

Energiedispersive Röntgenbeugungsuntersuchungen an einigen Laves-Phasen unter hohem Druck

Dem Fachbereich Physik der Universität-Gesamthochschule Paderborn
zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegte

Dissertation

von

Gerhard Reiß

Paderborn, im Februar 2000

Gutachter: Prof. Dr. W. B. Holzapfel
Prof. Dr. G. Wortmann

Tag der Einreichung: 4.2.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 4.5.2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Experimentelle Methoden.....	7
2.1	Grundlagen der Röntgenbeugung	7
2.2	Der Meßplatz in Paderborn	10
2.3	Der Meßplatz in Hamburg	11
2.4	Diamantstempeltechnik	13
2.5	Druckmessung	15
2.5.1	Druckmessung mit Rubin	16
2.5.2	Druckmessung mit Markersubstanz	16
2.6	Spezielle Meßapparaturen	17
2.6.1	Außenheizung	17
2.6.2	Probenspinner	18
2.6.3	Weitwinkelzange	18
2.7	Auswertemethoden und Fehlerabschätzung	18

2.8 Zustandsgleichungen	21
3 Zu den Laves-Phasen	27
3.1 Charakterisierung der Struktur	27
3.2 Strukturelle Systematik der Laves-Phasen	29
4 Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse	33
4.1 Laves-Phasen mit Mangan	34
4.1.1 YMn_2	34
4.1.2 GdMn_2	35
4.1.3 TbMn_2	36
4.1.4 DyMn_2	36
4.2 Laves-Phasen mit Eisen	37
4.2.1 ScFe_2	37
4.2.2 TiFe_2	39
4.2.3 YFe_2	40
4.2.4 GdFe_2	43
4.2.5 TbFe_2	44
4.2.6 Dy Fe_2	45
4.2.7 HoFe_2	46
4.3 Laves-Phasen mit Kobalt	47
4.3.1 PrCo_2	47
4.3.2 NdCo_2	48
4.3.3 SmCo_2	48
4.3.4 TbCo_2	49

4.4 Die Laves-Phasen in der η -Darstellung	50
4.5 Die Phasenübergänge der C15 - Phasen	53
5 Zusammenfassung	57
Literatur	61
Anhang	67

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Weiterentwicklung der Synchrotronstrahlungsquellen in den letzten Jahren konnten zusammen mit der Diamantstempeltechnik entscheidende Fortschritte in der Erforschung von Festkörpern unter hohem Druck erzielt werden. Die Beobachtung vieler Effekte in der Festkörperforschung wird durch das Zusammenspiel dieser beiden Techniken überhaupt erst ermöglicht. Da viele Materialeigenschaften sehr empfindlich auf die Änderung der interatomaren Abstände reagieren, ist die Anwendung hoher Drücke ein sehr praktischer "Hebel", mit dem der Einfluß des Atomabstandes auf den Festkörper untersucht werden kann. Die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen konnten maximal bis auf etwa 70% ihres Ausgangsvolumens komprimiert werden. Mit Hilfe der Diamantstempeltechnik können diese extremen Drücke (bis mehrere hundert GPa [Ru91]) dabei statisch über lange Zeit aufrechterhalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Verbindungen aus der Gruppe der sogenannten "Laves-Phasen" in einem weiten Druck- und zum Teil auch Temperaturbereich mit Hilfe energiedispersiver Röntgenbeugung untersucht. Die Bezeichnung "Laves-Phasen" (benannt nach F. Laves, der einige Verbindungen dieser Klasse zuerst eingehend untersucht hat [LW35]) ist dabei der Oberbegriff für drei verschiedene Strukturen intermetallischer Verbindungen aus jeweils zwei Bindungspartnern. Die kubische C15-Struktur besteht aus einem Diamantgitter, in dessen freie Achtelwürfel die Zweitsubstanz in Form eckenverknüpfter Tetraeder eingelagert ist. Die hexagonale C14-Struktur unterscheidet sich von der C15-

Struktur durch eine abweichende Stapelfolge der Schichten. Die hexagonale C36-Struktur schließlich besteht im Prinzip aus einer in Längsrichtung verdoppelten C14 Zelle. Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Substanzen waren vom C14 bzw. C15 -Typ, die (seltener) C36-Struktur kam nicht vor.

Die in dieser Arbeit untersuchten Laves-Phasen mit Übergangsmetallen sind besonders interessant im Hinblick auf den sogenannten "Invar-Effekt". Mit diesem Begriff wird die Eigenschaft einer Reihe von Materialien bezeichnet, über einen weiten Temperaturbereich einen nahezu verschwindenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu zeigen. Materialien mit dieser besonderen Eigenschaft finden Verwendung in diversen Hochpräzisionsmechaniken (Teleskope, hochauflösende Bildschirme, Platinen, Präzisionschronometer, seismologische Meßgeräte...). Obwohl schon seit langer Zeit einige Invar-Substanzen bekannt sind ($\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, FeNiCr) sind die Ursachen für diesen Effekt noch nicht vollständig verstanden. Da aber feststeht, daß eine Voraussetzung für das Auftreten des Invar-Verhaltens ein hoher Gehalt an 3d-Elektronen ist [Wa91], sind die hier untersuchten Laves-Phasen (RMn_2 , RFe_2 , RCo_2) gute Kandidaten .

Viele der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen mit Eisen als Bindungspartner zeigen unter Normalbedingungen ferromagnetisches Verhalten. Besonders interessant in Kombination mit den Röntgenbeugungsmessungen dieser Arbeit sind deswegen die an den gleichen Verbindungen parallel durchgeführten ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen in der Gruppe von Prof. G. Wortmann. Hierdurch werden genauere Einblicke in die magnetisch-strukturellen Wechselwirkungen unter hohem Druck ermöglicht. Einen wichtigen Beitrag lieferte dazu auch die in dieser Arbeit erstmals durchgeführte Bestimmung der magnetischen Ordnungstemperatur bei YFe_2 bei Drücken bis 15 GPa.

In dieser Arbeit werden zunächst die experimentellen Meßtechniken und die Auswertemethoden der Hochdruck-Röntgenbeugung erläutert, danach folgt eine grundlegende Darstellung der besonderen Eigenschaften der Verbindungen aus der Klasse der Laves-Phasen. Anschließend werden die Meßergebnisse dargestellt und diskutiert. Im Anhang schließlich findet sich eine komplette Auflistung der Meßdaten.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

2.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

Röntgenbeugung ist eine altbewährte Methode zur Untersuchung der Anordnung von Atomen im Festkörper; sie gibt direkten Aufschluß über die Atomabstände und damit über eine Vielzahl von Festkörpereigenschaften.

Die Grundlagen der Röntgenbeugung können durch das Bragg'sche Gesetz beschrieben werden. Danach wird beim Einstrahlen von Röntgenstrahlung auf einen Festkörper genau dann konstruktive Interferenz beobachtet, wenn die unter dem Winkel θ auf die Netzebenenchar auftreffende Strahlung folgender Bedingung gehorcht:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

dabei ist:

- n = Beugungsordnung
- λ = Wellenlänge
- d = Abstand der Netzebenen
- θ = halber Beugungswinkel

Es gibt verschiedene Methoden, um mit Hilfe von Röntgenstrahlung Strukturuntersuchungen an Festkörpern durchzuführen. In der Hochdruckphysik wird nach dem Debye-Scherrer-Verfahren gearbeitet, denn hierbei genügt es, wenn von der zu untersuchenden Probe lediglich ein Pulver zur Verfügung steht. Andere Untersuchungsmethoden erfordern Einkristalle einer gewissen Mindestgröße, die oft nicht leicht herzustellen sind. Außerdem werden diese Einkristalle durch den hohen Druck zerstört; deswegen ist es günstiger, von vornherein ein Pulver der Probe zu verwenden. Um an solchen polykristallinen Proben Strukturuntersuchungen durchzuführen, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

winkeldispersiv:

Hierbei wird mit einem monochromatischen Röntgenstrahl gearbeitet. Der Strahl trifft auf das Probenvolumen aus möglichst vielen statistisch verteilten Kristalliten. Bei einem Teil der Kristallite ist die Bragg-Bedingung erfüllt, so daß konstruktive Interferenz erfolgt. Jede Netzebenenschar erzeugt aufgrund der statistischen Verteilung der Kristallite einen eigenen Beugungskegel (Debye-Scherrer-Ring) mit einem für jede Netzebenenschar typischen Öffnungswinkel. Heutzutage wird dieser Debye-Scherrer-Ring mit Hilfe eines schwenkbaren Detektors oder (noch besser) mit einer Röntgenbildplatte abgetastet. Die Auflösung ist bei dieser Methode meist besser als bei der energiedispersiven Variante. Bei der winkeldispersiven Methode können auch Textureffekte relativ gering gehalten werden, außerdem sind keine Fluoreszenzlinien im Spektrum zu sehen.

energiedispersiv:

Bei der in dieser Arbeit verwendeten energiedispersiven Methode wird mit (idealerweise) "weißer" Röntgenstrahlung gearbeitet. Der energieauflösende Detektor (hochauflösender Ge-Halbleiterdetektor) steht unter einem festen Winkel zur Einfallrichtung des Strahls hinter der Probe und empfängt auf diese Weise die Beugungsreflexe von vielen Netzebenen gleichzeitig, die sich jedoch in ihrer Energie unterscheiden. Die einfallenden Beugungsreflexe werden nach ihrer Energie getrennt ausgewertet. Die Auflösung dieser Methode ist im Vergleich zur winkeldispersiven etwas geringer. Die Textur führt oft zu stärkeren Störungen im Spektrum, weil nur ein Teil des Debye-Scherrer-Ringes ausgemessen wird; außerdem erscheinen im Spektrum Fluoreszenzlinien, die unter Umständen mit Beugungslinien überlappen können. Trotzdem hat die energiedispersive Methode einige entscheidende Vorteile: Da die Beugungsreflexe alle gleichzeitig gemessen und sofort auf einem Bildschirm dargestellt werden, sind Veränderungen im Spektrum (Phasenumwandlungen, Dejustage der Probe) sofort sichtbar. Besonders bei Heizexperimenten muß die Probe aufgrund der temperaturabhängigen Ausdehnung der Meßapparatur oft nachjustiert werden, was auf diese Weise relativ einfach wird. Außerdem ist, da alle Beugungslinien gleichzeitig gemessen werden,

die Meßzeit für ein Spektrum erheblich kürzer als bei vielen winkeldispersiven Methoden.

Um den Zusammenhang zwischen der Energie E_{hkl} und dem Netzebenenabstand besser darzustellen, ist es günstig, Gleichung (2.1) umzuschreiben zu

$$E_{hkl} = \frac{619,9 \text{ keV pm}}{d_{hkl} \sin \theta} \quad (2.2)$$

Diese Gleichung verdeutlicht, daß bei festgehaltenem Beugungswinkel 2θ die Reflexenergie und der Netzebenenabstand zueinander umgekehrt proportional sind. Durch Variation des Beugungswinkels können deswegen die gewünschten Beugungslinien in das durch die Meßelektronik vorgegebene Energiefenster zwischen 10 keV und 70 keV verschoben werden. Da die meisten der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen mehrere Fluoreszenzlinien im Beugungsspektrum zeigen, kann durch Aufnahme zweier Meßreihen bei unterschiedlichen Winkeln dafür gesorgt werden, daß die wesentlichen Beugungslinien zumindest in einer der beiden Meßreihen unverfälscht sichtbar sind. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2.1 noch einmal dargestellt.

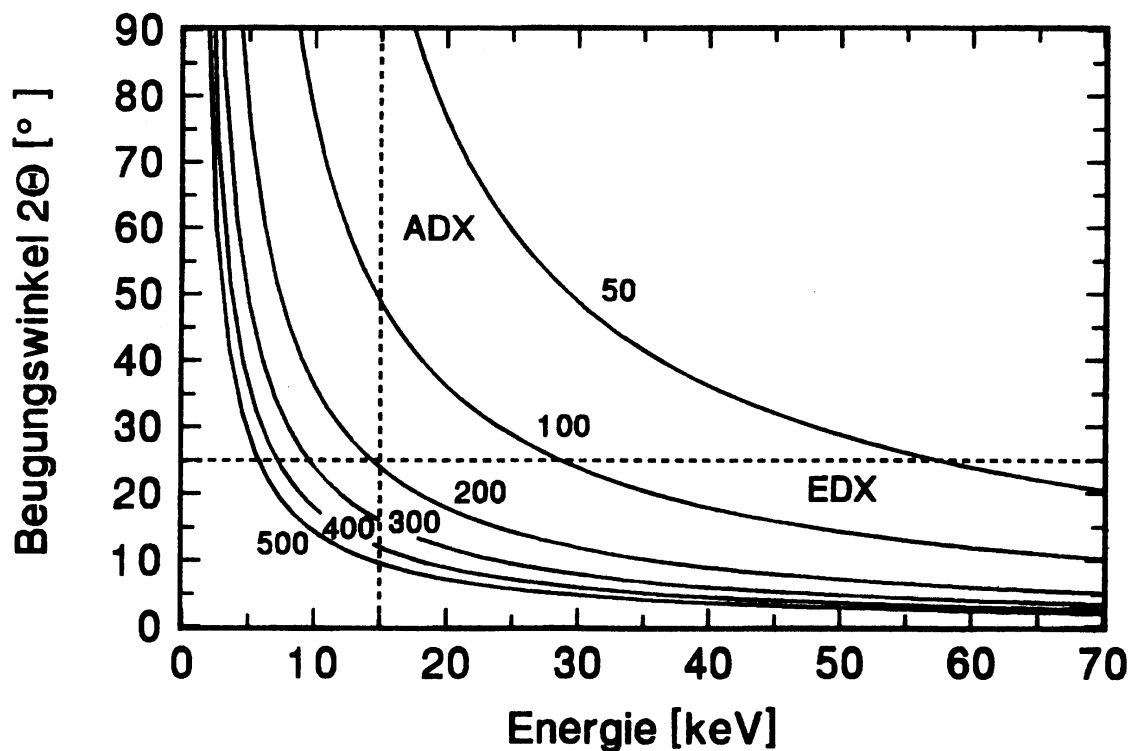


Abb. 2.1: Netzebenenabstände (Zahlen in pm) in Abhängigkeit von E und 2θ (ADX = winkeldispersive Methode; EDX = energiedispersive Methode); nach [Gr87].

2.2 Der Meßplatz in Paderborn

Abb.2.2 zeigt eine schematische Darstellung des energiedispersiven Meßplatzes in Paderborn. Er besteht aus zwei getrennten Meßarmen, so daß gleichzeitig an zwei Proben Messungen durchgeführt werden können. Die Röntgenröhre (1) emittiert eine Strahlung mit maximal 55 keV. Die Bleilochblenden (2) begrenzen den Röntgenstrahl auf einen Durchmesser von etwa 200 μm . Hinter den Hochdruckzangen (3) sind Konusblenden (4) angebracht.

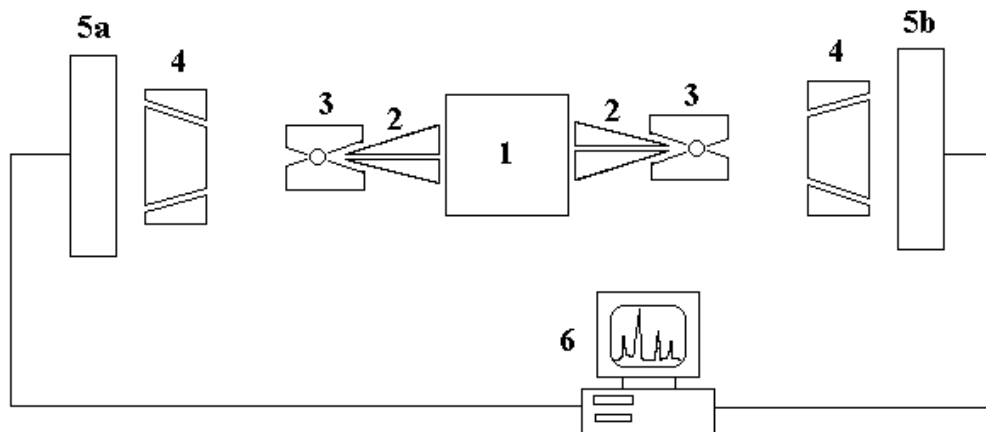


Abb.2.2: Schematische Darstellung des energiedispersiven Meßplatzes in Paderborn. 1 Röntgenquelle, 2 Bleilochblende, 3 Hochdruckzange, 4 Konusblende, 5a Einfachdetektor, 5b Vierfachdetektor, 6 Datenauswertung

Dies sind ringförmige Spaltsysteme, die durch den Konuswinkel den Beugungswinkel festlegen. Ihr Vorteil gegenüber einem senkrechten Spalt ist die Ausnutzung des gesamten Debye-Scherrer-Ringes der Beugungsstrahlung [Ho73, HM82]. Hierdurch lassen sich Textureffekte mindern. Bei diesem Meßplatz ergibt sich ein Beugungswinkel von $2\Theta=10^\circ$. Schließlich folgen die Ge-Detektoren (5a,5b). Beim linken Arm ist es ein großflächiger Detektor, beim rechten Arm sind vier kleinere Detektoren angebracht. Der großflächige Detektor des linken Armes ermöglicht Messungen mit einer höheren Zählrate, allerdings muß dafür eine geringere Auflösung in Kauf genommen werden [Gr87]. Der rechte Arm liefert zwar eine höhere Auflösung, die Zählrate ist aber derart gering, daß bei den in dieser Arbeit untersuchten gut streuenden Substanzen trotzdem eine Meßzeit von einem Tag nötig war, um ein akzeptables Spektrum zu erhalten. Das vom Detektor aufgenommene und verstärkte Signal wird in einen Vielkanalanalysator eingespeist.

Das daraus resultierende Energiespektrum wird anschließend mit einem Rechner ausgewertet.

2.3 Der Meßplatz in Hamburg

Die meisten Messungen dieser Arbeit wurden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt, weil die speziellen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung die Beobachtung vieler Effekte erst ermöglichen.

Synchrotronstrahlung ist elektromagnetische Strahlung, die von beschleunigten Ladungen erzeugt wird, wenn diese sich mit relativistischen Geschwindigkeiten bewegen.

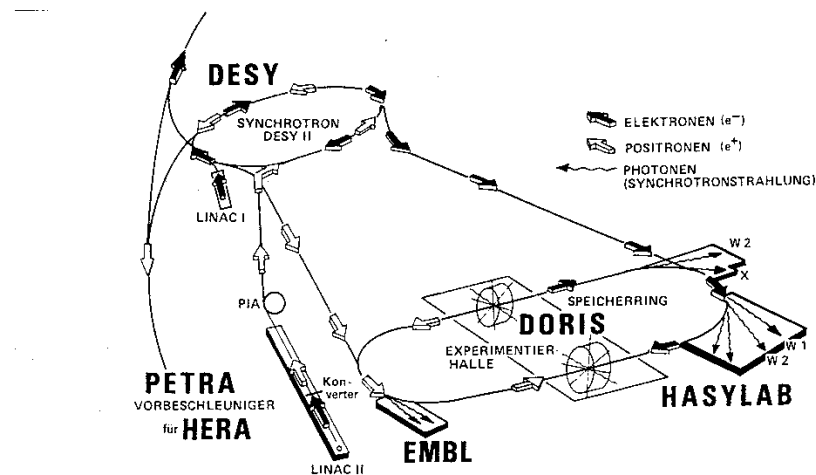


Abb.2.3: Darstellung der verschiedenen Beschleuniger am deutschen Elektronensynchrotron DESY in Hamburg. Im Linearbeschleuniger (LINAC) und im Synchrotron werden die Elektronen- bzw. Positronenpakete auf etwa 5 GeV beschleunigt und dann in den Speicherring DORIS eingeschossen. EMBL bzw. HASYLAB sind Abkürzungen für verschiedene Experimentierhallen [HW87].

In der Praxis wird Synchrotronstrahlung erzeugt, indem entweder Elektronen oder Positronen mit Hilfe von Magnetfeldern (Ablenkmagneten) auf einer Kreisbahn geführt werden. Mit wachsender Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit wird die Synchrotronstrahlung in einer immer enger werdenden Keule in "Flugrichtung" der Teilchenbewegung abgestrahlt. Zusätzlich zu den Ablenkmagneten befinden sich im Speicherring auch Hochfrequenzsender, die dazu dienen, den durch die Emission der Synchrotronstrahlung auftretenden Energieverlust zu kompensieren. Auf diese Weise ist es möglich, daß ein Teilchenpaket im Speicherring mehrere Stunden umläuft. Eine weitere Erhöhung der Umlaufdauer läßt sich erreichen, indem der Speicherring anstelle von Elektronen mit Positronen betrieben wird, denn diese zeigen eine wesentlich geringere Wechselwirkung mit den wenigen positiv geladenen Gasionen im evakuierten Speicherring.

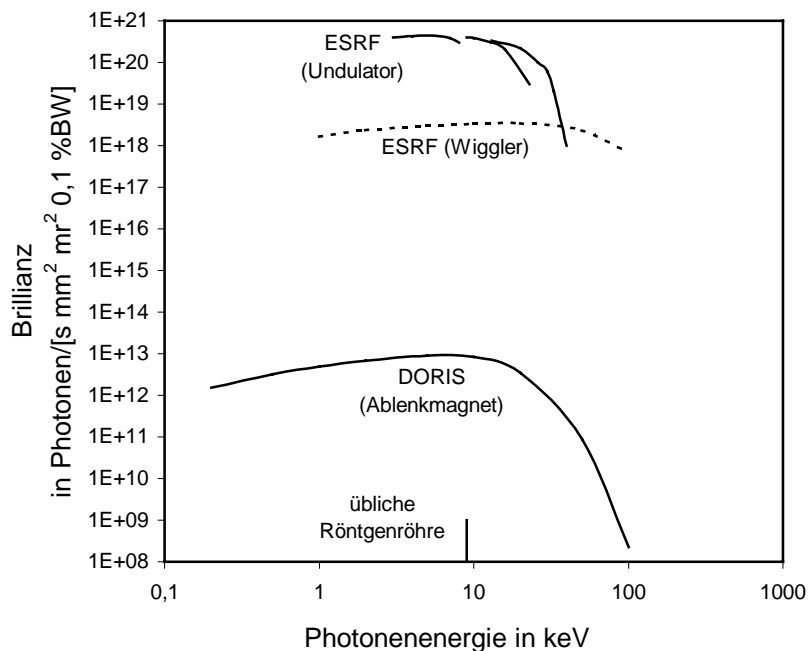


Abb.2.4: Die Brillanz von Synchrotronstrahlungsquellen. (Stand Nov. 1999). DORIS (Hamburg), ESRF (Grenoble). Zum Vergleich ist eine handelsübliche Röntgenröhre (Cu K α Drehanode) mit eingezeichnet.

Das Spektrum der Synchrotronstrahlung ist kontinuierlich und reicht vom Infrarot- bis zum Röntgenbereich. Mit wachsender Energie der umlaufenden Teilchen erhöht sich auch die Maximalenergie der emittierten Strahlung. Zusätzlich sind in neueren Speicherringen Magnetstrukturen eingebaut ("Wiggler", "Undulatoren"), durch die die umlaufenden Teilchen auf eine wellenförmige Bahn gebracht werden. Hierdurch wird die Intensität der Strahlung um mehrere Größenordnungen erhöht. Einige typische Spektren von Synchrotronstrahlungsquellen sind in Abb.2.4 dargestellt. Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist um viele Größenordnungen höher als bei üblichen Röntgenröhren; hierdurch wird die zur Aufnahme eines Spektrums nötige Zeit von mehreren Tagen auf wenige Minuten reduziert. Außer der hohen Intensität besitzt die Synchrotronstrahlung zudem noch die Eigenschaft der natürlichen Kollimation. Die Aufweitung des Strahlungskegels beträgt nach einem Meter immer noch weit unter 1 mm.

Diese Eigenschaften machen Synchrotronstrahlung zu einer idealen Quelle für Experimente speziell an solch kleinen Proben, wie sie in der Hochdruckphysik üblich sind; zusätzlich bleibt sehr viel mehr Platz für experimentelle Aufbauten. Der Meßplatz am HASYLAB in Hamburg ist in Abb.2.5 dargestellt. Der Synchrotronstrahl wird mit Hilfe einer Blende auf die gewünschte Größe reduziert (20-200 μ m), bevor er auf die Probe trifft. Hinter der Probe folgt ein Spaltsystem aus zwei Spalten im Abstand von etwa 80cm. Da die gebeugte Strahlung dieses Spaltsystem durchlaufen muß, bevor sie auf den Detektor treffen kann, ist der Winkel sehr viel genauer definiert als beim Paderborner Meßplatz. Gleichzeitig dient diese Konstruktion zur Verringerung des Untergrundes im Beugungsspektrum. Der Nachteil, daß bei diesem Aufbau des Spaltsystems nur ein kleiner Teil des Debye-Scherrer-Ringes genutzt wird (weniger als 1%), kann durch sorgfältiges Mörsern der Proben und durch

Rotation der Probe bei Benutzung des in Kap. 2.6.2 beschriebenen Probenspinners verkleinert werden.

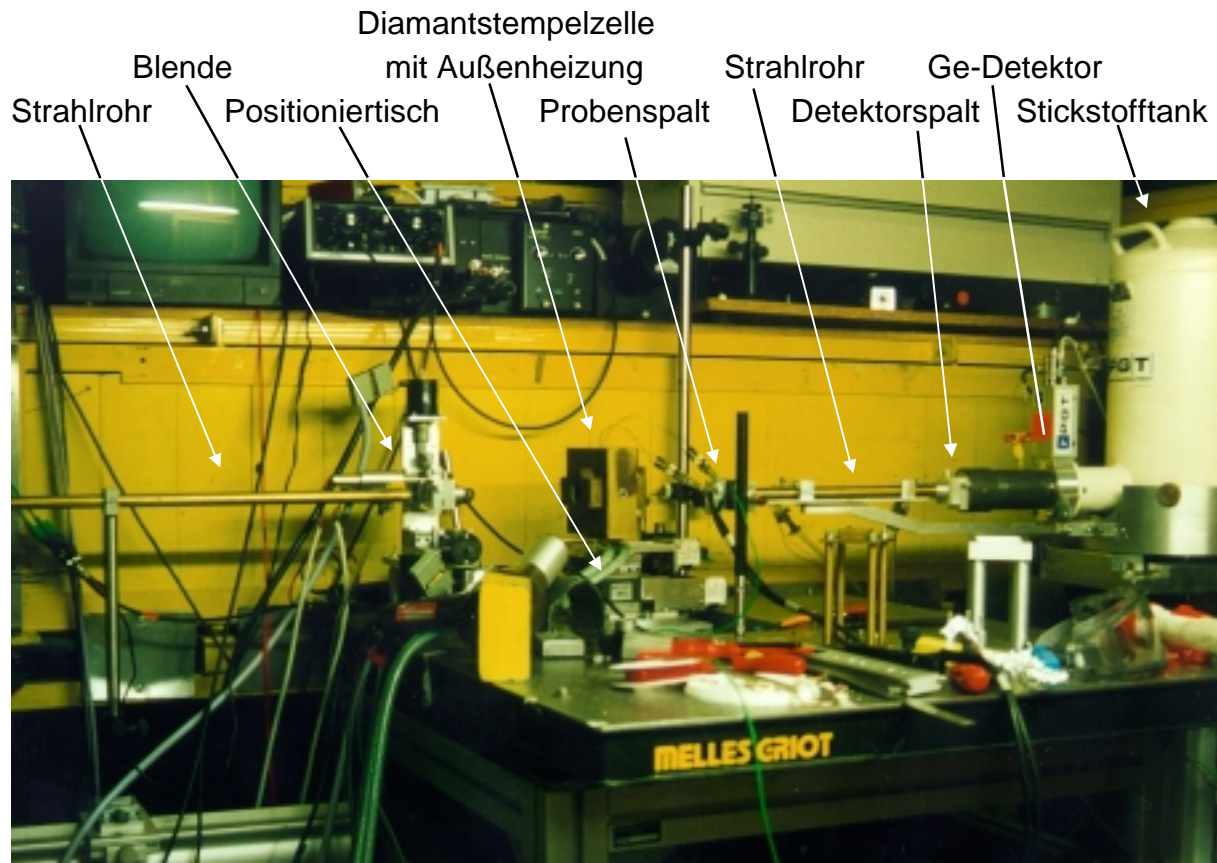


Abb. 2.5: Der Meßplatz F3 am HASYLAB in Hamburg. Die Breite des Photos entspricht in der Realität etwa einer Länge von 2 Metern. Die Strahlungsquelle liegt am linken Bildrand.

