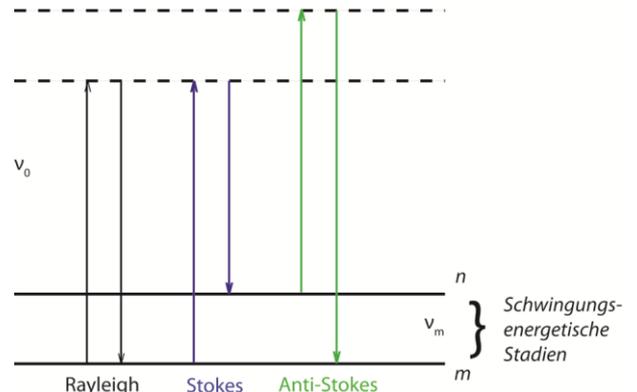


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung der Rayleigh- und Raman-Streuungsprozesse. Dargestellt ist der Grundschwingungszustand m und die höherenergetischen Stadien (modifiziert nach Dubessy et al. 2012).

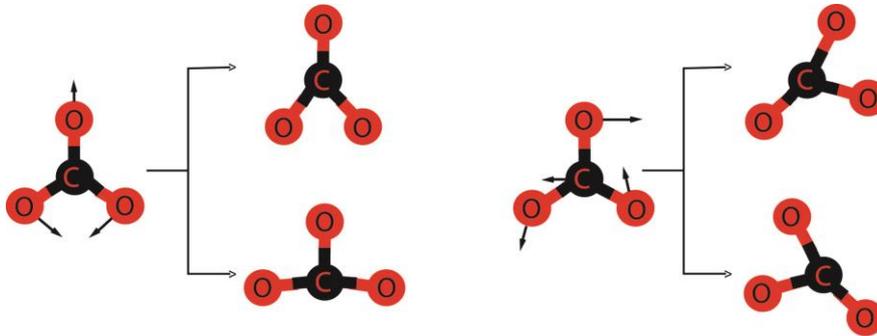


Abb. 3.2.: Mögliche Schwingungen des symmetrischen $\nu_4(\text{CO}_3)$ Deformationsmodus bei $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ (modifiziert nach Buzgar & Apopei 2009).

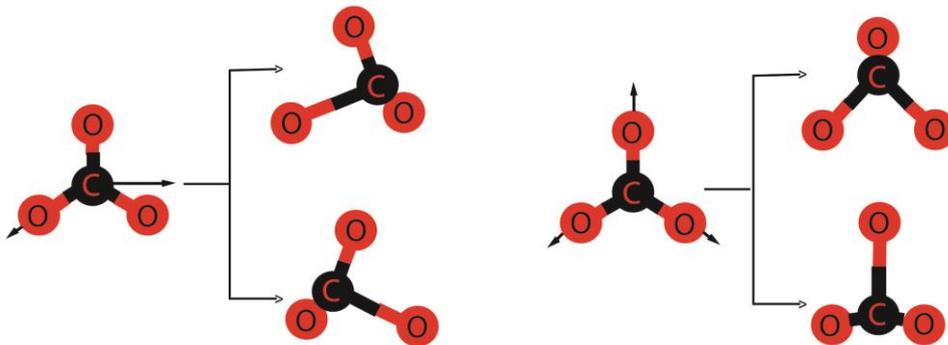


Abb. 3.3.: Mögliche Schwingungen des antisymmetrischen $\nu_3(\text{CO}_3)$ Modus bei $\sim 1434 \text{ cm}^{-1}$ (modifiziert nach Buzgar & Apopei 2009).

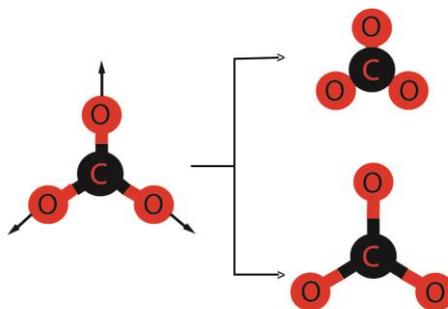


Abb. 3.4.: Symmetrische Valenzschwingung des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Modus bei $\sim 1086 \text{ cm}^{-1}$ (modifiziert nach Buzgar & Apopei 2009).

In Abbildung 3.5. ist der schematische Aufbau eines Ramanspektrometers vereinfacht dargestellt. Das monochromatische Licht (Laser) durchdringt die Probe und wird zur Verstärkung der Intensität von einem Spiegel (S_1) reflektiert. Das Raman-Streulicht wird in den meisten Fällen quer zur Durchstrahlungsrichtung beobachtet und mittels einer Linse zum Spalt 1 fokussiert. Auch hier dient ein Spiegel (S_2) zur Verstärkung des Streulichts. Über einen weiteren Spiegel wird die Streustrahlung auf ein Gitter gelenkt, wo sie spektral zerlegt wird und wiederum über einen Spiegel gelenkt, nach Passieren des Austrittsspalt (2) auf den Detektor trifft.

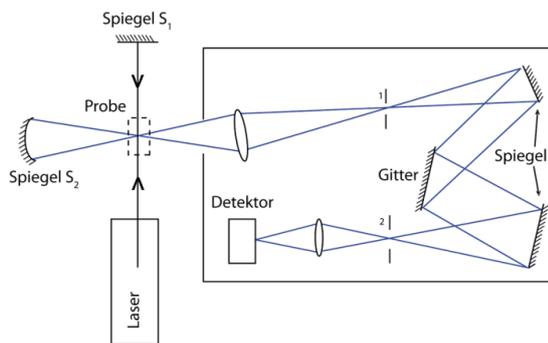


Abb. 3.5.: Schematischer Aufbau eines klassischen Ramanspektrometers mit blau eingezeichnetem Streulicht (modifiziert nach Hesse et al. 2005).

Bei der Anwendung muss bedacht werden, dass die gewonnen Informationen aus einem begrenzten Volumen kommen, welches durch den Querschnitt des anregenden Laserstrahls und der Messtiefe bestimmt ist. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente bedeutet dies, dass das detektierte Signal immer aus einem nicht geschädigtem und einem durch beschleunigte Schwerionen geschädigtem Bereich stammt. Mit zunehmender Fluenz steigt die Defektkonzentration im detektierten Volumen und der ungeschädigte Bereich wird anteilig kleiner (Abb. 3.6.).

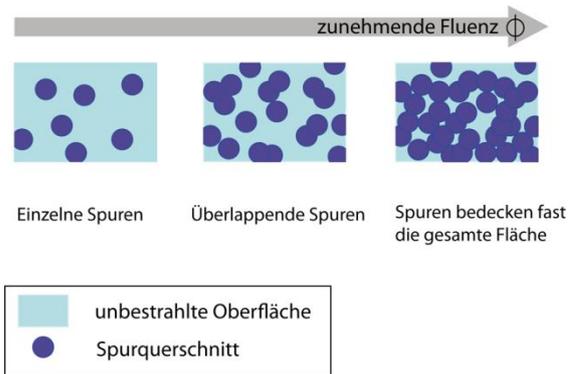


Abb. 3.6.: Schematische Darstellung der Anteilsänderung des nicht bestrahlten und bestrahlten Bereichs innerhalb der detektierten Fläche mit zunehmender Fluenz (modifiziert nach Gibbons, 1972).

Wie groß der jeweilige Bereich ist, lässt sich berechnen durch:

$$A_0 = A + B$$

$$\text{mit } B = a \cdot \Phi \quad \text{und } a = r^2 \pi \quad (3.1)$$

Wobei: A_0 = Gesamtfläche
 A = nicht geschädigte Fläche
 B = bestrahlte Fläche

ist. Daraus ergibt sich für die Abnahme des nicht geschädigten Bereichs mit zunehmender Fluenz:

$$dA = -a \cdot d\phi \cdot A$$

$$\text{und } A = A_0 \exp(-a \cdot \phi) \quad (3.2)$$

Für die Zunahme der bestrahlten Fläche gilt demnach:

$$B = A_0 - A = A_0 (1 - \exp(-a \cdot \phi)) \quad (3.3)$$

Schematisch dargestellt ergibt sich ein exponentieller Kurvenverlauf in Abhängigkeit der Fluenz (Abb. 3.7.).

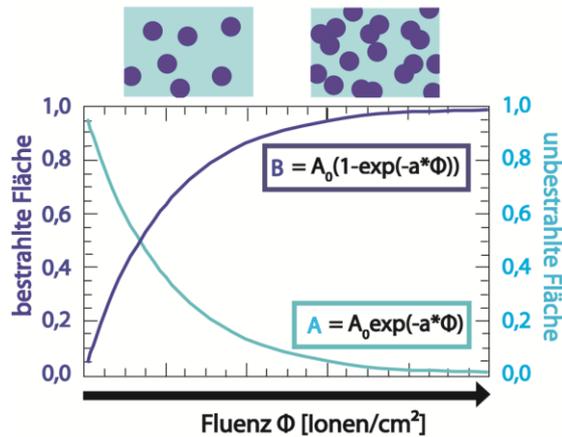


Abb. 3.7.: Schematische Darstellung des abnehmenden nicht geschädigten Bereichs A und des zunehmenden geschädigten Bereichs B, in Abhängigkeit von der Fluenz ϕ (modifiziert nach Gibbons, 1972).

Detektiert wird die Schwingungsfrequenz als Verschiebung zur einfallenden Strahlfrequenz oder auch die Verschiebung der Wellenzahl $\Delta\tilde{\nu}$ (Ramanshift) zur Wellenzahl des eingestrahlichten Lichts. Der Zusammenhang zwischen Wellenzahl ($\tilde{\nu}$), Wellenlänge (λ) und Frequenz (ν) ist:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c \quad (3.4)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist und

$$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \frac{10^4}{\lambda [\mu\text{m}]} \quad (3.5)$$

Das die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ direkt proportional zur Energie der absorbierten Strahlung und somit auch zur Energie ΔE ist, ergibt sich aus:

$$\lambda \cdot \nu = c$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \tilde{\nu}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$(3.6) \quad \Delta E \sim \tilde{\nu}$$

wobei c = Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

h = Plancksche Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

ν = Frequenz (Hz)

λ = Wellenlänge (cm)

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl (cm^{-1}) ist

[Hesse et al. 2005].

Um einen Raman-Effekt hervorzurufen, muss sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung ändern. Die Polarisierbarkeit ist ein Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenwolke um ein Atom oder Molekül. Sie ist genau wie der Dipolmoment, welcher für die IR-Spektroskopie signifikant ist, eine Vektorgröße. Dies bedeutet, dass die Energieaufnahme aus elektromagnetischer Strahlung nur dann erfolgen kann, wenn die Richtung des elektrischen Vektors und die Komponenten der Polarisierbarkeit übereinstimmen. Die Intensität des inelastisch gestreuten Lichts ist deshalb nicht nur proportional zur Anzahl der Moleküle, die durch das einfallende Licht erfasst werden und abhängig von der Richtung des einfallenden Lichts sowie der Beobachtungsrichtung des gestreuten Lichts, sondern sie ist auch abhängig von der Polarisierbarkeit der Moleküle [Dubessy et al. 2012]. Die Kraft des elektrischen Feldes des anregenden Lichts, regt die Elektronen der Probe senkrecht zur Richtung des sich fortpflanzenden Lichtes an. Der Vektor, der diese Anregungskraft darstellt, wird Polarisationsvektor genannt. Der Zusammenhang zwischen dem Polarisierbarkeitstensor und dem elektrischen Feld in z-Richtung ist:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha'_{xx} & \alpha'_{xy} & \alpha'_{xz} \\ \alpha'_{yx} & \alpha'_{yy} & \alpha'_{yz} \\ \alpha'_{zx} & \alpha'_{zy} & \alpha'_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Ist das anregende Licht in eine bestimmte Richtung polarisiert, so ist das gestreute Licht in entsprechender Weise davon beeinflusst (Abb. 3.8.) [Dubessy et al. 2012].

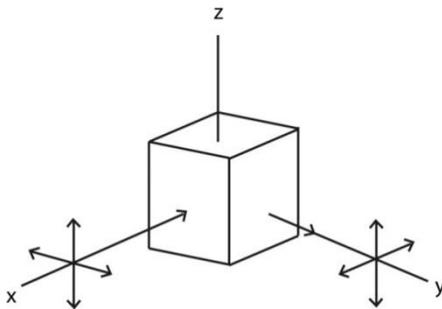


Abb. 3.8.: Dargestellt ist die Ableitung der Polarisierbarkeit anhand eines Tensors zweiten Grades und Messung im 90 ° Winkel, wobei das einfallende Licht der x-Richtung und das gestreute Licht der y-Richtung folgt (modifiziert nach Dubessy et al. 2012).

Jede Schwingung hat einen bestimmten Raman-Tensor, der sich auf die kristallographischen Achsen bezieht. Ein wichtiger Aspekt im Hinblick auf den Raman-Tensor ist die Orientierungsabhängigkeit der Referenzachsen. Für einen symmetrischen Raman-Tensor ist $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ und $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Alle Komponenten ändern sich mit Drehung der Referenzachse, außer für bestimmte lineare Kombinationen, die für die Drehungen unveränderlich sind. Diese Invarianten stellen die durchschnittliche Polarisierbarkeit und die Anisotropie des Tensors dar. Die durchschnittliche Polarisierbarkeit ist gegeben durch:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.8)$$

Die Anisotropie ist gegeben durch:

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} + \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} + \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)] \quad (3.9)$$

Somit ist die Ramanintensität immer die Summe eines isotropen Teils, der orientierungsunabhängig ist, und eines anisotropen Teils, welcher orientierungsabhängig ist [Dubessy et al. 2012].

Wenn ein Molekül zu einer Schwingung angeregt wird, so besteht zwischen der Schwingungsnormalkoordinate q und der Polarisierbarkeit α des Moleküls folgende Abhängigkeit:

$$\alpha = \alpha(q) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (3.10)$$

Zudem lässt sich bei Verwendung linear polarisierten Lichts der Depolarisierungsgrad ρ einer Bande, der vom Symmetrieverhalten der dazugehörigen Schwingung abhängt, wie folgt bestimmen:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (3.11)$$

Wobei α = Polarisierbarkeit

I_{\parallel} = Polarisierung parallel zur anregenden Quelle

I_{\perp} = Polarisierung senkrecht zur anregenden Quelle

[Atkins 2001].

Die Ebenen, die für die Bestimmung des Depolarisationsgrades relevant sind, sind in Abbildung 3.9. dargestellt.

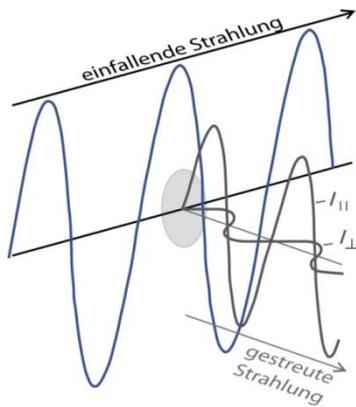


Abb. 3.9.: Darstellung der Ebenen, die zur Bestimmung des Depolarisationsgrades ρ nötig sind (modifiziert nach Atkins 2001).

Die Intensität einer Ramanbande ist nicht nur abhängig von der Energie des anregenden Lasers, der Polarisierbarkeit des Moleküls und der Anzahl der angeregten Moleküle, sondern auch vom Streuungsquerschnitt $\sigma_{(n-m)}$ [Dubessy 2012]. Die gemessene Intensität I_i ist bei der Anregung mit einer polarisierten Lichtquelle der Intensität I_0 gegeben durch:

$$I_i = \frac{(2\pi)^4}{45} C_{gi} \frac{(v_0 - v_i)^4}{1 - \exp(-hc v_i / kT)} A_i \cdot I_0 \quad (3.12)$$

Wobei C = Konstante

g_i = Grad der Entartung der Schwingung i

$A_i = [45(\alpha'_i)^2 + 7(\gamma'_i)^2]$ = die Ramanaktivität der Schwingung i

c = Lichtgeschwindigkeit
($3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

h = Plancksche Konstante
($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

v = Frequenz (Hz)

[Dubessy 2012].

Für die Interpretation des Ramanspektrums ist nicht nur die Bandenlage, angegeben als Ramanshift [cm^{-1}] und die Bandenintensität, sondern auch die Halbhöhenbreite (*full width of half maximum* = FWHM) und die Fläche der Banden relevant. Die Frequenz der Spektrallinien

ist auch bei bestmöglicher Auflösung nicht streng monochromatisch, weshalb die Ramanbanden eine Frequenzverteilung $I(\nu)$ der emittierten Intensität um eine Mittenfrequenz ν_0 darstellt. Nimmt man das Frequenzintervall auf halber Höhe der Mittenfrequenz, so erhält man die volle Halbwertsbreite (Abb. 3.10.) [Demtröder 2014].

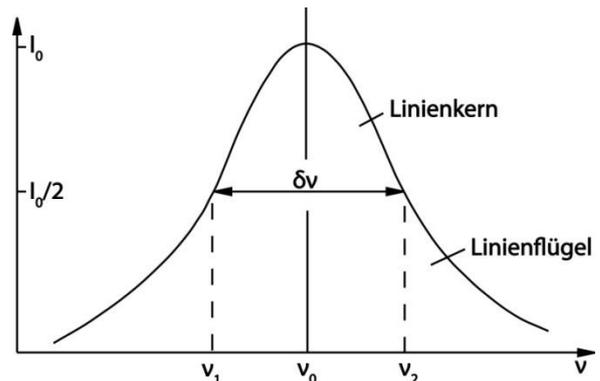


Abb. 3.10.: Linienprofil und FWHM einer Ramanbande (nach Demtröder 2014).

In der vorliegenden Arbeit werden sowohl die Änderung der Ramanshift als auch die der Bandenintensität, die der FWHM und die der integrierten Bandenfläche betrachtet.

4

Fehlerstatistik

4.1. X0-Experimente	18
4.2. M3-Experimente	19

4.1. X0-Experimente

Für die Messungen, die am konfokalen Ramangerät des GSI Helmholtzzentrums durchgeführt wurden, wurden die vom Gerätehersteller angegebenen Fehlerspannen folgender Parameter übernommen: unter Verwendung des Lasers mit einer Wellenlänge von 473 nm und einem Objektiv mit fünfzigfacher Vergrößerung ergibt sich für die laterale (XY) Auflösung der benutzten Konfiguration eine Varianz von $1,2 \mu\text{m}$, für die Wellenlängengenauigkeit $0,7 \text{ cm}^{-1}$ und für die spektrale Auflösung $2,9 \text{ cm}^{-1}$.

Zur experimentellen Fehlerermittlung wurde ein Punkt auf einer Gipsprobe ausgewählt. An diesem Punkt wurden nacheinander fünf Ramanspektren aufgenommen und auf Abweichungen hinsichtlich der Intensitäts- und integrierten Flächenwerte der Banden, der Bandenverschiebung (Ramanshift) und der Halbhöhenbreite (= FWHM; *Full Width of Half Maximum*) untersucht.

Die Auswertung der Spektren zeigt, dass die Intensitätswerte und die FWHM der Ramanbanden innerhalb des statistischen Fehlers variieren (Abb. 4.1.). Für die Ramanshift ergeben sich bei den Messungen der Gipsprobe Abweichungen von bis zu $2,3 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 4.1), was deutlich über den Angaben des Herstellers liegt. ($\pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$). Die Variation hinsichtlich der Werte der integrierten Bandenflächen beträgt 10% (Abb. 4.2). Die Ergebnisse wurden exemplarisch an den $\nu_1(\text{SO}_4)^{2-}$ - und dem $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingungsmod dargestellt (Abb. 4.1.-4.2.).

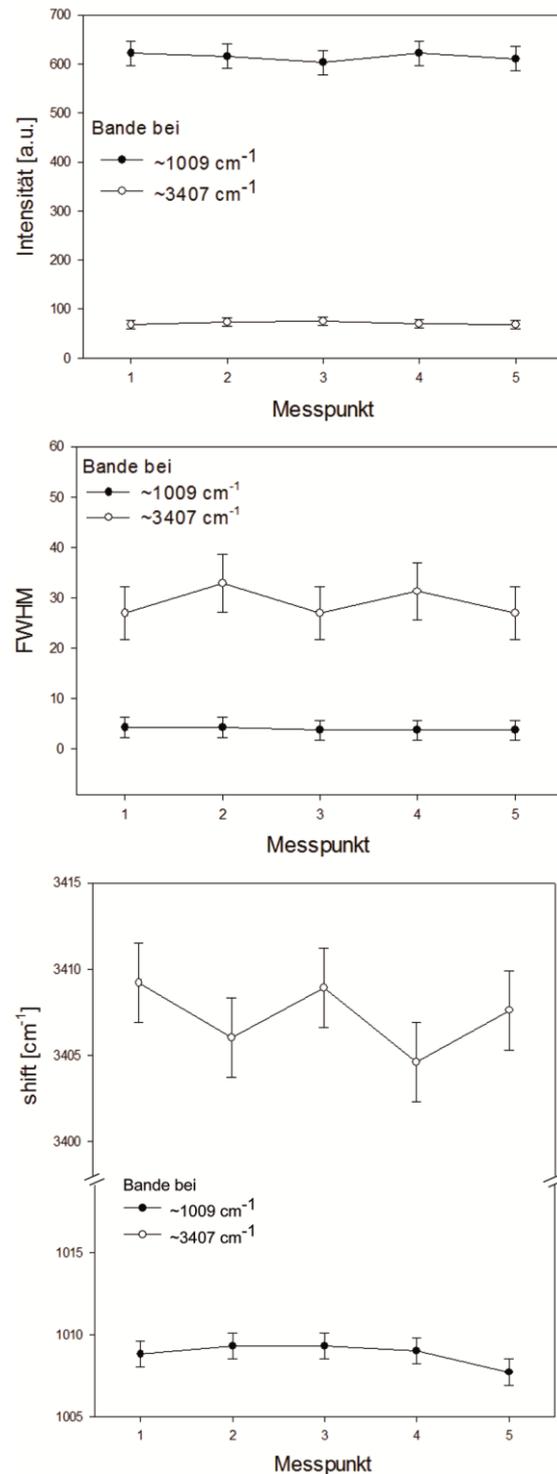


Abb. 4.1.: Intensitätswerte (oben), FWHM (Mitte) und Ramanshift (unten) von nicht bestrahltem Gips mit experimentell ermitteltem Fehler (gemessen jeweils gleichen Punkt). Dargestellt sind die Werte des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Schwingungsmods ($\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$) und des $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mods ($\sim 3407 \text{ cm}^{-1}$).

Fehlerstatistik

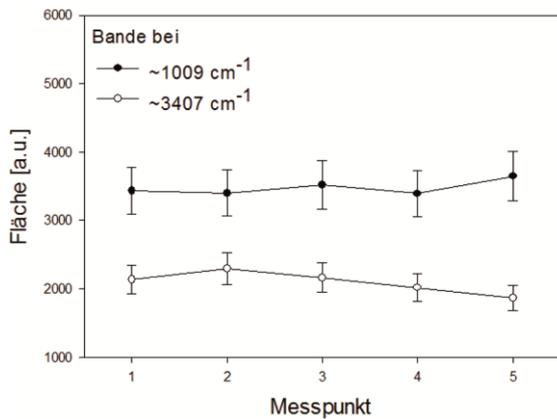


Abb. 4.2.: Integrierte Flächenwerte der Ramanbanden von nicht bestrahltem Gips mit experimentell ermitteltem Fehler (gemessen am jeweils gleichen Punkt). Dargestellt sind die Werte des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Schwingungsmods ($\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$) und des $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mods ($\sim 3407 \text{ cm}^{-1}$).

4.2. M3-Experimente

Hinsichtlich der Messungen, die am M3-Experimentierplatz mittels online Ramanspektroskopie durchgeführt wurden, wurde die Fehlerspanne experimentell bestimmt, da es sich hierbei um einen individuell modifizierten Aufbau handelt.

Verwendet wurde dabei ein Horiba Jobin Yvon iHR 320 Spektrometer und ein Quantum Ventus Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm. Die Wellenlängengenauigkeit liegt für die Messungen dieser Konfiguration bei 1 cm^{-1} . Der detaillierte Aufbau des Systems wurde beschrieben von Dederá (2015).

Um die Daten der online Ramanspektroskopie interpretieren zu können, wurde eine Qualitätskontrolle im Sinne von Wiederholungsmessungen durchgeführt, anhand derer die Stabilität der Messungen ersichtlich wird. Dazu wurden im Juni 2015 an einer Kalzitprobe 21 Einzelmessungen im Abstand von je zwei Minuten durchgeführt und die Banden der einzelnen Spektren miteinander verglichen. Es wurden sowohl die Ramanshift, die FWHM, die Intensitätswerte der Ramanbanden sowie die integrierten Bandenflächen betrachtet. Die Bandenverschiebung hat einen Fehler von maximal $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, wie vom Hersteller ange-

geben. Für die FWHM liegen die Variationen im Bereich des statistischen Fehlers (\sqrt{n}). Die Intensitätswerte variieren stärker und zeigen einen Fehler, der mit durchschnittlich 10 % angenommen werden muss (Abb. 4.3). Für die Werte der integrierten Bandenflächen ergab sich ein Fehler von 8 % (Abb. 4.4).

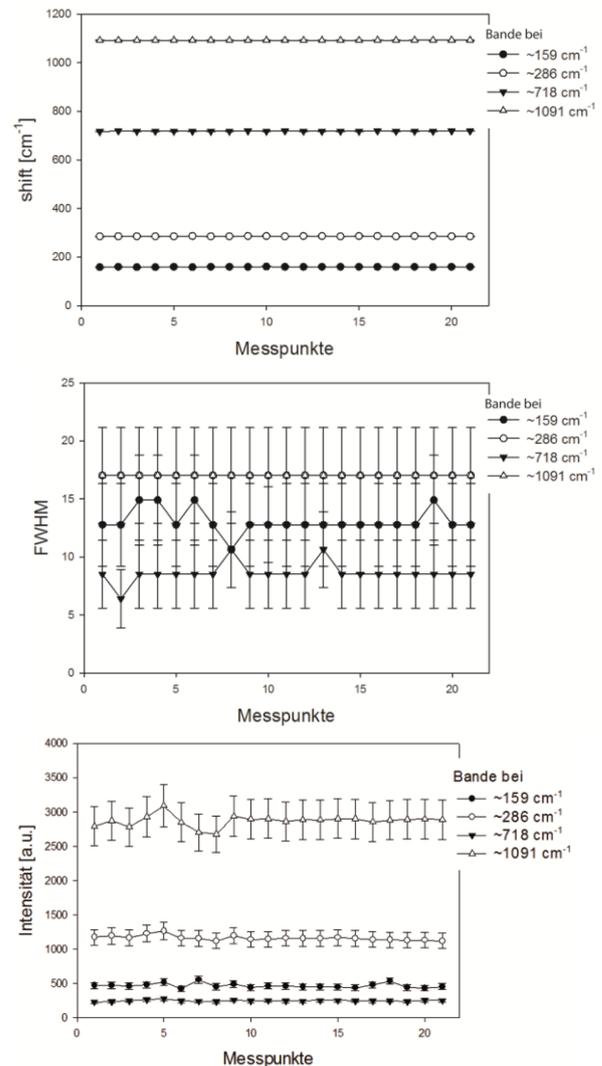


Abb. 4.3.: Ramanshift (oben), FWHM (Mitte) und Intensitätswerte (unten) der Banden von farblosem Kalzit mit experimentell ermitteltem Fehler. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* T(Ca, CO_3) (~ 159 , $\sim 286 \text{ cm}^{-1}$) und der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 716 , 1091 cm^{-1}).

Fehlerstatistik

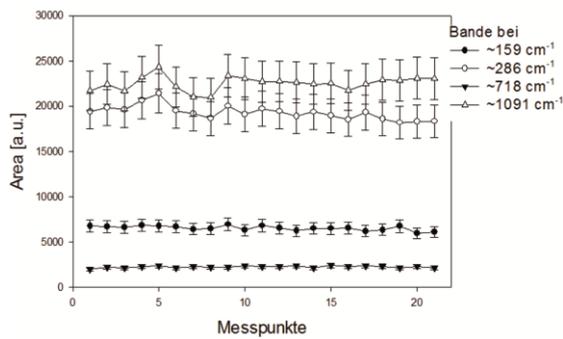


Abb. 4.4.: Werte der integrierten Bandenflächen von farblosem Kalzit mit experimentell ermitteltem Fehler. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* T(Ca, CO₃) (~159, ~286 cm⁻¹) und der *internal modes* ν_4 und ν_1 (CO₃) (~716, 1091 cm⁻¹).

Da der Aufbau des Probenhalters innerhalb der Multianalysenkammer für die Experimente 2016 modifiziert wurde, wurden die Standardmessungen zur experimentellen Fehlerermittlung im Juli 2016 unter entsprechenden Bedingungen wiederholt. Die Modifikation bestand darin, dass auf dem Probenhalter mehrere Proben montiert werden können statt bisher nur einer und er zudem ferngesteuert positioniert werden kann. Dazu wurden an einer Kalzitprobe, die aus dem gleichen Handstück, wie die zur Bestrahlung verwendeten Proben gewonnen wurde, 100 Einzelmessungen, ebenfalls im Abstand von je zwei Minuten durchgeführt und die Banden der einzelnen Spektren miteinander verglichen. Ausgewertet wurde davon jeder dritte Messwert. Die Auswertung ergab für die Bandenverschiebung einen Fehler von maximal $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, wie vom Hersteller angegeben. Für die FWHM liegen die Variationen im Bereich des statistischen Fehlers (\sqrt{n}). Die Intensitätswerte zeigen einen Fehler, der mit durchschnittlich 8 % angenommen werden muss (4.5.). Für die Werte der integrierten Bandenflächen ergab sich ein Fehler von 11 % (Abb. 4.6.). Der Fehler, der aufgrund des Verschiebens des Probenhalters auftreten kann, wurde ebenfalls bestimmt. Dazu wurden 20 Messungen durchgeführt, wobei die Halterung vor jeder Messung verschoben und anschließend auf die vorgesehene Messposition zurück gefahren wurde. Der dabei entstandene Fehler ist wesentlich geringer als jener hinsichtlich des

Zeitfaktors, weshalb dieser zur Beurteilung herangezogen wird und der Fehler hinsichtlich des Verschiebens des Probenhalters nicht explizit dargestellt ist.

Diese experimentell ermittelten Fehler wurden bei den Ergebnissen dieser Arbeit entsprechend berücksichtigt.

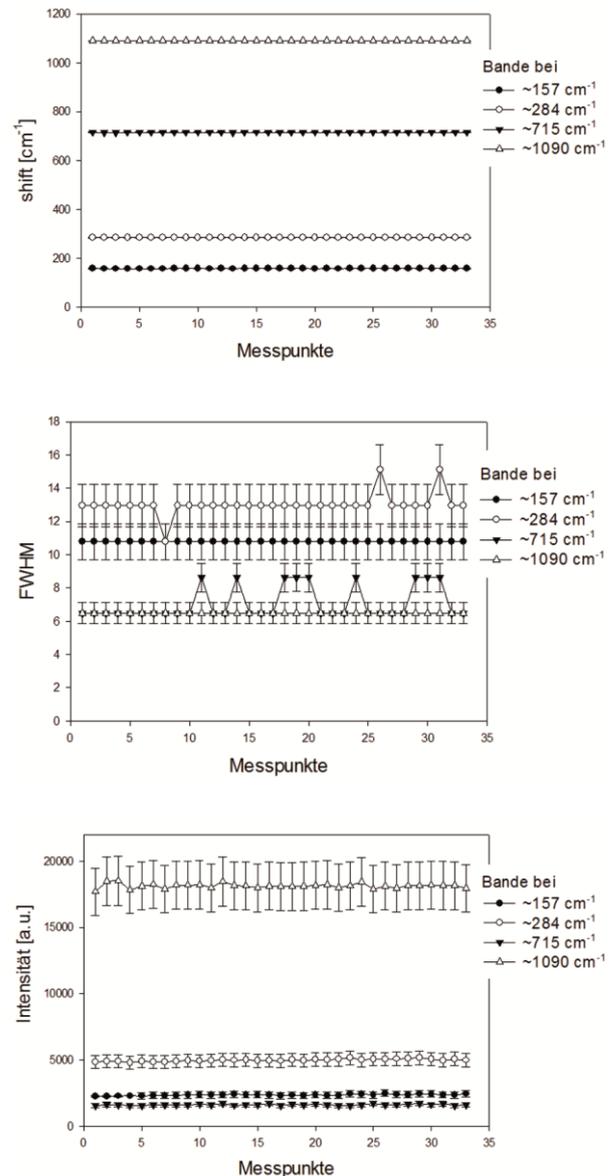


Abb. 4.5.: Ramanshift (oben), FWHM (Mitte) und Intensitätswerte (unten) der Ramanbanden von farblosem Kalzit mit experimentell ermitteltem Fehler (Messung 2016). Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* T(Ca, CO₃) (~157, ~284 cm⁻¹) und der *internal modes* ν_4 und ν_1 (CO₃) (~715, 1090 cm⁻¹).

Fehlerstatistik

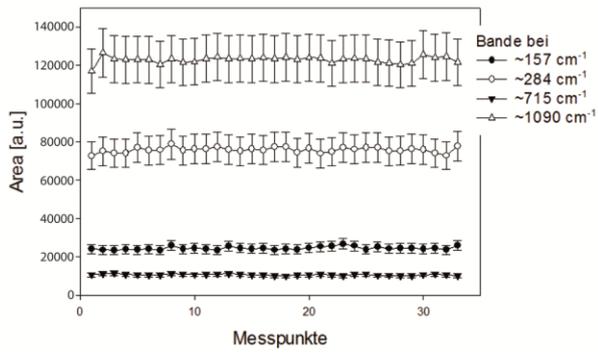


Abb. 4.6.: Integrierte Flächenwerte der Ramanbanden von farblosem Kalzit mit experimentell ermitteltem Fehler (Messung 2016). Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 157 , $\sim 284 \text{ cm}^{-1}$) und der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 715 , 1090 cm^{-1}).

5

Probematerialien und Probenvorbereitung

5.1. Karbonate	24
5.1.1. Kalzit	24
5.1.2. Probenvorbereitung Kalzit	25
5.1.3. Heizexperimente Kalzit	26
5.1.4. Malachit	27
5.1.5. Probenvorbereitung Malachit	27
5.2. Sulfate	28
5.2.1. Gips	28
5.2.2. Probenvorbereitung Gips	29

5.1. Karbonate

Karbonate bilden ca 20 % der heutigen Sedimentgesteine [Ronov & Yaroshefskiy, 1967]. Sie sind chemisch betrachtet Salze der Kohlensäure H_2CO_3 . Die Karbonatgruppe ist charakterisiert durch den $(\text{CO}_3)^{2-}$ -Anionenkomplex. Statt Ca^{2+} mit einem Ionenradius von 1,08 Å, können auch kleinere oder größere Kationen in die Struktur eingebaut werden. In natürlichen Kalzitvorkommen sind beispielsweise Urangelhalte bis zu 168 µg/g bekannt [Hoffmann et al. 2009, Andersen et al. 2008, Alcaraz-Pelegrina & Martínez-Aguirre 2007]. Haben die Kationen einen kleineren Radius als Ca^{2+} , bilden die Karbonate eine Kalzit-Struktur aus. Haben die Kationen einen größeren Radius, zeigen die Karbonate eine Aragonit-Struktur. Sind die Schichten von dicht gepackten (CO_3) -Gruppen mit Schichten von 8-koordiniertem Ca im Wechsel gelagert, so haben die Karbonate eine sogenannte Vaterit Struktur. Demnach gibt es drei Modifikationen, in welchen Kalziumkarbonat kristallisieren kann [Okrusch & Matthes 2014].

5.1.1. Kalzit

Kalzit (CaCO_3) ist weltweit sehr verbreitet und wird überwiegend sedimentär gebildet. Es ist Hauptbestandteil von Kalkstein sowie Mergel und bildet häufig den Zement in klastischen Sedimenten. Kalzit kann auch biogenen Ursprungs sein, beispielsweise wenn es die Hartteile von marinen und terrestrischen Organismen bildet. Kalzit und Aragonit können auch durch chemische Ausfällung gebildet werden, wobei sich im marinen und lakustrinen Bereich zuerst der weniger stabile Aragonit bildet, der sich anschließend in Kalzit umwandelt. Beide Minerale bilden Kalksinter, Thermalabsätze sowie Stalagtiten und Stalagmiten.

Kalksteine mit hohem Kalzitanteil werden in der Industrie als wichtiger Rohstoff gehandelt. Sie finden beispielsweise Verwendung als Naturwerksteine, als technischer Marmor, bei der Herstellung von nichthy-

draulischen und hydraulischen Bindemitteln, bei der Glas- und Zellstoffherstellung, in der optischen Industrie, als Flussmittel in der Hüttenindustrie, als Düngekalk und als Füllstoff und Weißpigment in Papier [Okrusch & Matthes 2014, Strunz & Nickel 2001].

Kalzit (CaCO_3) hat ein trigonales Kristallsystem und die Kristallklasse $3\ 2/m$. Die Gitterparameter betragen $a = 4,99\ \text{Å}$ und $c = 17,06\ \text{Å}$ [Rahmdor & Strunz 1978] und die Elementarzelle enthält 6 Formeleinheiten. Jedes Ca wird oktaedrisch von 6 O umgeben. Die planar ausgerichteten CO_3 -Komplexe sind so angeordnet, dass jedes C, ähnlich einem gleichseitigem Dreieck, von 3 O umgeben wird (Abb. 5.1.). Die Bindungskräfte zwischen Ca^{2+} und $(\text{CO}_3)^{2-}$ sind ionisch und können somit leichter aufgebrochen werden als die kovalenten Bindungen zwischen C und O. Die Spaltbarkeit von Kalzit ist in der Regel vollkommen und verläuft parallel zu den am dichtesten besetzten Netzebenen des Gitters, wo die Anzahl der Bindungen senkrecht zu diesen Ebenen besonders gering ist. Die häufigsten Kristallformen von Kalzit sind sklenoedrisch, rhomboedrisch, prismatisch oder tafelig, aber auch Zwillinge können gebildet werden (Abb. 5.2.) [Okrusch & Matthes 2014]. Kalzit hat eine hohe Doppelbrechung und ist optisch einachsigt negativ. Die Dichte von Kalzit liegt zwischen 2,6 und 2,8 g/cm³, bei reinem Islandspat bei 2,72 g/cm³ [Strunz & Nickel 2001].

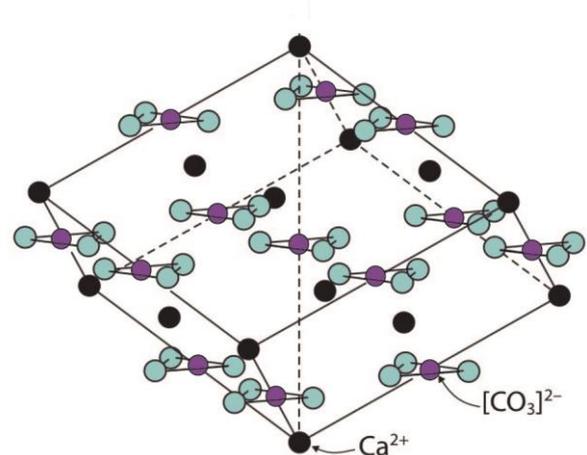


Abb. 5.1.: Kristallstruktur der Elementarzelle von Kalzit, Ionenanordnung im Spaltrhomboeder, (modifiziert nach Evans 1976).

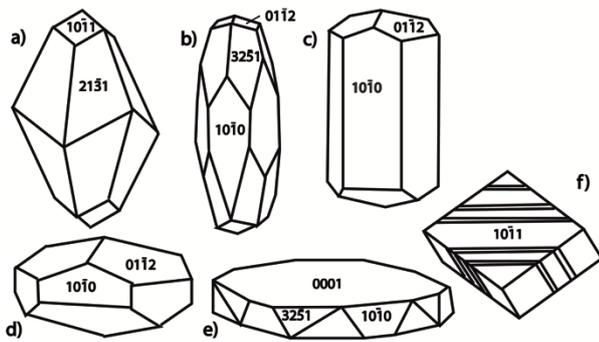


Abb. 5.2.: Tracht und Habitus bei Kalzit: a) dritrigonales Skalendoeder kombiniert mit Rhomboeder; b) hexagonales Prisma kombiniert mit dritrigonalem Skalenoeder und Rhomboeder; c) hexagonales Prisma kombiniert mit Rhomboeder; d) Rhomboeder kombiniert mit hexagonalem Prisma; e) Basispinakoid dominiert stark gegenüber Prisma und Skalenoeder; f) Spaltrhomboeder mit polysynthetischer Druckzwillingslamellierung [nach Okrusch et al. 2014].

5.1.2. Probenvorbereitung Kalzit

Die Probenherstellung erfolgte aus sechs verschiedenen Kalzithandstücken (Abb. 5.3.). Das Handstück des farblosen Kalzits (a) stammt aus Chihuahua, Nordmexiko und zeigt die typische Ausprägung und Doppelbrechung eines Islandspats. Der rotbraune (b), grüne (c), blaue (d), rosa (e) und gelbe Kalzit (d) wurde bei einem Mineraliensammler in San Francisco, USA, erworben. Die ursprüngliche Lokalität ist nicht bekannt. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung standen ICP-MS (*Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry*) Analysen bei ACME Laboratories, Vancouver, Kanada, zur Verfügung (Tab. 11-3.).

Alle Kalzitproben wurden aus jeweils einem Handstück gewonnen. Von dem entsprechenden Handstück wurden manuell, unter Verwendung eines Metallkeils, kleine Stücke abgespalten. Der farblose sowie der rotbraune Kalzit zeigen eine für Kalzit typische und exzellente Spaltbarkeit und wurden entlang der natürlichen Spaltfläche und somit entlang der (1011) gespalten. Der grüne und blaue Kalzit haben auch eine gute

Spaltbarkeit, wohingegen der rosa und gelbe Kalzit keinerlei Spaltflächen erkennen lassen. Der rosa Kalzit ist sehr hart und schwer zu spalten, wobei er einen eher muscheligen Bruch zeigt. Der gelbe Kalzit zerfällt systemlos in sehr kleine Stücke.

Für die Bestrahlung am X0 wurden je 16 Einzelproben des farblosen sowie des gelben Kalzits hergestellt. Für die Bestrahlung am M3-Experimentierplatz wurden drei Einzelproben des farblosen und zwei Einzelproben des gelben Kalzits hergestellt. Aufgrund der systemlosen und leicht zerfallenden Struktur des gelben Kalzits wurden die kleinen Probestücke dieses Handstücks, in Epoxidharz eingebettet und anschließend mit Diamantpaste (Korngröße $1\ \mu\text{m}$) poliert.

Die chemische Analyse der unterschiedlich gefärbten Kalzite zeigt deutliche Unterschiede hinsichtlich der enthaltenen Spurenelemente (Tab. 12.3.). Im Vergleich zu den jeweils anderen Kalziten hat der grüne Kalzit einen erhöhten Uran- ($2,1\ \mu\text{g/g}$) und einen stark erhöhten Vanadium-Gehalt ($203\ \mu\text{g/g}$). Im rotbraunen Kalzit ist der Gehalt von fast allen Elementen der Seltenen Erden (REE = *Rare Earth Elements*) erhöht. Der grüne Kalzit hat erhöhte Gehalte von MgO ($1,01\ \text{Gew. \%}$), Na_2O ($0,09\ \text{Gew. \%}$), Barium ($4\ \mu\text{g/g}$) und Kupfer ($1,2\ \mu\text{g/g}$) sowie stark erhöhte Gehalte von Strontium ($1566,5\ \mu\text{g/g}$), Zink ($240\ \mu\text{g/g}$) und Arsen ($86,4\ \mu\text{g/g}$). Im blauen Kalzit finden sich erhöhte SiO_2 -Anteile ($0,08\ \text{Gew. \%}$) und erhöhte Niob-Konzentrationen ($0,4\ \mu\text{g/g}$). Der rosa Kalzit hat erhöhte Gehalte von Fe_2O_3 ($0,13\ \text{Gew. \%}$), MnO ($0,29\ \text{Gew. \%}$), Zirkonium ($1,3\ \mu\text{g/g}$), Blei ($64\ \mu\text{g/g}$), Nickel ($9,6\ \mu\text{g/g}$), Cadmium ($2,3\ \mu\text{g/g}$), Bismuth ($0,3\ \mu\text{g/g}$), Quecksilber ($0,02\ \mu\text{g/g}$) und Selen ($0,6\ \mu\text{g/g}$) sowie von den schweren Seltenen Erden Elementen (HREE) Ytterbium ($0,26\ \mu\text{g/g}$) und Lutetium ($0,04\ \mu\text{g/g}$). Der Gehalt von Kobalt ist stark erhöht und liegt bei $1178,1\ \mu\text{g/g}$.



Abb. 5.3.: Handstücke der unterschiedlich farbigen Kalzite: dargestellt sind von links nach rechts: der farblose, der rotbraune und der grüne Kalzit (oben) sowie der blaue, der rosa und der gelbe Kalzit (unten).

5.1.3. Heizexperimente Kalzit

Die bunten Kalzite wurden zur Klärung eventuell vorhandener Farbzentren einem Ofenexperiment unterzogen. Dabei wurde je eine vom Handstück abgespaltene Probe für 100 Stunden bei $338 (\pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Der rotbraune Kalzit ist verblasst. Der grüne

Kalzit ist zersprungen, hat jedoch seine Farbe behalten. Der rosa Kalzit ist nach dem Aufheizen unverändert. Der gelbe und blaue Kalzit hingegen haben ihre Farbe komplett verloren (Abb. 5.4.).

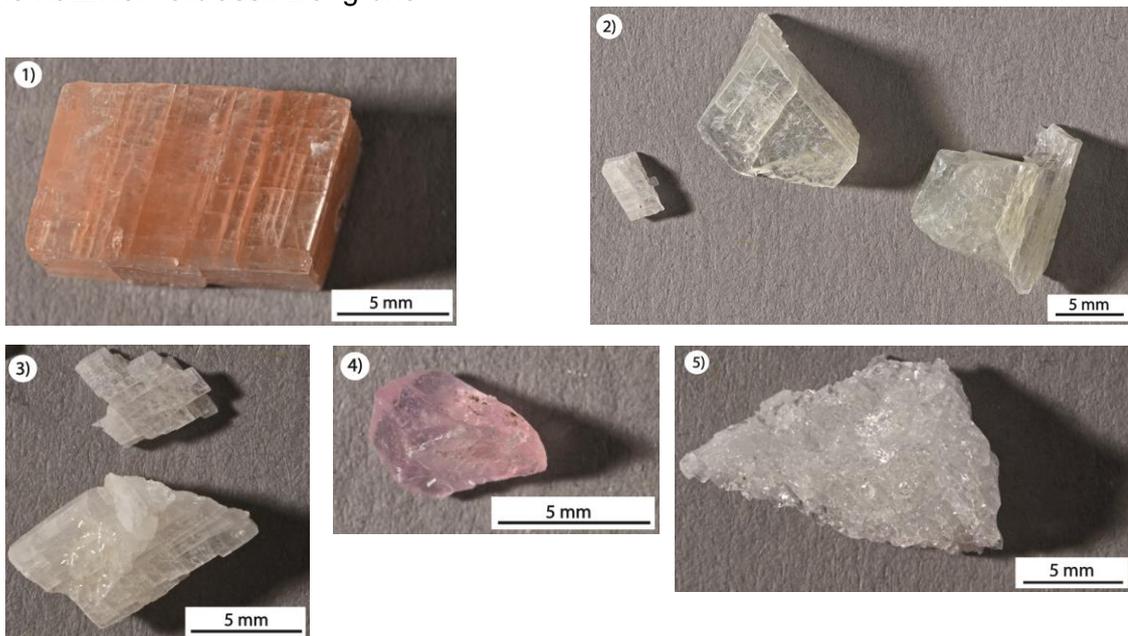


Abb. 5.4.: Unterschiedlich farbige Kalzite nach dem Heizexperiment. Dargestellt sind 1) das rotbraune, 2) das grüne, 3) das blaue, 4) das rosa und 5) das gelbe Kalzitbruchstück.

5.1.4. Malachit

Malachit ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2/\text{CO}_3]$) spielt vor allem als Kupfererz und als Leitmineral für die Oxidationszone kupferführender Lagerstätten eine bedeutende Rolle. Zudem findet Malachit oft Verwendung als Schmuckstein und wurde im Mittelalter zur Herstellung von Farbpigmenten benutzt [Okrusch & Matthes 2014, Strunz & Nickel 2001].

Malachit ist ein kupferhaltiges, monoklines Mineral der Karbonatgruppe und gehört zur Kristallklasse $2/m$. Die Gitterparameter betragen $a = 9,50 \text{ \AA}$; $c = 11,97 \text{ \AA}$; $b = 3,24 \text{ \AA}$ und es liegen vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. Der Kristallhabitus ist in Abbildung 5.5. dargestellt. Die Spaltbarkeit der Kristalle ist im Allgemeinen vollkommen [Strunz & Nickel 2001] und zwar entlang der Flächen. Malachit kann nadelförmige Kristalle ausbilden, häufiger sind aber traubig ausgeprägte Aggregate mit glatter Oberfläche und unterschiedlich grüner Bänderung.

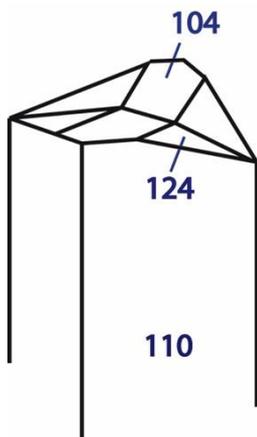


Abb. 5.5.: Habitus mit benannten Kristallflächen von Malachit (modifiziert nach Ramdohr und Strunz 1978).

5.1.5. Probenvorbereitung Malachit

Die Malachitproben stammen von zwei unterschiedlich kristallisierten Handstücken (Abb. 5.6.). Sowohl das nadelig kristallisierte Malachithandstück, als auch das in unterschiedlichen Helligkeitsstufen

gebänderte, stammen aus einer nicht näher bekannten Lokalität der Demokratischen Republik Kongo. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung standen ICP-MS Analysen von dem nadeligen Malachit bei ACME Laboratories, Vancouver, Kanada, zur Verfügung (Tab. 12.4.). Die Kristallitgröße des nadelig ausgebildeten Handstücks liegt im Millimeterbereich, wohingegen die Kristallitgröße des sogenannten gebänderten Malachits nur 900 nm ($\pm 180 \text{ nm}$) beträgt. Das Handstück mit Kristalliten im Millimeterbereich zeigt mäßig gute Spaltbarkeit. Es wurden daraus 14 Einzelproben mittels manueller Spaltung gewonnen. 13 Proben wurden am X0 und eine Probe am M3-Experimentierplatz bestrahlt.

Für weitere Experimente am M3 wurden zwei Proben des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich genutzt. Aufgrund der mangelnden Spaltbarkeit wurden zur Probenherstellung von dem entsprechenden Handstück circa 1 mm dicke Scheiben mit Hilfe einer Niedriggeschwindigkeitssäge abgesägt. Diese Proben wurden anschließend mit $1 \mu\text{m}$ Diamantpaste poliert.



Abb. 5.6.: Handstück des Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich (links) und Probe des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich (rechts).

5.2. Sulfate

Minerale der Sulfatgruppe sind durch den Anionenkomplex $(\text{SO}_4)^{2-}$ gekennzeichnet. Der Anionenkomplex wird durch starke atomare Bindungskräfte zusammengehalten, wohingegen die Bindungen zwischen $(\text{SO}_4)^{2-}$ und den Kationen ionischer Art sind. Zu den Ca-Sulfaten zählen unter anderem Gips ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) und Anhydrit (CaSO_4) [Okrusch & Matthes 2014].

Sulfate sind zum Teil wasserlöslich und überwiegend Verwitterungsprodukte von Sulfiden. Sie können auch im marinen und lakustrinen Milieu oder durch vulkanische Tätigkeit entstehen [Okrusch & Matthes 2014].

5.2.1. Gips

Gips ist ein gesteinsbildendes Mineral, die Entstehung ist vielfältig und infolgedessen auch die Vorkommen. In Salzlagerstätten entsteht Gips als sekundäres Mineral aus Anhydrit. In humiden Klimazonen kommt Gips als Konkretion in Tonen und Mergeln vor. In ariden Klimazonen entsteht Gips durch sulfathaltige Lösungen und bildet häufig rosettenartige Aggregate [Okrusch & Matthes 2014].

Industrielle Verwendung findet Gips unter anderem in der Zement- und Baustoffindustrie, als Dentalgips sowie als Düngemittel.

Gips ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gehört zur Kristallklasse $2/m$ und hat ein monoklines Kristallsystem. Die Gitterparameter betragen $a = 6,52 \text{ \AA}$; $b = 15,18 \text{ \AA}$; $c = 6,29 \text{ \AA}$ und $\beta = 127,4^\circ$ [Strunz & Nickel 2001]. Die $\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ -Polyeder sind über ihre Kanten mit den SO_4 -Tetraedern in Richtung der c -Achse verbunden und bilden unendliche Ketten. Die Wassermoleküle stehen in direkter Wechselwirkung mit den CaO und SO_4 -Gruppen und sind ausschlaggebend für die kristallographische Ordnung [Lager et al. 1984]. Aufgrund der Kantenver-

knüpfung von Polyedern mit Tetraedern entstehen Doppelschichten, welche mittels Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden (Abb. 5.7.). Die Bindung zwischen den H_2O -Molekülen beruht auf Van-der-Waals-Kräften und ist dementsprechend schwach, weshalb dort, und somit auch entlang der kristallographischen c -Achse $[0001]$, eine sehr vollkommene Spaltfläche liegt [Okrusch & Matthes 2014].

Gipskristalle sind oft tafelig ausgebildet, seltener prismatisch. Des Weiteren sind Vorkommen als Drusen und als Kristallrasen in Höhlen sowie die Ausbildung unterschiedlicher Zwillingsformen (Schwalbenschwanz-, Montmartre-, Durchdringungs-) bekannt (Abb. 5.8.). Massige Gipsvorkommen sind feinkörnig bis spätig, wobei sehr weißer, feinkörniger Gips als Alabaster bezeichnet wird. Der optische Charakter ist zweiachsig positiv [Okrusch & Matthes 2014].