2.4 Diamantstempeltechnik

Die Diamantstempeltechnik ist die Standardmethode zur Erzeugung von Drücken von bis zu mehreren hundert GPa. Das Prinzip der Diamantstempeltechnik beruht darauf, die Probe zwischen zwei abgeflachte Diamanten zu bringen und diese Diamanten dann aufeinanderzupressen (siehe Abb.2.7). Die Probe befindet sich hierbei in einer Bohrung innerhalb eines Metallplättchens aus Inconel, einer Eisen-Nickel-Legierung. Durch das Aufeinanderpressen der Diamanten wird das Metallplättchen bis über die Fließgrenze hinaus komprimiert und fließt im Idealfall gleichmäßig in Richtung Bohrungsmittelpunkt zusammen. Hierdurch wird der Probenraum abgedichtet und stabilisiert. Je kleiner die verwendeten Dimensionen sind, desto größer ist der maximal erreichbare Druck.

Diamant wird aus mehreren Gründen als Stempelmaterial verwendet: Diamant ist das härteste zur Zeit bekannte Material und besitzt zudem die günstige Eigenschaft, für einen großen Teil des elektromagnetischen Spektrums vom Infrarot- bis zum Röntgenbereich transparent zu sein. Die Unterschiede der verschiedenen verwendeten Diamantstempelzellen liegen lediglich in der Art der umgebenden Mechanik, mit deren Hilfe die Diamanten aufeinandergepreßt werden. Die heutzutage durch speziellen Diamantschliff (Bevel) erreichbaren Drücke von bis zu mehreren hundert GPa [Ru91] lassen sich auf diese Weise über lange Zeit aufrecht erhalten. Bei den Messungen dieser Arbeit wurde die Syassen-Holzapfel-Diamantstempelzelle [SH75] verwendet. Mit Hilfe eines Handgetriebes wird über zwei Gewindestangen die Kraft auf eine Hebelmechanik übertragen, wodurch die Diamanten nach dem Kolben-Zylinderprinzip aufeinandergepreßt werden (siehe Abb.2.6).

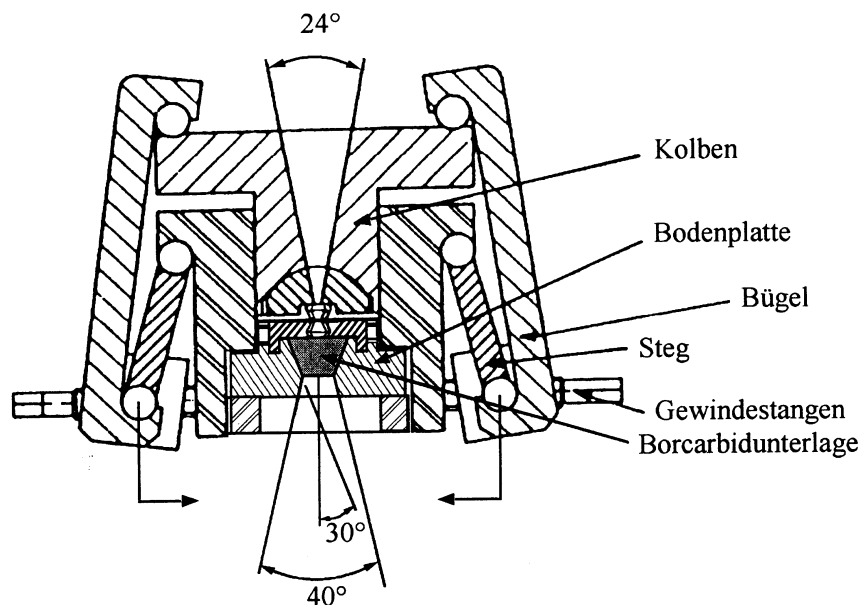


Abb.2.6: Eine der verwendeten Diamantstempelzellen. Die Zeichnung zeigt eine spezielle Variante, die besonders für Weitwinkelmessungen geeignet ist [Wi96].

Zur Probenpräparation:

Die Vorbereitung der Diamantstempelzelle - Justage der Diamanten; Dichtscheibe bohren; Präparation der Probe - ist der entscheidende Teil des gesamten Experiments, weil hier die meisten Fehler passieren können. Ein leichtes Zusammenlaufenlassen des Probenraumes durch Vorpressung während des Einklebens stabilisiert diesen für die später folgende Druckerhöhung. Der Probenraum (die Bohrung) wird etwa zur Hälfte bis zu 2/3 mit der Probe (vorher gemörst und zur Tablette gepreßt) gefüllt. Zusätzlich werden mehrere Rubine zur späteren Druckmessung in den Probenraum gelegt. Falls mit Gold als Druckmarker gearbeitet wird, wurde die Probe zuvor zusammen mit Goldpulver in einer Edelgasatmosphäre gemörst. Vor dem Schließen der Zelle ist besonders darauf zu achten, daß die Rubine nicht zwischen der Probe und den Diamantflächen

eingeklemmt sind. Zuletzt wird der Drucküberträger eingefüllt; in dieser Arbeit wurden Stickstoff und Mineralöl verwendet. Mineralöl ist einfach und praktikabel, Stickstoff etwas aufwendiger zu handhaben (Stickstoff wird bei einer Temperatur von 77K in einem speziellen Bad in flüssiger Form in den Probenraum eingefüllt). Stickstoff besitzt den kleinen Nachteil, daß schon bei Beginn der Messung die Zelle unter einem gewissen Anfangsdruck stehen muß, damit der flüssige Stickstoff nicht aus dem Probenraum entweichen kann; deswegen fehlen bei Messungen mit Stickstoff als Drucküberträger Meßwerte im Niederstdruckbereich. Diese können dann problemlos mit Mineralöl nachgemessen werden. Stickstoff liefert auch bei hohem Druck noch gute hydrostatische Verhältnisse; Mineralöl kann bei manchen Proben zu Problemen führen, weil es bei ca. 5 GPa bereits fest wird. Auf dieses Problem wird noch bei der Beschreibung der Messungen an den Laves-Phasen mit Kobalt eingegangen.

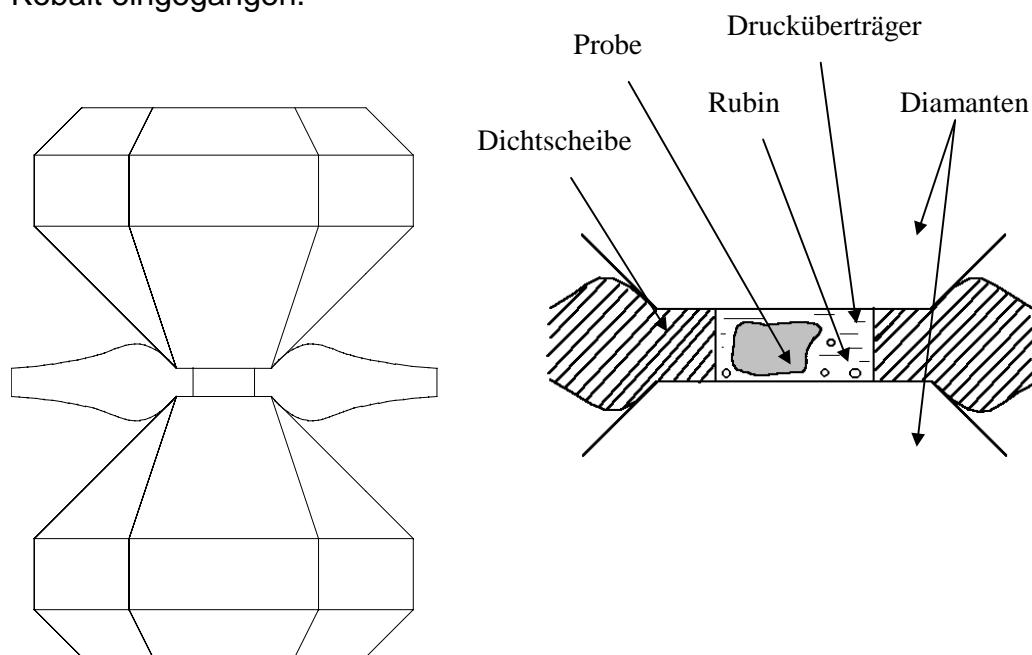


Abb.2.7: Schematische Darstellung der Dichtscheibe zwischen den Diamanten (links), und die Vergrößerung des Probenraumbereiches (rechts).

2.5 Druckmessung

Für die Druckbestimmung standen zwei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Je nach den speziellen Erfordernissen des Experimentes wurde entweder die Rubinfluoreszenzmethode oder die Messung mittels interner Druckmarkersubstanz verwendet. Im folgenden sollen diese Methoden kurz vorgestellt werden:

2.5.1 Druckmessung mit Rubin

Bei dieser zuerst von Forman et al. [FP72] eingeführten Methode wird die druckabhängige Verschiebung der R-Fluoreszenzlinien von Rubin ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) benutzt. Die Verschiebung der R-Linien wurde von Mao und Bell mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten gegen die Zustandsdaten mehrerer Substanzen (Cu, Mo, Ag, Pd) geeicht und kann mit folgendem Zusammenhang beschrieben werden [MB78]:

$$p = 380,3 \text{ GPa} \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{694,2 \text{ nm}} + 1 \right)^5 - 1 \right] \quad (2.3)$$

Bei niedrigeren Drücken als 20 GPa verhält sich dieser Zusammenhang annähernd linear, und es kann die einfachere Beziehung [PB73]

$$p = 0,2746 \frac{\text{GPa}}{\text{nm}} \cdot \Delta\lambda \quad (2.4)$$

benutzt werden.

Die Druckmessung mit Rubin funktioniert gut bis zu einem Druck von 40-50 GPa, danach läßt die Intensität des Rubinsignals merklich nach, so daß es schwierig wird, den Druck noch zu bestimmen. Vorteilhaft an der Druckmessung mittels Rubin ist, daß Rubin im allgemeinen keine zusätzlichen Linien im Beugungsspektrum erzeugt; deswegen wurde bei allen Substanzen zunächst eine Meßreihe mit Rubin als Drucksensor aufgenommen, um bei möglichen Phasenumwandlungen der Probensubstanz keine Beugungslinien durch eine Markersubstanz zu überdecken.

Die Nachteile der Rubinmeßmethode sind der höhere apparative Aufwand (Meßplatz zur Fluoreszenzmessung notwendig); außerdem ist der Zeitaufwand höher, da die Diamantstempelzange bei jedem Druckpunkt zweimal justiert werden muß, einmal im EDX-Meßplatz zur Aufnahme des Röntgenbeugungsspektrums und ein zweitesmal im Fluoreszenzmeßplatz zur Bestimmung des Druckes. Aufgrund dieses doppelten Justageaufwandes erhöht sich auch die Zahl der Fehlerquellen.

2.5.2 Druckmessung mit Markersubstanz

Bei der Druckbestimmung mit Markersubstanz wird die Probensubstanz in einem bestimmten Verhältnis mit einer zweiten Substanz ("Markersubstanz") möglichst gleichmäßig gemischt. Dies geschieht praktischerweise am besten beim Mörsern der Probe; zusätzlich zu den Beugungslinien der Probensubstanz erscheinen nun im Röntgenbeugungsspektrum die Beugungslinien der Markersubstanz. Mit den

bekannten Zustandsdaten der Markersubstanz kann dann der Druck bestimmt werden.

Eine Voraussetzung für die Verwendung dieser Methode ist, daß die Beugungslinien des Markers und der Probe möglichst wenig überlappen; außerdem ist es von Vorteil, wenn die Markersubstanz keine zusätzlichen Fluoreszenzlinien erzeugt, da ansonsten die Spektren wegen der großen Zahl von Linien schnell unübersichtlich werden.

In dieser Arbeit wurde Gold als Druckmarker verwendet, da es nur geringe Überlappung mit Probenlinien zeigt und im beobachteten Energiebereich keine Fluoreszenzlinien besitzt [MM83].

2.6 Spezielle Meßapparaturen

2.6.1 Außenheizung

Die hier verwendete Außenheizung besteht im Prinzip aus einem Aluminiumblock, in dem die Hochdruckzange befestigt wird [Se96]. Um diesen Block herum befindet sich eine Isolierbox aus verschiedenen Isolierenden Materialien (Keramikplatten u.a.). Das eigentliche Heizen erfolgt mittels zweier Heizstifte, die von außen bis in den Aluminiumblock reichen; außerdem besitzt die Isolierbox zwei Aussparungen für Gewindestangen, damit der Druck auch dann noch geändert werden kann, wenn die Zange bereits im Aluminiumblock eingebaut ist. Für die Temperaturmessung wird ein Thermoelement aus Alumel-Chromel direkt an den Diamanten in unmittelbarer Nähe des Probenraumes befestigt.

Der Vorteil dieser Konstruktion gegenüber dem lokalen Aufheizen durch die ebenfalls vorhandene Innenheizung ist die sehr homogene Temperaturverteilung und damit verbunden die auch bei hohen Temperaturen (in dieser Arbeit bis etwa 450°C) große Genauigkeit von wenigen Grad. Dieser Vorteil wird allerdings durch eine lange Aufheizdauer erkauft, weil nicht nur der Probenraum, sondern die gesamte Heizapparatur einschließlich des massiven Zangenkörpers aufgeheizt werden muß. Der praktische Einsatz der Außenheizung ist in Abb. 2.5 zu sehen. Wegen der großen Masse der Hochdruckzange dauert das gleichmäßige Aufheizen und Abkühlen mehrere Stunden.

2.6.2 Probenspinner

Ein Problem bei Hochdruckuntersuchungen an derart kleinen Probenmengen, wie sie bei der Diamantstempeltechnik üblich sind, ist die stark begrenzte Zahl von Kristalliten im Probenraum. Zusammen mit der Tatsache, daß bei dem in Punkt 2.3 beschriebenen Meßplatzaufbau nur ein kleiner Teil des Debye-Scherrer-Ringes ausgenutzt wird, führt dies zu Textureffekten in den gemessenen Spektren. Dies macht die Analyse der Linienintensitäten zu einem schwierigen Problem. Deswegen wurde eine Probenhalterung entwickelt [WP94], mit deren Hilfe die Hochdruckzange während der Messung im Synchrotronstrahl rotiert werden kann. Hierdurch läßt sich eine erhebliche Verminderung der Textureffekte erreichen. Messungen mit diesem System sind allerdings nur bei Raumtemperatur möglich.

2.6.3 Weitwinkelzange

Für die meisten Messungen dieser Arbeit waren die üblichen Hochdruckzangen mit dem Öffnungswinkel von 24° völlig ausreichend. Manchmal allerdings wird hierdurch der beobachtbare Bereich der Beugungslinien zu sehr eingeschränkt. Um bei einigen Substanzen auch noch kleinere Netzebenenabstände zu erkennen, wurde von M. Winzenick [Wi96] eine spezielle Zange konstruiert, die einen Öffnungswinkel von 40° besitzt. Dies wird durch eine Borkarbidunterlage unter den Diamanten realisiert, die für Röntgenstrahlen oberhalb 20 keV durchlässig ist.

2.7 Auswertemethoden und Fehlerabschätzung

Die Ergebnisse dieser Arbeit beruhen auf der Messung von Netzebenenabständen in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur. Hierbei entstehen die Fehler hauptsächlich bei der Aufnahme des Beugungsspektrums und bei der Druckmessung. Beide Fehlerquellen sollen im folgenden diskutiert werden.

Vor der eigentlichen Röntgenbeugungsmessung wurde die Energiekalibrierung des Detektors mittels mehrerer Röntgenfluoreszenzlinien einiger radioaktiver Substanzen durchgeführt, damit jeder Kanal einer bestimmten Energie zugeordnet werden kann. Der Zusammenhang zwischen Energie und Kanalnummer kann als linear angenommen werden, da der Fehler in diesem Fall lediglich $\Delta E/E = 10^{-3}$ beträgt.

Die von der Probe gebeugten Photonen werden schließlich im Vielkanalanalysator registriert. In den Fehler der Linienlage gehen dabei vielerlei Ursachen ein; u.a. Einflüsse durch die Nachweisstatistik und Verstärkerelektronik sowie die Divergenz des Synchrotronstrahls. Für den Hamburger Meßplatz ergibt sich aus allen diesen Komponenten eine Linienbreite von etwa 10 Kanälen. Die Energiedifferenz zwischen

zwei Kanälen beträgt etwa 30 eV. Mit diesen Werten lässt sich das Auflösungsvermögen abschätzen (siehe Abb. 2.8).

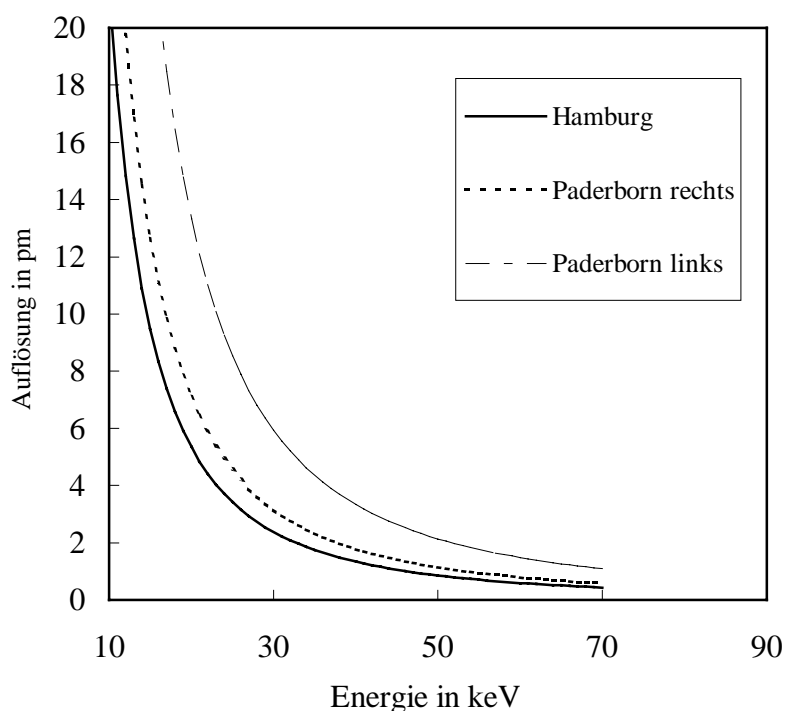


Abb.2.8: Auflösungsvermögen der verschiedenen Meßplätze. Die Kurven gelten für den am meisten benutzten halben Beugungswinkel von 5°.

Für den Hamburger Meßplatz ergibt sich insgesamt im mittleren Energiebereich (25 keV) ein Fehler von etwa $\Delta d / d \approx 1\%$. Die Auswertung der Beugungsspektren erfolgt hauptsächlich mit Hilfe zweier Auswerteprogramme. Im ersten Schritt werden mit Hilfe des Programms EDXPOWD an alle im Spektrum auftretenden Linien (ESC¹, Fluoreszenz, Beugungslinien) manuell Gaußkurven angepaßt, deren Parameter solange variiert werden, bis die Quadratsumme der Abweichungen von berechnetem und gemessenem Spektrum minimal ist. Diese Anpassungsprozedur kann bei einfachen Spektren für einen ersten Überblick auch vom Programm automatisch erledigt werden. Die endgültige Analyse sollte aber immer noch per Hand erfolgen. Die Lagen der Linien in den Spektren wurden in dieser Arbeit ausnahmslos manuell angepaßt. Die erhaltenen d-Werte werden nun mit Hilfe eines zweiten Programms, XPOWDER, weiter ausgewertet.

Für die aus dem Spektrum erhaltenen d-Werte können mit Hilfe von XPOWDER Indizierungsvorschläge angegeben werden. Die Zahl der möglichen Lösungen kann eingeschränkt werden, indem man Obergrenzen für das Volumen und die verschiedenen Gitterkonstanten eingibt. Zusätzlich kann jeder einzelne d-Wert für die Suche nach einer passenden Indizierung ausgeschlossen oder zugelassen werden. Durch Variation der Anzahl der zugelassenen Linien und der voreingestellten Parameter und Fehlerschranken lässt sich die zu Anfang oft große Zahl der vom Programm vorgeschlagenen Lösungen nach und nach reduzieren, bis letztendlich die hoffentlich richtige Lösung übrigbleibt.

¹ESC ("escape") - Linien sind um den Betrag der K_α-Fluoreszenz des Detektormaterials (hier Ge) zu kleineren Energien hin verschobene Satellitenlinien besonders intensiver Beugungsreflexe.

Die Zustandsgleichungen wurden mit dem Programm EOS-Fit von W. Sievers angepaßt. Hierbei werden nach dem Prinzip der Minimierung der Fehlerquadrate die Parameter der zur Anpassung an die Datenpunkte gewählten Zustandsgleichung optimiert. Es stehen mehrere Zustandsgleichungen zur Auswahl, außerdem können auch beliebige Parameter bei der Anpassung festgehalten werden. Zudem ist eine unterschiedliche Gewichtung der Datenpunkte möglich, was im Fall ungleichmäßig über den Druckbereich verteilter Meßdaten zu einer besseren Anpassung führen kann. Zu beachten ist, daß die Anpaß-Parameter (V_0 , K_0 , K_0') korreliert sind und diese Korrelation zudem von der gewählten Zustandsgleichung abhängt. Da den verschiedenen Zustandsgleichungen unterschiedliche Theorien zugrundeliegen, sind die Parameter verschiedener Gleichungen nur schwer vergleichbar.

Die Unsicherheiten im Druck entstehen hauptsächlich durch Druckgradienten und uniaxiale Verspannungen. Druckgradienten sind meßbar, indem mehrere Rubine an verschiedenen Stellen des Probenraumes positioniert werden. Bei der Druckmessung mit Markersubstanz kann der Druck ebenfalls an mehreren Stellen des Probenraumes bestimmt werden, indem mit extrem abgeblendetem Strahl (kleinem Strahldurchmesser) gemessen wird. Uniaxiale Druckkomponenten lassen sich zumindest bei kubischen Substanzen (Singh-Kennedy-Effekt [SK74]) direkt aus den Beugungslinien ermitteln. Falls im Probenraum uniaxiale Druckkomponenten existieren, hängt die Deformation des Kristalls von seiner Orientierung ab. Da bei bestimmten Kristallorientierungen aber auch nur bestimmte Beugungslinien erscheinen, liefern unterschiedliche Beugungslinien auch unterschiedliche Werte für die Gitterparameter. Um eine quantitative Aussage über diesen Effekt zu machen, wurde aus jeder Beugungslinie der Gitterparameter berechnet. Es gilt:

$$\varepsilon(hkl) = \frac{a_0 - a}{a_0} = \varepsilon(p) + \varepsilon_u(hkl) \quad (2.5)$$

$\varepsilon(p)$ entspricht dem hydrostatischen Anteil und $\varepsilon_u(hkl)$ ist der uniaxiale Anteil. Wenn nun die Werte $\varepsilon(hkl)$ gegen $\Gamma(hkl)$ aufgetragen werden, wobei

$$\Gamma(hkl) = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + h^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (2.6)$$

gilt, so ergibt sich eine Punkteschar, deren Steigung (lineare Regression) eine Abschätzung für den uniaxialen Druckanteil liefert. Das Verfahren wurde exemplarisch an PrCo_2 durchgeführt (Abb. 2.9). Die Steigung aller Geraden ist äußerst gering; der uniaxiale Druckanteil beträgt in allen Fällen unter 1 GPa. Alle untersuchten Substanzen wurden auf ähnliche Weise präpariert, deswegen kann angenommen werden, daß die Fehler durch uniaxiale Druckkomponenten im Verhältnis zu anderen Fehlerquellen vernachlässigbar sind.

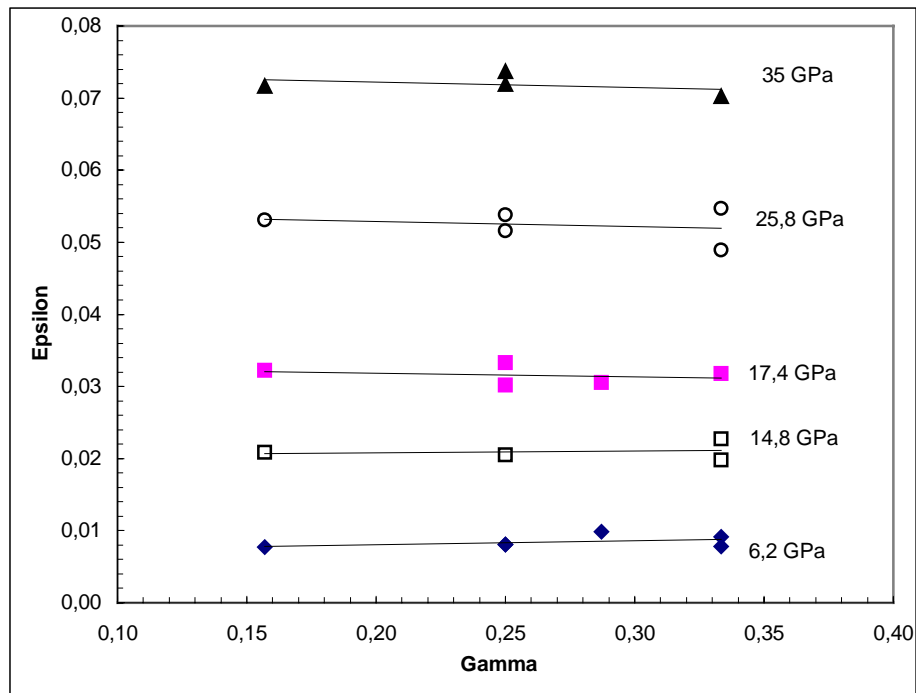


Abb.2.9: Darstellung des Singh-Kennedy-Effektes. Als Beispielsubstanz wurde hier PrCo_2 gewählt.

2.8 Zustandsgleichungen

Bei der Untersuchung von Materialeigenschaften unter hohem Druck spielen Zustandsgleichungen eine wichtige Rolle, da sich mit ihnen das Verhalten von Festkörpern systematisch beschreiben lässt. Wegen der Komplexität der Eigenschaften komprimierter Materie wurden unterschiedlichste Ansätze gewählt, um für das jeweils vorliegende Problem eine sinnvolle Beziehung zu entwickeln. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Ideen dargestellt, die bei der Herleitung von Zustandsgleichungen eine Rolle spielen; außerdem werden mehrere Zustandsgleichungen erläutert, mit denen sich das Verhalten von Materie unter Druck beschreiben lässt. Zusätzlich wird die sogenannte “ η -Darstellung” von Zustandsdaten erklärt. Sie ermöglicht es besonders gut, in den Zustandsdaten verborgene Systematiken deutlich sichtbar zu machen.