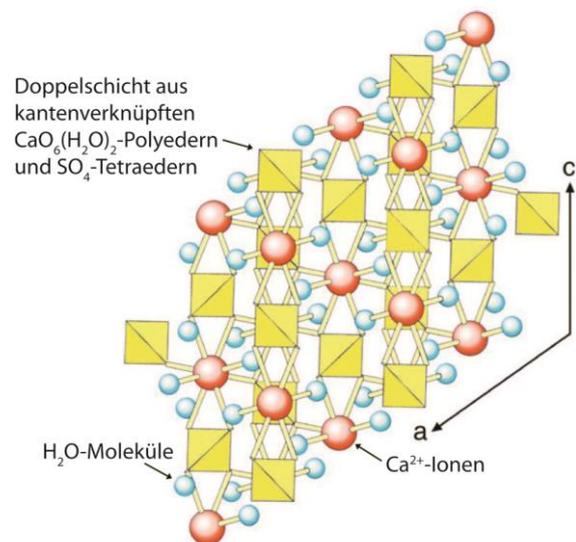


Abb. 5.7.: Schnitt durch die Gipsstruktur parallel zu $\{010\}$ (modifiziert nach Strunz und Nickel 2001).

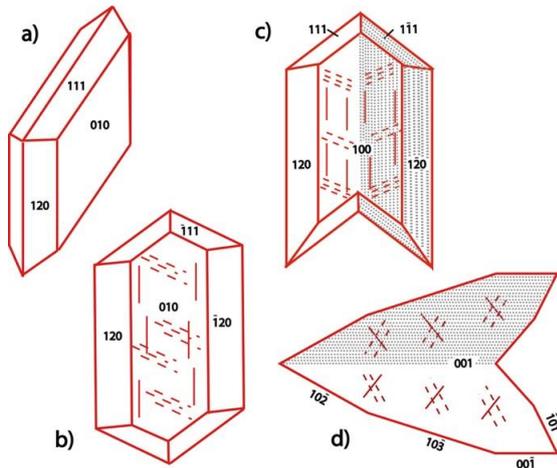


Abb. 5.8.: Tracht und Habitus von Gips: a) Einkristall, tafelig; b) Streckung entlang der kristallographischen c-Achse; c) Schwalbenschwanz-Zwilling; d) Montmartre-Zwilling (nach Ramdohr und Strunz 1978).

5.2.2. Probenvorbereitung Gips

Die Gipsproben stammen von einem Handstück der historischen Sammlung des Instituts für Geowissenschaften der Universität Heidelberg (Abb. 5.9.). Alle Gipsproben wurden aus jeweils einem Handstück gewonnen, indem manuell kleine Stücke abgespalten wurden. Der Gipskristall hat eine sehr gute Spaltbarkeit und konnte entlang der natürlichen Spaltfläche, und somit entlang der kristallographischen c-Achse, gespalten werden. Insgesamt wurden auf diese Weise 14 Einzelproben aus dem Handstück hergestellt.



Abb. 5.9.: Dargestellt ist das für die Experimente verwendete Gipshandstück.

Die Bestrahlung erfolgte aufgrund der genutzten Spaltfläche senkrecht zur Fläche (010) (Abb. 5.10.).

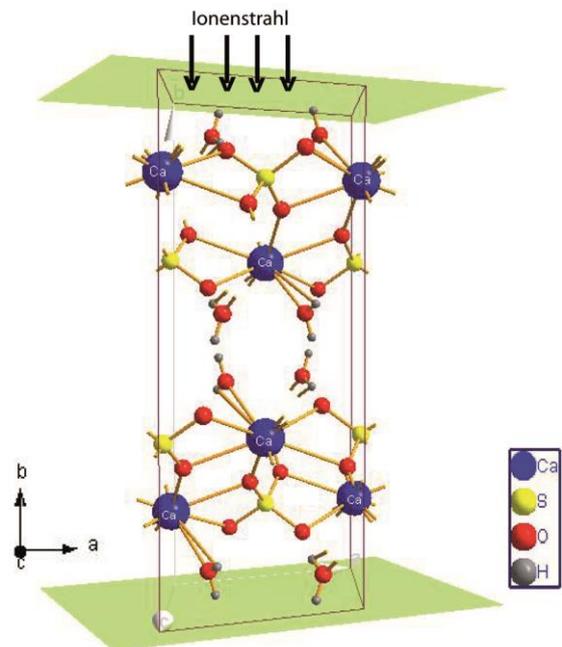


Abb. 5.10.: Darstellung des Kristallgitters von Gips und der Ausrichtung in Bezug auf die Bestrahlungsrichtung.

Die jeweiligen Arbeitsabfolgen für die Bestrahlungen am X0- und M3-Experimentierplatz sind in der Abbildung 5.11. dargestellt.

Schematische Darstellung der Arbeitsabfolgen

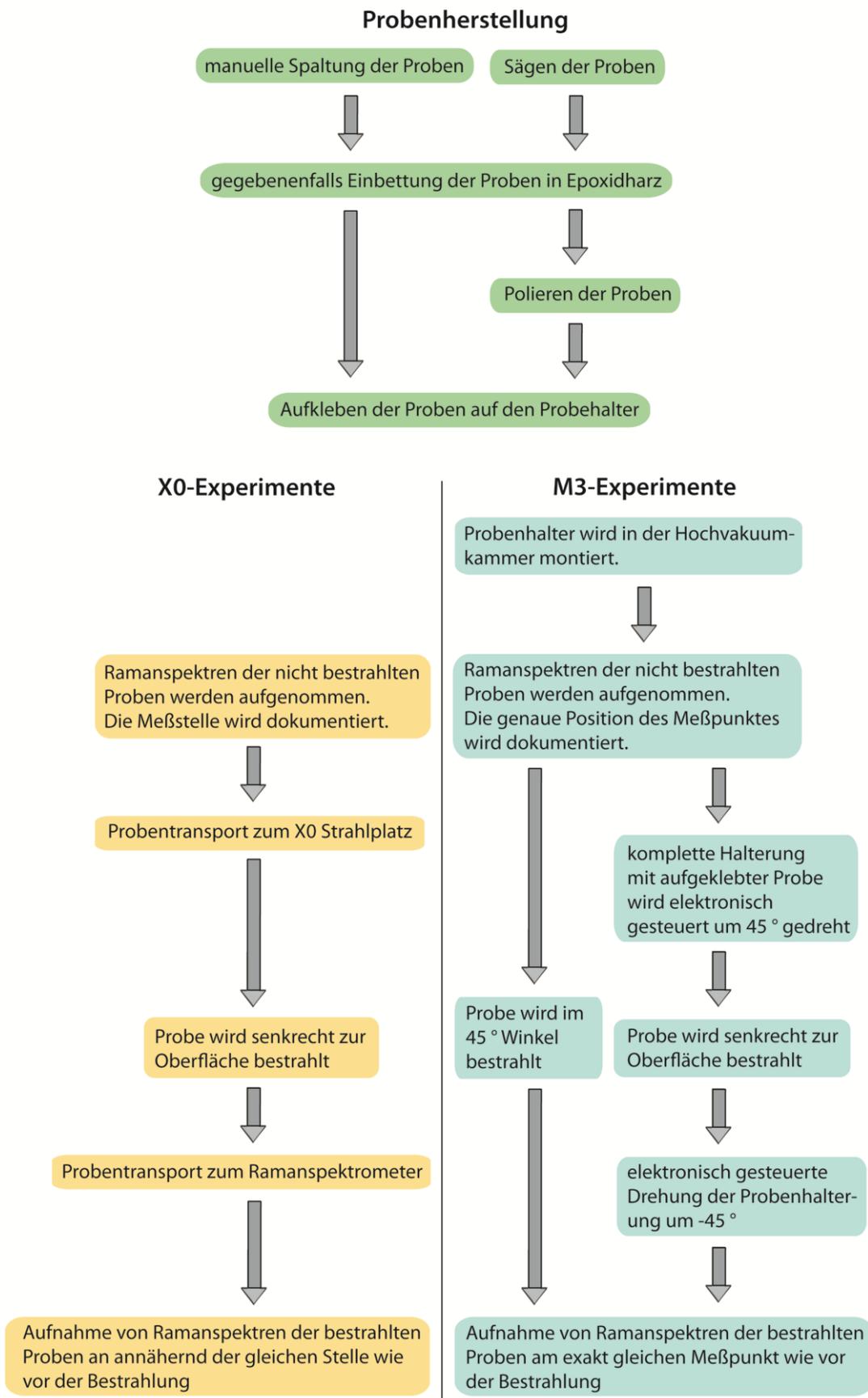


Abb. 5.11.: Schematische Darstellung der Arbeitsabfolgen am X0- und M3-Experimentierplatz.

6

Experimentelle Details

6.1. Beschleunigeranlage der GSI	32
6.1.1. X0-Experimente	32
6.1.2. M3-Experimente	32
6.2. Bestrahlungsparameter Kalzit	33
6.2.1. X0-Experimente Kalzit	33
6.2.2. M3-Experimente Kalzit	33
6.3. Bestrahlungsparameter Malachit	35
6.3.1. X0-Experimente Malachit	35
6.3.2. M3-Experimente Malachit	35
6.4. Bestrahlungsparameter Gips	37
6.4.1. X0-Experimente Gips	37
6.4.2. M3-Experimente Gips	37

6.1. Beschleunigeranlage der GSI

Die Bestrahlung der Proben wurde am GSI Helmholtzzentrum in Darmstadt durchgeführt. An der dortigen Beschleunigereinrichtung können alle Ionen von Wasserstoff bis zu Uran beschleunigt werden. Die dortige Beschleunigeranlage umfasst mehrere Experimentierplätze, welche in Abbildung 6.1. dargestellt sind. Die in dieser Arbeit vorgestellten Proben wurden ausschließlich am UNILAC bestrahlt, entweder am X0 oder am M-Zweig. Die jeweils maximal verfügbare Energie wird als spezifische Energie angegeben, d.h. als Energie pro Kernbaustein (MeV/u). Die Bestrahlungen werden an beiden Strahlplätzen im Vakuum durchgeführt. Mittels Quadrupolmagneten wird der Ionenstrahl so aufgeweitet, dass die gesamte zu bestrahlende Fläche ausgeleuchtet ist. Die Homogenität des Teilchenflusses des Ionenstrahls wird mit einem Leuchtschirm kontrolliert. Zur Ermittlung der Fluenz dient ein Faraday-Becher, der die Anzahl der Ionen ermittelt. Des Weiteren wird die Spannung von einem 3-Folien Detektor gemessen.

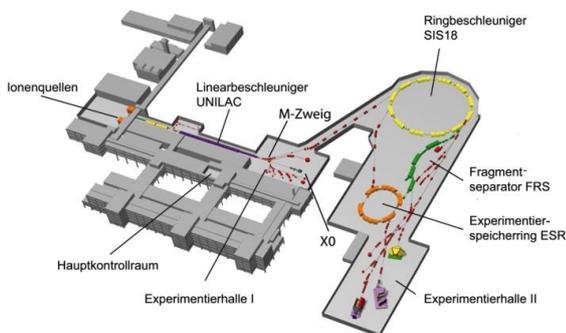


Abb. 6.1.: Beschleunigeranlage an der GSI mit M-Zweig und X0 am Linearbeschleuniger (modifiziert nach GSI Homepage).

6.1.1. X0-Experimente

Bei den Bestrahlungen am X0 wurden die Proben senkrecht zur Oberfläche bestrahlt und anschließend ebenfalls senkrecht zur Oberfläche gemessen. Die vom Hersteller angegebene Messtiefe, aus der die Informa-

tionen für die Ramanspektren erhalten werden, liegt für die verwendeten Einstellungen bei $\sim 80 \mu\text{m}$. Bei den Messungen wurde auf entsprechend gleiche Ausrichtung der Kristalle geachtet.

6.1.2. M3-Experimente

Die Experimente am M3-Experimentierplatz (Abb. 6.2.), an welchem neben der Bestrahlung *in situ* Ramanmessungen möglich sind, werden in der Multianalysenkammer im Hochvakuum (ca. 10^{-6} Torr) durchgeführt. Da bei den Experimenten 2014 und 2015 die Proben im Winkel von 45° bestrahlt wurden, wurde die Fluenz (Φ) entsprechend umgerechnet:

$$\Phi_{\text{ist}} = 0,7\Phi_{\text{Protokoll}} \quad (6.1)$$

Für die Experimente im Jahr 2016 wurde der Experimentaufbau dahingehend modifiziert, dass der Probenhalter drehbar ist und die Proben senkrecht auf die Oberfläche bestrahlt werden können (Abb. 6.3.), weshalb es keiner Umrechnung der Fluenz bedarf. Die Ramanspektren wurde bei allen M3-Experimenten senkrecht zur Probenoberfläche aufgenommen. Der Tiefenbereich, aus dem die Informationen für die Ramanspektren am M3 Experimentierplatz gewonnen werden, wurde experimentell bestimmt. Dazu wurde ein Messdurchlauf mit einem $\sim 200 \mu\text{m}$ dicken Siliziumplättchen durchgeführt, welcher einen Tiefenbereich von $\sim 175 \mu\text{m}$ ergab. Ein zweiter Messdurchlauf wurde mit einer $1,15 \text{ mm}$ dicken, synthetisch hergestellten Diamantprobe durchgeführt. Dabei ergab sich eine Messtiefe von $\sim 750 \mu\text{m}$. Demnach ist die Messtiefe der online Ramanspektroskopie wesentlich größer, als die Eindringtiefe der Ionen in das jeweilige Probenmaterial. Die am M3-Experimentierplatz erhaltenen Ergebnisse können dennoch miteinander verglichen werden, da die Messtiefe im jeweiligen Mineral gleich bleibt.

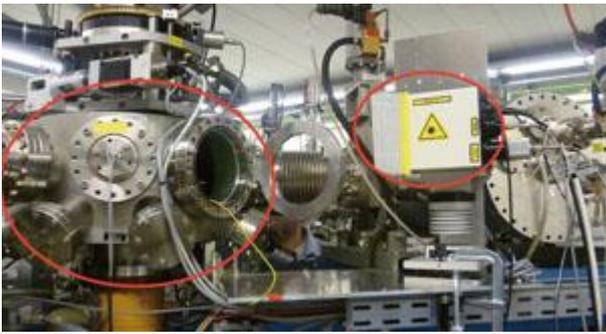


Abb. 6.2.: M3-Experimentierplatz mit Multianalysenkammer (linke rote Markierung) und Lasersteuerungselement (rechte rote Markierung).

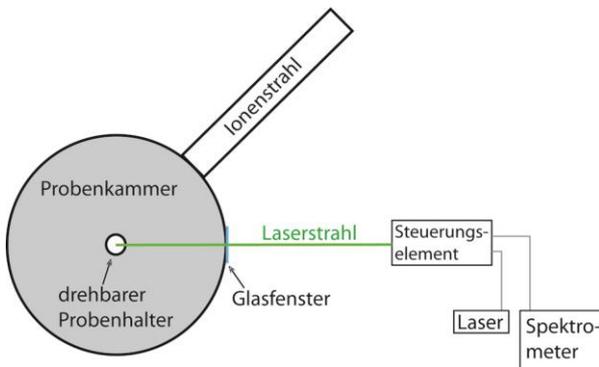


Abb.: 6.3.: Schematische Skizze des Experimentaufbaus für die online Messungen am M3-Experimentierplatz.

Für die Experimente wurden Fluenzen von 10^6 bis 2×10^{12} Ionen/cm² verwendet. Die Auswahl ist darin begründet, dass es bei niedrigen Fluenzen im Bereich bis circa 10^{10} Ionen/cm² keine bis kaum überlappende Ionenspuren gibt. Mit steigender Fluenz nimmt die Überlappung der Ionenspuren und der Strukturdefekt insgesamt zu. Deshalb wurden kleine Bestrahlungsschritte gewählt um die Sensitivität der Analytik zu testen.

6.2. Bestrahlungsparameter Kalzit

6.2.1. X0-Experimente Kalzit

Insgesamt wurden je 13 Einzelproben von farblosem (Cf1-5 und 9-16) und gelbem Kalzit (Cy1-5 und 9-16) am X0 des GSI Helmholtzzentrums mit 11,1 MeV/u ²⁰⁹Bi-Ionen bestrahlt. Die Fluenzen lagen dabei zwischen 1×10^6 und 2×10^{12} Ionen/cm² (Tab. 6-1). Die Eindringtiefe der Ionen und der

elektronische Energieverlust, berechnet mit SRIM Code-2008 [Ziegler et al. 2008], sowie die angewandten Energien sind in Tabelle 6-4 aufgelistet.

Tab. 6-1: Verwendete Fluenzen für Experimente mit farblosem (Cf) und gelbem (Cy) Kalzit am X0-Strahlplatz der GSI (2014).

Probenname	Fluenz [Ionen/cm ²]	Ion
Cf1, Cy1	$1,0 \times 10^6$	²⁰⁹ Bi ¹²⁶⁺
Cf2, Cy2	$1,0 \times 10^7$	
Cf3, Cy3	$1,0 \times 10^8$	
Cf4, Cy4	$1,0 \times 10^9$	
Cf5, Cy5	$2,0 \times 10^9$	
Cf9, Cy9	$1,0 \times 10^{10}$	
Cf10, Cy10	$3,0 \times 10^{10}$	
Cf11, Cy11	$5,0 \times 10^{10}$	
Cf12, Cy12	$1,0 \times 10^{11}$	
Cf13, Cy13	$3,0 \times 10^{11}$	
Cf14, Cy14	$5,0 \times 10^{11}$	
Cf15, Cy15	$1,0 \times 10^{12}$	
Cf16, Cy16	$2,0 \times 10^{12}$	

6.2.2. M3- Experimente Kalzit

Am M3-Experimentierplatz wurden drei farblose und zwei gelbe Kalzitproben bestrahlt. Eine farblose Kalzitprobe (CCSm) wurde 2014 mit 4,8 MeV/u ¹⁵⁰Sm-Ionen und Fluenzen zwischen 7×10^9 und $1,4 \times 10^{12}$ Ionen/cm² bestrahlt. Eine zweite farblose Kalzitprobe (CCAu) wurde ebenfalls 2014 mit 4,8 MeV/u ¹⁹⁷Au-Ionen und Fluenzen zwischen $1,05 \times 10^8$ und 7×10^{11} Ionen/cm² bestrahlt. Zum Vergleich wurde 2016 eine weitere farblose Kalzitprobe (CCAull) mit den gleichen Bestrahlungsparametern und Fluenzen zwischen 6×10^8 und $1,2 \times 10^{12}$ Au-Ionen/cm² bestrahlt.

Eine gelbe Kalzitprobe (CYAu) wurde 2015 mit 4,8 MeV/u ¹⁹⁷Au-Ionen bestrahlt. Die dabei angewandten Fluenzen liegen zwischen $4,2 \times 10^8$ und $8,4 \times 10^{11}$ Ionen/cm². Das Experiment wurde 2016 mit den gleichen Bestrahlungsparametern und Fluenzen zwischen 6×10^8 und $1,2 \times 10^{12}$ Au-Ionen/cm²

Experimentelle Details

wiederholt. Die Probe wurde entsprechend als CYAull deklariert.

Eine Übersicht der einzelnen Bestrahlungsschritte findet sich in den Tabellen 6-2 bis 6-3. Die angewandten Energien, sowie die Eindringtiefe der Ionen und der elektronische Energieverlust, berechnet mit dem SRIM-2008 Code [Ziegler et al. 2008], sind in Tabelle 6-4 aufgelistet. Hierbei ist zu erwähnen, dass bei den Berechnungen hinsichtlich der Eindringtiefe und des Energieverlustes erfahrungsgemäß ein Fehler von 10-20 % angenommen werden muss.

Tab. 6-2: Einzelne Bestrahlungsschritte mit unterschiedlichen Ionen für Experimente mit farblosem Kalzit, am M3-Strahlplatz der GSI (2014 & 2016).

Probenname farbloser Kalzit	Fluenz [Ionen/cm ²]	Ion
CCSm	7,0 x 10 ⁹	¹⁵⁰ Sm ²²⁺
	1,8 x 10 ¹⁰	
	3,5 x 10 ¹⁰	
	5,3 x 10 ¹⁰	
	7,0 x 10 ¹⁰	
	1,8 x 10 ¹¹	
	3,5 x 10 ¹¹	
	7,0 x 10 ¹¹	
	1,4 x 10 ¹²	
	CCAu	
7,0 x 10 ⁸		
3,5 x 10 ⁹		
7,0 x 10 ⁹		
1,4 x 10 ¹⁰		
3,5 x 10 ¹⁰		
5,3 x 10 ¹⁰		
7,0 x 10 ¹⁰		
1,4 x 10 ¹¹		
2,1 x 10 ¹¹		
2,8 x 10 ¹¹		
7,0 x 10 ¹¹		
CCAull	6,0 x 10 ⁸	¹⁹⁷ Au ²⁶⁺
	6,0 x 10 ⁹	
	3,0 x 10 ⁹	
	4,2 x 10 ¹⁰	
	6,0 x 10 ¹⁰	
	4,2 x 10 ¹¹	
	6,0 x 10 ¹¹	
1,2 x 10 ¹²		

Tab. 6-3: Einzelne Bestrahlungsschritte für Experimente mit gelbem Kalzit, am M3-Strahlplatz der GSI (2015 & 2016).

Probenname gelber Kalzit	Fluenz [Ionen/cm ²]	Ion
CYAu	4,2 x 10 ⁸	¹⁹⁷ Au ²⁶⁺
	4,2 x 10 ⁹	
	2,1 x 10 ¹⁰	
	2,9 x 10 ¹⁰	
	4,2 x 10 ¹⁰	
	8,4 x 10 ¹⁰	
	2,1 x 10 ¹¹	
	2,9 x 10 ¹¹	
	4,2 x 10 ¹¹	
	8,4 x 10 ¹¹	
CYAull	6,0 x 10 ⁸	¹⁹⁷ Au ²⁶⁺
	6,0 x 10 ⁹	
	3,0 x 10 ¹⁰	
	4,2 x 10 ¹⁰	
	6,0 x 10 ¹⁰	
	3,0 x 10 ¹¹	
	4,2 x 10 ¹¹	
	1,2 x 10 ¹²	

Tab. 6-4: Bestrahlungsparameter für Kalzitproben, wobei $(dE/dx)_e$ dem Wert an der Probenoberfläche entspricht.

Probenname	Ion	Energie [MeV/u]	Eindringtiefe [μm]	$(dE/dx)_e$ [keV/nm]
Cf 1-5, 9-16	^{209}Bi	11,1	95	25,6
CCSm	^{150}Sm	4,8	48	20,5
CCAu + Aull	^{197}Au	4,8	46	26,6
Cy 1-5, 9-16	^{209}Bi	11,1	95	25,6
CYAu + Aull	^{197}Au	4,8	46	26,6

6.3. Bestrahlungsparameter Malachit

6.3.1. X0-Experimente Malachit

Um oberflächliche Strukturänderungen auch makroskopisch nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Fluenzen untersuchen zu können, wurden 13 einzelne Proben des Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich mit 11,1 MeV/u ^{209}Bi -Ionen am X0 Strahlplatz des GSI Helmholtzzentrums bestrahlt. Die Fluenzen lagen dabei zwischen 1×10^6 und 2×10^{12} Ionen/cm² (Tab. 6-5). Die Eindringtiefe der Ionen und der elektronische Energieverlust sind in Tabelle 6-7 aufgelistet.

Tab. 6-5: Verwendete Fluenzen für Experimente mit Malachit mit der Kristallitgröße im Millimeterbereich, am X0-Strahlplatz der GSI (2014).

Probenname nadeliger Malachit	Fluenz [Ionen/cm ²]	Ion
MD 1	$1,0 \times 10^6$	$^{209}\text{Bi}^{26+}$
MD 2	$1,0 \times 10^7$	
MD 3	$1,0 \times 10^8$	
MD 4	$1,0 \times 10^9$	
MD 5	$2,0 \times 10^9$	
MD 9	$1,0 \times 10^{10}$	
MD 10	$3,0 \times 10^{10}$	
MD 11	$5,0 \times 10^{10}$	
MD 12	$1,0 \times 10^{11}$	
MD 13	$3,0 \times 10^{11}$	
MD 14	$5,0 \times 10^{11}$	
MD 15	$1,0 \times 10^{12}$	
MD 16	$2,0 \times 10^{12}$	

6.3.2. M3-Experimente Malachit

Die Probe des Handstücks mit Kristalliten im Millimeterbereich wurde am M3-Experimentierplatz mit 4,8 MeV/u ^{131}Xe -Ionen und Fluenzen zwischen $8,2 \times 10^8$ und 7×10^{11} Ionen/cm² bestrahlt. Eine der Malachitproben mit Kristalliten im Nanometerbereich wurde ebenfalls mit 4,8 MeV/u ^{131}Xe -Ionen bestrahlt. Die dabei verwendeten Fluenzen lagen zwischen 7×10^8 und $3,5 \times 10^{11}$ Ionen/cm². Die zweite Malachitprobe mit

Experimentelle Details

Kristalliten im Nanometerbereich wurde mit 4,8 MeV ^{197}Au -Ionen und Fluenzen zwischen $4,2 \times 10^8$ und 4×10^{11} Ionen/cm² bestrahlt. Die jeweiligen Bestrahlungsschritte sind in der Tabelle 6-6 aufgelistet. Eine Auflistung der Eindringtiefe der Ionen und des elektro-

nischen Energieverlustes sowie die verwendeten Energien finden sich in Tabelle 6-7.

Tab. 6-6: Einzelne Bestrahlungsschritte für Experimente mit Proben von Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich (MMXe) (2014) sowie mit Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMXe, NMAu), am M3-Strahlplatz der GSI (2014, 2015).

Probenname nadeliger Malachit	Fluenz [Ionen/cm ²]	Ion
MMXe	$8,2 \times 10^8$	$^{131}\text{Xe}^{21+}$
	$3,5 \times 10^9$	
	$7,0 \times 10^9$	
	$2,1 \times 10^{10}$	
	$3,5 \times 10^{10}$	
	$7,0 \times 10^{10}$	
	$2,1 \times 10^{11}$	
	$3,5 \times 10^{11}$	
	$4,9 \times 10^{11}$	
NMXe	$7,0 \times 10^8$	$^{131}\text{Xe}^{21+}$
	$3,5 \times 10^9$	
	$7,0 \times 10^9$	
	$1,4 \times 10^{10}$	
	$2,1 \times 10^{10}$	
	$2,8 \times 10^{10}$	
	$3,5 \times 10^{10}$	
	$4,2 \times 10^{10}$	
	$4,9 \times 10^{10}$	
	$5,6 \times 10^{10}$	
	$6,3 \times 10^{10}$	
	$7,0 \times 10^{10}$	
	$2,1 \times 10^{11}$	
$3,5 \times 10^{11}$		
NMAu	$4,2 \times 10^8$	$^{197}\text{Au}^{26+}$
	$2,1 \times 10^9$	
	$4,2 \times 10^9$	
	$1,3 \times 10^{10}$	
	$2,1 \times 10^{10}$	
	$2,9 \times 10^{10}$	
	$4,2 \times 10^{10}$	
	$1,3 \times 10^{11}$	
	$2,1 \times 10^{11}$	
	$2,9 \times 10^{11}$	
$4,0 \times 10^{11}$		

Tab. 6-7: Bestrahlungsparameter für Malachitproben, wobei $(dE/dx)_e$ dem Wert an der Probenoberfläche entspricht.

Probenname	Ion	Energie [MeV/u]	Eindringtiefe [μm]	$(dE/dx)_e$ [keV/nm]
MD 1-5, 9-16	^{209}Bi	11,1	76	32,2
MMXe	^{131}Xe	4,8	33	23,8
NMXe	^{131}Xe	4,8	33	23,8
NMAu	^{197}Au	4,8	38	32,6

Um genauere Informationen über die Oberfläche des bestrahlten und des nicht bestrahlten Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich zu gewinnen, wurden die Proben zusätzlich mittels REM (= Rasterelektronenmikroskopie) analysiert. Benutzt wurde ein LEO 440, ausgestattet mit einer Wolframkathode und einem EDS (= energiedispersiver Röntgenspektroskopie) - Detektor, welcher eine Auflösung besser als 5 nm hat.

6.4. Bestrahlungsparameter Gips

6.4.1. X0-Experimente Gips

Um die Strukturveränderungen der Gipsproben, resultierend aus der Bestrahlung mit beschleunigten Ionen, makroskopisch analysieren zu können, wurden zwölf Einzelproben mit 11,1 MeV/u ^{209}Bi -Ionen am X0 der GSI in Darmstadt bestrahlt. Die Fluenzen lagen dabei zwischen 1×10^6 und 1×10^{12} Ionen/cm² (Tab. 6-8). Die Eindringtiefe der Ionen und der elektronische Energieverlust, berechnet mit SRIM [Ziegler et al. 2008] sowie die angewandten Energien sind in Tabelle 6-10 aufgelistet.

Tab. 6-8: Verwendete Fluenzen für Experimente mit Gips, am X0-Strahlplatz der GSI (2014).

Probenname	Fluenz [Ionen/cm ²]	Ion
GD1	$1,0 \times 10^6$	$^{209}\text{Bi}^{126+}$
GD2	$1,0 \times 10^7$	
GD3	$1,0 \times 10^8$	
GD4	$1,0 \times 10^9$	
GD5	$2,0 \times 10^9$	
GD9	$1,0 \times 10^{10}$	
GD10	$3,0 \times 10^{10}$	
GD11	$5,0 \times 10^{10}$	
GD12	$1,0 \times 10^{11}$	
GD13	$3,0 \times 10^{11}$	
GD14	$5,0 \times 10^{11}$	
GD15	$1,0 \times 10^{12}$	

6.4.2. M3-Experimente Gips

Am M3-Experimentierplatz der GSI wurden insgesamt zwei Gipsproben bestrahlt (2014, 2015). Eine Probe (GXe) wurde mit 4,8 MeV/u ^{131}Xe -Ionen und Fluenzen zwischen $2,1 \times 10^9$ und $3,5 \times 10^{11}$ Ionen/cm² bestrahlt. Die zweite Gipsprobe (GAu) wurde mit 4,8 MeV/u ^{197}Au -Ionen und Fluenzen zwischen $2,1 \times 10^9$ und $1,4 \times 10^{12}$ Ionen/cm² bestrahlt. Die einzelnen Bestrahlungsschritte sind in Tabelle 6-9 aufgelistet, die Eindringtiefe der Ionen und der elektronische Energieverlust, berechnet mit SRIM [Ziegler et al. 2008] sowie die angewandten Energien in Tabelle 6-10.

Experimentelle Details

Tab. 6-9: Einzelne Bestrahlungsschritte für Experimente mit Gips, am M3-Strahlplatz der GSI (2014, 2015).

Probenname	Fluenz [Ionen/cm ²]	Ion
GXe	2,1 x 10 ⁹	¹³¹ Xe ²¹⁺
	3,5 x 10 ⁹	
	4,9 x 10 ⁹	
	1,4 x 10 ¹⁰	
	2,8 x 10 ¹⁰	
	5,6 x 10 ¹⁰	
	7,0 x 10 ¹⁰	
	1,4 x 10 ¹¹	
	3,5 x 10 ¹¹	
GAu	2,1 x 10 ⁹	¹⁹⁷ Au ²⁶⁺
	3,5 x 10 ⁹	
	4,9 x 10 ⁹	
	1,4 x 10 ¹⁰	
	2,8 x 10 ¹⁰	
	5,6 x 10 ¹⁰	
	7,0 x 10 ¹⁰	
	1,4 x 10 ¹¹	
	3,5 x 10 ¹¹	
	4,9 x 10 ¹¹	
	7,0 x 10 ¹¹	
	1,4 x 10 ¹²	

Tab. 6-10: Bestrahlungsparameter für Gipsproben, wobei (dE/dx)_e dem Wert an der Probenoberfläche entspricht.

Probenname	Ion	Energie [MeV/u]	Eindringtiefe [μm]	(dE/dx) _e [keV/nm]
GD 1-5, 9-15	²⁰⁹ Bi	11,1	106	21,2
GXe	¹³¹ Xe	4,8	44	17,2
GAu	¹⁹⁷ Au	4,8	53	29,8

Experimentelle Details

Alle Proben wurden bei Raumtemperatur bestrahlt. In allen Fällen waren die Proben dicker als die Eindringtiefe der Ionen.

Die Ramanspektren aller Proben, die im Rahmen der X0-Experimente stehen, wurden bei der GSI mittels konventioneller konfokaler Ramanspektroskopie bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Spektren wurden mit jeweils drei Sekunden Aquisitionszeit und drei Wiederholungen aufgenommen. Dabei wurde ein LabRam HR800 UV Spektrometer, ausgestattet mit einem Olympus BXFM-ILHS Mikroskop, einem Gitter von 1800 Linien pro Millimeter und einem peltier-gekühltem CCD Detektor. Die Messungen wurden mit einem blauen Laser mit einer Wellenlänge von 473 nm und einem Objektiv mit fünfzigfacher Vergrößerung durchgeführt. Die laterale (XY) Auflösung der benutzten Konfiguration ist 1,2 μm , die Wellenlängengenauigkeit beträgt 0,7 cm^{-1} und die spektrale Auflösung 2,9 cm^{-1} .

Bei den Experimenten am M3-Experimentierplatz wurden alle Proben vor der Bestrahlung und nach jedem Bestrahlungsschritt mittels online Ramanspektroskopie am jeweils gleichen Punkt gemessen. Die Spektren wurden mit jeweils 20 Sekunden Aquisitionszeit und drei Wiederholungen aufgenommen. Der Durchmesser des Laserpunktes, aus dem die Informationen gesammelt werden, beträgt 10 μm . Verwendet wurde dabei ein Horiba Jobin Yvon iHR 320 Spektrometer, mit einem Gitter 1800 Linien pro Millimeter. Es wurde ein Quantum Ventus Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm benutzt. Die Wellenlängengenauigkeit liegt für die Messungen dieser Konfiguration bei 1 cm^{-1} . Die schematische Skizze des Aufbaus zeigt Abbildung 6.3., der detaillierte Aufbau des Systems wurde von Dederer (2015) beschrieben.

Die Kalibration erfolgte bei beiden Ramanspektrometern mittels eines Siliziumplättchens und der entsprechenden Bande bei 520 cm^{-1} .

7

Ergebnisse und Diskussion Kalzit

7.1. Ohne Bestrahlung	43
7.1.1. Anisotropieeffekte	43
7.1.2. Vergleich der Spektren von unterschiedlich gefärbten Kalziten	44
7.2. Mit Bestrahlung	45
7.2.1. X0-Experimente	45
7.2.1.1. Farbloser Kalzit	45
7.2.1.2. Gelber Kalzit	48
7.2.2. M3-Experimente	51
7.2.2.1. Farbloser Kalzit	51
7.2.2.2. Gelber Kalzit	57
7.3. Mögliche Ursachen der neuen Ramanbande	63
7.3.1. Ramanspektrum von Marmor	63
7.3.2. Ramanspektrum von Kalziumoxid	64
7.4. Zusammenfassung und Diskussion	64

Das Ramanspektrum von nicht bestrahltem Kalzit zeigt sieben Banden [Buzgar & Apopei 2009, Dandeu et al. 2006, Gunasekaran et al.

2006, Rutt & Nicola 1974] (Abb. 7.1.), die in der folgenden Tabelle (Tab. 7-1) aufgelistet sind.

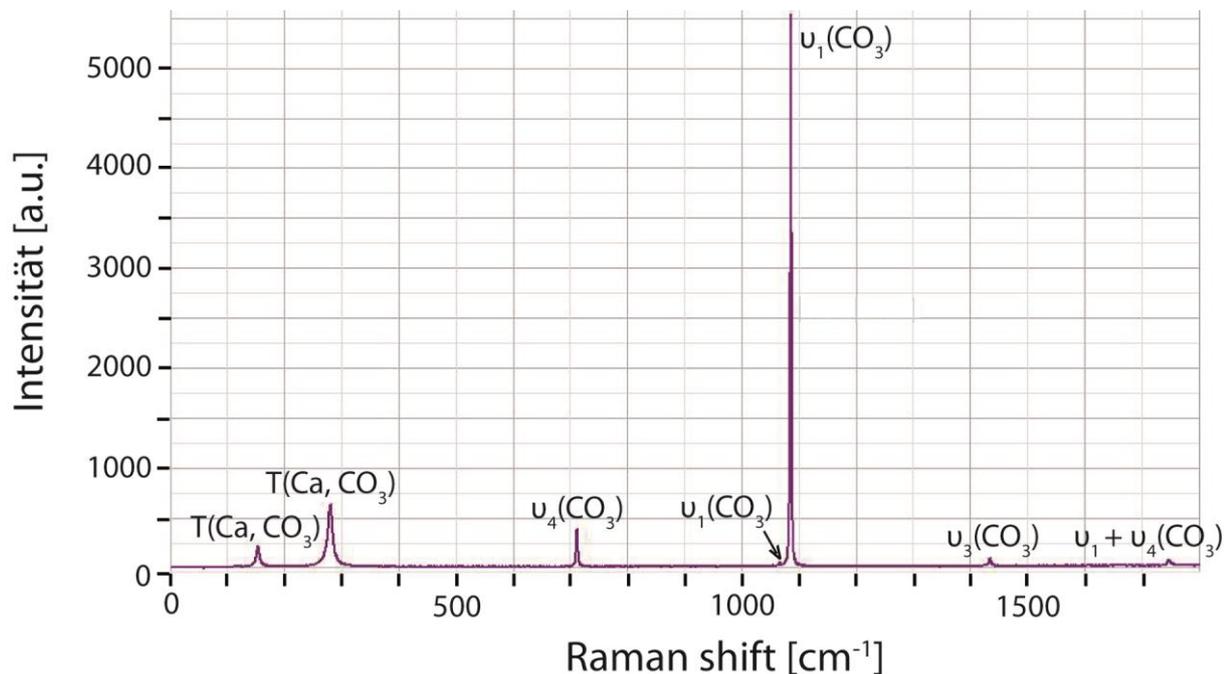


Abb. 7.1.: Dargestellt ist das Ramanspektrum von nicht bestrahltem farblosem Kalzit mit Deklaration der entsprechenden Moden.

Tab. 7-1: Schwingungsmoden im Ramanspektrum von nicht bestrahltem Kalzit [Buzgar & Apopei 2009, Dandeu et al. 2006, Rutt & Nicola 1974].

Molekül	Ramanshift [cm ⁻¹]	Schwingungsmod
T(Ca, CO ₃)	~154	Translatorische Schwingungsmoden
	~281	
u ₄ (CO ₃)	~712	Symmetrischer Deformationsmod
u ₁ (CO ₃)	~1066	Symmetrische Dehnungsmoden
	~1086	
u ₃ (CO ₃)	~1434	Antisymmetrischer Dehnungsmod
u ₁ + u ₄ (CO ₃)	~1747	Schwingungsmod

Um die Aussagekraft der Raman-spektren von am X0 bestrahlten Proben zu optimieren, wurden Messungen hinsichtlich der in Kalzit vorhandenen Anisotropie durchgeführt. Aufgrund der signifikanten Anisotropieeffekte wurden *on-line* Messungen wichtig um quantitative Aussagen zu ermöglichen. On-line Ramanmessungen haben den Vorteil, dass vor und nach jedem Bestrahlungsschritt gemessen werden kann, ohne dass die Probe selbst bewegt werden muss. Dadurch ist gewährleistet, dass die Probe

immer am gleichen Messpunkt untersucht wird. Die *on-line* Messungen erfolgten am M3-Experimentierplatz des GSI Helmholtz-zentrums.

Die strahlungsinduzierten Veränderungen im Kalzitspektrum werden in dieser Arbeit anhand der T(Ca, CO₃) Gitterschwingungsmoden bei ~155 und ~283 cm⁻¹ sowie anhand des symmetrischen u₄(CO₃) Krümmungsmod bei ~714 cm⁻¹ und des symmetrischen u₁(CO₃) Dehnungsmod bei ~1088 cm⁻¹ dargestellt.

7.1. Ohne Bestrahlung

7.1.1. Anisotropieeffekte

Da Kalzit ein anisotropes, optisch zweiaxsiges Mineral ist, wurde analysiert, wie sich diese anisotropen Eigenschaften auf die Ramanspektren auswirken.

Zu diesem Zweck wurden 18 Ramanmessungen an einem Probenstück durchgeführt, welches nach jeder Messung um jeweils zehn Grad gedreht wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass es signifikante Anisotropieeffekte gibt, die sich auf das Ramanspektrum auswirken. Ändert sich die Orientierung des Kristalls in Bezug auf die Laserorientierung, so ergibt sich auch eine Änderung hinsichtlich der Amplituden der Banden (Intensität) und der integrierten Flächen der einzelnen Banden (Abb. 7.2., 7.3., 7.4.). Die

Bandenlage (shift) und die Halbhöhenbreite (FWHM) bleibt im Fehler gleich. Beim Vergleich der Banden zeigt sich zudem, dass sich Banden bei ~ 154 und ~ 281 cm^{-1} (translatorische Schwingungsmoden (*lattice modes*)) anders verhalten, als die Banden, die die Valenzschwingungen (*internal modes*) bei ~ 712 und 1087 cm^{-1} wiedergeben. Die *lattice modes* zeigen bei Drehung der Probe um 100° gegenüber der Ausgangsstellung eine deutlich verringerte Intensität und kleinere Werte für die integrierten Bandenflächen, wobei ein statistischer Fehler (\sqrt{n}) angenommen wurde. Bei den *internal modes* lässt sich ein Intervall von 50° (zwischen 70° und 120°) und ein Einzelwert bei 180° detektieren, welcher höher liegt als die Werte in anderer Stellung. Auch hier zeigen die Werte der integrierten Bandenfläche das gleiche Muster.

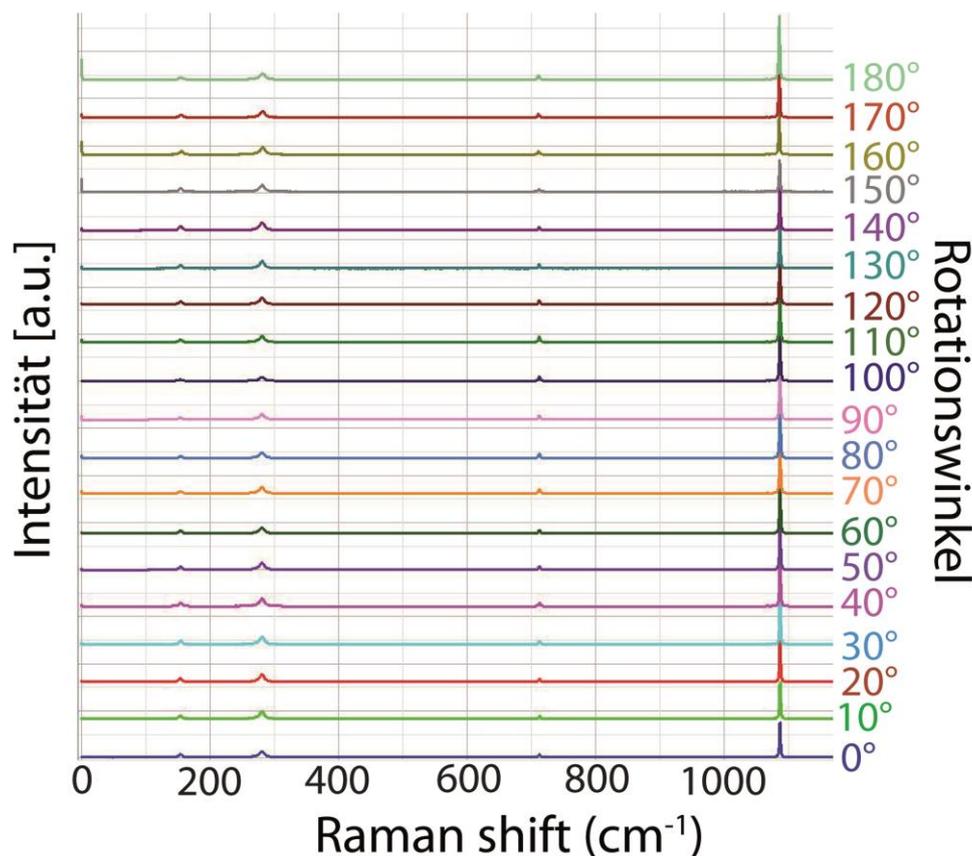


Abb. 7.2.: Ramanspektren von farblosem Kalzit aufgenommen nach Drehung um jeweils 10° . Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt.

Ergebnisse und Diskussion Kalzit

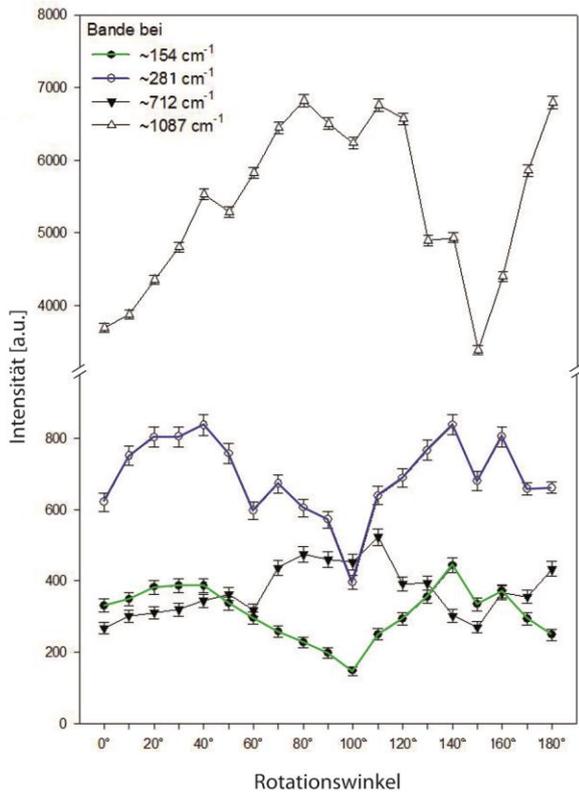


Abb. 7.3.: Intensitäten (a.u. = willkürliche Einheit) der Ramanbanden von farblosem Kalzit aufgenommen nach Drehung um jeweils 10° . Die Änderungen der Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 154 und $\sim 281 \text{ cm}^{-1}$) zeigen dabei ein anderes Muster als die der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 712 und $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$).

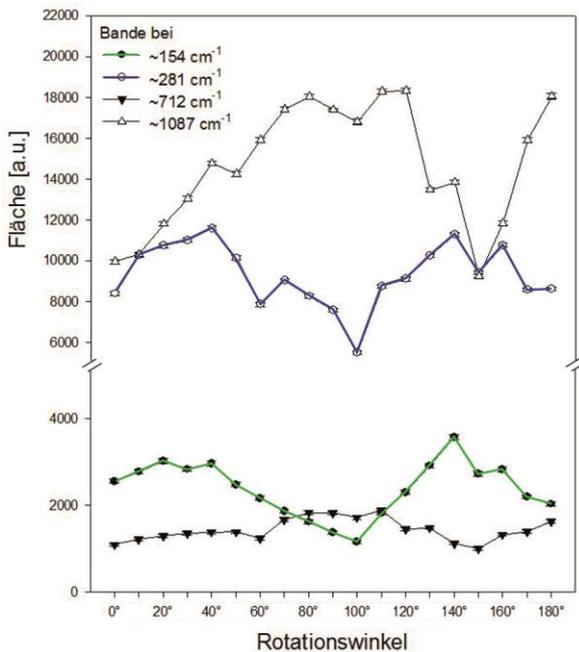


Abb. 7.4.: Integrierte Flächen der Ramanbanden von farblosem Kalzit aufgenommen nach Drehung um jeweils 10° . Die Änderungen der Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 154 und $\sim 281 \text{ cm}^{-1}$) zeigen dabei ein anderes Muster als die der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 712 und $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$).

7.1.2. Vergleich der Spektren von unterschiedlich gefärbten Kalziten

Es wurden die Ramanspektren von jeweils einer nicht bestrahlten farblosen, grünen, rotbraunen, gelben, blauen und rosa Kalzitprobe aufgenommen. Fast alle Spektren zeigen die für Kalzit charakteristischen Ramanbanden. Das Spektrum des gelben Kalzits weicht vom typischen Spektrum insofern ab, als dass der erste von zwei $\nu_1(\text{CO}_3)$ Dehnungsmoden bei $\sim 1066 \text{ cm}^{-1}$ fehlt. Stattdessen zeigt sich eine, in den Spektren der anderen Kalzite nicht vorhandene Bande bei $\sim 1017 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 7.5.).

Ein Vergleich der Bandenintensitäten, der Bandenlage, der FWHM und der integrierten Bandenfläche ist hier, aufgrund der im Kapitel 7.1.1. beschriebenen Anisotropieeffekte, nicht sinnvoll.

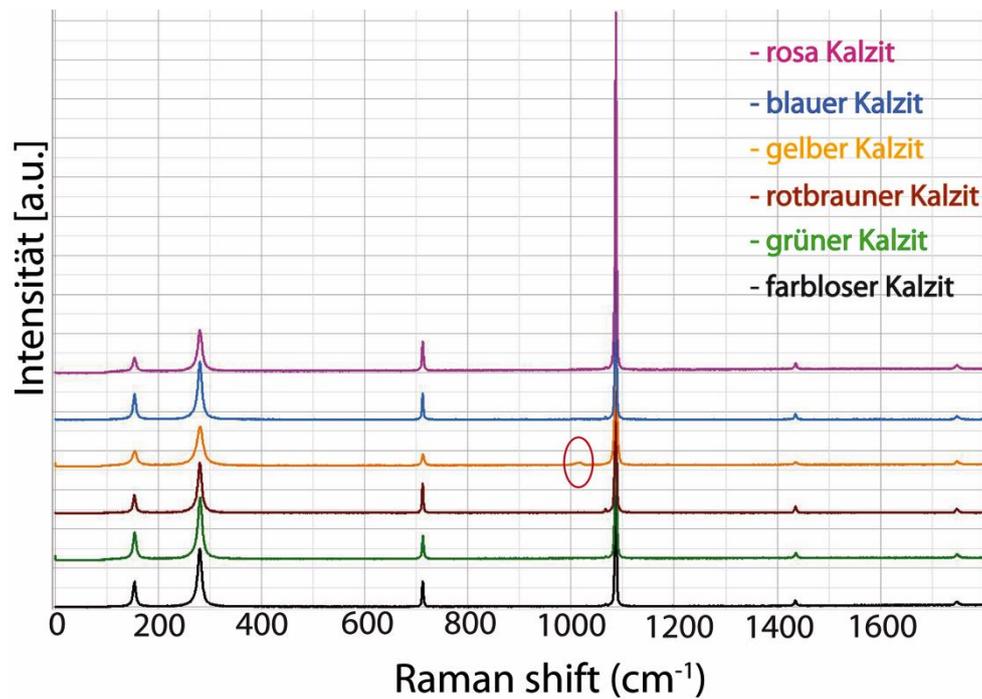


Abb. 7.5.: Ramanspektren von unterschiedlich farbigen Kalziten. Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die zusätzliche Bande bei $\sim 1017 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum des gelben Kalzits ist durch die rote Umrandung hervorgehoben.

7.2. Mit Bestrahlung

7.2.1. X0-Experimente

7.2.1.1. Farbloser Kalzit

Durch Ionenbestrahlung hervorgerufene Materialveränderungen im farblosen Kalzit werden im Ramanspektrum durch Änderungen der Intensitätswerte, Änderung der Werte der integrierten Flächen der Ramanbanden, Änderungen der FWHM sowie durch die Entstehung neuer Banden visualisiert. Änderungen der Bandenlage hinsichtlich der eingesetzten Fluenzen sind bei den charakteristischen Kalzitbanden nicht vorhanden. Die Banden liegen vor und nach der Bestrahlung mit Bi-Ionen im Fehler gleich. Bei den Ramanmessungen vor und nach der Bestrahlung wurde auf gleiche Ausrichtung des Kristalls in horizontaler Ebene geachtet. Zur quantitativen Analyse wurden die Werte der Intensitäten, die der integrierten Bandenflächen und die FWHM der bestrahlten Proben auf die Werte der entsprechenden Bande der nicht bestrahlten Probe normiert ($I_{(\text{norm})} = (I_{(\text{irr})}/I_{(\text{vir})})$ bzw. $A_{(\text{norm})} = (A_{(\text{irr})}/A_{(\text{vir})})$ und $\text{FWHM}_{(\text{norm})} = (\text{FWHM}_{(\text{irr})}/\text{FWHM}_{(\text{vir})})$). Dabei

steht der Zusatz $_{(\text{irr})}$ für bestrahlt und $_{(\text{vir})}$ für nicht bestrahlt. Zur besseren Veranschaulichung sind die normierten Intensitätswerte sowie die Werte der normierten integrierten Bandenflächen und der normierten FWHM in den jeweiligen Diagrammen logarithmisch aufgetragen. Die Intensitäten der neu entstandenen Banden sind als absolute Intensitäten und linear aufgetragen.

Eine erste qualitative Begutachtung der farblosen Kalzitproben wurde visuell ausgeführt. Hierbei wiesen die Proben ab einer Fluenz von $3 \times 10^{11} \text{ Bi-Ionen/cm}^2$ (Cf 13) eine leichte rötlich-bräunliche Verfärbung der Oberfläche auf, welche mit steigender Fluenz deutlicher wird. Abbildung 7.6. zeigt die ausgeprägte Oberflächenverfärbung einer Kalzitprobe (Cf 16) nach Bestrahlung mit $2 \times 10^{12} \text{ Bi-Ionen/cm}^2$. Die linke Seite der Probe war während der Bestrahlung mit einem Aluminiumplättchen abgedeckt, was mit dem schwarzen Punkt vorne mittig gekennzeichnet wurde. Ein weiterer, auf der Probe vorhandener Punkt kennzeichnet die Oberfläche der Probe, welche senkrecht zur Bestrahlungsrichtung orientiert war. Die Verfärbung betrifft lediglich die Probenoberfläche und scheint auf die Eindringtiefe der

beschleunigten Bi-Ionen (95 μm) begrenzt zu sein.

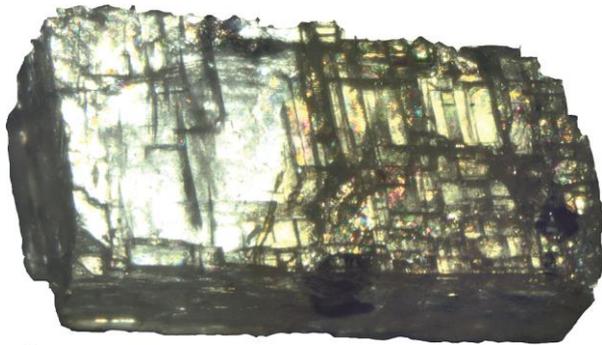


Abb. 7.6.: Farbloser Kalzit (Cf16) nach Bestrahlung am X0 mit 2×10^{12} Bi-Ionen/cm². Die linke Seite war während der Bestrahlung mit einem Aluminiumplättchen abgedeckt.

Die Auswertung der normierten Intensitäten (Abb. 7.7.) zeigt sowohl für die *lattice modes* (~ 154 , ~ 279 cm^{-1}) als auch für die *internal modes* (~ 712 ; ~ 1087 cm^{-1}) eine Verringerung der Werte nach Bestrahlung mit der geringsten Fluenz von 1×10^6 Bi-Ionen/cm². Diese Verringerung gilt für alle vier Banden bis zu einer Fluenz von 1×10^{10} Bi-Ionen/cm² in gleichem Maße. Die Intensitätswerte für die Bande bei ~ 154 cm^{-1} liegen nach der Bestrahlung mit 3×10^{10} bis 1×10^{11} Bi-Ionen/cm² oberhalb der Werte der nicht bestrahlten Probe. Nach Bestrahlung mit 3×10^{11} und 5×10^{11} Bi-Ionen/cm² liegen die Intensitätswerte wieder unterhalb der Werte der nicht bestrahlten Probe, nahezu um das gleiche Maß wie bei der Bestrahlung mit 1×10^6 und 1×10^7 Bi-Ionen/cm². Nach der Bestrahlung mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² steigen die Intensitätswerte der Bande bei ~ 154 cm^{-1} wieder an und liegen für die höchste angewandte Fluenz von 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² oberhalb der Werte der nicht bestrahlten Probe. Die Intensitätswerte der Bande bei ~ 281 cm^{-1} steigen nach der Bestrahlung mit 3×10^{10} und 5×10^{10} Bi-Ionen/cm² geringfügig an, verglichen mit den Werten bei geringeren Fluenzen. Bestrahlt man die Probe mit höheren Fluenzen (1×10^{11} bis 2×10^{12} Bi-Ionen/cm²), so sinken die Intensitätswerte kontinuierlich. Die Werte der Bande bei ~ 711 cm^{-1} zeigen bis zu einer Fluenz von 5×10^{10} Bi-Ionen eine ver-

gleichbare Entwicklung, wie die Werte der Bande bei 281 cm^{-1} , sinken für höhere Fluenzen (3×10^{11} bis 2×10^{12} Bi-Ionen/cm²) jedoch deutlich stärker ab. Der Intensitätswert der Bande bei ~ 1087 cm^{-1} liegt nach der Bestrahlung mit 1×10^{11} Bi-Ionen/cm² mit dem der nicht bestrahlten Probe im Fehler gleich. Die Änderungen nach Bestrahlung mit höheren Fluenzen gleichen denen der Bande bei ~ 712 cm^{-1} .

Betrachtet man die Änderungen der integrierten Bandenflächen (Abb. 7.7.), so gleichen diese bis zu einer Fluenz von 1×10^{10} Bi-Ionen/cm² denen der Intensitätswerte. Nach Bestrahlung mit höheren Fluenzen (3×10^{10} bis 2×10^{12} Bi-Ionen/cm²) nehmen die Werte der integrierten Bandenflächen kontinuierlich ab. Diese Abnahme ist für die Bande bei ~ 1087 cm^{-1} geringer als für die drei anderen Banden.

Bei der Halbhöhenbreite zeigen sich bis zur Bestrahlung mit 1×10^{10} Bi-Ionen/cm² keine signifikanten Änderungen (Abb. 7.7.). Nach der Bestrahlung mit 3×10^{10} und 5×10^{10} Bi-Ionen/cm² liegen die Werte für alle Banden oberhalb der Werte der nicht bestrahlten Proben. Der Wert der FWHM steigt für die Bande bei ~ 154 cm^{-1} nach der Bestrahlung mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² rapide an und erhöht sich nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² nochmals geringfügig. Die FWHM-Werte der Bande bei ~ 281 cm^{-1} steigen nach der Bestrahlung mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² ebenfalls, jedoch nicht so stark wie die der Bande bei ~ 154 cm^{-1} . Nach der Bestrahlung mit 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² nimmt der FWHM-Wert deutlich zu und übersteigt jenen für die Bande bei ~ 154 cm^{-1} . Für die Bande bei ~ 712 cm^{-1} steigen die FWHM-Werte nach der Bestrahlung mit 3×10^{11} bis 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² geringfügig aber kontinuierlich an und sinken nach der Bestrahlung mit 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² unter den Wert der nicht bestrahlten Probe. Betrachtet man die Bande bei ~ 1087 cm^{-1} , so gleicht die Änderung des FWHM-Wertes bis zu einer Fluenz von 5×10^{11} Bi-Ionen/cm² der der Bande bei ~ 712 cm^{-1} . Nach der Bestrahlung mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² liegt der FWHM-Wert der Bande bei ~ 1087 cm^{-1}

nahezu im Bereich des Wertes der nicht bestrahlten Probe. Für die nächsthöhere Fluenz von 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² steigt der FWHM-Wert geringfügig an und liegt oberhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe.

Nach der Bestrahlung mit 3×10^{11} Bi-Ionen/cm² kann bei der Bande des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods ($\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$) eine Verbreiterung der Basis festgestellt werden (Abb. 7.8.). Mit steigender Fluenz nimmt die Verbreiterung kontinuierlich zu. Die Bande des zweiten $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 1067 \text{ cm}^{-1}$ wird dadurch überdeckt.

Ab einer Fluenz von 1×10^{10} Bi-Ionen/cm² zeichnet sich eine neue Bande bei $\sim 432 \text{ cm}^{-1}$ ab (Abb. 7.9.). Die Intensität dieser Bande steigt bis zur Fluenz von 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² kontinuierlich an. Nach der Bestrahlung mit 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² verringert sich die Intensität dieser Bande wieder. Ab einer Fluenz von 1×10^{11} Bi-Ionen/cm² ist die Entstehung einer weiteren Bande bei $\sim 866 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum zu sehen. Die Intensität dieser Bande nimmt mit steigender Fluenz zu (Abb. 7.9.).

Die Bandenlage der neuen Banden ist nicht konstant, sondern verschiebt sich bis zu der Fluenz von 5×10^{11} Bi-Ionen/cm² hin zu höheren Werten. Nach Bestrahlung mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² sinken die Werte geringfügig und steigen nach der Bestrahlung mit 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² wieder an (Abb. 7.8.).

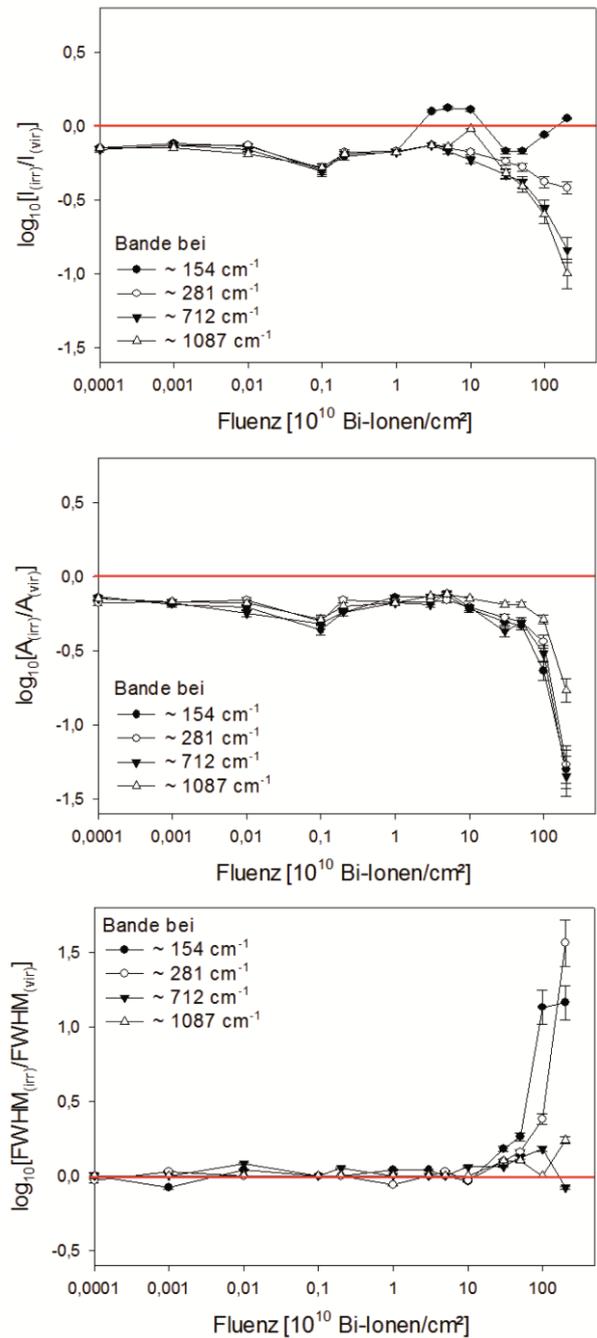


Abb. 7.7.: Normierte Ramanbandenintensitäten (oben), integrierte Bandenflächen (Mitte) und FWHM (unten) von farblosem, am X0 bestrahltem Kalzit (Cf1-5 und 9-16) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* T(Ca, CO₃) (~ 154 und $\sim 281 \text{ cm}^{-1}$) und die *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 712 und $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

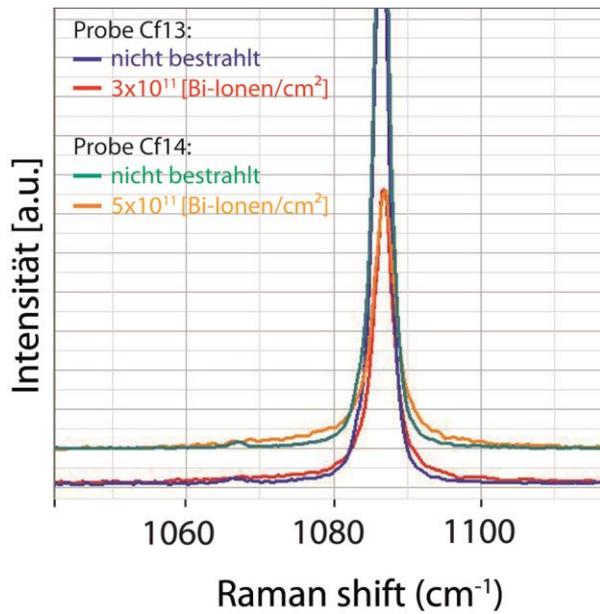


Abb. 7.8.: Spektren nicht bestrahlter und am XO bestrahlter farbloser, am XO bestrahlter Kalzitproben (Cf13, Cf14). Dargestellt sind die Banden des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Schwingungsmods bei $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$. Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt.

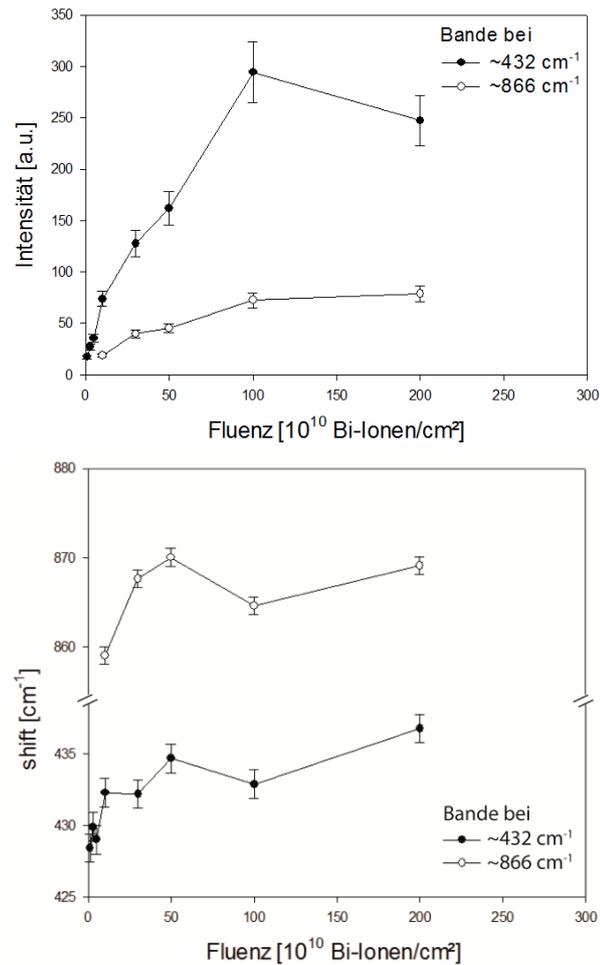


Abb. 7.9.: Absolute Intensitäten der neu entstandenen Ramanbanden (oben) und deren Ramanshift (unten) bei ~ 432 und $\sim 866 \text{ cm}^{-1}$ in farblosem, am XO bestrahlten Kalzit (Cf1-5 und 9-16) als Funktion der Fluenz.

7.2.1.2. Gelber Kalzit

Die durch Ionenbestrahlung hervorgerufenen Materialveränderungen werden durch Änderungen der Intensitätswerte, Änderung der Werte der integrierten Flächen der Ramanbanden, Änderungen der FWHM sowie durch die Entstehung neuer Banden im gelben Kalzit sichtbar. Änderungen der Bandenlage hinsichtlich der eingesetzten Fluenzen sind für die charakteristischen Kalzitbanden nicht vorhanden. Die Banden liegen vor und nach der Bestrahlung mit Bi-Ionen im Fehler gleich. Zur quantitativen Analyse wurden die Werte der Intensitäten, die der integrierten Bandenflächen und die FWHM der bestrahlten Proben, wie in Kapitel 7.2.1.1. beschrieben, normiert. Zur besseren Veranschaulichung sind die normierten Intensitätswerte sowie die Werte der normierten integrierten Bandenflächen und der normierten FWHM in den jeweiligen Diagrammen auch hier logarithmisch aufgetragen. Die Intensitäten der neu entstandenen Banden sind als absolute Intensitäten und linear aufgetragen.

Die Auswertung der normierten Intensitäten (Abb. 7.10.) zeigt sowohl für die *lattice modes* ($\sim 154, \sim 281 \text{ cm}^{-1}$) als auch für die *internal modes* ($\sim 713, \sim 1087 \text{ cm}^{-1}$) eine Verringerung der Werte nach Bestrahlung mit der geringsten Fluenz von 1×10^6 Bi-Ionen/cm 2 , wobei die Intensitätswerte der Bande bei $\sim 154 \text{ cm}^{-1}$ am wenigsten und die Intensitätswerte der Bande bei $\sim 281 \text{ cm}^{-1}$ am stärksten verringert sind. Nach der Bestrahlung mit 1×10^7 Bi-Ionen/cm 2 steigen die Intensitätswerte der Banden bei $\sim 281, \sim 713$ und $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$ geringfügig an, liegen aber noch immer unterhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe. Nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von 10^8 Bi-Ionen steigen die Intensitätswerte aller Banden, außer die der Bande bei $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$, deren Werte leicht absinken. Die Intensitätswerte der Bande bei $\sim 281 \text{ cm}^{-1}$ liegen minimal oberhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe. Nach der Bestrahlung mit 2×10^9 Bi-Ionen sinken die Intensitätswerte aller betrachteten Banden deutlich ab und steigen

nach der Bestrahlung mit 1×10^{10} und 3×10^{10} Bi-Ionen an. Nach Bestrahlung mit der letztgenannten sowie der darauf folgenden Fluenz von 5×10^{10} Bi-Ionen, liegen die Intensitätswerte aller betrachteten Banden oberhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe. Dies ändert sich nach der Bestrahlung der beiden nächsthöheren Fluenzen von 1×10^{11} und 3×10^{11} Bi-Ionen/cm², bei welchen die Intensitätswerte rapide sinken. Das Minimum erreichen die Intensitätswerte aller Banden nach Bestrahlung mit 3×10^{11} Bi-Ionen/cm². Nach Bestrahlung mit 5×10^{11} Bi-Ionen/cm² nehmen die Intensitätswerte aller Banden erneut zu. Diese Zunahme setzt sich für die Banden der *lattice modes* nach Bestrahlung mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² fort. Für die Banden der *internal modes* verringern sich die Intensitätswerte nach Anwendung dieser Fluenz. Nach der Bestrahlung mit der höchsten Fluenz von 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² bleiben die Intensitätswerte der Bande bei $\sim 154 \text{ cm}^{-1}$ verglichen mit dem vorhergehenden Wert gleich, der Intensitätswert der Bande bei $\sim 281 \text{ cm}^{-1}$ sinkt ab und die Intensitätswerte der Banden bei ~ 713 und $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$ steigen wieder an.

Die Änderungen der Werte der integrierten Bandenflächen (Abb. 7.10.) ähneln jenen der Intensitätswerte, wobei der Flächenwert für die Bande bei $\sim 713 \text{ cm}^{-1}$ nach Bestrahlung mit 3×10^{10} Bi-Ionen/cm² unterhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe liegt, was sich bei den Intensitätswerten anders verhält. Ein weiterer Unterschied ist, dass sich die Werte für die Banden bei ~ 154 , ~ 281 und $\sim 713 \text{ cm}^{-1}$ weder nach Bestrahlung mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² noch nach Bestrahlung mit 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² erhöhen.

Bei der Halbhöhenbreite zeigen sich bis zur Bestrahlung mit 1×10^{10} Bi-Ionen/cm² keine signifikanten Änderungen (Abb. 7.10.). Nach der Bestrahlung mit 3×10^{10} Bi-Ionen/cm² erhöht sich der FWHM-Wert des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods und liegt somit über dem entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Die FWHM-Werte der drei anderen Moden verringern sich und liegen nach der Bestrahlung mit dieser Fluenz unterhalb der

Werte der nicht bestrahlten Probe. Für die darauf folgenden Fluenzen von 5×10^{10} und 1×10^{11} Bi-Ionen/cm² liegen die FWHM-Werte für alle Banden nahezu gleich, verglichen mit jenen der nicht bestrahlten Probe. Nach Bestrahlung mit höheren Fluenzen (3×10^{11} bis 2×10^{12} Bi-Ionen/cm²) erhöhen sich die FWHM-Werte der Bande bei $\sim 154 \text{ cm}^{-1}$ und die der *internal modes* kontinuierlich. Der FWHM-Wert der Bande bei $\sim 281 \text{ cm}^{-1}$ steigt nach der Bestrahlung mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² besonders stark an und sinkt nach der Bestrahlung mit der höchsten angewandten Fluenz von 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² rapide. Die FWHM-Werte aller betrachteten Banden liegen somit ab einer Fluenz von 3×10^{11} Bi-Ionen oberhalb der Werte der nicht bestrahlten Proben.

Nach der Bestrahlung mit 5×10^{11} Bi-Ionen/cm² kann bei der Bande des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods ($\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$) eine Verbreiterung der Basis festgestellt werden (Abb. 7.11.). Mit steigender Fluenz nimmt die Verbreiterung kontinuierlich zu. Die Bande des zweiten $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 1067 \text{ cm}^{-1}$ wird auch in diesem Fall überdeckt.

Ab einer Fluenz von 1×10^{11} Bi-Ionen/cm² zeichnet sich eine neue Bande bei $\sim 435 \text{ cm}^{-1}$ ab (Abb. 7.12.). Die Intensität dieser Bande steigt bis zur Fluenz von 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² kontinuierlich an. Nach der Bestrahlung mit 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² verringert sich die Intensität dieser Bande wieder. Ab einer Fluenz von 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² ist die Entstehung einer weiteren Bande bei $\sim 863 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum zu sehen. Die Intensität dieser Bande nimmt nach der Bestrahlung mit der höchsten angewandten Fluenz von 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² zu (Abb. 7.12.).

Die Bandenlage der neuen Banden ist nicht konstant. Die Bande bei $\sim 435 \text{ cm}^{-1}$ verschiebt sich nach Bestrahlung mit 3×10^{11} Bi-Ionen/cm² hin zu höheren Wellenzahlen, sinkt nach Bestrahlung mit 5×10^{11} und 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² zu niedrigeren Werten ab und verschiebt sich nach der Bestrahlung mit 2×10^{12} Bi-Ionen erneut zu höheren Wellenzahlen, welche jenen der Ramanshiff nach Bestrahlung 3×10^{11} Bi-Ionen gleichen. Die

Ergebnisse und Diskussion Kalzit

Lage der neuen Bande bei $\sim 863 \text{ cm}^{-1}$ verschiebt sich nach Bestrahlung mit 2×10^{12} Bi-Ionen hin zu geringeren Wellenzahlen. (Abb. 7.13.).

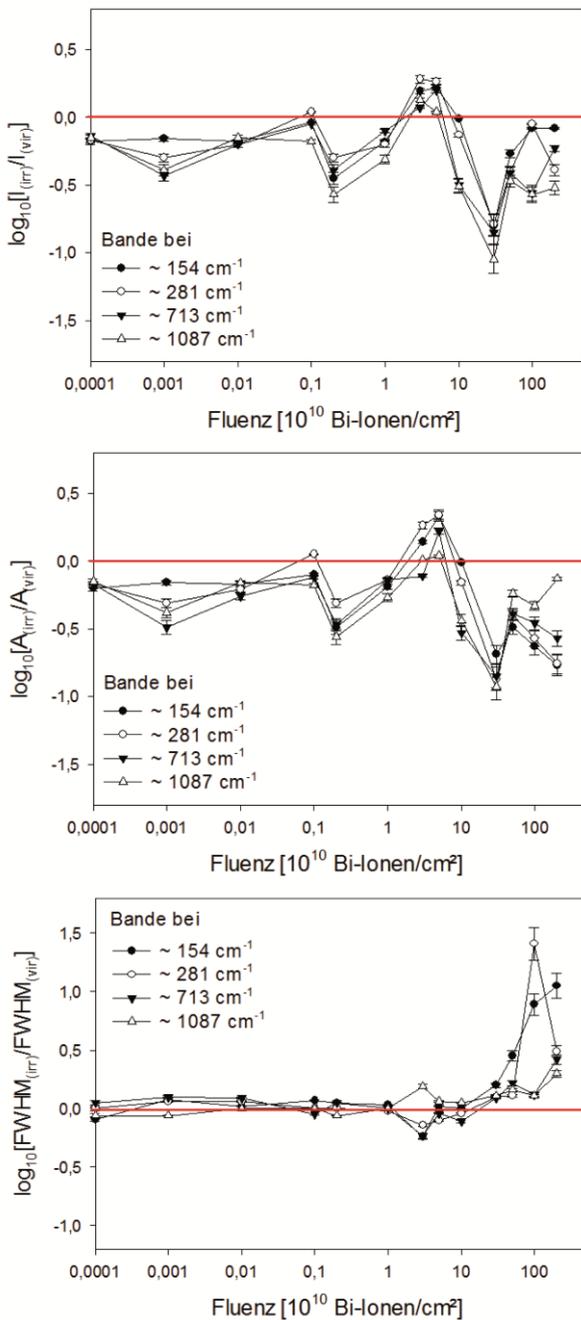


Abb. 7.10.: Normierte integrierte Ramanbandenintensitäten (oben), Bandenflächen (Mitte) und FWHM (unten) von gelbem, am X0 bestrahltem Kalzit (Cy1-5 und 9-16) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 154 und $\sim 281 \text{ cm}^{-1}$) und die *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 713 und $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

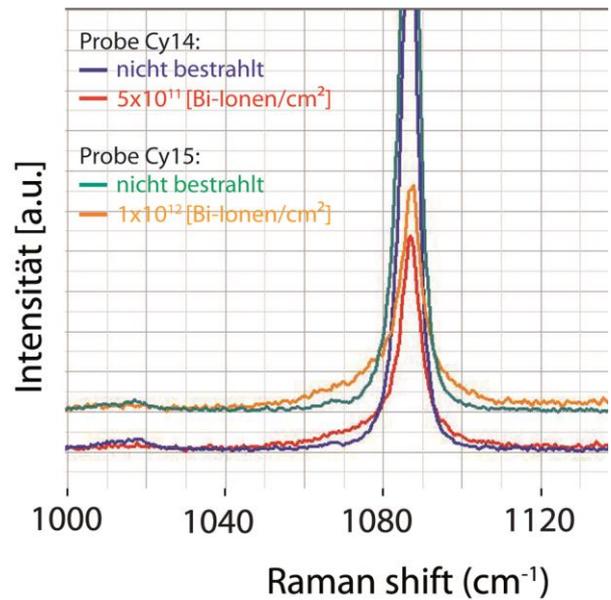


Abb. 7.11.: Spektren nicht bestrahlter und am X0 bestrahlter gelber Kalzitproben (Cy14, Cy15). Dargestellt sind die Banden des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Schwingungsmodus bei $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$. Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt.

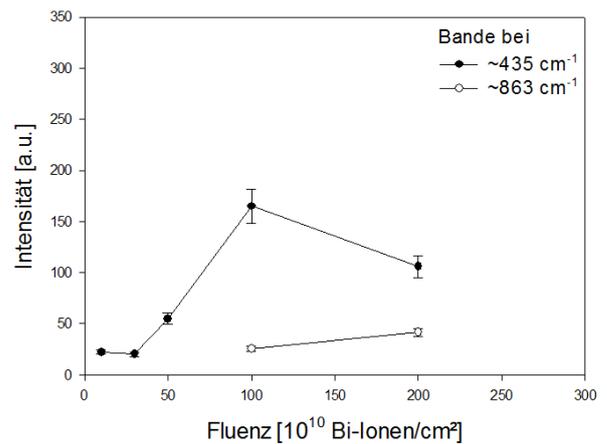


Abb. 7.12.: Absolute Intensitäten der neu entstandenen Ramanbanden bei ~ 435 und $\sim 863 \text{ cm}^{-1}$ in gelbem, am X0 bestrahltem Kalzit (Cy1-5 und 9-16) als Funktion der Fluenz.

Ergebnisse und Diskussion Kalzit

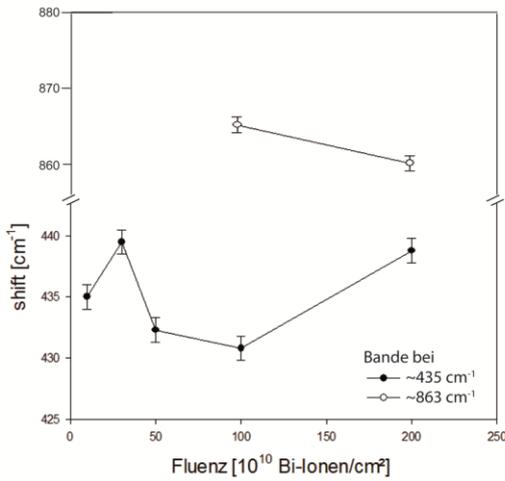


Abb. 7.13.: Ramanshift der neu entstandenen Ramanbanden bei ~ 435 und ~ 863 cm^{-1} in gelbem, am X0 bestrahltem Kalzit (Cy1-5 und 9-16) als Funktion der Fluenz.

7.2.2. M3-Experimente

7.2.2.1. Farbloser Kalzit

Eine Probe des farblosen Kalzits (CCSm) wurde mit Sm- und eine Probe (CCAu) mit Au-Ionen bestrahlt, um eventuelle Unterschiede in den Spektren nach der Bestrahlung zu detektieren. Die dazugehörigen Spektren sind in den Abbildungen 7.14. und 7.15. dargestellt.

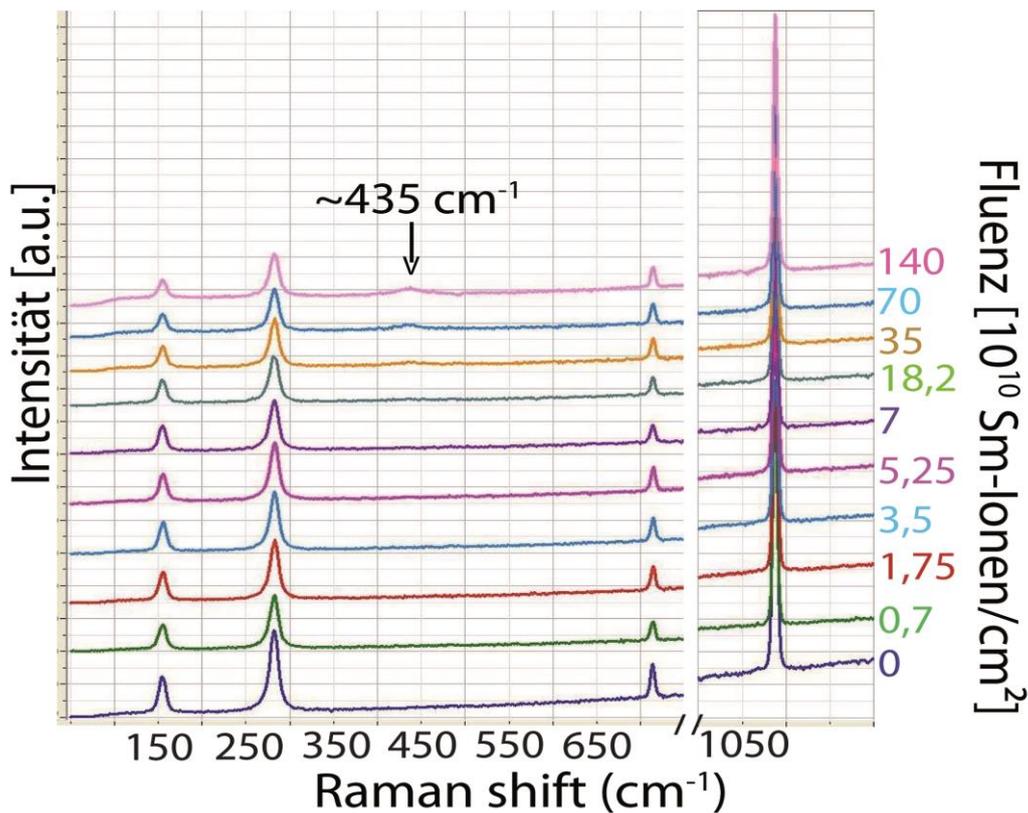


Abb. 7.14.: Ramanspektren von farblosem Kalzit (CCSm) aufgenommen vor und nach der Bestrahlung mit Sm-Ionen und unterschiedlichen Fluenzen (in y-Richtung zunehmend dargestellt). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die neu entstandene Bande bei ~ 435 cm^{-1} ist mit einem Pfeil markiert.

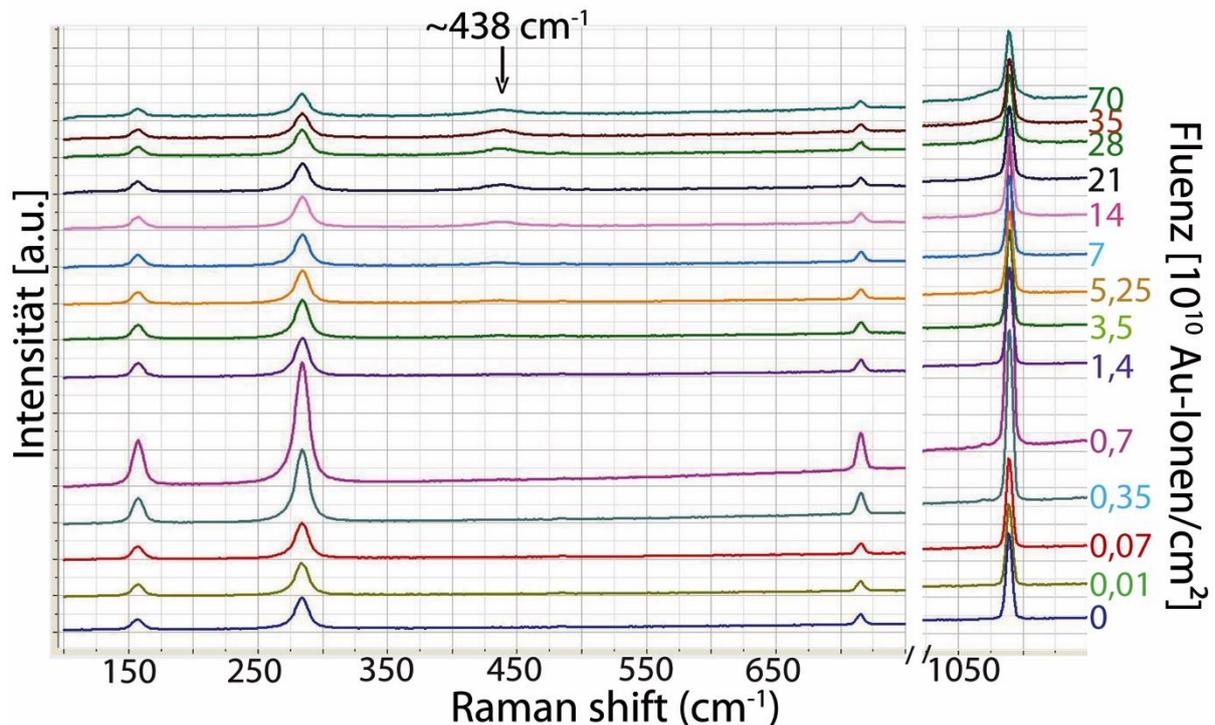


Abb. 7.15.: Ramanspektren von farblosem Kalzit (CCAu) aufgenommen vor und nach der Bestrahlung mit Au-Ionen und unterschiedlichen Fluenzen (in y-Richtung zunehmend dargestellt). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die neu entstandene Bande bei $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$ ist mit einem Pfeil markiert.

Korrelierbare Änderungen der FWHM und der Bandenlage hinsichtlich der eingesetzten Fluenzen sind nicht vorhanden.

Die normierten Intensitätswerte ändern sich mit zunehmender Fluenz und zeigen für CCSm eine andere Entwicklung als die für CCAu (Abb. 7.16.). Bei der Probe CCSm nimmt die Intensität für die betrachteten Banden (bei ~ 155 , ~ 283 , ~ 714 und 1088 cm^{-1}) mit der initialen Fluenz von $7 \times 10^9 \text{ Sm-Ionen/cm}^2$ stark ab. Für die Banden der *lattice modes* (~ 155 , $\sim 283 \text{ cm}^{-1}$) bleiben die Intensitätswerte zwischen 7×10^9 und $3,5 \times 10^{11} \text{ Sm-Ionen/cm}^2$ im Fehler gleich und nehmen danach für die Fluenzen von 7×10^{11} und $1,4 \times 10^{12} \text{ Sm-Ionen/cm}^2$ nochmals geringfügig ab und liegen im Bereich des Intensitätswertes der initialen Fluenz. Die Banden der *internal modes* (~ 714 , $\sim 1088 \text{ cm}^{-1}$) zeigen für die Fluenzen von $1,8 \times 10^{10}$ bis $5,3 \times 10^{10} \text{ Sm-Ionen/cm}^2$ geringfügig ansteigende Intensitätswerte im Vergleich zum Intensitätswert der initialen Fluenz. Für Fluenzen zwischen 7×10^{10} und $1,4 \times 10^{12}$ sind die Intensitätswerte geringer und liegen im Fehler gleich mit dem

Intensitätswert der initialen Fluenz. Insgesamt liegen die Intensitätswerte der bestrahlten Probe immer unterhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe.

Bei der Probe CCAu ist der Unterschied zwischen den verschiedenen Banden weniger ausgeprägt. Der Intensitätswert der Ramanbande bei $\sim 157 \text{ cm}^{-1}$ steigt nach initialer Bestrahlung mit $1,1 \times 10^8 \text{ Au-Ionen/cm}^2$ und der nächsthöheren Fluenz von $7 \times 10^8 \text{ Au-Ionen/cm}^2$ im Vergleich zum nicht bestrahlten Wert geringfügig an. Nach Bestrahlung mit $3,5 \times 10^9 \text{ Au-Ionen/cm}^2$ steigt der Intensitätswert weiter an und erreicht das Maximum bei $7 \times 10^9 \text{ Au-Ionen/cm}^2$. Nach Bestrahlung mit $1,4 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ sinkt der Intensitätswert signifikant. Bei höheren Fluenzen sinkt der Intensitätswert geringfügig weiter ab. Der Intensitätswert liegt selbst nach Bestrahlung mit der höchsten angewandten Fluenz von $7 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ mit dem Wert der nicht bestrahlten Probe im Fehler gleich und unterschreitet diesen zu keiner Zeit. Betrachtet man die Entwicklung des Intensitätswertes nach Bestrahlung für die

Ergebnisse und Diskussion Kalzit

Bande bei $\sim 284 \text{ cm}^{-1}$, zeichnet sich ein ähnliches Muster wie bei der Bande $\sim 157 \text{ cm}^{-1}$ ab. Der Wert der nicht bestrahlten Probe wird bei $3,5 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ unterschritten. Bei der nächsthöheren Fluenz von $7 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ bleibt der Wert im Fehler gleich. Die Entwicklung der Intensitätswerte nach Bestrahlung ist für die Ramanbande bei $\sim 715 \text{ cm}^{-1}$ die gleiche wie für die Bande bei $\sim 157 \text{ cm}^{-1}$. Die Entwicklung der Intensitätswerte nach Bestrahlung ist für die Ramanbande bei $\sim 1089 \text{ cm}^{-1}$ ähnlich der Bande bei $\sim 284 \text{ cm}^{-1}$. Der Intensitätswert der entsprechenden Bande der nicht bestrahlten Probe, wird bei $2,8 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ unterschritten.

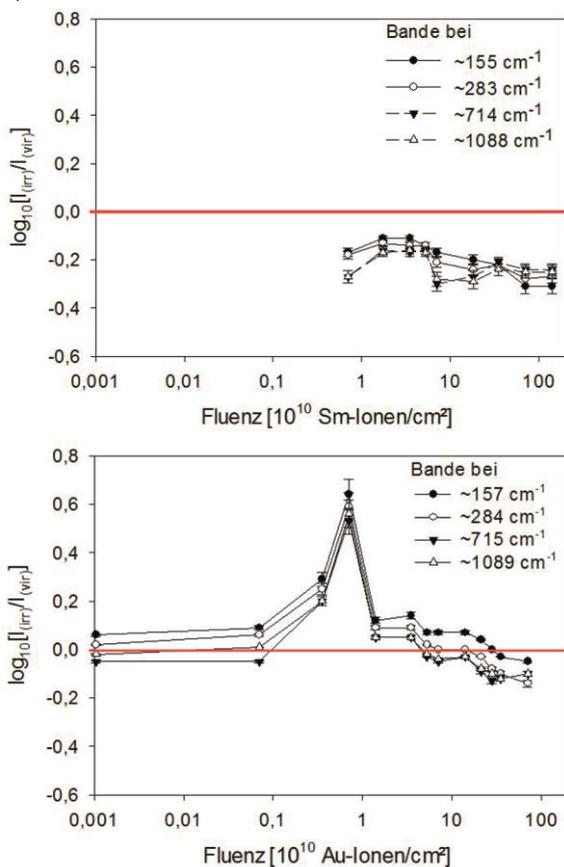


Abb. 7.16.: Normierte Ramanbandenintensitäten von farblosem Kalzit als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ und die der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$. Oben sind die Werte der Probe CCSm, unten die der Probe CCAu dargestellt. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. Zum besseren Vergleich wurde eine identische Skala gewählt, obwohl bei der Bestrahlung mit Sm-Ionen mit keinen so geringen Fluenzen bestrahlt wurde wie bei der Bestrahlung mit Au-Ionen.

Betrachtet man die Änderung der integrierten Fläche der Ramanbanden nach Bestrahlung mit beschleunigten Ionen, so zeigt sich auch hier für die Probe CCSm ein anderes Entwicklungsmuster, aufgetragen in Abhängigkeit der Fluenz, als für die Probe CCAu (Abb. 7.17.).

Bei der Probe CCSm sind alle Bandenflächen deutlich kleiner als bei der Probe CCAu und verringern sich nach initialer Bestrahlung mit $7 \times 10^9 \text{ Sm-Ionen/cm}^2$ signifikant. Die Änderungen der normierten integrierten Bandenflächen zeigen ein vergleichbares Muster wie die Änderungen der normierten Intensitäten. Insgesamt liegen die Werte der integrierten Bandenflächen der bestrahlten Probe immer unterhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe.

Bei der Probe CCAu gleicht das Muster der Änderungen der normierten integrierten Bandenflächen im Wesentlichen dem Muster der normierten Intensitäten. Ein Unterschied besteht darin, dass der Wert der normierten integrierten Bandfläche für den $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mod bei der höchsten Fluenz von $7 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ höher ist, als der entsprechende Wert für die nicht bestrahlte Probe. Für den $\nu_4(\text{CO}_3)$ Mod sinkt der Wert für die normierte integrierte Bandenfläche vergleichsweise stärker ab, als der Wert der normierten Intensität derselben Bande.

Ergebnisse und Diskussion Kalzit

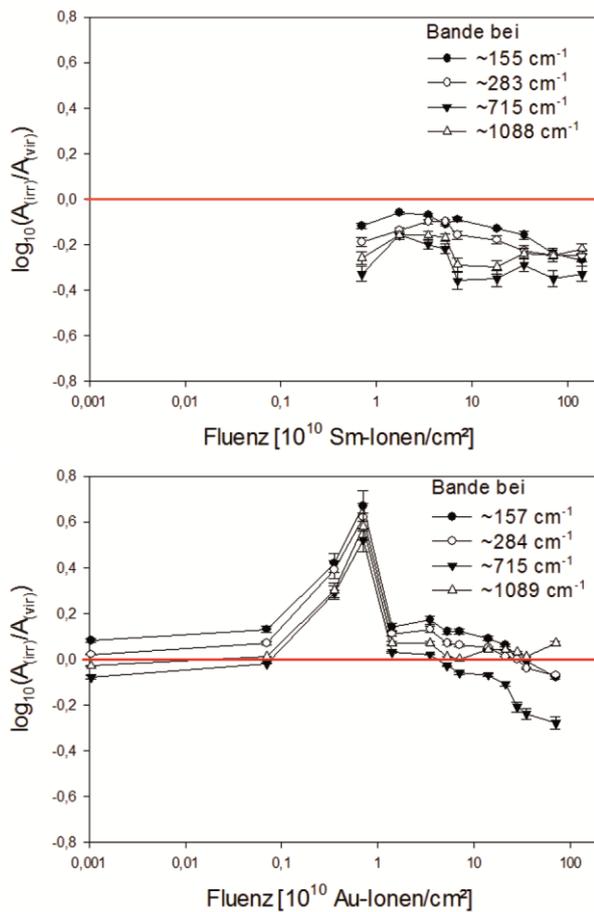


Abb. 7.17.: Normierte integrierte Flächen der Ramanbanden von farblosem Kalzit als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* T(Ca, CO $_3$) und die *internal modes* ν_4 und ν_1 (CO $_3$). Oben sind die Werte der Probe CCSm, unten die der Probe CCAu dargestellt. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. Zum besseren Vergleich wurde eine identische Skala gewählt, obwohl bei der Bestrahlung mit Sm-Ionen mit keinen so geringen Fluenzen bestrahlt wurde wie bei der Bestrahlung mit Au-Ionen.

Nachdem die Probe CCAu mit 7×10^9 Au-Ionen/cm 2 bestrahlt wurde, kann bei der Bande des ν_1 (CO $_3$) Mods (~ 1088 cm $^{-1}$) eine asymmetrische Schulterbildung beobachtet werden (Abb. 7.15.). Die Asymmetrie besteht insofern, als dass der Bereich hin zu kleineren Wellenzahlen stärker anwächst als die Schulter auf der anderen Bandenseite, hin zu höheren Wellenzahlen. Mit steigender Fluenz bildet sich die Schulter zunehmend aus. Die Bande des zweiten ν_1 (CO $_3$) Mods bei ~ 1066 cm $^{-1}$ wird dabei komplett überlagert.

Für beide Kristalle konnte ab einer bestimmten Fluenz die Entstehung einer neuen

Ramanbande beobachtet werden (Abb. 7.14., 7.15., 7.18.). Für CCSm liegt die Bande bei ~ 435 cm $^{-1}$ und ist ab einer Fluenz von $3,5 \times 10^{11}$ Sm-Ionen/cm 2 zu detektieren, für CCAu liegt die Bande bei ~ 438 cm $^{-1}$ und ist ab $3,5 \times 10^{10}$ Au-Ionen/cm 2 detektierbar. Die Intensität der neu entstandenen Bande nimmt für CCSm mit steigender Fluenz bis zur höchsten angewandten Fluenz von $1,4 \times 10^{12}$ Ionen/cm 2 zu. Für CCAu steigt die Intensität der neuen Ramanbande bis zu einer Fluenz von $3,5 \times 10^{11}$ Ionen/cm 2 an und fällt anschließend ab.

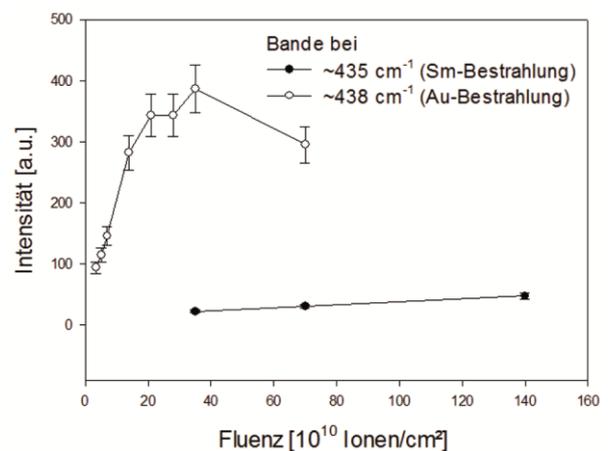


Abb. 7.18.: Absolute Intensitäten der neu entstandenen Ramanbanden (~ 435 und ~ 438 cm $^{-1}$) in farblosem Kalzit als Funktion der Fluenz, sowohl für Bestrahlung mit Sm-, als auch mit Au-Ionen dargestellt.

Im Gegensatz zu den bisher bekannten Banden des Ramanspektrums von Kalzit, ändert sich die Ramanshift bei den M3-Experimenten mit zunehmender Fluenz bei den neu entstandenen Banden (Abb. 7.19.). Die neue Bande, die bei der Probe CCSm ab einer Fluenz von $3,5 \times 10^{11}$ Sm-Ionen/cm 2 im Spektrum erscheint, verschiebt sich nach der Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von 7×10^{11} Sm-Ionen/cm 2 zu geringeren Werten, um sich nach dem nächsten und höchsten Bestrahlungsschritt von $1,4 \times 10^{12}$ Sm-Ionen/cm 2 wieder zu höheren Wellenzahlen zu verschieben. Die neu entstandene Bande bei ~ 438 cm $^{-1}$ im Spektrum der Probe CCAu verschiebt sich initial bis zu einer Fluenz von 7×10^{11} Au-Ionen/cm 2 hin zu höheren Wellenzahlen. Nach der Bestrahlung mit $1,4 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm 2 ist die Ramanshift

Ergebnisse und Diskussion Kalzit

um $7,4 \text{ cm}^{-1}$ hin zu geringeren Wellenzahlen verschoben, verglichen mit der vorherigen Position. Auf die nächsten vier Bestrahlungsschritte erfolgt erneut eine Verschiebung der Bande hin zu höheren Wellenzahlen, wobei sie für die drei höchsten angewandten Fluenzen im Fehler gleich liegt.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu testen, wurde 2016 erneut eine Probe (CCAull) des farblosen Kalzits mit Au-Ionen bestrahlt. Die angewandten Fluenzen lagen zwischen 6×10^8 und $1,2 \times 10^{12}$ Ionen/cm². Die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 7.20. dargestellt.

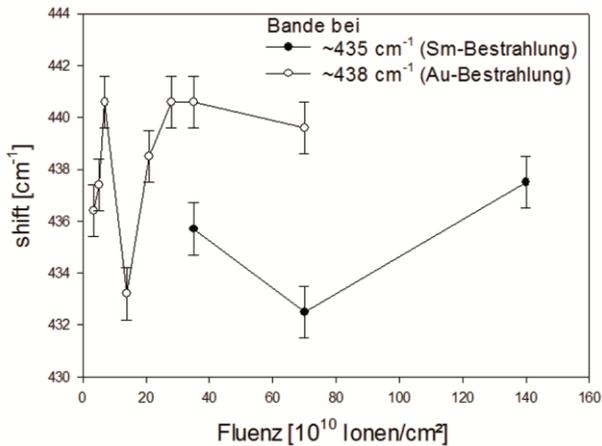


Abb. 7.19.: Ramanshift der neu entstandenen Ramanbanden (~ 435 und $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$) in farblosem Kalzit als Funktion der Fluenz.

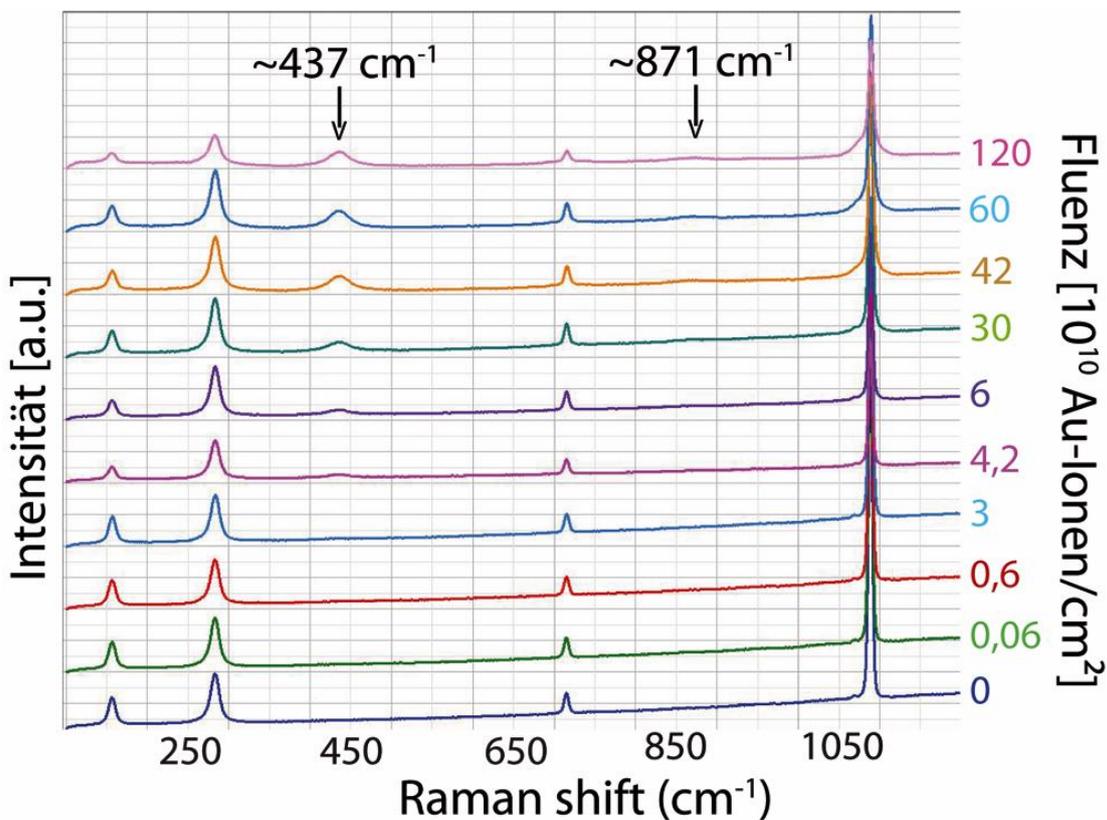


Abb. 7.20.: Ramanspektren von farblosem Kalzit (CCAull) aufgenommen vor und nach der Bestrahlung mit Au-Ionen und unterschiedlichen Fluenzen (in y-Richtung zunehmend dargestellt). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die neu entstandene Bande bei $\sim 437 \text{ cm}^{-1}$ und deren Oberschwingung bei 871 cm^{-1} sind mit einem Pfeil markiert.

Aus Ionenbestrahlung resultierende, korrelierbare Änderungen der FWHM und der Bandenlage hinsichtlich der eingesetzten Fluenzen sind nicht vorhanden. Zur quantitativen Analyse wurden die Werte der Intensitäten und die der integrierten Bandenflächen, wie oben beschrieben, normiert.

Die normierten Intensitätswerte liegen nach der Bestrahlung mit 6×10^8 Au-Ionen/cm² im Fehler gleich mit dem entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Nach der Bestrahlung mit 6×10^9 und 3×10^{10} Au-Ionen/cm² sind die normierten Intensitätswerte etwas geringer als die der unbestrahlten Probe. Nach der Bestrahlung mit $4,2 \times 10^{10}$ Au-Ionen/cm² nehmen die normierten Intensitätswerte ab, um bei der nächsthöheren Fluenz von 6×10^{10} Au-Ionen/cm² wieder geringfügig zuzunehmen. Dieser Trend verstärkt sich nach der Bestrahlung mit 3×10^{11} Au-Ionen/cm², wobei die Intensitätswerte des T(Ca, CO₃) Mods bei ~ 283 cm⁻¹ und des ν_4 (CO₃) Mods bei ~ 1089 cm⁻¹ über dem entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe liegen. Die Intensitätswerte nehmen nach der Bestrahlung mit $4,2 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² erneut ab. Der Intensitätswert für den T(Ca, CO₃) Mod bei ~ 283 cm⁻¹ liegt jedoch noch oberhalb und der Wert für den ν_4 (CO₃) Mod im Fehler gleich mit dem der nicht bestrahlten Probe. Für die nächsthöhere Fluenz von 6×10^{11} Au-Ionen/cm² ergeben sich nur kleine Änderungen der Intensitätswerte. Nach der Bestrahlung mit $1,2 \times 10^{12}$ Au-Ionen/cm² sind die Intensitätswerte deutlich geringer als die der nicht bestrahlten Probe. Sie liegen ungefähr im Bereich der Werte nach der Bestrahlung mit $4,2 \times 10^{10}$ Au-Ionen/cm² (Abb. 7.21.)

Betrachtet man die Änderungen der integrierten Flächen der Ramanbanden, so zeigen die entsprechenden normierten Werte ein ähnliches Muster, wie die der normierten Intensitäten. Im Unterschied dazu nimmt die integrierte Bandenfläche des ν_1 (CO₃) Mods nach der höchsten Fluenz von $1,2 \times 10^{12}$ Au-Ionen/cm² nicht ab, sondern bleibt im Fehler gleich dem Wert der Bestrahlung mit 6×10^{11} Au-Ionen/cm² (Abb. 7.21.).