Bei der Entwicklung von Zustandsgleichungen müssen zwei extreme Grenzfälle betrachtet werden. Einerseits ist dies der Bereich schwacher Kompression, andererseits der Bereich hochkomprimierter Materie (komplett ionisierte Atome). Für beide Druckbereiche existieren eigene Beschreibungen. Eine sinnvolle Zustandsgleichung sollte deswegen im Idealfall diese beiden Extreme als Grenzfall enthalten.

Für den Bereich schwacher Kompression lässt sich ein Zusammenhang zwischen Volumen und Druck in erster Näherung schreiben als (Hooksches Gesetz):

$$p = K_0 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right) + p_0 \quad (2.7)$$

dieser Zusammenhang gilt allerdings nur für minimale Volumenänderungen, da hier ein druckunabhängiger, konstanter Kompressionsmodul $K=K_0$ angenommen wird. Der Kompressionsmodul ist definiert als

$$K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (2.8)$$

Eine Verbesserung der im Hookschen Gesetz verwendeten Näherung $K_0 = K|_{p=0}$ wurde von Murnaghan [Mu37] eingeführt. Statt eines konstanten Kompressionsmoduls verwendete er einen linear vom Druck abhängigen Kompressionsmodul

$$K_{(p)} = K_0 + K'_0 \cdot p \quad (2.9)$$

Einfache Integration führt dabei zur Murnaghan-Gleichung

$$p = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-K'_0} - 1 \right] \quad (2.10)$$

Da eine lineare Änderung des Kompressionsmoduls der Realität schon wesentlich näher kommt als ein konstantes K_0 , kann die Murnaghan-Gleichung immerhin schon für Volumenänderungen bis zu 15% benutzt werden.

Um Zustandsgleichungen für größere Druckbereiche zu schaffen, wurden mehrere Ansätze gemacht [Ke54][Bi47][VF86]. Sie ähneln sich dadurch, daß es sich im Prinzip um Reihenentwicklungen um den Punkt $p=0$ handelt. Deswegen verschlechtert sich die Anpassung an Meßdaten bei höherem Druck, und die Extrapolation über einen Datensatz hinaus ist schwierig.

In der Gleichung von Birch [Bi47] wird die Freie Energie in einer Reihe nach den Eulerschen Dehnungen entwickelt. In der Kean-Zustandsgleichung [Ke54] ist K' nicht konstant, sondern variiert mit dem Druck. Hierdurch kann der Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichung erweitert werden. Jedoch haben alle diese Zustandsgleichungen den Nachteil, daß sie bei Extrapolation über den Meßdatenbereich hinaus zu physikalisch unsinnigen Werten führen. Um diesen Mangel zu beheben, muß deshalb zunächst eine sinnvolle Beschreibung für den Bereich extremer Kompression gefunden werden. Anschließend muß eine Gleichung konstruiert werden, die sowohl den Hoch- als auch den Niederdruckbereich als Grenzfall enthält.

Hochkomprimierte Materie kann mit Hilfe der Eigenschaften eines Fermi-Gases beschrieben werden. Dieser Zustand entsteht im Festkörper durch extreme Kompression, bei der die Atome völlig ionisiert sind. In diesem Extremzustand gilt für den Druck des Fermigases

$$P_{FG} = \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2}{5m_e} \left(\frac{Z}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \quad (2.11)$$

Z entspricht der Zahl der freien Elektronen im Volumen V .

Da die Elektronen im Festkörper nicht als freie Elektronen vorliegen, werden im sog. Thomas-Fermi-Modell weitere Annahmen gemacht, durch die zum großen Teil die Coulombwechselwirkung berücksichtigt wird. Bei bekanntem elektrischen Potential $\Phi_{(r)}$ kann mit Hilfe der Poisson-Gleichung (quasi klassisch)

$$\nabla^2(\Phi - \Phi_0) = 4\pi n(r) \quad (2.12)$$

die Teilchendichte $n_{(r)}$ berechnet werden.

Gleichung (2.12) lässt sich nur numerisch näherungsweise lösen [Ma57][La56]. Als Ergebnis erhält man eine Reihenentwicklung, die sog. Thomas-Fermi-Zustandsgleichung

$$p = \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2}{5m_e} \bar{n}^{\frac{5}{3}} \left[1 - \frac{1}{2\pi a_0} \left(\frac{4Z^2}{\bar{n}} \right)^{\frac{1}{3}} + \dots \right] \quad (2.13)$$

Hierin ist \bar{n} die durchschnittliche Anzahl von Elektronen pro Volumen, Z die Ordnungszahl und a_0 der Bohrsche Radius. Da auch in dieser Gleichung noch vieles unberücksichtigt bleibt (u.a. Quanteneffekte, Austauschwechselwirkung) werden von mehreren Autoren noch weitere Korrekturen angebracht [Di30][Le58]. Hierdurch wird die Anpassung noch weiter verbessert.

Durch die oben geführte Diskussion werden zwei Grenzfälle beschrieben, und zwar einerseits der Fall schwacher Kompression (Hooksches Gesetz plus Erweiterungen), und andererseits der Fall extremer Kompression (Thomas-Fermi-Modell). Durch eine Umskalierung der Zustandsdaten mit Hilfe dieser beiden Grenzfälle und eine logarithmische Auftragung lassen sich die Eigenschaften von Materie unter Druck graphisch sehr anschaulich darstellen [Ho98][Ho91]. Für diese "η-Darstellung" gilt:

$$\eta = \ln\left(\frac{p}{p_{FG}}\right) - \ln(1-X) \quad \text{mit} \quad X = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.14)$$

$$\text{wobei} \quad p_{FG} = \left(\frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{5}\right) \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{-\frac{5}{3}} \frac{Z_{eff}^{\frac{10}{3}}}{\sigma^5} \quad (\text{Fermigasdruck}) \quad (2.15)$$

$$\text{und} \quad \sigma = \left(\frac{3}{4\pi} Z_{eff} V_{eff}\right)^{\frac{1}{3}} ; \quad Z_{eff} = \left(\frac{\sum_i n_i Z_i^{\frac{5}{3}}}{\sum_i n_i Z_i}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.16)$$

n_i sind die relativen Häufigkeiten der jeweiligen Bindungspartner und die Z_i ihre Kernladungszahl.

Bei Auftragung der Werte $\eta_0 = \ln \frac{3K_0}{p_{FG_0}}$ gegen das zugehörige $\sigma_0 = \left(\frac{3}{4\pi} Z_{eff} V_{eff_0}\right)^{\frac{1}{3}}$ ergibt sich (für Elemente) eine Punkteschar, deren Verlauf man mit einer Regressionsgeraden der Form

$$\bar{\eta} = -\beta\sigma ; \quad \beta = 5,67 \text{ nm}^{-1} \quad (2.17)$$

beschreiben kann [Ho91]. Somit erhält man eine Beziehung zwischen einem "durchschnittlichen" Kompressionsmodul \bar{K}_0 und dem Längenparameter σ_0 bei Normaldruck:

$$\bar{K}_0 = \frac{p_{FG_0}}{3} e^{-\beta\sigma_0} \quad (2.18)$$

Aus dieser Beziehung läßt sich folgende Zustandsgleichung ableiten [Ho91], durch die das mittlere Verhalten aller Festkörper beschrieben wird:

$$\bar{p} = 3\bar{K}_0 X^{-5} (1-X) e^{\beta\sigma_0(1-X)} \quad (\text{H10}) \quad (2.19)$$

Diese allgemeine Zustandsgleichung gibt jedoch lediglich ein mittleres Verhalten wieder und bietet außer V_0 auch keine Parameter zur Anpassung an tatsächliche Meßwerte. Deswegen werden zunächst K_0 und $\beta\sigma_0$ als freie Parameter gewählt, und schließlich kann auch noch der Exponent in eine Reihe bezüglich $(1-X)$ entwickelt werden. Für diesen Fall erhält man eine Zustandsgleichung L-ter Ordnung:

$$p = 3K_0 X^{-5} (1-X) e^{\sum_{k=2}^L c_k^0 (1-X)^{k-1}} \quad (\text{H0L}) \quad (2.20)$$

Eine zweite Möglichkeit ist die Reihenentwicklung des Exponenten in einer Form, die für den Fall $X=0$ (unendlich hohe Kompression) zum Thomas-Fermi Verhalten führt:

$$p = 3K_0 X^{-5}(1-X) \exp \left[c_0(1-X) + X \sum_{k=2}^L c_k (1-X)^{k-1} \right] \quad \text{mit } c_0 = \ln \left(\frac{p_{FG_0}}{3K_0} \right) \quad (\text{H1L}) \quad (2.21)$$

bzw. in einer integrierbaren Variante [Ho98]:

$$p = 3K_0 X^{-5}(1-X) \exp(c_0(1-X)) \left[1 + X \sum_{k=2}^L c_k (1-X)^{k-1} \right] \quad (\text{APL}) \quad (2.22)$$

Die weiteren Koeffizienten in diesen Gleichungen lauten [Ho91]:

$$c_2 = \frac{3}{2} (K'_0 - 3) - c_0 \quad (2.23)$$

$$c_3 = \frac{3}{2} \left((K_0 K''_0) + \left(\frac{K'_0}{2} \right)^2 + \frac{K'_0}{2} - \frac{55}{36} \right) + c_2 \quad \text{bei H1L} \quad (2.24)$$

$$c_3 = \frac{3}{2} \left((K_0 K''_0) + \left(\frac{K'_0}{2} \right)^2 + \frac{K'_0}{2} - \frac{55}{36} \right) + c_2 + \frac{c_2^2}{2} \quad \text{bei APL} \quad (2.25)$$

Typische Darstellungen von Zustandsdaten in der η -Darstellung finden sich in Kapitel 4.4.

Kapitel 3

Zu den Laves-Phasen

3.1 Charakterisierung der Struktur

Laves-Phasen sind intermetallische Verbindungen mit der Zusammensetzung AB_2 , die in den sog. Strukturtypen $MgCu_2$ (C15), $MgZn_2$ (C14) oder $MgNi_2$ (C36) kristallisieren (siehe Abb. 3.1 und 3.2). Mit über 300 Vertretern sind sie zahlenmäßig die stärkste Gruppe bei den intermetallischen Verbindungen. Die 3 Strukturen sind untereinander sehr ähnlich, es handelt sich um sehr dichte Packungen, deren Unterschiede lediglich in der Stapelfolge der einzelnen Schichten bestehen. Die Voraussetzung für die Bildung einer derart dichten Struktur ist vor allem ein passendes Radienverhältnis der beteiligten Bindungspartner, im optimalen Fall beträgt es $\sqrt{3/2} = 1,22$. In der Realität werden Laves-Phasen mit Radienverhältnissen von 1,1 bis 1,7 beobachtet.

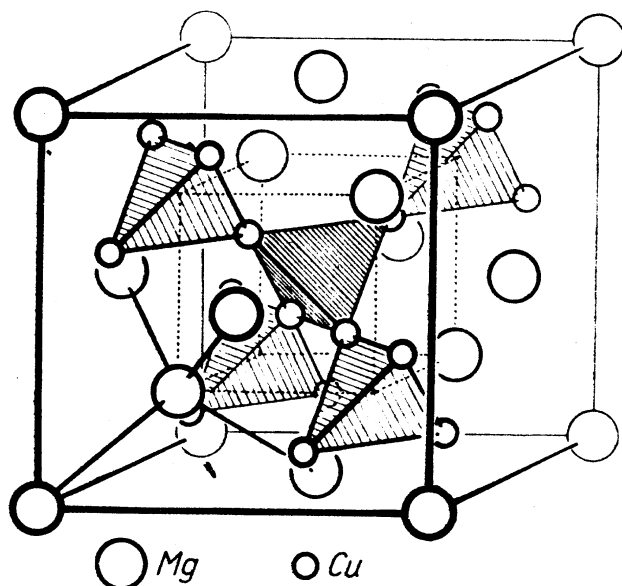
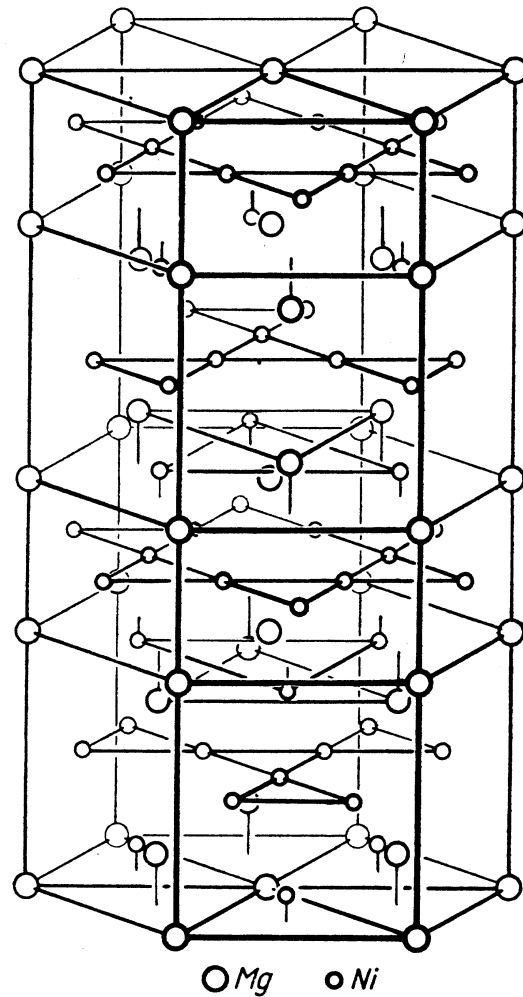
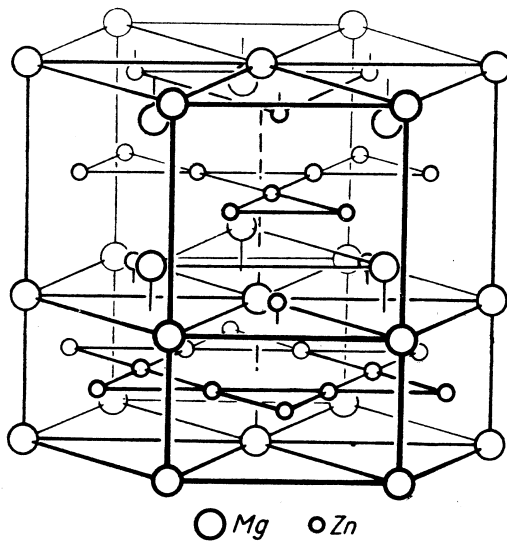


Abb.3.1: $MgCu_2$ -Typ (C15), nach [Sc74]. Die A-Atome bauen ein Gitter vom Diamanttyp auf; die B-Atome sind in Form von eckenverknüpften Tetraedern in die freien Achtelwürfel dieser Struktur eingebaut. Die Einheitszelle enthält 8 $MgCu_2$ -Formeleinheiten.

Abb.3.2: Die beiden hexagonalen Strukturen von Laves-Phasen [Sc74]. Die untere Darstellung zeigt die MgZn_2 (C14), rechts ist die MgNi_2 (C36) Struktur zu sehen. Die A-Atome bilden ein hexagonales Gitter, in das die B-Atome tetraederförmig eingebettet sind. Die Einheitszelle enthält 4 MgZn_2 -Formeleinheiten.



Da prinzipiell drei verschiedene Laves-Phasen-Strukturen mit gleicher Packungsdichte möglich sind, genügt allein die Bedingung eines passenden Radienverhältnisses der Bindungspartner noch nicht, um die Systematik bei der Bildung dieser Legierungen zu verstehen. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Anzahl der d-Elektronen pro Atom in der jeweiligen Verbindung. Es hat sich herausgestellt [ER58][JH76][Sc64], daß bei günstigen geometrischen Voraussetzungen der beteiligten Atome letztendlich die d-Elektronen-Dichte der bestimmende Faktor dafür ist, in welcher der drei möglichen Strukturen die Verbindung kristallisiert. Dieser Zusammenhang zwischen Struktur und d-Elektronen-Dichte funktioniert ähnlich wie z. B. bei den Hume-Rothery-Phasen [MJ36], bei denen sich die Kristallstruktur so herausbildet, daß die Fermi-Kugel optimal in die Brillouinzonen "hineinpaßt". Somit sind die Laves-Phasen ein gutes Beispiel für das Zusammenspiel von geometrischen und elektronischen Bedingungen.

3.2 Strukturelle Systematik der Laves-Phasen

Da bei den Laves-Phasen mit Übergangsmetallen als Bindungspartner offensichtlich die Struktur sehr stark von der Besetzungsdichte der d-Bänder abhängt, wurden bereits Versuche unternommen, dieses Verhalten systematisch zu beschreiben [ER58]. Die Ergebnisse dieser Überlegungen sind in Abb. 3.3 dargestellt; die Darstellung zeigt theoretisch berechnete Phasengrenzen der verschiedenen Laves-Phasen bei Normalbedingungen [JH76]. Das zugrundeliegende Modell benutzt zur Simulation der Verhältnisse im Festkörper Cluster aus einigen tausend Atomen, wobei die sp-Bänder und ihre Hybridisierung mit dem d-Band vernachlässigt werden. Dies ist gerechtfertigt, weil sich bei der Berechnung der d-Band-Besetzungsdichte der Einfluß der Hybridisierung des sp-Bandes mit dem d-Band als ein Effekt herausstellt, der lediglich in sehr kleinen Termen höherer Ordnung erscheint (eine ausführliche Darstellung der Berechnungsmethoden findet sich bei [Ha77]).

In diesem Modell bleiben bei der Berechnung der totalen Energie einige Einflüsse unberücksichtigt, wie beispielsweise elektrostatische und Austauschwechselwirkungen, doch man kann davon ausgehen, daß diese für die drei Strukturen nahezu identisch sind; der Grund hierfür sind die (zumindest wenn ein ideales c/a-Verhältnis vorausgesetzt wird) für die drei verschiedenen Strukturen identischen Nächsten-Nachbarn-Abstände; Unterschiede bestehen lediglich in der Stapelfolge der einzelnen Schichten. Diese Näherung wird gerechtfertigt durch Erfahrungen mit verschiedenen hcp- und fcc-Metallen [Pe72][Pe70]. Beim Vergleich des oben erwähnten Modells mit realen Laves-Phasen müssen jedoch die ferromagnetischen Verbindungen ausgeklammert werden [JH76], weil das Modell die für den Ferromagnetismus typische, ungleichmäßige Auffüllung von "Spin-up" und "Spin-down" Bändern nicht berücksichtigt.

Alle diese Annahmen führen zu der folgenden Abbildung (Abb. 3.3), in der die Stabilitätsbereiche der 3 Laves-Phasen-Strukturen durch gestrichelte Linien getrennt dargestellt sind [JH76]. Gleichzeitig sind mehrere reale Laves-Phasen miteingezeichnet, darunter auch die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen.

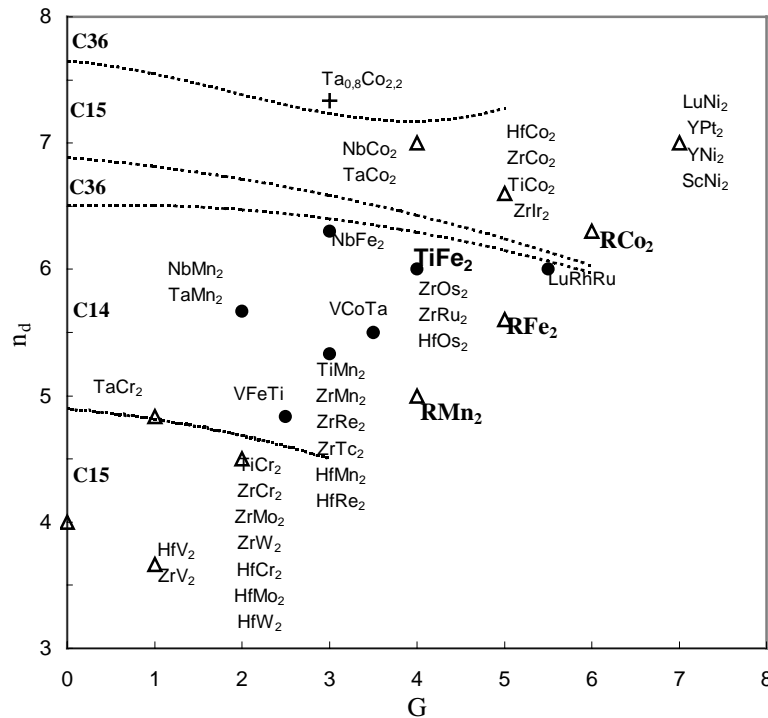


Abb. 3.3: Vergleich zwischen berechneten Strukturbereichen und tatsächlich existierenden Strukturen bei Normalbedingungen (nach [JH76]). Die Verbindungen sind dargestellt als Funktion von d-Band-Besetzung pro Atom n_d und der Gruppennummerndifferenz G der Komponenten im Periodensystem (Δ C15, \bullet C14, $+$ C36 Struktur). Hierzu erhält die Fe-Gruppe die Nr. XIII, die Co-Gruppe die Nr. IX und die Ni-Gruppe die Nr. X. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind fett gedruckt.

Von den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen sind die Laves-Phasen mit Eisen als Bindungspartner magnetisch geordnet und gehorchen auch nicht (siehe Abb. 3.3) den theoretisch berechneten Stabilitätsbereichen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt die Ursache hierfür bei der oben bereits erwähnten unterschiedlichen Auffüllung von "Spin-up" und "Spin-down" Bändern bei magnetischen Substanzen. Allerdings zeigen diese Verbindungen bei Messungen unter höherem Druck zusätzliche Beugungslinien (vgl. Kap. 4.5), die mit Hilfe hexagonalen C14-Struktur erklärt werden können.

Im Fall von YFe_2 hat sich bereits eindeutig gezeigt (vgl. Kap. 4.2.3), daß diese Substanz einen verschmierten Phasenübergang von der kubischen C15-Struktur hin zur hexagonalen C14-Struktur vollzieht. Gleichzeitig verschwindet allmählich der Ferromagnetismus [Ru99]. Somit scheint sich anzudeuten, daß auch die durch hohen Druck entmagnetisierten RFe_2 -Systeme wieder den theoretischen Stabilitätsbereichen gehorchen. Lediglich die kubischen Laves-Phasen mit Mangan

als Bindungspartner (RMn_2) scheinen durch das Modell nicht korrekt beschrieben zu werden, da sie im Stabilitätsbereich der hexagonalen Laves-Phasen liegen; jedoch gibt es auch bei ihnen bereits Hinweise auf Phasenübergänge hin zur C14-Struktur (vgl. Kap. 4.1.1 und [St99]) unter hohem Druck.

Ein anderes Modell bringt die Stabilitätsbereiche der Laves-Phasen in Zusammenhang mit dem Abstand der Übergangsmetallatome. Dies wurde bisher besonders für die Laves-Phasen mit Eisen untersucht. In Abb. 3.4 (R. Lübbbers [Lü99]) sind magnetische Ordnungstemperaturen (T_m) der jeweiligen Substanzen gegen den Abstand $d_{\text{Fe-Fe}}$ der Eisenatome aufgetragen. Unterhalb eines Eisen-Eisen-Abstandes von ca. 250pm geht die kubische C15-Struktur in die hexagonale C14-Struktur über.

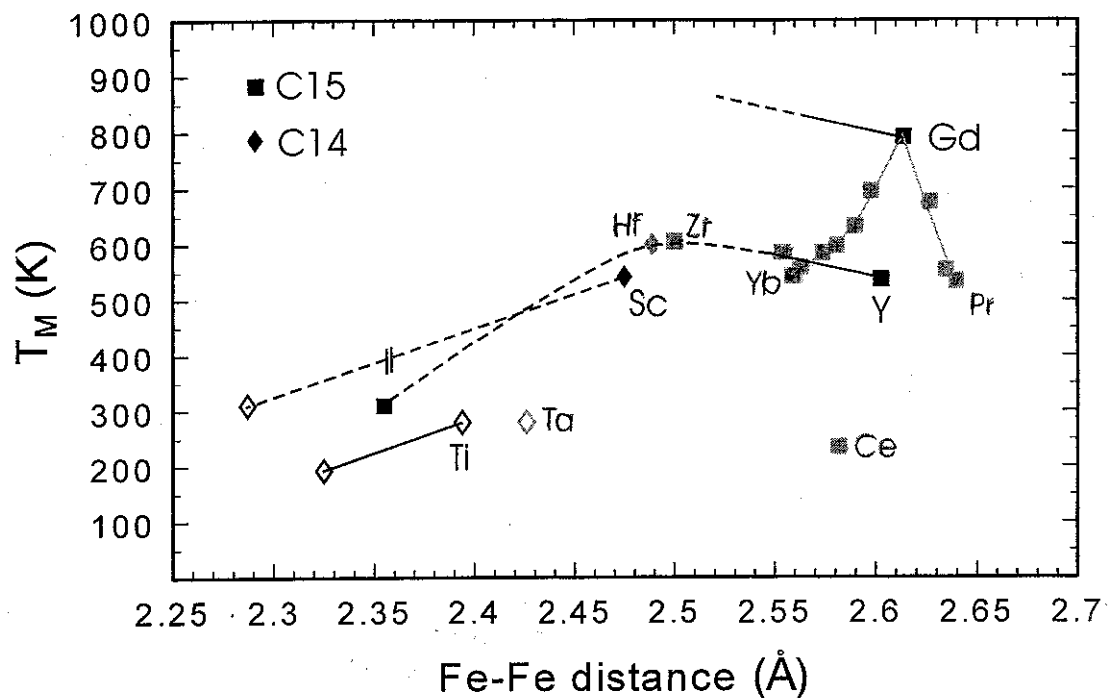


Abb. 3.4: Die magnetische Ordnungstemperatur und die Stabilitätsbereiche der Laves-Phasen mit Eisen.

Kapitel 4

Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse

Im diesem Kapitel werden die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenbeugungsmessungen an einigen Laves-Phasen dargestellt. Für jede der Substanzen wird ein Überblick über die Eigenschaften in weiten Druck- und ggf. Temperaturbereichen gegeben. In den Graphiken der Kapitel 4.1 bis 4.3 beziehen sich dabei geschlossene Symbole auf Belastungsmeßreihen, offene Symbole entsprechen Entlastungsmeßreihen. Falls nicht anders erwähnt, wurden alle Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. In den meisten Abbildungen wird zusätzlich eine Anpassung der für weite Druckbereiche sinnvollen Zustandsgleichung APL mit $L=2$ (vgl. Gleichung 2.22 Seite 25) dargestellt (zur Diskussion der Zustandsgleichungen siehe Kapitel 2.8).

4.1 Laves-Phasen mit Mangan

Von den Laves-Phasen mit Mangan wurden in dieser Arbeit YMn_2 , GdMn_2 , TbMn_2 und DyMn_2 untersucht. Im Vergleich zu anderen Laves-Phasen zeigen diejenigen mit Mangan eine große Kompressibilität (d.h. K_0 ist relativ klein). Der Grund hierfür ist das mit zunehmendem Druck verschwindende magnetische Mangan-Moment. Die magnetische Ordnungstemperatur liegt bei allen hier untersuchten Mangan-Verbindungen weit unterhalb der Raumtemperatur. Da die C15- und die C14-Phase gleiche Packungsdichte besitzen, können die Meßdaten aus beiden Phasenbereichen gleichzeitig angepaßt werden.