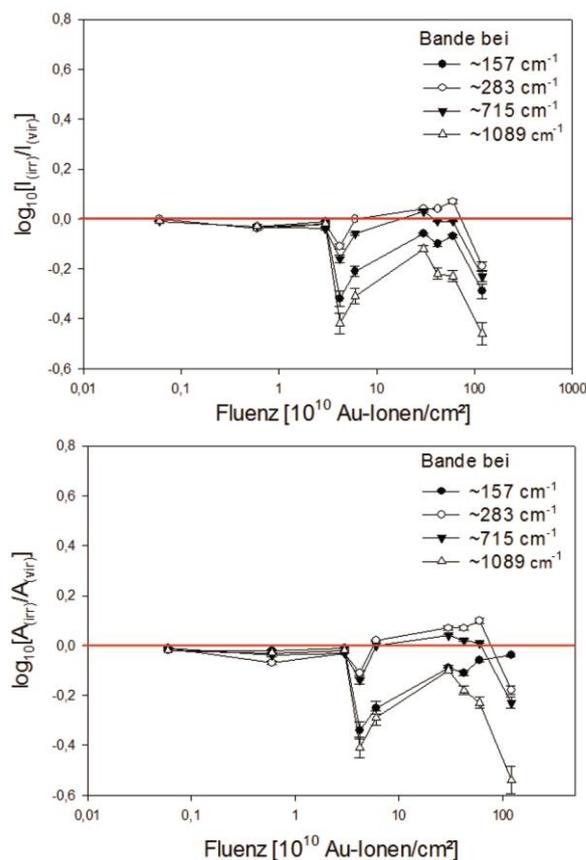
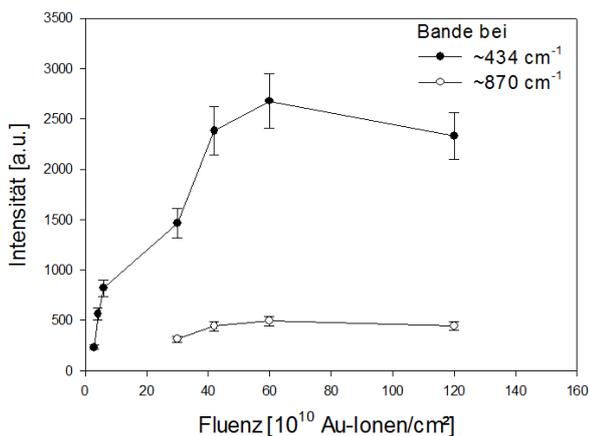


Abb. 7.21.: Normierte Ramanbandenintensitäten (oben) und integrierte Bandenflächen (unten) von farblosem Kalzit (CCAull) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* T(Ca, CO₃) (~ 157 und ~ 283 cm⁻¹) und die der *internal modes* ν_4 und ν_1 (CO₃) (~ 715 und ~ 1089 cm⁻¹). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

Nachdem die Probe CCAull mit 6×10^{10} Au-Ionen/cm² bestrahlt wurde, kann bei der Bande des ν_1 (CO₃) Mods (~ 1089 cm⁻¹) eine asymmetrische Schulterbildung beobachtet werden (Abb. 7.20.). Die Asymmetrie besteht auch hier insofern, als dass der Bereich hin zu kleineren Wellenzahlen stärker anwächst als die Schulter auf der anderen Bandenseite, hin zu höheren Wellenzahlen. In den Spektren, die nach der Bestrahlung mit Fluenzen zwischen 7×10^9 und $1,4 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² aufgenommen wurden, ist keine deutliche Ausprägung dieser Schulter zu erkennen. Nach der Bestrahlung mit höheren Fluenzen nimmt die Ausprägung der Schulter kontinuierlich zu und ist nach der Bestrahlung mit 7×10^{11} Au-Ionen/cm² deutlich ausgeprägt. Die Bande des zweiten ν_1 (CO₃) Mods bei ~ 1066 cm⁻¹ wird auch hier deshalb komplett überlagert.

Nach der Bestrahlung mit 3×10^{10} Au-Ionen/cm² konnte die Entstehung einer neuen Bande bei ~ 434 cm⁻¹ beobachtet werden. Die Intensität dieser neuen Bande steigt mit zunehmender Fluenz erst mäßig, nach der Bestrahlung mit 3×10^{10} Au-Ionen/cm² sprunghaft an. Der Intensitätswert nimmt nach der Bestrahlung mit $4,2 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² weiter zu und liegt im Fehler gleich mit den Intensitätswerten der beiden nächsthöheren Fluenzen (6×10^{11} und $1,2 \times 10^{12}$ Au-Ionen/cm²). Ab einer Fluenz von 3×10^{11} Au-Ionen/cm² ist bei 870 cm⁻¹ die Oberschwingung der neu entstandenen Bande im Ramanpektrum des farblosen Kalzits zu beobachten. Nach Bestrahlung mit $4,2 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² steigt die Intensität sprunghaft an und liegt im Fehler gleich mit den Intensitätswerten der beiden nächsthöheren Fluenzen (Abb. 7.20. und 7.22.).



Die Ramanshift der neu entstandenen Banden ändern sich, im Gegensatz zur Shift der bisher bekannten Banden, auch hier mit zunehmender Fluenz (Abb. 7.22). Nachdem die Bande erstmals nach der Bestrahlung mit 3×10^{10} Au-Ionen/cm² detektiert werden kann, verschiebt sie sich nach den darauf folgenden drei Bestrahlungsschritten zu höheren Wellenzahlen und liegt für diese drei Fluenzen im Fehler gleich. Nach der Bestrahlung mit $4,2 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² verschiebt sich die Bande hin zu noch höheren Wellenzahlen. Diese Position bleibt auch für die beiden darauf folgenden Bestrahlungsschritte mit den beiden höchsten Fluenzen im Fehler gleich.

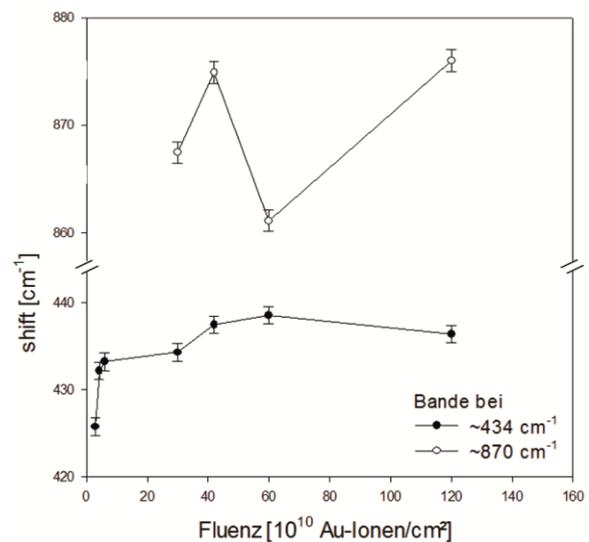


Abb. 7.22.: Absolute Intensitäten (links) und Ramanshift (rechts) der neu entstandenen Ramanbanden in farblosem Kalzit (CCAull) bei ~ 434 cm⁻¹ und ihrer Oberschwingung bei ~ 870 cm⁻¹, als Funktion der Fluenz.

7.2.2.2. Gelber Kalzit

Da der gelbe Kalzit Auffälligkeiten im Ramanspektrum hinsichtlich der Bandenverteilung zeigt und auch die Spaltbarkeit im Vergleich zu den anderen Kalziten auffällig

ist, wurde eine Probe des gelben Kalzits (CYAu) am M3-Experimentierplatz der GSI mit Au-Ionen bestrahlt. Die dazugehörigen Spektren der *in-situ* Ramanmessungen sind in Abbildung 7.23. dargestellt.

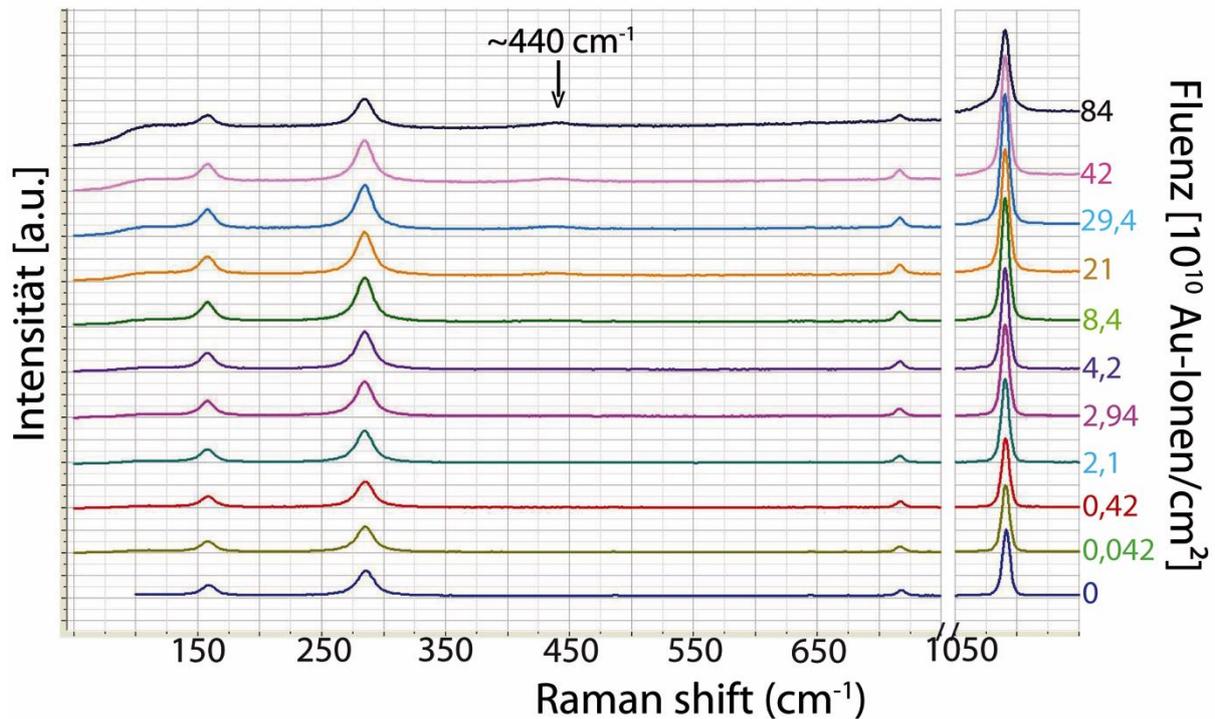


Abb. 7.23.: Ramanspektren von gelbem Kalzit (CYAu) aufgenommen vor und nach der Bestrahlung mit unterschiedlichen Fluenzen (in y-Richtung zunehmend dargestellt). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die neu entstandene Bande bei $\sim 440\text{ cm}^{-1}$ ist mit einem Pfeil markiert.

Die durch die Ionenbestrahlung hervorgerufenen Materialveränderungen sind hier, wie auch im farblosen Kalzit, durch Änderungen in der Intensität sowie Änderungen der integrierten Bandenfläche gekennzeichnet. Die Variationen der Ramanshift und der FWHM liegen innerhalb des Fehlers. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte der Intensitäten und die Werte der integrierten Bandenflächen, wie in Kapitel 7.2.1.1. beschrieben, normiert. Zur besseren Veranschaulichung sind die normierten Intensitätswerte und die Werte der integrierten Bandenflächen logarithmisch aufgetragen.

Die normierten Intensitätswerte steigen mit zunehmender Fluenz und erreichen das Maximum bei einer Fluenz von $2,9 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm². Bei der nächsthöheren angewandten Fluenz von $4,2 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² sinken die Intensitätswerte geringfügig und nach Bestrahlung mit 8×10^{11} Au-Ionen/cm² signifikant. Der normierte Intensitätswert für den $\nu_4(\text{CO}_3)$ Mod bei $\sim 717\text{ cm}^{-1}$ ist bei der höchstangewandten Fluenz im Fehler gleich mit dem Wert der nicht bestrahlten Probe. Die

Intensitätswerte der anderen Banden liegen nach der Bestrahlung durchgehend oberhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe. Die Moden der Gitterschwingungen zeigen nach Bestrahlung das gleiche Änderungsmuster wie die *internal modes* (Abb. 7.24.).

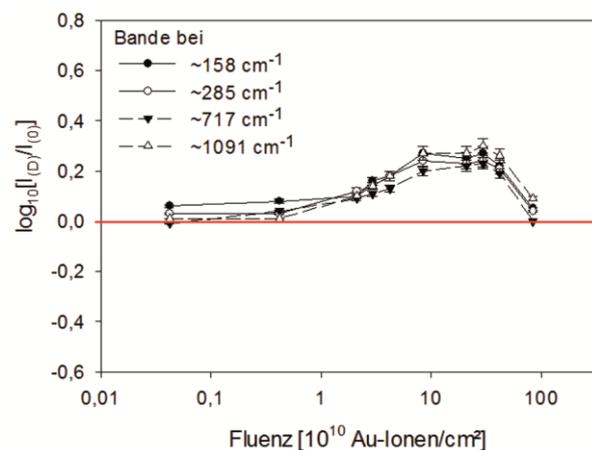


Abb. 7.24.: Normierte Ramanbandenintensitäten in gelbem Kalzit (CYAu) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 158 und $\sim 285\text{ cm}^{-1}$) und die *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 717 und $\sim 1091\text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

Die Änderungen der Werte der normierten integrierten Bandenflächen zeigen für die Probe CYAu ein vergleichbares Muster wie die Änderungen der normierten Intensitäten. Die Werte der integrierten Bandenflächen nach der Bestrahlung liegen für fast alle Schwingungsmoden oberhalb des Wertes vor der Bestrahlung. Die Werte des $\nu_4(\text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 717 \text{ cm}^{-1}$ bilden dabei eine Ausnahme und liegen nach der Bestrahlung mit $4,2 \times 10^8$ und $4,2 \times 10^9 \text{ Au-Ionen/cm}^2$ im Fehler gleich und nach der Bestrahlung mit $8,4 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ unterhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe (Abb. 7.25.).

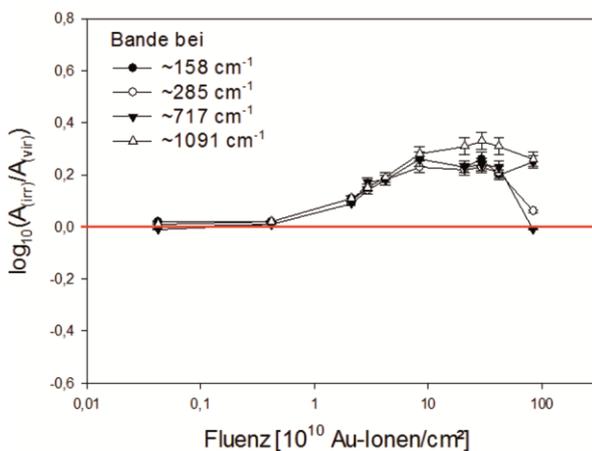


Abb. 7.25.: Normierte Werte der integrierten Bandenflächen in gelbem Kalzit (CYAu) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die *lattice modes* T(Ca, CO_3) (~ 158 und $\sim 285 \text{ cm}^{-1}$) und die *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 717 und $\sim 1091 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

Im Ramanspektrum der Probe CYAu kann nach der Bestrahlung mit $8,4 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ bei der Bande des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods ($\sim 1091 \text{ cm}^{-1}$) ebenfalls eine asymmetrische Schulterbildung beobachtet werden (Abb. 7.22.). Die Asymmetrie besteht auch hier darin, dass der Bereich hin zu kleineren Wellenzahlen stärker anwächst als die Schulter auf der anderen Bandenseite, hin zu höheren Wellenzahlen. Mit steigender Fluenz bildet sich die Schulter zunehmend aus. Die Bande des zweiten $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 1066 \text{ cm}^{-1}$ wird dabei komplett überlagert.

Zusätzlich kann nach Bestrahlung mit dieser Fluenz ($8,4 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$) die Entstehung einer neuen Bande bei $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$

beobachtet werden. Die Intensität dieser neuen Ramanbande nimmt mit steigender Fluenz stark zu (Abb. 7.26.).

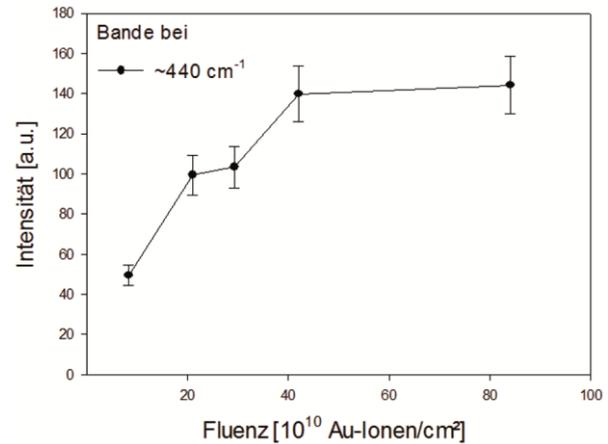
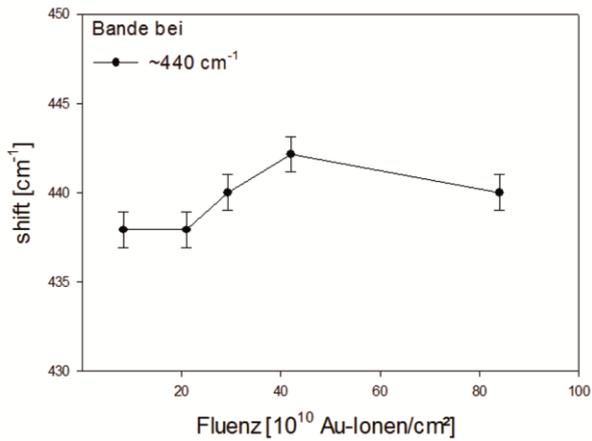


Abb. 7.26.: Absolute Intensitäten der neu entstandenen Ramanbande ($\sim 440 \text{ cm}^{-1}$) in gelbem Kalzit (CYAu) als Funktion der Fluenz.

Die neu entstandene Bande bei $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ im Ramanspektrum der Probe CYAu zeigt, im Gegensatz zu den bisher bekannten Banden, Änderungen in der Ramanshift mit zunehmender Fluenz (Abb. 7.27.). Die Bande ist ab einer Fluenz von $8,4 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ detektierbar und verbleibt nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von $2,1 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ auf ihrer Position. Nach den beiden darauffolgenden Bestrahlungsschritten verschiebt sich die Bande jeweils geringfügig hin zu höheren Wellenzahlen. Nach Bestrahlung mit der höchsten angewandten Fluenz von $8,4 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ verschiebt sich die Bande zu geringeren Wellenzahlen.

Ergebnisse und Diskussion Kalzit



Um auch hier die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu testen, wurde 2016 erneut eine Probe (CYAuII) des gelben Kalzits mit Au-Ionen bestrahlt. Die angewandten Fluenzen lagen zwischen 6×10^8 und $1,2 \times 10^{12}$ Ionen/cm 2 . Die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 7.28. dargestellt.

Abb. 7.27.: Ramanshift der neu entstandenen Ramanbande im gelben Kalzit (CYAu), als Funktion der Fluenz.

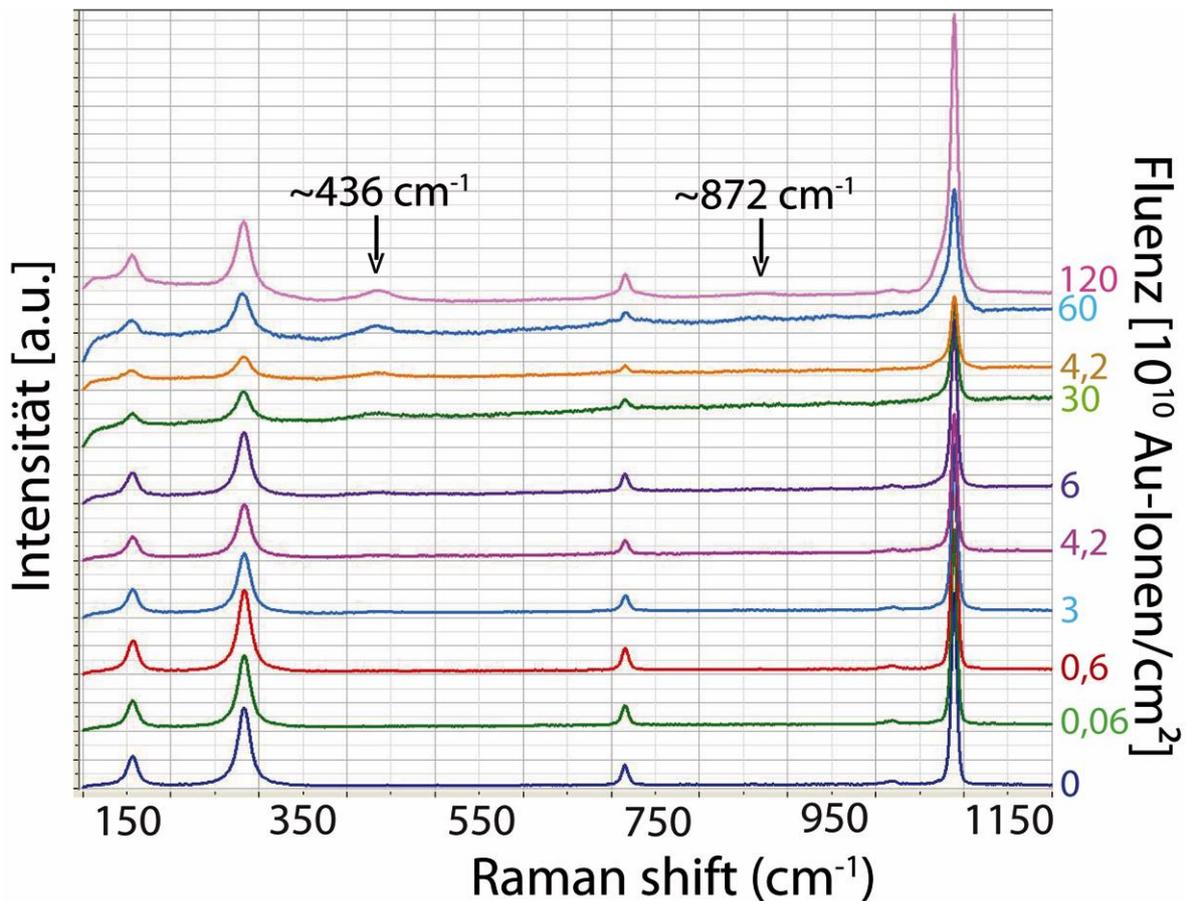


Abb. 7.28.: Ramanspektren von gelbem Kalzit (CYAuII) aufgenommen vor und nach der Bestrahlung mit Au-Ionen und unterschiedlichen Fluenzen (in y-Richtung zunehmend dargestellt). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die neu entstandene Bande bei $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$ und deren Oberschwingung bei 872 cm^{-1} sind mit einem Pfeil markiert.

Korrelierbare Änderungen der FWHM und der Bandenlage hinsichtlich der eingesetzten Fluenzen sind nicht vorhanden. Zur quantitativen Analyse wurden die Werte der Intensitäten und die der integrierten Bandenflächen, wie oben beschrieben, normiert.

Die normierten Intensitätswerte des $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 157 \text{ cm}^{-1}$ und des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods ($\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$) liegen nach der Bestrahlung mit $6 \times 10^8 \text{ Au-Ionen/cm}^2$ im Fehler gleich mit dem entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Die normierten Intensitätswerte des $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 283 \text{ cm}^{-1}$ und des $\nu_4(\text{CO}_3)$ Mods ($\sim 716 \text{ cm}^{-1}$) liegen unterhalb des Wertes der unbestrahlten Probe. Nach der Bestrahlung mit 6×10^9 liegen die normierten Intensitätswerte aller betrachteten Moden leicht oberhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe und sinken für die beiden nächsthöheren Fluenzen (3×10^{10} und $4,2 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$) unter diesen Wert ab. Nach der Bestrahlung mit $6 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ steigen die Intensitätswerte leicht an und fallen für alle betrachteten Moden für die beiden nächsthöheren Fluenzen (3×10^{11} und $4,2 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$) deutlich ab, wobei sich der Intensitätswert des $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 157 \text{ cm}^{-1}$ am wenigsten stark ändert. Nach der Bestrahlung mit $6 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ steigen die Intensitätswerte aller betrachteten Moden an. Der Wert für den $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ Mod bei $\sim 157 \text{ cm}^{-1}$ liegt dabei höher als der entsprechende Wert der nicht bestrahlten Probe. Für die nachfolgende Fluenz ($1,2 \times 10^{12} \text{ Au-Ionen/cm}^2$) bleibt der Intensitätswert des $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 157 \text{ cm}^{-1}$ im Fehler gleich. Die Intensitätswerte aller anderen betrachteten Moden steigen weiter an, wobei die Werte des ν_4 und des $\nu_1(\text{CaCO}_3)$ Mods oberhalb des entsprechenden Wertes der nicht bestrahlten Probe liegen. Somit liegt nur der Intensitätswert für den $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ Mod bei $\sim 283 \text{ cm}^{-1}$ unterhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe (Abb. 7.29.)

Betrachtet man die Änderung der integrierten Fläche der Ramanbanden, so zeigen die entsprechenden normierten Werte ein ähnliches Muster, wie die der normierten

Intensitäten. Im Unterschied dazu sind es die Werte des $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 283 \text{ cm}^{-1}$, die nach der Bestrahlung mit den beiden höchsten Fluenzen (6×10^{11} und $1,2 \times 10^{12} \text{ Au-Ionen/cm}^2$) oberhalb der entsprechenden Werte der nicht bestrahlten Proben liegen. Ein weiterer Unterschied zu dem Muster der Änderungen der normierten Intensitäten ist, dass nach Anwendung der höchsten Fluenz nur der Wert des $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 283 \text{ cm}^{-1}$ oberhalb des entsprechenden Wertes der nicht bestrahlten Probe liegt und die Werte der restlichen betrachteten Moden darunter (Abb. 7.30.).

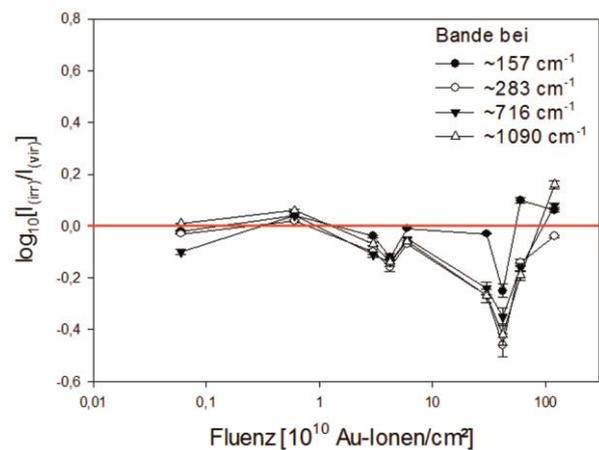


Abb. 7.29.: Normierte Ramanbandenintensitäten von gelbem Kalzit (CYAull) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 157 und $\sim 283 \text{ cm}^{-1}$) und die der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 716 und $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

Nachdem die Probe CYAull mit $6 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ bestrahlt wurde, bildet sich hier ebenfalls bei der Bande des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods ($\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$) eine asymmetrische Schulter (Abb. 7.28.). Die Asymmetrie besteht auch in diesem Fall darin, dass der Bereich hin zu kleineren Wellenzahlen stärker anwächst als die Schulter auf der anderen Bandenseite, hin zu höheren Wellenzahlen. Mit steigender Fluenz bildet sich die Schulter zunehmend aus. Die Bande des zweiten $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 1066 \text{ cm}^{-1}$ wird dabei komplett überlagert.

Ergebnisse und Diskussion Kalzit

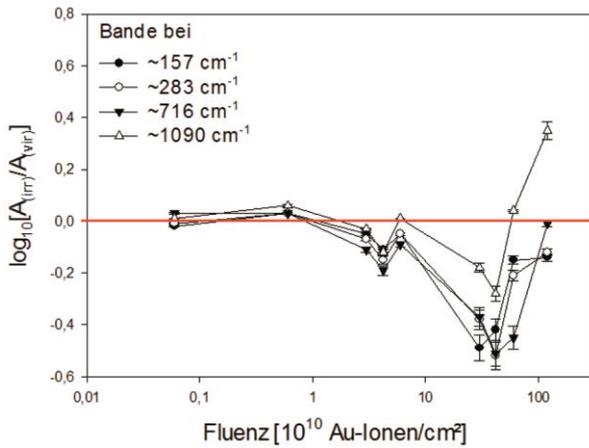


Abb. 7.30.: Werte der normierten integrierten Bandenflächen von gelbem Kalzit (CYAull) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 157 und $\sim 283 \text{ cm}^{-1}$) und die der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 716 und $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

Nach der Bestrahlung mit $3 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ wird im Ramanspektrum des gelben Kalzits (CYAull) eine neue Bande bei $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar (Abb. 7.28., 7.31.). Der Intensitätswert dieser neuen Bande fällt nach dem nächsten Bestrahlungsschritt ($4,2 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$) leicht ab und steigt nach der Bestrahlung mit 6×10^{10} und $3 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ deutlich an. Nach der Bestrahlung mit $4,2 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ fallen die Werte wieder ab, um nach dem darauffolgenden Bestrahlungsschritt ($6 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$) massiv anzusteigen. Nach Bestrahlung mit der höchsten angewandten Fluenz von $1,2 \times 10^{12} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ fallen die Intensitätswerte der neu entstandenen Bande stark ab.

Ab einer Fluenz von $6 \times 10^{11} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ ist bei $\sim 872 \text{ cm}^{-1}$ die Oberschwingung dieser neu entstandenen Bande im Ramanspektrum des gelben Kalzits zu beobachten. Nach dem darauffolgenden Bestrahlungsschritt ($1,2 \times 10^{12} \text{ Au-Ionen/cm}^2$) sind die Intensitätswerte dezimiert (Abb. 7.28. und 7.31.).

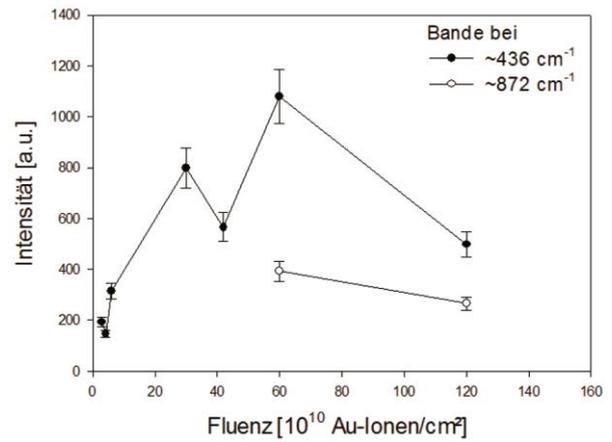


Abb.: 7.31.: Werte der absoluten Intensitäten der neu entstandenen Ramanbande ($\sim 436 \text{ cm}^{-1}$) im gelben Kalzit (CYAull) und ihrer Oberschwingung ($\sim 872 \text{ cm}^{-1}$), als Funktion der Fluenz.

Die neu entstandene Bande im Spektrum der Probe CYAull zeigt im Gegensatz zu den bisher bekannten Banden Änderungen in der Ramanshift mit zunehmender Fluenz (Abb. 7.32.). Nachdem die Bande nach der Bestrahlung mit $3 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ erstmals im Spektrum detektiert werden kann, verschiebt sie sich nach dem darauf folgenden Bestrahlungsschritt um $12,2 \text{ cm}^{-1}$ hin zu höheren Wellenzahlen. Für die nächsthöhere Fluenz von $6 \times 10^{10} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ verbleibt die Bande auf ihrer momentanen Position. Die drei darauf folgenden Bestrahlungsschritte bewirken, dass sich die Bande nach jedem Schritt zu geringeren Wellenzahlen verschiebt. Nach der höchsten angewandten Fluenz von $1,2 \times 10^{12} \text{ Au-Ionen/cm}^2$ ist die Bande wieder zu höheren Wellenzahlen verschoben.

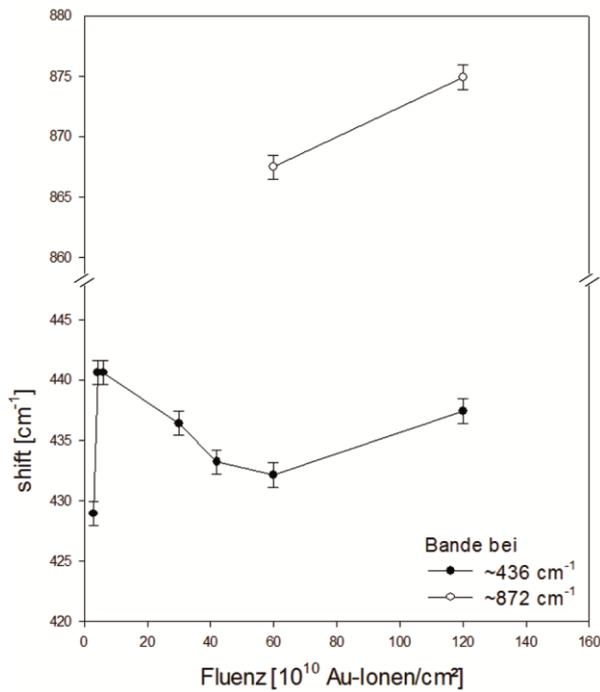


Abb. 7.32.: Ramanshift der neu entstandenen Ramanbande ($\sim 436 \text{ cm}^{-1}$) und deren Oberschwingung ($\sim 872 \text{ cm}^{-1}$) in farblosem Kalzit (CYAull), als Funktion der Fluenz.

7.3. Mögliche Ursachen der neu entstandenen Ramanbande

7.3.1. Ramanspektrum von Marmor

Um die aus der Ionenbestrahlung resultierenden Bandenneubildung im Ramanspektrum von Kalzit zuordnen zu können, wurden tordierte, gescherte und deformierte Proben von thermisch überprägten Kalziten (Marmor) gemessen, die dankenswerterweise von Herrn Dr. E. Rybacki, GFZ Potsdam, zur Verfügung gestellt wurden. Die Spektren sind in Abbildung 7.33. dargestellt. Eine Bande im Bereich der Wellenzahl von $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$ konnte dabei nicht detektiert werden.

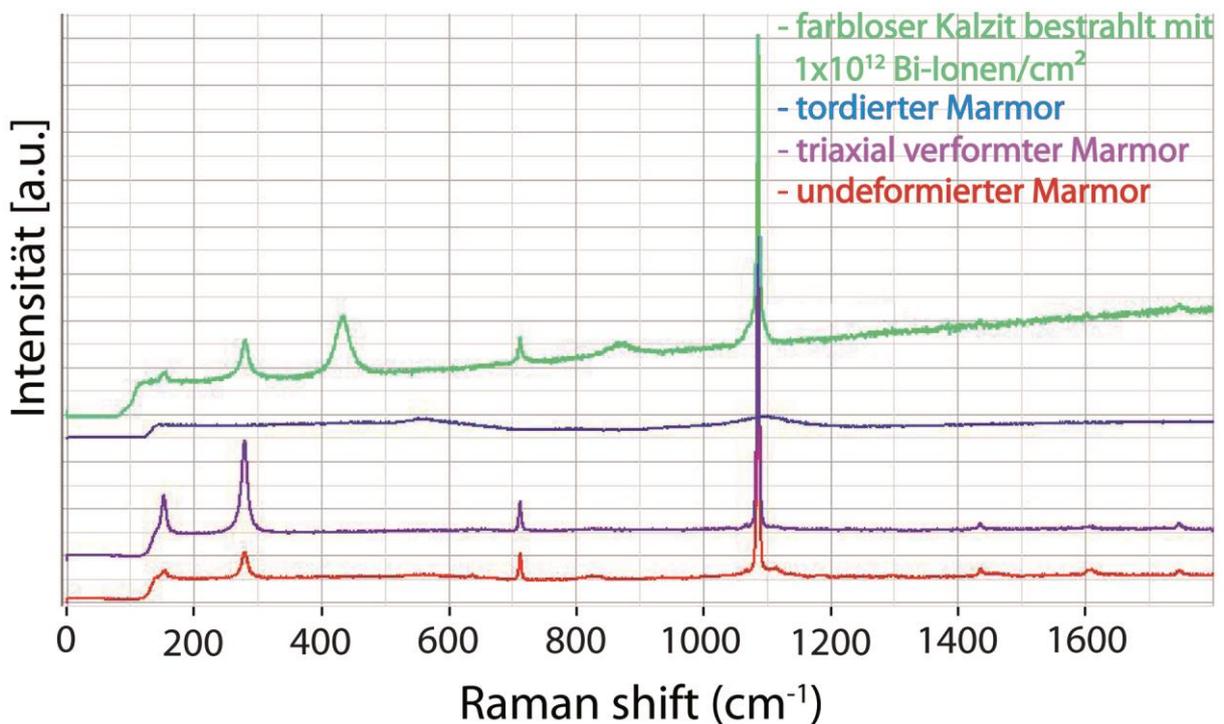


Abb. 7.33: Darstellung der Ramanspektren der deformierten, gescherten und tordierten Marmorproben sowie einer mit $1 \times 10^{12} \text{ Bi-Ionen/cm}^2$ bestrahlten, farblosen Kalzitprobe.

7.3.2. Ramanspektrum von Kalziumoxid

Zur Verifizierung neu entstehender Ramanbanden im Spektrum des bestrahlten Kalzits wurde gepresstes CaO Pulver (Hersteller: s3-chemicals, CAS-Nummer: 1305-78-8) mit dem konventionellen konfokalen Ramanspektrometer der GSI analysiert. Keines der beiden aufgenommenen Spektren zeigt eine Ramanbande zwischen 400 und 500 cm^{-1} . Der relevante Ausschnitt zweier Spektren ist in Abb. 7.34. dargestellt. Die unterschiedliche Ausprägung der Spektren resultiert vermutlich aus Anisotropieeffekten.

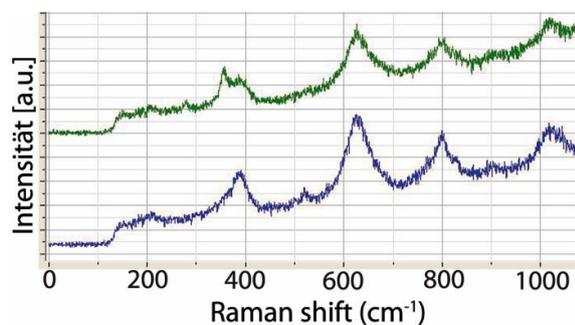


Abb. 7.34.: Ausschnitt zweier Ramanspektren von CaO. Im Bereich zwischen 400 und 450 cm^{-1} sind keine Banden vorhanden.

7.4. Zusammenfassung und Diskussion

Die Ramanspektren der untersuchten nicht bestrahlten Kalzitproben zeigen alle die in Tabelle 7-1 aufgeführten charakteristischen sieben Banden der entsprechenden Schwingungsmoden.

Die Daten der Ramanmessungen belegen, dass der anisotrope Charakter von Kalzit Auswirkungen auf das entsprechende Spektrum hat. Die Spektren zeigen eine unterschiedliche Ausprägung abhängig davon, in welchem Winkel der Kristall innerhalb einer Ebene rotiert wird. Die durch die spektroskopischen Messungen erhaltenen Ergebnisse (Abb. 7.2., 7.3., 7.4.) zeigen, dass die Intensität und die integrierte Fläche der Ramanbanden variiert, je nachdem, in welchem Winkel

das Kristallgitter zum Laser liegt. Dabei zeigen die aufgetragenen Daten der Gitterschwingungsmoden (~ 154 und ~ 281 cm^{-1}) ein anderes Muster als die der internen Schwingungsmoden (~ 712 und ~ 1087 cm^{-1}) (Abb. 7.2., 7.3., 7.4), was zur Annahme führt, dass unterschiedliche Arten von Schwingungsmoden auf verschiedene Weise von den anisotropen Eigenschaften beeinflusst werden. Gillet et al. (1993) haben ebenfalls einen Unterschied bei Gitter- und internen Schwingungsmoden festgestellt. Dieser bezog sich darauf, dass die Moden der Gitterschwingungen wesentlich sensibler auf Druck- und Temperaturänderungen reagieren als die internen Schwingungsmoden der Karbonylgruppen im Ramanspektrum von Kalzit.

Die Analyse der unterschiedlich farbigen Kalzite ergab, dass der gelbe Kalzit eine zusätzliche Bande bei ~ 1017 cm^{-1} im Ramanspektrum aufweist. Da die chemische Analyse des gelben Kalzits eine im Vergleich zu den anderen Kalziten erhöhte Schwefelkonzentration (0,38 Gew.%) ergab, ist diese Bande vermutlich auf den $\nu_1(\text{SO}_4)$ Schwingungsmod [Nagabhushana et al. 2009, Buzgar et al. 2009(2)] zurückzuführen. Des Weiteren geben die Heizexperimente einen Hinweis darauf, dass die Farbe des gelben und blauen Kalzits aus Farbzentren resultiert und nicht aus der chemischen Zusammensetzung.

Die Auswertung der Ramanmessungen der am X0 bestrahlten Proben zeigt nach der Bestrahlung mit der kleinsten Fluenz von 1×10^6 Bi-Ionen/ cm^2 eine Abnahme der Intensitätswerte und der Werte der integrierten Bandenflächen. Die Werte der Experimentreihe des farblosen Kalzits (Cf1-5, 9-16) zeigen insgesamt den erwarteten Zusammenhang von abnehmender Bandenintensität und abnehmenden integrierten Flächenwerten sowie zunehmender FWHM mit zunehmender Fluenz. Somit ist das die einzige Experimentreihe von allen in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten, die den er-

warteten Zusammenhang von Fluenz und Änderung des Ramanspektrums widerspiegelt. Die Werte der Experimentreihe des gelben Kalzits sind weniger gut mit den Fluenzen korrelierbar und zeigen keinen exponentiellen Verlauf in Zusammenhang mit steigender Fluenz. Dies resultiert vermutlich aus den in Kapitel 7.1.1. beschriebenen Anisotropieeffekten.

Die individuellen Änderungen in den Ramanspektren der bestrahlten Kalzitproben sind zum einen von der Ladung und Geschwindigkeit des jeweiligen Projektilions sowie von den Eigenschaften des Zielmaterials abhängig [Fleischer et al. 1975]. Da dies in Zusammenhang mit dem elektronischen und nuklearen Energieverlust steht, der für jedes Ion im jeweiligen Material individuell ist, bedarf es für die Änderungen in den jeweiligen Spektren durch Bestrahlung mit unterschiedlichen Ionen auch unterschiedlicher Fluenz.

Zum anderen scheint eine Orientierungsabhängigkeit zu bestehen, was vor allem in den Spektren der Kalzite deutlich wird, die in zwei Experimenten mit Au-Ionen bestrahlt wurden. Bei den entsprechenden Experimenten waren alle Geräte- und Bestrahlungsparameter gleich, weshalb angenommen wird, dass die Kristallorientierung bei den jeweiligen Experimenten nicht exakt gleich war und aufgrund dessen die Ergebnisse voneinander abweichen.

Die Auswertung der Ramanmessungen zeigen für den gelben Kalzit geringfügig höhere Wellenzahlen der einzelnen Banden im Vergleich zum farblosen Kalzit. Da dies bei der Wiederholung des Experiments ebenfalls der Fall ist, ist anzunehmen, dass die geringfügige Verschiebung der Ramanbanden zu höheren Werten auf den erhöhten Mg-Gehalt (1,01 Gew.% gegenüber 0,22 Gew.% Mg beim farblosen Kalzit) zurückzuführen ist [Wehrmeister et al. 2010].

Die Lage der Ramanbanden (*shift*) weist geringfügige Abweichungen auf,

wenn man die einzelnen Proben miteinander vergleicht. Da dies der Fall ist, obwohl sowohl die Proben des farblosen als auch die Proben des gelben Kalzits jeweils aus dem gleichen Handstück hergestellt wurden, resultieren diese Abweichungen vermutlich aus Variationen in der stofflichen Zusammensetzung des Handstücks und/oder aus einer Unordnung der Kristallstruktur (Nagabushana et al. 2008).

Die nach der Bestrahlung auftretende Intensitätszunahme der Ramanbanden bei vier von fünf Proben (CCAu, CCAuII, CYAu und CYAuII) entspricht nicht den bisher bekannten Ergebnissen, dass sich im Allgemeinen die Intensitäten mit zunehmender Fluenz verringern. Da bei allen Messungen die Frequenz (ν) und die Intensität (I) des Lasers identisch war, könnte eine mögliche Erklärung für die Intensitätszunahme sein, dass sich die Polarisierbarkeit geändert hat, davon ausgehend, dass die Anzahl der dem anregenden Laser exponierten Moleküle konstant geblieben ist. Dies wiederum würde bedeuten, dass sich der Feldeffekt, der durch die jeweilige Ladung des Projektilions erzeugt wird, geändert hat. Eine von Nagabushana et al. (2009) angestoßene Überlegung ist, dass die durch den elektronischen Energieverlust (dE/dx)_e in die Probe eingebrachte Energie bei höheren Fluenzen ausreicht, um während der Bestrahlung mit beschleunigten Schwerionen sogenannte Rekombinationszentren zu bilden. Überwiegt dieser Prozess gegenüber dem der Zerstörung von $(\text{CO}_3)^{2-}$ Molekülen und der damit in Zusammenhang stehenden Intensitätsabnahme der Ramanbanden, so könnte dies die Zunahme der Ramanbandenintensitäten erklären. Diese Annahme wird durch die Aussage von Bolse & Avasthi (2006) gestärkt, welche ebenfalls die Möglichkeit der Restrukturierung im Nanometerbereich erwähnen. Dies sei dann gegeben, wenn ausreichend hohe Energien, in der Größenordnung wie sie für die Ionenspur-

bildung nötig sind, ins System eingebracht werden.

Obwohl bei den obengenannten Proben die Bandenintensität nach Bestrahlung mit geringen Fluenzen ansteigt, gibt es bei jeder Probe einen Schwellwert in Bezug auf die Defektkonzentration, ab welcher die Intensität der Ramanbanden mit steigender Fluenz kontinuierlich sinkt. Die Intensitätsabnahme der Banden resultiert aus der Zerstörung der $(\text{CO}_3)^{2-}$ Moleküle [Nagabhushana et al. 2009] und durch Zerbrecen der $-\text{C}-\text{C}$ und $-\text{C}=\text{C}$ Bindungen [Nagabhushana et al. 2008]. Die Intensitätsabnahme kann auch ein Hinweis auf Amorphisierung sein [Nagabhushana 2008]. Da die Intensitätsabnahme nicht für alle Banden im Kalzitspektrum gleich ist, scheint eine unterschiedliche Sensibilität der jeweiligen Schwingungsmoden in Bezug auf Ionenbestrahlung vorzuliegen.

Bei der Probe CCAu scheint es, als ob die im Diagramm aufgetragenen Intensitäts- und integrierten Flächenwerte der Ramanbanden einen experimentellen Fehler bis zu einer Fluenz von 1×10^9 Au-Ionen/cm² abbilden.

In den Ramanspektren aller bestrahlten Kalzitproben, außer in jener farblosen Kalzitprobe, die mit Sm-Ionen bestrahlt wurde (CCSm), zeichnet sich ab einer bestimmten Fluenz entweder eine Verbreiterung der Basis der Bande des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods bei ~ 1087 cm⁻¹ ab (Experimentierreihe Cf1-5 und 9-16, Cy1-5 und 9-16) oder die Entstehung einer asymmetrischen Schulter, welche hin zu kleineren Wellenzahlen deutlicher ausgeprägt ist. Dies lässt sich damit erklären, dass die C-Bindungen im Kalzit durch die Ionenbestrahlung aufgebrochen werden und die dadurch freiwerdenden C-Atome zu internem Stress beitragen. Dies führt zur Verbreiterung der Banden [Nagabhushana et al. 2008]. Eine detaillierte Auswertung der Schulterbildung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen.

Da hinsichtlich der Lage der bekann-

ten Ramanbanden keine Änderungen beobachtet werden konnten, kann festgestellt werden, dass die Ionenbestrahlung auch dahingehend keine Strukturänderung verursacht, als dass sich Aragonit oder Vaterit bilden würde [Wehrmeister et al. 2010, Dandeu et al. 2006, Behrens et al. 1995].

In den Ramanspektren der bestrahlten Kalzitproben kann ab einer bestimmten Fluenz eine neue Bande bei ~ 436 cm⁻¹ detektiert werden. Bei der Experimentierreihe Cf1-5 und 9-16, CCAull, Cy1-5 und 9-16 und CYAull kann ab einer bestimmten Fluenz zudem die entsprechende Oberschwingung bei ~ 868 cm⁻¹ detektiert werden (Tab. 7-2). Dies bestätigt die Messergebnisse von Dederer (2015) und Pabst et al. (2011). Dass diese Beobachtung von Nagabhushana et al. (2008, 2009) nicht gemacht wurde, könnte damit in Zusammenhang stehen, dass bei deren Experimenten wesentlich geringere Energien verwendet wurden (120 MeV statt 4,8 MeV/n bzw. 720 MeV (Sm-Ionen), 945,6 MeV (Au-Ionen) und 1003,2 MeV (Bi-Ionen)). Wie die Messungen in Kapitel 7.3.1. belegen, kann die neue Bande bei ~ 436 cm⁻¹ nicht auf kristallinterne Scherspannungen oder Drehungen zurückgeführt werden. Die Bande kann weder den bekannten Schwingungsmoden von CaC_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Padanyi 1970], CH_x , $\text{C}=\text{C}$, CO [Otting 1952], CO_2 , O_2 noch dem selbst gemessenen Spektrum von CaO (Abb. 7.33.) zugeordnet werden. Die Annahme von Pabst et al. (2011), dass es durch die strahlungsinduzierten Strukturschäden zur Bildung von CaO kommt, kann nicht bestätigt werden, da die entsprechenden Schwingungsmoden nicht detektiert werden konnten. Auch theoretische Modellberechnungen basierend auf der Software Gaussian 0.9, die dankenswerterweise von Dr. B. Martin des Instituts für anorganische Chemie der Universität Heidelberg durchgeführt wurden, konnten keine eindeutige Lösung hervorbringen. Eventuell resultiert die neue Bande bei ~ 436 cm⁻¹ im

Ramanspektrum von Kalzit durch die Anlagerung von Bruchstücken der Carbonylgruppe an ein freies Ca-Atom entlang der Ionenspur, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Wellenzahl äquivalent zur Bindungsenergie ist. Ein anderer Grund für die Entstehung dieser Bande könnte sein, dass sich entlang der Ionenspur durch die strahlungsbedingte Energiezufuhr eine Hochtemperaturmodifikation des Kalzits bildet. Würde es sich dabei um die Phase V handeln, haben die O-Atome keine festen Koordinaten mehr, sondern können ihre Position um das C-Atom herum verändern [Ishizawa et al. 2013].

Hinsichtlich des Erstauftretens der neuen Bande bei $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 7-2) ist festzustellen, dass bei den Experimenten am X0-Strahlplatz mit den farblosen Kalzit-

proben (Cf1-5, 9-16) die geringste Fluenz zur Detektion der neuen Bande benötigt wurde (1×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2). Betrachtet man die Fluenzen, die für die erstmalige Detektion der neuen Bande in gelbem Kalzit nötig sind so ist festzustellen, dass im Vergleich dazu bei den Experimenten am X0-Strahlplatz (Cy1-5 und 9-16) eine deutlich höhere Fluenz zur erstmaligen Detektion der neuen Bande benötigt wurde (1×10^{11} Bi-Ionen/ cm^2). Ein großer Einflussfaktor sind auch hier die Anisotropieeffekte. Diese sind beim gelben Kalzit, der sich auch makroskopisch durch seinen Habitus vom Handstück des farblosen Kalzits unterscheidet, vermutlich stärker ausgeprägt.

Tab. 7-2: Auflistung der benötigten Fluenz für die erste Detektion der neuen Banden im Ramanspektrum von bestrahltem Kalzit bei ~ 436 und $\sim 868 \text{ cm}^{-1}$.

Probe	Auftreten der Bande bei $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$	Auftreten der Bande bei $\sim 868 \text{ cm}^{-1}$	max. angewandte Fluenz	Energie [MeV/u]	Ion
Cf1-5, 9-16	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{11}$	$2,0 \times 10^{12}$	11,1	Bi
CCSm	$3,5 \times 10^{11}$	-	$1,4 \times 10^{12}$	4,8	Sm
CCAu	$3,5 \times 10^{10}$	-	$7,0 \times 10^{11}$	4,8	Au
CCAull	$3,0 \times 10^{10}$	$3,0 \times 10^{11}$	$1,2 \times 10^{12}$	4,8	Au
Cy1-5, 9-16	$1,0 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{12}$	$2,0 \times 10^{12}$	11,1	Bi
CYAu	$8,4 \times 10^{10}$	-	$8,4 \times 10^{11}$	4,8	Au
CYAull	$3,0 \times 10^{10}$	$6,0 \times 10^{11}$	$1,2 \times 10^{12}$	4,8	Au

Bei den neu entstandenen Banden bei $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$ kann im Gegensatz zu den bisher bekannten Banden, eine Änderung der Ramanshift mit zunehmender Fluenz festgestellt werden. Außer bei der Probe CCSm zeigt sich in den Spektren eine mit steigender Fluenz initiale Verschiebung hin zu höheren Wellenzahlen. In allen Spektren kann ab einer bestimmten Fluenz eine abrupte Verschiebung hin zu geringeren Wellenzahlen beobachtet werden, was ein Hinweis auf die Zunahme des Amorphisierungsgrades sein könnte. Eine andere Erklärung wäre, dass die Bande druck-/stressabhängig ist. Die Ver-

schiebung hin zu kleineren Wellenzahlen könnte ein Hinweis auf kompressive Spannungen sein (Nagabhushana et al. 2009) oder daraus resultieren, dass es bei der Spurüberlappung zu Stressabbau kommt.

Bei der Beurteilung dieser Bande muss berücksichtigt werden, dass die Intensitäten der Banden größtenteils sehr gering sind, das Untergrundrauschen somit stärker ins Gewicht fällt und die Fehler einschätzung höher liegen muss, als die in Bezug auf die übrigen Banden, die deutlich höhere Intensitäten zeigen.

8

Ergebnisse und Diskussion Malachit

8.1. Ohne Bestrahlung	70
8.1.1. Anisotropieeffekte	71
8.2. Mit Bestrahlung	72
8.2.1. X0-Experimente	72
8.2.2. Sonstige Experimente	75
8.2.3. M3-Experimente	76
8.3. Zusammenfassung und Diskussion	82

8.1. Ohne Bestrahlung

Das Ramanspektrum von nicht bestrahltem Malachit kann in drei Schwingungsarten eingeteilt werden: die Schwingungen der $(\text{CO}_3)^{2-}$ Gruppe, die Hydroxylschwingungen und die der Cu-O Schwingungen [Nakamoto 2009]. Allein im Fingerprintbe-

reich zwischen 100 und 500 cm^{-1} gibt es 14 Banden (Abb 8.1.) [Goldsmith & Ross 1968]. Alle im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Schwingungsmoden sind in der folgenden Tabelle (Tab. 8-1) aufgeführt [Čejka et al. 2013, Frost 2011, Buzgar & Apopei 2009, Frost et al. 2002]:

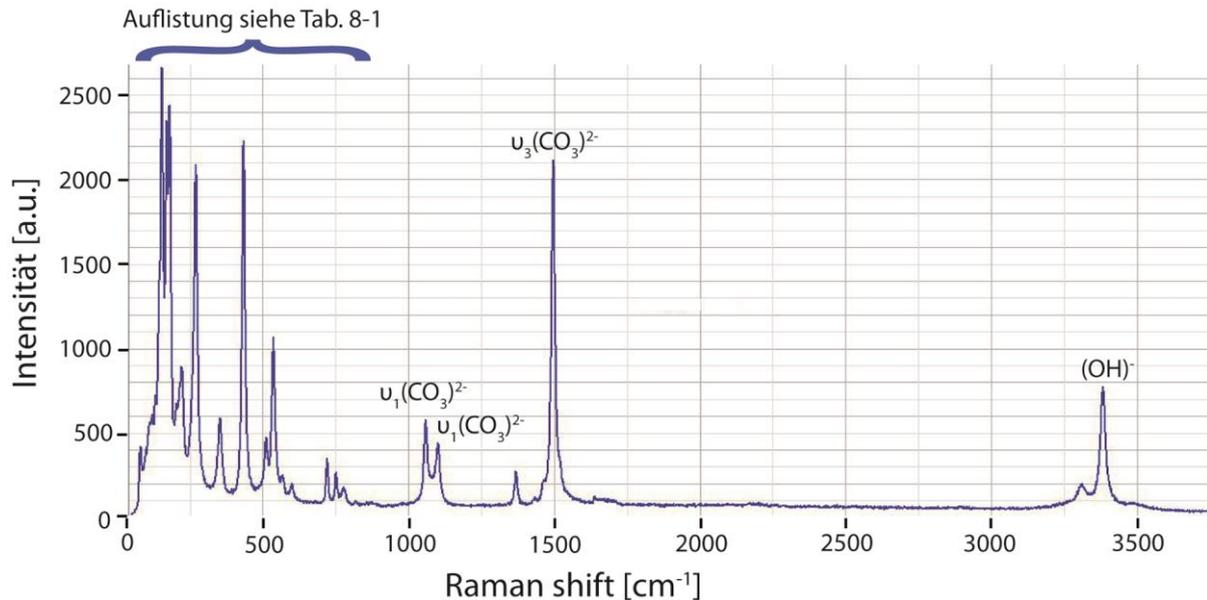


Abb. 8.1. Dargestellt ist das Ramanspektrum von nicht bestrahltem Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich mit Deklaration der in dieser Arbeit nach Bestrahlung ausgewerteten Moden.

Tab. 8-1: Schwingungsmoden im Ramanspektrum von nicht bestrahltem Malachit [Čejka et al 2013, Frost 2011, Buzgar & Apopei 2009, Frost et al. 2002].

Molekül	Ramanshift [cm^{-1}]	Schwingungsmod
δ O-Cu ²⁺ -OH	~108	Deformationsmoden
	~218	
δ HO- Cu ²⁺ -OH	~141	Deformationsmoden
	~151	
	~180	
ν Cu ²⁺ -OH	~350	Dehnungsmoden
	~430	
	~508	
ν Cu ²⁺ -O	~481	Dehnungsmoden
	~490	
ν_4 (δ) $(\text{CO}_3)^{2-}$	~719	Doppelt entartete <i>in-plane</i> Deformationsmoden
	~765	
ν_2 $(\text{CO}_3)^{2-}$	~817	Deformationsmod
ν_1 $(\text{CO}_3)^{2-}$	~1058	Symmetrische Dehnungsmoden
	~1100	
ν_3 $(\text{CO}_3)^{2-}$	~1490	doppelt entarteter asymmetrischer Dehnungsmod
ν $(\text{OH})^-$	~3307	Hydroxylschwingungsmoden
	~3380	

8.1.1. Anisotropieeffekte

Um zu klären, inwiefern die Orientierung des Kristalls in Bezug auf den Laser Einfluss auf das Ramanspektrum hat, wurden an einem Probestück drei Stellen mit jeweils unterschiedlicher Kristallorientierung gemessen. Die jeweilige Ausrichtung des Kristalls ist in der Abbildung 8.2. mit den entsprechenden Spektren dargestellt.

Betrachtet man die aufgenommenen Spektren des Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich, so fällt auf, dass die Ramanbanden, je nach Orientierung des Kristalls, unterschiedlich ausgeprägt sind. Vergleicht man das mit b) bezeichnete Spektrum, so ist festzustellen, dass die für Malachit charakteristische Bande bei $\sim 177 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu Spektrum a) deutlicher ausgeprägt ist, ebenso die Bande des $\delta \text{HO-Cu}^{2+}\text{-OH}$ Deformationsmods bei $\sim 214 \text{ cm}^{-1}$. Die Banden der beiden $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1058 und $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) sind im Spektrum b) nahezu symmetrisch, wohingegen im Spektrum a) der erste von beiden prominenter ist. Im Spektrum b) ist zudem eine kleine Bande bei $\sim 1458 \text{ cm}^{-1}$ vorhanden, welche im Spektrum a) nicht zu sehen ist. Die

Banden des $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods ($\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$) und des zweiten Hydroxylschwingungsmods ($\sim 3380 \text{ cm}^{-1}$) sind im Spektrum b) weniger intensiv als im Spektrum a). Im Spektrum c) fällt auf, dass die Bande des $\delta \text{HO-Cu}^{2+}\text{-OH}$ Deformationsmods bei $\sim 151 \text{ cm}^{-1}$ und des $\nu \text{Cu}^{2+}\text{-OH}$ Dehnungsmods deutlich stärker ausgeprägt ist, als in den beiden anderen Spektren. Bei dem $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dublett ist die erste Bande ($\sim 1058 \text{ cm}^{-1}$) stärker ausgeprägt, als jene bei $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$. Wie im Spektrum b) ist auch im Spektrum c) eine Bande $\sim 1458 \text{ cm}^{-1}$ vorhanden. Die Intensität der Bande des $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods bei $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ ist bei dieser Orientierung am geringsten, verglichen mit den Spektren a) und b). Die Banden der beiden Hydroxylschwingungsmoden sind im Spektrum c) annähernd gleich intensiv zu detektieren, während in den Spektren der beiden anderen Orientierungen der zweite Mod weit stärker ausgeprägt ist als der erste.

Insgesamt betrachtet ändern sich bei Spektren, die mit unterschiedlicher Orientierung des Kristalls in Bezug auf den Laser aufgenommen werden, vor allem die Intensitäten der verschiedenen Banden.

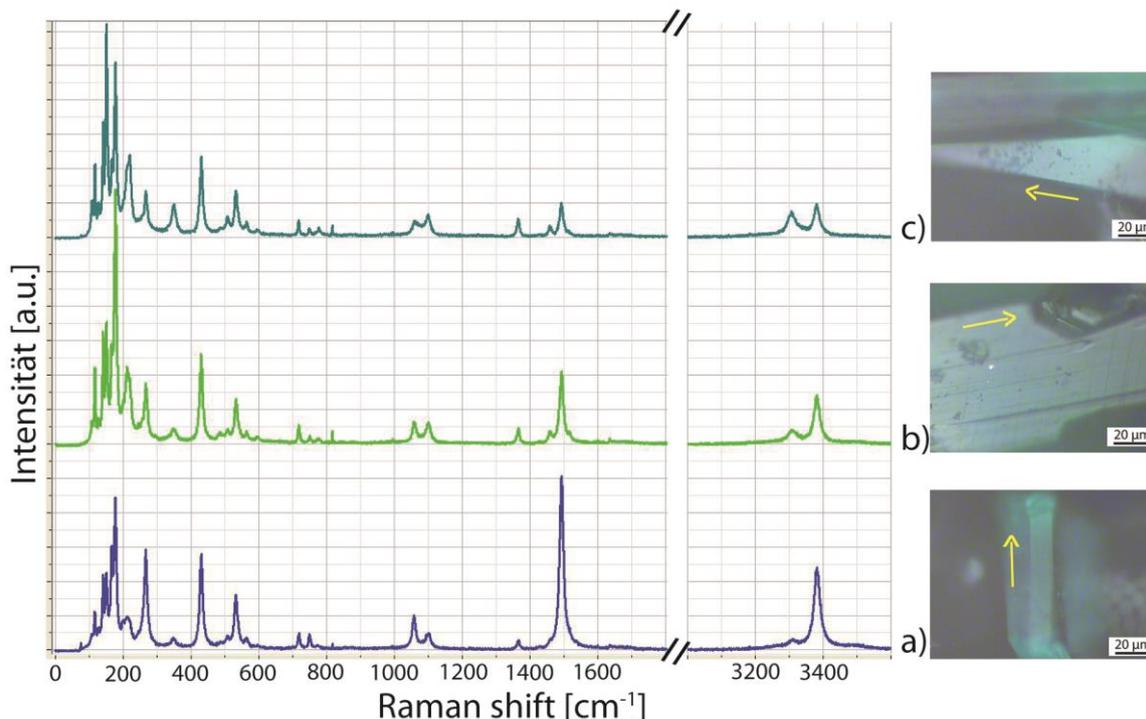


Abb. 8.2.: Ramanspektren von Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich bei unterschiedlicher Kristallorientierung (verdeutlicht durch gelbe Pfeile) in horizontaler Ebene.

8.2. Bestrahlung

8.2.1. X0-Experimente

Um ioneninduzierte Veränderungen des Malachits untersuchen zu können, wurden 13 Proben des Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich am X0 Strahlplatz mit Bi-Ionen und jeweils unterschiedlicher Fluenz bestrahlt. Die Einzelproben stammen alle von dem gleichen Handstück. An jeder Einzelprobe wurden vor und nach der Bestrahlung am X0 Ramanmessungen durchgeführt, wobei auf gleiche Ausrichtung des Kristalls in horizontaler Ebene geachtet wurde. Bei allen Proben wurde jeweils eine Seite mit einem Aluminiumplättchen abgedeckt, um diese Zonen von der Bestrahlung abzuschirmen und somit einen direkten Vergleich von bestrahlter und nicht bestrahlter Fläche zu ermöglichen.

Durch Ionenbestrahlung hervorgerufene Materialveränderungen im Malachit werden im Ramanspektrum durch Änderungen der Intensitätswerte, Änderung der Werte der integrierten Flächen der Ramanbanden, Änderungen der FWHM sowie durch die Entstehung neuer Banden visualisiert. Änderungen der Bandenlage hinsichtlich der eingesetzten Fluenzen sind bei den charakteristischen Malachitbanden nicht vorhanden. Die Banden liegen vor und nach der Bestrahlung mit Bi-Ionen im Fehler gleich. Zur quantitativen Analyse wurden die Werte der Intensitäten, die der integrierten Bandenflächen und die FWHM, wie in Kapitel 7.2.1.1. beschrieben, normiert.

Eine erste qualitative Begutachtung der Proben wurde visuell ausgeführt. Hierbei wiesen die Proben ab einer Fluenz von 1×10^{10} Bi-Ionen/cm² eine Verdunklung der Oberfläche auf, welche mit zunehmender Fluenz in Schwarz übergeht (Abb. 8.3.). Bei höheren Fluenzen kommt es zu einer Versprödung der Proben. Die Probe, die mit 2×10^{12} Bi-Ionen/cm² bestrahlt wurde (MD 16), zerfällt beim Lösen vom Probeträger.

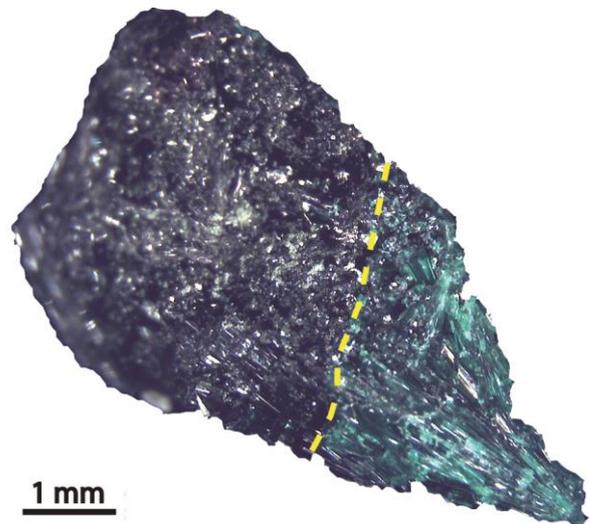


Abb. 8.3.: Bruchstück des am X0 mit 5×10^{10} Bi-Ionen/cm² bestrahlten Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich (MD 11). Der Teil der Probe rechts des eingezeichneten Striches wurde während der Bestrahlung mit einem Aluminium-Plättchen abgedeckt.

Bei der Auswertung der Ramanspektren des Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich wurden die Bandenintensitäten und deren Änderungen betrachtet (Abb. 8.4.). Nach der Bestrahlung mit der geringsten Fluenz von 1×10^6 Bi-Ionen/cm² bleiben die Intensitätswerte der Banden bei ~ 1063 und ~ 3380 cm⁻¹ gleich, verglichen mit den entsprechenden Werten der nicht bestrahlten Probe. Der Intensitätswert der Bande bei ~ 1100 cm⁻¹ liegt unterhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe, wohingegen der Intensitätswert für die Bande bei ~ 1491 cm⁻¹ oberhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe liegt. Die Intensitätswerte der Banden der $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1063 und ~ 1100 cm⁻¹) liegen nach der Bestrahlung mit 1×10^7 Bi-Ionen/cm² im Fehler gleich mit den entsprechenden Bandenintensitäten der jeweils nicht bestrahlten Probe. Die Intensität der Bande des $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods (~ 1491 cm⁻¹) liegt nach Bestrahlung mit 1×10^7 Bi-Ionen/cm² oberhalb und die Intensität der Bande des Hydroxylschwingungsmods (~ 3380 cm⁻¹) unterhalb des entsprechenden Wertes der nicht bestrahlten Probe. Nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von 1×10^8 Bi-Ionen/m² steigen die Intensitäten der Banden bei ~ 1100 und ~ 3380 cm⁻¹ und liegen über den

Intensitäten der entsprechenden Banden der nicht bestrahlten Probe. Die Intensitäten der Banden bei ~ 1063 und ~ 1491 cm^{-1} sinken hingegen, wodurch der Intensitätswert der Bande bei ~ 1063 cm^{-1} unter den entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe sinkt und der Intensitätswert der Bande bei ~ 1491 cm^{-1} nahezu dem Wert der nicht bestrahlten Probe gleicht. Nach der Bestrahlung mit 1×10^9 Bi-Ionen/ cm^2 steigt die Intensität der Bande bei ~ 1491 cm^{-1} geringfügig an, die Intensitäten aller anderen betrachteten Banden sinken und liegen unterhalb der Intensitätswerte der entsprechenden Banden der nicht bestrahlten Probe. Nach Bestrahlung mit 3×10^9 Bi-Ionen/ cm^2 gleichen die Intensitätswerte der Banden bei ~ 1063 und ~ 1491 cm^{-1} den Werten der entsprechenden Banden der nicht bestrahlten Probe. Die Intensitätswerte der Banden bei ~ 1100 und ~ 3380 cm^{-1} nehmen hingegen weiter ab. Nach der Bestrahlung mit 1×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 steigen die Intensitätswerte aller betrachteten Banden an, außer der Wert der Bande bei ~ 1063 cm^{-1} , welcher weiter sinkt. Nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von 3×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 steigen die Intensitätswerte aller betrachteten Banden an, wobei nur der Intensitätswert der Bande bei ~ 1100 cm^{-1} noch unterhalb des Wertes der entsprechenden Bande der nicht bestrahlten Probe liegt. Nach der Bestrahlung mit 5×10^{11} Bi-Ionen/ cm^2 sinken die Intensitätswerte aller betrachteten Banden rapide und liegen deutlich unterhalb der entsprechenden Werte der nicht bestrahlten Proben. Nach Bestrahlung mit 1×10^{11} Bi-Ionen sind keine Banden für die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden bei ~ 1063 und ~ 1100 cm^{-1} mehr detektierbar. Die Intensitätswerte der Banden des $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods (~ 1491 cm^{-1}) und des Hydroxylschwingungsmods (~ 3380 cm^{-1}) sind im Vergleich zu den Werten nach Bestrahlung mit der vorhergehenden Fluenz leicht erhöht. Erhöht man die Fluenz auf 3×10^{11} Bi-Ionen/ cm^2 oder mehr, so sind keine Banden mehr im Spektrum zu erkennen.

Betrachtet man die Änderungen der integrierten Bandenflächen (Abb. 8.5.), so ähneln diese den Änderungen der Bandenintensität. Nach Bestrahlung mit 1×10^7 Bi-Ionen/ cm^2 liegen die Werte der integrierten Bandenflächen für die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1063 und ~ 1100 cm^{-1}) unterhalb der entsprechenden Werte der nicht bestrahlten Probe. Die Werte der integrierten Bandenflächen des $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods (~ 1491 cm^{-1}) und die des Hydroxylschwingungsmods (~ 3380 cm^{-1}) liegen hingegen oberhalb der entsprechenden Werte der nicht bestrahlten Probe. Nach Bestrahlung mit 1×10^8 Bi-Ionen/ cm^2 steigen die Werte der $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden an, verglichen mit den Werten nach Bestrahlung mit 1×10^7 Bi-Ionen/ cm^2 . Die Werte der integrierten Bandenflächen des $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods und des Hydroxylsmods sinken hingegen ab. Nach Bestrahlung mit 1×10^9 Bi-Ionen/ cm^2 liegen die Werte der integrierten Flächen aller betrachteten Banden höher als die entsprechenden Werte der nicht bestrahlten Probe. Nachdem die Probe einer Fluenz von 2×10^9 Bi-Ionen/ cm^2 ausgesetzt wurde, verringern sich die Werte der integrierten Bandenflächen für alle betrachteten Banden und steigen nach der Bestrahlung mit 1×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 an. Die maximalen Werte der integrierten Bandenflächen werden nach Bestrahlung mit 3×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 erreicht. Nach der Bestrahlung mit 5×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 fallen die Werte der integrierten Bandenflächen bei allen betrachteten Banden rapide ab. Nach der Bestrahlung mit 1×10^{11} Bi-Ionen/ cm^2 steigen die Werte der integrierten Bandenflächen des $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods und des Hydroxylsmods wieder geringfügig an.

Die Werte der FWHM (Abb. 8.5.) liegen bis zur Bestrahlung mit 3×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 für die Banden der $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden leicht über dem entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Proben und steigen erst nach der Bestrahlung mit 5×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 deutlich an. Die Werte der FWHM für die Bande bei ~ 1063 cm^{-1} liegen für die Bestrahlung mit 1×10^7 Bi-Ionen/ cm^2 über dem entsprechenden Wert der nicht bestrahlten

Probe und steigen nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von 1×10^8 Bi-Ionen/cm² an. Nach der Bestrahlung mit 1×10^9 Bi-Ionen/cm² sinkt der Intensitätswert knapp unter den entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Eine leichte Erhöhung des FWHM-Wertes der Bande bei ~ 1063 cm⁻¹ ist nach der Bestrahlung mit 2×10^9 Bi-Ionen/cm² zu verzeichnen, nach der der Wert wieder oberhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe liegt. Nach der Bestrahlung mit 1×10^{10} Bi-Ionen/cm² bleibt der normierte FWHM-Wert nahezu gleich, verglichen mit dem FWHM-Wert der entsprechenden Bande nach Bestrahlung mit der vorhergehenden Fluenz. Nach der Bestrahlung mit 3×10^{10} Bi-Ionen/cm² sinkt der normierte FWHM-Wert für diese Bande auf das Niveau der nicht bestrahlten Probe, um nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von 5×10^{10} Bi-Ionen/cm² auf das Maximum anzusteigen. Die FWHM-Werte der Bande bei ~ 1100 cm⁻¹ liegen nach der Bestrahlung mit 1×10^7 Bi-Ionen/cm² oberhalb des entsprechenden Wertes der nicht bestrahlten Probe und nehmen mit zunehmender bis zur Bestrahlung mit einer Fluenz von 1×10^{10} Bi-Ionen/cm² kontinuierlich zu. Nach der Bestrahlung mit 3×10^{10} Bi-Ionen/cm² verringert sich der Wert der FWHM für die Bande bei ~ 1100 cm⁻¹, verglichen mit dem nach der Bestrahlung mit der vorhergehenden Fluenz, um nach der Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz auf das Maximum anzusteigen. Werden die Proben höheren Fluenzen ausgesetzt, so sind die noch vorhandenen Banden des $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods und des Hydroxylmods so klein, dass es die Auflösung nicht erlaubt die Halbhöhenbreite zu ermitteln.

Nach der Bestrahlung mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² können im Ramanspektrum von Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich drei neu entstandene Ramanbanden bei 221, 285 und 623 cm⁻¹ detektiert werden (Abb. 8.6.).

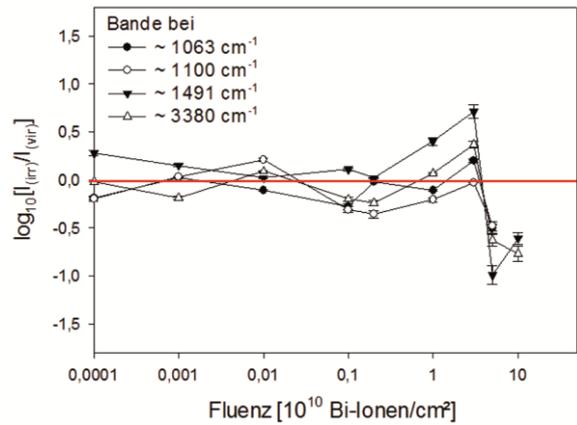


Abb. 8.4.: Normierte Intensitätswerte der Ramanbanden von am X0 bestrahltem Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1063 und ~ 1100 cm⁻¹), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod (~ 1491 cm⁻¹) und der Hydroxylschwingungsmod (~ 3380 cm⁻¹). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

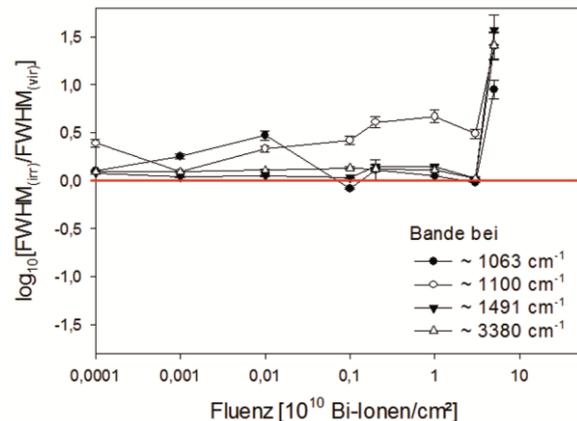
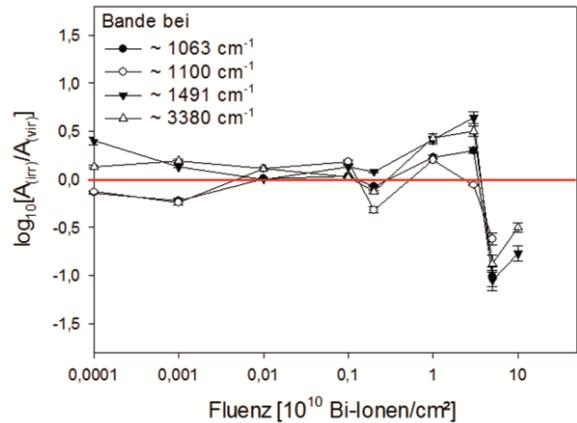


Abb. 8.5.: Werte der normierten integrierten Bandenflächen (oben) und der normierten Halbhöhenbreiten der Ramanbanden von am X0 bestrahltem Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1063 und ~ 1100 cm⁻¹), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod (~ 1491 cm⁻¹) und der Hydroxylschwingungsmod (~ 3380 cm⁻¹). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

Ergebnisse und Diskussion Malachit

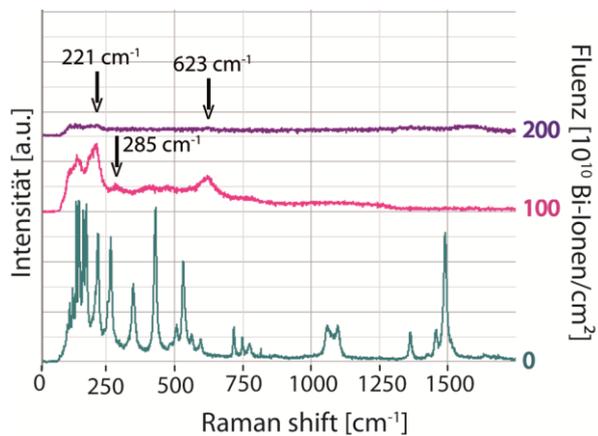


Abb. 8.6.: Ausschnitt des Ramanspektrums von am nicht bestrahltem und am $X0$ bestrahltem Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die neu entstandenen Banden bei 221, 285 und 623 cm^{-1} .

8.2.2. Sonstige Experimente

Um die Veränderung, die die Oberflächen der Malachitproben mit Kristalliten im Millimeterbereich nach Bestrahlung aufweisen genauer zu untersuchen, wurde ein Querschnitt der Probe MD 11, welche mit 5×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 bestrahlt wurde, vergrößert aufgenommen. Zudem wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) gemacht. Im Querschnitt ist eine dunkle Schicht von ungefähr 50 μm zu erkennen (Abb. 8.7.). Zur Vorbereitung der REM-Aufnahme wird die zu untersuchende Probe in der Regel mit Kohlenstoff oder Gold bedampft, um die benötigte Leitfähigkeit zu gewährleisten. Die hier untersuchte Probe wurde nicht bedampft, dennoch konnte eine Aufnahme gewonnen werden, die die Oberflächenstruktur deutlich erkennen lässt (Abb. 8.7.).

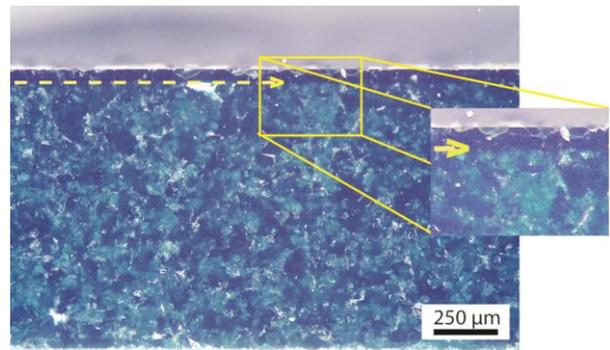


Abb. 8.7.: REM-Aufnahme des Querschnitts der mit 5×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 bestrahlten Malachitprobe mit Kristalliten im Millimeterbereich (MD 11) (oben). Die gestrichelte Linie kennzeichnet die dunkel verfärbte Oberfläche. Unten: Aufnahme der nicht bedampften, mit 5×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 bestrahlten Malachitprobe mit Kristalliten im Millimeterbereich.

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) konnte ein Eindruck der ioneninduzierten Schädigung der Oberflächenstruktur von Malachit gewonnen werden. Die Unterschiede zwischen einem nicht bestrahlten und einem 5×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 bestrahlten Kristall sind in Abbildung 8.8. exemplarisch dargestellt. Die Oberfläche stellt sich nach der Bestrahlung deutlich rauer, mit Brüchen und Rissen dar, wobei die Aufnahme nicht der exakt gleichen Stelle aufgenommen wurde.

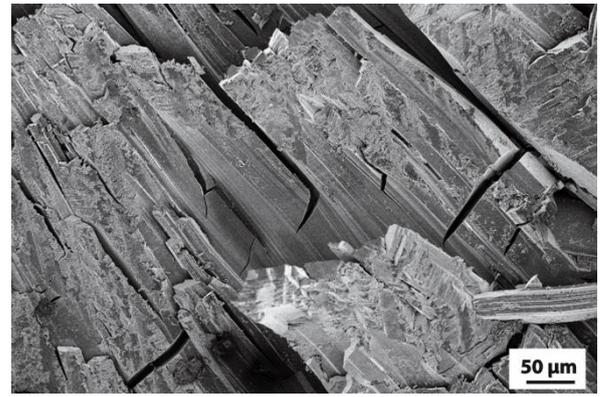
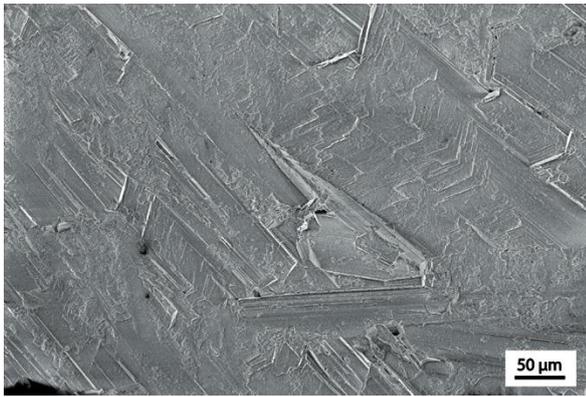


Abb. 8.8.: REM-Aufnahme der nicht bestrahlten (rechts) und der am X0 mit 5×10^{10} Bi-Ionen/cm² bestrahlten (links) Malachitoberfläche mit Kristalliten im Millimeterbereich (MD 11).

8.2.3. M3-Experimente

Bei den Experimenten am M3-Strahlplatz des GSI Helmholtzzentrums wurden im Jahr 2014 je eine Probe des Malchits mit Kristalliten im Millimeterbereich (MMXe) und des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMXe) mit Xe-Ionen bestrahlt. Im Jahr darauf wurde erneut eine Probe des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich, diesmal mit Au-Ionen bestrahlt (NMAu). Bei der Analyse der Spektren konnten keine korrelierbaren Änderungen der FWHM und der Bandenlage in Bezug auf die angewandten Fluenzen festgestellt werden. Die durch die Ionenbestrahlung hervorgerufenen Veränderungen zeigen sich in den Änderungen der Intensitätswerte und der Werte der integrierten Bandenflächen sowie in der Entstehung neuer Ramanbanden. Zur quantitativen Analyse wurden die Werte der Bandenintensitäten und die Werte der integrierten Bandenflächen, wie in Kapitel 7.2.1.1. beschrieben, normiert. Die strahlungsinduzierten Veränderungen im Raman-spektrum des Malachits werden in dieser Arbeit anhand der beiden symmetrischen $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden bei ~ 1058 und ~ 1100 cm⁻¹, des asymmetrischen $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods bei ~ 1490 cm⁻¹ und des Hydroxylschwingungsmods bei ~ 3380 cm⁻¹ dargestellt. Die

Auswahl wurde deshalb getroffen, da vor allem die Banden der $(\text{CO}_3)^{2-}$ - und die der H₂O-Schwingungsmoden und nicht die der Cu-O-Bindungen Gegenstand dieser Arbeit waren.

Die vor und nach jedem Bestrahlungsschritt aufgenommenen Ramanspektren der Probe MMXe zeigt die Abbildung 8.7..

Die normierten Intensitätswerte der Probe MMXe liegen nach der Bestrahlung mit $8,2 \times 10^8$ Xe-Ionen/cm² im Fehler gleich mit dem Intensitätswert der nicht bestrahlten Probe. Bei höheren Fluenzen nehmen die Intensitätswerte mit zunehmender Fluenz für die betrachteten Banden kontinuierlich ab. Die normierten Intensitätswerte der $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Moden (~ 1056 und ~ 1097 cm⁻¹) und des Hydroxylschwingungsmods (~ 3382 cm⁻¹) liegen nach der Bestrahlung mit $3,5 \times 10^{10}$ und 7×10^{10} Xe-Ionen/cm² im Fehler gleich, der normierte Intensitätswert der Bande des $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Mods verringert sich nach der Bestrahlung mit 7×10^{10} Xe-Ionen/cm² weiter. Bei Fluenzen höher als 7×10^{10} Xe-Ionen/cm² können keine Banden mehr detektiert werden (Abb. 8.9., 8.10.). Insgesamt liegen die Intensitätswerte der Malachitbanden nach der Bestrahlung nie oberhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe.

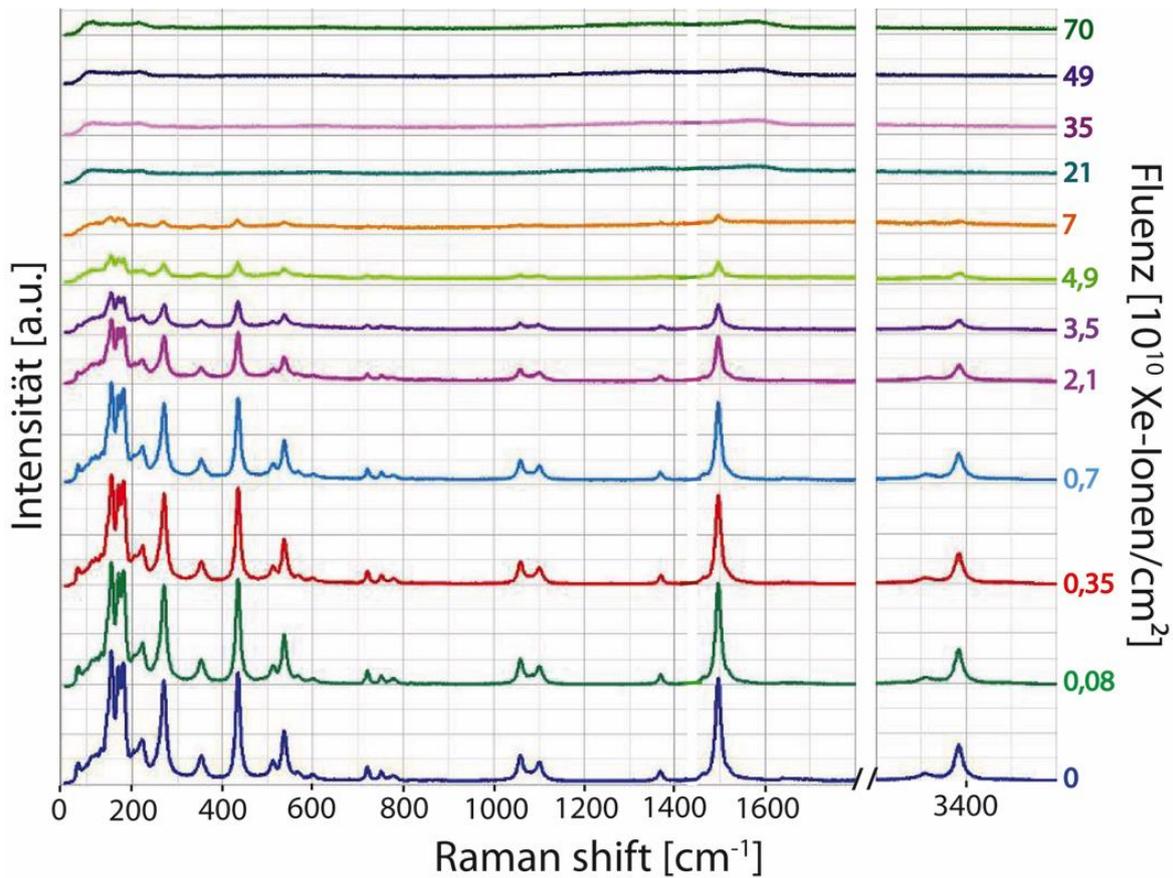


Abb. 8.9.: Ramanspektren von Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich (MMXe) vor der Bestrahlung mit Xe-Ionen und nach jedem Bestrahlungsschritt (Fluenzen von unten nach oben zunehmend). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt dargestellt.

Betrachtet man die Änderung der integrierten Flächen der Ramanbanden der Probe MMXe, so zeigt sich eine Verkleinerung der integrierten Bandenflächen nach Bestrahlung mit $8,2 \times 10^8$ Xe-Ionen/cm², verglichen mit dem entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Die Flächenwerte verringern sich kontinuierlich mit zunehmender Fluenz, wobei die Fläche der Bande des symmetrischen $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods bei ~ 1058 cm⁻¹ am stärksten abnimmt (Abb. 8.11.).

Ab einer Fluenz von $2,1 \times 10^{11}$ Xe-Ionen/cm² deutet sich die Entstehung von drei neuen Banden bei 623, 1367 und 1571 cm⁻¹ an. Nach Bestrahlung mit $3,5 \times 10^{11}$ Xe-Ionen/cm² ist eine neue Bande bei 221 cm⁻¹ zu detektieren. Nach der Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von 7×10^{11} Xe-Ionen/cm² zeichnet sich eine weitere neue Bande bei 287 cm⁻¹ ab (Abb. 8.9., 8.12.).

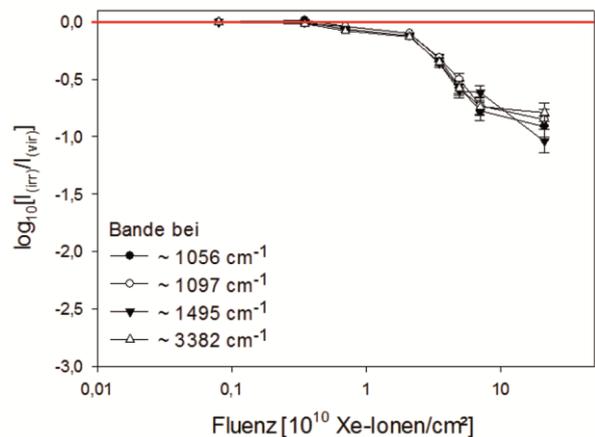


Abb. 8.10.: Werte der normierten Bandenintensitäten von Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich (MMXe) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1056 und ~ 1097 cm⁻¹), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod (~ 1495 cm⁻¹) und der Hydroxylschwingungsmod (~ 3382 cm⁻¹). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

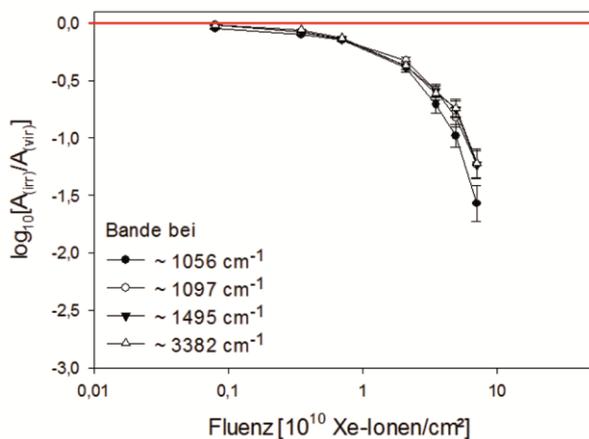


Abb. 8.11.: Werte der normierten integrierten Flächen der Ramanbanden von Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich (MMXe) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1056 und $\sim 1097 \text{ cm}^{-1}$), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod ($\sim 1495 \text{ cm}^{-1}$) und der Hydroxylschwingungsmod ($\sim 3382 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

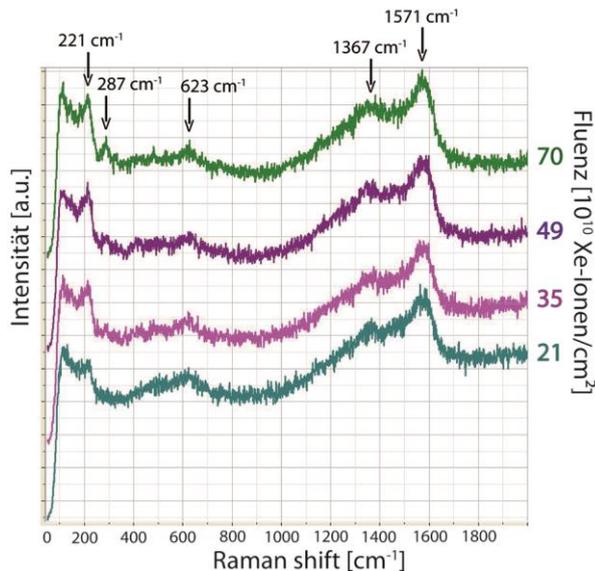


Abb. 8.12.: Ausschnitt der Ramanspektren von MMXe nach Ionenbestrahlung unterschiedlicher Fluenz, mit den neu entstehenden Banden bei 221 , 287 , 623 , 1367 und 1571 cm^{-1} .

Die Ramanspektren für die Malachitprobe mit Kristalliten im Nanometerbereich NMXe vor der Bestrahlung und nach jedem

Bestrahlungsschritt, sind in Abbildung 8.13. dargestellt. Die normierten Intensitätswerte der Probe NMXe liegen nach initialer Bestrahlung mit $7 \times 10^8 \text{ Xe-Ionen/cm}^2$ geringfügig unterhalb des entsprechenden Wertes der nicht bestrahlten Probe. Mit steigender Fluenz sinken die Intensitätswerte kontinuierlich, verglichen mit den Intensitäten der Probe MMXe jedoch weniger stark. Die Banden der $(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden sind bis zu einer Fluenz von $7 \times 10^{10} \text{ Xe-Ionen/cm}^2$ detektierbar, die Banden des Hydroxylmod bei $\sim 3383 \text{ cm}^{-1}$ nur bis zu einer Fluenz von $6,3 \times 10^{10} \text{ Xe-Ionen/cm}^2$. Die Banden des $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod verringert sich nach der Bestrahlung weniger schnell als die anderen Banden, verglichen mit dem entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Insgesamt liegen die Intensitätswerte der Malachitbanden nach der Bestrahlung immer unterhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe (Abb. 8.13., 8.14.).

Betrachtet man die Änderung der integrierten Bandenflächen der Probe NMXe nach der Ionenbestrahlung, so verringern sich die normierten Flächenwerte für den $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod bei $\sim 1096 \text{ cm}^{-1}$ bis zu einer Fluenz von $7 \times 10^9 \text{ Xe-Ionen/cm}^2$ langsamer, als jene für die normierten Intensitäten. Die Abnahme der normierten Flächenwerte der anderen Banden ähnelt bis zur Bestrahlung mit $5,6 \times 10^{10} \text{ Xe-Ionen/cm}^2$ dem Muster der Intensitätsabnahme. Ab einer Fluenz von $6,3 \times 10^{10} \text{ Xe-Ionen/cm}^2$ verringern sich die normierten Flächenwerte der Probe NMXe rasant und in höherem Maße als die entsprechenden Intensitätswerte. Insgesamt liegen die normierten Werte der Bandenflächen nach der Ionenbestrahlung unterhalb der Werte der nicht bestrahlten Probe (Abb. 8.14.).

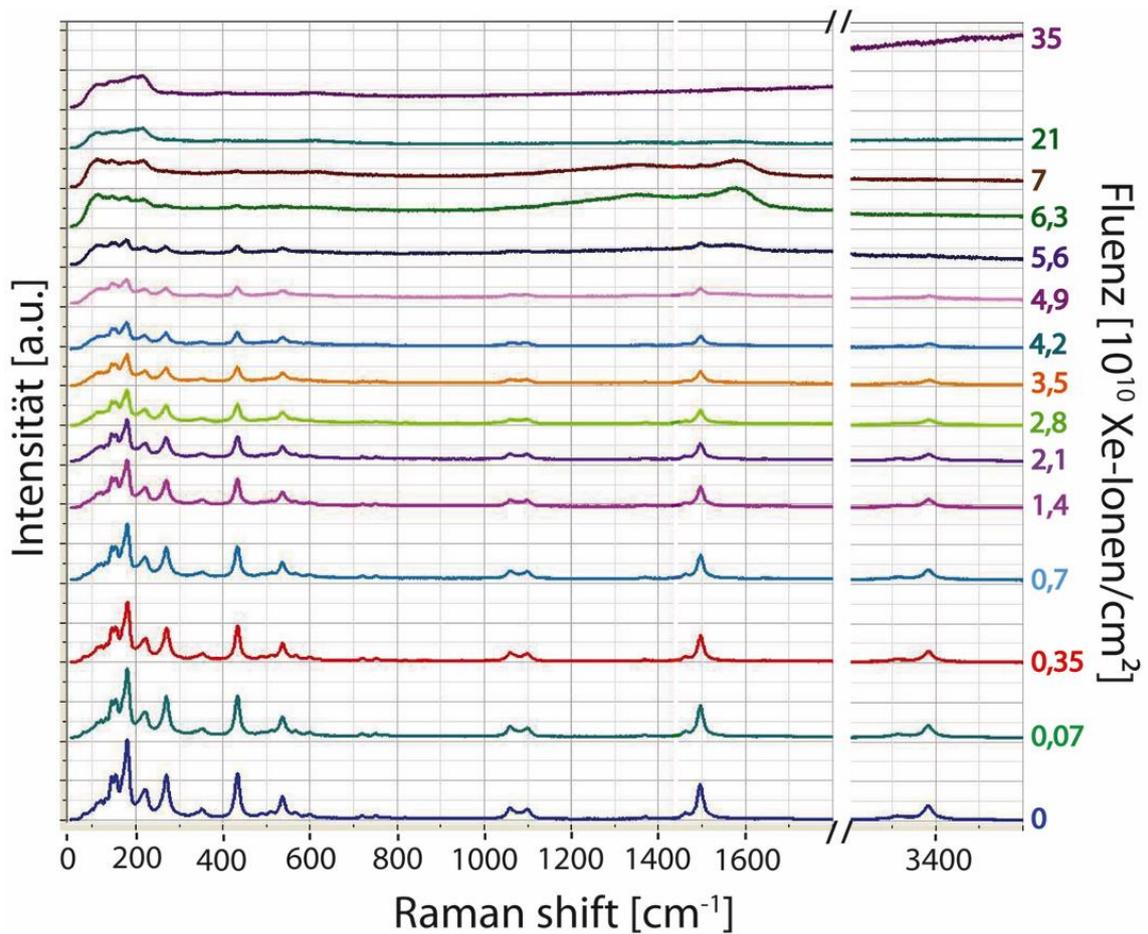


Abb. 8.13.: Ramanspektren von Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMXe) vor der Bestrahlung mit Xe-Ionen und nach jedem Bestrahlungsschritt (Fluenzen von unten nach oben zunehmend). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt dargestellt.

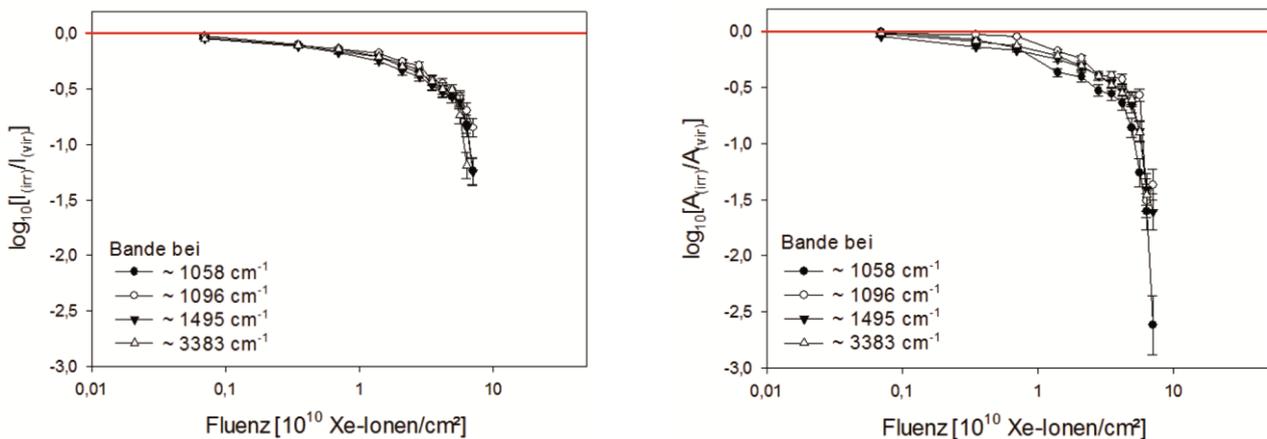


Abb. 8.14.: Normierte Intensitätswerte (links) und Werte der normierten integrierten Flächen (rechts) Ramanbanden von Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMXe) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1056 und ~ 1096 cm^{-1}), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod (~ 1495 cm^{-1}) und der Hydroxylschwingungsmod (~ 3383 cm^{-1}). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

Ab einer Fluenz von $5,6 \times 10^{10}$ Xe-Ionen/cm² deutet sich die Entstehung einer neuen Bande bei 1575 cm^{-1} an. Nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von $6,3 \times 10^{10}$ Xe-Ionen/cm² zeichnet sich eine neue Bande bei 1347 cm^{-1} ab. Einen Bestrahlungsschritt weiter, bei einer Fluenz von 7×10^{10} Xe-Ionen/cm² sind zwei neue Banden bei 221 und 612 zu detektieren. Die Bande bei 1347 cm^{-1} hingegen ist verschwunden und jene bei 1575 cm^{-1} in ihrer Intensität vermindert. Nach Bestrahlung mit der höchsten angewandten Fluenz von $3,5 \times 10^{11}$ Xe-Ionen/cm² kann eine weitere neue Bande bei 284 cm^{-1} detektiert werden (Abb. 8.13., 8.15.).

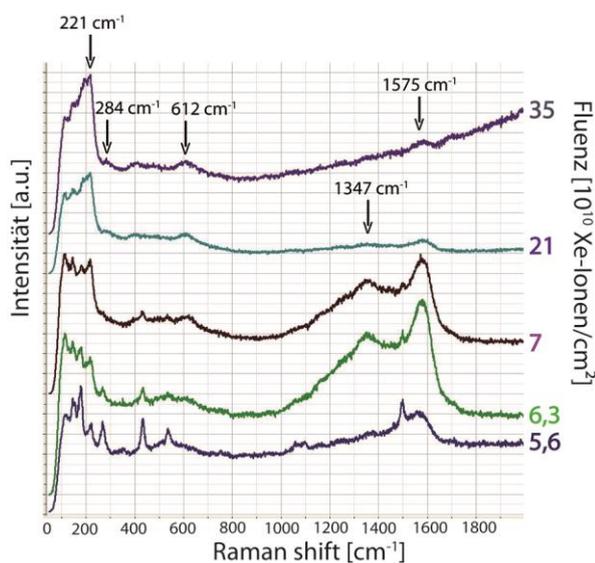


Abb. 8.15.: Ausschnitt der Ramanspektren von NMXe nach Ionenbestrahlung unterschiedlicher Fluenz, mit den neu entstehenden Banden bei 221 , 284 , 612 , 1347 und 1575 cm^{-1} .

Zum Vergleich wurde eine Probe des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich am M3-Experimentierplatz mit Au-Ionen bestrahlt. Die Spektren der nicht bestrahlten und der bestrahlten Probe NMAu sind in Abbildung 8.16. dargestellt.

Die Ramanspektren der Probe NMAu zeigen eine kontinuierliche Abnahme der Intensitätswerte nach der Ionenbestrahlung. Nach der initialen Bestrahlung mit einer Fluenz von $4,2 \times 10^8$ Au-Ionen/cm² liegen die

normierten Intensitätswerte unterhalb der entsprechenden Werte der nicht bestrahlten Probe. Die Intensitätswerte nehmen mit steigender Fluenz kontinuierlich ab. Alle Banden sind bis zu einer Fluenz von $4,2 \times 10^{10}$ Au-Ionen/cm² detektierbar (Abb. 8.14., 8.15.).

Betrachtet man die Änderung in den normierten Werten der integrierten Bandenflächen, so liegen die Werte nach initialer Bestrahlung mit $4,2 \times 10^8$ Au-Ionen/cm² unterhalb des Wertes der nicht bestrahlten Probe. Nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von $2,1 \times 10^9$ Au-Ionen/cm² liegt der Wert für die integrierte Bandenfläche des $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmods bei $\sim 1096 \text{ cm}^{-1}$ geringfügig oberhalb des entsprechenden Wertes der nicht bestrahlten Probe. Bei höheren Fluenzen sinken die normierten Flächenwerte aller Banden kontinuierlich und nehmen in stärkerem Maße ab, als die entsprechenden normierten Intensitätswerte (Abb. 8.16., 8.17.)

Ab einer Fluenz von $4,2 \times 10^{10}$ Au-Ionen/cm² deutet sich die Entstehung von drei neuen Banden bei 623 , 1372 und 1573 cm^{-1} an. Nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von $12,6 \times 10^{10}$ Au-Ionen/cm² können zwei weitere neue Banden bei 219 und 283 cm^{-1} detektiert werden. Nach Bestrahlung mit $1,3 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² ist die neue Bande bei 1372 cm^{-1} wieder verschwunden. Die anderen neuen Banden nehmen an Intensität zu. Die Bande bei 1573 cm^{-1} verringert ihre Intensität ab der Bestrahlung mit $2,1 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm², ist aber bis zur höchsten verwendeten Fluenz von $4,2 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² detektierbar. Die neu entstandenen Banden bei 219 , 283 , 623 cm^{-1} nehmen bis zur höchsten angewandten Fluenz an Intensität zu (Abb. 8.16., 8.18.).