4.1.1 YMn_2

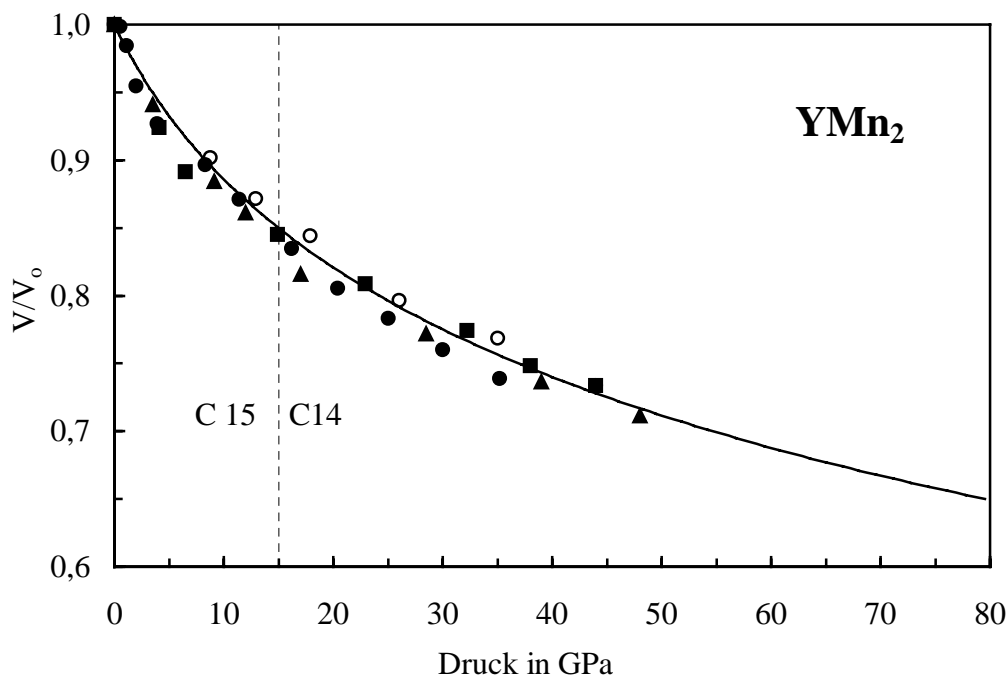


Abb. 4.1: Die Zustandsdaten von YMn_2 . Anpaßparameter: $K_0=59(2)$ GPa, $K_0'=5.7(2)$, $V_0=0,453(5)$ nm³.

Das kubische YMn_2 zeigt bei einem Druck ab etwa 15 GPa einen neuen Beugungsreflex zwischen der 220 und 311 Linie, der zu einer hexagonalen Struktur paßt. Da dieser Effekt in ähnlicher Form noch bei mehreren in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen auftritt, wird er für alle betroffenen Substanzen der Übersichtlichkeit halber geschlossen in Kap. 4.5 diskutiert.

4.1.2 GdMn₂

GdMn₂ weist einige Besonderheiten auf. Im Niederdruckbereich tritt es sowohl in hexagonaler (C14) als auch in kubischer (C15) Struktur auf [We94][St99]. In den meisten Fällen ist es rein kubisch. GdMn₂ kann quasi als Grenzfall betrachtet werden; je nach Art der Herstellung (u.a. Abkühldauer nach dem Zusammenschmelzen) nimmt es einmal die hexagonale C14, in anderen Fällen die kubische C15-Struktur an. Somit kann man unter Druck im Niederdruckbereich Phasenübergänge bzw. Mischphasen erwarten, die auch tatsächlich beobachtet werden [St99]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Probe lag die kubische C15 Variante vor. Bei M. Strecker zeigt sich bei GdMn₂ neben zusätzlichen Linien, die zu einer hexagonalen Struktur passen, ein ungewöhnlicher Verlauf des elektrischen Widerstandes im Niederdruckbereich unterhalb 5 GPa [St99].

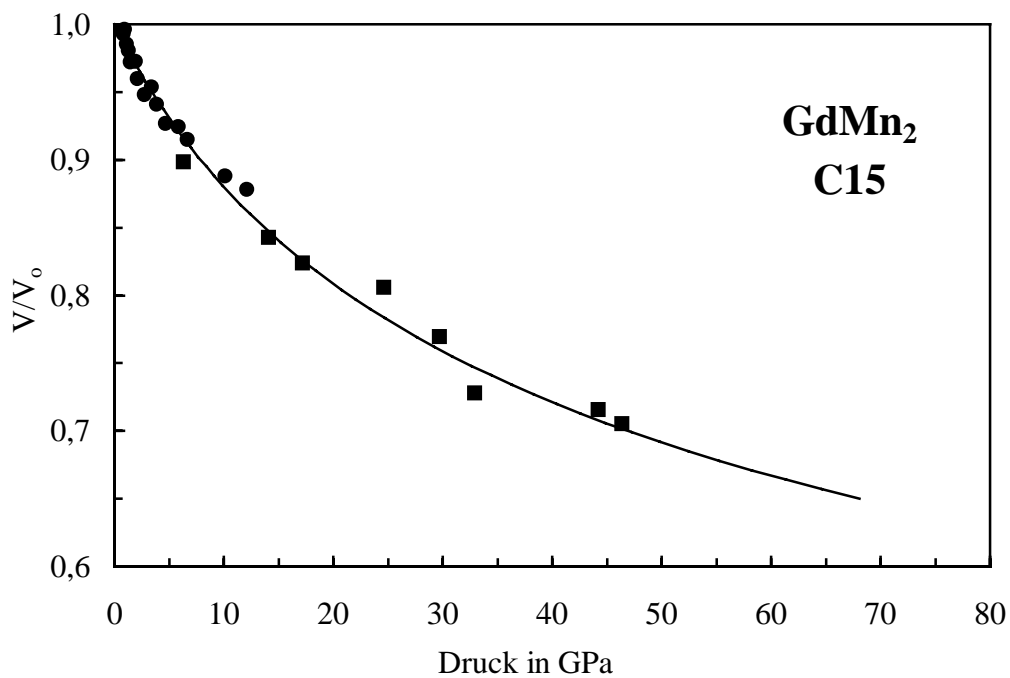


Abb. 4.2: Die Zustandsdaten von GdMn₂ bei Raumtemperatur. Die quadratischen Symbole stammen von [We94]. Anpaßparameter: $K_0=61(2)$ GPa, $K'_0=3,7(2)$, $V_0=0,464(1)$ nm³.

4.1.3 TbMn₂

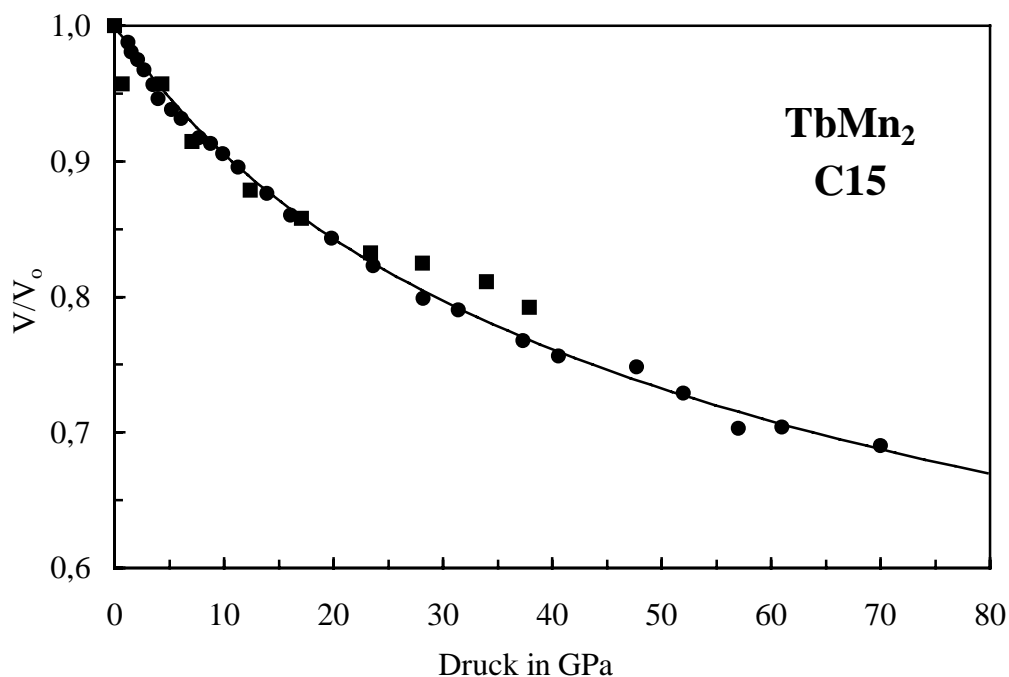


Abb. 4.3: Die Zustandsdaten von TbMn₂ bei Raumtemperatur. Die quadratischen Symbole stammen von [We94]. Anpaßparameter: $K_0=83(1)$ GPa, $K'_0=3,7(1)$, $V_0=0,462(9)$ nm³.

4.1.4 DyMn₂

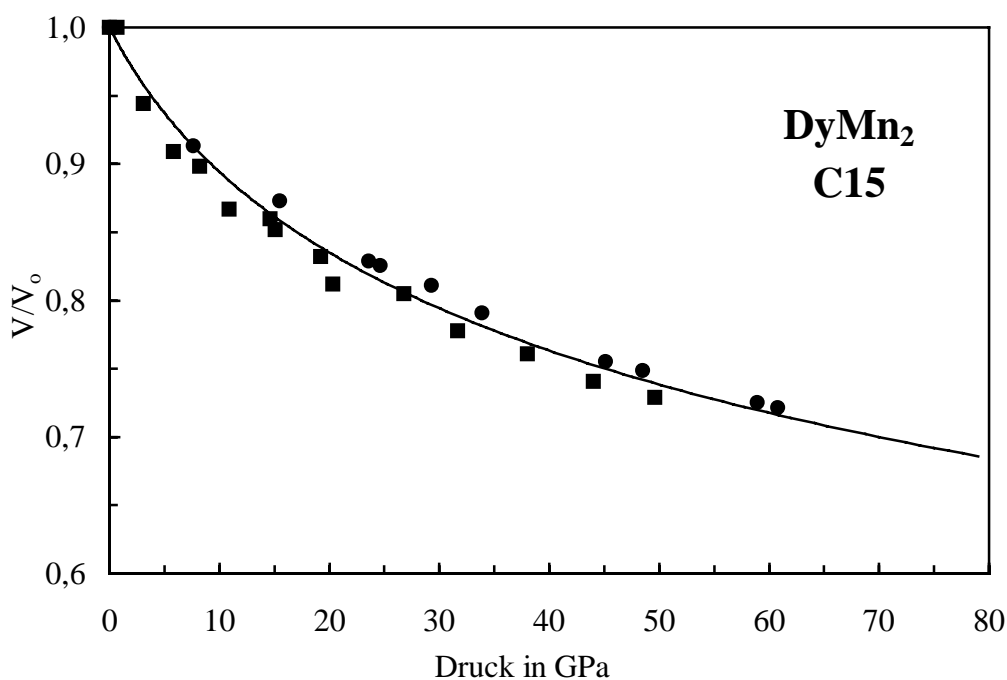


Abb. 4.4: Die Zustandsdaten von DyMn₂ bei Raumtemperatur. Die quadratischen Symbole stammen von [We94]. Anpaßparameter: $K_0=63(2)$ GPa, $K'_0=6,1(3)$, $V_0=0,438(6)$ nm³.

Die Verbindungen TbMn_2 (Abb. 4.3) und DyMn_2 (Abb.4.4) behalten über den gesamten untersuchten Druckbereich die kubische C15 - Struktur bei. Auffallend sind bei ihnen jedoch die Anpaßparameter. Bei TbMn_2 ist der K_0 -Wert etwa 20% größer als bei den anderen hier untersuchten Laves-Phasen mit Mangan, bei DyMn_2 ergibt sich ein sehr großer Wert für K_0 .

4.2 Laves-Phasen mit Eisen

Die Verbindungen mit Eisen wurden in dieser Arbeit sehr ausführlich untersucht, weil mehrere von ihnen bereits bei Raumtemperatur ferromagnetische Ordnung zeigen und deswegen unter Druck unter Umständen magnetisch-strukturelle Wechselwirkungen zu erwarten sind. Solche Effekte zeigen sich tatsächlich. Außerdem wurden auch temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen unter Druck durchgeführt, da der Curiepunkt bei einigen von Ihnen relativ gut mit der Heizapparatur erreichbar ist. Als Resultat zeigt sich bei mehreren der Verbindungen eine Phasenumwandlung von der kubischen zu einer hexagonalen Struktur.

4.2.1 ScFe_2

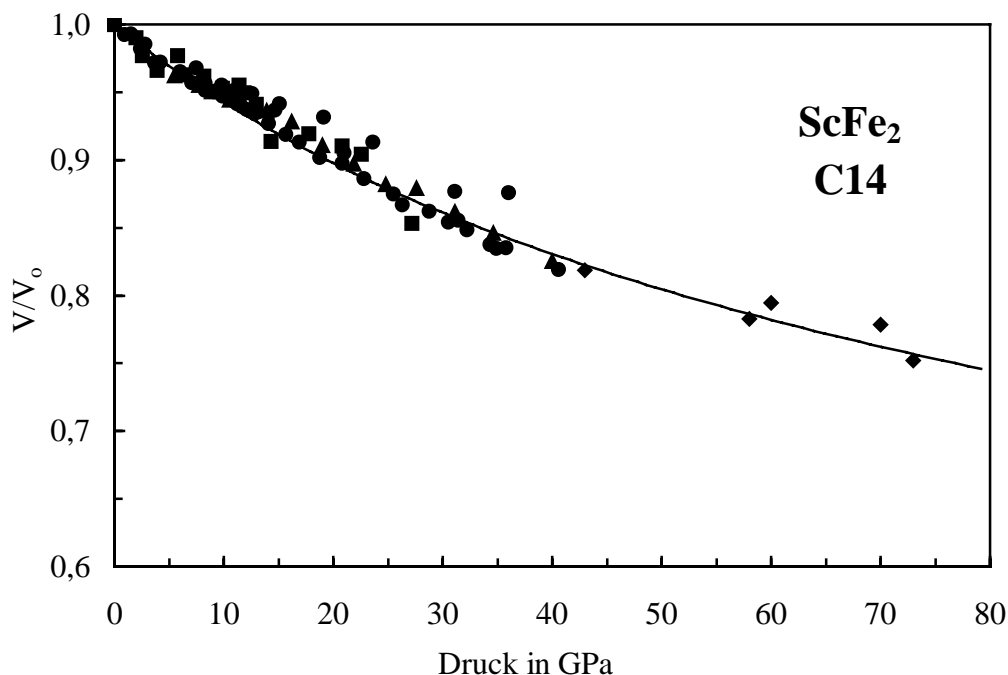


Abb. 4.5: Die Zustandsdaten von ScFe_2 bei Raumtemperatur. ScFe_2 ist unter Normalbedingungen hexagonal. Anpaßparameter: $K_0=153(7)\text{GPa}$, $K_0'=3,4(2)$, $V_0=0,175(2)\text{ nm}^3$. Deutlich ist die große Streuung der Meßwerte im Bereich ab 15 GPa zu erkennen.

ScFe_2 ist von allen in dieser Arbeit untersuchten Substanzen experimentell am schwierigsten zu handhaben. Es streut schon bei Normaldruck sehr schlecht und kristallisiert zudem hexagonal (C14-Struktur), wodurch Textureffekte entstehen können. ScFe_2 ordnet bei Raumtemperatur ferromagnetisch, das Volumen seiner

hexagonalen Zelle ist unter Normaldruck allerdings nur ca. 12% größer als die Zelle des antiferromagnetischen TiFe_2 . Somit wird schon bei einem Druck von ca. 15-20 GPa beim ScFe_2 ein Punkt erreicht, an dem unter Umständen ein magnetischer Phasenübergang von ferro- nach antiferromagnetisch zu erwarten wäre. Tatsächlich zeigt sich (vgl. Abb.4.5) im Druckbereich ab ca. 15 GPa eine wesentlich größere Streuung der Meßwerte. Auffallend ist auch die schlechte Übereinstimmung mit der angepaßten Zustandsgleichung (tendenziell liegen hier die Meßwerte "zu hoch"). Von K. Rupprecht [Ru99] wurden im Rahmen einer Diplomarbeit die magnetischen Eigenschaften von ScFe_2 mittels ^{57}Fe -Mössbaueresonanz untersucht. Dort zeigen sich im Bereich um 40 GPa sehr komplizierte Spektren, die denen des antiferromagnetischen TiFe_2 sehr ähnlich sind, bevor schließlich bei 72 GPa ein unmagnetischer Zustand erreicht ist. Der Übergang von ferro- über antiferro- bis unmagnetisch scheint offensichtlich kontinuierlich abzulaufen. Dafür spricht auch die allmähliche Änderung des c/a - Verhältnisses (vgl. Abb. 4.6).

An ScFe_2 wurden auch temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt, da der Curiepunkt von 542K gut mit der Außenheizung erreichbar ist. Allerdings zeigt sich hier, anders als beim ebenfalls in dieser Arbeit untersuchten YFe_2 (vgl. 4.2.3), kein meßbarer Volumeneffekt bei Annäherung an den Curiepunkt. Da bei hexagonalen Substanzen immer mit Textureffekten gerechnet werden muß, wurden auch Messungen im Probenspinner bei verschiedenen Druckpunkten durchgeführt. Hierbei zeigen sich keine zusätzlichen Linien.

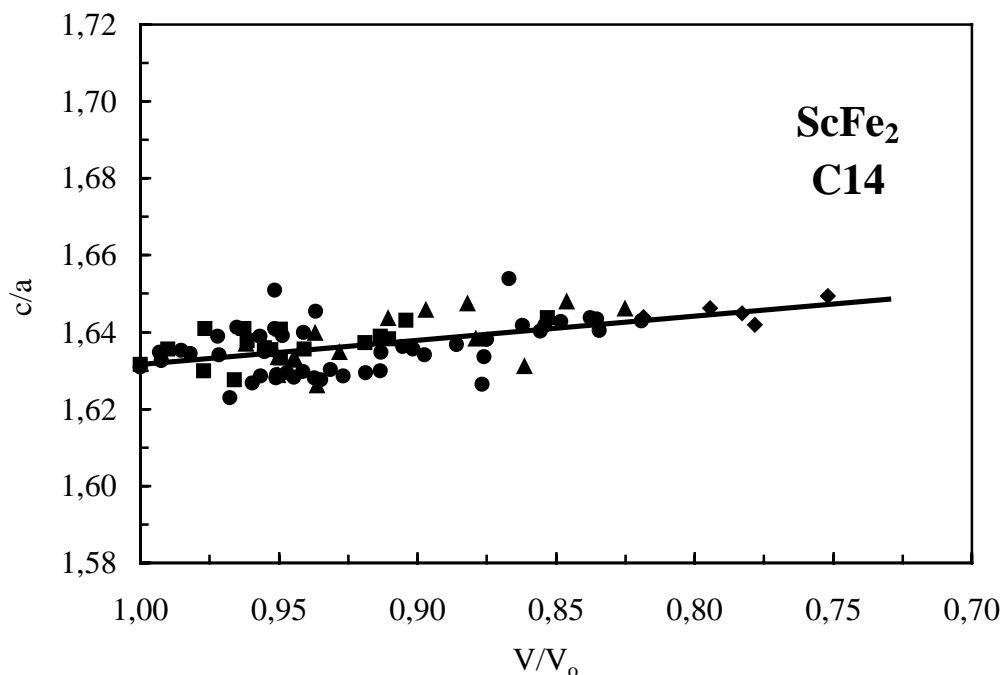


Abb. 4.6: Das c/a - Verhältnis von ScFe_2 in Abhängigkeit des relativen Volumens. Bei 17% Volumenänderung der Probe ändert sich das c/a - Verhältnis um 1%. Verschiedene Symbole bedeuten verschiedene Meßreihen.

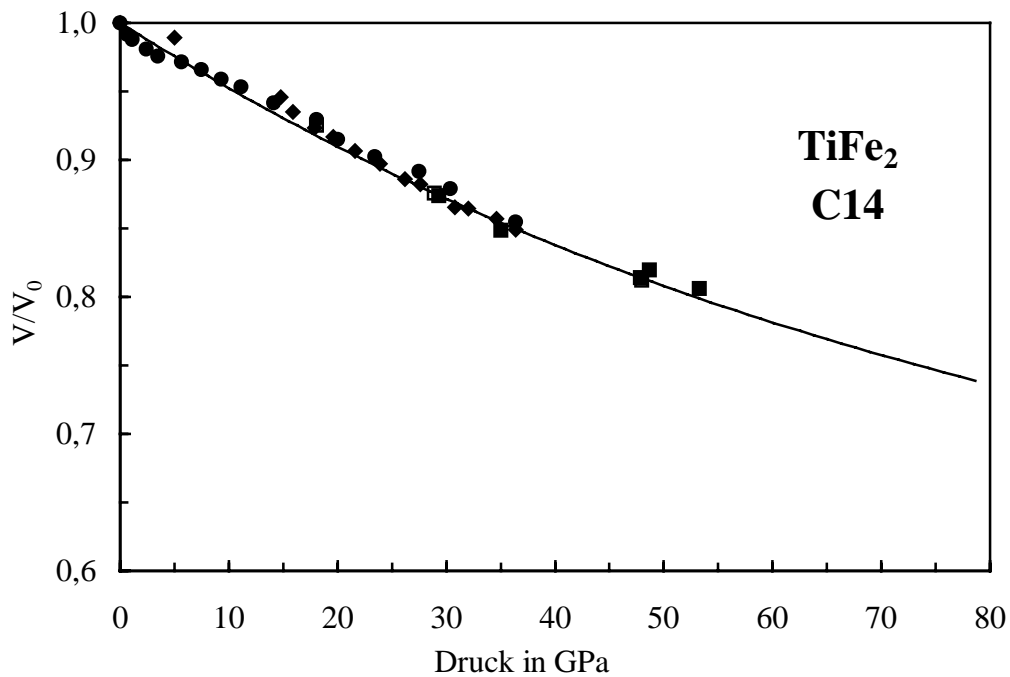
4.2.2 TiFe₂

Abb. 4.7: Die Zustandsdaten des hexagonalen (C14) TiFe₂ bei Raumtemperatur. Anpassparameter: $K_0=193(6)$ GPa, $K'_0=0,82(8)$ $V_0=0,155(6)$ nm³. Auffällig ist der sehr kleine Wert für K'_0 und der extrem hohe wert für K_0 .

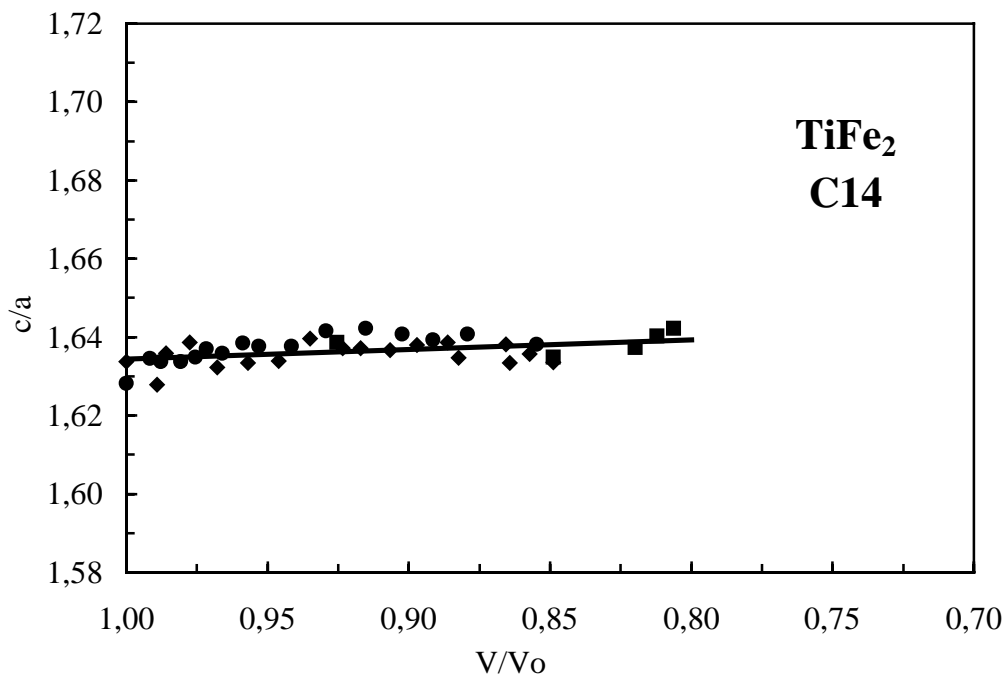


Abb. 4.8: Das c/a -Verhältnis von TiFe₂. Es ist fast konstant, die Steigung ist noch kleiner als bei ScFe₂. Auffallend ist die geringere Streuung der Meßpunkte.

Das antiferromagnetische TiFe_2 ist die härteste der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen. Da TiFe_2 in der hexagonalen C14-Struktur kristallisiert, wurde in diesem Fall bei einigen Messungen auch mit dem Probenspinner gearbeitet. Auffallend ist der extrem kleine Wert für K_0' . Dies könnte mit dem allmählichen Verschwinden des Magnetismus unter Druck zusammenhängen, das bereits von J. Lu [Lu99] mittels ^{57}Fe -Mössbaueresonanz untersucht wurde. Außerdem ist Ti als einziger selten-Erd-Bindungspartner in dieser Arbeit vierwertig.

4.2.3 YFe_2

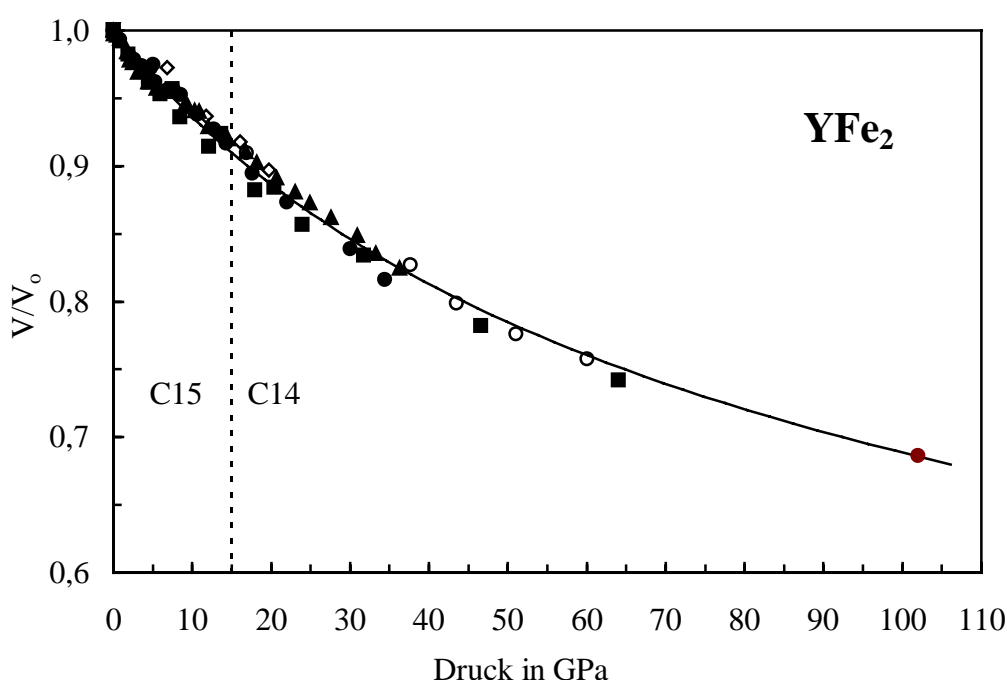


Abb. 4.9: Die Zustandsdaten von YFe_2 bei Raumtemperatur. Der Meßpunkt bei 103 GPa wurde in einer Mössbauerzange gemessen und konnte deswegen ebenfalls mittels Mössbauereffekt untersucht werden. Anpaßparameter: $K_0=133(3)\text{GPa}$; $K_0'=2,9(1)$, $V_0=0,399(8)\text{ nm}^3$.

YFe_2 zeigt sehr deutlich eine neue Linie ab 15 GPa, die nicht mehr zur kubischen C15-Struktur paßt. Diese neue Linie tritt auch bei mehreren anderen C15-Laves-Phasen in der gleichen Weise auf; bei Entlastung verschwindet sie wieder. Zu dieser neuen Struktur paßt zwar die Indizierung mit der hexagonalen C14 Zelle, die wegen der gleichen Packungsdichte auch möglich ist, allerdings müßten dann auch weitere Beugungslinien sichtbar sein. Eine mehrmals getemperte Präparation in einer Mössbauerzange der Gruppe von G. Wortmann zeigte schließlich im höheren Energiebereich weitere Linien, die zu dieser hexagonalen C14-Struktur passen [Ru99]. Somit kann man nun bei YFe_2 von einem verschmierten Phasenübergang ausgehen, der bereits unter 20 GPa beginnt.

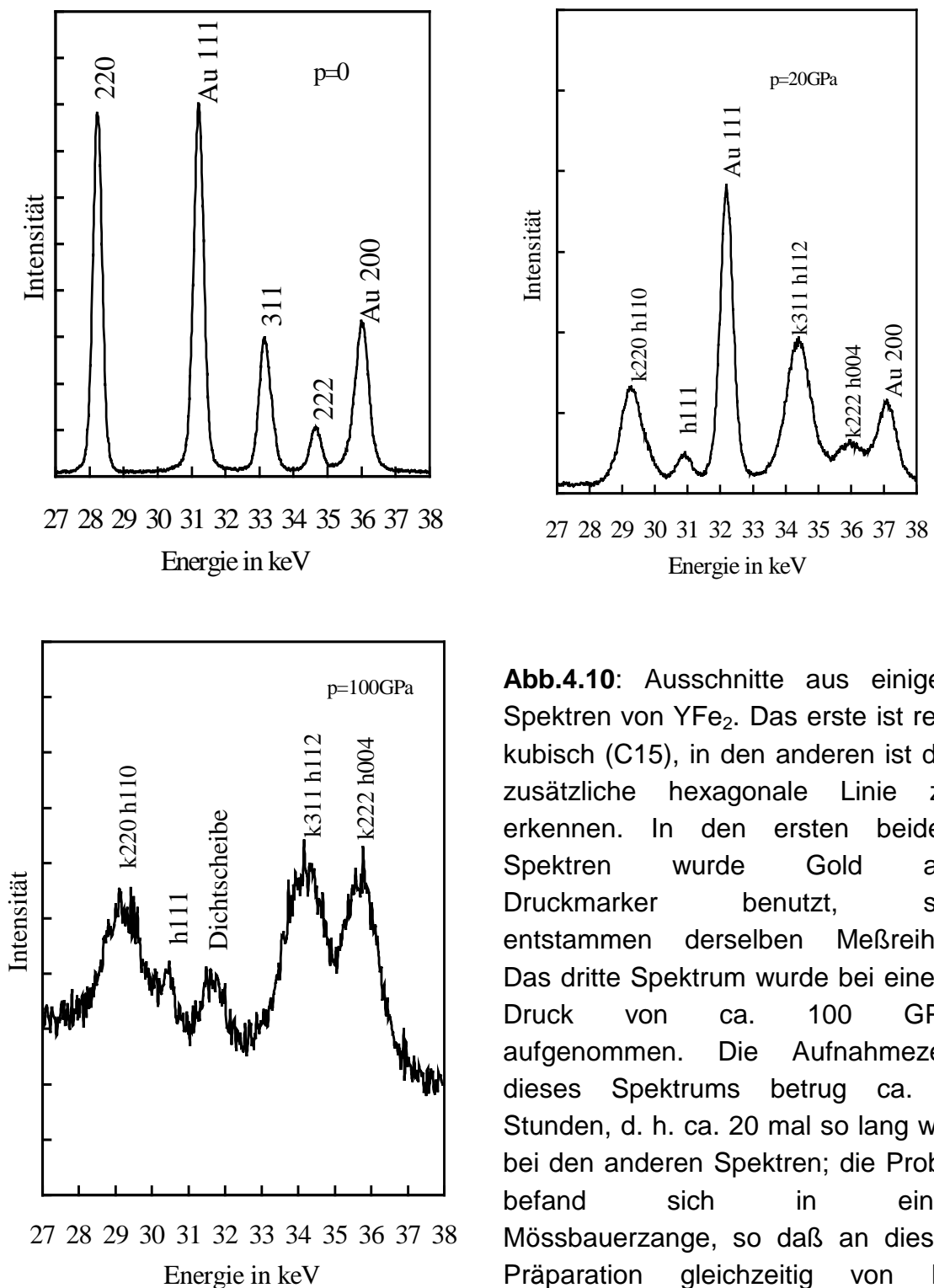


Abb.4.10: Ausschnitte aus einigen Spektren von YFe_2 . Das erste ist rein kubisch (C15), in den anderen ist die zusätzliche hexagonale Linie zu erkennen. In den ersten beiden Spektren wurde Gold als Druckmarker benutzt, sie entstammen derselben Meßreihe. Das dritte Spektrum wurde bei einem Druck von ca. 100 GPa aufgenommen. Die Aufnahmezeit dieses Spektrums betrug ca. 2 Stunden, d. h. ca. 20 mal so lang wie bei den anderen Spektren; die Probe befand sich in einer Mössbauerzange, so daß an dieser Präparation gleichzeitig von R. Lübberts die im Text beschriebenen speziellen Mössbauermessungen durchgeführt werden konnten.

Am ferromagnetischen YFe_2 wurden mehrere temperaturabhängige Messungen durchgeführt. In der Abhängigkeit des kristallographischen Zellvolumens von der Temperatur zeigt sich je nach eingestelltem Druck bei bestimmten Temperaturen ein Minimum, das offenbar mit dem verschwindenden Ferromagnetismus (Magnetostriktionseffekt) zusammenhängt. Die Abhängigkeit des Curiepunktes von der Temperatur ist für YFe_2 aus früheren Arbeiten bis zu einem Druck von etwa 3,5 GPa bekannt [To88]. Es handelt sich dabei um einen linearen Zusammenhang. Die beiden jetzt gemessenen Punkte passen gut zu einer linearen Extrapolation dieser Beziehung (vgl. Abb. 4.12). Das ungewöhnliche Verhalten von YFe_2 in der Nähe des Curiepunktes wird besonders deutlich bei Auftragung des Quotienten der Zellvolumina von Probe und dem als Druckmarker benutzten Gold (vgl. Abb. 4.11). Da sich Gold bei Erwärmung "normal" ausdehnt, liegt die Ursache für die ungewöhnlichen Kurven in Abb.11 eindeutig beim YFe_2 .

Neben den Röntgenbeugungsmessungen am HASYLAB in Hamburg wurden die magnetischen Eigenschaften von YFe_2 sowohl mittels klassischer ^{57}Fe -Mössbaueresonanz [Ru99] als auch per resonanter Streuung von Synchrotronstrahlung (Mössbauereffekt ohne konventionelle Quelle) von R. Lübberts untersucht [Lü99]. In beiden Fällen zeigt sich ein allmähliches Verschwinden des Magnetismus, das oberhalb von 70 GPa abgeschlossen ist. Das heißt, daß die oben erwähnte lineare Beziehung zwischen Curietemperatur und Druck im höheren Druckbereich ein Maximum besitzen muß (vgl. Abb. 4.12). Ein solches Verhalten wurde bei Laves-Phasen bisher noch nicht beobachtet.

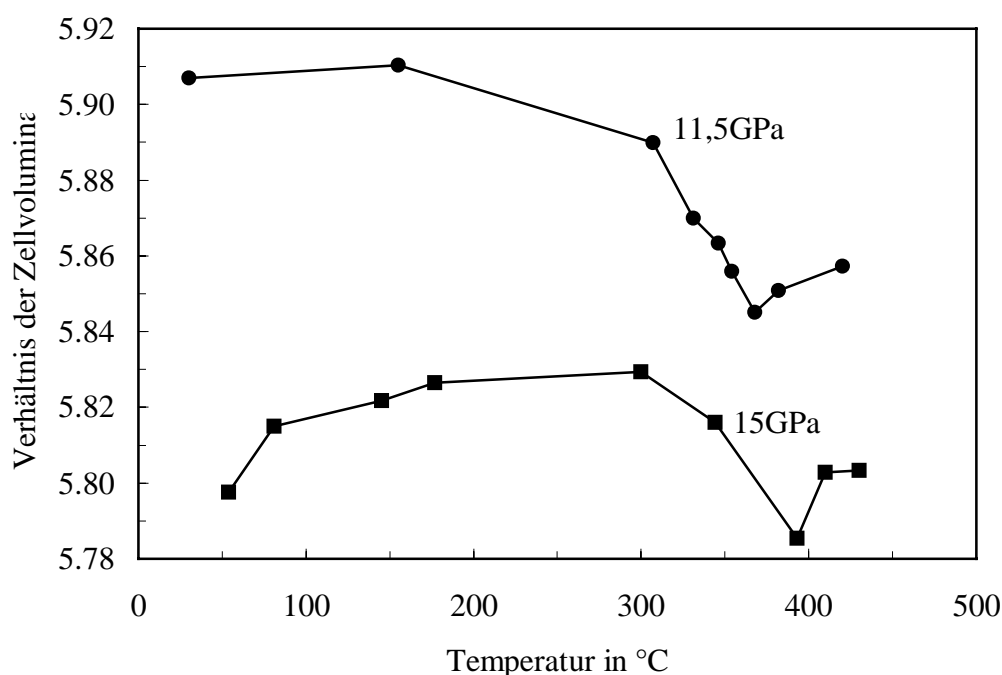


Abb. 4.11: Das Verhältnis der Zellvolumina von YFe_2 zu Au in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken.

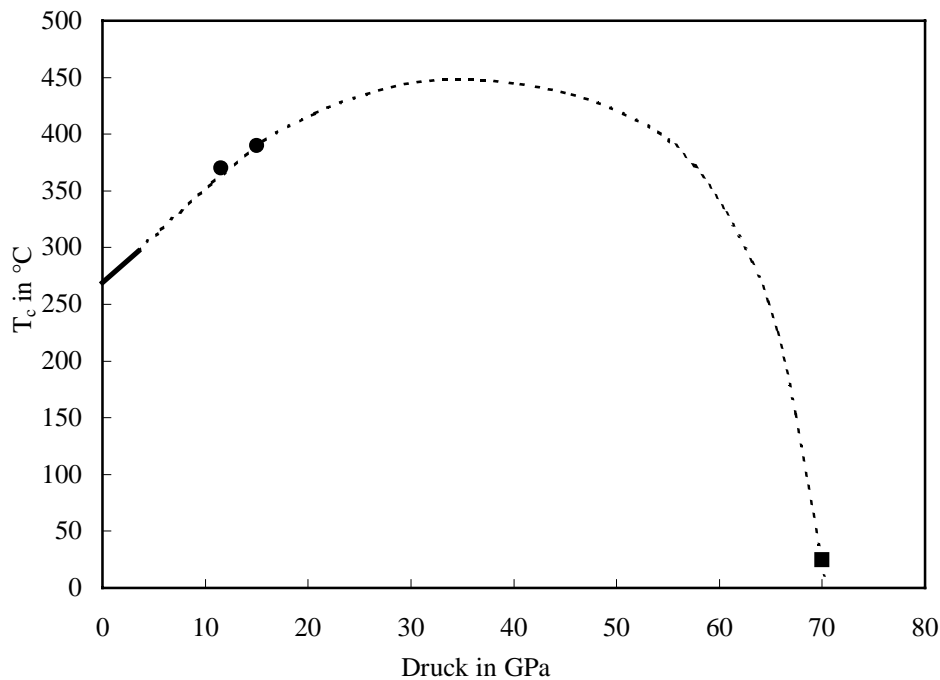


Abb. 4.12: Die Curietemperatur von YFe_2 in Abhängigkeit vom Druck. Die durchgezogene Linie stellt die Daten aus [To88] dar; die Kreise sind die Meßpunkte dieser Arbeit. Der Meßpunkt bei Raumtemperatur (quadratisches Symbol) wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Wortmann mit Hilfe resonanter Streuung von Synchrotronstrahlung gemessen. Ein möglicher Zusammenhang aller Meßpunkte ist spekulativ gestrichelt eingezeichnet.

4.2.4 GdFe_2

GdFe_2 kristallisiert unter Normalbedingungen in der C15-Struktur und ist ferrimagnetisch (das Fe-Untergitter ordnet ferromagnetisch, das Gd-Gitter antiferromagnetisch dazu). Da auch hier der Curiepunkt (791K) außerhalb der Reichweite der Außenheizung liegt, konnte das Verhalten am Curiepunkt nicht untersucht werden. GdFe_2 zeigt bei Höchstdruck (>50 GPa) ebenfalls Ansätze einer neuen Linie an einer Stelle, an der bei einer Phasenumwandlung zur hexagonalen Struktur ein neuer Beugungsreflex erscheinen müßte. Komplett herausbilden wird sie sich vermutlich erst bei Drücken und Temperaturen, die jenseits der Möglichkeiten der hier verwendeten Diamantstempelzellen bzw. der Außenheizung liegen. Natürlich könnte durch Aufheizen bzw. mehrmaliges Tempern ein Phasenübergang ähnlich wie bei YFe_2 stimuliert werden, dies hat allerdings bei derart hohem Druck praktisch immer die Zerstörung der Diamanten zur Folge, weswegen darauf verzichtet wurde.

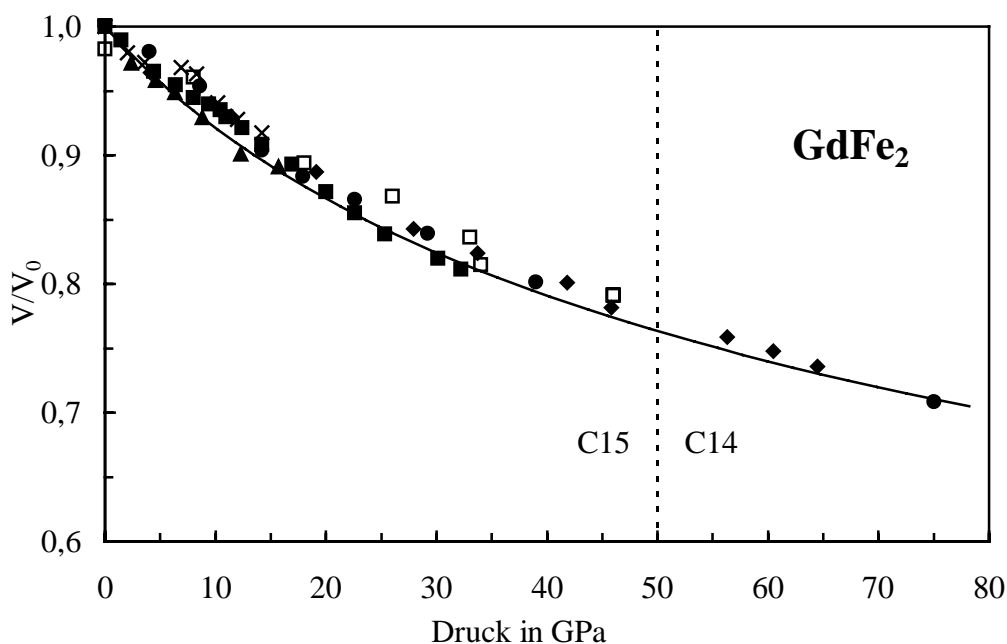


Abb. 4.13: Die Zustandsdaten von GdFe_2 bei Raumtemperatur. Der Meßpunkt bei 75 GPa wurde in einer Mössbauerzange gemessen.

Anpaßparameter: $K_0=104(4)\text{GPa}$, $K_0'=3,8(1)$, $V_0=0,398(7)\text{ nm}^3$.

4.2.5 TbFe_2

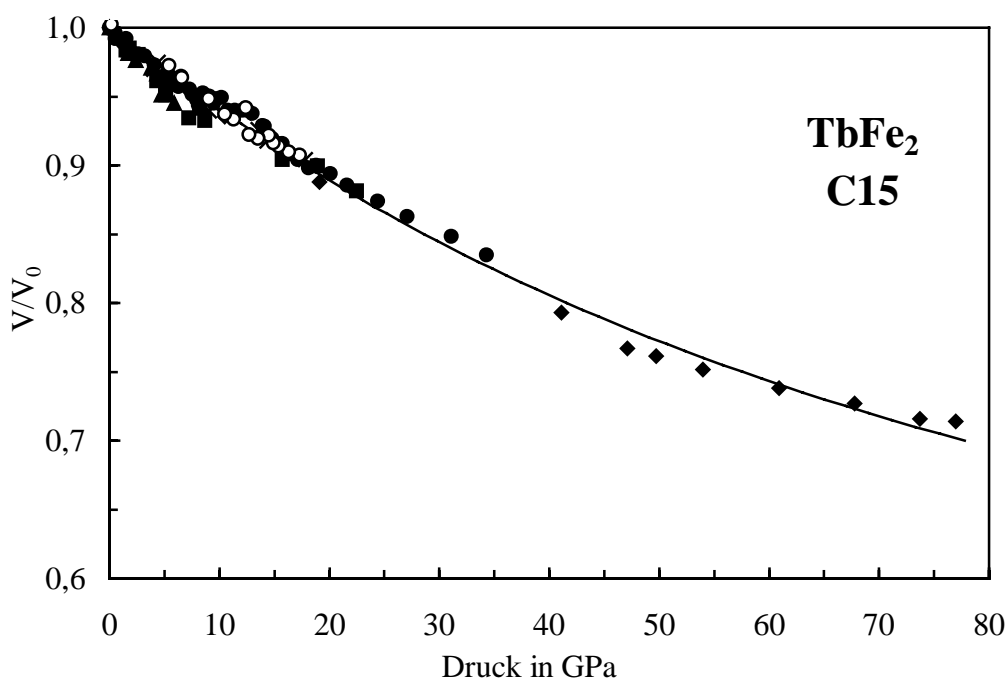


Abb. 4.14: Die Zustandsdaten von TbFe_2 bei Raumtemperatur. Die offenen Symbole sind Entlastungsdaten. Anpaßparameter: $K_0=160(4)\text{GPa}$, $K_0'=0,7(1)$, $V_0=0,396(8)\text{ nm}^3$.

Auffallend bei TbFe_2 ist der extrem kleine Wert von 0,7 für K_0' ; bei der Ursache könnte es sich ähnlich wie bei TiFe_2 um einen allmählich verschwindenden Magnetismus handeln. Mössbauermessungen könnten hierüber Aufschluß geben.

4.2.6 DyFe₂

Die druckabhängigen Messungen am ferrimagnetischen DyFe₂ zeigen ebenfalls ab 30 GPa die zusätzliche, zur hexagonalen C14-Struktur passende 111-Linie. Weitere hexagonale Linien erscheinen allerdings nicht. Der Effekt wird in Kap. 4.5 diskutiert.

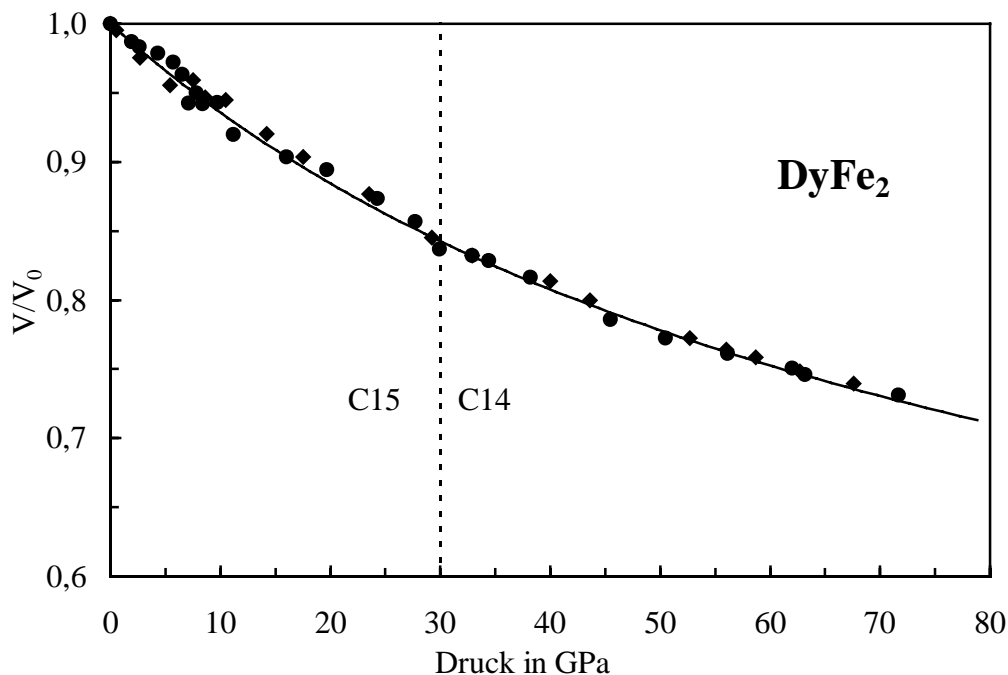


Abb. 4.15: Die Zustandsdaten von DyFe₂ bei Raumtemperatur. Anpaßparameter: $K_0=139(3)$ GPa, $K'_0=2,3(1)$, $V_0=0,391(6)$ nm³.

An DyFe₂ wurden neben den druckabhängigen Messungen bei Raumtemperatur auch temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt, weil der magnetische Ordnungspunkt bei ca. 360°C gerade noch mit der Außenheizung einigermaßen komfortabel zu erreichen ist. Tatsächlich zeigt sich hier eine strukturelle Änderung, ganz im Gegensatz zu dem reinen Volumeneffekt, der früher beim YFe₂ zu beobachten war. Problematisch bei dieser Messung war, daß sich diese strukturelle Änderung anscheinend erst bei Temperaturen komplett ausbildet, die jenseits der Möglichkeiten des Zangenmaterials bzw. der Außenheizung liegen. Indizierungsversuche sind deswegen schwierig. Da die Packungsdichte sich nicht verringern kann, wäre eine Übergang zur hexagonalen C14 bzw. C36 Struktur möglich. Abb. 4.16 zeigt zwei Spektren bei quasi gleichem Druck, ein Hochtemperatur- und ein Niedertemperaturspektrum.

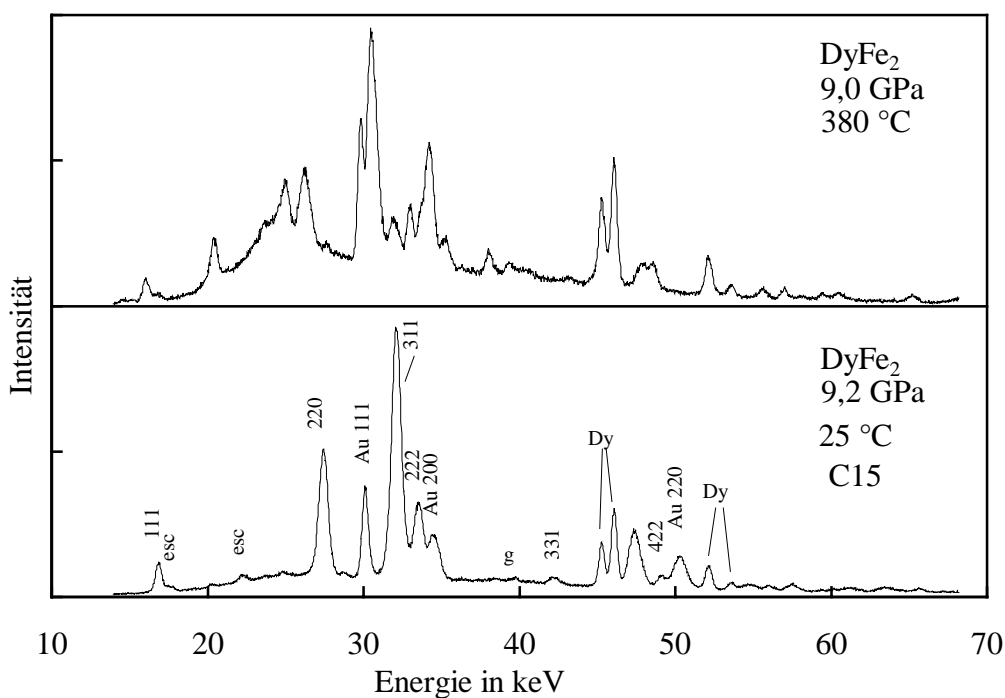


Abb. 4.16: Zwei Spektren der Heizmessung an DyFe_2 . Deutlich ist die Strukturänderung zu erkennen. Der hohe Untergrund im linken Teil des oberen Spektrums könnte ein Indiz dafür sein, daß sich die neue Phase noch nicht komplett ausgebildet hat. Deswegen ist auch noch keine eindeutige Indizierung möglich (“Dy“ bezeichnet Dy-Fluoreszenzlinien, “esc“ sind Satellitenlinien aufgrund des Ge-Detektors, “g“ sind Beugungslinien der Dichtscheibe).

4.2.7 HoFe_2

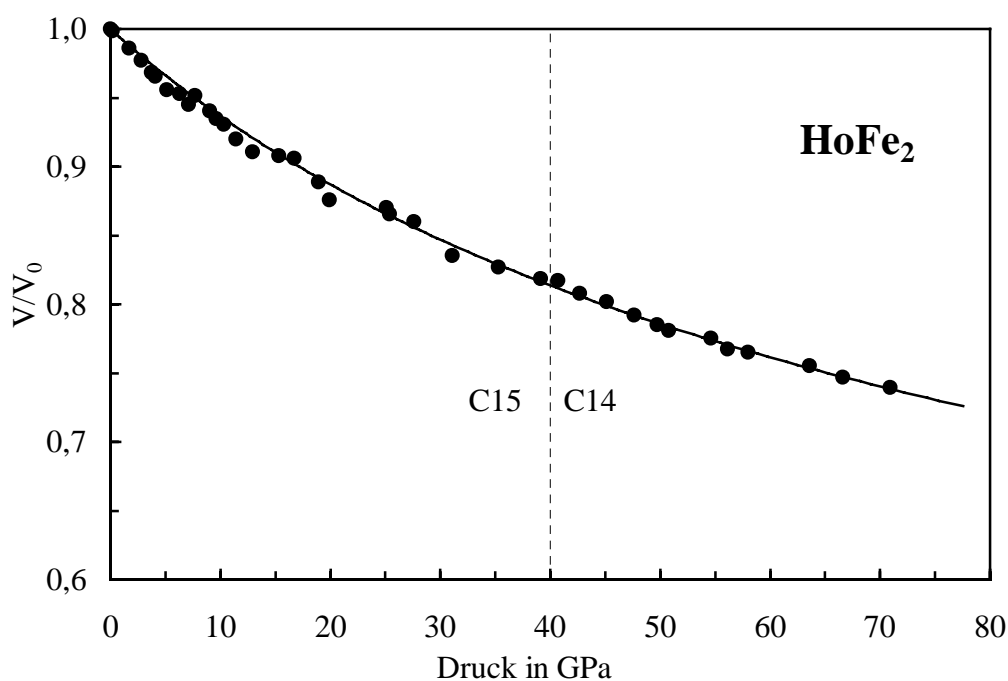


Abb. 4.17: Die Zustandsdaten von HoFe_2 bei Raumtemperatur. Anpaßparameter: $K_0=143(2)\text{GPa}$, $K_0'=2,8(1)$, $V_0=0,391(10)\text{nm}^3$.

Die ferrimagnetische Verbindung HoFe_2 (Abb. 4. 17) zeigt ab ca. 40 GPa ebenfalls die schon bei YFe_2 beschriebene Zusatzlinie (Diskussion in Kap. 4.5). Die Anpaßparameter der Zustandsgleichung zeigen keinerlei Auffälligkeiten.

4.3 Laves-Phasen mit Kobalt

Obwohl die vier hier untersuchten Laves-Phasen mit Bindungspartner Kobalt keine Phasenumwandlungen zeigen, erkennt man dennoch einen äußerst auffälligen Verlauf der Zustandsdaten im Druckbereich bis ca. 10 GPa (Abb. 4.18-4.21). Die magnetischen Ordnungstemperaturen der hier untersuchten Kobalt-Verbindungen [Ta71] liegen bei Normaldruck unterhalb der Raumtemperatur. Im Fall NdCo_2 und TbCo_2 wurde in früheren Arbeiten festgestellt, daß der Curiepunkt mit wachsendem Druck weiter absinkt [VB71][BC72][To88]. Allerdings könnte ein ab ca. 10 GPa abnehmendes Co-Moment mit parallel wachsender Kompressibilität für den ungewöhnlichen Verlauf der Zustandsdaten verantwortlich sein [HB98].

4.3.1 PrCo_2

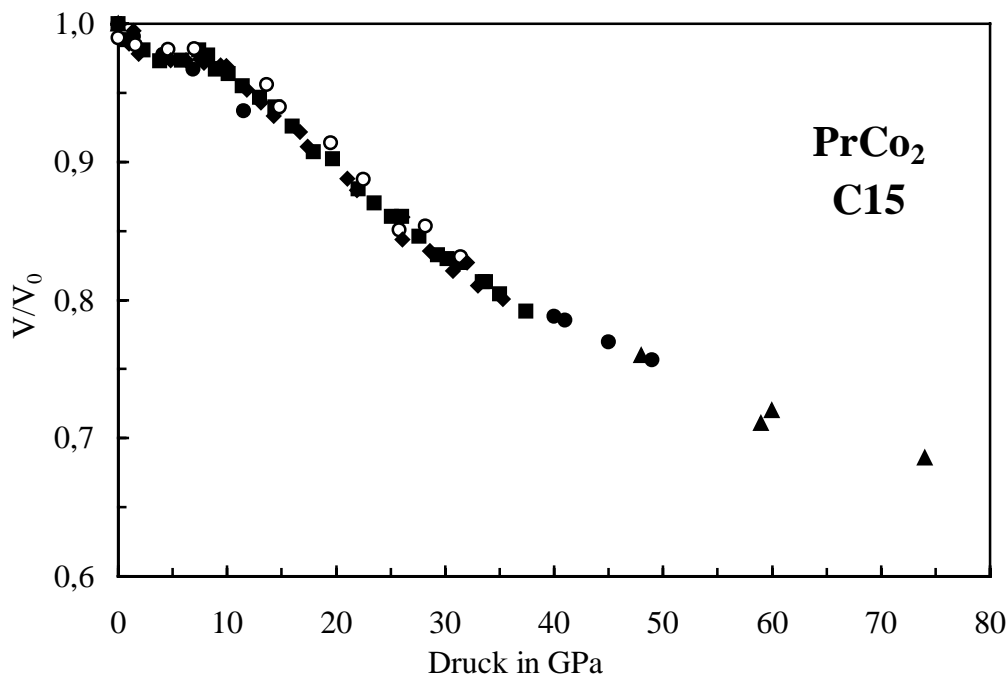


Abb. 4.18: Die Zustandsdaten von PrCo_2 bei Raumtemperatur. Die offenen Symbole sind Entlastungspunkte.

4.3.2 NdCo₂

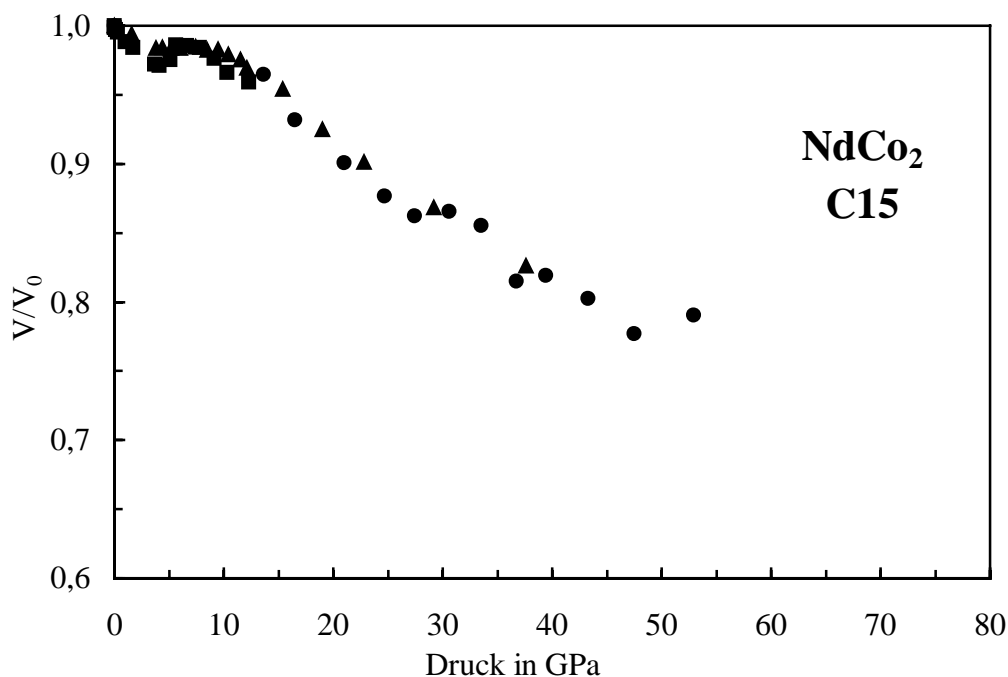


Abb. 4.19: Die Zustandsdaten von NdCo₂ bei Raumtemperatur. Wegen des außergewöhnlichen Verhaltens wurde keine Zustandsgleichung angepaßt.

4.3.3 SmCo₂

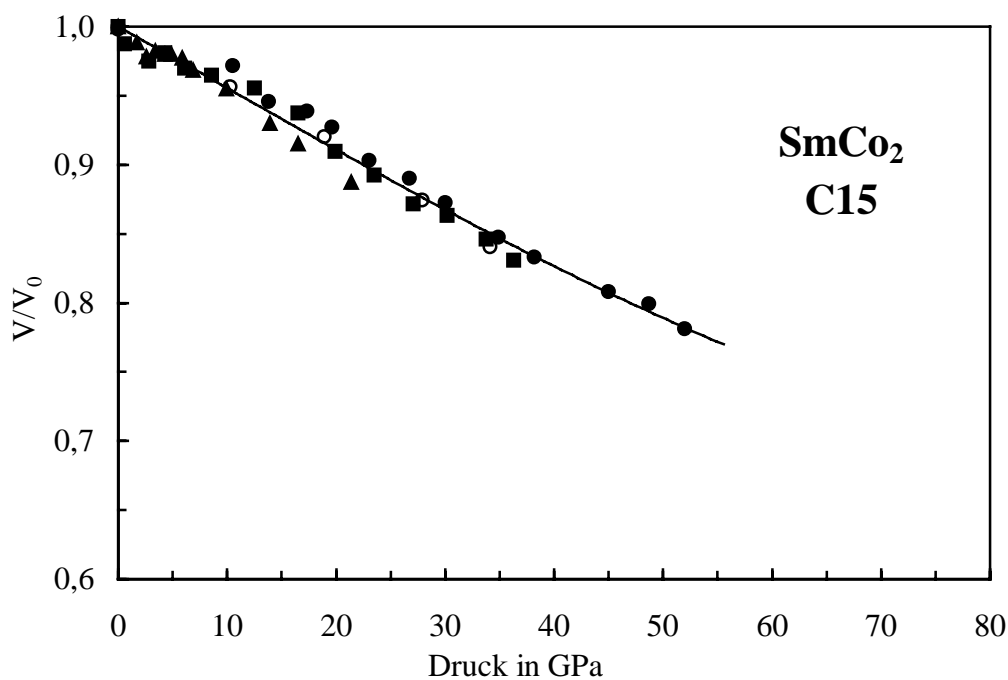


Abb. 4.20: Die Zustandsdaten von SmCo₂ bei Raumtemperatur. Anpaßparameter: $K_0=228(6)$ GPa, $K_0'=-1,8(3)$, $V_0=0,385(7)$ nm³. Der Wert für K_0' ist negativ, d.h. die Zustandsfunktion ist "falsch" herum gekrümmt.

4.3.4 TbCo₂

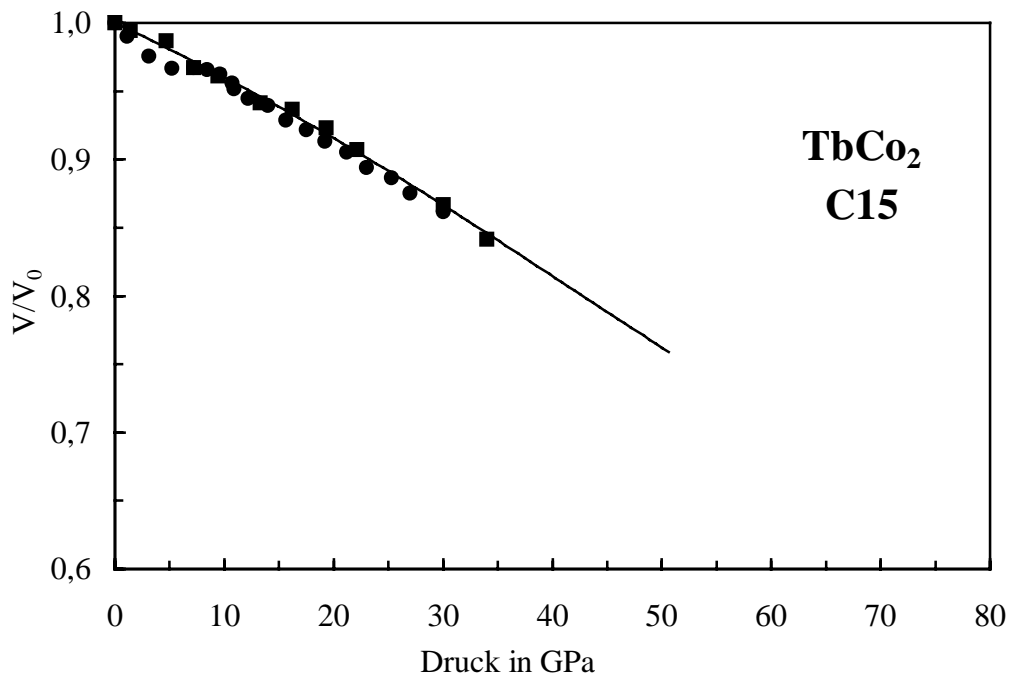


Abb. 4.21: Die Zustandsdaten von TbCo₂ bei Raumtemperatur. Anpaßparameter: $K_0=266(11)$ GPa, $K'_0=-4,1(7)$, $V_0=0,375(6)\text{nm}^3$. Der Wert für K'_0 ist negativ, d.h. auch hier ist die Zustandsfunktion "falsch" herum gekrümmt, und zwar noch stärker als bei SmCo₂.

Die auffallende Anomalie der Verbindungen vom Typ RCo₂ (R=Lanthanid) ist bei PrCo₂ am deutlichsten zu erkennen. Im Druckbereich zwischen 5 und 10 GPa beobachtet man eine Anomalie, die sich als "Hartwerden", d.h. als eine sinkende Kompressibilität, äußert. Bei PrCo₂ beginnt diese Anomalie bei einem Volumen von ca. $0,38\text{nm}^3$, was einem Gitterparameter a von 724 pm bzw. einem Co-Co Abstand von 256 pm entspricht (Der Co-Co Abstand ist gerade $\frac{1}{4}$ der Flächendiagonalen im fcc Würfel). Bei NdCo₂ beginnt die Anomalie ebenfalls bei diesem Co-Co Abstand (vgl. Abb. 4.19); SmCo₂ und TbCo₂ befinden sich bereits bei $p=0$ in diesem Bereich, entsprechend beginnt die Anomalie bei ihnen bereits bei Normaldruck.

Interessant in diesem Zusammenhang ist eine Arbeit von [DH92], in der bei einer Legierungsreihe beginnend bei YCo₂ das Kobalt allmählich durch Aluminium ersetzt wurde. Durch den wachsenden Al-Anteil wurde der Gitterparameter variiert (chem. Druck) und auf diese Weise ein "kritischer" Gitterparameter von 727 pm ermittelt, bei dem die Verbindung ferromagnetisch wird (bei YCo_{1-x}Al_x mit $x=0.11$). Somit gibt es einen Hinweis, daß Laves-Phasen mit Kobalt so etwas wie einen kritischen Co-Co Abstand zu besitzen scheinen. Allerdings hat das Hineinlegieren einer Fremdschubstanz nicht nur Auswirkungen auf den Gitterparameter, sondern hierdurch wird auch die Elektronenkonfiguration geändert.

Andere Autoren [OV98] vermuten in diesem Effekt der "Plateaubildung" im Druckbereich unter 10 GPa eine plastische Deformation im Zusammenspiel mit einem "Hartwerden" des Drucküberträgers, bei der zusätzlich auch Packungsfehler entstehen. Dieser Effekt könnte eine Rolle spielen, zumal gerade die Kobalt-Verbindungen von allen in dieser Arbeit untersuchten den größten Anteil an Fremdphasen zeigen (die Fremdphase ist hier RCo_3 mit einem Anteil $<5\%$). Allerdings konnte ein Einfluß des Typs des Drucküberträgers nicht festgestellt werden; das Verhalten der Proben unter Druck war unabhängig vom Drucküberträger reproduzierbar. Die Plateaus im Niederdruckbereich zeigten sich auch bei Verwendung von Stickstoff, dem wohl am ehesten hydrostatischen Drucküberträger dieser Reihe. Röntgenbeugungsmessungen an LaCo_2 könnten unter Umständen bei der Klärung helfen, ob dieser Effekt der "Plateaubildung" auf einen Einfluß der 4f - Elektronen zurückzuführen ist.

4.4 Die Laves-Phasen in der η -Darstellung

Nun sollen die Meßdaten nach der in Kapitel 2.8 erläuterten η -Methode dargestellt und diskutiert werden. Diese Darstellung bietet den Vorteil, daß gewisse Systematiken sehr gut erkennbar werden. Innerhalb einer Phase zeigt der Verlauf von Zustandsdaten bei dieser Darstellungsweise üblicherweise lineares Verhalten. Dies ist auch bei den hier untersuchten Laves-Phasen mit Mangan (RMn_2) der Fall. Die RMn_2 zeigen in dieser Hinsicht keine Auffälligkeiten, obwohl es auch bei ihnen Phasenumwandlungen (YMn_2) bzw. Mischphasen gibt (Abb. 4.22). Die RMn_2 sind die noch am ehesten als "normal" zu bezeichnenden Laves-Phasen dieser Arbeit. Dies zeigt sich in den zu kleinem σ hin ansteigenden Meßwerten.

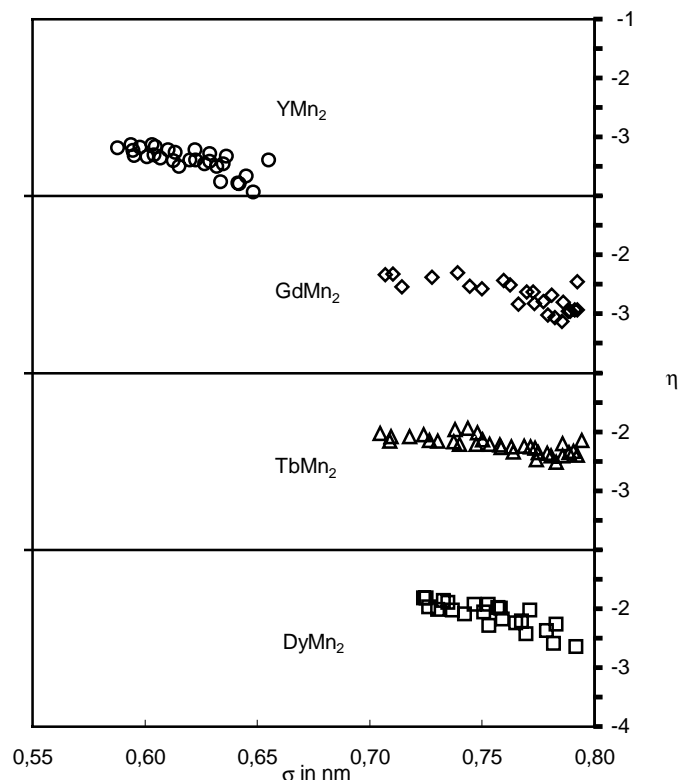


Abb. 4.22: Die RMn_2 in der η -Darstellung

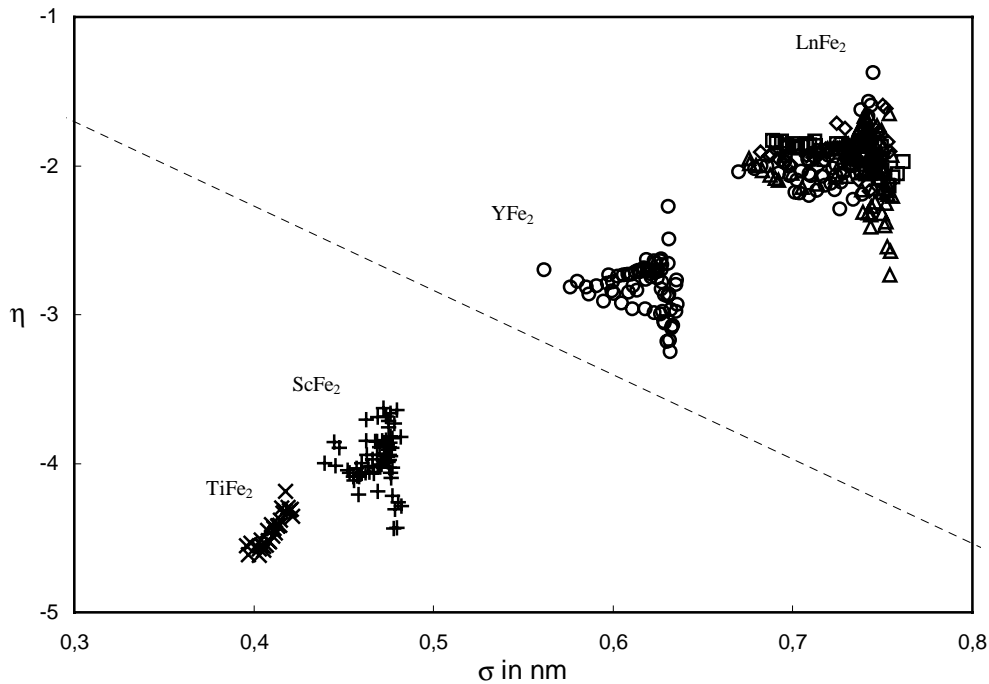


Abb. 4.23: Übersichtsdarstellung der Zustandsdaten der Laves-Phasen mit Eisen als Bindungspartner in der η -Skalierung, in Abb. 4.24 (unten) sind die LnFe_2 noch einmal entzerrt dargestellt.

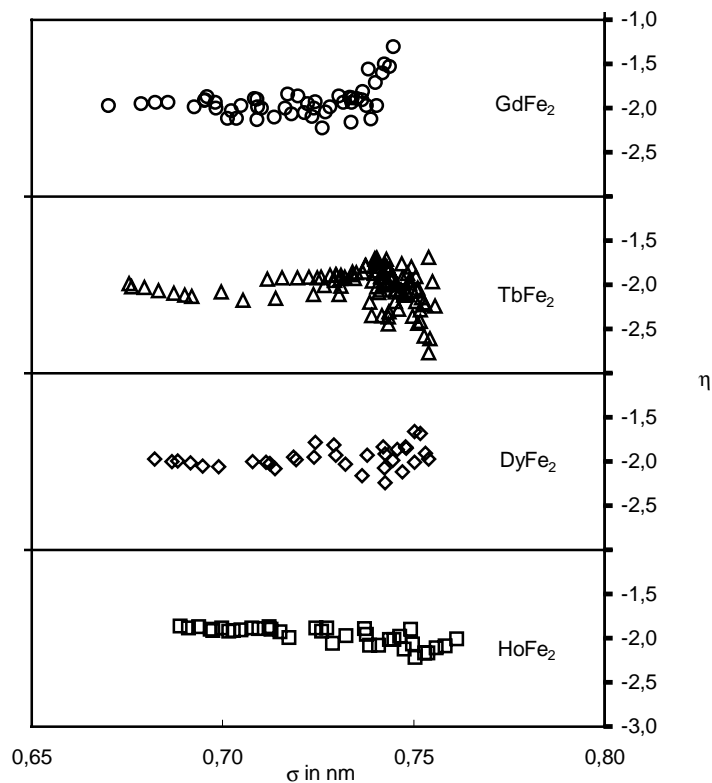


Abb. 4.24: Die LnFe_2 aus Abb. 4.23 noch einmal getrennt dargestellt

Abb. 4.23 (oben) zeigt die Zustandsdaten aller hier untersuchten Laves-Phasen mit Eisen in der η -Darstellung. Da die Verbindungen relativ hart sind und deswegen im untersuchten Druckbereich nur um ca. 30% komprimiert werden können, ist die Ausdehnung auf der σ -Achse relativ klein. Außerdem liegen alle Kurven der Lanthanidverbindungen übereinander. Deswegen wurden diese Verbindungen in Abb. 4.24 (links) noch einmal entzerrt dargestellt. Auffallend in Abb. 4.23 ist der zu kleinem σ hin fallende Verlauf der

Zustandsdaten von TiFe_2 . Hier spiegelt sich der schon in Kap. 4.2.2 erwähnte

ungewöhnlich kleine Wert für K'_0 wieder. Da das antiferromagnetische TiFe_2 mit steigendem Druck seinen Magnetismus allmählich verliert [Lu99] läßt sich dieser Verlauf der Zustandsdaten als eine Art "schleichender" Magnetostriktionseffekt interpretieren.

ScFe_2 ist unter Normalbedingungen ferromagnetisch und zeigt ebenfalls magnetische Übergänge über antiferromagnetisch bis hin zu unmagnetisch [Ru99]. Der Verlauf der Zustandsdaten in der $\eta\sigma$ -Darstellung in Abb. 4.23 spiegelt dies allerdings nicht eindeutig wieder.

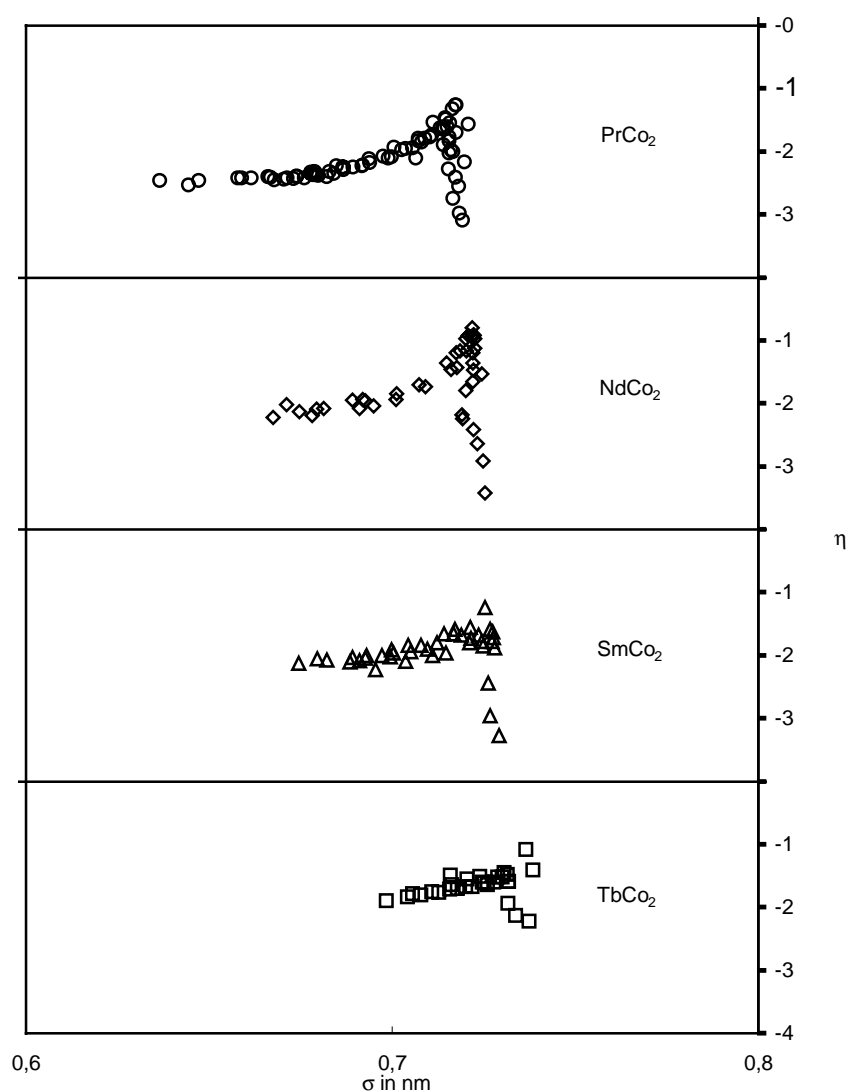


Abb. 4.25: Die RCo_2 -Verbindungen in der η -Darstellung. Die Anomalie im Niederdruckbereich wird als scharfer Knick sichtbar.

Äußerst ungewöhnlich zeigt sich auch in dieser Darstellung der Verlauf der Laves-Phasen mit Kobalt als Bindungspartner (RCo_2) (Abb.4.25), allerdings wird der Effekt

in der η -Darstellung nun sehr viel drastischer sichtbar als in Kap. 4.3. Allen untersuchten Proben gemeinsam ist das scheinbare "Festwerden" im Niederdruckbereich unter 10 GPa (starker Anstieg der Meßwerte mit abnehmendem σ), danach nähert sich der Verlauf der Zustandsdaten langsam wieder dem einer "normalen" Substanz an. Im Gegensatz zu der Darstellung der Zustandsdaten in Kap. 4.3 (relatives Volumen gegen Druck) wird in der hier gewählten Form die Anomalie der RCo_2 als scharfer Knick sichtbar. Auch bei SmCo_2 und TbCo_2 ist der Effekt nun nicht mehr zu übersehen. Ursache könnte eine ab ca. 10 GPa beginnende Delokalisierung der 3d-Elektronen sein, die sich in einer zunehmenden Kompressibilität äußert.

4.5 Die Phasenübergänge der C15 - Phasen

In den bisherigen Kapiteln wurden Hochdruck-Röntgenbeugungsmessungen an drei Verbindungsreihen aus der Gruppe der Laves-Phasen dargestellt. Dabei waren auch fünf C15-Laves-Phasen, die eine strukturelle Änderung von C15 nach C14 durchlaufen (YFe_2 , DyFe_2 , HoFe_2 , GdFe_2 , YMn_2). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden diese Phasenübergänge in diesem Kapitel geschlossen diskutiert.

In der folgenden Abbildung (Abb.4.26) sind einige Netzebenenabstände mehrerer der betreffenden Substanzen zusammen dargestellt. Man erkennt deutlich die Ähnlichkeit der verschiedenen untersuchten Substanzen in ihrem Druckverhalten. Die aufgenommenen Meßwerte liegen, obwohl es sich um unterschiedliche Proben handelt, beinahe deckungsgleich übereinander. Alle dargestellten Proben zeigen die gleiche strukturelle Änderung (den Übergang zur hexagonalen C14 - Struktur), lediglich der Beginn der Strukturänderung liegt für die verschiedenen Proben bei verschiedenen Druckwerten. Nur YMn_2 - einziger Vertreter der Manganverbindungen in dieser Gruppe - zeigt aufgrund seiner außergewöhnlich großen Kompressibilität im Niederdruckbereich eine Abweichung vom Verhalten der anderen Proben. Im höheren Druckbereich (ab etwa 20 GPa) folgt auch YMn_2 dem Druckverhalten der anderen Substanzen.

Überraschenderweise erkennt man bei den anfangs kubischen Proben bei Druckerhöhung nur eine einzige zusätzliche Beugungslinie, die nicht mehr zur kubischen C15 - Struktur paßt, jedoch mit der hexagonalen C14 - Struktur indiziert werden kann. In allen Fällen handelt es sich um die gleiche Beugungslinie (hexagonal 111). Weitere Linien der hexagonalen Struktur werden erst dann sichtbar, wenn zusätzlich zum Druck die Temperatur erhöht wird. Im Fall von DyFe_2 zeigt sich dies nach Aufheizen der Probe bis über den Curiepunkt (vgl. DyFe_2 Kap. 4.2.6) bzw. bei YFe_2 nach mehrmaligem Tempern [Po98][Ru99]. Allerdings kann die

DyFe₂-Hochtemperaturphase nicht eindeutig mit der C14-Struktur indiziert werden. Deswegen wäre es äußerst interessant, auch die anderen Laves-Phasen bis in den Bereich des Curiepunktes zu heizen, da dann womöglich andere Strukturen auftreten können.

Außerdem könnte auf diesem Weg gleichzeitig die Druckabhängigkeit des Curiepunktes mit Hilfe der Magnetostriktion (vgl. YFe₂ Kap. 4.2.3) ermittelt werden.

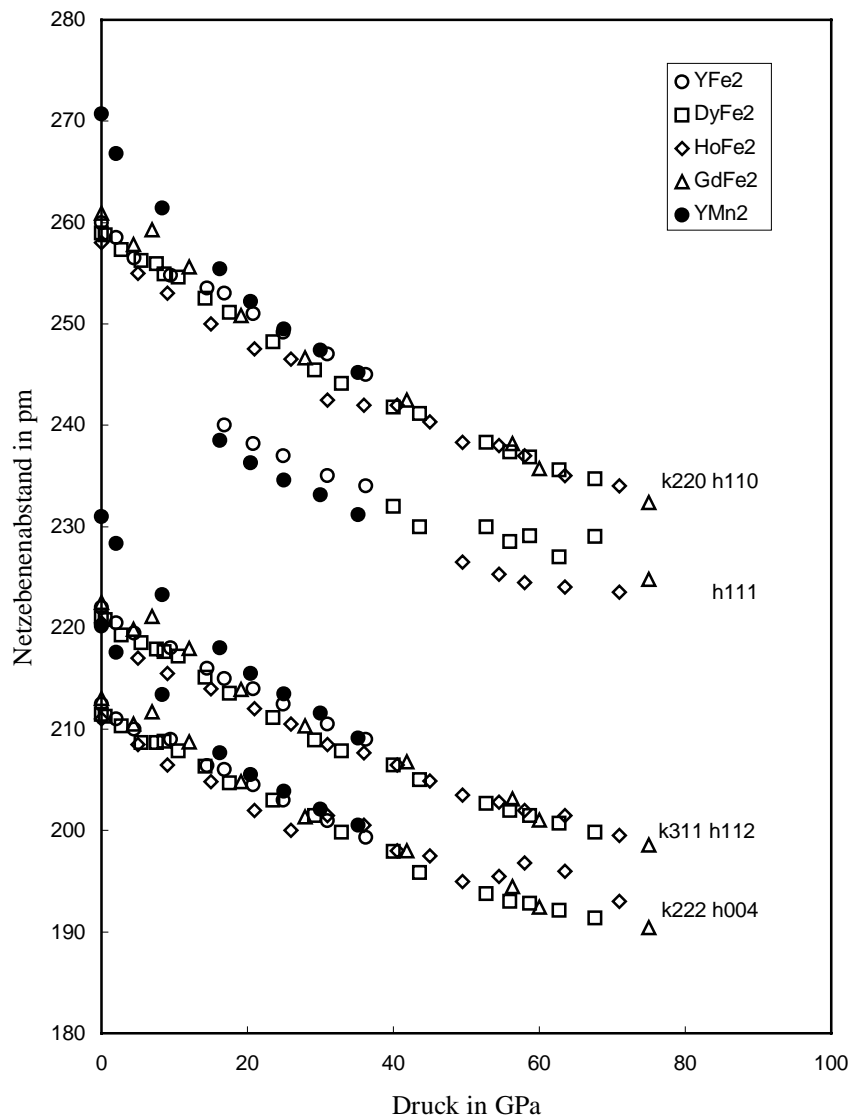


Abb. 4.26: Darstellung einiger Netzebenenabstände in Abhängigkeit vom Druck. (k=kubisch, h=hexagonal). Es sind mehrere Substanzen zusammen dargestellt, trotzdem liegen die Netzebenenabstände recht gut übereinander, wodurch die Ähnlichkeit der Proben im Druckverhalten verdeutlicht wird. Die hexagonale 111 Linie erscheint in einigen Fällen bei niedrigem Druck, bei anderen Proben erst bei höherem Druck.

Da bei den Röntgenbeugungsmessungen unter Druck lediglich eine neue Beugungslinie der hexagonalen Struktur erscheint, liegt andererseits auch die Vermutung nahe, es könnte sich dabei um einen Textureffekt handeln. Deswegen wurden an den betreffenden Proben auch Messungen im Probenspinner durchgeführt, wodurch die Textureffekte stark gemindert werden können (vgl. Kap. 2.6.2). Hierbei zeigte sich ebenfalls ausschließlich die hexagonale 111 Linie. Daher kann davon ausgegangen werden, daß Textureffekte in diesem Zusammenhang keine Rolle spielen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden strukturelle Eigenschaften von Laves-Phasen mit Hilfe von Röntgenbeugungsmessungen unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen untersucht. Unter Ausnutzung der speziellen Eigenschaften von Synchrotronstrahlung im HASYLAB am DESY (Hamburg) war es möglich, auch sehr kleine strukturelle Änderungen zu messen. Diese sind gerade im Zusammenhang mit den magnetisch-strukturellen Wechselwirkungen bei magnetischen Laves-Phasen von Interesse.

Bei früheren Untersuchungen an verschiedenen Laves-Phasen unter Druck konnten nur in seltenen Fällen strukturelle Änderungen gefunden werden [Sa95]; allerdings war der betrachtete Druckbereich in diesen Arbeiten auch wesentlich kleiner.

In der vorliegenden Arbeit konnte der bei Raumtemperatur untersuchte Druckbereich zum Teil bis auf gut 100 GPa ausgedehnt werden, was eine erhebliche Erweiterung gegenüber den früheren Arbeiten bedeutet. Bei mehreren der kubischen C15-Verbindungen zeigen sich dabei charakteristische strukturelle Änderungen zur hexagonalen C14-Struktur, die zudem teilweise mit magnetischen Phasenübergängen einhergehen [Ru99]. Da diese Strukturänderung keine höhere Packungsdichte bewirkt, bleibt als Ursache für den Phasenübergang der Einfluß der elektronischen Verhältnisse.

Für diesen wichtigen Einfluß der elektronischen Gegebenheiten auf die Kristallstruktur bei Laves-Phasen, der neben den rein geometrischen Voraussetzungen letztendlich entscheidend ist [Sc64][Sc74], wurde bereits ein theoretisches Modell entworfen [JH76]. Beim Vergleich dieses Modells mit den Meßergebnissen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen zeigt sich jedoch, daß die ferromagnetischen Proben dem Modell zunächst nicht gehorchen. Der Grund hierfür könnte die unterschiedliche Auffüllung der "Spin-up" und "Spin-down" - Bänder bei ferromagnetischen Substanzen sein. Für YFe_2 , das ebenfalls zu dieser Gruppe gehört, konnte unter Druck ein verschmierter Phasenübergang von der kubischen C15-Struktur zur hexagonalen C14-Struktur gefunden werden, bei weiterer Druckerhöhung verschwindet der Ferromagnetismus [Ru99]. Die anderen in dieser Arbeit untersuchten kubischen ferromagnetischen Laves-Phasen zeigen - mit Ausnahme von TbFe_2 - die gleiche strukturelle Änderung wie YFe_2 . Ihr magnetisches Verhalten unter hohem Druck wurde jedoch bisher kaum untersucht. Einzig für GdFe_2 konnte bei Messungen bis 105 GPa gefunden werden, daß der Magnetismus bis zu diesem Maximaldruck erhalten bleibt.

In den C15 Laves-Phasen mit Kobalt konnte eine äußerst ungewöhnliche Systematik in den Zustandsdaten unter 10 GPa gefunden werden. Eine Erklärung war allerdings mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht eindeutig möglich. Jedoch könnten unter Umständen Röntgenbeugungsmessungen an LaCo_2 helfen, um zu klären, ob dieser Effekt auf einen Einfluß der 4f - Elektronen zurückzuführen ist. Vermutlich liegt die Ursache darin, daß die 3d-Delokalisation erst oberhalb eines Drucks von ca. 10 GPa eintritt.

Neben den Hochdruck-Röntgenbeugungsmessungen bei Raumtemperatur wurden auch temperaturabhängige Hochdruckmessungen durchgeführt. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Hochdruckzangen (Syassen-Holzapfel-Typ) lag die maximal erreichbare Temperatur bei ca. 400°C. Hiermit war es möglich, die Druckabhängigkeit des Curiepunktes von YFe_2 erstmals bis zu einem Druck von 15 GPa zu messen. Bei DyFe_2 wurde ein bisher unbekannter Phasenübergang in der Nähe des Curiepunktes entdeckt. Daher wäre es interessant, auch die anderen ferromagnetischen Laves-Phasen in der Nähe des Curiepunktes zu untersuchen. Weil hierzu allerdings extreme Temperaturen nötig sind, müßte eine Hochdruckzange aus einem passenden Material konstruiert werden, die zusätzlich aus experimentellen Gründen zwecks Verkürzung der Aufheiz- und Abkühlungszeit eine möglichst geringe Masse besitzen sollte. Eventuell könnte auch die gerade im Aufbau befindliche Laserheizung am Röntgenmeßplatz des HASYLAB in Hamburg für diese Hochtemperaturmessungen von Nutzen sein.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern somit neue Erkenntnisse im Hinblick auf Zusammenhänge zwischen magnetischen und strukturellen Eigenschaften bei Laves-Phasen. Da speziell die hier untersuchten Substanzen einen hohen Gehalt an

Übergangsmetallen, d.h. 3d-Elektronen besitzen, sind sie auch besonders interessant für Modellrechnungen zum Invar-Effekt, der genau hierauf basiert [Wa91], aber immer noch nicht komplett verstanden ist.

Literaturliste

- [BB73] M. Brouha, K.H.J. Buschow
J. Appl. Phys., 44, 1813 (1973)
- [Bi47] F. Birch,
Phys. Rev. 71, 809 (1947)
- [BC72] D. Bloch, F. Chaisse,
Compt. Rend. B 274 (1972)
- [DH92] N. H. Duc, T. D. Hien, P. E. Brommer, J. J. M. Franse
J. Magn. Mat. 104-107, 1252 (1992)
- [Di30] P. A. M. Dirac,
Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930)
- [Dw61] A. E. Dwight,
Trans. Am. Soc. Met. 53, 479 (1961)
- [ER58] R. P. Elliot, W. Rostoker,
Trans. Am. Soc. Met. 50, 617 (1958)
- [FP72] R. A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett, S. Block
Science 176, 284 (1972)
- [Gr87] W. Großhans,
Dissertation, Universität-GH Paderborn (1987)
- [Ha77] R. Haydock,
J. Phys. A, 10, 461 (1977)
- [HB98] R. Hauser, E. Bauer, E. Gratz
Phys. Rev. B, 57, 2904 (1998)
- [HM82] W. B. Holzapfel, W. May,
in AEPS 12, „*High-Pressure Research in Geophysics*“, ed. S. Akimoto
& M. M. Manghnani, d. Reidel Publ. Comp., London (1982)

- [Ho98] W. B. Holzapfel,
High Press. Res. 16, 81 (1998)
- [Ho91] W. B. Holzapfel,
Europhys. Lett., 16, 67 (1991)
- [Ho73] W. B. Holzapfel,
Deutsches Patent P2312507.7
- [HW87] H. Haken, H. C. Wolf
Atom- und Quantenphysik, Springer Verlag 1987
- [Ja83] A. Jayaraman,
Rev. Mod. Phys., 55, 64-108 (1983)
- [JH76] R. L. Johannes, R. Haydock, V. Heine
Phys. Rev. Lett. 36, 374 (1976)
- [Ke54] A. Keane,
Austr. J. Phys. 7, 322 (1954)
- [La56] R. Latter,
J. Chem. Phys. 24, 280 (1956)
- [Le58] H. W. Lewis,
Phys. Rev. 111, 1554 (1958)
- [Lu99] Jangang Lu,
laufende Dissertation, Universität-GH Paderborn
- [Lü99] R. Lübbbers,
laufende Dissertation, Universität-GH Paderborn
- [LW35] F. Laves, H. Witte,
Metallwirtschaft Wissenschaft Technik, 33 (1935)
- [Ma57] N. H. March,
Adv. Phys. 6, 1 (1957)
- [MB78] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg
J. Appl. Phys. 49, 3276 (1978)

- [MJ36] N. F. Mott, H. Jones,
The Theory of Metals and Alloys, London Oxford Univ. Press (1936)
- [MM83] L. C. Ming, M. H. Mangani
J. Appl. Phys. 54, 4390 (1983)
- [Mu37] F. D. Murnaghan,
Am. J. Math. 59, 235 (1937)
- [Ot97] J. W. Otto,
HASYLAB-Jahresbericht 1997, p. 1007
- [OV98] J. W. Otto, J. K. Vassiliou, G. Frommeyer
High Pressure Research 16, 45 (1998)
- [PB73] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett
J. Appl. Phys. 44, 5377 (1973)
- [Pe72] D. G. Pettifor,
Metallurgical Chemistry Symposium, 191-199 (1972)
- [Pe70] D. G. Pettifor,
J. Phys. C 3, 267 (1970)
- [PK86] W. Pohlit, G. Kraft
"Beschleuniger in der Großforschung", Arbeitsgemeinschaft der
Großforschungseinrichtungen, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1986
- [Po98] F. Porsch,
private Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse, 1998
- [Ru99] K. Rupprecht,
Diplomarbeit Universität-GH Paderborn 1999
- [Ru91] A. L. Ruoff,
XIII AIRAPT-International Conference on High Pressure Science and
Technology (1991)
- [Sa95] P. Ch. Sahu,
High Pressure Research 13, 295 (1995)
- [Sc64] K. Schubert,
Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer Verlag (1964)

- [Sc74] G. Schulze,
Metallphysik, Akademie-Verlag 1974
- [Se96] M. Seipel,
Diplomarbeit Universität-GH Paderborn (1996)
- [SH75] K. Syassen, W. B. Holzapfel,
Europhys. Conf. Abstr. 1A, 75 (1975)
- [Si93] A. K. Singh,
J. Appl. Phys, 73, 9 (1993)
- [SK74] A. K. Singh, G. L. Kennedy,
J. Appl. Phys. 45, 4686, (1974)
- [St99] M. Strecker,
laufende Dissertation, Universität-GH Paderborn
- [Ta71] K. N. R. Taylor,
Adv. Phys. 20, 551 (1971)
- [To88] E. Yu. Tonkov,
High Pressure Phase Transformations, Volume 1 (1988) Gordon and Breach Science Publishers
- [VB71] J. Voiron, D. Bloch,
J. Physique 32, 949 (1971)
- [VF86] P. Vinet, J. Ferrante, J. R. Smith, J. H. Rose,
J. Phys. C 19, L476 (1986)
- [Vi97] P. Villars,
Pearsons Handbook, ASM International (1997)
- [Wa91] E. F. Wassermann,
J. of Magn. Magn. Mat. 100, 346-362, (1991)
- [We94] S. Weber,
Diplomarbeit, Universität-GH Paderborn (1994)
- [We95] C. Weißmantel,
Grundlagen der Festkörperphysik, Johann Ambrosius Barth Verlag,
1995

-
- [WF99] R. Wu, A. J. Freeman,
J. of Magn. Magn. Mat. 200, 498-514, (1999)
- [Wi96] M. Winzenick,
Dissertation, Universität-GH Paderborn (1996)
- [WP94] S. Weber, F. Porsch, W. B. Holzapfel,
Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB Jahresbericht
(1994) S. 961

Anhang

Im folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Meßdaten tabellarisch aufgelistet. Die zugehörigen Original-Meßdateien wurden größtenteils am HASYLAB (Hamburger Synchrotron - Labor) in Hamburg und zu einem kleinen Teil am in Kap. 2.2 beschriebenen Röntgenbeugungsmeßplatz in Paderborn aufgenommen. Sie sind in der Arbeitsgruppe Holzapfel, Universität - Gesamthochschule Paderborn, auf verschiedenen Datenträgern gesichert, die Erläuterung der Meßreihen findet sich in den HASYLAB-Logbüchern vom Zeitraum Mai 1995 bis November 1997.

YMn₂

Messung	p in GPa	a in pm	c in pm	V in nm ³	Struktur
1	0,5	767,3		0,4518	C15
1	1,1	763,7		0,4455	C15
1	2,0	755,9		0,4319	C15
1	3,9	748,5		0,4194	C15
1	8,3	740,2		0,4056	C15
1	11,4	733,2		0,3942	C15
1	16,2	511,2	871,9	0,1889	C14
1	20,4	505,1	861,5	0,1822	C14
1	25,0	500,4	853,5	0,1772	C14
1	30,0	495,5	845,1	0,1720	C14
1	35,2	490,8	837,1	0,1672	C14
2	3,5	752,3		0,4257	C15
2	9,1	737,0		0,4002	C15
2	12,0	730,4		0,3897	C15
2	17,0	507,3	865,2	0,1846	C14
2	28,5	498,0	849,4	0,1747	C14
2	39,0	490,2	836,2	0,1666	C14
2	48,0	484,6	826,5	0,1610	C14
3	0	767,3		0,4518	C15
3	4,1	747,8		0,4182	C15
3	6,5	738,8		0,4033	C15
3	14,9	725,9		0,3824	C15
3	22,9	505,8	862,7	0,1830	C14
3	32,2	498,5	850,3	0,1752	C14
3	38,0	492,9	840,6	0,1693	C14
3	44,0	489,6	835,1	0,1660	C14
3	35,0	497,2	848,1	0,1739	C14
3	26,0	503,2	858,2	0,1802	C14
3	17,9	513,1	875,1	0,1910	C14
3	12,9	518,6	884,5	0,1972	C14
3	8,8	741,7		0,4081	C15

GdMn₂

Messung	p in GPa	a in pm	V in nm ³	Struktur
1	0,8	770,1	0,4568	C15
1	1,1	768,1	0,4532	C15
1	1,5	764,6	0,4471	C15
1	2,1	761,5	0,4416	C15
1	2,8	758,4	0,4362	C15
1	3,9	756,5	0,4329	C15
1	4,7	752,6	0,4263	C15
1	5,9	751,9	0,4252	C15
1	6,7	749,4	0,4209	C15
1	10,1	742,1	0,4086	C15
1	12,1	739,3	0,4040	C15
2	0	774,5	0,4647	C15
2	0,6	770,8	0,4579	C15
2	1,0	771,0	0,4583	C15
2	1,3	766,9	0,4510	C15
2	1,9	764,8	0,4474	C15
2	3,4	759,8	0,4387	C15

TbMn₂

Messung	p in GPa	a in pm	V in nm ³	Struktur
1	1,2	768,8	0,4544	C15
1	1,5	766,9	0,4511	C15
1	2,1	765,5	0,4485	C15
1	2,7	763,5	0,4451	C15
1	3,5	760,6	0,4400	C15
1	4,0	757,8	0,4352	C15
1	5,2	755,7	0,4316	C15
1	6,1	753,9	0,4285	C15
1	7,7	750,1	0,4220	C15
1	8,8	748,9	0,4200	C15
1	9,9	746,8	0,4165	C15
1	11,3	744,0	0,4119	C15
1	13,9	738,6	0,4030	C15
1	16,1	734,1	0,3956	C15
1	19,8	729,2	0,3878	C15
1	23,6	723,3	0,3785	C15
1	28,2	716,2	0,3674	C15
1	31,4	713,7	0,3636	C15
1	37,3	706,8	0,3531	C15
1	40,6	703,3	0,3479	C15
1	47,7	700,8	0,3442	C15
1	52,0	694,7	0,3353	C15
1	57,0	682,8	0,3233	C15
1	61,0	686,7	0,3239	C15
1	70,0	682,2	0,3175	C15

DyMn₂

Messung	p in GPa	a in pm	V in nm ³	Struktur
1	7,6	736,2	0,3989	C15
1	15,5	725,1	0,3813	C15
1	23,6	712,8	0,3622	C15
1	24,6	711,8	0,3606	C15
1	29,3	707,7	0,3544	C15
1	33,9	701,8	0,3456	C15
1	45,1	690,9	0,3299	C15
1	48,5	689,0	0,3271	C15
1	58,9	681,8	0,3169	C15
1	60,8	680,6	0,3152	C15

PrCo₂

Messung	p in GPa	a in pm	V in nm ³	Struktur
1	1,4	729,7	0,3885	C15
1	4,1	726,5	0,3834	C15
1	6,9	723,8	0,3792	C15
1	9,1	723,9	0,3793	C15
1	11,5	716,1	0,3673	C15
2	0	730,8	0,3903	C15
2	0,7	728,0	0,3858	C15

2	2,3	726,2	0,3829	C15
2	3,8	724,2	0,3798	C15
2	5,8	724,3	0,3800	C15
2	7,4	726,1	0,3828	C15
2	8,2	725,3	0,3815	C15
2	8,9	722,6	0,3774	C15
2	10,1	721,8	0,3761	C15
2	11,4	719,7	0,3727	C15
2	13,0	717,6	0,3695	C15
2	14,4	715,8	0,3667	C15
2	16,0	712,2	0,3613	C15
2	17,9	707,6	0,3542	C15
2	19,7	706,1	0,3521	C15
2	22,0	700,5	0,3437	C15
2	23,5	697,8	0,3397	C15
2	25,1	695,1	0,3358	C15
2	26,0	695,1	0,3358	C15
2	27,6	691,3	0,3303	C15
2	29,3	687,5	0,3250	C15
2	31,3	686,1	0,3229	C15
2	30,2	686,8	0,3239	C15
2	31,4	686,1	0,3229	C15
2	33,7	682,1	0,3174	C15
2	35,0	679,6	0,3139	C15
2	33,4	682,2	0,3174	C15
2	37,4	676,0	0,3090	C15
3	0	731,0	0,3906	C15
3	1	727,4	0,3849	C15
3	1,9	725,6	0,3821	C15
3	4,6	725,0	0,3812	C15
3	6,2	724,5	0,3803	C15
3	7,5	724,7	0,3806	C15
3	9,4	723,6	0,3789	C15
3	11,8	719,1	0,3719	C15
3	14,3	714,4	0,3646	C15
3	17,4	708,6	0,3559	C15
3	21,0	702,6	0,3468	C15
3	26,1	695,2	0,3360	C15
3	28,6	688,4	0,3263	C15
3	30,7	684,5	0,3207	C15
3	35,3	678,8	0,3128	C15
4	0	731,3	0,3910	C15
4	60,0	655,2	0,2813	C15
4	74,0	644,6	0,2678	C15
4	59,0	652,4	0,2777	C15
4	48,0	667,1	0,2969	C15
5	0	732,1	0,3923	C15
5	45,0	670,1	0,3009	C15
5	49,0	666,1	0,2956	C15
5	41,0	674,5	0,3068	C15
5	40,0	675,2	0,3078	C15
6	0	731,1	0,3908	C15
6	1,4	729,6	0,3883	C15
6	4,8	724,3	0,3800	C15
6	7,9	723,8	0,3792	C15
6	9,9	723,2	0,3783	C15
6	13,1	716,7	0,3681	C15
6	16,7	711,3	0,3598	C15

6	21,9	700,2	0,3433	C15
6	26,1	690,5	0,3293	C15
6	33,0	681,4	0,3164	C15
6	32,0	686,1	0,3229	C15
6	31,4	687,2	0,3245	C15
6	28,2	693,2	0,3331	C15
6	25,8	692,5	0,3320	C15
6	22,5	702,3	0,3463	C15
6	19,5	709,1	0,3566	C15
6	14,8	715,8	0,3668	C15
6	13,6	719,9	0,3730	C15
6	7,0	726,3	0,3832	C15
6	4,6	726,2	0,3830	C15
6	1,6	727,1	0,3844	C15
6	0	728,3	0,3863	C15

NdCo₂

Messung	p in GPa	a in pm	V in nm ³	Struktur
1	13,6	722,3	0,3768	C15
1	16,5	713,9	0,3639	C15
1	21,0	705,9	0,3517	C15
1	24,7	699,7	0,3424	C15
1	27,4	695,7	0,3367	C15
1	30,6	696,6	0,3381	C15
1	33,5	693,9	0,3341	C15
1	36,7	682,8	0,3183	C15
1	39,4	684,0	0,3200	C15
1	43,3	679,4	0,3134	C15
1	47,5	671,9	0,3034	C15
1	52,9	675,8	0,3086	C15
1	0	731,7	0,3917	C15
2	0	731,3	0,3911	C15
2	0,1	731,0	0,3907	C15
2	0,3	730,6	0,3899	C15
2	1,0	728,9	0,3872	C15
2	1,7	727,9	0,3856	C15
2	3,7	724,8	0,3808	C15
2	4,1	724,5	0,3804	C15
2	5,1	725,7	0,3821	C15
2	5,6	728,2	0,3862	C15
2	6,6	728,1	0,3861	C15
2	7,8	727,8	0,3855	C15
2	9,1	725,9	0,3825	C15
2	10,3	723,3	0,3784	C15
2	12,3	721,6	0,3757	C15
3	0	730,2	0,3893	C15
3	1,6	728,7	0,3869	C15
3	3,8	726,2	0,3830	C15
3	4,4	726,3	0,3832	C15
3	5,2	726,1	0,3829	C15
3	6,0	726,2	0,3830	C15
3	7,4	726,5	0,3834	C15
3	8,5	725,8	0,3824	C15
3	9,5	726,0	0,3826	C15
3	10,4	725,0	0,3811	C15

3	11,5	724,2	0,3798	C15
3	12,1	722,6	0,3774	C15
3	15,4	718,9	0,3715	C15
3	19,0	711,4	0,3600	C15
3	22,8	705,3	0,3508	C15
3	29,2	696,6	0,3380	C15
3	37,6	685,2	0,3217	C15

SmCo₂

Messung	p in GPa	a in pm	V in nm ³	Struktur
1	10,5	719,5	0,3724	C15
1	13,8	712,9	0,3624	C15
1	17,3	711,2	0,3598	C15
1	19,6	708,3	0,3553	C15
1	23,0	702,1	0,3461	C15
1	26,7	698,7	0,3411	C15
1	30,0	694,1	0,3344	C15
1	34,9	687,3	0,3247	C15
1	38,2	683,5	0,3193	C15
1	45,0	676,6	0,3097	C15
1	48,7	674,1	0,3063	C15
1	52,0	668,9	0,2993	C15
2	0	726,3	0,3832	C15
2	1	723,3	0,3783	C15
2	2,8	720,2	0,3736	C15
2	4,3	721,7	0,3760	C15
2	6,1	719,0	0,3717	C15
2	8,6	717,7	0,3697	C15
2	12,5	715,5	0,3662	C15
2	16,5	710,9	0,3593	C15
2	19,9	703,8	0,3486	C15
2	23,5	699,3	0,3419	C15
2	27,1	693,9	0,3340	C15
2	30,2	691,6	0,3308	C15
2	33,8	687,0	0,3242	C15
2	36,3	682,9	0,3184	C15
2	34,1	685,5	0,3221	C15
2	28	694,6	0,3351	C15
2	18,9	706,5	0,3526	C15
2	10,3	715,7	0,3665	C15
2	0,0	725,9	0,3824	C15
3	0,0	726,3	0,3832	C15
3	1,7	723,5	0,3788	C15
3	2,6	721,0	0,3749	C15
3	3,4	722,0	0,3764	C15
3	4,3	721,4	0,3755	C15
3	4,9	721,5	0,3756	C15
3	5,9	720,8	0,3745	C15
3	6,9	718,6	0,3711	C15
3	9,9	715,3	0,3661	C15
3	13,9	708,9	0,3563	C15
3	16,5	705,2	0,3508	C15
3	21,4	698,0	0,3400	C15
3	29,9	783,8	0,4816	C15

TbCo₂

Messung	p in GPa	a in pm	V in nm ³	Struktur
1	0,0	721,5	0,3756	C15
1	1,4	720,2	0,3735	C15
1	4,7	718,3	0,3706	C15
1	7,2	713,5	0,3633	C15
1	9,4	712,0	0,3609	C15
1	13,3	707,1	0,3536	C15
1	16,2	705,9	0,3518	C15
1	19,3	702,5	0,3467	C15
1	22,1	698,5	0,3407	C15
1	30,0	688,0	0,3256	C15
1	34,0	681,1	0,3160	C15
2	0,0	721,1	0,3750	C15
2	1	718,7	0,3713	C15
2	3	715,2	0,3658	C15
2	5,2	713,0	0,3625	C15
2	7,2	713,1	0,3627	C15
2	8,4	712,8	0,3622	C15
2	9,6	712,0	0,3609	C15
2	10,7	710,4	0,3584	C15
2	10,9	709,3	0,3569	C15
2	12,2	707,5	0,3542	C15
2	14,0	706,3	0,3523	C15
2	15,6	703,6	0,3483	C15
2	17,5	701,8	0,3457	C15
2	19,2	699,7	0,3425	C15
2	21,2	697,6	0,3394	C15
2	23,0	694,7	0,3353	C15
2	25	692,8	0,3325	C15
2	27,0	689,9	0,3283	C15
2	30,0	686,3	0,3232	C15

ScFe₂

Messung	p in GPa	a in pm	c in pm	V in nm ³	Struktur
1	0,0	498,5	814,3	0,1752	C14
1	1,5	497,2	812,8	0,1740	C14
1	2,8	495,8	810,8	0,1726	C14
1	4,2	493,2	808,3	0,1703	C14
1	6,0	491,8	807,2	0,1691	C14
1	8,3	488,5	806,5	0,1667	C14
1	11,0	489,5	803,2	0,1667	C14
1	14,7	486,5	800,5	0,1641	C14
1	21,0	481,9	788,5	0,1586	C14
1	26,3	473,3	782,8	0,1519	C14
1	31,4	472,6	775,2	0,1499	C14
1	34,9	468,6	768,7	0,1462	C14
1	41	465,5	764,8	0,1435	C14
2	0	495,5	808,1	0,1718	C14
2	1,0	494,0	806,5	0,1705	C14
2	2,4	492,1	804,3	0,1687	C14
2	3,7	490,4	801,4	0,1669	C14
2	7,1	487,4	798,8	0,1644	C14

2	9,8	487,6	797,2	0,1641	C14
2	12,6	486,1	796,8	0,1630	C14
2	15,1	484,7	794,9	0,1617	C14
2	19,1	483,9	788,9	0,1600	C14
2	23,6	480,3	785,2	0,1569	C14
2	31,1	474,6	771,9	0,1506	C14
2	36,0	473,8	774,0	0,1505	C14
3	0,0	495,4	810,4	0,1722	C14
3	2,0	493,7	807,5	0,1705	C14
3	6	491,0	805,7	0,1682	C14
3	10,2	486,4	798,1	0,1635	C14
3	11,4	487,8	798,0	0,1645	C14
3	11,9	487,1	795,6	0,1635	C14
3	14,3	480,3	787,2	0,1573	C14
3	27,2	469,1	771,1	0,1469	C14
4	0,0	494,2	808,4	0,1710	C14
4	5,5	487,8	798,5	0,1645	C14
4	7,7	486,6	796,3	0,1633	C14
4	8,9	486,1	794,0	0,1625	C14
4	9,7	486,6	792,6	0,1625	C14
4	10,5	485,1	792,3	0,1615	C14
4	11,6	485,3	792,4	0,1616	C14
4	12,8	483,1	792,2	0,1602	C14
4	13,9	484,4	787,7	0,1601	C14
4	16,2	482,2	788,3	0,1587	C14
4	19,0	478,2	786,0	0,1557	C14
4	21,9	475,7	782,9	0,1534	C14
4	24,8	472,8	778,9	0,1508	C14
4	27,6	473,2	775,2	0,1503	C14
4	31,1	470,7	767,8	0,1473	C14
4	34,6	466,3	768,4	0,1447	C14
4	40	462,6	761,5	0,1411	C14
5	0	495,4	806,8	0,1720	C14
5	7,5	491,0	796,9	0,1665	C14
5	8,1	489,3	796,0	0,1651	C14
5	8,3	488,6	795,7	0,1645	C14
5	9,3	487,6	794,3	0,1635	C14
5	9,5	487,8	794,2	0,1636	C14
5	9,9	486,9	793,4	0,1629	C14
5	10,2	487,6	794,0	0,1635	C14
5	10,8	486,6	792,3	0,1625	C14
5	11,2	485,9	791,9	0,1619	C14
5	12,1	485,4	790,3	0,1612	C14
5	13	485,0	789,4	0,1608	C14
5	14,1	483,5	787,4	0,1594	C14
5	15,7	482,0	785,4	0,1580	C14
5	16,9	481,0	784,0	0,1571	C14
5	18,8	478,4	782,5	0,1551	C14
5	20,8	477,8	780,8	0,1544	C14
5	22,8	475,5	778,3	0,1524	C14
5	25,5	473,4	775,5	0,1505	C14
5	28,8	470,7	772,8	0,1483	C14
5	30,5	469,3	770,5	0,1469	C14
5	32,2	468,1	769,0	0,1459	C14
5	34,3	466,0	766,0	0,1441	C14
5	35,8	465,6	765,2	0,1437	C14
6	0	497,6	811,9	0,1741	C14
6	2,6	493,9	805,0	0,1701	C14

6	3,9	492,3	801,3	0,1682	C14
6	6,5	490,4	804,7	0,1676	C14
6	8,2	490,5	803,3	0,1674	C14
6	9,9	489,3	800,2	0,1659	C14
6	13,0	487,2	796,9	0,1638	C14
6	17,8	483,3	791,3	0,1600	C14
6	20,8	481,6	789,0	0,1585	C14
6	22,6	480,0	788,7	0,1574	C14
7	43,0	464,3	763,3	0,1425	C14
7	58,0	457,3	752,2	0,1363	C14
7	73,0	450,9	743,7	0,1309	C14
8	60,0	458,7	755,1	0,1376	C14
8	70,0	456,0	748,7	0,1348	C14

TiFe₂

Messung	p in GPa	a in pm	c in pm	V in nm ³	Struktur
1	0	479,3	781,0	0,1554	C14
1	1,8	478,8	782,7	0,1554	C14
1	3,8	477,9	784,2	0,1551	C14
1	5	479,3	781,3	0,1554	C14
1	9,1	475,2	781,9	0,1529	C14
1	18,1	466,2	763,9	0,1438	C14
1	28,9	458,8	746,7	0,1361	C14
1	35	453,3	741,1	0,1319	C14
1	48,7	447,9	733,4	0,1274	C14
1	48	446,2	731,9	0,1262	C14
1	53,3	445,0	730,8	0,1253	C14
2	0	479,6	780,9	0,1556	C14
2	0,6	477,7	780,8	0,1543	C14
2	1,1	477,2	779,6	0,1537	C14
2	2,4	476,0	777,7	0,1526	C14
2	3,5	475,0	776,6	0,1518	C14
2	5,7	474,2	776,3	0,1512	C14
2	7,5	473,4	774,4	0,1503	C14
2	9,3	472,0	773,4	0,1492	C14
2	11,1	471,1	771,5	0,1483	C14
2	14,1	469,2	768,4	0,1465	C14
2	18,1	466,8	766,3	0,1446	C14
2	20	464,3	762,5	0,1424	C14
2	23,4	462,3	758,5	0,1404	C14
2	27,5	460,5	754,9	0,1387	C14
2	30,4	458,3	752,0	0,1368	C14
2	36,4	454,3	744,2	0,1330	C14
3	0	479,0	782,6	0,1555	C14
3	1,9	478,8	782,6	0,1554	C14
3	3,3	478,6	779,2	0,1545	C14
3	5	477,8	777,8	0,1538	C14
3	14,8	470,2	768,3	0,1471	C14
3	15,9	467,8	767,0	0,1454	C14
3	17,9	466,1	763,1	0,1436	C14
3	19,6	465,0	761,3	0,1426	C14
3	21,6	463,3	758,3	0,141	C14
3	23,9	461,6	756,1	0,1395	C14
3	26,2	459,6	753,1	0,1378	C14
3	27,6	459,3	750,8	0,1372	C14

3	30,8	456,1	747,2	0,1346	C14
3	32	456,3	745,3	0,1344	C14
3	34,6	454,8	743,9	0,1333	C14
3	36,4	453,5	740,8	0,1320	C14

YFe₂

Messung	p in GPa	a in pm	c in pm	V in nm ³	Struktur
1	0	737,0		0,4003	C15
1	2	732,4		0,3929	C15
1	5,3	727,6		0,3852	C15
1	6,8	726,1		0,3828	C15
1	8,5	725,2		0,3814	C15
1	10,6	721,5		0,3756	C15
1	14,3	716,0		0,3670	C15
1	17,6	502,2	856,5	0,1791	C14
1	22	498,1	849,5	0,1748	C14
1	30	491,4	838,2	0,1679	C14
1	34,4	487,1	830,7	0,1634	C14
2	0	735,6		0,3980	C15
2	0,8	733,9		0,3953	C15
2	2,6	730,4		0,3896	C15
2	3,6	729,1		0,3876	C15
2	4	728,4		0,3864	C15
2	4,7	728,8		0,3870	C15
2	5	729,4		0,3880	C15
2	12,7	717,3		0,3691	C15
3	0	735,3		0,3976	C15
3	1,9	731,0		0,3907	C15
3	4,5	725,8		0,3824	C15
3	5,9	723,7		0,3790	C15
3	8,4	719,4		0,3723	C15
3	12,1	713,7		0,3636	C15
3	17,9	498,7	850,6	0,1755	C14
3	23,9	493,9	842,4	0,1704	C14
3	0	736,4		0,3994	C15
4	0	736,7		0,3998	C15
4	0	735,9		0,3985	C15
4	0,4	735,7		0,3981	C15
4	0,8	735,1		0,3972	C15
4	1,1	734,5		0,3963	C15
4	1,7	732,6		0,3932	C15
4	2	731,1		0,3908	C15
4	2,4	730,5		0,3899	C15
4	3,1	728,9		0,3872	C15
4	4,4	727,0		0,3843	C15
4	5,4	725,9		0,3824	C15
4	6,6	725,3		0,3816	C15
4	7,6	725,2		0,3814	C15
4	8,2	725,2		0,3814	C15
4	9	722,7		0,3774	C15
4	9,4	722,7		0,3774	C15
4	10,3	721,6		0,3758	C15
4	10,9	721,5		0,3756	C15
4	12	718,7		0,3712	C15
4	14,5	716,4		0,3676	C15

4	16,8	504,7	860,9	0,1819	C14
4	18,2	503,2	858,3	0,1803	C14
4	20,7	501,2	854,8	0,1781	C14
4	23	499,1	851,3	0,1759	C14
4	24,9	497,7	848,8	0,1744	C14
4	27,6	495,6	845,3	0,1722	C14
4	30,9	493,0	840,9	0,1695	C14
4	33,3	490,5	836,6	0,1669	C14
4	36,3	488,3	832,9	0,1647	C14
4	19,7	502,2	856,5	0,1791	C14
4	16,1	506,1	863,2	0,1833	C14
4	11,8	720,5		0,3741	C15
4	6,8	729,7		0,3885	C15
4	0	738,5		0,4028	C15
5	0	738,0		0,4019	C15
5	0	736,1		0,3988	C15
5	16,9	504,3	860,2	0,1814	C14
5	37,6	488,6	833,4	0,1650	C14
5	43,5	483,0	823,7	0,1593	C14
5	51	478,4	815,9	0,1548	C14
5	60	474,5	809,3	0,1511	C14
6	0	736,3		0,3992	C15
6	7,5	725,6		0,3820	C15
6	13,6	717,2		0,3689	C15
6	20,4	499,8	852,4	0,1766	C14
6	31,7	490,2	836,0	0,1666	C14
6	46,6	479,7	818,2	0,1561	C14
6	64	471,4	803,9	0,1482	C14
7	102	458,9	782,7	0,1373	C14

GdFe₂

Messung	p in GPa	a in pm	c in pm	V in nm ³	Struktur
1	0	738,0		0,4019	C15
1	1,5	735,4		0,3978	C15
1	4,4	729,3		0,3880	C15
1	6,4	726,7		0,3838	C15
1	8	724,2		0,3798	C15
1	9,4	722,9		0,3778	C15
1	10,4	721,7		0,3759	C15
1	11	720,3		0,3737	C15
1	12,4	718,2		0,3704	C15
1	14,2	714,8		0,3652	C15
1	16,9	710,7		0,3589	C15
1	20	704,9		0,3503	C15
1	22,6	700,5		0,3437	C15
1	25,3	696,0		0,3371	C15
1	30,1	690,7		0,3295	C15
1	32,2	688,4		0,3262	C15
1	0	739,3		0,4040	C15
2	0	741,3		0,4074	C15
2	2	736,2		0,3990	C15
2	3,6	734,2		0,3961	C15
2	6,9	733,4		0,3944	C15
2	8,3	732,0		0,3923	C15
2	10,2	726,4		0,3833	C15

2	12	723,0		0,3780	C15
2	14,2	720,3		0,3737	C15
3	0	742,3		0,4090	C15
3	2,4	732,0		0,3922	C15
3	4,6	728,6		0,3868	C15
3	6,3	726,2		0,3830	C15
3	8,8	721,2		0,3751	C15
3	12,3	713,8		0,3637	C15
3	15,7	711,2		0,3597	C15
4	4	734,2		0,3958	C15
4	8,6	727,4		0,3849	C15
4	14,2	714,6		0,3649	C15
4	17,9	709,0		0,3565	C15
4	22,6	704,3		0,3493	C15
4	29,2	697,1		0,3387	C15
4	39	686,5		0,3235	C15
5	0	738,5		0,4027	C15
5	4,1	729,5		0,3882	C15
5	11,4	721,0		0,3747	C15
5	19,1	709,5		0,3572	C15
5	27,9	697,6		0,3394	C15
5	33,7	692,3		0,3318	C15
5	41,8	685,8		0,3225	C15
5	45,8	680,3		0,3148	C15
5	56,3	476,3	812,4	0,1528	C14
5	60,5	474,0	808,4	0,1506	C14
5	64,5	471,4	804,1	0,1482	C14
6	75	465,4	793,8	0,1426	C14
7	0	739,3		0,4041	C15
7	32	697,2		0,3389	C15
7	47	684,4		0,3205	C15
7	46	683,9		0,3199	C15
7	46	683,7		0,3196	C15
7	34	690,6		0,3293	C15
7	33	696,5		0,3379	C15
7	26	705,2		0,3507	C15
7	18	712,2		0,3612	C15
7	8	729,5		0,3882	C15
7	0	735,0		0,3971	C15

TbFe₂

Messung	p in GPa	a in pm	V in nm ³	Struktur
1	4	727,5	0,3851	C15
1	4,4	728,8	0,3871	C15
1	9,1	719,8	0,3730	C15
1	9,5	720,9	0,3746	C15
1	12,2	719,5	0,3725	C15
1	13,5	716,4	0,3677	C15
1	14,3	714,3	0,3644	C15
1	17,8	710,7	0,3590	C15
2	0	734,8	0,3968	C15
2	1,7	730,2	0,3894	C15
2	2,4	728,9	0,3873	C15
2	3,8	727,5	0,3851	C15
2	4,3	726,6	0,3836	C15

2	5,1	725,6	0,3820	C15
2	4,7	722,7	0,3774	C15
2	5,9	721,2	0,3750	C15
3	1,7	730,9	0,3904	C15
3	1,8	731,2	0,3909	C15
3	2,6	730,0	0,3890	C15
3	1,5	730,9	0,3904	C15
3	4,3	725,3	0,3815	C15
3	5,1	724,5	0,3803	C15
3	5,1	722,7	0,3774	C15
3	7,2	718,4	0,3708	C15
3	8,2	720,2	0,3736	C15
3	8,7	717,9	0,3700	C15
3	15,7	710,6	0,3588	C15
3	18,9	709,4	0,3570	C15
3	22,5	704,5	0,3497	C15
4	0	735,0	0,3971	C15
4	0,1	734,8	0,3967	C15
4	0,5	734,2	0,3957	C15
4	0,5	733,1	0,3940	C15
4	1,2	732,4	0,3928	C15
4	1,5	733,1	0,3940	C15
4	2,6	730,3	0,3895	C15
4	3,2	730,0	0,3889	C15
4	4,1	728,3	0,3863	C15
4	4,9	726,2	0,3830	C15
4	5,5	726,4	0,3833	C15
4	5,7	724,7	0,3806	C15
4	6,3	724,5	0,3802	C15
4	6,5	726,3	0,3831	C15
4	7,3	723,9	0,3794	C15
4	7,5	722,9	0,3778	C15
4	7,9	722,1	0,3765	C15
4	8,1	721,0	0,3748	C15
4	8,5	723,2	0,3782	C15
4	8,9	722,6	0,3773	C15
4	9,1	722,6	0,3773	C15
4	9,5	721,3	0,3753	C15
4	9,7	722,2	0,3766	C15
4	10,2	722,4	0,3770	C15
4	10,8	720,0	0,3733	C15
4	11,4	720,0	0,3732	C15
4	12,1	720,0	0,3732	C15
4	12,5	719,2	0,3732	C15
4	13	719,4	0,3723	C15
4	13,9	717,1	0,3688	C15
4	14,1	717,0	0,3686	C15
4	14,8	714,7	0,3651	C15
4	15,3	713,8	0,3636	C15
4	15,7	713,8	0,3637	C15
4	16,4	711,9	0,3607	C15
4	17,1	710,7	0,3590	C15
4	18,1	709,1	0,3566	C15
4	18,8	709,6	0,3573	C15
4	20,1	708,0	0,3550	C15
4	21,6	705,8	0,3516	C15
4	24,4	702,7	0,3470	C15
4	27,1	699,7	0,3426	C15

4	31,1	695,7	0,3368	C15
4	34,3	692,1	0,3316	C15
4	17,3	711,6	0,3604	C15
4	16,3	712,2	0,3612	C15
4	15,4	713,3	0,3629	C15
4	14,9	713,9	0,3639	C15
4	14,5	715,3	0,3660	C15
4	13,5	714,9	0,3654	C15
4	13,5	714,7	0,3651	C15
4	12,7	715,4	0,3662	C15
4	12,4	720,5	0,3740	C15
4	11,3	718,4	0,3708	C15
4	10,5	719,3	0,3722	C15
4	9	722,1	0,3765	C15
4	6,6	726,0	0,3826	C15
4	5,4	728,3	0,3863	C15
4	0,2	735,6	0,3980	C15
4	0	735,4	0,3978	C15
5	10,5	719,2	0,3720	C15
5	19,1	706,9	0,3533	C15
5	41,1	680,7	0,3155	C15
5	47,1	673,2	0,3051	C15
5	49,7	671,5	0,3028	C15
5	54	668,7	0,2990	C15
5	60,9	664,7	0,2937	C15
5	67,8	661,2	0,2891	C15
5	73,7	657,9	0,2847	C15
5	77	657,3	0,2840	C15

DyFe₂

Messung	p in GPa	a in pm	c in pm	V in nm ³	Struktur
1	0	727,9		0,3857	C15
1	0,4	726,5		0,3834	C15
1	4	721,2		0,3751	C15
1	6,3	719,1		0,3718	C15
1	5,4	718,0		0,3702	C15
1	7,9	716,8		0,3683	C15
1	11	713,3		0,3629	C15
1	13,1	709,2		0,3567	C15
1	22,6	700,8		0,3442	C15
1	28,2	696,2		0,3375	C15
1	29,1	690,7		0,3295	C15
2	0	733,3		0,3944	C15
2	1,9	730,2		0,3893	C15
2	2,6	729,3		0,3879	C15
2	4,3	728,1		0,3859	C15
2	5,7	726,5		0,3835	C15
2	6,5	724,2		0,3799	C15
2	7,1	719,0		0,3717	C15
2	7,8	720,9		0,3747	C15
2	8,4	718,9		0,3716	C15
2	9,7	719,1		0,3719	C15
2	11,2	713,2		0,3628	C15
2	16	709,0		0,3564	C15
2	19,7	706,6		0,3528	C15

2	27,7	696,5		0,3379	C15
2	29,9	691,1		0,3301	C15
2	24,3	701,0		0,3445	C15
2	38,2	484,7	826,6	0,1610	C14
2	34,4	487,1	830,7	0,1634	C14
2	32,9	487,8	831,9	0,1641	C14
2	45,5	478,6	816,3	0,1550	C14
2	50,5	475,7	811,4	0,1523	C14
2	56,1	473,5	807,7	0,1502	C14
2	63,2	470,3	802,1	0,1471	C14
2	62	471,2	803,7	0,1480	C14
2	71,7	467,2	796,8	0,1442	C14
3	0	732,4		0,3928	C15
3	0,5	732,2		0,3926	C15
3	2,7	727,4		0,3848	C15
3	5,4	722,3		0,3769	C15
3	7,5	723,3		0,3784	C15
3	8,6	720,1		0,3733	C15
3	10,5	719,7		0,3727	C15
3	14,2	713,3		0,3630	C15
3	17,5	709,0		0,3563	C15
3	23,5	701,9		0,3457	C15
3	29,2	693,4		0,3334	C15
3	32,9	487,8	831,9	0,1641	C14
3	43,6	481,3	821,0	0,1577	C14
3	40	484,2	825,8	0,1605	C14
3	52,7	475,7	811,4	0,1523	C14
3	56	474,0	808,5	0,1507	C14
3	58,7	472,9	806,6	0,1496	C14
3	62,7	470,9	803,1	0,1476	C14
3	67,6	469,0	799,8	0,1458	C14

HoFe₂

Messung	p in GPa	a in pm	c in pm	V in nm ³	Struktur
1	0	731,0		0,3906	C15
1	0,2	730,6		0,3900	C15
1	1,7	727,6		0,3852	C15
1	2,8	725,4		0,3817	C15
1	3,7	723,2		0,3783	C15
1	4,1	722,5		0,3771	C15
1	5,1	720,1		0,3733	C15
1	6,3	719,4		0,3723	C15
1	7,1	717,4		0,3692	C15
1	7,7	719,0		0,3717	C15
1	9	716,1		0,3673	C15
1	9,6	714,7		0,3651	C15
1	10,3	713,7		0,3635	C15
1	11,4	710,9		0,3593	C15
1	12,9	708,6		0,3558	C15
1	15,3	707,8		0,3546	C15
1	16,7	707,4		0,3539	C15
1	18,9	702,8		0,3471	C15
1	19,9	699,4		0,3421	C15
1	25,1	697,9		0,3399	C15
1	27,6	695,2		0,3360	C15

1	25,4	696,7		0,3381	C15
1	31,1	688,4		0,3262	C15
1	35,3	686,2		0,3231	C15
1	39,1	683,9		0,3198	C15
1	40,7	483,2	824,2	0,1596	C14
1	42,7	481,3	821,0	0,1578	C14
1	45,1	480,2	819,0	0,1566	C14
1	47,6	478,3	815,8	0,1547	C14
1	49,7	476,9	813,4	0,1534	C14
1	50,8	476,0	811,9	0,1526	C14
1	54,6	474,8	809,9	0,1514	C14
1	56,1	473,3	807,2	0,1499	C14
1	58	472,8	806,4	0,1495	C14
1	63,6	470,8	803,0	0,1476	C14
1	66,6	469,0	799,8	0,1459	C14
1	70,9	467,5	797,3	0,1445	C14

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe für Hochdruckphysik an der Universität-Gesamthochschule Paderborn im Fachbereich Physik.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. B. Holzapfel für die Überlassung dieser interessanten Arbeit. Besonders die anregenden Diskussionen haben viel zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen.

Allen Mitgliedern der Hochdruckgruppe möchte ich für die angenehme Zusammenarbeit danken. Die gute Arbeitsatmosphäre war sehr hilfreich bei der Bewältigung mancher Probleme. Dies gilt ebenso für die Mitglieder der Arbeitsgruppe von Prof. Wortmann, die jederzeit zu fruchtbaren Diskussionen bereit waren.

Besonders danken möchte ich Herrn Wilfried Bröckling für die exzellente Zusammenarbeit während der Meßreisen in Hamburg, speziell bei den oft aufreibenden nächtlichen Heizexperimenten.

Für die aufmunternden Worte gegen Ende der Arbeit danke ich besonders meinen beiden Kollegen Frau Dr. Carmen Bungenstock und Herrn Dipl.-Phys. Andreas Schiwiek.

Herrn Prof. Wiesinger von der TU Wien danke ich für die freundliche Überlassung der Proben.