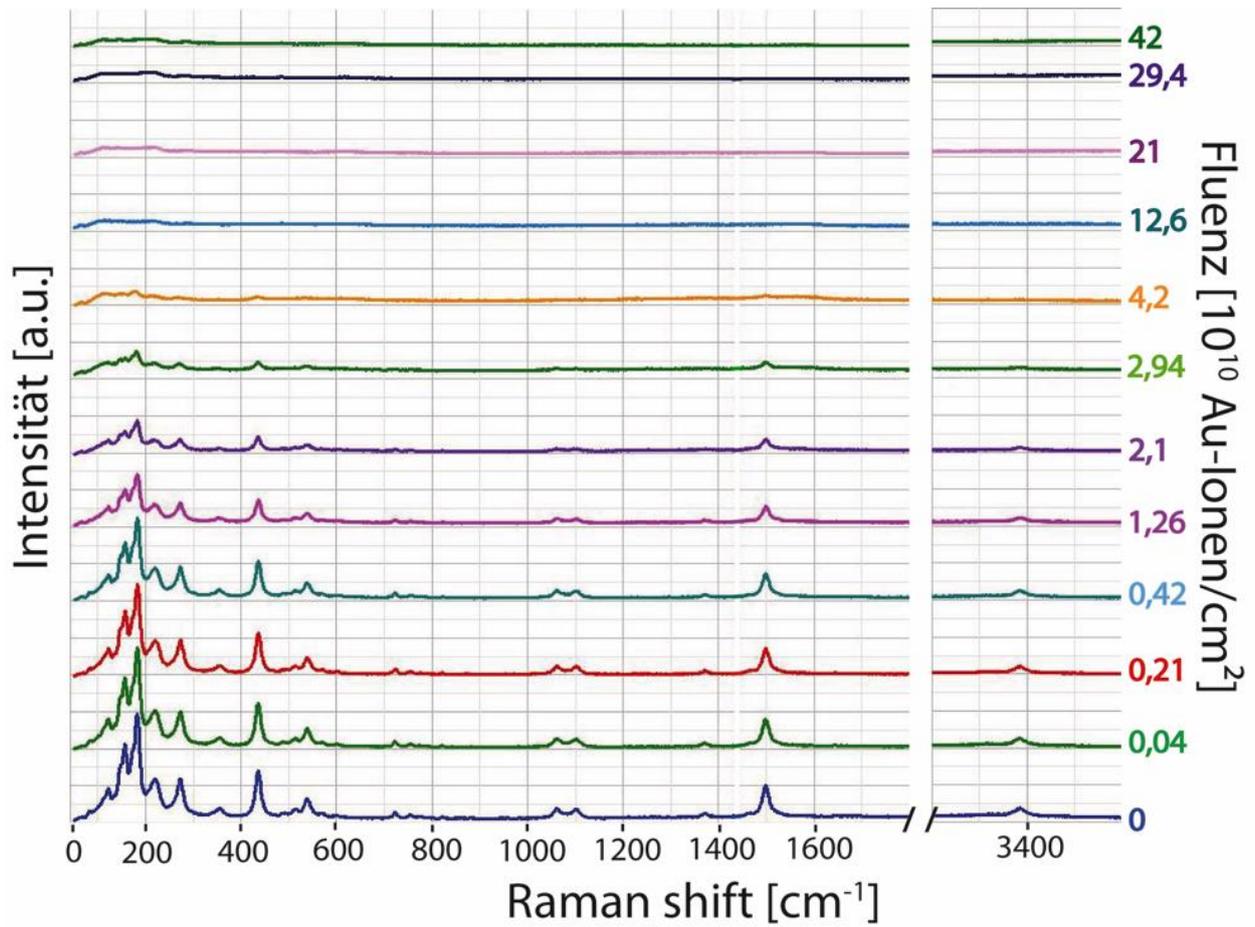


Abb. 8.16.: Ramanspektren von Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMAu) vor der Bestrahlung mit Au-Ionen und nach jedem Bestrahlungsschritt (Fluenzen von unten nach oben zunehmend). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt dargestellt.

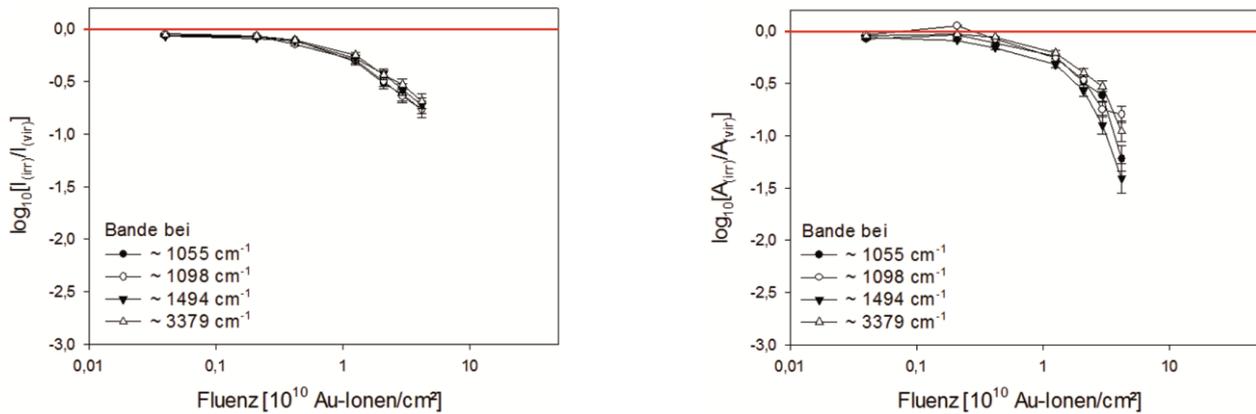


Abb. 8.17.: Normierte Intensitätswerte (links) und integrierte Flächenwerte der Ramanbanden von Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMAu) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1055 und $\sim 1098 \text{ cm}^{-1}$), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod ($\sim 1494 \text{ cm}^{-1}$) und der Hydroxylschwingungsmod ($\sim 3379 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

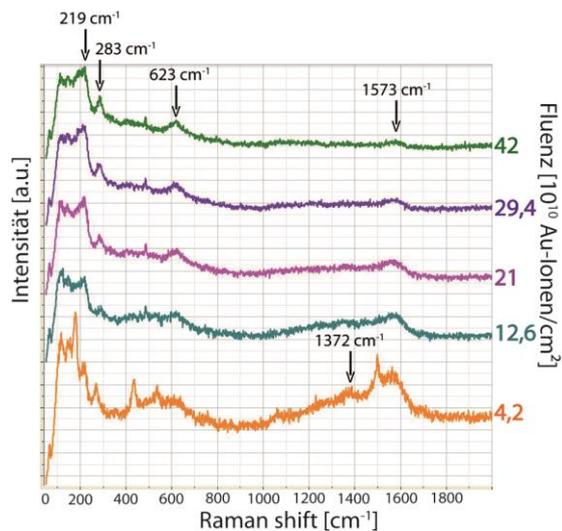


Abb. 8.18.: Ausschnitt der Ramanspektren von NMAu nach Ionenbestrahlung mit unterschiedlicher Fluenz, mit den neu entstehenden Banden bei 219, 283, 623, 1372 und 1573 cm^{-1} .

8.3. Zusammenfassung und Diskussion

Die ioneninduzierten Strukturdefekte in natürlichem Malachit konnten sowohl makroskopisch als auch mittels Raman-spektroskopie nachgewiesen werden.

Des Weiteren ergab die Auswertung der Ramanspektren des nicht bestrahlten Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich wie erwartet, dass eine Orientierungsabhängigkeit des Kristalls in Relation zum anregenden Laser vorhanden ist. Dies resultiert aus dem anisotropen Charakter des Kristalls, der für die geometrische Abhängigkeit der Lichtstreuung ursächlich ist [Dubessy et al. 2012]. Ein Vergleich verschiedener Malachitspektren ist deshalb nur sinnvoll, wenn garantiert ist, dass die Kristallachsen bei den jeweiligen Messungen exakt gleich orientiert sind. Zudem ist hinsichtlich der Messungen des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich zu berücksichtigen, dass der anregende Laser einen größeren Durchmesser hat ($\sim 15 \mu\text{m}$) als die einzelnen Kristallite ($\sim 0,9 \mu\text{m}$). Von daher ist anzunehmen, dass die Signale von unterschiedlichen und eventuell unter-

schiedlich orientierten Kristalliten detektiert werden.

In Bezug auf die strahlungsinduzierten Veränderungen zeigen die Spektren der am X0 bestrahlten Malachitproben bis zur Bestrahlung mit 3×10^{10} Bi-Ionen Variationen in den Intensitätswerten der Ramanbanden, den Werten der integrierten Bandenflächen und den FWHM-Werten ohne erkennbaren Zusammenhang mit der verwendeten Fluenz. Es wird angenommen, dass die scheinbaren Zunahmen der jeweiligen Werte der Ramanbanden nach Bestrahlung in Zusammenhang mit Anisotropieeffekten stehen. Dennoch gibt es offensichtlich einen Schwellenwert, ab dem die Strukturschädigung detektiert werden kann. Dies zeigt sich in den Spektren der Probe, die mit 5×10^{10} Bi-Ionen/cm² bestrahlt wurde. Darin ist ein deutlicher Abfall der Intensitätswerte und der Werte der integrierten Bandenflächen zu erkennen. In nahezu gleichem Maße steigen die FWHM-Werte der Ramanbanden an. Zudem können nach der Bestrahlung mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² drei neue Banden bei 221, 623 und 285 cm^{-1} detektiert werden.

Im Spektrum des Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich (MMXe) verschwinden die Hydroxylschwingungsmoden bei niedrigeren Fluenzen als die Schwingungsmoden der $(\text{CO}_3)^{2-}$ - und Cu-M-Gruppen. Bei den Proben des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMXe, NMAu) sind die entsprechenden Moden bis zu gleichen Fluenzen detektierbar. Im Vergleich ist die Schädigung des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich bei identischen Bestrahlungsparametern höher als bei dem Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich. Dies könnte in Zusammenhang mit den Anisotropieeffekten und mit der unterschiedlichen Kristallitgröße der Proben stehen [Wang et al. 1990]. Aufgrund der unterschiedlichen Kristallitgröße der Malachite ist auch davon auszugehen, dass sich die jeweilige Dichte

der Minerale geringfügig unterscheidet. Vergleicht man die im Ramanspektrum angezeigte Strukturschädigung im Sinne von Intensitätsabnahme und Verringerung der integrierten Bandenflächen, so ist das Ausmaß in den Spektren des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich für die Bestrahlung mit Xe-Ionen ähnlich dem für die Bestrahlung mit Au-Ionen.

In einem Intervall bestimmter Fluenzen konnten im Rahmen dieser Arbeit neue Ramanbanden detektiert werden. Diese neu entstehenden Banden bei ~ 1362 und ~ 1573 cm^{-1} sind charakteristisch für das Ramanspektrum von Graphit [Reich & Thomsen 2004, Wang et al. 1990, Nemanich & Solin 1979, Tuinstra & Koenig 1970]. Das früheste Auftreten dieser Banden kann bei einer Fluenz von $4,2 \times 10^{10}$ Au-Ionen/ cm^2 (NMAu) detektiert werden. Bei den Malachitproben, die mit

Xe-Ionen bestrahlt wurden, werden diese Banden erst bei höheren Fluenzen sichtbar (Tab. 8-2). Auch die Bestrahlung mit Bi-Ionen erfordert scheinbar höhere Fluenzen für die Detektion der neuen Banden, obwohl die Energie des Projektilions bei der Bestrahlung am X0 deutlich höher ist als am M3-Experimentierplatz (11,1 MeV/u statt 4,8 MeV/u).

Die neu entstandenen Banden bei ~ 221 , ~ 285 und ~ 620 cm^{-1} können den CuO Schwingungsmoden zugerechnet werden (Goldstein et al. 1990, Hagemann et al. 1990, Xu et al. 1990, Chrzanowski & Irwin 1989, Rosen et al. 1987) (Tab. 8-3, 8-4). Die für das Ramanspektrum von CuO typische Bande bei 340 cm^{-1} ist in keinem der Spektren der bestrahlten Malachitproben zu detektieren.

Tab. 8-2: Auflistung der Fluenz des Erstauftretens der neuen Banden bei ~ 221 , ~ 285 , ~ 620 , ~ 1362 und ~ 1573 cm^{-1} im Ramanspektrum von Malachit bei den jeweiligen Proben.

Probe	Wellenzahl [cm^{-1}] der neuen Banden	Fluenz, bei der die neuen Banden erstmals detektiert wurden
MD1-5, 9-16	221	1×10^{12}
	285	1×10^{12}
	623	1×10^{12}
} Bi-Ionen/ cm^2		
MMXe	221	$3,5 \times 10^{11}$
	287	7×10^{11}
	623	$2,1 \times 10^{11}$
	1367	$2,1 \times 10^{11}$
	1571	$2,1 \times 10^{11}$
} Xe-Ionen/ cm^2		
NMXe	221	7×10^{10}
	284	$3,5 \times 10^{11}$
	612	7×10^{10}
	1347	$6,3 \times 10^{10}$
	1575	$5,6 \times 10^{10}$
} Xe-Ionen/ cm^2		
NMAu	219	$1,3 \times 10^{11}$
	283	$1,3 \times 10^{11}$
	623	$4,2 \times 10^{10}$
	1372	$4,2 \times 10^{10}$
	1573	$4,2 \times 10^{10}$
} Au-Ionen/ cm^2		

Tab. 8-3: Auflistung der Wellenzahl der literaturbekannten Schwingungsmoden für CuO.

Wellenzahl [cm ⁻¹] der CuO Bande in					
Goldstein et al. (1989) (Einkristall)	Hagemann et al. (1989) (Einkristall)	Xu et al. (1990) Kristallitgröße [nm]			Chrzanowski & Irwin (1989) CuO-Pulver
		10	30	>100	
290	297	288	292	295	218
338	344	330	341	342	298
624	629	621	626	628	345
					632

Tab. 8-4: Auflistung der für CuO in Frage kommenden Banden in den Spektren der bestrahlten Malachite dieser Arbeit.

Probe	Wellenzahl [cm ⁻¹] der für CuO in Frage kommenden Banden in den Spektren der bestrahlten Malachite dieser Arbeit			
	MD1-5, 9-16	MMXe	NMXe	NMAu
	~221	~221	~221	~219
	~285	~287	~284	~283
	~623	~623	~612	~623

Dass die neuen Banden im Spektrum der mit Au-Ionen bestrahlten Probe bei geringeren Fluenzen auftritt als im Spektrum derer, die mit Xe-Ionen bestrahlt wurden, liegt vermutlich unter anderem im unterschiedlichen dE/dx der Projektionen und der damit variierenden eingebrachten Energiedosis an der Oberfläche begründet. Das Verschwinden dieser Banden könnte unter anderem auf die strahlungsinduzierte Volumenzunahme des Materials zurückzuführen sein (S. Klaumünzer, persönl. Kommunikation Ionenstrahlworkshop Heidelberg 2014), aber auch auf eine massive Defektkonzentration, die die Detektion von Ramanbanden erschwert.

Alle Proben zeigen nach der Bestrahlung eine deutliche Oberflächenverdunklung. Makroskopisch kann dies bei den am X0 bestrahlten Proben ab einer Fluenz von 1×10^{10} Bi-Ionen/cm² beobachtet werden. Die Proben, die am M3-Experimentierplatz bestrahlt wurden, konnten nicht nach jedem Bestrahlungs-

schritt makroskopisch beurteilt werden, weshalb die Angabe von Fluenzen, bei welchen die Verdunklung erstmals festgestellt werden kann, nicht möglich ist.

Die Malachitprobe, die mit 5×10^{10} Bi-Ionen/cm² bestrahlt wurde, zeigt eine ~50 µm dicke, schwarze Schicht, die der Eindringtiefe der Bi-Ionen (76,61 µm) sehr nahe kommt, wenn man für die SRIM-Berechnungen einen Fehler von 10 % annimmt. Betrachtet man die REM-Aufnahmen der mit 5×10^{10} Bi-Ionen/cm² bestrahlten Malachitprobe mit Kristalliten im Millimeterbereich unter der Berücksichtigung, dass die Probenoberfläche nicht wie gewöhnlich vor der Aufnahme zusätzlich bedampft wurde, ist davon auszugehen, dass das schwarze, auf der Probenoberfläche entstandene Material, elektrisch leitfähig ist. Es hat offensichtlich eine strahlungsinduzierte Materialumwandlung stattgefunden, aus welcher die Bildung von Graphit resultiert. Dies zeigt sich nicht nur in den REM-Bildern der unbedampften

Probe, sondern auch in den am M3-Experimentierplatz aufgenommenen Ramanspektren der bestrahlten Malachitproben (MMXe, NMXe, NMAu). Zusätzliche Leitfähigkeitsmessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Ein Nachweis für die strahlungsinduzierte Entstehung von Cu_2O konnte in nicht detektiert werden. Die von Dederer (2015) und Dederer et al. (2015) beschriebene deutliche Bande, die im Ramanspektrum der mit Bi- beziehungsweise Xe-Ionen bestrahlten Malachite entsteht und zwischen 110 und 220 cm^{-1} vier, mit steigender Fluenz an Intensität abnehmende Banden überlagert, kann in keinem der Spektren erkannt werden. Die für Cu_2O charakteristische Bande bei $\sim 155 \text{ cm}^{-1}$ ist nicht zweifelsfrei neu entstanden, sondern unter Berücksichtigung des im

Spektrum vorhandenen Untergrundrauschens, bereits vorher, mit weitaus höherer Intensität zu detektieren. Die Auflistung in Tabelle 8-5 zeigt, dass es im Ramanspektrum der nicht bestrahlten Malachite Banden gibt, die hinsichtlich ihrer Lage (*shift*) mit den von Wang et al. (2010) publizierten Banden von Cu_2O wesentlich besser übereinstimmen, als die Lage der in Frage kommenden Banden in den Spektren der bestrahlten Malachite. Des Weiteren gibt es im Ramanspektrum von Cu_2O keinen Schwingungsmod bei $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$, weshalb die entsprechende neu entstandene Bande damit nicht erklärt werden kann.

Tab. 8-5: Vergleich der, für den Cu_2O Schwingungsmod bei $\sim 155 \text{ cm}^{-1}$ (Wang et al. 2010) in Frage kommenden Ramanbanden in nicht bestrahltem und bestrahltem Malachit.

Probe	Spektrum der nicht bestrahlten Probe:		Spektrum der bestrahlten Probe:	
	Bande bei	Intensität [a.u.]	Bande bei	Intensität [a.u.]
MD1-5, 9-16	$\sim 152 \text{ cm}^{-1}$	321,89	$\sim 142 \text{ cm}^{-1}$	103,11
MMXe	$\sim 154 \text{ cm}^{-1}$	2615,67	$\sim 114 \text{ cm}^{-1}$	185,65
NMXe	$\sim 154 \text{ cm}^{-1}$	2235,25	$\sim 115 \text{ cm}^{-1}$	720,94
NMAu	$\sim 124 \text{ cm}^{-1}$	820,85	$\sim 121 \text{ cm}^{-1}$	159,61

9

Ergebnisse und Diskussion Gips

9.1. Ohne Bestrahlung	88
9.1.1. Anisotropieeffekte	89
9.1.2. Heterogenität des Gipshandstücks	90
9.2. Mit Bestrahlung	92
9.2.1. X0-Experimente	92
9.2.2. M3-Experimente	94
9.3. Zusammenfassung und Diskussion	99

9.1. Ohne Bestrahlung

Das Ramanspektrum von Gips zeigt 14 Banden (Abb. 9.1.) und ist vielfach publiziert [z. B. Buzgar et al. 2009(2), Nagabhushana et al. 2009, Sarma et al. 1998, Berenblut et al. 1973, Berenblut et al. 1971]. Die charakteristischen Banden im Ramanspektrum von Gips, welche im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wurden, sind in Tabelle 9-1 aufgelistet.

Im Fokus dieser Studie steht die Frage, in welcher Weise sich die anisotropen Eigenschaften auf das Ramanspektrum von Gips auswirken, welchen Einfluss die Ionenbestrahlung auf die Morphologie der Gipsprobe hat und ob eine strahlungsinduzierte Freisetzung des Kristallwassers stattfindet.

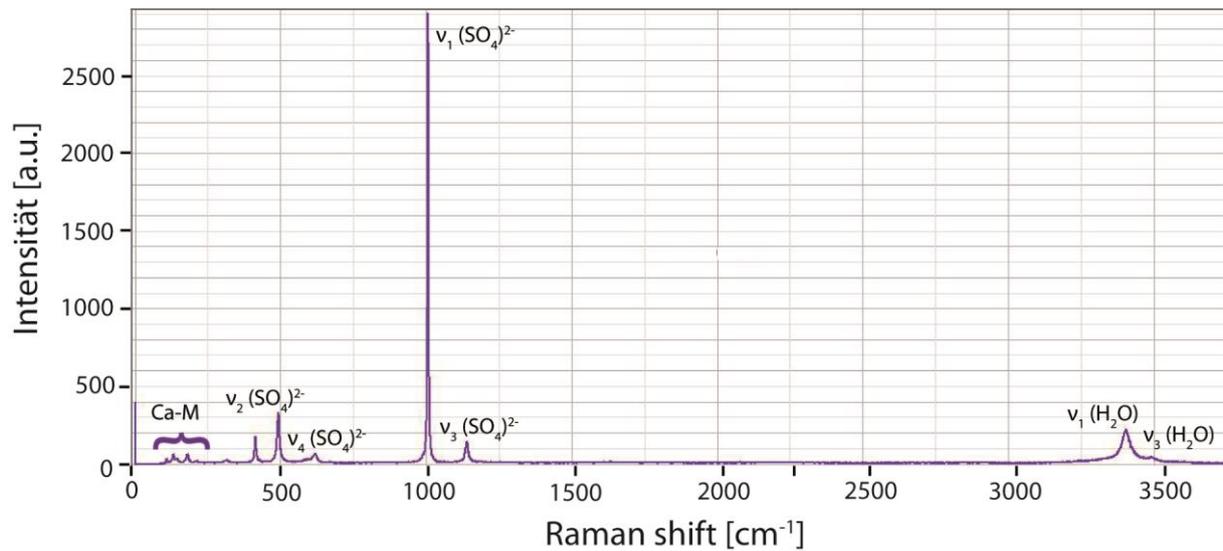


Abb. 9.1. Das Ramanspektrum von nicht bestrahltem Gips mit Deklaration der entsprechenden Moden.

Tab. 9-1: Schwingungsmoden im Ramanspektrum von nicht bestrahltem Gips [Buzgar et al. 2009(2), Nagabhushana et al. 2009, Sarma et al. 1998, Berenblut et al. 1973, Berenblut et al. 1971].

Molekül	Ramanshift [cm ⁻¹]	Schwingungsmod
$\nu_2(\text{SO}_4)$	~413 ~492	Asymmetrische Schwingungsmoden
$\nu_4(\text{SO}_4)$	~618 ~668	Asymmetrische Schwingungsmoden
$\nu_1(\text{SO}_4)$	~1010	Symmetrischer Schwingungsmod
$\nu_3(\text{SO}_4)$	~1139	Asymmetrischer Schwingungsmod
$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	~3406	Asymmetrischer Schwingungsmod
$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$	~3490	Symmetrischer Schwingungsmod

9.1.1. Anisotropieeffekte

Um zu klären, wie sich die anisotropen Eigenschaften auf die Raman-spektren auswirken, wurden drei Messungen an dem Gipshandstück durchgeführt, wobei das Handstück jeweils ungefähr entlang der drei Kristallachsen (a, b, c) ausgerichtet wurde. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 9.2. dargestellt.

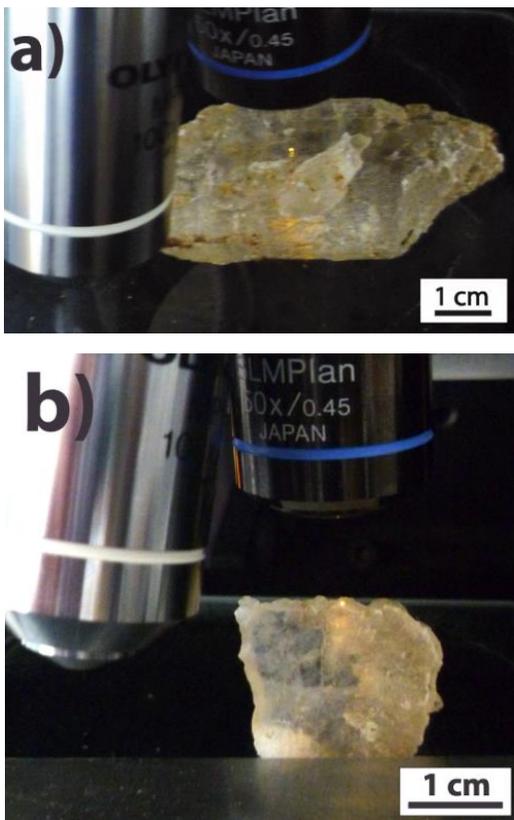


Abb. 9.2.: Versuchsaufbau für Anisotropiemessungen am Gipshandstück. Dargestellt sind a) die Messungen entlang der b-Achse (oben) und b) entlang der a-Achse (unten).

Je nach Orientierung des Kristalls in Relation zum Laserstrahl, ergibt sich ein anderes Spektrum (Abb. 9.3.). Die Amplituden des Dubletts der asymmetrischen $\nu_2(\text{SO}_4)$ Moden bei ~ 413 und $\sim 492 \text{ cm}^{-1}$, sind nahezu gleich stark ausgeprägt, wenn die Ramanmessungen entlang der b-Achse, durchgeführt wird. Werden die Messungen entlang der kristallographischen a-Achse gemacht, so ist die Amplitude der zweiten Bande des $\nu_2(\text{SO}_4)$ Modus

bei $\sim 492 \text{ cm}^{-1}$ signifikant kleiner als die der ersten Bande bei $\sim 413 \text{ cm}^{-1}$. Für Messungen entlang der kristallographischen c-Achse sind die Amplituden des $\nu_2(\text{SO}_4)$ Dubletts wieder nahezu identisch, jedoch deutlich schwächer ausgeprägt, als sie es bei Messungen senkrecht dazu sind.

Bei Messungen entlang der kristallographischen b-Achse ist die erste Ramanbande des $\nu_4(\text{SO}_4)$ Dubletts, bei $\sim 618 \text{ cm}^{-1}$, stärker ausgeprägt als die zweite Bande bei $\sim 668 \text{ cm}^{-1}$. Misst man entlang der kristallographischen a-Achse, ist das Gegenteil der Fall. Messungen entlang der kristallographischen c-Achse zeigen hinsichtlich des $\nu_4(\text{SO}_4)$ Dubletts im Raman-spektrum ein ähnliches Bild wie Messungen senkrecht dazu, jedoch ist die Differenz zwischen beiden Ramanbanden geringer.

Die Amplitude für die Ramanbande des symmetrischen $\nu_1(\text{SO}_4)$ Modus bei $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$, ist bei Messungen senkrecht zur kristallographischen c-Achse am stärksten ausgeprägt. Im Vergleich dazu zeigen Messungen entlang der kristallographischen a-Achse im Ramanspektrum eine geringere Intensität für die Bande des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Modus. Die geringste Amplitude für die Bande des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Modus ergibt sich, wenn entlang der kristallographischen c-Achse gemessen wird.

Die Amplitude für die Bande des asymmetrischen $\nu_3(\text{SO}_4)$ Modus bei $\sim 1139 \text{ cm}^{-1}$ ist für Messungen senkrecht zur kristallographischen c-Achse kleiner als für Messungen entlang der kristallographischen a-Achse. Im Ramanspektrum der Messungen entlang der a-Achse deutet sich eine zweite Ramanbande an, die bei geringfügig kleineren Wellenzahlen liegt, als die Bande des bekannten $\nu_3(\text{SO}_4)$ Modus. Misst man entlang der kristallographischen c-Achse, so zeigt sich im Ramanspektrum ein Dublett für den $\nu_3(\text{SO}_4)$ Modus. Die zweite Ramanbande liegt bei $\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$. Dies ist nach Buzgar et al. (2009(2)) nur bei Anhydrit der Fall.

Hinsichtlich der H₂O Ramanbanden ist der $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mod bei $\sim 3406 \text{ cm}^{-1}$ für Messungen senkrecht zur kristallographischen c-Achse, im Ramanspektrum deutlich stärker ausgeprägt als der $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Mod bei $\sim 3490 \text{ cm}^{-1}$. Misst man entlang der kristallographischen a-Achse, sind die

Amplituden der beiden H₂O Moden nahezu gleich stark im Ramanspektrum abgebildet. Für Messungen entlang der kristallographischen c-Achse ist die Amplitude des $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Mods bei $\sim 3490 \text{ cm}^{-1}$ deutlich stärker ausgeprägt als die für den $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mod.

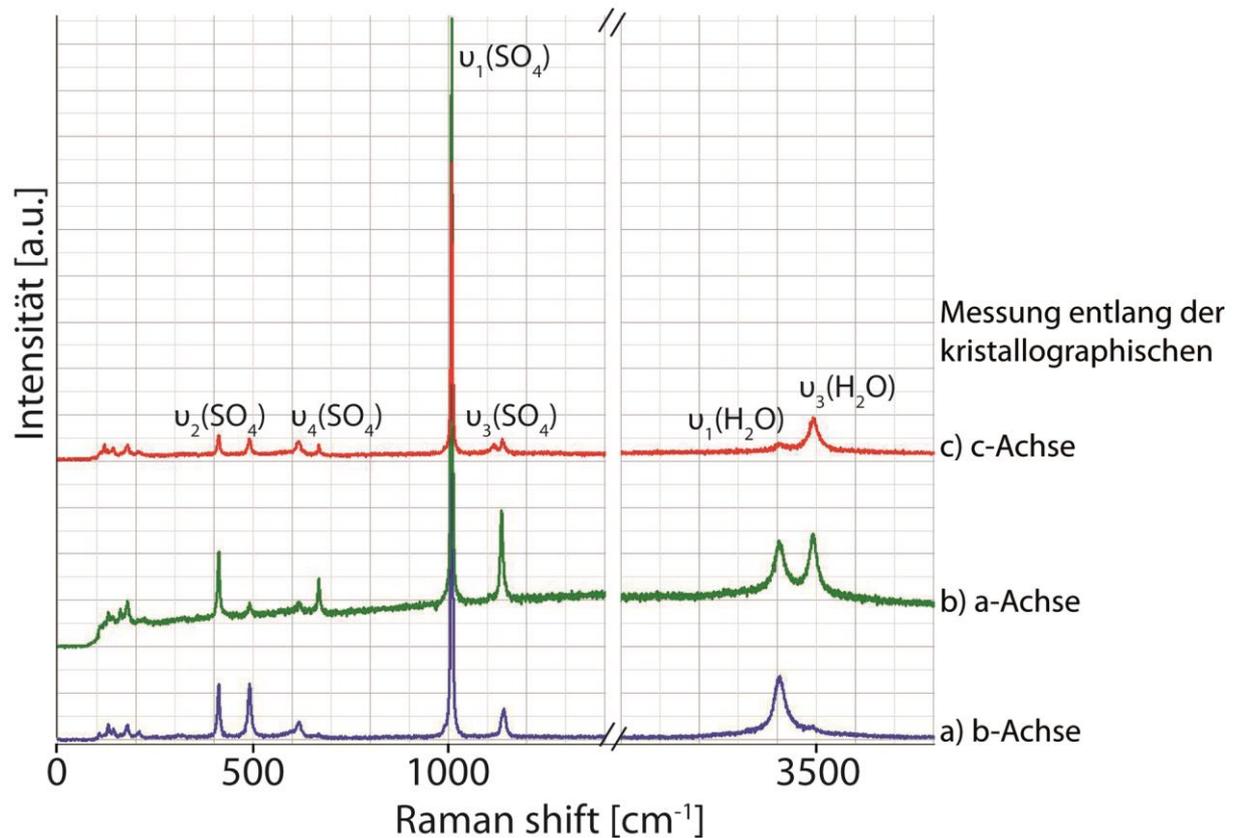


Abb. 9.3.: Ramanspektren von nicht bestrahltem Gips. Messung entlang der kristallographischen a) b-Achse b) a-Achse c) c-Achse.

9.1.2. Heterogenität des Gipshandstücks

Um die Fehlerspanne hinsichtlich der Heterogenität des natürlichen Gipskristalls bestimmen zu können, wurden an 19 verschiedenen Punkten des Gipshandstücks Messungen gemacht. Bei diesen Messungen wurde auf gleiche Ausrichtung (waagrecht) des jeweiligen Kristallkorns geachtet (Abb. 9.4). Diese Messungen wurden mit dem konventionellen konfokalen Ramanspektrometer der GSI mit den gleichen Parametern wie in Kapitel 6.4. beschrieben durchgeführt.

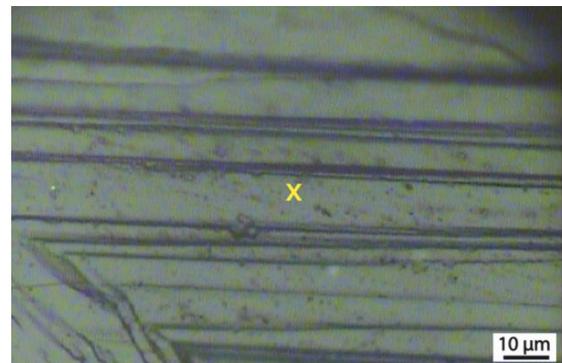


Abb. 9.4.: Vergrößerter Ausschnitt eines Gipshandstücks mit waagrecht verlaufender Kristallausrichtung. Das gelbe Kreuz markiert den Messpunkt.

Die Auswertung dieser 19 Raman-spektren zeigt eine signifikante Varianz hinsichtlich Intensität, Ramanverschiebung, integrierter Bandenfläche und FWHM. Für die Intensität der Sulfat-schwingungsmoden muss demnach ein Fehler von 25 % und für Hydroxylschwingungsmoden ein Fehler von 35 % berücksichtigt werden. Hinsichtlich der Raman-shift ergibt sich für die Sulfatschwingungsmoden eine Abweichung von 4 cm^{-1} . Die Abweichung der Ramanshift für die Hydroxylschwingungsmoden liegt bei 8 cm^{-1} . Für die integrierten Flächen der

Ramanbanden liegt die Fehlerspanne für alle Moden bei durchschnittlich 47 %. Bezogen auf die FWHM ist die Fehler-spanne für alle Banden außer den $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mod so groß, dass diese Werte keinesfalls zur Analyse der Spektren herangezogen werden sollten. Die exemplarische Darstellung der Fehlerspanne in den Abbildungen 9.5. und 9.6. zeigt die Werte für den $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mod bei $\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$ und den $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mod bei 3403 cm^{-1} .

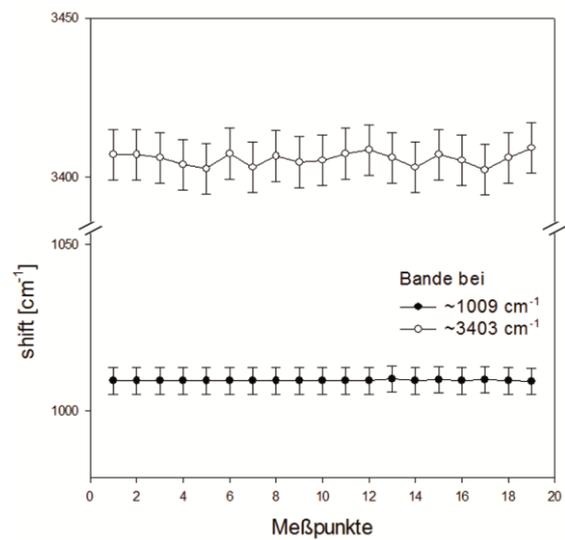
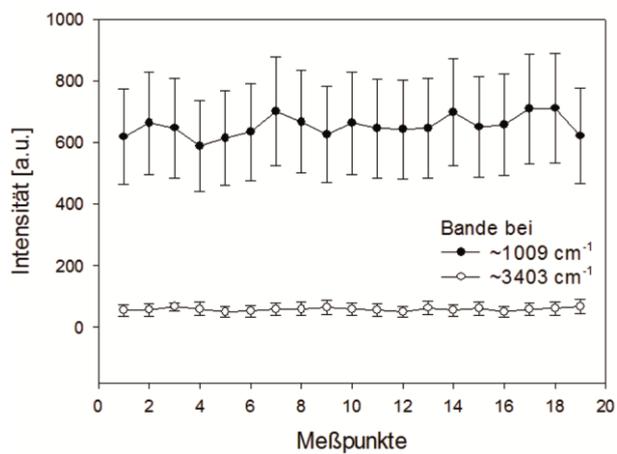


Abb. 9.5.: Variation der Intensität (links) und der Ramanverschiebung (rechts) resultierend aus der Heterogenität des Gipshandstücks. Eingezeichnet ist die aus den Messungen resultierende Fehlerspanne.

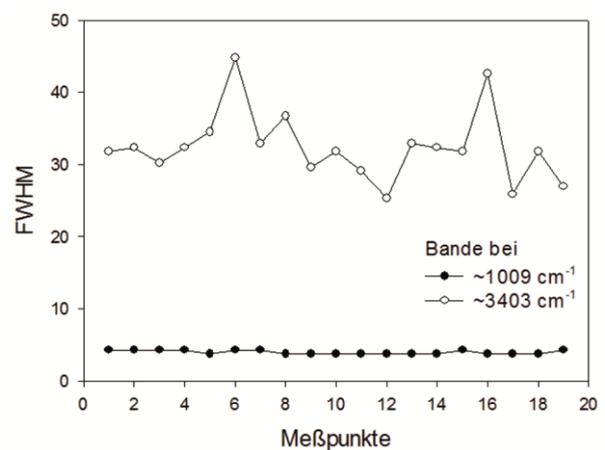
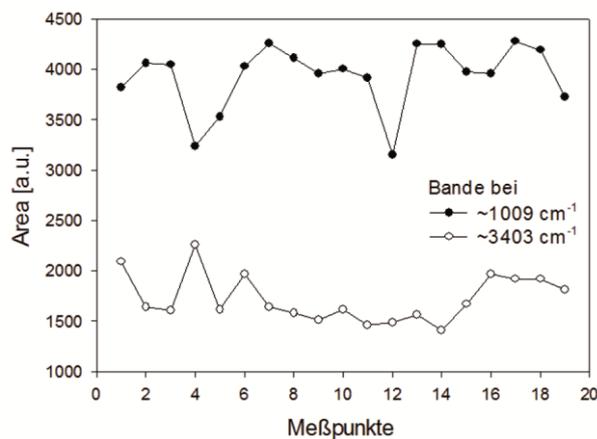


Abb. 9.6.: Variationen der integrierten Bandenfläche (links) und der FWHM (rechts) resultierend aus der Heterogenität des Gipshandstücks. Aufgrund der großen Abweichungen sind keine Fehlerbalken eingezeichnet.

9.2. Mit Bestrahlung

9.2.1. X0-Experimente

Zur makroskopischen Beurteilung der strukturellen Änderungen des Gipskristalls, induziert durch Ionenbestrahlung und zur Feststellung der Auswirkung der Anisotropieeffekte im Ramanspektrum wurden zwölf Probenstücke mit Bi-Ionen und jeweils unterschiedlicher Fluenz bestrahlt. Dabei zeigt sich, dass die ursprünglich transparente Probe bei einer Fluenz von 1×10^{11} Bi-Ionen/cm² leicht weißlich trüb wird. Bei der Fluenz von 3×10^{11} Bi-Ionen weist die Oberfläche der Probe im Vergleich zur nicht bestrahlten Probe scheinbar winzige Risse auf, die alle in die gleiche Richtung orientiert sind (Abb. 9.7.).

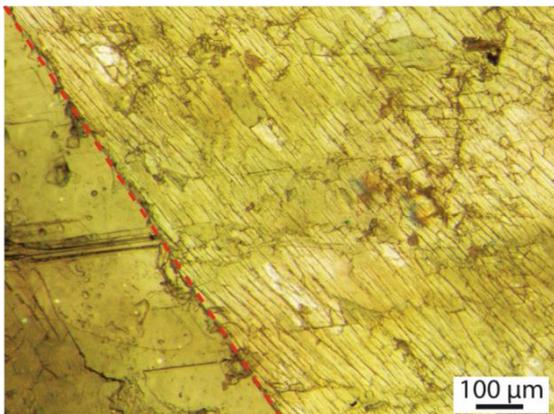


Abb. 9.7.: Strukturelle Änderungen der Gipsprobe (GD 13) nach Bestrahlung am X0 mit 3×10^{11} Bi-Ionen/cm². Links der roten Linie ist die nicht bestrahlte Fläche, welche während der Bestrahlung abgedeckt war, dargestellt. Rechts der roten Linie die bestrahlte Fläche mit Rissmuster.

Bei einer Fluenz von 5×10^{11} Bi-Ionen/cm² ist die ursprünglich transparente Probe komplett weiß (Abb. 9.8.). Die Verfärbung umfasst dabei die gesamte Probe von 1,1 mm Dicke und ist nicht nur auf die Eindringtiefe der Ionen beschränkt. Bei höheren Fluenzen wird die bereits weiße Oberfläche hellbraun (Abb. 9.9.).

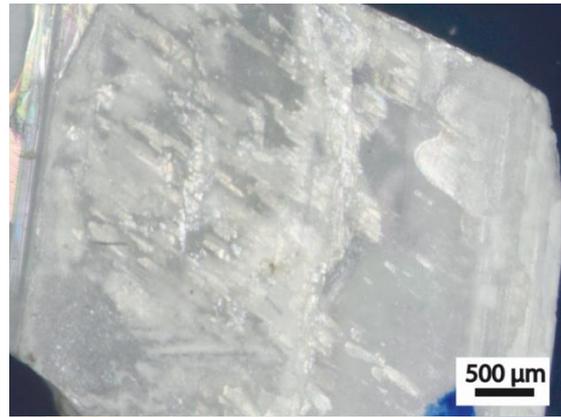


Abb. 9.8.: Die ursprünglich transparente Gipsprobe (GD 14) nach der Bestrahlung am X0 mit 5×10^{11} Bi-Ionen/cm².

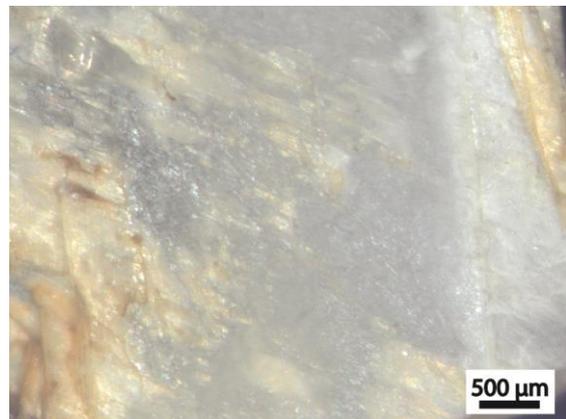


Abb. 9.9.: Die ursprünglich transparente Gipsprobe (GD 15) nach der Bestrahlung am X0 mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² mit den entsprechenden Farbänderungen.

Die am X0 bestrahlten Gipsproben wurden zusätzlich mittels Ramanspektroskopie analysiert. Sowohl bei den Messungen vor als auch bei den Messungen nach der Bestrahlung wurde auf gleiche Ausrichtung des Kristalls in der horizontalen Ebene geachtet.

Nach Bestrahlung mit der niedrigsten angewandten Fluenz von 6×10^{10} Bi-Ionen/cm² liegen die Intensitäten für die betrachteten Banden über jenen der nicht bestrahlten Probe (Abb. 9.10.). Für die nächsthöhere Fluenz von 7×10^{10} Bi-Ionen/cm² sinken die Intensitäten sowohl für die Bande des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mods

($\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$) als auch für die Bande des $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Mods ($\sim 3405 \text{ cm}^{-1}$) deutlich unter den entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Nach der Bestrahlung mit 1×10^8 Bi-Ionen/cm² sinkt die Intensität der Bande des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mods weiter, wohingegen die der Bande des $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Mods steigt. Werden die Gipsproben höheren Fluenzen ausgesetzt, so steigen die Bandenintensitäten beider Moden bis zur Bestrahlung mit einer Fluenz von 3×10^{10} Bi-Ionen/cm² an, wobei die Intensitätswerte für beide Banden nach Bestrahlung mit 1×10^{10} Bi-Ionen/cm² nahezu dem entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe gleichen und diesen nach Bestrahlung mit 3×10^{10} Bi-Ionen/cm² übersteigen. Erhöht man die Fluenz auf 5×10^{10} Bi-Ionen/cm² sinken die Intensitätswerte der Banden. Der Intensitätswert der Bande des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mods liegt dennoch oberhalb des entsprechenden Wertes der nicht bestrahlten Probe, der Intensitätswert der Bande des $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Mods liegt hingegen darunter. Nach der Bestrahlung mit 1×10^{11} Bi-Ionen/cm² sinkt der Intensitätswert der Bande des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mods unter den entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Der Intensitätswert der Bande des $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Mods erhöht sich geringfügig, verglichen mit dem Intensitätswert der entsprechenden Bande nach Bestrahlung mit der vorhergehenden Fluenz. Nach der Bestrahlung mit der nächst-höheren Fluenz von 3×10^{11} Bi-Ionen/cm² sinken die Intensitätswerte der betrachteten Banden deutlich ab. Die Bande des $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Mods ist nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von 5×10^{11} Bi-Ionen/cm² nicht mehr detektierbar. Der Intensitätswert der Bande des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mods steigt nach Bestrahlung mit dieser Fluenz an und liegt oberhalb des entsprechenden Wertes der nicht bestrahlten Probe. Nach Bestrahlung mit der höchsten angewandten Fluenz sinkt der Intensitätswert dieser Bande und liegt unterhalb des entsprechenden Wertes der nicht bestrahlten Probe.

Für die normierten Werte der integrierten Bandenflächen (Abb. 9.11) zeigt sich ein anderes Muster im Diagramm als das für die normierte Intensität. Der Flächenwert der Bande des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mods ändert sich durch die Bestrahlung mit 1×10^6 Bi-Ionen/cm² kaum. Der Flächenwert der Bande des $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Mods liegt wie im Diagramm der normierten Intensitätswerte oberhalb des entsprechenden Wertes der nicht bestrahlten Probe. Nach der Bestrahlung mit 1×10^7 Bi-Ionen/cm² steigt der Flächenwert der Bande des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mods geringfügig an und hält sich in etwa gleich für die nächsthöhere Fluenz von 1×10^8 Bi-Ionen/cm². Der integrierte Flächenwert der Bande des $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Mods sinkt nach Bestrahlung mit 1×10^8 Bi-Ionen/cm² deutlich unter den entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Für höhere Fluenzen (1×10^9 bis 3×10^{10} Bi-Ionen/cm²) erhöht sich der integrierte Flächenwert kontinuierlich, verglichen mit dem Wert der vorhergehenden Fluenz von 1×10^7 Bi-Ionen/cm².

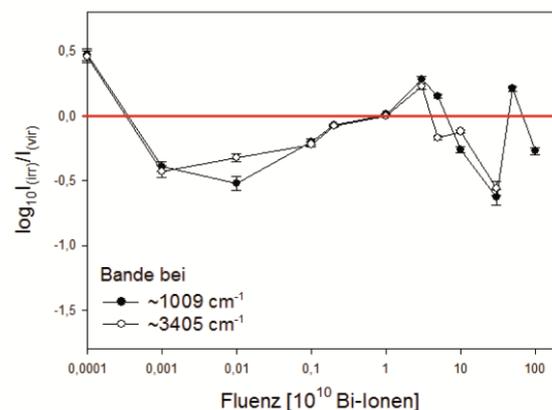


Abb. 9.10.: Normierte Intensitätswerte Werte der Ramanbanden von am X0 bestrahltem Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt ist der $\nu_1(\text{SO}_4)$ ($\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$) und der $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Schwingungsmod ($\sim 3405 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

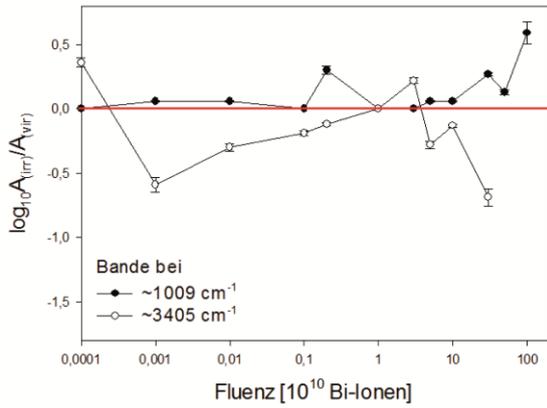


Abb. 9.11.: Normierte integrierte Flächenwerte der Ramanbanden von am X0 bestrahltem Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt ist der $\nu_1(\text{SO}_4)$ ($\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$) und der $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Schwingungsmod ($\sim 3405 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

9.2.2. M3-Experimente

Eine Probe des Gipshandstücks (GXe) wurde mit Xe-Ionen und eine Probe (GAu) mit Au-Ionen bestrahlt, um eventuelle Unterschiede in den Spektren nach der Bestrahlung zu detektieren. Die entsprechenden Spektren sind in den Abbildungen 9.12. und 9.13. dargestellt.

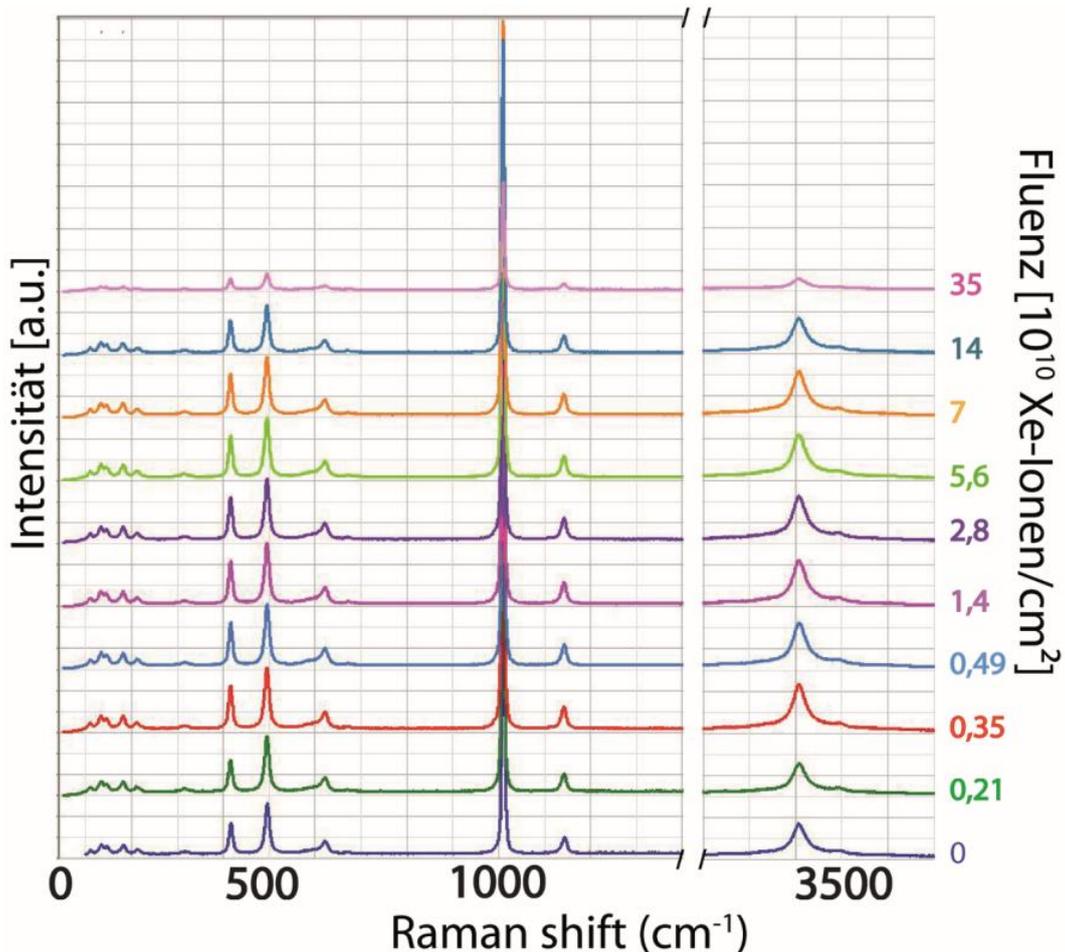


Abb. 9.12.: Ramanspektren von Gips (GXe) vor der Bestrahlung mit Xe-Ionen und nach jedem Bestrahlungsschritt (Fluenzen von unten nach oben zunehmend). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt dargestellt.

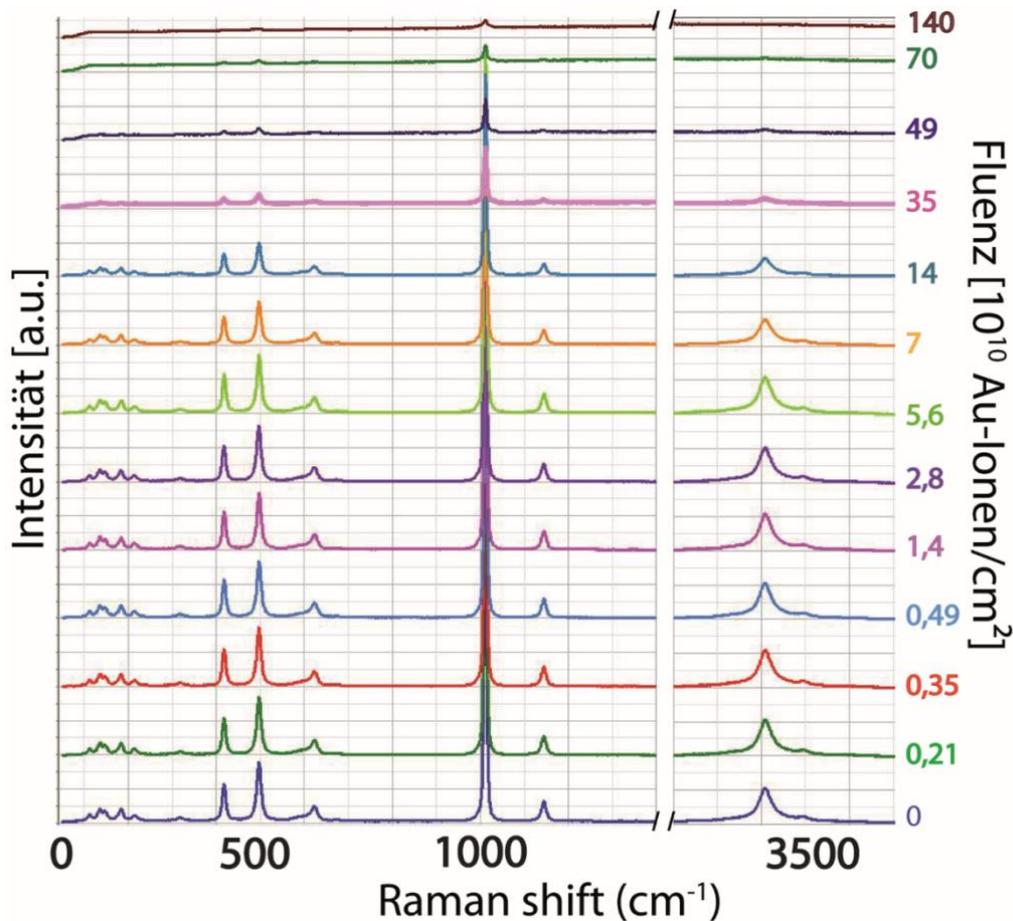


Abb. 9.13.: Ramanspektren von Gips (GAu) vor der Bestrahlung mit Au-Ionen und nach jedem Bestrahlungsschritt (Fluenzen von unten nach oben zunehmend). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt dargestellt.

Bei der vorliegenden Gipsprobe werden Materialveränderungen durch Änderungen der Bandenamplituden und der damit verbundenen Intensitätswerte sowie durch Änderungen der Werte der integrierten Bandenflächen visualisiert. Eine Korrelation von steigenden Fluenzen und Änderungen in der Ramanshift und der FWHM konnten nicht detektiert werden.

Zur quantitativen Analyse wurden die Werte der Intensitäten und die Werte der integrierten Bandenflächen, wie in Kapitel 7.2.1.1. beschrieben, normiert. Zur besseren Veranschaulichung sind die normierten Intensitätswerte sowie die normierten Werte der integrierten Bandenflächen logarithmisch aufgetragen.

Die normierten Intensitätswerte ändern sich mit zunehmender Fluenz und

zeigen für GXe eine andere Entwicklung wie für GAu. Nach der Bestrahlung mit $2,1 \times 10^9$ Xe-Ionen steigen die Intensitätswerte der Probe GXe geringfügig an und zeigen im Diagramm ein Plateau bis zu der Fluenz von 7×10^{10} Xe-Ionen/cm². Nach der Bestrahlung mit $1,4 \times 10^{11}$ Xe-Ionen/cm² erreichen die Intensitätswerte den Wert der nicht bestrahlten Gipsprobe. Bei der nächsthöheren Fluenz von $3,5 \times 10^{11}$ Xe-Ionen/cm² fallen die Intensitätswerte deutlich unter den Wert der nicht bestrahlten Probe. Diese durch Ionenbestrahlung induzierte Änderung der Intensitätswerte zeigt sich sowohl für den exemplarischen Darstellung ausgewählten $\nu_1(\text{SO}_4)$ als auch den $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mod (Abb. 9.14.). Die normierten Werte der integrierten Bandenflächen ändern sich durch Be-

strahlung mit Xe-Ionen in gleichem Maße (Abb. 9.14.). Nach der Bestrahlung mit Au-Ionen sind in den Ramanspektren bis zu einer Fluenz von $5,6 \times 10^{10}$ Ionen/cm² keine Änderungen zu detektieren. Ab der Fluenz von 7×10^{10} Au-Ionen/cm² sinken die Intensitätswerte kontinuierlich. Nach der Bestrahlung mit 7×10^{11} Au-Ionen/cm² ist die Bande des $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mods nicht mehr detektierbar, die Intensität des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mods ist stark verringert und beträgt nur noch 34 % der nicht bestrahlten Probe (Abb. 9.14.). Die Werte der integrierten Bandenflächen ändern sich im gleichen Maße wie die Intensitätswerte. Nach Bestrahlung mit $1,4 \times 10^{12}$ Au-Ionen liegt der Wert der integrierten Bandenfläche für den $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mod bei nur noch 39 % des Wertes der nicht bestrahlten Probe (Abb. 9.15.).

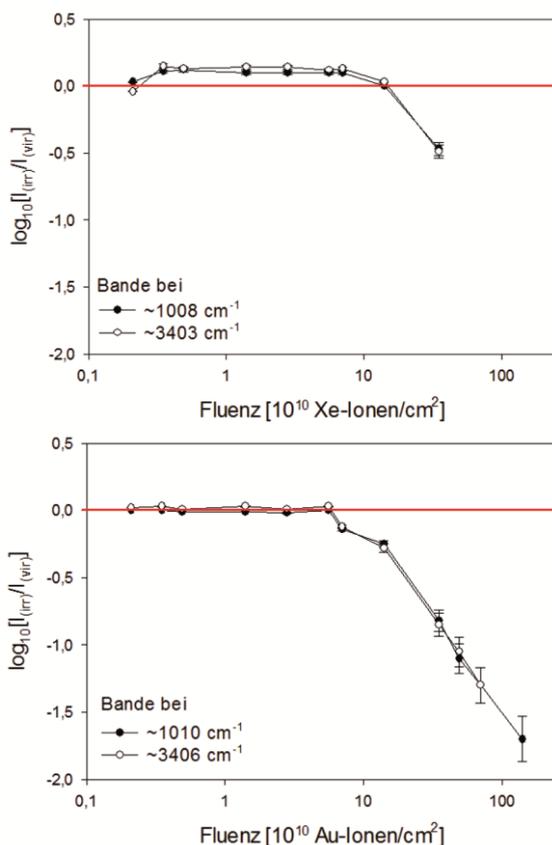


Abb. 9.14.: Normierte Ramanbandenintensitäten von Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der $\nu_1(\text{SO}_4)$ und $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Moden, oben die Werte der Probe GXe, unten die der Probe GAu. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

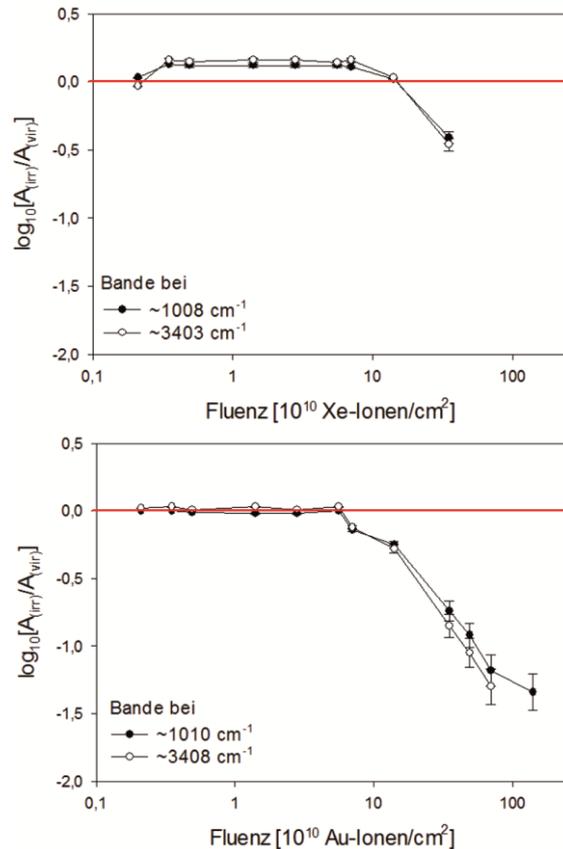


Abb. 9.15.: Normierte integrierte Bandenflächen von Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der $\nu_1(\text{SO}_4)$ und $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Moden, oben die Werte der Probe GXe, unten die der Probe GAu. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

Betrachtet man die FWHM-Werte der bisher dargestellten Schwingungsmoden der bestrahlten Gipsproben, so sind für die $\nu_1(\text{SO}_4)$ Bande bei $\sim 1008 \text{ cm}^{-1}$ keine Änderungen nach Bestrahlung mit Xe-Ionen festzustellen. Die FWHM-Werte des $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mods bei $\sim 3403 \text{ cm}^{-1}$ zeigen geringe Variationen nach Bestrahlung mit Fluenzen unter 7×10^{10} Xe-Ionen/cm². Nach der Bestrahlung mit 7×10^{10} und $1,4 \times 10^{11}$ Xe-Ionen/cm² steigt der FWHM-Wert leicht an und sinkt nach Bestrahlung mit der höchsten, für diese Probe verwendete Fluenz von $3,5 \times 10^{11}$ Xe-Ionen/cm², wieder ab (Abb. 9.16).

Betrachtet man die FWHM-Werte der Gipsprobe, die mit Au-Ionen bestrahlt wurde, so sind auch hier bis zu einer Fluenz von 7×10^{11} Au-Ionen/cm² keine

Änderungen für die $\nu_1(\text{SO}_4)$ Bande bei $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ zu detektieren. Erst nach Bestrahlung mit der für diese Probe höchsten Fluenz von $1,4 \times 10^{12}$ Au-Ionen/cm², steigt der FWHM-Wert deutlich an (Abb. 9.16). Der FWHM-Wert des $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mods bei $\sim 3408 \text{ cm}^{-1}$ verringert sich nach Bestrahlung mit $2,1 \times 10^9$ Au-Ionen/cm² und liegt nach dem nächsten Bestrahlungsschritt wieder im Fehler gleich mit dem Wert der nicht bestrahlten Probe. Nach Bestrahlung mit der nächst höheren Fluenz von $4,9 \times 10^9$ Au-Ionen/cm² sinkt der FWHM-Wert wieder ab. Nach den nächsten beiden Bestrahlungsschritten mit Fluenzen von $1,4 \times 10^{10}$ und $2,8 \times 10^{10}$ Au-Ionen/cm² steigt der Wert an, sinkt nach Bestrahlung mit $5,6 \times 10^{10}$ Au-Ionen/cm² wieder ab und steigt nach Bestrahlung mit der nächst höheren Fluenz von 7×10^{10} Au-Ionen/cm² wieder über den Wert der nicht bestrahlten Probe. Nachdem die Gipsprobe mit $1,4 \times 10^{11}$ und $3,5 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² bestrahlt wurde, sinkt der FWHM-Wert erneut unter den entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Nach Bestrahlung mit $4,9 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² steigt der FWHM-Wert deutlich über den entsprechenden Wert der nicht bestrahlten Probe. Nach dem nächsten Bestrahlungsschritt mit einer Fluenz von 7×10^{11} Au-Ionen/cm² ist keine weitere Änderung zu verzeichnen und der FWHM-Wert bleibt im Fehler gleich. Im Ramanpektrum, das nach der höchsten angewandten Fluenz von $1,4 \times 10^{12}$ Au-Ionen/cm² aufgenommen wurde, ist keine Bande für den $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Schwingungsmod mehr zu detektieren (Abb. 9.13., 9.16.).

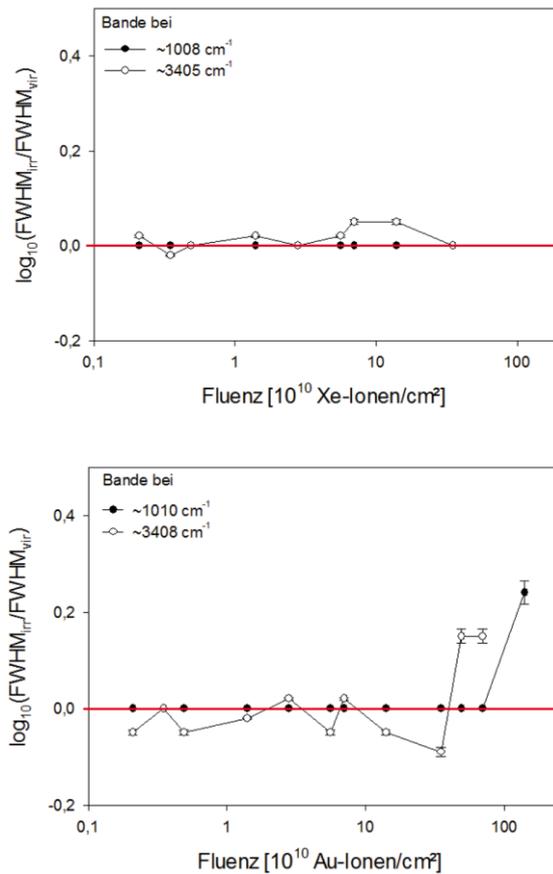


Abb. 9.16: Normierte Werte der FWHM von Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der $\nu_1(\text{SO}_4)$ und $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Moden, oben die Werte der Probe GXe, unten die der Probe GAu. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

Die FWHM-Werte der fünf (SO_4)-Banden wurden zusätzlich aufgetragen, um die von Nagabhushana et al. (2009) beobachteten Änderungen abzugleichen. Demnach nehmen die FWHM-Werte der (SO_4) Schwingungsmoden in Gips mit steigender Fluenz zu. Würde man lediglich die Ergebnisse der Probe GXe betrachten, müsste man den Beobachtungen von Nagabhushana et al. (2009) widersprechen, da die FWHM-Werte der (SO_4) Banden nach der Bestrahlung von der niedrigsten ($2,1 \times 10^9$ Au-Ionen/cm²) bis zur höchsten angewandten Fluenz ($3,5 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm²) im Fehler nahezu gleich liegen (Abb. 9.17.) und nur geringe Variationen aufweisen. Betrachtet man die Änderung der FWHM-Werte der mit Au-Ionen bestrahlten Probe GAu, so ist festzustellen,

dass die im Diagramm verzeichneten normierten Werte ebenfalls bis zur Bestrahlung mit einer Fluenz von $3,5 \times 10^{11}$ Ionen/cm² nur geringe Variationen zeigen. Die Probe GAu wurde jedoch höheren Fluenzen ausgesetzt und die FWHM-Werte der SO₄-Schwingungsmoden steigen nach Bestrahlung mit der nächst höheren Fluenz von $4,9 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² kontinuierlich mit zunehmender Fluenz an (Abb. 9.17.). Somit kann die Beobachtung von Nagabhushana et al. (2009) bestätigt werden.

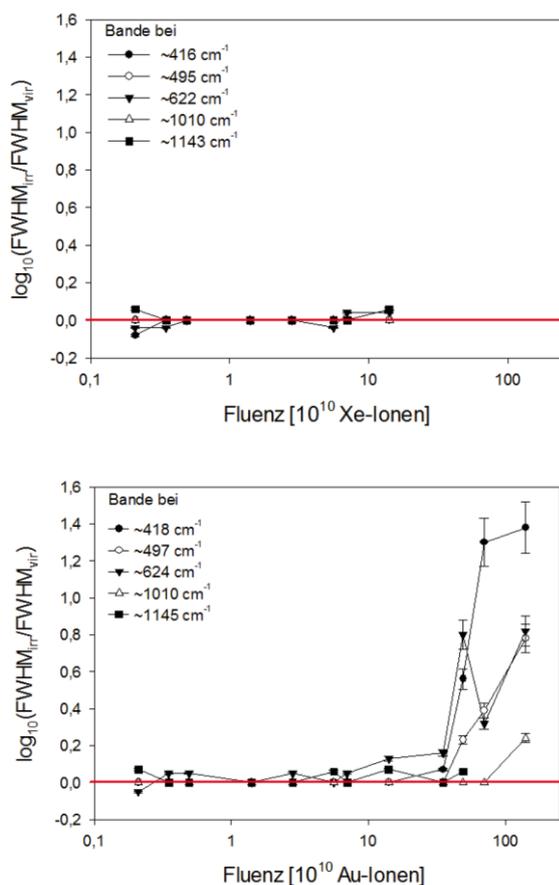


Abb. 9.17.: Normierte Werte der FWHM von Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der fünf (SO₄) Moden, oben die Werte der Probe GXe, unten die der Probe GAu. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

Um die Fragestellung hinsichtlich der Kristallwasserfreisetzung durch Bestrahlung mit beschleunigten Schwerionen eindeutig beantworten zu können, wurden auch die Werte des zweiten (H₂O) Schwingungsmoden ausgewertet. Die nor-

mierten Intensitäten der $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ und der $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Banden der Proben GXe und GAu wurden zusätzlich miteinander verglichen und sind in Abbildung 9.18 dargestellt. Dabei zeigt sich für die Probe GXe, dass beide (H₂O) Banden bis zur Bestrahlung mit der höchsten, für diese Probe verwendeten Fluenz von $3,5 \times 10^{11}$ Xe-Ionen/cm², im Spektrum vorhanden sind und ihre Intensitätsänderung nach Bestrahlung nahezu gleich verläuft. Eine Verringerung der Intensitätswerte wird ab $1,4 \times 10^{11}$ Xe-Ionen/cm² deutlich. Für die Probe GAu ändern sich die Intensitätswerte der Ramanbanden bis zur Bestrahlung mit $5,6 \times 10^{10}$ Au-Ionen/cm² ebenfalls in gleichem Maße. Nach der Bestrahlung mit $1,4 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² nimmt die Intensität der Bande des $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Schwingungsmoden bei $\sim 3495 \text{ cm}^{-1}$ stärker ab als die des $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Schwingungsmoden bei 3408 cm^{-1} und ist nach Bestrahlung mit der nächsthöheren Fluenz von $3,5 \times 10^{11}$ Au-Ionen/cm² nicht mehr detektierbar. Die Bande des $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Schwingungsmoden ist bis zur Bestrahlung mit einer Fluenz von 7×10^{11} Au-Ionen detektierbar. Nach Bestrahlung mit $1,4 \times 10^{12}$ Au-Ionen/cm² ist keine Bande der (H₂O) Schwingungsmoden mehr im Ramanspektrum zu sehen (Abb. 9.13., 9.18.).

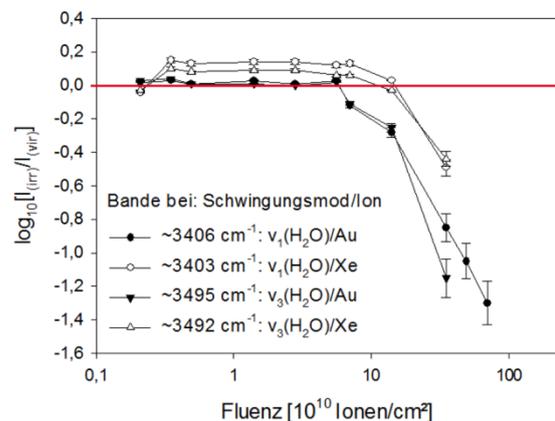


Abb. 9.18.: Normierte Ramanbandenintensitäten von Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ und der $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Moden für die Proben GXe und GAu bei entsprechend ~ 3403 und $\sim 3492 \text{ cm}^{-1}$ sowie ~ 3406 und $\sim 3495 \text{ cm}^{-1}$. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

9.3. Zusammenfassung und Diskussion

Die Messungen aus Kapitel 9.1.1. haben gezeigt, dass das Ramanspektrum je nach Orientierung des Kristalls in Relation zum anregenden Laser eine andere Ausprägung zeigt. Misst man entlang der kristallographischen c-Achse, so zeigt sich im Spektrum ein Dublett für den $\nu_3(\text{SO}_4)$ Mod. Dies ist bisher nur für das Ramanpektrum von Anhydrit bekannt [Buzgar et al. 2009(2)]. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich um eine punktuelle Anhydritbildung handelt, da die restlichen vorhandenen Banden charakteristisch für das Ramanspektrum von Gips sind.

Der Einfluss der Heterogenität des Gipshandstücks auf die Ramanspektren ist immens. Die Analyse der mit Bi-Ionen bestrahlten Einzelproben kann deshalb lediglich zur Beurteilung der oberflächlichen Strukturveränderungen dienen.

Die strukturellen Änderungen der Gipsoberfläche werden ab einer Fluenz von 1×10^{11} Bi-Ionen/cm² makroskopisch sichtbar, initial anhand von Kristalltrübung. Bei leicht höheren Fluenzen (3×10^{11} Bi-Ionen/cm²) sind unter dem Mikroskop eingeregelt Risse zu erkennen. Diese Risse könnten auf interne Spannungen, resultierend aus Ionenstrahlung, zurückzuführen sein. Bei noch höheren Fluenzen wird der ursprünglich durchsichtige Kristall milchig trüb, die Oberfläche zeigt beige Verfärbungen. Da sich die Trübung nicht nur auf die Eindringtiefe der beschleunigten Ionen beschränkt, sondern sich auf den gesamten Kristall ausweitet, sind Struktur-schädigungen durch Sekundäreffekte anzunehmen. Sofern sich die Risse jedoch durch den gesamten Kristall ziehen, ist die farbliche Änderung vermutlich auf Fragmentierungseffekte zurückzuführen.

Die *in-situ* Ramanmessungen am M3-Experimentierplatz zeigen eine unterschiedliche Spektrenentwicklung, je nachdem, welches Ion zur Bestrahlung der Gipsproben benutzt wird. Obwohl beide

Gipsproben demselben Handstück entstammen, zeigt die Probe GXe im Vergleich zur Probe GAu zu geringeren Wellenzahlen verschobene Bandenlagen. Dies könnte entweder auf die Heterogenität des Handstücks zurückzuführen sein oder darauf, dass durch die manuelle Spaltung des Probenhandstücks die internen Spannungen beeinflusst werden und diese deshalb für unterschiedliche Probenstücke verschieden sind, was sich wiederum auf die Spektren auswirken kann.

Die bei der Probe GXe vorhandene Intensitätszunahme nach der Bestrahlung mit Fluenzen zwischen $3,5 \times 10^9$ und $4,9 \times 10^{11}$ Xe-Ionen/cm² könnte aus einer Polarisierbarkeitsänderung resultieren, sofern man annimmt, dass die Anzahl der vom Laser detektierten Moleküle gleich geblieben ist, da alle anderen Messparameter konstant waren. Zum Teil könnte die Intensitätszunahme der Ramanbanden auch eine Folge der Perfektionierung der natürlichen Unordnung im Kristallgitter sein, angestoßen durch die eingebrachte Bestrahlungsenergie [Bolse & Avasthi 2006]. Die Intensitäten sind bei beiden Proben nach Bestrahlung mit $3,5 \times 10^{11}$ Ionen/cm², was der höchsten angewandten Fluenz bei der Probe GXe entspricht, gleich stark verringert. Die integrierten Bandenflächen sind bei dieser Fluenz für die Bestrahlung mit Au-Ionen etwas stärker dezimiert als jene, der mit Xe-Ionen bestrahlten Probe. Bei höheren Fluenzen, wie sie bei der Probe GAu verwendet wurden, nehmen die Intensitäten für die Banden des $\nu_1(\text{SO}_4)$ und $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mods nahezu in gleichem Maße ab, bei den Werten der integrierten Bandenflächen verringern sich jene für den $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mod geringfügig stärker als jene für den $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mod. Die Bande des $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mods kann zuletzt nach der Bestrahlung mit 7×10^{11} Au-Ionen/cm² detektiert werden, die Bande des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Mods hingegen ist bis zur höchsten angewandten Fluenz von $1,4 \times 10^{12}$ Au-Ionen/cm² detektierbar. Das kann auf die geringere Bind-

ungsenergie der H₂O-Moleküle (Van-der Waals-Kräfte) im Gegensatz zur Bindungsenergie der kovalenten Bindung des (SO₄)²⁻-Ions zurückgeführt werden.

Da auch der Intensitätswert der Bande des zweiten (H₂O) Schwingungsmodus bei ~3494 cm⁻¹ durch die Ionenbestrahlung dezimiert wird, bis die Bande nicht mehr detektierbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass das im Gips gebundene Kristallwasser größtenteils freigesetzt wurde. Orientiert man sich an der ersten deutlichen Verringerung der Bandenintensitäten der (H₂O) Schwingungsmoden, so beträgt die erforderliche Fluenz zur Kristallwasserfreisetzung in der Probe GXe 3,5x10¹¹ Ionen/cm² und in der Probe GAu 1,4x10¹¹ Ionen/cm². Obwohl das Kristallwasser im Gips durch Ionenbestrahlung freigesetzt wird, kommt es zu keiner Phasenumwandlung hin zum wasserfreien Äquivalent Anhydrit, da sich die Bandenlagen im Ramanspektrum nicht dahingehend verschieben. Somit wurde mittels Ionenbestrahlung ein wasserfreies Ca-Sulfat geschaffen, das scheinbar weiterhin die monokline, für Gips charakteristische, Kristallstruktur besitzt.

Die von Nagabhushana et al. beschriebene Erhöhung der FWHM-Werte mit zunehmender Fluenz, konnte nach Bestrahlung der Probe GAu mit mindestens 3,5x10¹¹ Au-Ionen/cm² ebenfalls beobachtet werden. Dass dies in den Spektren der mit Xe-Ionen bestrahlten Gipsprobe nicht der Fall ist, steht vermutlich in Zusammenhang damit, dass die Probe GXe mit geringeren Fluenzen bestrahlt wurde als die Probe GAu und es für deutliche Änderungen der FWHM-Werte offensichtlich höherer Fluenzen bedarf. Die Verbreiterung der Ramanbanden kann aus internen Spannungen resultieren (Nagabhushana et al. 2009). Interne Spannungen können durch Unordnung im Kristallgitter entstehen, welche wiederum die Folge der strahlungsbedingten Energiezufuhr und der sich bildenden Strukturdefekte ist.

10

Fazit und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Messergebnisse zeigen deutlich, welchen großen Einfluss die Anisotropieeffekte auf die Ramanspektren haben. Die Unterschiede werden deutlich durch Variationen der Intensitätswerte der Banden, der Werte der integrierten Bandenflächen, der FWHM, der Ramanshift und durch das Auftreten nicht typischer Banden.

Hinsichtlich des Kalzits wurden dahingehend neue Erkenntnisse gewonnen, als dass gezeigt werden konnte, dass die Gitterschwingungsmoden $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ bei ~ 154 und $\sim 281 \text{ cm}^{-1}$ in anderer Weise von den Anisotropieeffekten beeinflusst werden, als die internen Schwingungsmoden $\nu_4(\text{CO}_3)$ bei $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_1(\text{CO}_3)$ bei $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$. Gillet et al. (1993) hatten bereits Unterschiede zwischen diesen Moden in Bezug auf Druck- und Temperaturempfindlichkeit festgestellt.

Im Hinblick auf die Detektion der strahlungsinduzierten Strukturdefekte wird der Einfluss der Anisotropieeffekte deutlich, wenn man die Ergebnisse der M3-Experimente von farblosem Kalzit betrachtet. Es wurden zwei Proben (CCAu und CCAuII) des gleichen Handstücks mit Au-Ionen bestrahlt. Obwohl alle Parameter der beiden Versuche identisch waren, weichen die Ergebnisse voneinander ab. Dies lässt sich nur mit unterschiedlicher Orientierung in Relation zum anregenden Laser erklären. Viel größer sind die Unterschiede der Ergebnisse der beiden mit Au-Ionen bestrahlten gelben Kalzite (CYAu und CYAuII). Wobei hier bereits bei der Probenvorbereitung Auffälligkeiten bezüg-

lich der Struktur und der nicht vorhandenen Spaltflächen festgestellt wurden (Kapitel 5.1.2.). Die unterschiedliche Änderung der Spektren nach Ionenbestrahlung ist offensichtlich auch hier den Anisotropieeffekten geschuldet.

Bei den Ergebnissen der am M3-Experimentierplatz bestrahlten Malachite ergeben sich weitere Auffälligkeiten. Diese bestehen darin, dass die Minderung der Intensitätswerte und der Werte der integrierten Flächen der Ramanbanden im Spektrum nach der Bestrahlung mit Xe-Ionen höher ist, als nach der Bestrahlung mit Au-Ionen. In Anbetracht dessen, dass der Energieverlust $(dE/dx)_e$ an der Probenoberfläche und die eingebrachte Energiedosis bei der Bestrahlung mit Au-Ionen höher ist ($32,6 \text{ keV/nm (NMAu)}$) als bei der Bestrahlung mit Xe-Ionen ($23,8 \text{ keV/nm (NMXe)}$), ist dies überraschend. Auch hier wird davon ausgegangen, dass diese Diskrepanz durch unterschiedliche Orientierung des Kristalls und somit auf Anisotropieeffekte zurückzuführen ist. Zudem muss bei der Interpretation berücksichtigt werden, dass der Durchmesser des anregenden Lasers der online Ramanspektroskopie größer ist ($10 \mu\text{m}$) als die Kristallitgröße der Proben NMXe und NMAu ($0,9 \pm 0,18 \mu\text{m}$).

Beim dritten, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten natürlichen Mineral, dem Gips, beeinflussen die Anisotropieeffekte das Ramanspektrum erheblich. Bisher nicht bekannt war, dass bei entsprechender Orientierung des Kristalls alle für das Ramanspektrum von Gips

charakteristischen Banden ihre Wellenzahl behalten, aber zudem eine Dublette für den $\nu_3(\text{SO}_4)$ Schwingungsmod statt eine Einzelbande im Ramanspektrum detektierbar ist. Dies war bisher lediglich aus dem Ramanspektrum von Anhydrit bekannt (Buzgar et al. 2009).

Betrachtet man die Änderungen der Intensitätswerte und der Werte der integrierten Flächen der Ramanbanden nach Ionenbestrahlung, so ist festzustellen, dass lediglich die aufgetragenen Werte der Probe GAu die erwarteten Änderungen in den Spektren zeigen. In den übrigen Spektren ist ein bisher nicht gekannter Anstieg der Intensitäten nach Bestrahlung mit von Probe zu Probe unterschiedlichen Fluenzen zu verzeichnen. Diese Intensitätszunahme könnte entweder auf Polarisierbarkeitsänderungen, die wiederum durch den Feldeffekt, der durch die jeweilige Ladung des Projektilions erzeugt wird, zurückzuführen sein. Eine andere Möglichkeit wäre, dass sich Rekombinationszentren bilden (Nagabhushana et al. 2009) und es zu einer Restrukturierung im Nanometerbereich kommt (Bolse & Avasthi 2006), wodurch sich die Intensitäten der Ramanbanden im Spektrum erhöhen.

Es konnte auch gezeigt werden, dass es dennoch für jede Probe einen individuellen Schwellenwert in Bezug auf die Defektkonzentration gibt, ab der die Intensitätswerte und die Werte der integrierten Flächen der Ramanbanden mit steigender Fluenz sinken. Dies deutet an, dass es Nachweisgrenzen für die Detektion von Strukturdefekten mittels Ramanspektroskopie bei niedrigen Fluenzen gibt. Die Intensitätsabnahme ist zudem nicht für alle Banden gleich, was zum einen aus einer unterschiedlichen Sensibilität der Schwingungsmoden auf Ionenbestrahlung resultieren könnte, zum anderen aber auch mit Anisotropieeffekten in Zusammenhang stehen könnte. Vergleicht man die im Spektrum verminderten Intensitäts- und integrierten Flächenwerte der Ramanbanden des Malachits mit Kristalliten im

Millimeterbereich und des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich, so zeigt sich, dass der Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich scheinbar sensibler auf Ionenbestrahlung reagiert, da die Abnahme der obengenannten Werte ausgeprägter ist. Inwiefern das in Zusammenhang mit der unterschiedlichen Kristallitgröße der Proben und dem damit verbundenen Dichteunterschied steht, oder ob dies wiederum den Anisotropieeffekten zuzurechnen ist, konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Neben der Analyse, welche konkreten Einflüsse Anisotropieeffekte auf die Detektion der Strukturdefekte haben, wurden noch weitere Beobachtungen gemacht. Die Ramanspektren des gelben Kalzits belegen eine bisher nicht publizierte Bande bei $\sim 1017 \text{ cm}^{-1}$, die aufgrund des erhöhten Schwefelgehalts dem $\nu_1(\text{SO}_4)$ Schwingungsmod zugeordnet [Nagabhushana et al. 2009, Buzgar et al. 2009] wird.

In den Ramanspektren der Minerale Kalzit und Malachit konnte nach der Ionenbestrahlung ab einer individuellen Fluenz die Entstehung neuer Banden detektiert werden. Die niedrigste Fluenz, die zur Detektion der neuen Bande im Ramanspektrum von Kalzit bei $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$ nötig war beträgt 1×10^{10} Bi-Ionen/cm². Diese neue Bande zeigt in vier von sieben Experimenten ab höheren Fluenzen eine Oberschwingung bei $\sim 863 \text{ cm}^{-1}$. Die Ursache dafür, dass dies nicht in allen bestrahlten Kalzitspektren beobachtet werden kann, mag teilweise mit der nicht ausreichenden, durch die Bestrahlung eingebrachten Energie in Zusammenhang stehen. Andererseits ist dies zum Teil sicherlich erneut auf die unterschiedliche Kristallorientierung in Relation zum anregenden Laser zurückzuführen. Auffallend ist, dass diese neu entstandene Bande bei $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$ im Gegensatz zu den anderen, bereits bekannten Banden des Ramanspektrums von Kalzit ihre Position (Ramanshift) mit zunehmender Fluenz

ändert. Dabei zeigt sich in allen entsprechenden Spektren eine initiale Verschiebung hin zu höheren Wellenzahlen, die von einem abrupten Absinken zurückgesetzt wird und sich anschließend zu wieder höheren Wellenzahlen verschiebt. Es wird angenommen, dass diese neu entstandene Bande druck- und spannungsabhängig ist und die abrupte Verschiebung hin zu geringeren Wellenzahlen ein Hinweis auf kompressive Spannungen ist (Nagabhushana et al. 2009). Eine gesicherte Zuordnung dieser neuen Bande konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht getroffen werden. Dennoch wurden zahlreiche mögliche Ursachen ausgeschlossen. In diesem Zusammenhang wurden Ramanspektren von tordierten und triaxial verformten Marmorproben auf entsprechende Banden untersucht. Da dabei keine Bande im Bereich von 436 cm^{-1} zu detektieren war, wird ausgeschlossen, dass diese neu entstandene Bande in den Spektren von bestrahltem Kalzit auf kristallinterne Scherspannungen oder Drehungen zurückzuführen sind. Des Weiteren kann die neu entstandene Bande weder den bekannten Schwingungsmoden von CaC_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Padanyi 1970], CH_x , $\text{C}=\text{C}$, CO [Otting 1952], CO_2 , O_2 noch dem selbst gemessenen Spektrum von CaO zugeordnet werden.

In den Spektren von bestrahltem Malachit konnten ebenfalls neue Banden detektiert werden. Die Banden bei ~ 1362 und $\sim 1573\text{ cm}^{-1}$ sind charakteristisch für das Ramanspektrum von Graphit [Reich & Thomsen 2004, Wang et al. 1990, Nemanich & Solin 1979, Tuinstra & Koenig 1970]. Die neu entstandenen Banden bei ~ 221 , ~ 285 und $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ dem CuO Schwingungsmod zuzuordnen (Goldstein et al. 1990, Hagemann et al. 1990, Xu et al. 1990, Chrzanowski & Irwin 1989, Rosen et al. 1987).

Die Spektren der bestrahlten Gipsproben zeigen keine neuen Banden. Stattdessen ist zu beobachten, dass die Banden der $\nu_1(\text{CO}_3)$ und $\nu_3(\text{C}_3)$ Schwingungs-

moden bei ~ 3405 und $\sim 3494\text{ cm}^{-1}$ mit steigender Fluenz an Intensität abnehmen, bis sie letztlich nicht mehr detektierbar sind. Da sich die Ramanshift der verbleibenden Banden nicht ändert, handelt es sich bei der ursprünglichen Gipsprobe nach der Bestrahlung um ein kristallwasserfreies Ca-Sulfat , welches nicht dem bekannten Anhydrit entspricht.

Die Ioneninduzierten Strukturdefekte können nicht nur mittels der Ramanspektren, sondern auch makroskopisch nachgewiesen werden. Dahingehend weisen die farblosen Kalzitproben nach der Bestrahlung mit 3×10^{11} Bi-Ionen/ cm^2 eine rötlich-bräunliche Verfärbung an der Probenoberfläche auf die mit steigender Fluenz zunehmend deutlicher ausgeprägt ist. Bei den Malachitproben bildet sich eine elektrisch leitfähige, schwarze Schicht. Die Schichtdicke ($\sim 50\text{ }\mu\text{m}$) entspricht annähernd der Ioneneindringtiefe ($\sim 76\text{ }\mu\text{m}$). Die ehemals durchsichtige Gipsprobe erfährt durch die Ionenbestrahlung eine eingeregeltere Fragmentierung und wird anschließend milchig-trüb bis weiß. Aufgrund dessen und aufgrund des nachweislich fehlenden Kristallwassers ist davon auszugehen, dass die Struktur des nach Bestrahlung vorliegenden Minerals weniger stabil ist, als die des Gipskristalls. Dies ist gerade im Hinblick auf die Deckelgesteine von Atommülllagerstätten, welche häufig aus Gips gebildet sind, interessant. Detaillierte Untersuchungen darüber, inwiefern sich daraus ein Risiko hinsichtlich einer Einsturzgefahr ergibt, scheinen sinnvoll.

Wegen der großen Anisotropieeffekte und der heterogenen stofflichen Zusammensetzung ist der Vergleich zweier Ramanspektren eines natürlichen Kristalls nur dann aussagekräftig, wenn die Spektren mit identischer Kristallorientierung am exakt gleichen Punkt gemessen werden. Somit kommt der online Ramanspektroskopie am M3-Experimentierplatz des GSI Helmholtzzentrums eine große Bedeutung zu, da dies dort gewährleistet ist.

Da die Strukturschädigung zum einen von der Ladung und der Geschwindigkeit des Projektilions, zum anderen aber auch vom dE/dx sowie von den Eigenschaften des Zielmaterials abhängig ist, können etwaige Aussagen nur spezifisch getroffen werden. Einen Rückschluss vom Ramanspektrum auf die angewandte Fluenz ziehen zu wollen, ist in Bezug auf natürliche Kristalle zum jetzigen Zeitpunkt gewagt, da die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht im Detail gegeben ist. Da es aber bei allen Proben einen Schwellenwert gibt, ab dem die Intensitätswerte und die Werte der integrierten Flächen der Ramanbanden kontinuierlich mit steigender Fluenz abnehmen, kann infolgedessen auf ein Mindestmaß von Ionen pro Quadratzentimeter geschlossen werden, allerdings nur mit Spezifikation der Projektilionen. Insgesamt scheinen die Intensitätswerte und die Werte der integrierten Flächen der Ramanbanden Strukturschädigungen und -modifikationen verlässlicher widerzuspiegeln als die FWHM-Werte und die Ramanshift.

Quantitative Aussagen über Defektkonzentrationen mittels Ramanspektroskopie zu treffen ist aufgrund der Anisotropieeffekte und der Heterogenität bei natürlichen Kristallen schwierig. Für synthetisch gezüchtete Einkristalle mit bekannter und heterogener stofflicher Zusammensetzung kann die online Ramanspektroskopie sensibel genug sein, um Veränderungen punktuell widerzugeben.

Zur Verbesserung der Nachweisgrenze wäre es sicher hilfreich die online Ramanspektroskopie soweit zu optimieren, dass das Volumen, aus dem die Informationen detektiert werden, deutlich, im Optimum auf die Eindringtiefe der Ionen, dezimiert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nicht nur Fragestellungen beantwortet, sondern auch neue aufgeworfen. Darunter fällt die strahlungsinduzierte Zunahme der Intensitätswerte der Ramanbanden und die damit in Zusammenhang stehenden Abläufe. Des Weiteren konnten zwar mögliche Ursachen hinsichtlich der neu entstandenen Bande im Spektrum des bestrahlten Kalzits ausgeschlossen werden, eine genaue Zuordnung steht jedoch noch aus. Zur Klärung beitragen könnte Röntgenbeugungsanalytik, deren Detektionsbereich sich lediglich auf den Bereich der Eindringtiefe der beschleunigten Ionen beschränkt. Die Röntgenbeugung könnte auch in Bezug auf die Einordnung des kristallwasserfreien Ca-Sulfats, das aus dem bestrahlten Gips entstanden ist, beitragen, sofern auch hier nur der Bereich der Ioneneindringtiefe gemessen werden kann. Zudem wäre es interessant, ob es andere Karbonate mit Elementen der vierten Periode gibt, die ebenfalls eine elektrische Leitfähigkeit nach der Bestrahlung mit beschleunigten Schwerionen entwickeln, so wie es beim Malachit der Fall ist.

11

Literaturverzeichnis

- Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1106 S., 2001.
- Behrens, G., Kuhn, L. T., Ubic, R., Heuer, A. H., *Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate*, *Spectroscopy Letters*, 28:6, 983-995, 1995.
- Berenblut, B. J., Dawson, P., Wilkinson, G. R., *A comparison of the Raman spectra of anhydrite (CaSO₄) and gypsum (CaSO₄*2H₂O)* *Spectrochim. Acta*, 29 A, 29-36, 1973.
- Berenblut, B. J., Dawson, P., Wilkinson, G. R., *The Raman spectrum of gypsum*, *Spectrochim. Acta*, 27 A, 1849-1863, 1971.
- Bolse, W., Avasthi, D. K., *Editorial*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 244, 8, vii-viii, (2006).
- Buzgar, N., Apopei, A. I., *The raman study of certain carbonates*, *Anal. Șt. Univ. "Al. I. Cuza" Iași, Geologie. Tomul LV, 2*, 97-112, 2009.
- Buzgar, N., Buzatu, A., Sanislav, I. V., *The Raman study of certain sulfates*, *Analele Stiintifice Ale Universitatii "Al. I. Cuza" Iasi, Geologie. Tomul LV, 55/1*, 5-23, 2009(2).
- Čejka, J., Sejkora, J., Jebavá, I., Xi, Y., Couperthwaite, S. J., Frost, R. L., *A Raman spectroscopic study of the basic carbonate mineral callaghanite Cu₂Mg₃(CO₃)*H₂O*, *Spectrochim. Acta*, 108 A, 171-176, 2013.
- Chrzanowski, J., Irwin, J. C., *Raman scattering from cubic oxide*, *Solid State Commun.* 70, 11-14, 1989.
- Dandeu, A., Humbert, B., Carteret C., Muhr, H., Plasari, E., Bossoutrot, J.-M., *Raman Spectroscopy – A Powerful Tool for the Quantitative Determination of the Composition of Polymorph Mixtures: Application to CaCO₃ Polymorph Mixtures*, *Chem. Eng. Technol.*, 29, No. 2, 221-225, 2006.
- Dedera, S. *Visualization of Ion-Induced Tracks in Carbonate Minerals*, Dissertation, Universität Heidelberg, 162 S., 2015.
- Dedera, S., Burchard, M., Glasmacher, U. A., Schöppner, N., Trautmann, C., Severin, D., Romanenko, A., Hubert, C., *On-line Raman spectroscopy of calcite and malachite during irradiation with swift heavy ions*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 365, 564–568, 2015.
- Demtröder, W., *Laserspektroskopie 1*, 6. Auflage, Springer Spektrum, 300 S., 2014.

- Dubessy, J., Caumon, M.-C., Rull, F., *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage*, European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London, 504 S., 2012.
- Durrani, S. A., Bull, R. K., *Solid state nuclear track detection*, International series in natural philosophy, 111, 1987.
- El-Said, A. S., *Heavy Ion-Induced Damage in Ionic Fluoride Single Crystals*, Dissertation, Universität Heidelberg, 116 S., 2004.
- Fleischer, R. L., Price, P. B., Walker, R. M., *Nuclear tracks in solids: principles and applications*, University of California, Berkeley, 603 S., 1975.
- Fleischer, R. L., Price, P. B., Walker, R. M., *Ion explosion spike mechanism for formation of charge-particle tracks in solids*, J. Appl. Phys. 36, 3645, 1965.
- Frost, R. L., *Raman spectroscopic study of the magnesium carbonate mineral hydromagnesite ($Mg_5[(CO_3)_4(OH)_2] \cdot 4H_2O$)*, J. Raman Spectrosc., 42, 1690-1694 (2011).
- Frost, R. L., Martens, W. N., Rintoul, L., Mahmutagic, E., Kloprogge J. T., *Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K*, Raman Spectrosc., 33, 252-259, 2002.
- Geiss, O., *Strahleninduzierte Prozesse in LiF Kristallen und Verifikation dreidimensionaler Dosisverteilungen nach Schwerionenbestrahlung*, Dissertation, Universität Kassel, 1998.
- Gibbons, J. F., *Ion implantation in semiconductors, Part II: Damage production and annealing*, Proc. IEEE, 60, 1062-1069, 1972.
- Gillet, P., Biellmann, C. Reynard, B. McMillan, P., *Raman Spectroscopic Studies of Carbonates Part I: High-Pressure and High-Temperature Behaviour of Calcite, Magnesite, Dolomite and Aragonite*, Phys. Chem. Minerals, 20: 1-18, 1993.
- Goldsmith, J. A., Ross, S. D., *The infra-red spectra of azurite and malachite*, Spectrochimica Acta, 24, 2131-2137, 1968.
- Gunasekaran, S., Anbalagan, G., Pandi, S., *Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure*, J. Raman Spectrosc., 37, 892-899, 2006.
- Hagemann, H., Bill, H., Sadowski, W., Walker, E. Francois, M., *Raman spectra of single crystal CuO*, Solid State Communications, 73, 6, 447-451, 1990.
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart, 456 S., 2005.
- Ishizawa, N., Setoguchi, H., Yanagisawa, K., *Structural evolution of calcite at high temperatures: Phase V unveiled*, Sci. Rep. 3, 2832, 1-5, 2013.
- Johnson, R. E., Evatt, R., *Thermal spikes and sputtering yields*, Radiation effects, 52, 184, 1980.
- Katz, R., Loh, K. S., Dalling, L., Huang, G.-R., *An analytical representation of the radial distribution of dose from energetic heavy ions in water, Si, LiF, NaI and SiO₂*, Rad. Eff. and Def. Solids 114, 15, 1990.

- Klaumünzer, S., Hou, M. D., Schumacher, G., *Coulombexplosions in a metallic glass due to the passage of fast heavy ions?*, Phys. Rev. Lett. 57, 850-853, 1986.
- Lager, G. A., Armbruster, Th., Rotella, F. J., Jorgensen, J. D., Hinks, D. G., *A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum, CaSO₄*2H₂O: hemihydrate CaSO₄*0.50H₂O, and γ-CaSO₄*, Am. Mineral, 69, 910-918 1984.
- Liu, Y., Wang, A., Freeman, J. J., *Raman, mir, and nir spectroscopic study of calcium sulfates: gypsum, bassanite, and anhydrite*, 40th Lunar and Planetary Science Conference, 2009.
- Meftah, A., Dooryhee, E., Hage-Ali, M., Hervieu, M., Stoquert, J. P., Studer, F., Toulemonde, M., *Track formation in SiO₂ quartz and the thermal-spike mechanism*, Phys. Rev. B 49, 12457, 1994.
- Nagabhushana, H., Nagabhushana, B. M., Lakshminarasappa, B. N., Singh, F., Chakradhar, R. P. S., *Swift heavy ion irradiation induced phase transformation in calcite single crystals*, Solid State Communications, **149**, 1905-1908, 2009.
- Nagabhushana, H., Nagabhushana, B. M., Premkumar, H. B., Lakshminarasappa, B. N., Singh, F., Chakradhar, R. P. S., *Raman and infrared study of 100 MeV swift Ag⁸⁺ heavy ion irradiation effects in CaSO₄*2H₂O single crystals*, Journal of Alloys and Compounds, 482, 308-312, 2009(2).
- Nagabhushana, H., Prashantha, S. C., Nagabhushana, B. M., Lakshminarasappa, B. N., Singh, F. *Damage creation in swift heavy ion-irradiated calcite single crystals: Raman and Infrared study*, Spectrochimica Acta, Part A, **71**, 1070-1073, 2008.
- Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Sixth Edition, John Wiley and Sons, New Jersey, 419 S., 2009.
- Nemanich, R. J., Solin, S. A., *First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite*, Phys. Rev. Lett. B 20, 392-401, 1979.
- Ojha, L., Wilhelm, M. B., Murchie, S. L., McEwen, A. S., Wray, J. J., Hanley, J., Massé, M., Chojnacki, M., *Spectral evidence for hydrated salts in recurring slope lineae on Mars*, Nature Geoscience Letters, 1-4, 2015.
- Okrusch, M., Matthes, S., *Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, 9. Auflage, Springer, Berlin-Heidelberg, 728 S., 2014.
- Otting, W., *Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung*, Springer Verlag, 161 S., 1952.
- Pabst, S., Burchard, M., Glasmacher, U.A., Miletich, R., Neumann, R., Schuster, B., Trautmann, C., *Radiation damage in heavy ion-irradiated carbonate minerals investigated by Raman and infrared spectroscopy*, GSI Scientific Report 2010, 379, 2011.
- Padanyi, Z.V., *The Raman spectrum of Ca(OH)₂*, Solid State Communications, 8, 541-543, 1970.

- Rahmdohr, P., Strunz, H., *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*, 16. Auflage, Enke, Stuttgart, 820 S., 1978.
- Raman, C. V., Krishan, K. S., *A new type of secondary radiation*, Nature, 121, 501-502, 1928.
- Rayleigh, L., *On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension and on the origin of blue sky*, Philosophical Magazine Series 5, 47, 375-384, 1899.
- Reich, S., Thomsen, C., *Raman spectroscopy of graphite*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 362, 2271-2288, 2004.
- Rodriguez, M. D., Li, W. X., Chen, F., Trautmann, C., Bierschenk, T., Afra, B., Schauries, D., Ewing, R. C., Mudie, S. T., Kluth, P., *SAXS and TEM investigation of ion tracks in neodymium-doped yttrium aluminium garnet*, Nucl. Instr. Meth. in Physics B, 326, 150-153, 2014.
- Ronov, A. B. & Yaroshevsky, A. A., *Chemical structure of the earth's crust*, *Geochem. Int.* 4, 1041-1066, 1967.
- Rosen, H., Engler, E. M., Strand, T. C., Lee, V. Y., Bethune, D., *Raman study of lattice modes in the high-critical-temperature superconductor Y-Ba-Cu-O*, Phys. Rev. B 36, 726, 1987.
- Rutt, H. N., Nicola, J. H., *Raman spectra of carbonates of calcite structure*, J Phys. C: Solid State Phys., 7, 4522-4528, 1974.
- Sarma, L. P., Prasad, P. S. R., Ravikumar, N., *Raman spectroscopic study of phase transitions in natural gypsum*, Journal of Raman Spectroscopy, 29, 851-856, 1998.
- Schwartz, K., *Electronic excitations and defect creation in LiF crystals*, Nucl. Instr. and Meth. B 107, 128, 2002.
- Schwartz, K., Volkov, A. E., Voss, K.-O., Sorokin, M. V., Trautmann, C., Neumann, R., *Thermal spike effect on defect evolution in NaCl irradiated with light and heavy ions at 8 and 300 K*, Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B 245, 204-209, 2006.
- Sigmund, P., *Particle Penetration and Radiation Effects, General Aspects and Stopping of Swift Point Charges*, Springer Verlag, 437 S., 2006.
- Sippel, R. F., Glover, E. D., *Fission Damage in Calcite and the Dating of Carbonates*, Science New York, 144 (3617), 409 – 411, 1964.
- Smekal, A., *Zur Quantentheorie der Dispersion*, Naturwissenschaften, 11, 873-875, 1923.
- Spoehr, R. *Nuclear tracks irradiation at GSI*, Nucl. Tracks 4, 101, 1980.
- Strunz, H., Nickel, E. H., *Mineralogical Tables*, 9th edn., Schweizerbart, Stuttgart, 870 S., 2001.
- Szenes, G., *Thermal spike model of amorphous track formation in insulators irradiated by swift heavy ions*, Nucl. Instr. and Meth. B 116, 141, 1996.

- Thome, L., Moll, S., Debelle, A., Garrido, F., Sattonnay, G., Jagielski, J., *Radiation Effects in Nuclear Ceramics*, Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2012, Article ID 905474, 13 pages, 2012.
- Trautmann, C., *Untersuchung von Spuren hochenergetischer Ionen in Festkörpern*, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt, 1994.
- Toulemonde, M., Dufoure, C., Mefta, A., Paumier, E., *Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators*, Nucl. Instr. and Meth. B 166-177, 903, 2000.
- Toulemonde, M., Dufoure, C., Paumier, E., *Transient thermal processes after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors*, Phys. Rev. B 46, 14362, 1992.
- Tuinstra, F., König, J. L., *Raman spectrum of graphite*, J. Chem Phys. 53, 3, 1126-1130, 1970.
- Vineyard, G. H., *Thermal spikes and activated processes*, Radiation effects, 29, 245, 1976.
- Wang, Z. G., Dufour, C., Paumier, E., Toulemonde, M., *The sensitivity of metals under swift-heavy-ion irradiation: a transient thermal process*, J. Phys.: Condens. Matter 6, 6733, 1994.
- Wang, Y., Alsmeyer, D. C., McCreery, R. L., *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*, Chem. Mater. 2, 557-563, 1990.
- Wehrmeister, U., Soldati, A. L., Jacob, D. E., Häger, T., Hofmeister, W., *Raman spectroscopy of synthetic, geological and biological vaterite: a Raman spectroscopic study*, J. Raman Spectrosc. 41, 193-201, 2010.
- Wiesner, J., Træholt, C., Wen, J.-G., Zandbergen, H.-W., Wirth, G., Fuess, H., *High resolution electron microscopy of heavy-ion induced defects in superconducting Bi-2212 thin film in relation to their effect on J_c* , Physica C 268, 161-172, 1996.
- Xu, J. F., Ji, W., Shen, Z. X., Li, W. S., Tang, S. H., Ye, X. R., Jia, D. Z., Xin, X. Q., *Raman Spectra of CuO Nanocrystals*, J. Raman Spectrosc., 30, 413-415, 1999.
- Ziegler, J. F., Biersack, J. P., Ziegler, M. D., *SRIM The Stopping and Range of Ions in Matter*, ISBN 0-9654207-1-X. (2008).

12

Anhang

12.1. Abbildungsverzeichnis	112
12.2. Tabellenverzeichnis	114
12.3. Chemische Analysen Kalzit	117
12.4. Chemische Analysen Malachit	119
12.5. Urheberrechte von nicht selbst gemachten Fotos	120
12.6. Liste der Publikationen	120
12.7. Abstracts	121

12.1. Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.1.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Kalzit mit Bi-Ionen am X0-Strahlplatz. Das Maximum für $(dE/dx)_e$ beträgt 28,1 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ beträgt 4,0 keV/nm. 4
- Abb. 2.2.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Kalzit mit Sm-Ionen (oben) und Au-Ionen (unten) am M3-Strahlplatz. Für die Bestrahlung mit Sm-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 20,5 keV/nm und das Maximum für $(dE/dx)_n$ 3,0 keV/nm. Für die Bestrahlung mit Au-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 26,5 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ 3,8 keV/nm. 4
- Abb. 2.3.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Malachit mit Bi-Ionen am X0-Strahlplatz. Das Maximum für $(dE/dx)_e$ beträgt 34,6 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ beträgt 5,0 keV/nm. 4
- Abb. 2.4.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Malachit mit Xe-Ionen (oben) und Au-Ionen (unten) am M3-Strahlplatz. Für die Bestrahlung mit Xe-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 23,9 keV/nm und das Maximum für $(dE/dx)_n$ 3,2 keV/nm. Für die Bestrahlung mit Au-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 32,7 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ 4,7 keV/nm. 5
- Abb. 2.5.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Gips mit Bi-Ionen am X0-Strahlplatz. Das Maximum für $(dE/dx)_e$ beträgt 25,0 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ beträgt 3,5 keV/nm. 5
- Abb. 2.6.: Dargestellt ist der elektronische $(dE/dx)_e$ und der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ für die Bestrahlung von Gips mit Xe-Ionen (oben) und Au-Ionen (unten) am M3-Strahlplatz. Für die Bestrahlung mit Xe-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 17,4 keV/nm und das Maximum für $(dE/dx)_n$ 2,3 keV/nm. Für die Bestrahlung mit Au-Ionen beträgt das Maximum für $(dE/dx)_e$ 23,6 keV/nm, das Maximum für $(dE/dx)_n$ 3,4 keV/nm. 5
- Abb. 2.7.: Schematischer Ablauf der Prozesse im Zielmaterial in Zusammenhang mit dem Energieverlust. Die entsprechende Zeitskala, innerhalb derer diese Prozesse ablaufen, ist auf der rechten Seite dargestellt [El-Said 2004, Trautmann 1994]. 7

- Abb. 2.8.: Schematische Skizze der Coulomb-Explosion in drei Phasen [Katz et al. 1990]: a) Das Projektilion durchdringt das ungeschädigte Kristallgitter und hinterlässt eine Zone ionisierter Targetatome; b) Ionisierte, positiv geladene Targetatome stoßen sich ab und werden senkrecht zur Ionenbahn auf Zwischengitterplätze verdrängt. Infolge dessen entstehen Leerstellen im Kernbereich der Ionenspur; c) Entstandene Spannungen relaxieren teilweise, es bleibt ein dauerhaft gestörter Bereich entlang der Ionenspur zurück. 8
- Abb. 3.1.: Schematische Darstellung der Rayleigh- und Raman-Streuungsprozesse. Dargestellt ist der Grundschwingungszustand m und die höherenergetischen Stadien (modifiziert nach Dubessy et al. 2012). 11
- Abb. 3.2.: Mögliche Schwingungen des symmetrischen $\nu_4(\text{CO}_3)$ Deformationsmods bei $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ (modifiziert nach Buzgar & Apopei 2009). 11
- Abb. 3.3.: Mögliche Schwingungen des antisymmetrischen $\nu_3(\text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 1434 \text{ cm}^{-1}$ (modifiziert nach Buzgar & Apopei 2009). 11
- Abb. 3.4.: Symmetrische Valenzschwingung des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Mods bei $\sim 1086 \text{ cm}^{-1}$ (modifiziert nach Buzgar & Apopei 2009). 11
- Abb. 3.5.: Schematischer Aufbau eines klassischen Ramanspektrometers mit blau eingezeichnetem Streulicht (modifiziert nach Hesse et al. 2005). 12
- Abb. 3.6.: Schematische Darstellung der Anteilsänderung des nicht bestrahlten und bestrahlten Bereichs innerhalb der detektierten Fläche mit zunehmender Fluenz (modifiziert nach Gibbons, 1972). 12
- Abb. 3.7.: Schematische Darstellung des abnehmenden nicht geschädigten Bereichs A und des zunehmenden geschädigten Bereichs B, in Abhängigkeit von der Fluenz ϕ (modifiziert nach Gibbons, 1972). 13
- Abb. 3.8.: Dargestellt ist die Ableitung der Polarisierbarkeit anhand eines Tensors zweiten Grades und Messung im 90° Winkel, wobei das einfallende Licht der x -Richtung und das gestreute Licht der y -Richtung folgt (modifiziert nach Dubessy et al. 2012). 14
- Abb. 3.9.: Darstellung der Ebenen, die zur Bestimmung des Depolarisationsgrades ρ nötig sind (modifiziert nach Atkins 2001). 15

- Abb. 3.10.: Linienprofil und FWHM einer Ramanbande (nach Demtröder 2014). 15
- Abb. 4.1.: Intensitätswerte (oben), FWHM (Mitte) und Ramanshift (unten) von nicht bestrahltem Gips mit experimentell ermitteltem Fehler (gemessen jeweils gleichen Punkt). Dargestellt sind die Werte des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Schwingungsmods ($\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$) und des $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mods ($\sim 3407 \text{ cm}^{-1}$). 18
- Abb. 4.2.: Integrierte Flächenwerte der Ramanbanden von nicht bestrahltem Gips mit experimentell ermitteltem Fehler (gemessen am jeweils gleichen Punkt). Dargestellt sind die Werte des $\nu_1(\text{SO}_4)$ Schwingungsmods ($\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$) und des $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Mods ($\sim 3407 \text{ cm}^{-1}$). 19
- Abb. 4.3.: Ramanshift (oben), FWHM (Mitte) und Intensitätswerte (unten) der Banden von farblosem Kalzit mit experimentell ermitteltem Fehler. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ ($\sim 159, \sim 286 \text{ cm}^{-1}$) und der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ ($\sim 716, 1091 \text{ cm}^{-1}$). 19
- Abb. 4.4.: Werte der integrierten Bandenflächen von farblosem Kalzit mit experimentell ermitteltem Fehler. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ ($\sim 159, \sim 286 \text{ cm}^{-1}$) und der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ ($\sim 716, 1091 \text{ cm}^{-1}$). 20
- Abb. 4.5.: Ramanshift (oben), FWHM (Mitte) und Intensitätswerte (unten) der Ramanbanden von farblosem Kalzit mit experimentell ermitteltem Fehler (Messung 2016). Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ ($\sim 157, \sim 284 \text{ cm}^{-1}$) und der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ ($\sim 715, 1090 \text{ cm}^{-1}$). 20
- Abb. 4.6.: Integrierte Flächenwerte der Ramanbanden von farblosem Kalzit mit experimentell ermitteltem Fehler (Messung 2016).). Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ ($\sim 157, \sim 284 \text{ cm}^{-1}$) und der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ ($\sim 715, 1090 \text{ cm}^{-1}$). 21
- Abb. 5.1.: Kristallstruktur der Elementarzelle von Kalzit, Ionenanordnung im Spaltrhomboeder, (modifiziert nach Evans 1976). 24
- Abb. 5.2.: Tracht und Habitus bei Kalzit: a) ditrigonales Skalendoeder kombiniert mit Rhomboeder; b) hexagonales Prisma kombiniert mit ditrigonalem Skalenoeder und Rhomboeder; c) hexagonales Prisma kombiniert mit Rhomboeder; d) Rhomboeder kombiniert mit hexagonalem Prisma; e) Basispinakoid dominiert stark gegenüber Prisma und Skalenoeder; f) Spaltrhomboeder mit polysynthetischer Druckzwillingslamellierung [nach Okrusch et al. 2014]. 25

- Abb. 5.3.: Handstücke der unterschiedlich farbigen Kalzite: dargestellt sind von links nach rechts: der farblose, der rotbraune und der grüne Kalzit (oben) sowie der blaue, der rosa und der gelbe Kalzit (unten). 26
- Abb. 5.4.: Unterschiedlich farbige Kalzite nach dem Heizexperiment. Dargestellt sind 1) das rotbraune, 2) das grüne, 3) das blaue, 4) das rosa und 5) das gelbe Kalzitbruchstück. 26
- Abb. 5.5.: Habitus mit benannten Kristallflächen von Malachit (modifiziert nach Ramdohr und Strunz 1978). 27
- Abb. 5.6.: Handstück des Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich (links) und Probe des Malachits mit Kristalliten im Nanometerbereich (rechts). 27
- Abb. 5.7.: Schnitt durch die Gipsstruktur parallel zu $\{010\}$ (modifiziert nach Strunz und Nickel 2001). 28
- Abb. 5.8.: Tracht und Habitus von Gips: a) Einkristall, tafelig; b) Streckung entlang der kristallographischen c-Achse; c) Schwalbenschwanz-Zwilling; d) Montmartre-Zwilling (nach Ramdohr und Strunz 1978). 29
- Abb. 5.9.: Dargestellt ist das für die Experimente verwendete Gipshandstück. 29
- Abb. 5.10.: Darstellung des Kristallgitters von Gips und der Ausrichtung in Bezug auf die Bestrahlungsrichtung. 29
- Abb. 5.11.: Schematische Darstellung der Arbeitsabfolgen am X0- und M3-Experimentierplatz. 30
- Abb. 6.1.: Beschleunigeranlage an der GSI mit M-Zweig und X0 am Linearbeschleuniger (modifiziert nach GSI Homepage). 32
- Abb. 6.2.: M3-Experimentierplatz mit Multianalysenkammer (linke rote Markierung) und Lasersteuerungselement (rechte rote Markierung) 33

- Abb.: 6.3.: Schematische Skizze des Experimentaufbaus für die online Messungen am M3-Experimentierplatz. 33
- Abb. 7.1.: Dargestellt ist das Ramanspektrum von nicht bestrahltem farblosem Kalzit mit Deklaration der entsprechenden Moden. 42
- Abb. 7.2.: Ramanspektren von farblosem Kalzit aufgenommen nach Drehung in der horizontalen Ebene um jeweils 10° . Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. 43
- Abb. 7.3.: Intensitäten (a.u. = willkürliche Einheit) der Ramanbanden von farblosem Kalzit aufgenommen nach Drehung um jeweils 10° . Die Änderungen der Werte der *lattice modes* T(Ca, CO₃) (~ 154 und ~ 281 cm⁻¹) zeigen dabei ein anderes Muster als die der *internal modes* ν_4 und ν_1 (CO₃) (~ 712 und ~ 1087 cm⁻¹). 44
- Abb. 7.4.: Integrierte Flächen der Ramanbanden von farblosem Kalzit aufgenommen nach Drehung um jeweils 10° . Die Änderungen der Werte der *lattice modes* T(Ca, CO₃) (~ 154 und ~ 281 cm⁻¹) zeigen dabei ein anderes Muster als die der *internal modes* ν_4 und ν_1 (CO₃) (~ 712 und ~ 1087 cm⁻¹). 44
- Abb. 7.5.: Ramanspektren von unterschiedlich farbigen Kalziten. Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die zusätzliche Bande bei ~ 1017 cm⁻¹ im Spektrum des gelben Kalzits ist durch die rote Umrandung hervorgehoben. 45
- Abb. 7.6. Farbloser Kalzit (Cf16) nach Bestrahlung am X0 mit 2×10^{12} Bi-Ionen/cm². Die linke Seite war während der Bestrahlung mit einem Aluminiumplättchen abgedeckt. 46
- Abb. 7.7.: Normierte Ramanbandenintensitäten (oben), integrierte Bandenflächen (Mitte) und FWHM (unten) von farblosem, am X0 bestrahltem Kalzit (Cf1-5 und 9-16) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* T(Ca, CO₃) (~ 154 und ~ 281 cm⁻¹) und die *internal modes* ν_4 und ν_1 (CO₃) (~ 712 und ~ 1087 cm⁻¹). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. 47
- Abb. 7.8.: Spektren nicht bestrahlter und am X0 bestrahlter farbloser, am X0 bestrahlter Kalzitproben (Cf13, Cf14). Dargestellt sind die Banden des ν_1 (CO₃) Schwingungsmods bei ~ 1087 cm⁻¹. Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. 48

Abb. 7.9.: Absolute Intensitäten der neu entstandenen Ramanbanden (oben) und deren Ramanshift (unten) bei ~ 432 und ~ 866 cm^{-1} in farblosem, am X0 bestrahltem Kalzit (Cf1-5 und 9-16) als Funktion der Fluenz.

48

Abb. 7.10.: Normierte integrierte Ramanbandenintensitäten (oben), Bandenflächen (mittig) und FWHM (unten) von gelbem, am X0 bestrahltem Kalzit (Cy1-5 und 9-16) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 154 und ~ 281 cm^{-1}) und die *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 713 und ~ 1087 cm^{-1}). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

50

Abb. 7.11.: Spektren nicht bestrahlter und am X0 bestrahlter gelber Kalzitproben (Cy14, Cy15). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Dargestellt sind die Banden des $\nu_1(\text{CO}_3)$ Schwingungsmods bei ~ 1087 cm^{-1} . Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt.

50

Abb. 7.12.: Absolute Intensitäten der neu entstandenen Ramanbanden bei ~ 435 und ~ 863 cm^{-1} in gelbem, am X0 bestrahltem Kalzit (Cy1-5 und 9-16) als Funktion der Fluenz.

50

Abb. 7.13.: Ramanshift der neu entstandenen Ramanbanden bei ~ 435 und ~ 863 cm^{-1} in gelbem, am X0 bestrahltem Kalzit (Cy1-5 und 9-16) als Funktion der Fluenz.

51

Abb. 7.14.: Ramanspektren von farblosem Kalzit (CCSm) aufgenommen vor und nach der Bestrahlung mit Sm-Ionen und unterschiedlichen Fluenzen (in y-Richtung zunehmend dargestellt). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die neu entstandene Bande bei ~ 435 cm^{-1} ist mit einem Pfeil markiert.

51

Abb. 7.15.: Ramanspektren von farblosem Kalzit (CCAu) aufgenommen vor und nach der Bestrahlung mit Au-Ionen und unterschiedlichen Fluenzen (in y-Richtung zunehmend dargestellt). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die neu entstandene Bande bei ~ 438 cm^{-1} ist mit einem Pfeil markiert.

52

Abb. 7.16.: Normierte Ramanbandenintensitäten von farblosem Kalzit als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ und die der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$. Oben sind die Werte der Probe CCSm, unten die der Probe CCAu dargestellt. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. Zum besseren Vergleich wurde eine identische Skala gewählt, obwohl bei der Bestrahlung mit Sm-Ionen mit keinen so geringen Fluenzen bestrahlt wurde wie bei der Bestrahlung mit Au-Ionen.

53

Abb. 7.17.: Normierte integrierte Flächen der Ramanbanden von farblosem Kalzit als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ und die *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$. Oben sind die Werte der Probe CCSm, unten die der Probe CCAu dargestellt. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. Zum besseren Vergleich wurde eine identische Skala gewählt, obwohl bei der Bestrahlung mit Sm-Ionen mit keinen so geringen Fluenzen bestrahlt wurde wie bei der Bestrahlung mit Au-Ionen.

54

Abb. 7.18.: Absolute Intensitäten der neu entstandenen Ramanbanden (~ 435 und $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$) in farblosem Kalzit als Funktion der Fluenz, sowohl für Bestrahlung mit Sm-, als auch mit Au-Ionen dargestellt.

54

Abb. 7.19.: Ramanshift der neu entstandenen Ramanbanden (~ 435 und $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$) in farblosem Kalzit als Funktion der Fluenz.

55

Abb. 7.20.: Ramanspektren von farblosem Kalzit (CCAull) aufgenommen vor und nach der Bestrahlung mit Au-Ionen und unterschiedlichen Fluenzen (in y-Richtung zunehmend dargestellt). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die neu entstandene Bande bei $\sim 437 \text{ cm}^{-1}$ und deren Oberschwingung bei 871 cm^{-1} sind mit einem Pfeil markiert.

55

Abb. 7.21.: Normierte Ramanbandenintensitäten (oben) und integrierte Bandenflächen (unten) von farblosem Kalzit (CCAull) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 157 und $\sim 283 \text{ cm}^{-1}$) und die der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 715 und $\sim 1089 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

56

Abb. 7.22.: Absolute Intensitäten (links) und Ramanshift (rechts) der neu entstandenen Ramanbanden in farblosem Kalzit (CCAull) bei $\sim 434 \text{ cm}^{-1}$ und ihrer Oberschwingung bei $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$, als Funktion der Fluenz.

57

Abb. 7.23.: Ramanspektren von gelbem Kalzit (CYAu) aufgenommen vor und nach der Bestrahlung mit unterschiedlichen Fluenzen (in y-Richtung zunehmend dargestellt). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die neu entstandene Bande bei $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ ist mit einem Pfeil markiert.

58

Abb. 7.24.: Normierte Ramanbandenintensitäten in gelbem Kalzit (CYAu) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 158 und $\sim 285 \text{ cm}^{-1}$) und die *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 717 und $\sim 1091 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

58

Abb. 7.25.: Normierte Werte der integrierten Bandenflächen in gelbem Kalzit (CYAu) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 158 und $\sim 285 \text{ cm}^{-1}$) und die *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 717 und $\sim 1091 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

59

Abb. 7.26.: Absolute Intensitäten der neu entstandenen Ramanbande ($\sim 440 \text{ cm}^{-1}$) in gelbem Kalzit (CYAu) als Funktion der Fluenz.

59

Abb. 7.27.: Ramanshift der neu entstandenen Ramanbande im gelben Kalzit (CYAu), als Funktion der Fluenz.

60

Abb. 7.28.: Ramanspektren von gelbem Kalzit (CYAuII) aufgenommen vor und nach der Bestrahlung mit Au-Ionen und unterschiedlichen Fluenzen (in y-Richtung zunehmend dargestellt). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt. Die neu entstandene Bande bei $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$ und deren Oberschwingung bei 872 cm^{-1} sind mit einem Pfeil markiert.

60

Abb. 7.29.: Normierte Ramanbandenintensitäten von gelbem Kalzit (CYAuII) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 157 und $\sim 283 \text{ cm}^{-1}$) und die der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 716 und $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

61

Abb. 7.30.: Werte der normierten integrierten Bandenflächen von gelbem Kalzit (CYAuII) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der *lattice modes* $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ (~ 157 und $\sim 283 \text{ cm}^{-1}$) und die der *internal modes* ν_4 und $\nu_1(\text{CO}_3)$ (~ 716 und $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

62

Abb.: 7.31.: Werte der absoluten Intensitäten der neu entstandenen Ramanbande ($\sim 436 \text{ cm}^{-1}$) im gelben Kalzit (CYAuII) und ihrer Oberschwingung ($\sim 872 \text{ cm}^{-1}$), als Funktion der Fluenz.

62

Abb. 7.32.: Ramanshift der neu entstandenen Ramanbande ($\sim 436 \text{ cm}^{-1}$) und deren Oberschwingung ($\sim 872 \text{ cm}^{-1}$) in farblosem Kalzit (CYAuII), als Funktion der Fluenz.

63

Abb. 7.33: Darstellung der Ramanspektren der deformierten, gescherten und tordierten Marmorproben sowie einer mit $1 \times 10^{12} \text{ Bi-Ionen/cm}^2$ bestrahlten, farblosen Kalzitprobe.

63

- Abb. 7.34.: Ausschnitt zweier Ramanspektren von CaO. Im Bereich zwischen 400 und 450 cm^{-1} sind keine Banden vorhanden. 64
- Abb. 8.1.: Dargestellt ist das Ramanspektrum von nicht bestrahltem Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich mit Deklaration der in dieser Arbeit nach Bestrahlung ausgewerteten Moden. 70
- Abb. 8.2.: Ramanspektren von Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich bei unterschiedlicher Kristallorientierung (verdeutlicht durch gelbe Pfeile) in horizontaler Ebene. 71
- Abb. 8.3.: Bruchstück des am X0 mit 5×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 bestrahlten Malachits mit Kristalliten im Millimeterbereich (MD 11). Der Teil der Probe rechts des eingezeichneten Striches wurde während der Bestrahlung mit einem Aluminium-Plättchen abgedeckt. 72
- Abb. 8.4.: Normierte Intensitätswerte der Ramanbanden von am X0 bestrahltem Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1063 und $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod ($\sim 1491 \text{ cm}^{-1}$) und der Hydroxylschwingungsmod ($\sim 3380 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. 74
- Abb. 8.5.: Werte der normierten integrierten Bandenflächen (oben) und der normierten Halbhöhenbreiten der Ramanbanden von am X0 bestrahltem Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1063 und $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod ($\sim 1491 \text{ cm}^{-1}$) und der Hydroxylschwingungsmod ($\sim 3380 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. 74
- Abb. 8.6.: Ausschnitt des Ramanspektrums von am nicht bestrahltem und am X0 bestrahltem Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die neu entstandenen Banden bei 221, 285 und 623 cm^{-1} . 75
- Abb. 8.7.: REM-Aufnahme des Querschnitts der mit 5×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 bestrahlten Malachitprobe mit Kristalliten im Millimeterbereich (MD 11) (oben). Die gestrichelte Linie kennzeichnet die dunkel verfärbte Oberfläche. Unten: Aufnahme der nicht bedampften, mit 5×10^{10} Bi-Ionen/ cm^2 bestrahlten Malachitprobe mit Kristalliten im Millimeterbereich. 75

Abb. 8.8.: REM-Aufnahme der nicht bestrahlten (rechts) und der am X0 mit 5×10^{10} Bi-
Ionen/cm² bestrahlten (links) Malachitoberfläche mit Kristalliten im
Millimeterbereich (MD 11).

76

Abb. 8.9.: Ramanspektren von Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich (MMXe) vor der
Bestrahlung mit Xe-Ionen und nach jedem Bestrahlungsschritt (Fluenzen von
unten nach oben zunehmend). Zur besseren Übersicht sind die Spektren
gestapelt dargestellt.

77

Abb. 8.10.: Werte der normierten Bandenintensitäten von Malachit mit Kristalliten im
Millimeterbereich (MMXe) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$
Dehnungsmoden (~ 1056 und ~ 1097 cm⁻¹), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod (~ 1495
cm⁻¹) und der Hydroxylschwingungsmod (~ 3382 cm⁻¹). Die rote Linie
kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

77

Abb. 8.11.: Werte der normierten integrierten Flächen der Ramanbanden von Malachit mit
Kristalliten im Millimeterbereich (MMXe) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind
die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1056 und ~ 1097 cm⁻¹), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$
Dehnungsmod (~ 1495 cm⁻¹) und der Hydroxylschwingungsmod (~ 3382 cm⁻¹). Die
rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

78

Abb. 8.12.: Ausschnitt der Ramanspektren von MMXe nach Ionenbestrahlung
unterschiedlicher Fluenz, mit den neu entstehenden Banden bei 221, 287, 623,
1367 und 1571 cm⁻¹.

78

Abb. 8.13.: Ramanspektren von Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMXe) vor
der Bestrahlung mit Xe-Ionen und nach jedem Bestrahlungsschritt (Fluenzen von
unten nach oben zunehmend). Zur besseren Übersicht sind die Spektren
gestapelt dargestellt.

79

Abb. 8.14.: Normierte Intensitätswerte (links) und Werte der normierten integrierten Flächen
(rechts) Ramanbanden von Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich
(NMXe) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden
(~ 1056 und ~ 1096 cm⁻¹), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod (~ 1495 cm⁻¹) und der
Hydroxylschwingungsmod (~ 3383 cm⁻¹). Die rote Linie kennzeichnet den Wert
der nicht bestrahlten Probe.

79

Abb. 8.15.: Ausschnitt der Ramanspektren von NMXe nach Ionenbestrahlung
unterschiedlicher Fluenz, mit den neu entstehenden Banden bei 221, 284, 612,
1347 und 1575 cm⁻¹.

80

Abb. 8.16.: Ramanspektren von Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMAu) vor der Bestrahlung mit Au-Ionen und nach jedem Bestrahlungsschritt (Fluenzen von unten nach oben zunehmend). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt dargestellt.

81

Abb. 8.17.: Normierte Intensitätswerte (links) und integrierte Flächenwerte der Ramanbanden von Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMAu) als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmoden (~ 1055 und $\sim 1098 \text{ cm}^{-1}$), der $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ Dehnungsmod ($\sim 1494 \text{ cm}^{-1}$) und der Hydroxylschwingungsmod ($\sim 3379 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

81

Abb. 8.18.: Ausschnitt der Ramanspektren von NMAu nach Ionenbestrahlung mit unterschiedlicher Fluenz, mit den neu entstehenden Banden bei 219, 283, 623, 1372 und 1573 cm^{-1} .

82

Abb. 9.1.: Das Ramanspektrum von nicht bestrahltem Gips mit Deklaration der entsprechenden Moden.

88

Abb. 9.2.: Versuchsaufbau für Anisotropiemessungen am Gipshandstück. Dargestellt sind a) die Messungen entlang der b-Achse (oben) und b) entlang der a-Achse (unten).

89

Abb. 9.3.: Ramanspektren von nicht bestrahltem Gips. Messung entlang der kristallographischen a) b-Achse, b) a-Achse c) c-Achse.

90

Abb. 9.4.: Vergrößerter Ausschnitt eines Gipshandstücks mit waagrecht verlaufender Kristallausrichtung. Das gelbe Kreuz markiert den Messpunkt.

90

Abb. 9.5.: Variation der Intensität (links) und der Ramanverschiebung (rechts) resultierend aus der Heterogenität des Gipshandstücks. Eingezeichnet ist die aus den Messungen resultierende Fehlerspanne.

91

Abb. 9.6.: Variationen der integrierten Bandenfläche (links) und der FWHM (rechts) resultierend aus der Heterogenität des Gipshandstücks. Aufgrund der großen Abweichungen sind keine Fehlerbalken eingezeichnet.

91

- Abb. 9.7.: Strukturelle Änderungen der Gipsprobe (GD 13) nach Bestrahlung am X0 mit 3×10^{11} Bi-Ionen/cm². Links der roten Linie ist die nicht bestrahlte Fläche, welche während der Bestrahlung abgedeckt war, dargestellt. Rechts der roten Linie die bestrahlte Fläche mit Rissmuster. 92
- Abb. 9.8.: Die ursprünglich transparente Gipsprobe (GD 14) nach der Bestrahlung am X0 mit 5×10^{11} Bi-Ionen/cm². 92
- Abb. 9.9.: Die ursprünglich transparente Gipsprobe (GD 15) nach der Bestrahlung am X0 mit 1×10^{12} Bi-Ionen/cm² mit den entsprechenden Farbänderungen. 92
- Abb. 9.10.: Normierte Intensitätswerte Werte und integrierte Flächenwerte der Ramanbanden von am X0 bestrahltem Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt ist der $\nu_1(\text{SO}_4)$ ($\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$) und der $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Schwingungsmod ($\sim 3405 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. 93
- Abb. 9.11.: Normierte integrierte Flächenwerte der Ramanbanden von am X0 bestrahltem Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt ist der $\nu_1(\text{SO}_4)$ ($\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$) und der $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Schwingungsmod ($\sim 3405 \text{ cm}^{-1}$). Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. 94
- Abb. 9.12.: Ramanspektren von Gips (GXe) vor der Bestrahlung mit Xe-Ionen und nach jedem Bestrahlungsschritt (Fluenzen von unten nach oben zunehmend). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt dargestellt. 94
- Abb. 9.13.: Ramanspektren von Gips (GAu) vor der Bestrahlung mit Au-Ionen und nach jedem Bestrahlungsschritt (Fluenzen von unten nach oben zunehmend). Zur besseren Übersicht sind die Spektren gestapelt dargestellt. 95
- Abb. 9.14.: Normierte Ramanbandenintensitäten von Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der $\nu_1(\text{SO}_4)$ und $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Moden, oben die Werte der Probe GXe, unten die der Probe GAu. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. 96
- Abb. 9.15.: Normierte integrierte Bandenflächen von Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der $\nu_1(\text{SO}_4)$ und $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Moden, oben die Werte der Probe GXe, unten die der Probe GAu. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe. 96

Abb. 9.16.: Normierte Werte der FWHM von Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der $\nu_1(\text{SO}_4)$ und $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Moden, oben die Werte der Probe GXe, unten die der Probe GAu. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

97

Abb. 9.17.: Normierte Werte der FWHM von Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der fünf (SO_4) Moden, oben die Werte der Probe GXe, unten die der Probe GAu. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

97

Abb. 9.18.: Normierte Ramanbandenintensitäten von Gips als Funktion der Fluenz. Dargestellt sind die Werte der $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ und $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Moden für die Proben GXe und GAu bei entsprechend ~ 3403 und $\sim 3492 \text{ cm}^{-1}$ sowie ~ 3406 und $\sim 3495 \text{ cm}^{-1}$. Die rote Linie kennzeichnet den Wert der nicht bestrahlten Probe.

98

12.2. Tabellenverzeichnis

Tab. 6-1: Verwendete Fluenzen für Experimente mit farblosem und gelbem Kalzit am X0-Strahlplatz der GSI (2014).	33
Tab. 6-2: Einzelne Bestrahlungsschritte mit unterschiedlichen Ionen für Experimente mit farblosem Kalzit, am M3-Strahlplatz der GSI (2014 & 2016).	34
Tab. 6-3: Einzelne Bestrahlungsschritte für Experimente mit gelbem Kalzit, am M3-Strahlplatz der GSI (2015 & 2016).	34
Tab. 6-4: Bestrahlungsparameter für Kalzitproben, wobei $(dE/dx)_e$ dem Wert an der Probenoberfläche entspricht.	35
Tab. 6-5: Verwendete Fluenzen für Experimente mit Malachit mit der Kristallitgröße im Millimeterbereich, am X0-Strahlplatz der GSI (2014).	35
Tab. 6-6: Einzelne Bestrahlungsschritte für Experimente mit Proben von Malachit mit Kristalliten im Millimeterbereich (MMXe) (2014) sowie mit Malachit mit Kristalliten im Nanometerbereich (NMXe, NMAu), am M3-Strahlplatz der GSI (2014, 2015).	36
Tab. 6-7: Bestrahlungsparameter für Malachitproben, wobei $(dE/dx)_e$ dem Wert an der Probenoberfläche entspricht.	37
Tab. 6-8: Verwendete Fluenzen für Experimente mit Gips, am X0-Strahlplatz der GSI (2014).	37
Tab. 6-9: Einzelne Bestrahlungsschritte für Experimente mit Gips, am M3-Strahlplatz der GSI (2014, 2015).	38
Tab. 6-10: Bestrahlungsparameter für Gipsproben, wobei $(dE/dx)_e$ dem Wert an der Probenoberfläche entspricht.	38
Tab. 7-1: Schwingungsmoden im Ramanspektrum von nicht bestrahltem Kalzit [Buzgar & Apopei 2009, Dandeu et al. 2006, Rutt & Nicola 1974].	42

- Tab. 7-2:** Auflistung der benötigten Fluenz für die erste Detektion der neuen Banden im Ramanspektrum von bestrahltem Kalzit bei ~ 436 und ~ 868 cm^{-1} . 67
- Tab. 8-1:** Schwingungsmoden im Ramanspektrum von nicht bestrahltem Malachit [Čejka et al 2013, Frost 2011, Buzgar & Apopei 2009, Frost et al. 2002]. 70
- Tab. 8-2:** Auflistung der Fluenz des Erstauftretens der neuen Banden bei ~ 221 , ~ 285 , ~ 620 , ~ 1362 und ~ 1573 cm^{-1} im Ramanspektrum von Malachit bei den jeweiligen Proben. 83
- Tab. 8-3:** Auflistung der Wellenzahl der literaturbekannten Schwingungsmoden für CuO. 83
- Tab. 8-4:** Auflistung der für CuO in Frage kommenden Banden in den Spektren der bestrahlten Malachite dieser Arbeit. 84
- Tab. 8-5:** Vergleich der, für den Cu₂O Schwingungsmod bei ~ 155 cm^{-1} (Wang et al. 2010) in Frage kommenden Ramanbanden in nicht bestrahltem und bestrahltem Malachit. 85
- Tab. 9-1:** Schwingungsmoden im Ramanspektrum von nicht bestrahltem Gips [Buzgar et al. 2009(2), Nagabhushana et al. 2009, Sarma et al. 1998, Berenblut et al. 1973, Berenblut et al. 1971]. 88

12.3. Chemische Analysen von Kalzit

Analyt Einheit	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	MnO %	Cr ₂ O ₃ %	Ni µg/g
Nachweisgrenze	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,002	20
farbloser Kalzit	<0,01	<0,01	<0,04	0,22	57,12	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,04	<0,002	<20
grüner Kalzit	<0,01	<0,01	0,05	0,41	55,11	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,03	<0,002	<20
rotbrauner Kalzit	<0,01	<0,01	<0,04	0,06	56,93	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,002	<20
gelber Kalzit	<0,01	<0,01	<0,04	1,01	55,01	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,002	<20
blauer Kalzit	0,08	<0,01	<0,04	0,46	56,33	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,002	<20
rosa Kalzit	0,02	<0,01	0,13	0,31	55,81	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,29	<0,002	<20

Analyt Einheit	Sc µg/g	LOI %	SUM %	Ba µg/g	Be µg/g	Co µg/g	Cs µg/g	Ga µg/g	Hf µg/g	Nb µg/g	Rb µg/g	Sn µg/g
Nachweisgrenze	1	-5,1	0,01	1	1	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	1
farbloser Kalzit	<1	42,5	99,92	<1	<1	0,9	<0,1	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<1
grüner Kalzit	<1	44,3	99,90	<1	<1	<0,2	<0,1	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<1
rotbrauner Kalzit	<1	43,0	99,96	<1	<1	<0,2	<0,1	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<1
gelber Kalzit	<1	43,7	99,74	4	<1	<0,2	<0,1	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<1
blauer Kalzit	<1	43,1	99,96	<1	<1	<0,2	<0,1	<0,5	<0,1	0,4	<0,1	<1
rosa Kalzit	<1	43,2	99,79	<1	<1	1178,1	<0,1	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<1

Analyt Einheit	Sr µg/g	Ta µg/g	Th µg/g	U µg/g	V µg/g	W µg/g	Zr µg/g	Y µg/g	La µg/g	Ce µg/g	Pr µg/g	Nd µg/g
Nachweisgrenze	0,5	0,1	0,2	0,1	8	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,02	0,3
farbloser Kalzit	560,2	<0,1	<0,2	<0,1	<8	<0,5	<0,1	1,1	1,8	0,9	0,10	0,4
grüner Kalzit	392,5	<0,1	<0,2	2,1	203	0,7	0,1	0,3	1,5	0,6	0,04	<0,3
rotbrauner Kalzit	213,9	<0,1	<0,2	<0,1	<8	<0,5	<0,1	5,3	4,2	<0,1	0,92	3,4
gelber Kalzit	1566,5	<0,1	<0,2	1,0	<8	<0,5	<0,1	<0,1	0,2	0,1	<0,02	<0,3
blauer Kalzit	187,1	<0,1	<0,2	1,7	<8	0,8	<0,1	0,1	0,3	0,2	<0,02	<0,3
rosa Kalzit	97,8	<0,1	<0,2	1,2	9	<0,5	1,3	4,0	0,9	0,9	<0,02	0,8

Analyt Einheit Nachweisgrenze	Sm µg/g 0,05	Eu % 0,02	Gd µg/g 0,05	Tb µg/g 0,01	Dy µg/g 0,05	Ho µg/g 0,02	Er µg/g 0,03	Tm µg/g 0,01	Yb µg/g 0,05	Lu µg/g 0,01	TOT/C % 0,02	TOT/S % 0,02
farbloser Kalzit	0,06	<0,02	0,10	0,01	0,10	<0,02	0,07	0,01	<0,05	<0,01	11,77	<0,02
grüner Kalzit	<0,05	<0,02	<0,05	<0,01	<0,05	<0,02	<0,03	<0,01	<0,05	<0,01	11,93	<0,02
rotbrauner Kalzit	0,69	0,16	0,63	0,10	0,59	0,12	0,37	0,05	0,23	0,03	11,95	<0,02
gelber Kalzit	<0,05	<0,02	<0,05	<0,01	<0,05	<0,02	<0,03	<0,01	<0,05	<0,01	12,03	0,38
blauer Kalzit	<0,05	<0,02	<0,05	<0,01	<0,05	<0,02	<0,03	<0,01	<0,05	<0,01	12,23	<0,02
rosa Kalzit	0,24	0,06	0,44	0,07	0,47	0,11	0,30	0,04	0,26	0,04	12,55	<0,02

Analyt Einheit Nachweisgrenze	Mo µg/g 0,1	Cu µg/g 0,1	Pb µg/g 0,1	Zn µg/g 1	Ni µg/g 0,1	As µg/g 0,5	Cd µg/g 0,1	Sb µg/g 0,1	Bi µg/g 0,1	Ag µg/g 0,1	Au µg/g 0,5	Hg µg/g 0,01
farbloser Kalzit	<0,1	0,2	<0,1	<1	0,4	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,01
grüner Kalzit	<0,1	0,1	<0,1	<1	0,2	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,7	<0,01
rotbrauner Kalzit	<0,1	0,2	1,0	<1	0,6	0,5	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,01
gelber Kalzit	<0,1	1,2	<0,1	240	9,1	86,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,8	<0,01
blauer Kalzit	<0,1	0,3	0,3	<1	0,8	10,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,01
rosa Kalzit	0,5	0,6	64	102	9,6	71,7	2,3	<0,1	0,3	<0,1	<0,5	0,02

Analyt Einheit Nachweisgrenze	Tl µg/g 0,1	Se µg/g 0,5
farbloser Kalzit	<0,1	<0,5
grüner Kalzit	<0,1	<0,5
rotbrauner Kalzit	<0,1	<0,5
gelber Kalzit	<0,1	<0,5
blauer Kalzit	<0,1	<0,5
rosa Kalzit	<0,1	0,6

12.4. Chemische Analysen von Malachit

Analyt	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	P₂O₅	MnO	Cr₂O₃	Ni
Einheit	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	µg/g
Nachweisgrenze	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,002	20
Malachit (Kristallite im mm-Bereich)	0,09	0,04	<0,04	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,06	<0,005	887
Analyt	Sc	LOI	SUM	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn
Einheit	µg/g	%	%	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Nachweisgrenze	1	-5,1	0,01	1	1	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	1
Malachit (Kristallite im mm-Bereich)	31	28,3	28,6	3	<1	112,5	<0,1	4,9	<0,1	<0,1	<0,1	<1
Analyt	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd
Einheit	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Nachweisgrenze	0,5	0,1	0,2	0,1	8	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,02	0,3
Malachit (Kristallite im mm-Bereich)	1,1	<0,1	<0,2	10,4	31	0,8	1,3	22,1	4,2	0,7	0,37	2,1
Analyt	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	TOT/C	TOT/S
Einheit	µg/g	%	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	%	%
Nachweisgrenze	0,05	0,02	0,05	0,01	0,05	0,02	0,03	0,01	0,05	0,01	0,02	0,02
Malachit (Kristallite im mm-Bereich)	1,16	0,34	2,16	0,60	4,69	1,40	6,25	1,37	13,26	2,56	5,59	<0,02
Analyt	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg
Einheit	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Nachweisgrenze	0,1	0,1	0,1	1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,01
Malachit (Kristallite im mm-Bereich)	<0,1	>10000,0	2,4	26	1085,2	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,01

Analyt Einheit Nachweisgrenze	Tl µg/g 0,1	Se µg/g 0,5
Malachit (Kristallite im mm-Bereich)	<0,1	2,3

12.5. Urheberrechte der nicht selbst gemachten Fotos

Abb. 5.4.: K. Will, Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg

Abb. 5.9.: K. Will, Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg

Abb. 8.3.: H. P. Meyer, Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg

Abb. 8.7.: H. P. Meyer, Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg

Abb. 8.8.: H. P. Meyer, Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg

12.6. Liste der Publikationen (*not reviewed*)

N. Schöppner, S. Dederer, U. A. Glasmacher, M. Burchard, M. Zdorovets, C. Trautmann, *Spectroscopic study on ion irradiated calcites and gypsum*, Scientific Report 2013, 2014-1. GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt. 2014.

N. Schöppner, U. A. Glasmacher, M. Burchard, C. Trautmann, *Raman measurements of heavy ion irradiated water-bearing minerals*, Scientific Report 2014, 2015-1, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt, 2015.

N. Schöppner, S. Dederer, U. A. Glasmacher, C. Trautmann, *In situ Raman spectroscopy of heavy ion irradiated gypsum (CaSO₄*2H₂O)*, Scientific Report 2015, 2016-1, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt, 2016.

N. Schöppner, S. Dederer, U. A. Glasmacher, C. Trautmann, *Raman study of swift heavy ion induced changes of calcite (CaCO₃)*, Scientific Report 2015, 2016-1, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt, 2016.

S. Dederer, N. Schöppner, U. A. Glasmacher, M. Burchard, C. Trautmann, *New approach to investigate irradiated calcite crystals – UV Raman and Photoluminescence with UV excitation*, Scientific Report 2013, 2014-1. GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt, 2014.

S. Dederer, N. Schöppner, U. A. Glasmacher, M. Burchard, C. Trautmann, M. Bender, D. Severin, *First Results of in-situ Raman measurements of ion-irradiated calcite*, Scientific Report 2014, 2015-1, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt, 2015.

12.7. Abstracts

Workshop Ionenstrahlen & Nanostrukturen, Paderborn (07/2014):

Ramanspektren von H₂O-führenden Mineralen nach Ionenbeschuss

¹Nicole Schöppner, ¹Ulrich A. Glasmacher, ²Christina Trautmann

¹Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Heidelberg,

²Technische Universität Darmstadt und GSI Helmholtzzentrum Darmstadt

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die Ramanspektren von mit Ionen bestrahltem Gips und Malachit gemessen. Die Einstellung der Ramanparameter sowie die Orientierung der Proben war bei den Messungen vor und nach der Bestrahlung identisch. Die natürlichen Proben wurden am UNILAC des GSI Helmholtzzentrums mit ²⁰⁹Bi-Ionen und einer Energie von 11,1 MeV/u bestrahlt, wobei die verwendeten Fluenzen zwischen 1×10^6 und 2×10^{12} Ionen/cm² lagen. Die Ramanspektren wurden im Bereich zwischen 0 und 4000 cm⁻¹ mit einem LabRam HR800 UV Spektrometer aufgenommen, welches mit einem BXFM-ILHS Mikroskop und einem CCD Detektor ausgestattet ist. Die Anregung der Spektren fand mittels eines 473 nm He-Ne Laser statt. Sowohl die charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen, als auch die Banden, die dem H₂O-Molekül bzw. den OH-Gruppen zugerechnet werden, nehmen mit zunehmender Fluenz in ihrer Intensität ab. Anhand der Spektren ist zu beobachten, dass die Struktur des Malachits schon bei weitaus niedrigeren Fluenzen als die Struktur des Gips geschädigt wird. Lässt man außer Acht, dass die Bande des ν_1 stretching vibrational modes des Wassers bemerkenswert schneller an Intensität verliert als der ν_3 stretching vibrational mode des Wassers [1], nehmen die Banden des Malachitspektrums nahezu gleichmäßig an Intensität ab. Innerhalb der Gipsstruktur hingegen sind die ν_2 symmetric bending modes des SO₄ Tetraeders, welche internal modes darstellen [2], von Anfang an stärker vom Intensitätsverlust betroffen, als die H₂O-Banden. Bei beiden Mineralen kam es letztlich zur vollständigen Entfernung des Kristallwassers und zur vollständigen Zerstörung der Struktur.

[1] B. J. Berenblut, P. Dawson, G. R. Wilkinson, *Spectrochimica Acta*, 27A, 1849-1863, 1971

[2] Y. Liu, A. Wang, J. J. Freeman (2009): 40th Lunar and Planetary Science Conference, 2009

14th International Conference on Thermochronology, Chamonix (09/2014):

Spectroscopic study on ion irradiated carbonate minerals

Nicole Schöppner^{1#}, Sebastian Dedera¹, Ulrich A. Glasmacher¹, Michael Burchard¹, Maxim Zdorovets^{2,3}, Christina Trautmann⁴

¹Institute of Earth Sciences, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany; ²Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan, ³Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, ⁴Technische Universität Darmstadt and GSI Helmholtzzentrum Darmstadt, Germany

Within geosciences, the use of fission tracks in various minerals as a thermochronological analytical technique is of high importance. The visualization of spontaneous and induced fission tracks uses the well established etching technique. Carbonate minerals have been tested in the past with differentiated results. The latest research clearly indicated that fission tracks develop in carbonate minerals and that specific etching conditions reveal fission tracks in carbonate minerals ^{1, 2}. As carbonate minerals are excellent minerals for spectroscopic analytical techniques the use of those techniques to non-destructively visualize fission tracks was tested.

Various carbonate minerals were irradiated with two different ion energies. One that is much larger as the normal fissioning energy and one that is very close to the normal fissioning energy. Several pieces of trigonal calcite (CaCO₃), rhomboedric aragonite (CaCO₃), monocline malachite (Cu₂[(OH)₂/CO₃]), trigonal rhodochrosite (MnCO₃), and trigonal dolomite (MgCO₃) were irradiated at the GSI, Darmstadt and the RGP Institute Yadernoi Fiziki, Astana, Kazakhstan.

At GSI carbonate minerals were irradiated by the UNILAC accelerator with, 11.1 MeV/u ¹⁹⁷Au-ions, and 11.1 MeV/u ²⁰⁹Bi applying fluences of 1×10⁶, 5×10⁶, 1×10⁷, 5×10⁷, 1×10⁸, 1×10¹¹, and 1×10¹² ions/cm². At the RGP Institute carbonate minerals were irradiated by the Astana accelerator with 1.7 MeV/u ⁸⁴Kr ions applying fluences between 1×10¹⁰ and 1×10¹² ions/cm². The lower mass and energy of these Kr ions is closer to the conditions provided by the natural fissioning process of ²³⁸U.

All crystals were analyzed by Raman and UV spectroscopy. The results indicate the possible use of spectroscopic techniques for non-destructive quantifying the volume density of fission tracks in carbonate minerals.

References

1. Dedera, S., Glasmacher, U.A., Burchard, M. & Trautmann, C. Preparation of Carbonate Rocks for Irradiation with Swift Heavy Ions. (In Preparation)
2. Dedera, S., Glasmacher, U.A., Burchard, M. & Trautmann, C. Visualization of Heavy Ion Tracks in Calcite by EDTA etching techniques. (In Preparation)

9th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter, Darmstadt (05/2015),
Workshop Ionenstrahlen & Nanostrukturen, Heidelberg (06/2015):

**Release of crystal water from Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) by SWIFT-heavy ion irradiation
as determined by Raman spectroscopy**

¹Nicole Schöppner, ¹Ulrich A. Glasmacher, ¹Michael Burchard, ²Christina Trautmann, ²Anton Romanenko

¹Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Heidelberg, ²Technische Universität Darmstadt und GSI Helmholtzzentrum Darmstadt
nicole.schoeppner@geow.uni-heidelberg.de

In nature, gypsum often occurs together with salt minerals such as anhydrite (CaSO_4), halite (NaCl), and sylvine (KCl). The following question triggered our research: How does natural irradiation by particles generated water out of water-bearing minerals. This question is also related to the generation of water on planet Mars by high-energy cosmic particles as gypsum was found to occur on the surface of Mars [1]. To test the behavior of the water within the crystal lattice under irradiation, natural gypsum samples were exposed to swift heavy ions and subsequently analyzed by online and offline Raman spectroscopy [2]. Natural gypsum single crystals ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were irradiated at the M3 beamline (GSI, Darmstadt) with 4.8 MeV/u ^{131}Xe -ions of fluences between $3 \cdot 10^9$ and $5 \cdot 10^{11}$ ions/cm². With increasing fluences the band intensities increase up to a fluence of $2 \cdot 10^{11}$ ^{131}Xe -ions/cm². Significant changes in the Raman spectra of gypsum appear above fluences of $2 \cdot 10^{11}$ ^{131}Xe -ions/cm². This applies to all vibrational modes and their bands, also to the ν_1 stretching mode at 3404 cm^{-1} and the ν_3 stretching mode at 3492 cm^{-1} , which characterizes the Raman bands of H_2O . The decreasing amplitudes of the H_2O bands above fluences of $2 \cdot 10^{11}$ ^{131}Xe -ions/cm² are an indication of irradiation-induced release of water. Although the lattice water is set free, the mineral is not transformed to anhydrite (CaSO_4), which is the waterless sulfate. The bands remain at their characteristic gypsum position and do not shift to the anhydrite position. With increasing fluences it could be observed that the colorless and transparent sample turns into a hazy white color. The results of irradiation experiments at the UNILAC (GSI) with 11.1 MeV/u ^{209}Bi -ions of fluences between $1 \cdot 10^6$ ions/cm² to $1 \cdot 10^{12}$ ions/cm² will also be presented.

[1] Y. Liu, A. Wang, J. J. Freeman, 40th Lunar and Planetary Science Conference. (2009).

[2] S. Deder, U. A. Glasmacher, M. Burchardt, C. Trautmann, D. Severin, C. Hubert, A. Romanenko. (submitted 2015).

9th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter, Darmstadt (05/2015),
Workshop Ionenstrahlen & Nanostrukturen, Heidelberg (06/2015):

Non-destructive visualization of ion tracks in colored calcites (CaCO₃) by Raman spectroscopy

¹Nicole Schöppner, ¹Ulrich A. Glasmacher, ¹Michael Burchard, ²Christina Trautmann

¹Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Heidelberg,
²Technische Universität Darmstadt und GSI Helmholtzzentrum Darmstadt,
nicole.schoeppner@geow.uni-heidelberg.de

Abstract

Calcite bearing sedimentary rocks host large of oil and natural gas deposits in the world. To understand the formation of the oil and gas deposits, the formation and temperature history of calcite cements is of high importance. Calcite has uranium concentrations in the range of <120 µg/g. Therefore, a possible technique to date the formation and temperature history of calcite would be the quantitative analysis of fission tracks. Natural fissioning of ²³⁸U causes the accumulation of fission tracks with time. The determination of the ²³⁸U content and the volume density of fission tracks in calcite would allow calculating a thermochronological age. To quantify the amount of fission tracks in calcite etching and counting the etch pits by optical microscopy is presently common practice. However, non-destructive techniques such as Raman spectroscopy would allow the determination of higher track densities than those accessible by track etching. To test this approach, we exposed calcite samples to swift heavy ions under controlled irradiation conditions. Six different colored calcites (CaCO₃) were irradiated with fluences between 1*10⁶ and 2*10¹² ²⁰⁹Bi- ions/cm² at the UNILAC (GSI, Darmstadt). Raman measurements were performed before and after the irradiation. The spectra of the investigated samples show decreasing Raman band intensities with increasing fluences. New bands are identified at wave number 430 cm⁻¹ and 860 cm⁻¹. The appearance of these bands occurs at different fluences, depending on the color of the calcite. We assume that the bands are assigned to the Ca-CO vibrational mode, which suggests that the irradiation with ions liberates O₂ from the crystal lattice. The spectra of all yellow calcites show an extraordinary band at ~1017 cm⁻¹ regardless of applied fluence. We assume that the band is related to the ν₁ (SO₄) vibrational mode because chemical analysis of the yellow calcite indicates a content of 0.38 wt. % of sulfur.

9th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter, Darmstadt (05/2015),
Workshop Ionenstrahlen & Nanostrukturen, Heidelberg (06/2015):

Raman spectra of malachites ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2/\text{CO}_3]$) after ion irradiation

¹Nicole Schöppner, ¹Ulrich A. Glasmacher, ¹Michael Burchard, ²Christina Trautmann

¹Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Heidelberg,
²Technische Universität Darmstadt und GSI Helmholtzzentrum Darmstadt

nicole.schoeppner@geow.uni-heidelberg.de

Abstract

Within geosciences, the use of fission tracks in various minerals as a thermochronological analytical technique is of major importance. For track dating, natural samples are typically etched, converting the nanoscopic tracks into open channels which can be visualized and counted under an optical microscope. Due to channel overlapping, large track densities cannot be analyzed. For future quantification of fission tracks we investigate alternative methods such as Raman spectroscopy. For large track densities, the amplitude, wavenumber position, and full width of half maximum of specific Raman bands change. Malachite ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2/\text{CO}_3]$) occurs in nature within copper deposits and can have 10 ppm uranium. Thus if the fission-track dating system could be applied to malachite, it would be possible to access large track densities and date the formation or temperature history of geological samples bearing malachite (e.g. copper deposits). In nature, malachite occurs as nano- to micro-sized crystalline mass with banded zonation's or as micro- to macro sized crystals. As the U-content varies in natural malachite, we used swift heavy ions to create well-defined track densities. Malachite crystals of different shape and size were irradiated at the UNILAC (GSI, Darmstadt) with ²⁰⁹Bi-ions (11,1 MeV/u) of fluences between $1 \cdot 10^6$ and $2 \cdot 10^{12}$ -ions/cm². The samples were investigated by Raman spectroscopy before and after irradiation. The crystal orientation has a direct influence on the amplitude of specific Raman bands (e.g. the doubly degenerated ν_3 (CO_3)²⁻ antisymmetric stretching mode at ~ 1491 cm⁻¹). With increasing fluences the amplitudes of all Raman bands decrease. At the fluence of $1 \cdot 10^{10}$ ions/cm² the surface of the malachite changes its color from green into black with Raman bands indicating graphite. The presentation will provide data on the differences of ion irradiated microcrystalline or nanocrystalline samples as well as brighter and darker parts of the zoned malachite samples.

18th International Conference on Radiation Effects in Insulators, Jaipur (10/2015):

Raman spectra of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) after ion irradiation

¹Nicole Schöppner, ¹Ulrich A. Glasmacher, ¹Michael Burchard, ²Christina Trautmann

¹Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Heidelberg,
²Technische Universität Darmstadt und GSI Helmholtzzentrum Darmstadt

nicole.schoeppner@geow.uni-heidelberg.de

Abstract

Within geosciences, the effect of ion irradiation in various minerals of high importance for a better understanding of geological aspects. Our research was triggered by the question if crystal water of natural minerals is released due to radiation effects. To test the behavior of the water within the crystal lattice under irradiation, gypsum samples were exposed to swift heavy ions and subsequently analyzed by Raman spectroscopy. Natural gypsum single crystals ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were irradiated at the UNILAC (GSI, Darmstadt) with 11,1 MeV/u ^{209}Bi ions of fluences between $1 \cdot 10^6$ and $2 \cdot 10^{12}$ -ions/cm². The samples were analyzed by Raman spectroscopy. Details of the spectra depend on the crystal orientation. Significant changes in the Raman spectra of gypsum appear above fluences of 1×10^{10} ^{209}Bi -ions/cm². With increasing fluences the band intensities decrease. This applies especially to the ν_1 stretching mode at 3404 cm^{-1} and the ν_3 stretching mode at 3492 cm^{-1} , which characterizes the Raman bands of H_2O . The amplitudes decrease is an indication of irradiation-induced release of water. Although the lattice water is set free, the mineral is not transformed to anhydrite (CaSO_4) which is the waterless sulfate. The bands remain at their characteristic gypsum position and do not shift to the anhydrite position. In addition it could be observed that the colorless and transparent sample turn into a hazy white color at a fluence of $3 \cdot 10^{11}$ ^{209}Bi - ions/cm² and above.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der
Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Zerstörungsfreie Visualisierung von durch Schwerionen induzierten Kristalldefekten in
natürlichen Mineralen mittels Ramanspektroskopie

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit: _____

Hochschule und Jahr: _____

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: _____

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung.