

Hochdruck- Röntgenpulverdiffraktometrie an Cer und Cer-Lanthanid-Legierungen zur Bestimmung von Zustandsgleichungen und Phasenumwandlungen

Dem Department Physik der
Fakultät für Naturwissenschaften an der Universität Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer.nat.)

vorgelegte

Dissertation

von

Andreas Schiwek

Paderborn, 29. Januar 2003

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

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	7
2 EXPERIMENTELLES	9
Röntgenbeugung	9
EDXD und ADXD	9
Synchrotronstrahlung und - strahlungsquellen	10
DORIS III	11
ESRF	12
Messplätze	13
Hochdrucktechnik	16
Auswerteprogramme	27
3 ZUSTANDSGLEICHUNGEN.....	29
Festkörper bei geringer Kompression	29
Festkörper unter extremen Bedingungen	31
Zustandsgleichungen über weite Druckbereiche	32
Ideale Festkörper	32
Reale Festkörper	34
4 STRUKTURELLE SYSTEMATIK DER LANTHANID- UND AKTINIDELEMENTE UNTER DRUCK	37
Systematik der Lanthanidelemente	37
Aktuelle Messungen an Gadolinium	41
Simulierte Beugungsbilder von Lanthanidstrukturen	45
Strukturelle Systematik der Aktinidelemente	51
5 CER	53
α - ϵ -(cF4-tI2)-Phasenübergang	55
6 EOS-MODELL FÜR ANOMALE PV-VERLÄUFE AM BEISPIEL VON CER.....	59
γ - α -(cF4-cF4)-Phasenübergang	59
7 CER-LANTHANIDLEGIERUNGEN.....	65
Lanthan-Praseodym-Legierungen	66
Cer-Prasoedym-Legierungen	70
Ce ₅₀ Pr ₅₀	71
Ce ₃₅ Pr ₆₅	73
Cer-Samarium-Legierungen	75
Cer-Dysprosium-Legierungen	77
Cer-Thulium-Legierungen	79

Diskussion der Strukturen	83
tI2-Struktur.....	83
oC4-Struktur	84
8 GENERALISIERTES PHASENDIAGRAMM DER CER-LANTHANID-LEGIERUNGEN	85
9 ZUSAMMENFASSUNG	89
10 LITERATUR	91
11 MESSDATEN	99
12 PUBLIKATIONEN	121

Abbildungen

Abbildung 1: DORIS III [Ha02].....	11
Abbildung 2: ESRF-Ringübersicht [Es02].....	12
Abbildung 3: Messplatz F3	13
Abbildung 4: MAX80-Presse am HASYLAB [Gf02].....	14
Abbildung 5: Ansicht des Messplatzes ID30 [Es02].....	15
Abbildung 6: Syassen-Holzapfel-Zange	16
Abbildung 7: Innenansicht der Diamantstempelzelle	16
Abbildung 8: MAX80 [Gf02].....	19
Abbildung 9: Fluoreszenzintensitäten von Lanthan-Praseodym-Legierungen	20
Abbildung 10: Fluoreszenzintensitäten von Cer-Lanthan-Legierungen	21
Abbildung 11: Fluoreszenzintensitäten von Cer-Samarium-Legierungen	21
Abbildung 12: Fluoreszenzintensitäten von Cer-Praseodym-Legierungen	22
Abbildung 13: Fluoreszenzintensitäten von Cer-Dysprosium-Legierungen	22
Abbildung 14: Fluoreszenzintensitäten von Cer-Thulium-Legierungen	23
Abbildung 15: Normaldruckvolumen von Lanthan-Praseodym-Legierungen	24
Abbildung 16: (cF4)-Normaldruckvolumen von Cer-Praseodym-Legierungen	24
Abbildung 17: Normaldruckvolumen von Cer-Lanthan-Legierungen	25
Abbildung 18: Normaldruckvolumen von Cer-Samarium-Legierungen	25
Abbildung 19: Normaldruckvolumen von Cer-Dysprosium-Legierungen	26
Abbildung 20: Normaldruckvolumen von Cer-Thulium-Legierungen	26
Abbildung 21: η-Plot für Natrium [Wi96]	33
Abbildung 22: Lanthanid- und Aktinidelemente [SW80].....	37
Abbildung 23: reguläre Strukturen der Lanthanide [Ak96]	38
Abbildung 24: Phasendiagramm der Lanthanide bei 300 K (teilweise aus [Ho95])	40
Abbildung 25: ADXD-Messungen an Gadolinium bei 67 GPa	42
Abbildung 26: EDXD-Spektrum von Gadolinium bei 67 GPa	43
Abbildung 27: Kompression von Gadolinium, aktuelle Messdaten und EOS nach [Gr87]	44
Abbildung 28: β- Cer (hP4)-Beugungsbild	46
Abbildung 29: γ- Cer und α- Cer (cF4)-Beugungsbild	46
Abbildung 30: α''- Cer (mC4)-Beugungsbild	47
Abbildung 31: ϵ- Cer (tI2)-Beugungsbild	47
Abbildung 32: α'- Cer (oC4)-Beugungsbild	48
Abbildung 33: Praseodym (hR24)-Beugungsbild	48
Abbildung 34: Samarium (hP3)-Beugungsbild	49
Abbildung 35: Samarium (hR9)-Beugungsbild	49
Abbildung 36: Gadolinium (hP2)-Beugungsbild	50
Abbildung 37: Generalisiertes Legierungsphasendiagramm für die Aktinide aus [Hm02]	51
Abbildung 38: Cer-Phasendiagramm aus der Literatur [ZH97]	54
Abbildung 39: Isobaren am cF4-tI2 α-ϵ-Phasenübergang von Cer	55
Abbildung 40: Spektren vor und nach dem α-ϵ-Phasenübergang von Cer	56
Abbildung 41: c/a-Verhältnis von Cer als Funktion des Volumens	57
Abbildung 42: Cer-Phasendiagramm	58

Abbildung 43: Spektren der α - und γ - cF4-Phasen von Cer	59
Abbildung 44: Modellhafte Zustandskreuzung von $E_1(x)$ und $E_2(x)$ unter Annahme plausibler Parameter bei $T=0$ K [Ho02]	61
Abbildung 45: Isothermen von Cer mit Anpassung der ICC-Modells.....	63
Abbildung 46: Phasendiagramm von Lanthan-Praseodym-Legierungen	66
Abbildung 47: p-V-Daten von Lanthan-Praseodym-Legierungen	67
Abbildung 48: Phasendiagramm von Cer-Lanthan-Legierungen	68
Abbildung 49: p-V-Daten von Cer-Lanthan-Legierungen	69
Abbildung 50: Phasendiagramm von Cer-Praseodym-Legierungen	70
Abbildung 51: ADXD-Beugungsbild einer $Ce_{50}Pr_{50}$ -Legierung bei 40 GPa	71
Abbildung 52: ADXD-Spektrum der $Ce_{50}Pr_{50}$ -Legierung	72
Abbildung 53: EDXD-Spektrum der getemperten $Ce_{50}Pr_{50}$ -Probe mit oC4-Struktur bei 22 GPa	72
Abbildung 54: Indizierung des ADXD-Spektrums von $Ce_{35}Pr_{65}$ mit der oC4-Struktur	73
Abbildung 55: ADXD-Spektrum einer $Ce_{35}Pr_{65}$ -Legierung bei 39 GPa	74
Abbildung 56: p-V-Daten von Cer-Praseodym-Legierungen.....	74
Abbildung 57: Phasendiagramm von Cer-Samarium-Legierungen	75
Abbildung 58: p-V-Daten von Cer-Samarium-Legierungen	76
Abbildung 59: Phasendiagramm von Cer-Dysprosium-Legierungen.....	77
Abbildung 60: p-V-Daten von Cer-Dysprosium-Legierungen	78
Abbildung 61: Phasendiagramm von Cer-Thulium-Legierungen	79
Abbildung 62: p-V-Daten von Cer-Thulium-Legierungen	80
Abbildung 63: p-V-Daten der $Ce_{50}Tm_{50}$ -Legierung	81
Abbildung 64: Achsenverhältnis von Ce und Ce-Ln-Legierungen in der tI2- Struktur....	83
Abbildung 65: Achsenverhältnisse von Ce, Pr und Ce-Ln-Legierungen in der oC4- Struktur	84
Abbildung 66: Generalisiertes Phasendiagramm der Cer-Lanthanidlegierungen.....	87

1. Einleitung

Die Untersuchung des Verhaltens von Festkörpern unter extremen Bedingungen hat große Bedeutung bei der Herstellung und Charakterisierung von neuen Materialien sowie der Geophysik erlangt, da neuartige oder ansonsten unzugängliche Modifikationen erzeugt und dauerhaft kontrolliert gehalten werden können. Ein Abgleich mit theoretischen Berechnungen führt in vielen Fällen zur Verfeinerung von Modellen, wie z.B. über thermische Vorgänge im Inneren der Erde.

Hoher Druck steht in diesem Zusammenhang für einige bis mehrere Hundert GPa. Dies führt zu Volumenabnahmen von oft mehr als 50 % und in vielen Fällen auch zu Änderungen der Kristallstrukturen. Betroffen sind durch die Änderung der atomaren Abstände prinzipiell alle Materialeigenschaften, wie Leitfähigkeit, Wärmekapazität, Reflektivität, Magnetismus usw., die zum Teil dramatische Änderungen erfahren können.

Hochdruck kann verwendet werden, um neue Materialien herzustellen. Beispiele sind die klassische Diamantsynthese, die Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern und ebenso von neuartigen Nitriden. Neben der klassischen ex situ Herstellung (die Untersuchung erfolgt erst nach der Rückführung der Substanzen zu Normalbedingungen) tragen insbesondere in situ Messungen zum Verständnis und zur Verfeinerung der Prozesse bei.

Experimente an Substanzen des Erdmantels sind unter hohen Drücken und Temperaturen mit statischen Druckmethoden möglich. Bedingungen des Erdkerns mit Drücken bis zu 360 GPa und Temperaturen bis etwa 6000 K können experimentell nur in Ausnahmefällen erreicht werden.

Dynamische Experimente mittels Stosswellen erschliessen gleichzeitig hohe Drücke und hohe Temperaturen. Die Experimente sind allerdings aufwenig. Die Kontrolle und Messung der Temperatur sind zudem schwierig.

Lanthanid- sowie Aktinidelemente sind von besonderem Interesse wegen ihrer komplexen Phasendiagramme und ihrer besonderen magnetischen Eigenschaften, ihrer prinzipiellen chemischen Ähnlichkeiten sowie wegen des Einsatzes verschiedener Aktinide in den Nukleartechnologien. Die komplexe Elektronenstruktur mit der (teilweise) gefüllten f-Schale stellt zudem eine Herausforderung für theoretische Modellrechnungen dar. Bei den Lanthaniden ist im moderaten Druckbereich eine gemeinsame Abfolge von Strukturen beobachtbar. Abweichungen von dieser Systematik zeigen sich bei Cer, Europium und Ytterbium. Deshalb werden diese auch als „anomale“ Lanthanide bezeichnet. Aktuelle Fragestellungen dieser Arbeit sind die strukturellen Systematiken der Lanthanide bei extremen Drücken bzw. gleichzeitig hohen Drücken und Temperaturen sowie das Hochdruckverhalten verschiedener Legierungen insbesondere unter Einbeziehung der anomalen Elemente. Der Schwerpunkt ist in dieser Arbeit auf das Cer und dessen Legierungen gelegt.

Die vorgestellten Röntgenbeugungsmessungen wurden größtenteils im Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB beim Deutschen Elektronensynchrotron DESY in Hamburg und bei einigen Fragestellungen in kritischen Bereichen an der europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF in Grenoble durchgeführt.

2. Experimentelles

Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung gibt einen Einblick in die innere (atomare) Struktur von Materie. Bei Kristallen mit Fernordnung ergibt sich ein Beugungsmuster, das nach der Bragg-Theorie mit dem Kristallgitter korreliert ist. Das Beugungsmuster kann dann durch Auswahl einer geeigneten Gittersymmetrie modelliert werden. Das gewählte Modell kann dann soweit verfeinert (angepasst) werden, dass im Idealfall die Raumgruppe gefunden und freie Atompositionsparameter bestimmt werden können.

Es wird zwischen Einkristall- und Pulveraufnahmen unterschieden. Bei ersterer werden Reflexe in großen Raumwinkelwinkeln und oft sequentiell aufgenommen. Aufwendig ist die Justage des Kristalls. Unter Druck und gerade bei Phasenumwandlungen werden Einkristalle hingegen meist zerstört. Bei Hochdruckexperimenten werden daher hauptsächlich Pulveraufnahmen verwendet. Möglichst viele Kristallite sind für eine gute Pulveraufnahme erforderlich. Optimal ist eine typische Kristallitgröße von wenigen μm . Deutlich kleinere Kristallite im Nanometerbereich ergeben Effekte, die auch ein aktuelles Forschungsthema darstellen. Es existiert hierbei eine Korrelation von der Kristallitgröße mit der Breite der Bragg-Linien.

Es gilt die Bragg-Gleichung mit $n=1,2,3\dots$, der Wellenlänge des Röntgenlichts λ , dem Netzebenenabstand des Kristalls d und dem Glanz- bzw. Beugungswinkel (Winkel zwischen einfallendem Strahl und Netzebene) θ :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 1$$

Jeder Reflex gehört dann zu einem bestimmten Netzebenenabstand und hat eine bestimmte Multiplizität, die von der Symmetrie abhängt. Allerdings kommt es auch häufig zu zufälligen Überlappungen von Reflexen mit gleichem oder ähnlichem Netzebenenabstand.

EDXD und ADXD

Bei der energiedispersiven Röntgenbeugung (EDXD) wird polychromatische Röntgenstrahlung verwendet und ein fester Beugungswinkel eingestellt. Dies führt nach Gleichung 1 zur Reflexen unterschiedlicher Energie. Für die EDXD kann mit Kenntnis der Größen c und \hbar Gleichung 1 daher umgeschrieben werden in:

$$E_{hkl} = \frac{619,9 \text{ keV pm}}{d_{hkl} \sin \theta}. \quad 2$$

Ein energiesensitiver Halbleiterdetektor erzeugt in der Grenzschicht der jeweiligen Röntgenenergie äquivalente elektrische Signale, die von einem Vielkanalalysator gezählt werden. Der Status wird *in situ* ausgelesen, so dass das Messsignal sofort zur Vorauswertung und Justage zur Verfügung steht.

Aufgrund der limitierten Größe der Halbleiterdetektoren wird meist nur ein kleiner Ausschnitt eines Beugungsrings gemessen. Dadurch fehlt die Information über die Struktur der Beugungsringe. Zudem ist die Zählrate und die Mittelung über die Zahl der Kristallite

eingeschränkt, was gerade bei Hochdruckmessungen wegen der kleinen Zahl der Kristallite ein erheblicher Nachteil sein kann. Dies kann aber im Einzelfall durch Bewegung (z.B. Rotation) der Probe kompensiert werden. Hinzu kommt, dass die Absorption des Strahls durch die Probe und den Aufbau sowie die Streuung an Luft und die Effizienz des Halbleiterdetektors wellenlängenabhängig sind. Weiterhin haben praktisch alle Röntgenquellen ein Strahlspektrum mit geringerer Intensität bei hohen Energien. Die Summe dieser Einschränkungen führt dazu, das im Allgemeinen bei der EDXD die Linienlagen quantitativ, die Linienintensitäten hingegen nur qualitativ ausgewertet werden können. Die Probenjustage ist durch die sofortige Verfügbarkeit des Spektrums einfach. Eine besondere Stärke der EDXD ist die Möglichkeit, kleine Probenvolumina von der Umgebung getrennt untersuchen zu können.

Bei der winkeldispersiven Röntgenbeugung (ADX) hingegen wird monochromatische Röntgenstrahlung verwendet. Nach Gleichung 1 führt dies zu Reflexen bei unterschiedlichen Winkeln. Dies ist die klassische Debye-Scherrer-Geometrie.

Messungen bei großen Beugungswinkel sind bei Hochdruckzangen technisch schwierig. Insbesondere werden Strahlungsquellen benötigt, die harte, hochintensive und monochromatische Röntgenstrahlung liefern können. Dies ist in Europa nur an der ESRF-Strahlungsquelle der Fall. Für XRD-Messungen an Systemen mit relativ einfachen Strukturen werden die Messungen an nationalen Strahlungsquellen im EDXD-Modus durchgeführt.

Synchrotronstrahlung und - strahlungsquellen

Synchrotronstrahlung entsteht an Teilchenbeschleunigern. Elektronen (oder auch Positronen) werden mittels variabler Magnetfelder und hochfrequenter elektrischer Wechselfelder auf Kreisbahnen sehr nahe an Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Aus der relativistischen Elektrodynamik folgt, dass bei jeder Richtungsänderung der Teilchen Strahlung tangential zur Ausbreitungsrichtung ausgesandt wird. Diese ist polychromatisch mit einem Intensitätsmaximum, das sich aus der Energie der Elektronen und der Stärke des anliegenden Magnetfeldes ergibt. Haben die Teilchen eine bestimmte Energie erreicht, werden sie häufig in einen Speicherring (mit fester Magnetfeldenergie und Frequenz der elektrischen Felder) eingespeist, laufen dort für einige Stunden um und versorgen Messplätze mit Strahlung. Beispiele sind der Speicherring DORIS III am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB beim Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) sowie die Europäische Synchrotronstrahlungsquelle (ESRF, European synchrotron radiation facility) in Grenoble, Frankreich.

Nicht nur an den Ablenkmagneten kann Strahlung abgenommen werden. Strahleinbauten (englisch: „insertion devices“, ID) mit periodisch wechselnd angeordneten Dauermagneten auf geraden Sektionen des Speicherrings ändern die effektive Richtung des Strahls nicht, führen dabei aber zu sehr intensiver Strahlung. Unterschieden werden Wiggler sowie Undulatoren. An Wigglern wird ein polychromatisches Spektrum erzeugt, dessen Intensität gegenüber Ablenkmagneten erheblich erhöht ist. Bei Undulatoren hingegen gibt es Interferenzeffekte, die zu einer Ausbildung eines Linienspektrums mit kontinuierlichem Untergrund führen. Maxima eines Undulators werden durch die Magnetfeldstärke und dem Abstand der Magneten mit einem Einkristall-Monochromator abgestimmt, so dass hochintensive monochromatische Strahlung erzeugt werden kann, wie diese zum Beispiel für Hochdruck ADXD-Messungen erforderlich ist. Röntgenoptiken wie Röntgenspiegel, -linsen oder Bender (biegbare Kristalle für eine Strahlfokussierung) können die Strahlungsintensität eines Messplatzes noch erheblich erhöhen.

Im Folgenden werden die Speicherringe und Messplätze vorgestellt, an denen Messungen für diese Arbeit durchgeführt wurden.

DORIS III

Der ehemalige DOppelRIngSpeicher für Kollisionen von Positronen und Elektronen bei DESY wird heute nur noch zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung genutzt, wobei jetzt nur noch die Positronen verwendet werden. Neben den Ablenkmagneten werden am 4,5 GeV-Ring zehn Wigglermessplätze verwendet.

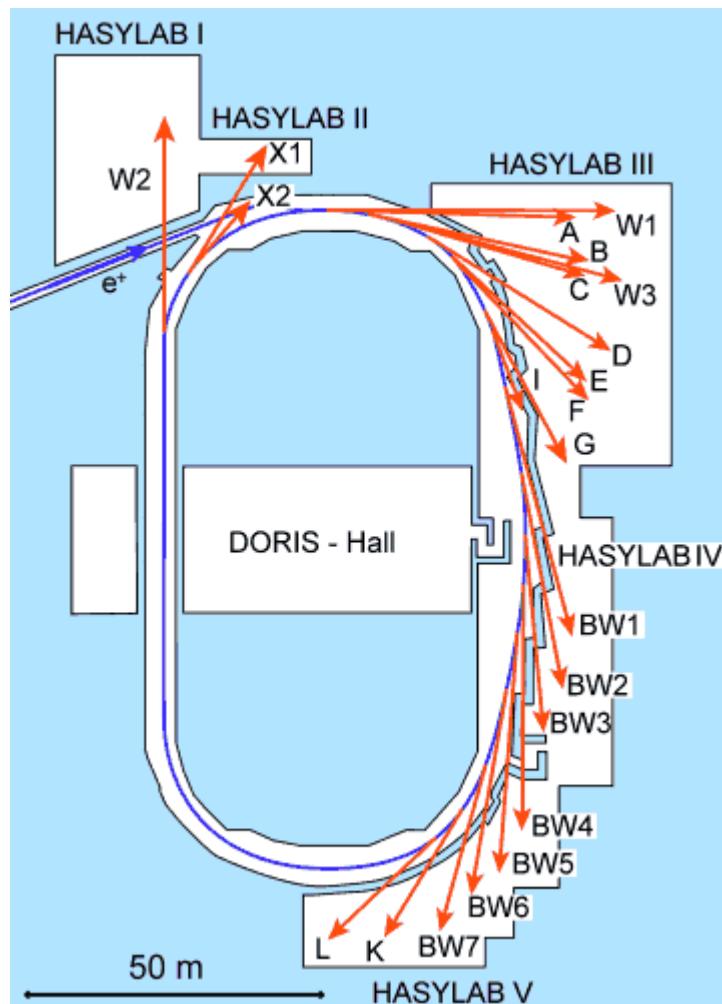


Abbildung 1: **DORIS III** [Ha02]

ESRF

Die ESRF ist die erste dedizierte Quelle für den harten Röntgenbereich in Europa. ID- („insertion device“) Messplätze am 6 GeV-Speicherring werden meist im Undulatormodus betrieben. Zusätzlich werden an den Ablenkmagneten des Rings leistungsfähige Messplätze genutzt.

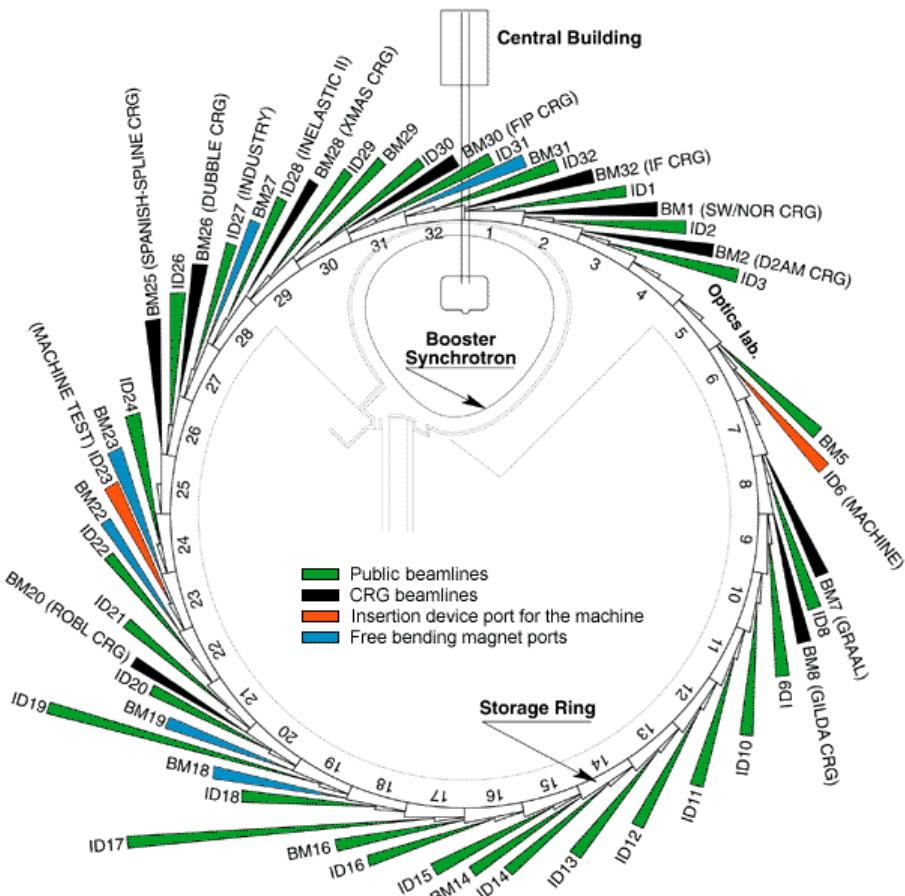


Abbildung 2: **ESRF-Ringübersicht** [Es02]

Messplätze

F3 am HASYLAB

Der Messplatz F3 an einem Ablenkmagneten des DORIS III-Ring am DESY wird für die energiedispersive Röntgenbeugung genutzt. Der Primärstrahl wird durch zwei Blendensysteme kollimiert. Die Positionierung der Zange erfolgt durch einen Hubtisch mit Translation- und Verkippungsfreiheitsgeraden, während der Beugungswinkel sich im Bereich $20 < 30^\circ$ frei wählen lässt. Die aktive Fläche des Detektors ist $5 \times 5 \text{ mm}^2$ groß, wird aber durch ein Spaltsystem in der Breite (der Beugungsringe) nochmals verkleinert. Eine genaue Beschreibung des Messplatzes findet man in der Literatur [Ot97].

Ein ADXD-Testaufbau [PP02] wurde kürzlich mit einem Multilayermonochromator realisiert, der eine größere Energieakzeptanz als ein üblicher Silizium-Einkristallmonochromator bietet. Dies führt zu einer Verschlechterung der Auflösung. Dieser Kompromiss ist aber unvermeidbar, da realistische Messzeiten gewährleistet werden müssen.

Ein neuer Aufbau zur Spannungsanalyse in Festkörpern mit zwei unabhängigen Detektoren steht seit kurzem zur Verfügung [PP02a].



Abbildung 3: **Messplatz F3**

F2.1 am HASYLAB

Der Messplatz MAX 80 ist am selben Ablenkagnet wie der F3 installiert. Kernstück ist eine Hydraulikpresse, mit der je nach Stempelgröße Drücke von bis zu 12 GPa und Temperaturen von bis zu 2000 K erreicht werden können.

Neben dem standardmässigen EDXD-Aufbau steht auch ein ADXD-Aufbau mit Silizium-Doppelmonochromator und CCD-Kamera zur Verfügung.

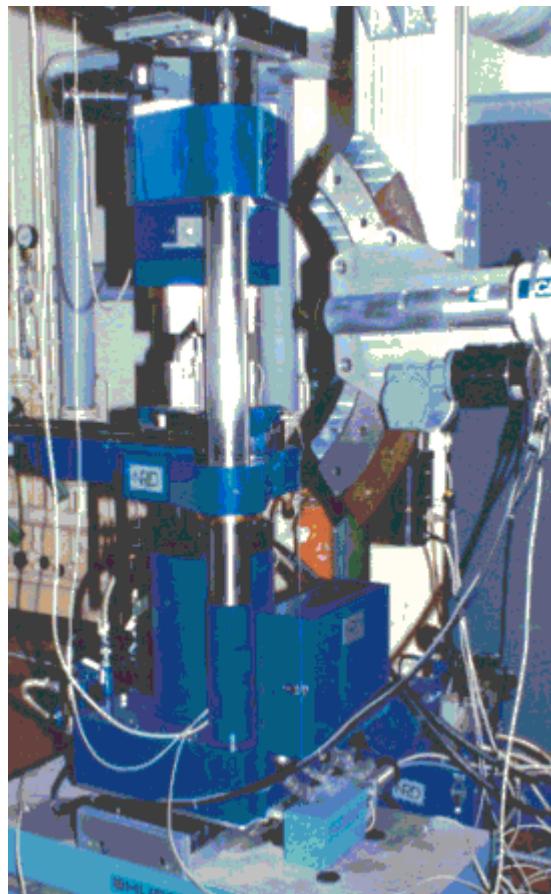


Abbildung 4: **MAX80-Presse am HASYLAB [Gf02]**

ID30 am ESRF

ID 30 ist der modernste Messplatz für Hochdruck-Röntgenstrukturanalysen in Europa. Zwei in Reihe geschaltete Undulatoren, ein Primärspiegelsystem, ein Siliziummonochromator sowie zwei fokussierende Spiegel erzeugen Strahlung optimiert auf 33,2 keV Energie. Eine Lochblende grenzt den Strahl auf 20 µm Durchmesser ein.

Als Detektor dient ein am Platz auslesbares Bildplatten-(„image plate“) system oder ein CCD-Array mit Konverterkristall. Die CCD ermöglicht Auslesezeiten ab 30 s, eine schnelle Justage der Probe und auch zeitaufgelöste Messungen von Phasenumwandlungen bzw. die Bestimmung von Reaktionskinetiken.

Die Probenjustage wird mit einer Photodiode durchgeführt. Hierzu wird die Position der Probe elektronisch ausgemessen und zentriert. Drehen des Probentisches und sukzessives Nachfahren der z-Position bestimmt den Abstand von der Probe zur Bildplatte. Eine genaue Kenntnis dieses Abstandes ist für die Bestimmung von Gitterparametern notwendig.

Der kleine Strahlfleck ermöglicht es beispielsweise, verschiedene Teile des Probenraumes separat auszumessen, während beim F3 im allgemeinen über den Probenraum gemittelt wird.



Abbildung 5: **Ansicht des Messplatzes ID30** [Es02]

Hochdrucktechnik

Diamant als härteste bekannte Substanz, ist einkristallin und in weiten Wellenlängenbereichen transparent und damit optimal geeignet für Hochdruckexperimente. Nachteilig ist die geringe Verfügbarkeit und damit der hohe Preis. Es werden aber nur relativ kleine Diamanten benötigt, da für hohe Drücke kleine Probenvolumina verwendet werden.

In dieser Arbeit eingesetzt wurden bei den Diamantstempelexperimenten ausschliesslich Zangen von Syassen-Holzapfel-Typ [Ho78]. Diese ermöglichen durch ihren Kniehebelmechanismus eine einfache Kraftübertragung mit nur einem Handrad. Die wesentlichen Komponenten sind neben dem Hebelmechanismus Stempel und Zylinder, die fein ineinander geführt werden. Eine translatorische Führung sowie eine Halbkugelbefestigung ermöglichen axiale und parallele Ausrichtung der Diamanten, die interferometrisch auf Mikrometer genau durchgeführt wird und letztlich entscheidend für die Stabilität des Aufbaues ist.

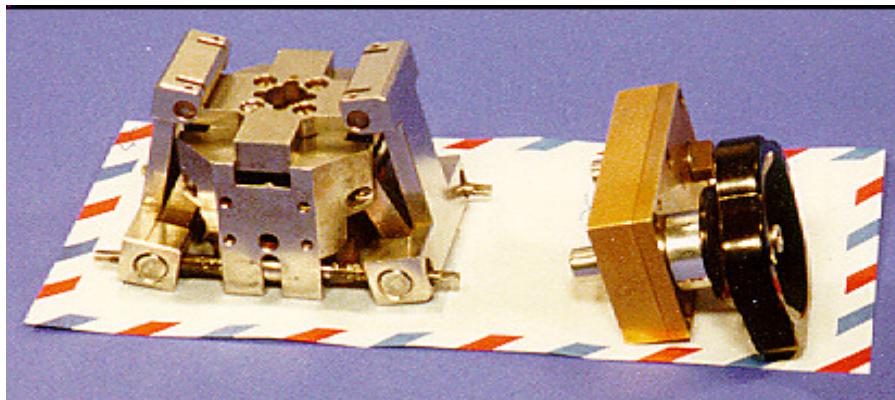


Abbildung 6: **Syassen-Holzapfel-Zange**

In der Innenansicht eine typische präparierte Diamantstempelzelle mit Dichtscheibe, Probe, Drucksensor und -überträger dargestellt.

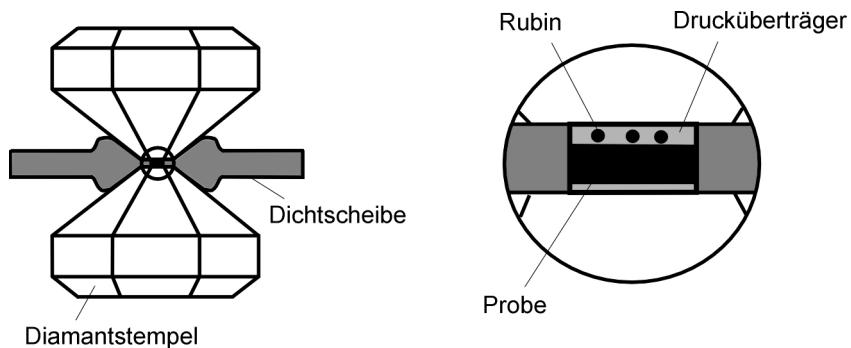


Abbildung 7: **Innenansicht der Diamantstempelzelle**

Verschiedener Hub entscheidet über die jeweilige Eignung für eine fein- oder grob abgestufte Druckvariation. Hierbei gilt, dass eine feinabgestufte Zange im Druckbereich beschränkt ist.

Der Öffnungswinkel der Zange ist typischerweise 12° für vollständige Beugungsringe und damit für die meisten EDXD-Messungen ausreichend.

Je nach Substanz (größere Gitterparameter) können diese Zangen auch am ID30 verwendet werden. Gekippt können etwa 14° erreicht werden. Allerdings sind dann die äußeren Beugungsringe nur teilweise sichtbar. Es ergeben sich daher für Hochdruckmessungen Einschränkungen aufgrund der Limitierung der messbaren d-Werte durch den begrenzten Öffnungswinkel der Zangen.

Eine Diamant-Unterstützung aus Borkarbid bzw. Beryllium kann einen Öffnungswinkel von 20° oder größer und somit einen für viele Zwecke gewünschten größeren d-Wertebereich ermöglichen. Allerdings limitieren diese Unterstützungen wegen ihrer geringeren Stabilität gegenüber Hartmetall den Druckbereich.

Präparationstechnik

Das zentrische Loch einer metallischen Dichtscheibe (Inconel 750X, Legierung aus Nickel, Chrom und Eisen, oft englisch „gasket“ genannt) bildet die zentrale Einheit in der Hochdruckzange. Die Dicke des Materials ist ursprünglich 200 μm . Mit der Zange wird dann durch definiertes Anlegen von Druck eine Vorprägung der Dichtscheibe erreicht. Die verbleibende Dicke wird anschließend mit einem Präzisionsdickenmesser bestimmt. Etwa 70 μm sind bei den Zangen mit 500 μm Diamantspitzen geeignet. Mit einer Printbohrmaschine wird unter dem Mikroskop ein zentrisches Loch von etwa 200 μm in die Vorprägung gebohrt. Die Probe wird dann in einem Drucküberträger eingebettet und zur Druckbestimmung wird ein Drucksensor bzw. -marker hinzugefügt.

Drucküberträger

Ein Drucküberträger soll hydrostatischen Druck an der Probe herstellen. Dies ist erforderlich, da durch die beiden Stempel zunächst eine feste räumliche Druckachse vorgegeben wird.

Mineralöl kann bei der Präparation als Oxidationsschutz dienen, was bei den Lanthaniden sehr hilfreich ist. Es baut allerdings nichthydrostatische Anteile auf, was im Einzelfall zu berücksichtigen ist.

Stickstoff muss unter Vordruck (im Kompressor) oder kalt (63,2 K) geladen werden. Im zweiten Fall muss die ganze Hochdruckzange abgekühlt werden. Zur Abdichtung muß ein hinreichend großer Anfangsdruck eingestellt werden, der das Einstellen von niedrigem Druck erschwert. Stickstoff ist sehr kompressibel und wird allerdings auch bei höheren Drücken fest. Im moderaten Druckbereich bis 25 GPa wird Stickstoff als hydrostatisch angesehen. Eine hydrostatische Präparation ist allerdings auch weniger stabil, was zum Verlaufen des Lochs und somit zum Verlust der Präparation führen kann. Stickstoff oder ein anderes flüssiges Gas, wie Argon oder Helium (diese allerdings möglichst vorkomprimiert) müssen bei empfindlichen Proben eingesetzt werden.

Kochsalz dient gleichzeitig als Markersubstanz und Drucküberträger. Es ist sehr kompressibel und hat eine Phasenumwandlung bei 30 GPa [Kö97].

Nichthydrostatische Bedingungen

Spannungen in der Probe, die aufgrund der uniaxialen Druckgeometrie auftreten, führen dazu, dass für gleich indizierte Netzebenen winkelabhängig unterschiedliche d-Werte gemessen werden. Je nach dem ob elastische Isotropie oder Anisotropie vorliegt, erfolgt diese Verschiebung für alle Reflexe in gleicher oder unterschiedlicher Weise [SK74].

Diese Effekte sind insbesondere ausgeprägt, wenn der Drucküberträger die Spannungen nicht hinreichend ausgleichen kann und gleichzeitig die Probe empfindlich gegenüber nichthydrostatischen Spannungen aufgrund ihrer elastischen Eigenschaften ist. Ein relativ großes Verhältnis von Kompressions- (K) zu Schermodul (μ) ist hierbei kritisch [MW93].

Die Tabelle mit Werten aus [PP02a, MW93] zeigt verschiedene Werte für K/μ .

Substanz	K/μ
Au	6,2
NaCl	1,63
Gd	1,47
LnCo ₂	~10

Gold ist also nur bei hydrostatischen Bedingungen ein geeigneter Marker. Es ist allerdings theoretisch und experimentell gut beschrieben [Ho01, Ho01a] und wird deshalb häufig eingesetzt. Da Gold elastisch anisotrop ist, ist es auch geeignet um nichthydrostatische Spannungen zu erkennen, da man in diesem Fall eine relative Linienverschiebung erhält. Intermetallische Verbindungen wie z.B. Lanthanid-Kobalt-Laves-Phasen [PP02a], zeigen ausgeprägte Effekte bei nichthydrostatischer Kompression.

Nach [OV97] ist die maximale Spannung, die von NaCl aufgebaut wird -0,3 GPa. Der Fehler, der sich daraus für die Druckkallibrierung ergibt, ist maximal 0,3 GPa [Po00].

Bei Lanthaniden sind hingegen nichthydrostatische Effekte noch nicht beobachtet worden. Höchstdruckexperimente der letzten Jahre wurden alle ohne Drucküberträger durchgeführt [CV99, CV00], ohne dass bei niedrigen Drücken Abweichungen zu den Literaturdaten [Gr87] gefunden wurden.

Druckbestimmung mit Rubin:

Bei der Druckbestimmung mit der Rubinfluoreszenzmethode nutzt man die druckabhängige Verschiebung der R-Fluoreszenzlinien von Rubin (Al_2O_3 mit Cr^{3+} dotiert). Eine Übersicht sowie ein aktueller Kallibrierungsvorschlag findet sich bei [Ho03].

Während der Präparation wird ein kleiner Rubin möglichst nah an der Probe platziert. Zur Druckmessung wird die Hochdruckzelle auf einen Fluoreszenzmessplatz gebracht. Ar^+ -Laserlicht regt den Rubinsplitter zur Fluoreszenz an.

Von Vorteil ist insbesondere, dass der Rubin in jedem Druckbereich praktisch gleich empfindlich ist und in den Röntgenspektren keine weiteren Beugungslinien induziert, weil er einkristallin ist. Dies ist insbesondere bei der Messung von Lanthaniden hilfreich, da diese viele Phasenumwandlungen und auch niedrigsymmetrische Strukturen mit vielen Beugungslinien zeigen und somit Linienüberlappungen vermieden werden können.

Hydraulikpresse:

Die MAX80 Hydraulikpresse erzeugt maximal eine Last von 2,5 MN (250 t), die unidirektional auf einen Hartmetallrahmen mit sechs würfelförmig angeordneten Wolframkarbidstempeln wirken kann. Mit einer Widerstandsheizung werden Temperaturen von bis zu 2000 K erzeugt. Die Vielstempelpresse und der Detektor können mit einem Hubtisch auf Mikrometer genau positioniert werden, so dass der Primärstrahl genau zwischen zwei Stempeln hindurch die Probe trifft und der gebeugte Strahl durch einen Spalt zwischen den Stempeln gemessen werden kann. Die Lücken sind klein (0,1 mm), so dass bei ADXD-Messungen nur jeweils ein kleiner Kreisausschnitt verbleibt. Kritisch ist allerdings die Justage, da wegen fehlendem Spaltsystem (Sollerblende) immer auch die vom Strahl sonst noch getroffenen Teile des Aufbaus wie die Stempel und das Probengefäß zum Signal betragen. Zudem muss der genaue Abstand von der CCD-Kamera zur Probe bekannt sein, um Zustandgleichungen messen zu können. Diese Gründe und sehr kurze Messzeiten sprechen im Allgemeinen für EDXD-Messungen.

Kleine Stücke des Cers wurden von einem größeren Stück unter Öl geschnitten, um Oberflächenoxidation zu vermeiden. Die gereinigte Probe wurde in h-Bornitrid eingebettet und in ein kleines Graphitgefäß gesetzt, das als Widerstandsheizung dient. NaCl wurde als Druckkallibrant hinzugefügt. Dieser Aufbau wurde in einen Borepoxidwürfel eingebaut, der den Druck von den 6 mm-Hartmetallambossen der Presse überträgt. Typische Messzeiten waren 100 s.

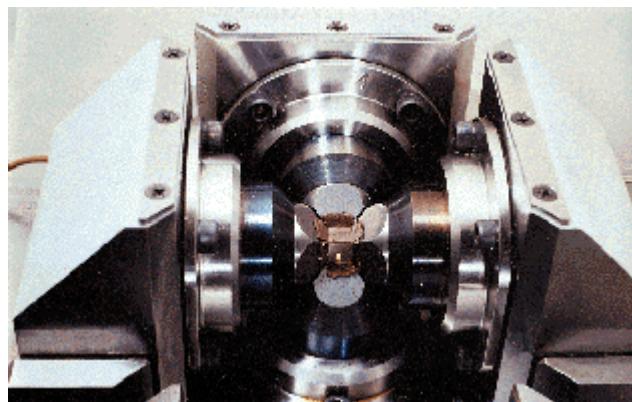


Abbildung 8: **MAX80** [Gf02]

Probenherstellung und Charakterisierung

Das Probenmaterial für die Lanthanide aus möglichst reinem Material (99,9 bzw. 99,99 %) wurde von Alfa Aesar bezogen. Hauptverunreinigungen waren andere Lanthanide oder Übergangsmetalle mit maximalen Konzentrationen im zweistelligen ppm-Bereich. Nach Abwiegen auf einer Mikrowaage wurden die Proben im Induktionsschmelzofen unter Argon-Schutzgas legiert. Etwa 1g pro Bestandteil ist hierzu ausreichend. Mehrmaliges Wenden und erneutes Schmelzen sorgte für eine gute Durchmischung der Bestandteile. Durch Rückwägen wurden mögliche Verluste an Material untersucht, weil es vorkommen kann, dass bei Materialien mit unterschiedlichem Schmelzpunkt Abdampfverluste verschieden sind.

Durch Analyse der K-Fluoreszenzintensitäten wurde bei der EDXD die lokale Konzentration kontrolliert. Hierzu werden jeweils für beide Legierungspartner $I(K_{\alpha 1})$ -Fluoreszenzintensitäten bestimmt, summiert und das Verhältnis

$$I_1 \text{ bzw. } 2(K_{\alpha 1}) / (I_1(K_{\alpha 1}) + I_2(K_{\alpha 1}))$$

aufgetragen. Mit der Annahme eines stetigen Verlaufs der Variation des Intensitätsverhältnisses kann die Konzentration bestimmt werden. Die K-Fluoreszenz einer Probe mit größerem Z ist (wegen des niedrigen Flusses bei höheren Röntgenenergien sowie geringerer Effizienz des Germaniumdetektors) schwächer, so dass sich eine deutlich gekrümmte Kurve ergibt.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den jeweiligen Verlauf der Intensitätsverhältnisse bei den untersuchten Legierungsreihen La-Pr, Ce-La, Ce-Pr, Ce-Sm, Ce-Dy und Ce-Sm. Diese Methode ermöglicht eine Abschätzung der Abweichung in x auf 5 % und in Bereichen sehr kleiner Verdünnungen (z.B. bei Cer-Thulium-System) bis zu 10 %, wie durch die Fehlerbalken dargestellt. Die Linien zeigen einen mittleren Verlauf der Funktion.

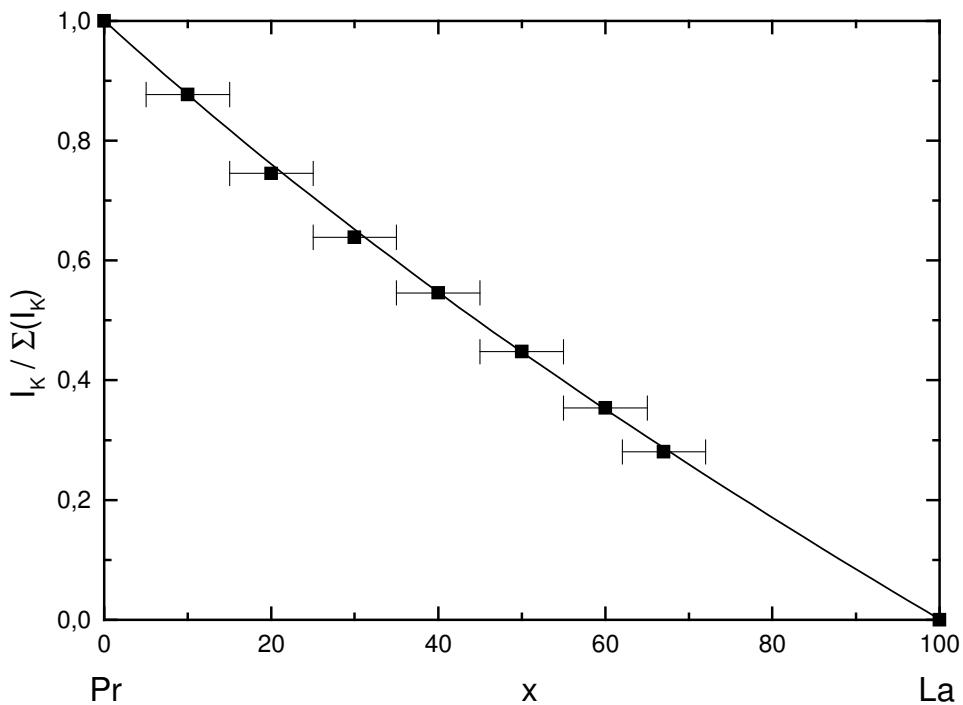


Abbildung 9: Fluoreszenzintensitäten von Lanthan-Praseodym-Legierungen

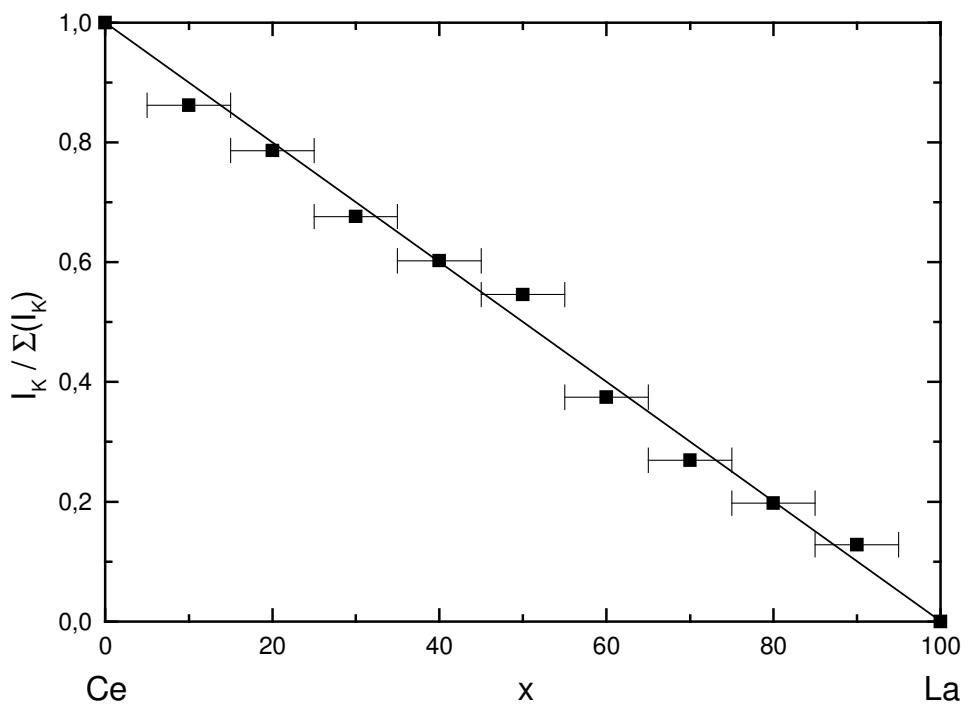


Abbildung 10: **Fluoreszenzintensitäten von Cer-Lanthan-Legierungen**

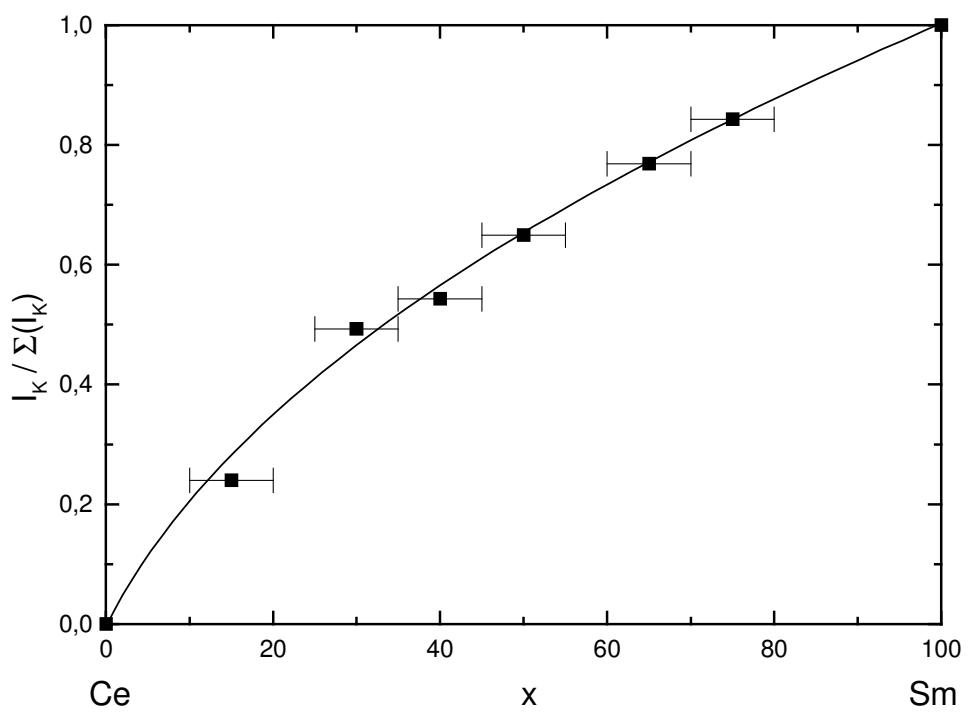


Abbildung 11: **Fluoreszenzintensitäten von Cer-Samarium-Legierungen**

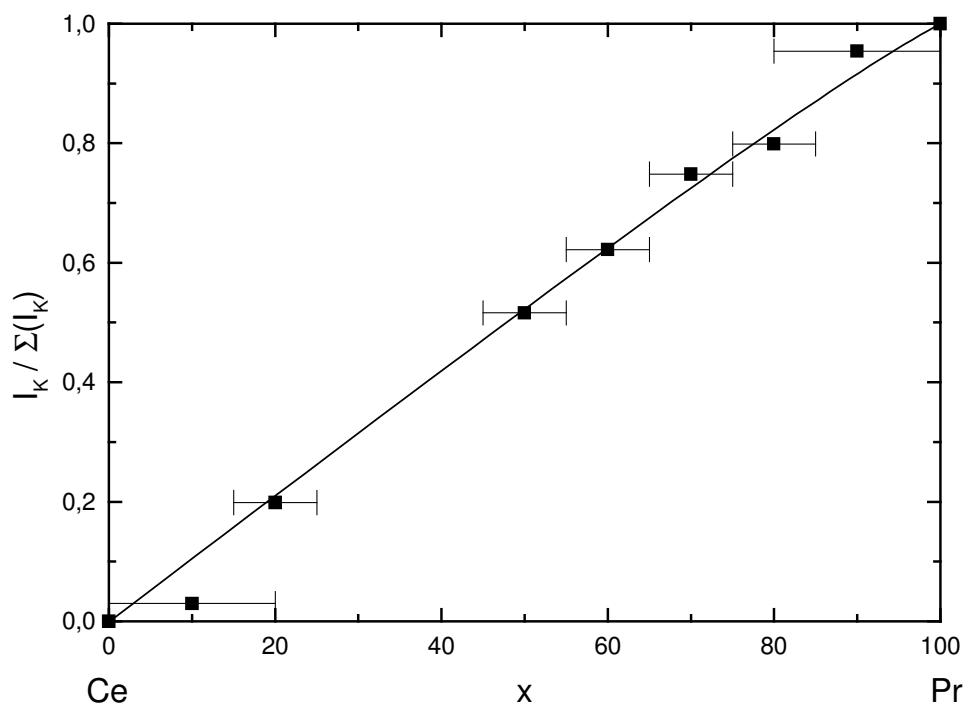


Abbildung 12: **Fluoreszenzintensitäten von Cer-Praseodym-Legierungen**

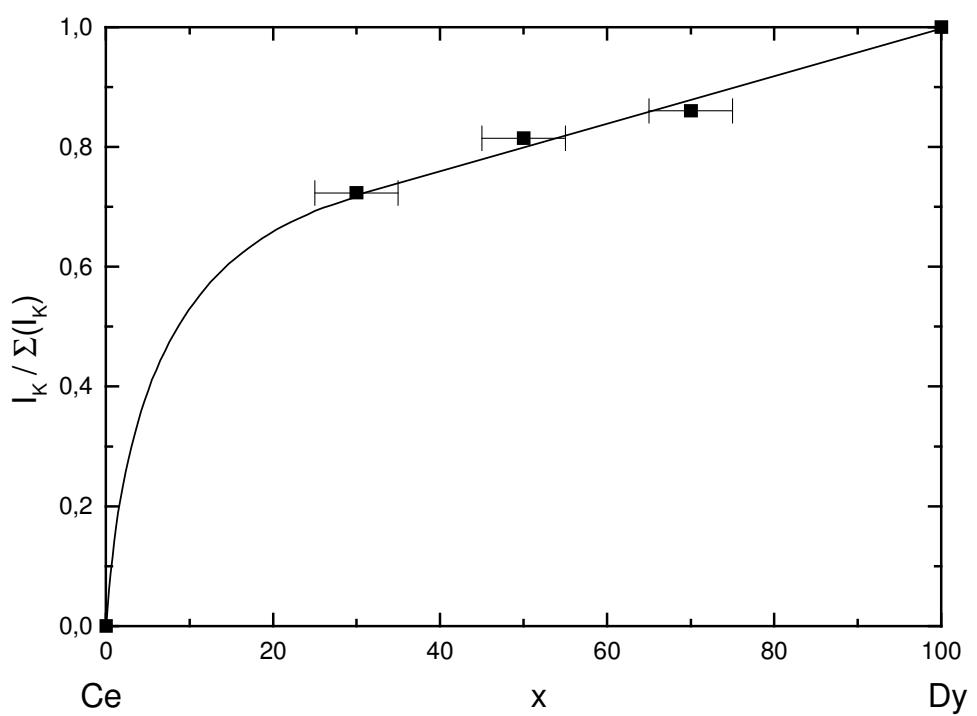


Abbildung 13: **Fluoreszenzintensitäten von Cer-Dysprosium-Legierungen**

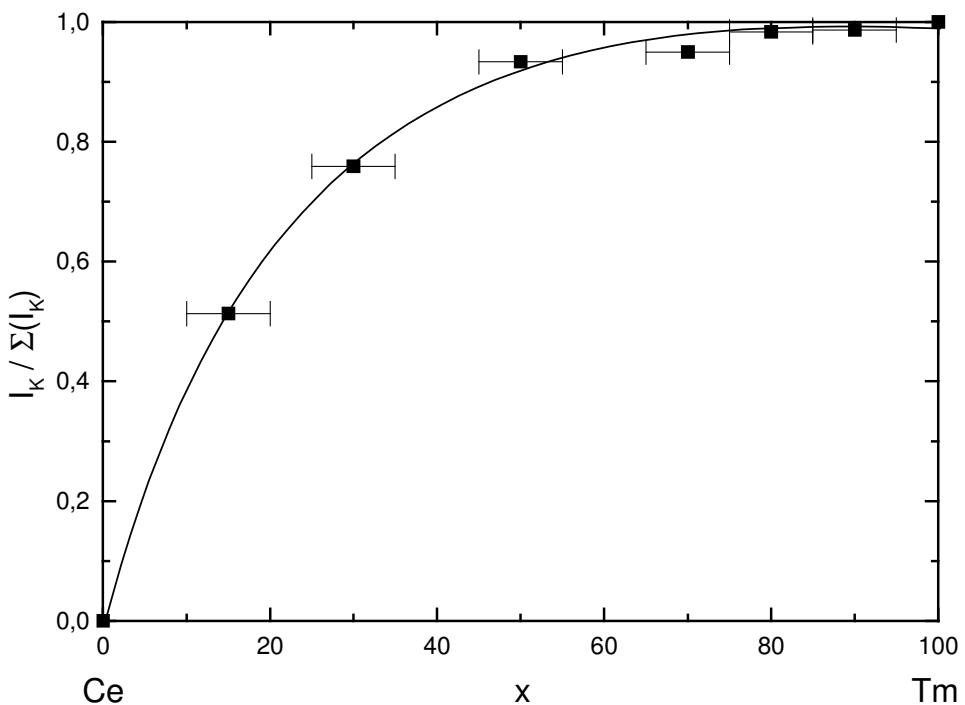


Abbildung 14: **Fluoreszenzintensitäten von Cer-Thulium-Legierungen**

Die dritte Möglichkeit zur Kontrolle der Konzentration der Legierungen ist die Bestimmung der Nulldruckparameter der Proben und ein Vergleich innerhalb der Serie bzw. mit dem Vegardsgesetz. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Messwerte der Normaldruckgitterparameter. Bedingt durch die Herstellung enthalten fast alle Proben noch Reste einer Hochtemperaturstruktur, die bis zur ersten Phasenumwandlung erhalten bleibt. Dies erschwert die genaue Bestimmung der Gitterparameter. Es ist jeweils das Volumen der dominanten Struktur dargestellt. Dreiecke stehen für hexagonale und Quadrate für kubische Strukturen. Diese Methode ermöglicht eine Abschätzung der Fehler auf 5 % der Konzentration (wie in den Abbildungen durch den Fehlerbalken dargestellt) und ist in Bereichen ähnlicher Normaldruckvolumina weniger geeignet.

Aus den drei Methoden kann ein mittlerer Fehler von 5 % der Konzentration einer Legierung angenommen werden.

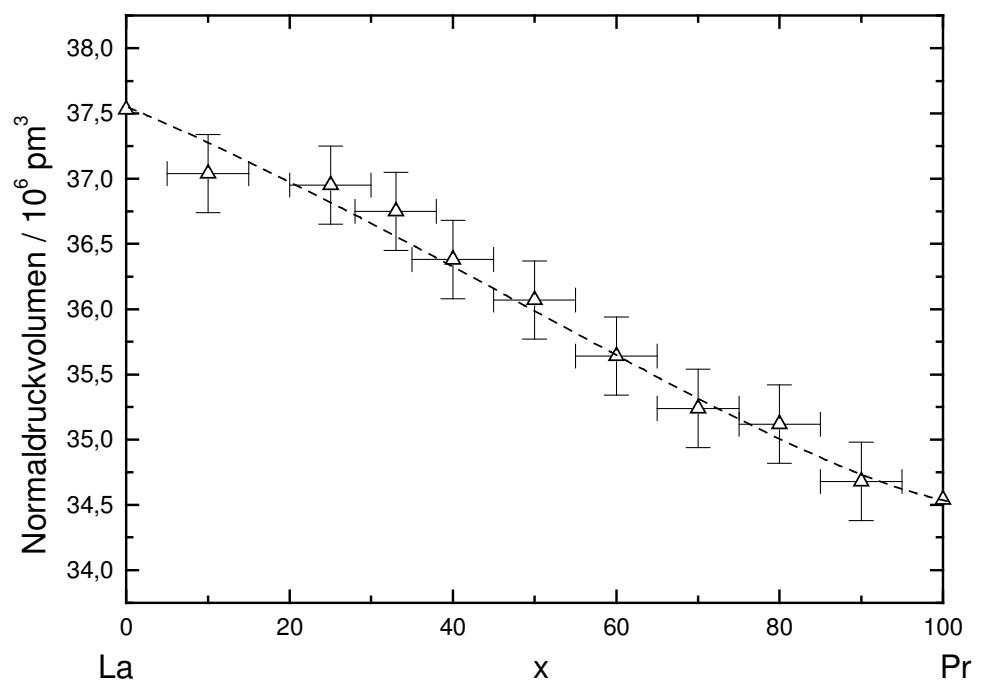


Abbildung 15: **Normaldruckvolumen von Lanthan-Praseodym-Legierungen**

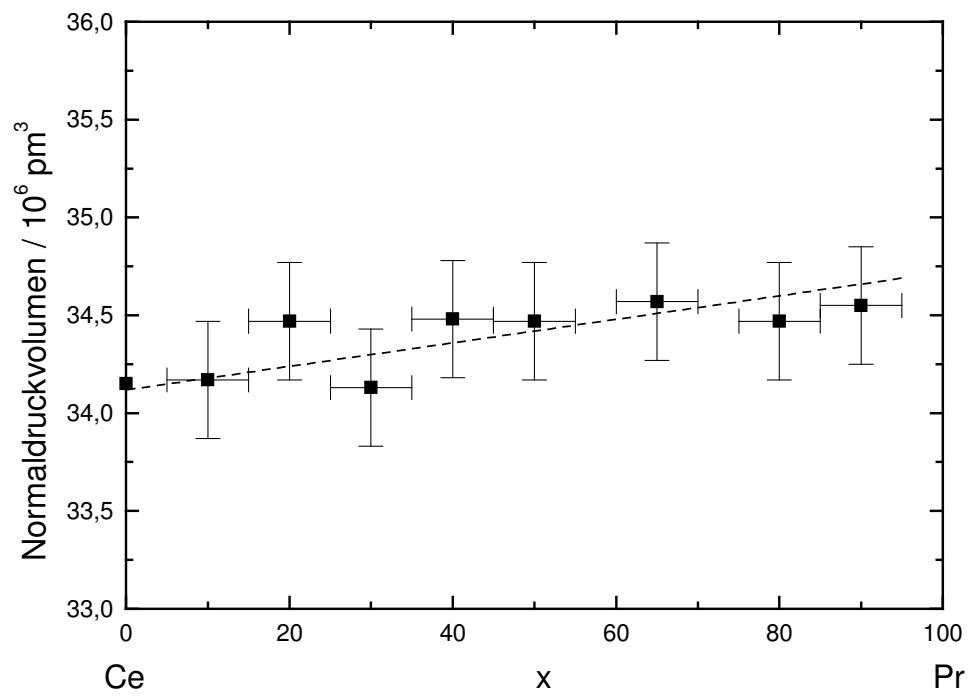


Abbildung 16: **(cF4)-Normaldruckvolumen von Cer-Praseodym-Legierungen**

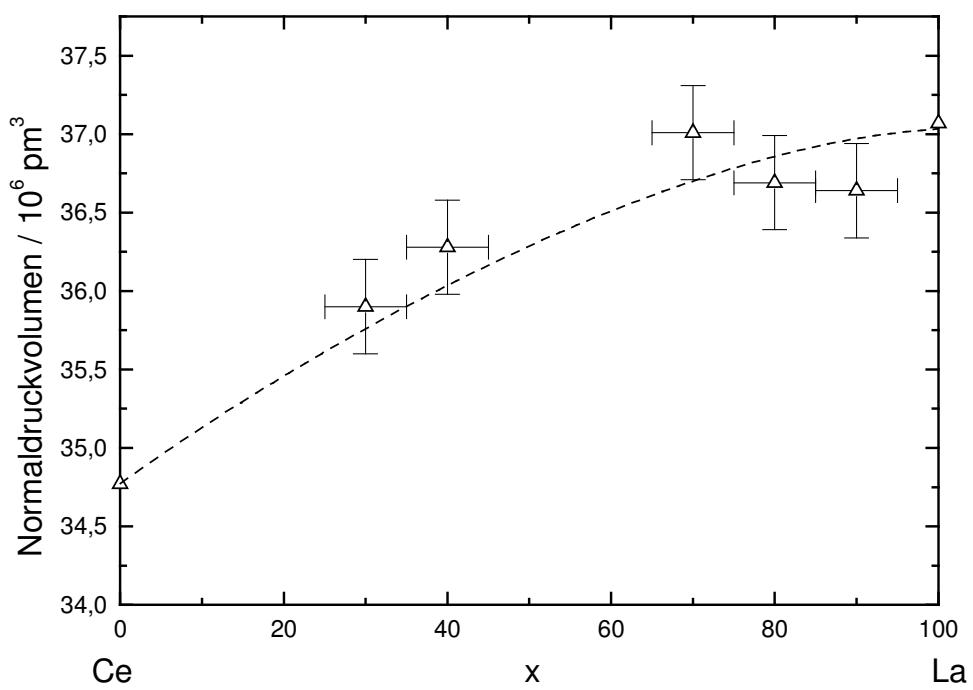


Abbildung 17: Normaldruckvolumen von Cer-Lanthan-Legierungen

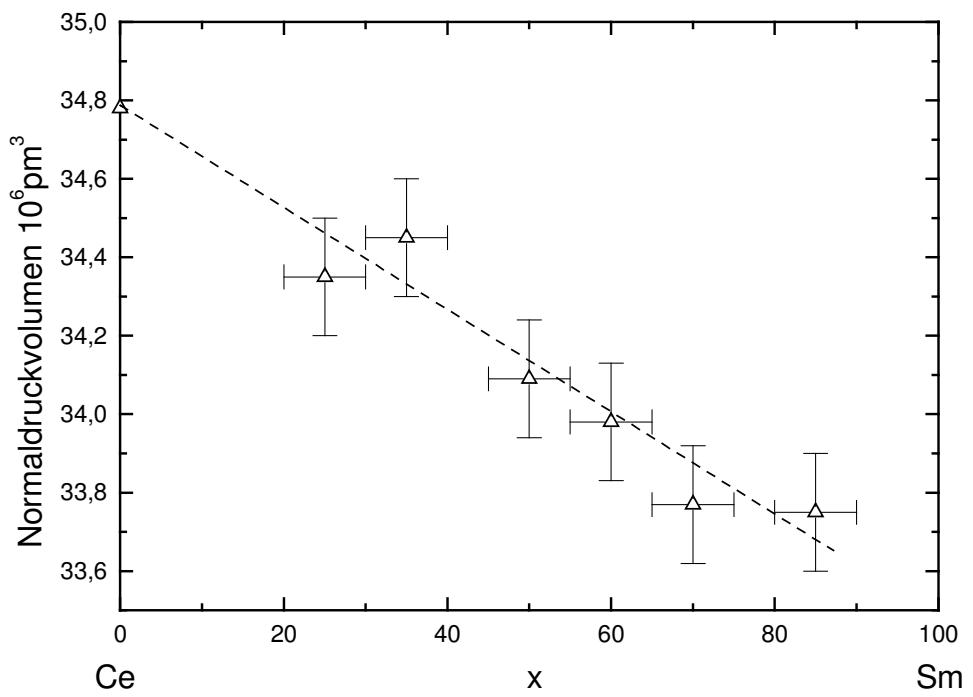


Abbildung 18: Normaldruckvolumen von Cer-Samarium-Legierungen

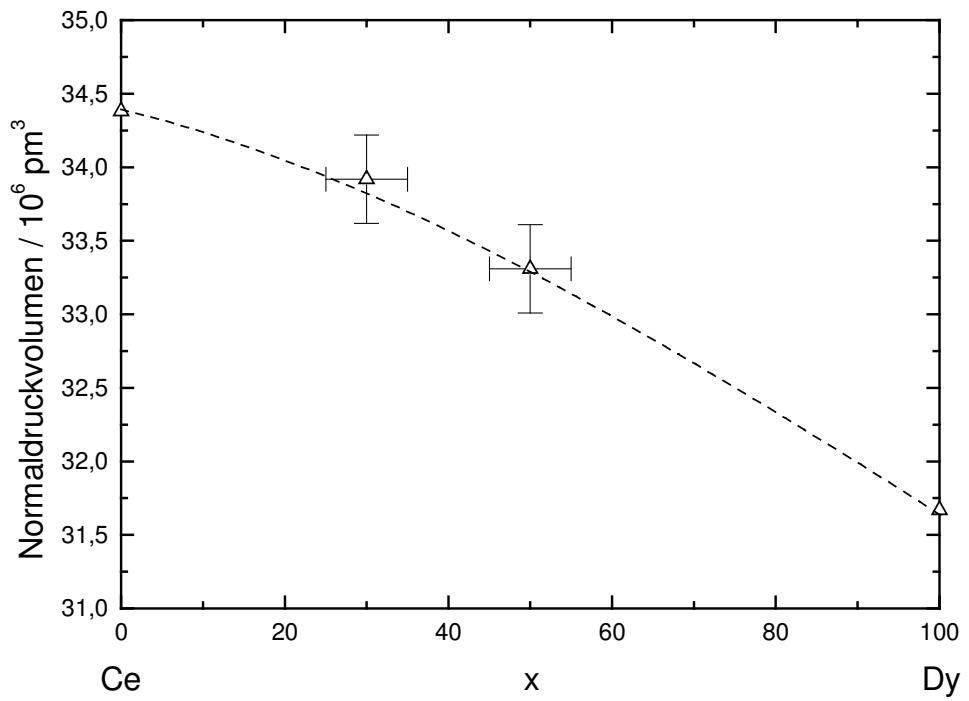


Abbildung 19: **Normaldruckvolumen von Cer-Dysprosium-Legierungen**

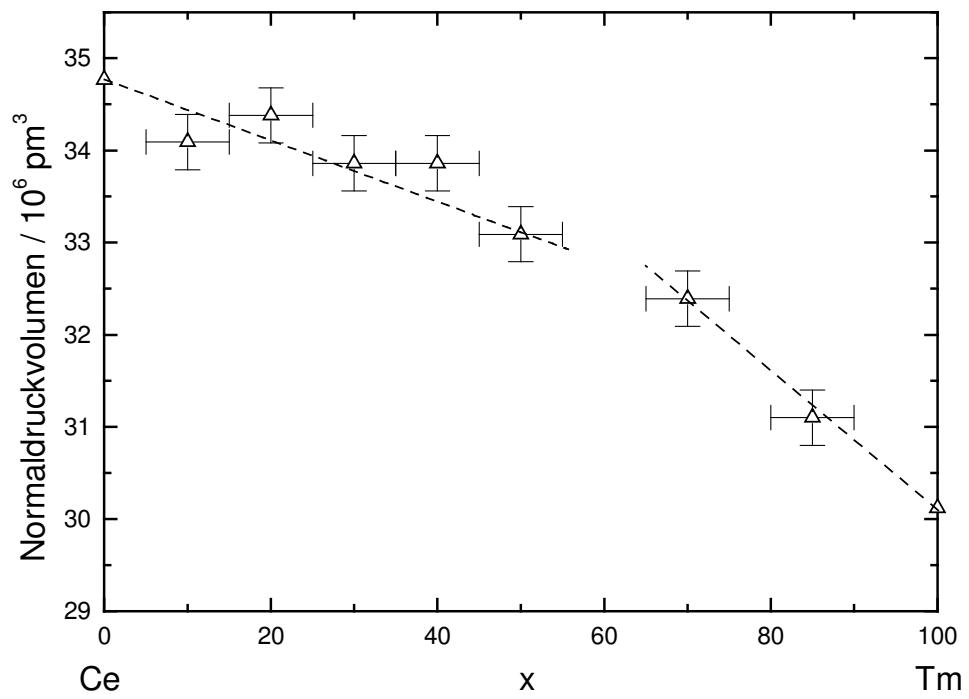


Abbildung 20: **Normaldruckvolumen von Cer-Thulium-Legierungen**

Auswerteprogramme

EDXPowdprogramme

Zur Auswertung der Beugungsspektren wurde das Programm WinEDXPowd [Po01,Po96] erstmals systematisch eingesetzt. Weiterhin verwendet wurden auch die MS-DOS-Programme XPowder [Po95] und EDXPowd [Po93] zur separaten Linienprofil- und Strukturanpassung.

Beim WinEDXPowd werden alle im Spektrum enthaltenen Linien zu Blöcken zusammengefasst: Ein linearer Untergrund wird bestimmt und die Beugungslinien werden durch ein geeignetes Profil (meist ein Gauß-Profil) angepasst.

Durch Angabe der enthaltenen Elemente werden die Fluoreszenzlinien festgelegt. Für die restlichen Linien muss jetzt ein geeigneter Modellansatz gefunden werden. Interne Marker mit einfacher Struktur können zur Druckmessung bestimmt verwendet werden. Die Probe kann entweder in einer reinen Struktur oder in Bereichen von Phasenumwandlungen in Phasenmischung vorliegen, was die Indizierung erheblich erschweren kann. Kleinere Anteile von oxidischen Verunreinigungen können zusätzliche Linien erzeugen.

Durch Variation der Anfangsparameter wird die Abweichung von berechnetem und gemessenem Spektrum minimiert. Hierzu werden alle zugeordneten Linien gewichtet nach ihrer Intensität verwendet („korrelierter Fit“).

Fit2d

Das Programm von A. Hammersley [HS95] dient bei ADXD-Messungen zur Überführung von Pixelbildern der Bildplatten in Spektren für das EDXPowdprogramm.

Wichtigste Eigenschaft ist die Integration über die Beugungsringe. Hierzu ist es erforderlich, den Bereich der Beugungslinien zu kennzeichnen sowie den Mittelpunkt der Ringe zu finden. Weiterhin gibt es die Möglichkeit die elliptischen Verzerrungen der Beugungsringe, die in der Praxis immer durch Verkippungen der Bildplatte vorkommen, zu korrigieren.

PowderCell

Powdercell [KN99] dient zur Simulation der Beugungsspektren in winkeldispersiver Geometrie und zur Darstellung der Kristallstruktur. Als Angaben sind die Raumgruppe, die Gitterparameter sowie die Atompositionsparameter erforderlich. Mit der neuesten Version 2.4 können auch Rietveld-Anpassungen an gemessene Spektren durchgeführt werden.

3. Zustandsgleichungen

Festkörper bei geringer Kompression

Der Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung eines Festkörper wird im linear elastischen Bereich durch das Hook'sche Gesetz. Die entsprechende einparametrische Gleichung mit dem isothermen Kompressionsmodul K_0 lautet:

$$K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) = \text{const.} = K_0 \quad 3$$

Mit anderen Worten, K_0 ist der erste Term einer Reihenentwicklung von $K(p)$ nach p und für kleine Volumenänderungen unabhängig vom Druck.

Der von Murnaghan vorgeschlagene Ansatz verwendet auch den nächsten Term, vernachlässigt aber alle höheren Terme:

$$K(p) = K_0 + K'_0 p \quad 4$$

mit K_0 als Kompressionsmodul bei Normaldruck ($p=0$) und

$$K'_0 = \left(\frac{\partial K}{\partial p} \right)_{p=0} \quad 5$$

Die Integration von (5) führt auf die zweiparametrische Murnaghan Gleichung (MU2)

$$p = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'_0} - 1 \right] \quad 6$$

Die Annahme, dass sich K nur linear mit dem Druck ändert, führt bei Verwendung von MU2 für Hochdruckdaten zu deutlichen Fehlern bei Volumenänderungen

$$\frac{\Delta V}{V_0} > 0,8.$$

Birch schlug vor die (Helmholtz-) freie Energie F in einer Reihe nach den Dehnungen ε zu entwickeln.

$$F = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varepsilon^n \quad 7$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right]$$

8

Dieser Fall wird als Eulersche Dehnung bezeichnet.

Aus der Definition der freien Energie $F = U - TS$ folgt das totale Differential

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT \quad 9$$

Bei isothermen Vorgängen $dT = 0$ folgt

$$p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad 10$$

(7) mit (8) in (10) eingesetzt führt auf eine isotherme Zustandsgleichung. Wird die Reihenentwicklung nach dem 3. Glied abgebrochen und nach V differenziert folgt

$$p = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\frac{a_3}{2} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} + \frac{1}{2} \left(\frac{V_0}{V} \right) \right\} - \frac{a_2}{3} \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right) \right\} + \frac{a_1}{3} \left(\frac{V_0}{V} \right) \right] \quad 11$$

Aus der Randbedingung $p = 0$ für $V/V_0 = 1$ folgt $a_1 = 0$. Die Koeffizienten a_2 und a_3 können durch K_0 und K'_0 ausgedrückt werden. Man erhält somit als Ergebnis die zweiparametrische Zustandsgleichung (Birch-Gleichung, BE2) [Ho98]:

$$p = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - K'_0) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad 12$$

Die experimentellen Daten werden mit dieser Gleichung im Allgemeinen gut beschrieben. Der Gültigkeitsbereich aufgrund der nur für kleine Volumenänderung gültigen

Reihenentwicklung liegt bei etwa $\frac{V}{V_0} > 0,7$. Die zweiparametrische Birch-Gleichung kann in eine einparametrische Form überführt werden, wenn $K'_0 = 4$ gesetzt wird. Das entspricht dem durchschnittlichen experimentell ermittelten Wert vieler Elemente. Für viele Anwendungen liefert die einparametrische Form schon gute Ergebnisse. Setzt man die Reihenentwicklung in F um weitere Glieder fort, so erhält man weitere mehrparametrische Formen mit K''_0 , K'''_0 usw. Die Anpassung an experimentelle Daten kann damit immer genauer durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu Birch und Murnaghan gehen viele andere Ansätze von effektiven, interatomaren Potentialen aus, um einen Ausdruck für die Gesamtenergie des Festkörpers zu gewinnen, aus dem man dann durch Ableiten nach dem Volumen den Druck p erhält. Ein einheitlicher Ansatz für verschiedene Festkörper ist aufgrund der verschiedenen Bindungsarten in den Kristallen nur mit Einschränkungen sinnvoll. Für ein effektives Rydberg-Potential ergibt sich insbesondere die zweiparametrische ER2-Gleichung [Ho98]:

$$p = 3K_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \right] \exp \left\{ \frac{3}{2} (K'_0 - 1) \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \right] \right\} \quad 13$$

Auch diese Form liefert gute Ergebnisse bei der Anpassung der experimentellen Daten bei $\frac{V}{V_0} > 0,7$. Bei Extrapolationen ergeben sich aber wiederum starke Abweichungen bei hohen Drücken.

Eine Extrapolation über den experimentellen Datenbereich hinaus ist bei allen bisher beschriebenen Formen problematisch.

Festkörper unter extremen Bedingungen

Bei extremer Kompression werden Festkörper durch das Verhalten eines Fermigases beschrieben. Unter dem Begriff „entartetes Fermigas“ versteht man ein Gas aus nicht oder nur schwach wechselwirkenden Fermionen, deren Dichte so hoch ist, dass die Temperatur T deutlich kleiner als die Fermitemperatur T_F ist. Dabei ist die Fermitemperatur die Temperatur, die der Fermienergie entspricht:

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} \quad 14$$

Die anfangs gebundenen Elektronen werden infolge der hohen Dichte delokalisiert und die Atomkerne kommen dann als nackte Kerne in einem „Fermi-See“ vor.

Der Druck des freien (entarteten) Elektronengases p_{FG} beträgt

$$p_{FG} = \frac{2}{5} n \epsilon_F \quad 15$$

mit der Elektronendichte $n = Z/V$, der Fermienergie

$$\epsilon_F = (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m_e} n^{\frac{2}{3}} \quad 16$$

und der Elektronenruhemasse m_e .

Für ein Volumen V , welches Z Elektronen enthält beträgt der entsprechende Fermigasdruck demnach:

$$p_{FG} = \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{5} \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{Z}{V}\right)^{\frac{5}{3}} = a_{FG} \left(\frac{Z}{V}\right)^{\frac{5}{3}} \quad 17$$

mit der universellen Konstante $a_{FG} = \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{5} \frac{\hbar^2}{m_e} = 23,369 \text{ MPa nm}^5$.

Bei völliger Delokalisation entspricht Z der Ordnungszahl des Atoms. Der äussere Druck p muss sich bei sehr hoher Kompression des Festkörpers dem Druck des Elektronengases p_{FG} mit dem Atomvolumen V annähern. Bei schwächer werdender Kompression dagegen beschreiben die Gleichungen (15/16) nicht den Festkörper, da Bindungseffekte das Verhalten der Elektronen beeinflussen. Z entspräche dann auch nicht mehr der Ordnungszahl, weil z.B. in Metallen alle Elektronen bis auf die Valenzelektronen an den Atomrumpfen gebunden sind. Chemische Bindungseffekte zwischen den neutralen Atomen werden in dieser Theorie nicht berücksichtigt, so das diese Gleichung die Zustände bei niedrigen Drücken nicht beschreibt.

Druckabschätzungen mit Zustandsgleichungen aus diesen theoretischen Ansätzen erzielen nur für extreme Kompressionen gute Ergebnisse. Andererseits ist klar, dass für kleine Kompressionen Ansätze aus der Dehnungstheorie, wie z.B. das Hook'sche Gesetz, die Realität befriedigend beschreiben. Zu Beginn der Kompression sind die Räume zwischen den Atomrumpfen relativ groß, so dass zunächst bei Druckerhöhung die Zwischenräume verkleinert werden, bevor das Pauli-Prinzip dafür sorgt, dass bei größer werdender Kompression die Druckerhöhung im wesentlichen zu einer Erhöhung des Drucks der freien Elektronen führt. Es erscheint also sinnvoll, zwischen diesen beiden Grenzfällen zu interpolieren [Ho98].

Zustandsgleichungen über weite Druckbereiche

Ideale Festkörper

Zustandsgleichungen über weite Druckbereiche müssen beide Grenzfälle berücksichtigen. Um beide Grenzfälle in einem einheitlichen Bild darzustellen, wird von der herkömmlichen p-V-Darstellung abgewichen und die Zustandsdaten einschliesslich geringer Kompression und des Grenzfalls des freien Elektronengases so zu skalieren, daß sich jeweils endliche Zahlenwerte ergeben. Dazu trägt man die Daten in folgender logarithmischer Form auf:

$$\eta = \ln\left(\frac{p}{p_{FG}}\right) - \ln\left[1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \quad 18$$

$$= \ln\left(\frac{p}{p_{FG}}\right) - \ln[1 - (X)] \quad 19$$

mit $X = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}$.

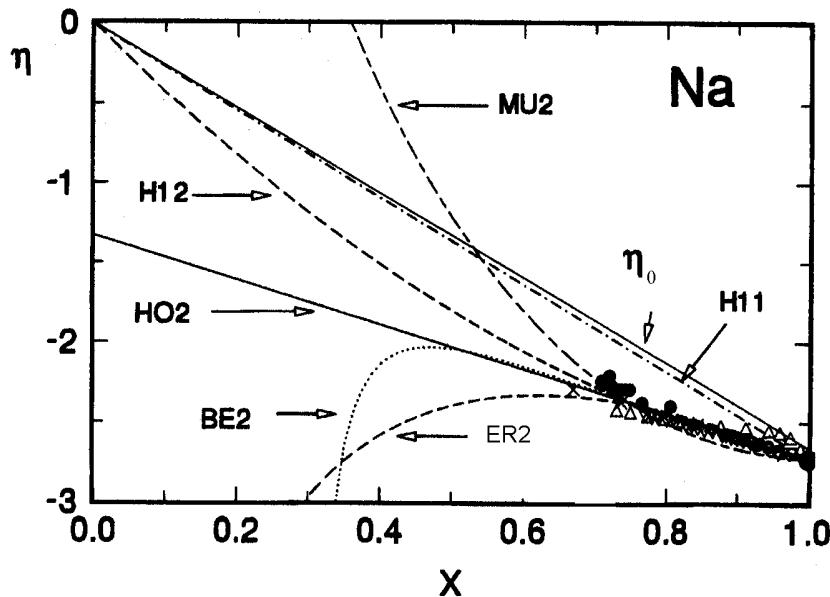


Abbildung 21: η -Plot für Natrium [Wi96]

Trägt man die Startwerte $\eta_0 = \lim_{X \rightarrow 1} \eta = \ln\left(\frac{3K_0}{p_{FG_0}}\right)$ über dem Normaldruck-Längenparameter

$\sigma_0 = \left(\frac{3}{4\pi} Z V_0\right)^{\frac{1}{3}}$ auf, so zeigt sich, dass die Werte für viele einfache Stoffe um eine

Regressionsgrade $\eta_0 = -\beta\sigma_0$ mit der Steigung $-\beta = -5,67 \text{ nm}^{-1}$ streuen, d.h. die Funktion $\bar{\eta}_0(\sigma)$ gibt den Durchschnittswert $\bar{\eta}_0$ für einen Festkörper mit entsprechendem σ_0 an. Durch Gleichsetzung erhält man eine Korrelation zwischen einem „mittleren“ Kompressionsmodul \bar{K}_0 und dem Längenparameter σ_0 [Ho98]:

$$\bar{\eta}_0 = -\beta\sigma = \ln\left(\frac{3\bar{K}_0}{p_{FG_0}}\right) \quad 20$$

$$\bar{K}_0 = \frac{p_{FG_0}}{3} \exp(-\beta\sigma_0) \quad 21$$

Aus diesem Durchschnittsverhalten lässt sich die folgende Zustandsgleichung 0.Ordnung in der Form p als Funktion von V ableiten (H10):

$$p = 3K_0 X^{-5} (1-X) \exp[\beta\sigma_0(1-X)] \quad 22$$

Diese Zustandsgleichung gibt aber nur das durchschnittliche Verhalten aller Festkörper wieder und enthält ausser V_0 keine freien Parameter um experimentelle Daten anzupassen. In der Abbildung 21 sind Anpassungen der beschriebenen Zustandsgleichungen an Natrium dargestellt.

Reale Festkörper

Zustandsgleichungen, mit denen die Datensätze realer Festkörper beschrieben werden, lassen sich aus der H10-Gleichung ableiten. So erhält man durch Reihenentwicklung des Exponenten bezüglich des Terms $(1-X)$ an der Stelle $X=1$, d.h. an der Stelle für Normaldruck, die Zustandsgleichung (H0L):

$$p = 3K_0 X^{-5} (1-X) \exp\left[\sum_{k=2}^L c_k^0 (1-X)^{k-1} \right] \quad 23$$

Die Koeffizienten c_k^0 ($k \geq 2$) sind gegeben durch die Ableitungen von K nach dem Druck an der Stelle $p=0$. Die ersten Parameter lauten [Ho98]:

$$c_2^0 = \frac{3}{2} (K'_0 - 3) \quad 24$$

$$c_3^0 = \frac{3}{2} \left[(K_0 K''_0) + \left(\frac{K'_0}{2} \right)^2 + \frac{K'_0}{2} - \frac{55}{36} \right] \quad 25$$

Eine weitere Form lässt sich Anpassen durch Reihenentwicklung des Exponenten bei $X=0$ an das Fermigas (H1L):

$$p = 3K_0 X^{-5} (1-X) \exp\left[c_0 (1-X) + X \sum_{k=2}^L c_k (1-X)^{k-1} \right] \quad 26$$

$$\text{mit } c_0 = \ln\left(\frac{p_{FG_0}}{3K_0}\right).$$

Dabei ergibt sich der Parameter c_0 aus dem Verhältnis von Kompressionsmodul zu Fermi-Gas-Druck bei Normalbedingungen.

In diesem Fall lauten die Koeffizienten [Ho98]:

$$c_2 = \frac{3}{2}(K'_0 - 3) - c_0 \quad 27$$

$$c_3 = \frac{3}{2} \left[(K_0 K''_0) + \left(\frac{K'_0}{2} \right)^2 + \frac{K'_0}{2} - \frac{55}{36} + \frac{2}{3} c_2 \right] \quad 28$$

Die Gleichung H1L konvergiert im Fall starker Kompression auf den Wert des Fermi-Gas-Drucks, während die Gleichung H0L wegen des fehlenden Parameters c_0 nicht zwangsläufig gegen den Druck des freien Elektronengases konvergiert. Die Wahl des Koeffizienten c_0 garantiert daher die Konvergenz zum Grenzfall des Fermigases.

Der Vergleich der Zustandsgleichungen MU2, BE2 und ER2 mit den neuen Zustandsgleichungen H0L bzw. H1L zeigt eine große Ähnlichkeit zwischen den Gleichungen ER2 und H0L, die bis auf den Exponenten im ersten Teil identisch sind. Der Wert 5 für den Exponenten in den Gleichungen H0L und H1L folgt aus dem asymptotischen Verhalten des Fermi-Gas Drucks. Die drei Gleichungen MU2, BE2 und ER2 divergieren im Fall hoher Kompression bezüglich des Fermi-Gas-Drucks. Die Divergenz bei hohem Druck ist wie bereits erwähnt auch durch die Einführung eines dritten Parameters K''_0 bei den Gleichungen BE2 und ER2 nicht zu unterdrücken.

Bei den Gleichungen H1L genügen jedoch in den meisten Fällen schon zwei Parameter ($L=2$), um den gesamten Bereich von geringer Kompression bis zum Grenzfall des freien Elektronengases zu beschreiben. Damit nehmen die Gleichungen die explizite Form H02 und H12 an:

$$p = 3K_0 X^{-5} (1-X) \exp \left[\frac{3}{2}(K'_0 - 3)(1-X) \right] \quad 29$$

(H02)

$$p = 3K_0 X^{-5} (1-X) \exp \left[c_0 (1-X)^2 + \frac{3}{2} X (K'_0 - 3)(1-X) \right] \quad 30$$

(H12)

Für $c_2=0$ in (27), d.h. für $K'_0 = 3 + \frac{2c_0}{3} = 3 + \frac{2}{3} \ln \left(\frac{P_{FG_0}}{3K_0} \right)$ ergibt sich aus der H12 die einparametrische Form H11.

H11 wird auch als AP1 bezeichnet. Eine abgewandelte Form von H12 ist die Gleichung AP2 [Ho98]:

$$p = 3K_0 X^{-5} (1 - X) \exp[c_0(1 - X)] \cdot \left[1 + \frac{3}{2} X (K'_0 - 3)(1 - X) \right] \quad 31$$

Diese Gleichung enthält genauso den Grenzfall des Fermi-Gases, lässt sich aber analytisch integrieren.

Die Gleichungen AP1 und AP2 interpolieren zwischen den Bereichen geringer und hoher Kompression in einer Art und Weise, die geschlossene Integration erlaubt.

4. Strukturelle Systematik der Lanthanid- und Aktinidelemente unter Druck

Systematik der Lanthanidelemente

Als Elementgruppe der Lanthanide bezeichnet man die vierzehn im Periodensystem auf das Lanthan folgenden Elemente der Ordnungszahlen 58-71:

Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu). Bei den Lanthaniden wird die 4f-Schale aufgefüllt.

Verwandte Substanzen sind die Aktinide mit den Ordnungszahlen 90-103, bei denen die 5f-Schale aufgefüllt wird.

58	140.12	59	140.9077	60	144.24	61	(145)	62	150.4	63	151.96	64	157.25	65	158.9254	66	162.50	67	164.9304	68	167.28	69	168.9342	70	173.04	71	174.967		
9699 1071 6.78	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² Cerium	3785 1204 6.77	[Xe]4f ² 6s ² Praseodymum	3341 1289 7.00	[Xe]4f ³ 6s ² Neodymum	3785 1204 6.475	[Xe]4f ⁶ 6s ² Promethium	2064 1345 7.54	[Xe]4f ⁷ 6s ² Samarium	1870 1090 5.26	[Xe]4f ⁸ 6s ² Europium	3539 1585 7.89	[Xe]4f ⁹ 5d ¹ 6s ² Gadolinium	3496 1630 8.27	[Xe]4f ¹⁰ 5d ² Terbium	2835 1682 8.54	[Xe]4f ¹¹ 6s ² Dysprosium	2968 1743 8.80	[Xe]4f ¹² 6s ² Holmium	3136 1795 9.05	[Xe]4f ¹³ 6s ² Erbium	2220 1818 9.33	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² Thulium	1467 1097 9.38	[Xe]4f ¹⁵ 6s ² Ytterbium	3668 1936 9.84	[Xe]4f ¹⁶ 6s ² Lutetium		
9001 2028 11.7	[Rn]6d ² 7s ² Thorium	91	231.0359	92	238.029	93	237.0482	94	(244)	95	(243)	96	(24)	97	(247)	98	(251)	99	(252)	100	(257)	101	(256)	102	(259)	103	(260)		
— 15.4	[Rn]5f ² 6d ⁷ s ² Protactinium	91	4407 1405 18.90	92	6.5,4.3	93	6.5,4.3	94	6.5,4.3	95	6.5,4.3	96	3	97	4,3	98	3	99	2	100	2	101	2	102	2	103	2		
— 20.4	[Rn]5f ² 6d ⁷ s ² Uranium	93	3503 910 19.8	94	3503 913 19.8	95	2880 1269 13.6	96	1340 13.511 [Rn]5f ² 6d ⁷ s ² Neptunium	97	1340 [Rn]5f ² 7s ² Plutonium	98	900 [Rn]5f ² 7s ² Americium	99	900 [Rn]5f ² 7s ² Curium	100	900 [Rn]5f ² 7s ² Berkelium	101	900 [Rn]5f ² 7s ² Californium	102	900 [Rn]5f ² 7s ² Einsteinium	103	900 [Rn]5f ² 7s ² Fermium	104	900 [Rn]5f ² 7s ² Mendelevium	105	900 [Rn]5f ² 7s ² Nobelium	106	900 [Rn]5f ¹ 6d ⁷ s ² Lawrencium

Abbildung 22: Lanthanid- und Aktinidelemente [SW80]

Der Begriff "Lanthanoid" bedeutet "dem Lanthan ähnlich" und leitet sich davon ab, dass alle Elemente dieser Gruppe über vergleichbare chemische Eigenschaften wie das Lanthan verfügen.

In vielen amerikanischen Publikationen wird die Bezeichnung Lanthanide (lanthanides) für die Elemente Lanthan bis Lutetium verwendet, obwohl die Endung -id im allgemeinen eine Verbindung mit einem negativen Ion bezeichnet (vgl. Chlorid, Sulfid etc.). Diese Bezeichnung hat sich jedoch durchgesetzt und wird auch hier verwendet. Als Symbol für alle Lanthanide wird in der Formelschreibweise Ln verwendet.

Weiterhin sind in der Literatur für diese Elemente die Bezeichnungen Seltenerdmetalle (rare earth metals) gebräuchlich, wobei der Begriff "Erde" ursprünglich die Metalloxide bezeichnete.

Neben Lanthan und den Lanthaniden werden auch Yttrium und Scandium zu den Seltenerdmetallen gezählt.

Die Bezeichnung Seltenerdmetalle ist eigentlich nicht zutreffend, da die Lanthanide nicht wirklich seltene Elemente sind, so z.B. ist das Cer (das häufigste Lanthanid), ähnlich häufig wie Kupfer und Nickel und auch die seltensten Lanthanide (mit Ausnahme des in der Natur nicht vorkommenden Promethiums) sind häufiger als Silber, Gold und Platin.

Tatsächlich kommen die Lanthanide in Mineralien fein verteilt und miteinander vermischt vor, so dass es lange Zeit wegen ihrer ähnlichen Ionenradien und ähnlichen chemischen Eigenschaften nur schwer möglich war, ein Lanthanid-Gemisch zu trennen.

Weiterhin unterteilt man die Seltenerdmetalle nach ihrem Vorkommen in der Natur.

Die sogenannten Ceriterden beinhalten das Lanthan und die leichteren Lanthanide (Ordnungszahlen 58-63, Cer bis Europium), die Yttererden das Yttrium und die schwereren Lanthanide (Ordnungszahlen 64-71, Gadolinium bis Lutetium).

Obwohl Lanthan und Yttrium genaugenommen nicht zur Gruppe der Lanthanide gehören, werden sie aufgrund ihrer nahen chemischen Verwandtschaft häufig gleichbehandelt.

Die Lanthanide haben eine enge Verwandtschaft in den Kristallstrukturen, die sich insbesondere unter Druck zeigt. Diese Systematik beginnt bei den leichten Lanthaniden mit einer hexagonal dicht gepackten Struktur, dhcp (hP4, Nomenklatur nach Pearson [Vi97]) gefolgt von einer kubisch dicht gepackten, kubisch flächenzentrierten Konfiguration, fcc (cF4) bei höheren Temperaturen und Drücken.

Es schließt sich eine Phasenumwandlung (fast) zweiter Ordnung zur „verzerrten fcc“-Struktur (d-fcc) an [GV82, GV83, VV84], für die heute eine rhomboedrische Struktur (hR24, bzw. reduziert hR8) [HS93, HS94] vorgeschlagen wird. Eine Diskussion weiterer möglicher Strukturen findet sich bei [PH94].

Bei den schweren Lanthaniden beginnt die Serie mit der Samarium-Struktur (hR9) bzw. der hexagonal dicht gepackten Struktur (hP2).

Diese „regulären“ Strukturen der Lanthanide kann man durch unterschiedliche Anordnung von dicht gepackten Schichten charakterisieren. Je nach Koordination in x- und y-Richtungen werden diese Schichten mit A, B oder C bezeichnet [Gr87], wie in der Abbildung 23 dargestellt.

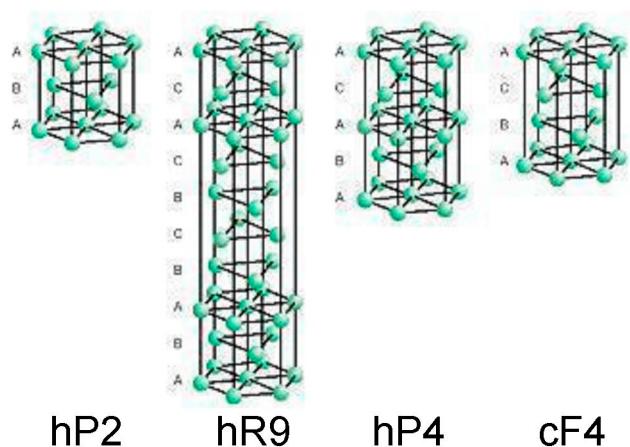


Abbildung 23: **Schichtfolge der regulären Strukturen der Lanthanide** [Ak96]

Bei Drücken ab etwa 20 GPa oder darüber wird diese Systematik gebrochen. Ein Beitrag der f-Elektronen zur Bindung wird angenommen. Dies kann aufgrund von teilweise gerichteten Bindungen der f-Elektronen zur Ausbildung von Phasen mit offeneren, weniger dicht gepackten und niedersymmetrischen Strukturen kommen. Häufig wird auch ein Volumensprung beobachtet.

Phasenumwandlungen zur wiederkehrenden fcc (cF4)-Struktur bei Lanthan [PH93], der orthorhombischen α -Uran Konfiguration (oC4) (Praseodym [MH81, SA82, ZP95, CV00a] und Neodym [AW99, CV99]), sowie einer hexagonalen hP3-Struktur (Neodym [ZP94], Promethium [HH90], Samarium [ZP94]) werden beobachtet.

Beim Neodym finden noch zwei Phasenumwandlungen zur mC4 [AW99] und oC4-Struktur [CV00] statt. Samarium geht bei sehr hohem Druck in die tI2-Struktur über [VA91a].

Cer wie auch Europium und Ytterbium [CV99] hingegen zeigen diese Strukturfolgen nicht. Diese haben besondere Abfolge von Strukturen geringerer Symmetrie, wie offene Konfigurationen mit monoklinen und tetragonalen Gittern. In weiteren Arbeiten von Akella et al. an Holmium, Erbium und Thulium zeigen diese Elemente die „reguläre Strukturfolge“

[AS95] der Lanthanide bis in den Bereich über 100 GPa, allerdings werden große Zweiphasenbereiche beobachtet. Lutetium durchläuft die reguläre Strukturfolge bis 163 GPa [CV98].

Damit sind die tI2- sowie die oC4-Struktur die typischen Höchstdruck-Formen der leichten Lanthanide, während bei allen schweren regulären Lanthaniden (nach Gadolinium) bisher keine neue Struktur nach der hR24-Struktur beobachtet wurde.

Die mit Laserheizung bestimmten Schmelzkurven der Lanthanide spiegeln ebenfalls die reichhaltige Phasenfolge mit teilweise mehreren Tripelpunkten wieder [EB00].

In Abbildung 24 ist das aktuelle Phasendiagramm der Lanthanide unter Einschluss der genannten Zitate dargestellt.

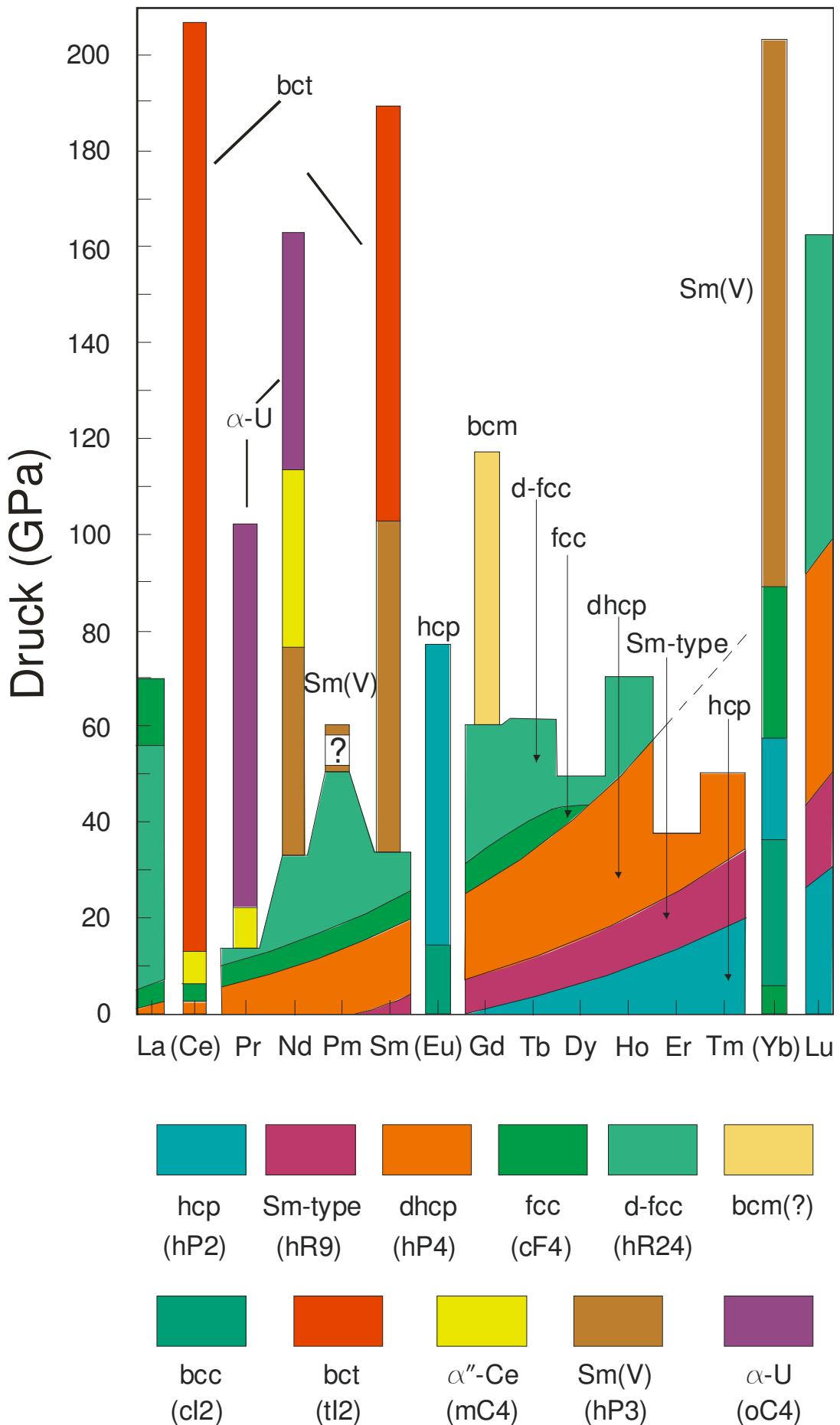


Abbildung 24: Phasendiagramm der Lanthanide bei 300 K (teilweise aus [Ho95])

Aktuelle Messungen an Gadolinium

Die Hochdruckstruktur von Gadolinium oberhalb von 60 GPa wird kontrovers diskutiert:

Folgende Messserien wurden bisher durchgeführt :

1.) Erste umfangreiche Druckserien von Großhans [Gr87] zeigen die Strukturfolge:

hP2 - (5 GPa) hR9 - (11 GPa) hP4 - (32 GPa) cF4 - (36 bis max. 58 GPa) d-fcc (hier trigonal)

wobei im Rahmen der Messgenauigkeit eine mittlere Zustandsgleichung für alle Strukturen mit den folgenden Kompressionsparametern angegeben wurde:

K_0 : 37,2(4) GPa

K_0' : 2,3(1)

2.) Akella et al. [AS88] schlagen eine „thcp“-Struktur (hP6) statt der d-fcc-Struktur vor (6-lagig hexagonal):

hP2 - (1,5 GPa) hR9 - (6,5 GPa) hP4 - (29 GPa) cF4 - (55 bis max. 106 GPa) hP6

mit den mittleren Kompressionsparametern:

K_0 : 22,7(21) GPa

K_0' : 4,3(3)

3.) Später findet diese Gruppe [HV98a] gemeinsam mit Vohra et al. im selben Druckbereich bei 61 GPa eine weitere neue Struktur (Aufspaltung des intensivsten Reflexes), die sie als monoklin innenzentriert (bcm) indizieren. Allerdings wird eingeräumt, dass auch eine Phasenmischung in Frage kommt. Ein Volumensprung von 5% wird für den Übergang d-fcc nach bcm angegeben.

hP2 - (0,8 GPa) hR9 - (6,0 GPa) hP4 - cF4 (nicht beobachtet) - (<36 GPa) d-fcc - (61 bis max. 118 GPa) bcm

mit den mittleren Kompressionsparametern für alle Strukturen vor dem Volumensprung:

K_0 : 23(3) GPa

K_0' : 4,5(3)

4.) Errandonea et al. [EB00] haben die Schmelzkurve von Gadolinium bis zu Drücken von 90 GPa bestimmt. Es wird ein starker Anstieg der Kurve beginnend ab 65 GPa beobachtet, dem sie der neuen Phase nach dem beschriebenen Volumensprung zuordnen.

5.) In einer späteren Dissertation der Gruppe Vohra [Ch01] wurden cF4 und d-fcc nicht beobachtet. Statt dessen zeigt sich ein der hP4-Struktur ähnliches Bild, das mit mC4 indiziert wird. Eine weitere Phase ab 59 GPa wird als bcm indiziert. Allerdings ist das Beugungsbild deutlich anders als unter 3.) beschrieben. Ein großer Volumensprung von 9,4 % wird für diese Phasenumwandlung angepasst.

hP2 - (0,8 GPa) hR9 - (4,3 GPa) hP4 - (27 GPa) mC4 - (59 bis max. 63 GPa) bcm

mit den mittleren Kompressionsparametern für die Strukturen hP2 und hR9:

K_0 : 24,5 GPa

K_0' : 8,0

6.) In der vorliegenden Arbeit wurde Gadolinium von 8,5 bis 67 GPa mit energie- und winkeldispersiven Methoden untersucht [PP02]. Es wird die reguläre Strukturfolge bis 61 GPa beobachtet und oberhalb die von Hua et al. [HV98] beschriebene Phasenumwandlung gemessen. Hinzu kommt eine zusätzliche starke Linie, die bei Hua et al. als Markerreflex gedeutet wird.

hP2 - hR9 - hP4 - (33 GPa) cF4 - (45 GPa) hR24 - (61 GPa) mC4 (?)

mit den mittleren Kompressionsparametern für alle Strukturen:

K_0 : 39,2(13) GPa

K_0' : 2,2(1)

Die Abbildungen 25 bis 27 zeigen die Ergebnisse dieser Messungen zusammen mit den Zustandsdaten von [Gr87]. Die ADXD-Messung ist die erste erfolgreiche Hochdruckmessung am neuen ADXD-Aufbau des HASYLAB-Meßplatzes F3.

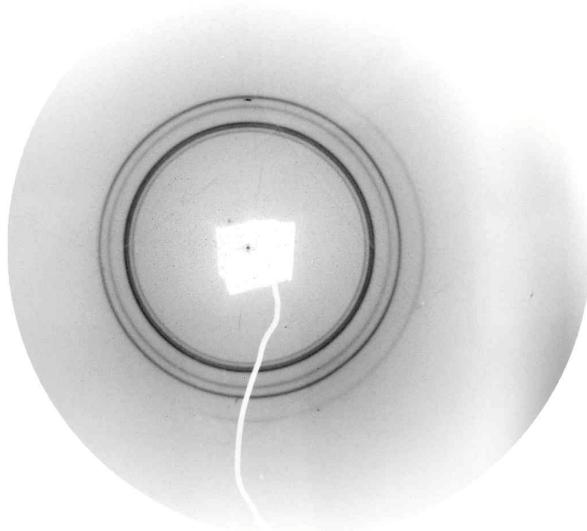


Abbildung 25: **ADXD-Messungen an Gadolinium bei 67 GPa**

Erste Auswertungen deuten auf eine monoklin C-zentrierte Struktur ohne Volumensprung hin. Mögliche Gitterparameter sind:

$a = 497,80 \text{ pm}$

$b = 277,33 \text{ pm}$

$c = 533,02 \text{ pm}$

$\beta = 108,3^\circ$

Rietveld-Anpassungen unter Verwendung der für die betreffenden Raumgruppen charakteristischen Auslöschen beschreiben die ersten Reflexe gut, führen aber bei höheren Reflexen noch nicht zu einer befriedigenden Intensitätsanpassung. Damit konnte die Raumgruppe der mC4-Struktur noch nicht eindeutig bestimmt werden. Dieses Problem trifft offensichtlich auch für Neodym zu, wie aus [CV00] ersichtlich, so dass auch diese Struktur möglicherweise fraglich ist.

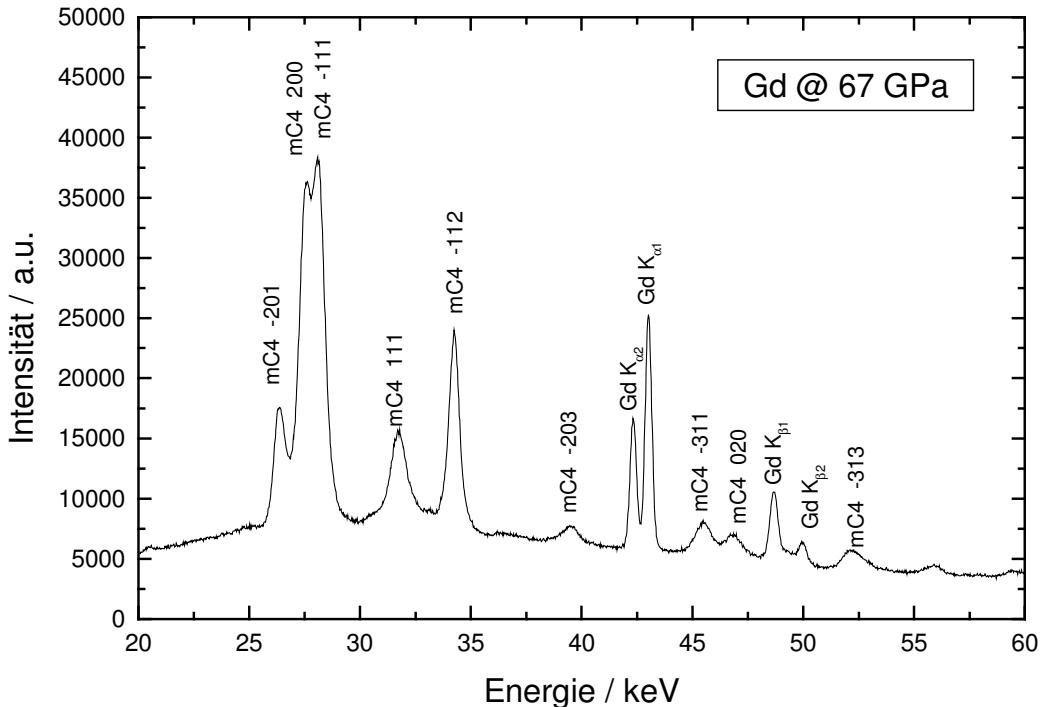


Abbildung 26: **EDXD-Spektrum von Gadolinium bei 67 GPa**

Als Ergebnis ergibt sich:

- Die reguläre Strukturfolge der schweren Lanthanide bis 60 GPa scheint für Gadolinium im Wesentlichen etabliert.
- Oberhalb von 60 GPa gibt es widersprüchliche Ergebnisse von Akella et al. mit Anpassungen der Strukturen d-fcc oder bcm (mit und ohne Volumensprung).
- Die Schmelzkurve weist auf einen Volumenkollaps hin, allerdings auch die von Samarium und Neodym, die jeweils bisher keine f-Elektronen-Delokalisation zeigen.
- Die amerikanischen Gruppen messen deutlich höhere Kompression.
- Eine eindeutige Indizierung der Hochdruckstruktur oberhalb von 61 GPa steht noch aus.

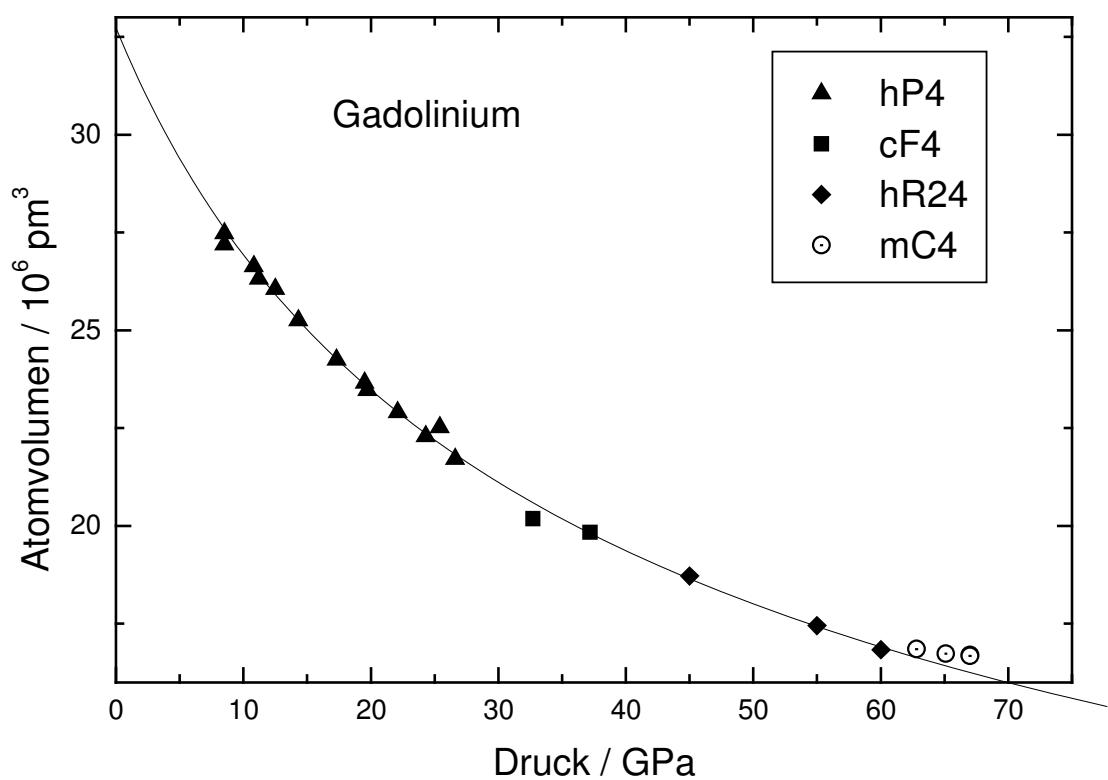


Abbildung 27: Kompression von Gadolinium, aktuelle Messdaten und EOS nach [Gr87]

Der Tabelle können Nomenklaturen, Raumgruppen sowie Atompositionsparameter der Lanthanidstrukturen entnommen werden (Daten aus [Vi97]).

Pearsonsymbol	Strukturtyp	Raumgruppe	Atomposition
hP4	La (dhcp)	194	P6 ₃ /mmc 2(a):(0,0,0); 2(c):(1/3,2/3,1/4)
cF4	Cu (fcc)	225	Fm3c 4(a):(0,0,0)
hP2	Mg (hcp)	194	P6 ₃ /mmc 2(c):(1/3,2/3,1/4)
hR9	Sm	166	R3-m 3(a):(0,0,0) 6(c):(0,0,0,222)
hP3	(δ- Sm)	144	P3 ₁ 3(a):(2/9,2/9,0), (2/9,0,1/3),(0,2/9,2/3)
hR24	d-fcc	166	R3-m 6(c):(0,0,z ₁) 18(h):(x,-x,z ₂) x~1/2,z ₁ ~z ₂ ~1/4
oC4	α- Uran	63	Cmcm 4(c):(0,y,1/4) y~1/10
mC4	α"- Cer	12	C2/m 4(i):(x,0,z) x,z~1/4
tl2	In (bct)	139	I4/mmm 2(a):(0,0,0)

Simulierte Beugungsbilder von Lanthanidstrukturen

Die simulierten Beugungsbilder wurden mit Powdercell erstellt. Es wurde die typische Röntgenwellenlänge des ESRF mit 37,38 pm gewählt.

Die verwendeten Gitterparameter und Winkel sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Element	Struktur	a / pm	b / pm	c / pm	β / °	Zitat	p / GPa
Ce	hP4	368,1		1185,7		[Vi97]	-
Ce	cF4	515,58				[Vi97]	-
Ce	mC4	581,3	314,5	561,2	113,1	[MN97]	8,3
Ce	tl2	290,2		485,2		[OG85]	20,9
Ce	oC4	301,43	589,35	516,03		[MN97]	7,5
Pr	hR24	646,99		1610,2		[HS93]	13,8
Sm	hP3	280,6		664,8		[ZP94]	77
Sm	hR9	364		2630		[Vi97]	-
Gd	hP2	363		577		[Vi97]	-

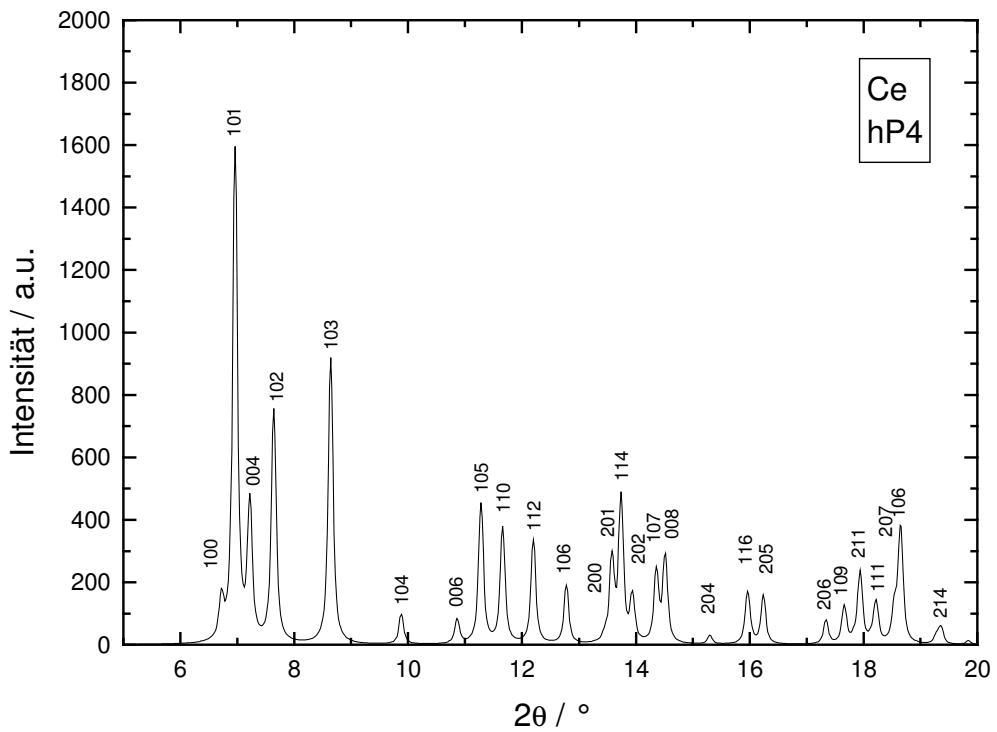


Abbildung 28: β - Cer (hP4)-Beugungsbild

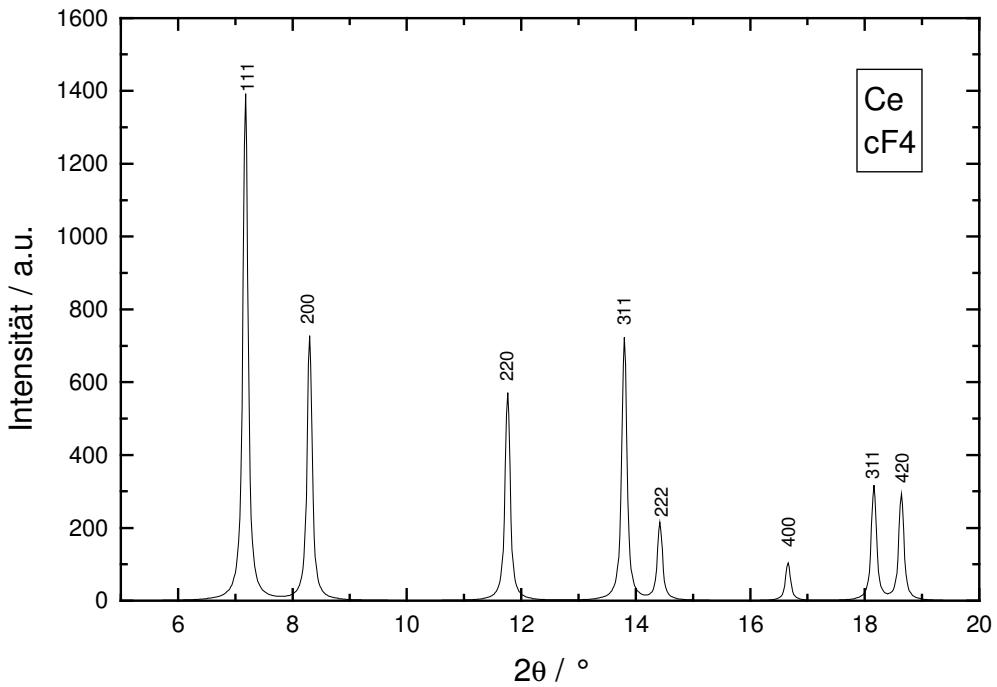


Abbildung 29: γ - Cer und α - Cer (cF4)-Beugungsbild

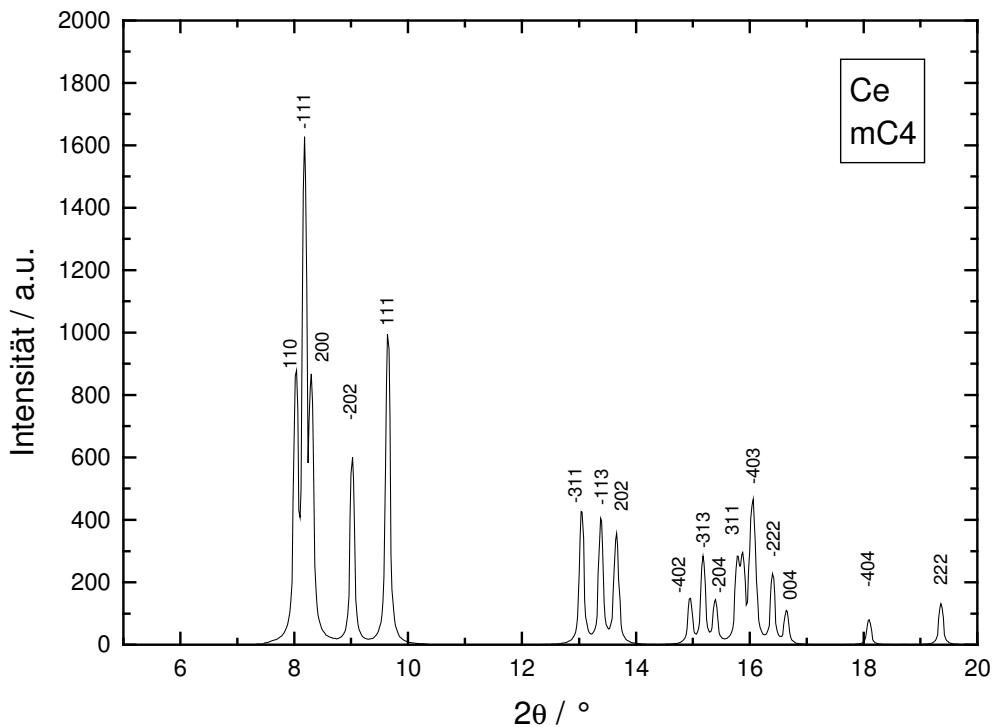


Abbildung 30: α'' - Cer (mC4)-Beugungsbild

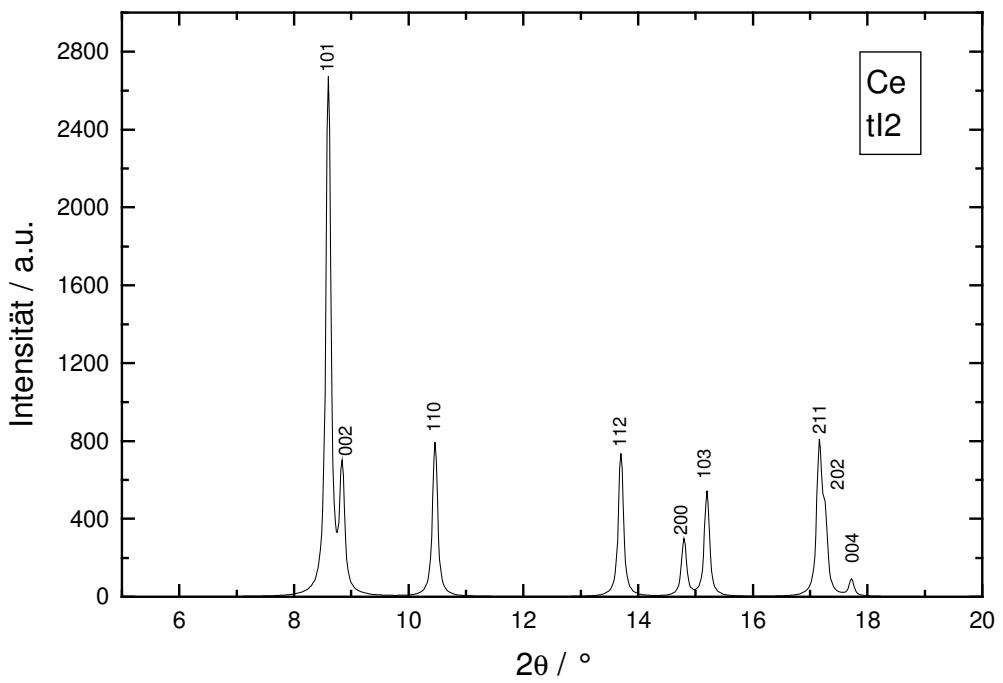


Abbildung 31: ϵ - Cer (tl2)-Beugungsbild

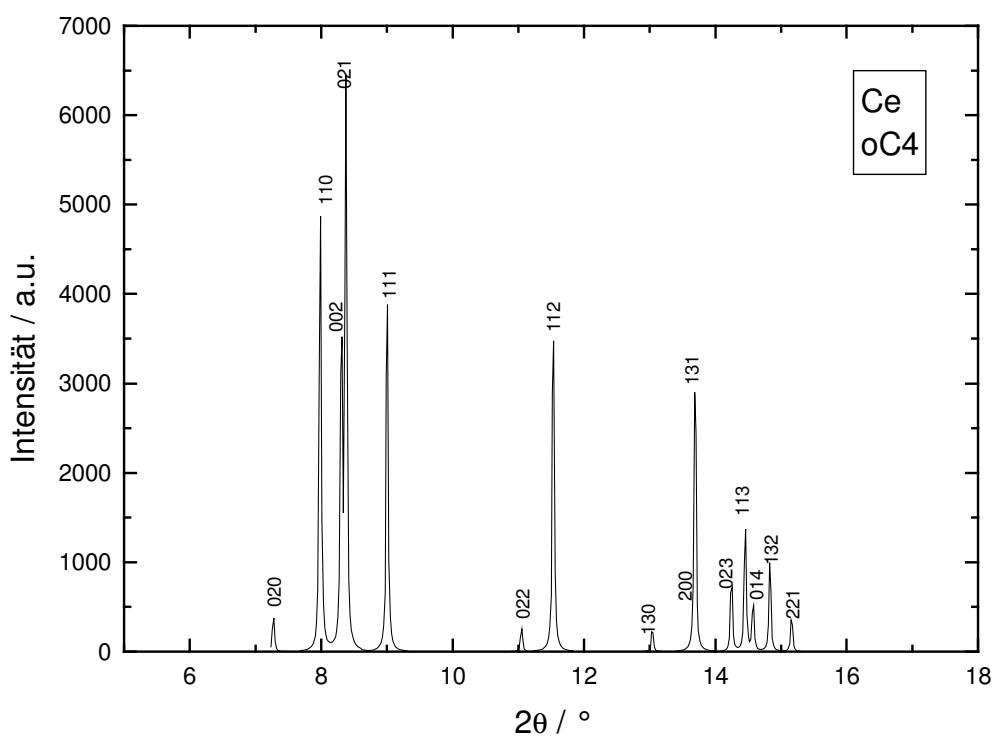


Abbildung 32: α' - Cer (oC4)-Beugungsbild

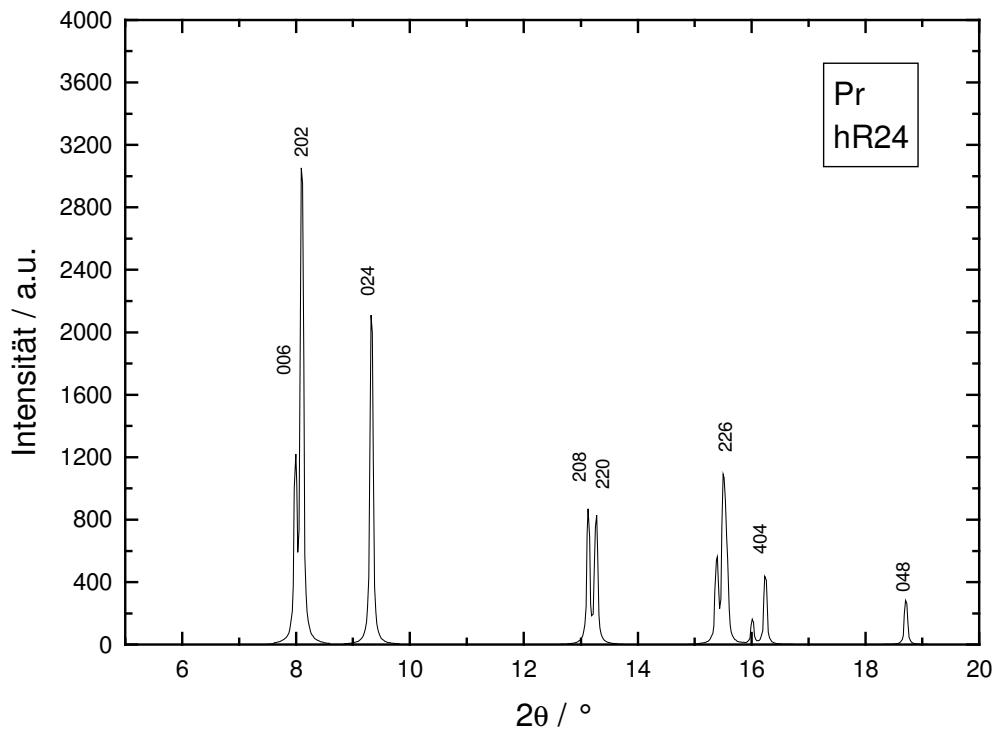


Abbildung 33: Praseodym (hR24)-Beugungsbild

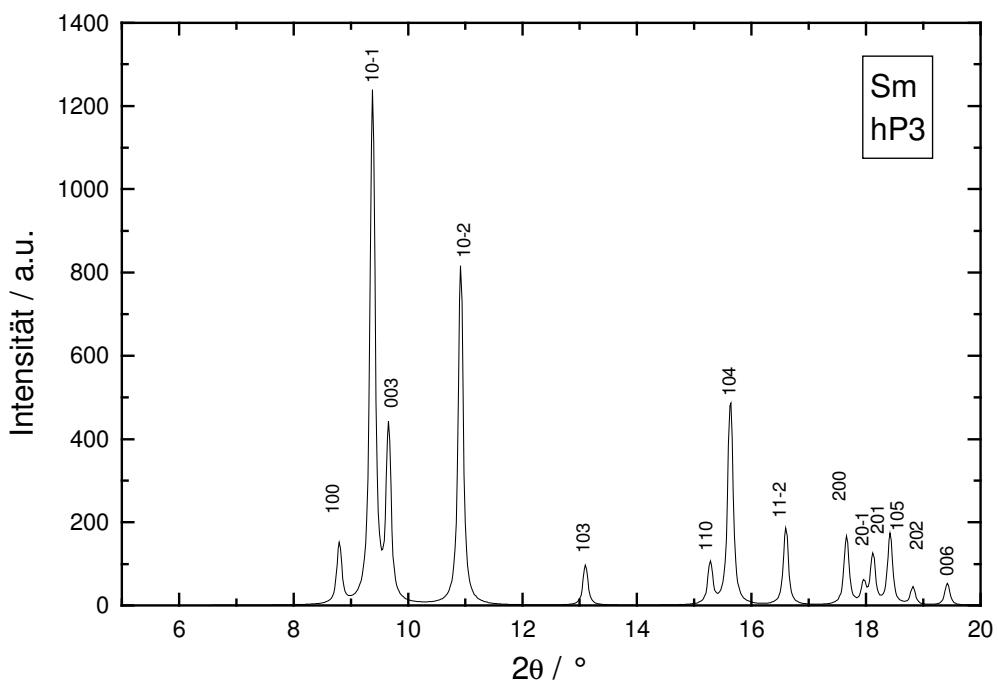


Abbildung 34: **Samarium (hP3)-Beugungsbild**

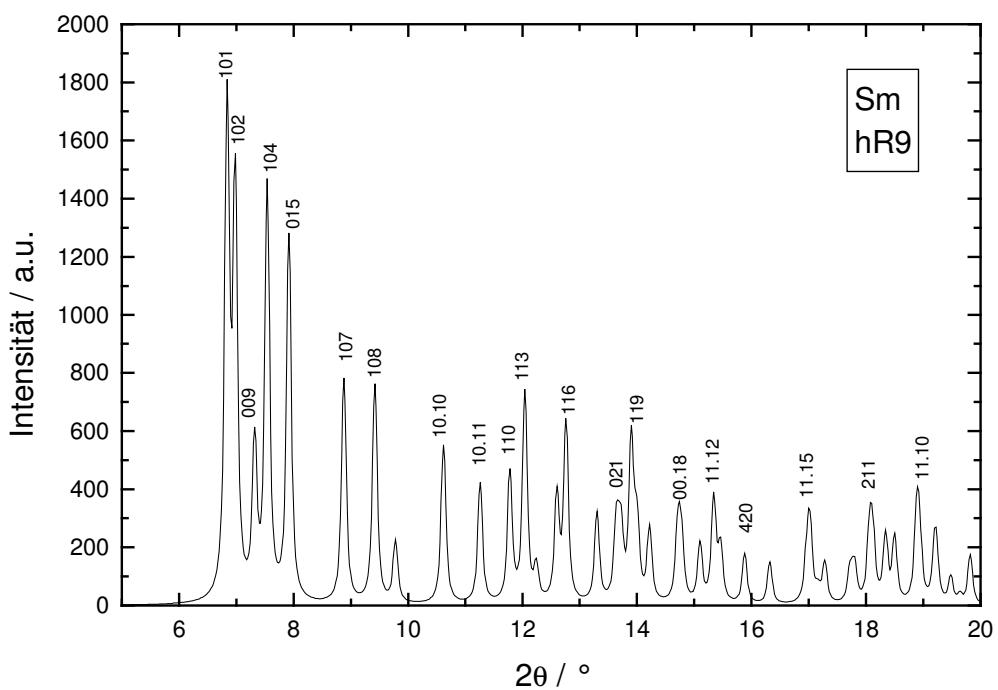


Abbildung 35: **Samarium (hR9)-Beugungsbild**

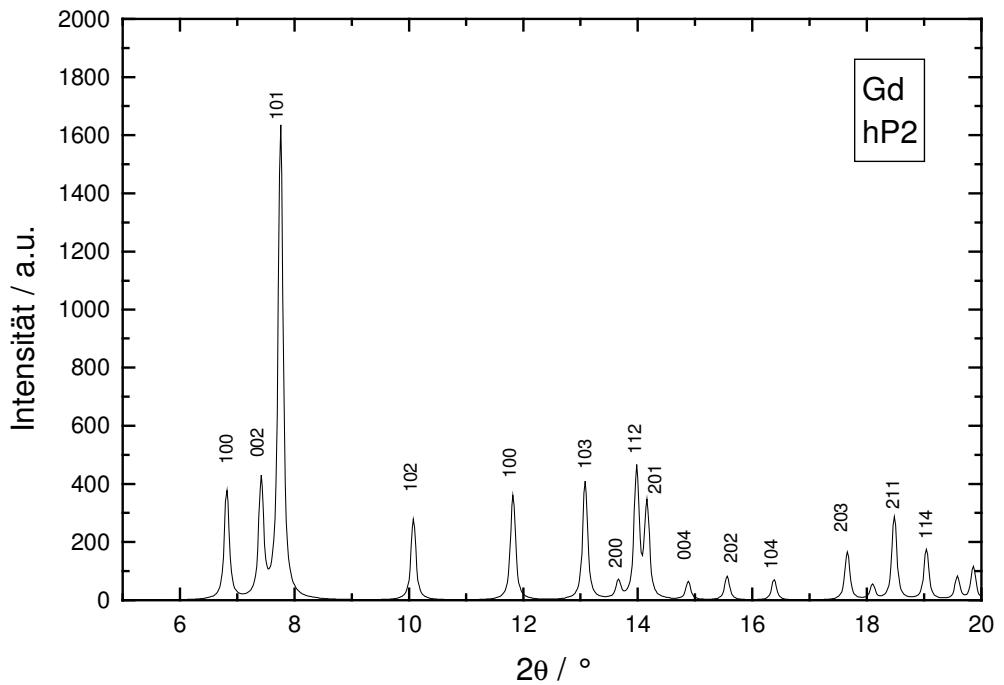


Abbildung 36: **Gadolinium (hP2)-Beugungsbild**

Strukturelle Systematik der Aktinidelemente

Bei Elementen mit einer Ordnungszahl größer als die von Uran handelt es sich um jetzt nicht mehr in der Natur vorkommende Elemente, die in Kernreaktoren erzeugt wurden und zum Teil sehr stark radioaktiv sind. Sie sind daher schwierig und nur unter Beachtung von Sicherheitsmaßnahmen zu präparieren. Trotzdem liegen einige Hochdruckmessungen vor, deren Ergebnisse in verschiedenen Übersichtsartikeln beschrieben werden [BH93, Ho95]. Für die Aktinide sind folgende Hochdruck-Strukturfolgen beschrieben worden:

Aktinium: cF4 [Yo87]

Thorium: cF4 - (62 GPa) - tI2 [VA91] bis mind. 300 GPa

Protactinium: tI2 - (77 GPa) - oC4 bis mind. 130 GPa [BS82, HH03]

Uran: oC4 bis mind. 100 GPa [AW97, YC98]

Neptunium: oP8 bis mind. 52 GPa [Yo87]

Plutonium: mP8 - (40 GPa) - oP4 od. hP2 bis mind. 60 GPa [Yo87]

Americium: hP4 - (6,1 GPa) - cF4 - (10 GPa) - oC8 (16 GPa) - oI4 [HH00, LH01] bis mind. 100 GPa

Curium: hP4 - (23 GPa) - cF4 - (43 GPa) - oC4 bis mind. 52 GPa [Yo87]

Berkelium: hP4 - (8 GPa) - cF4 - (25 GPa) - oC4 bis mind. 57 GPa [Yo87]

Californium: hP4 - (17 GPa) - cF4 - (?30GPa) - h?6 - (41 GPa) - oC4 bis mind. 48 GPa [Yo87]

Einsteinium: cF4 [Yo87] nur Normaldruck

Fermium, Mendelevium, Nobelium, Lawrencium: nicht bekannt [Yo87]

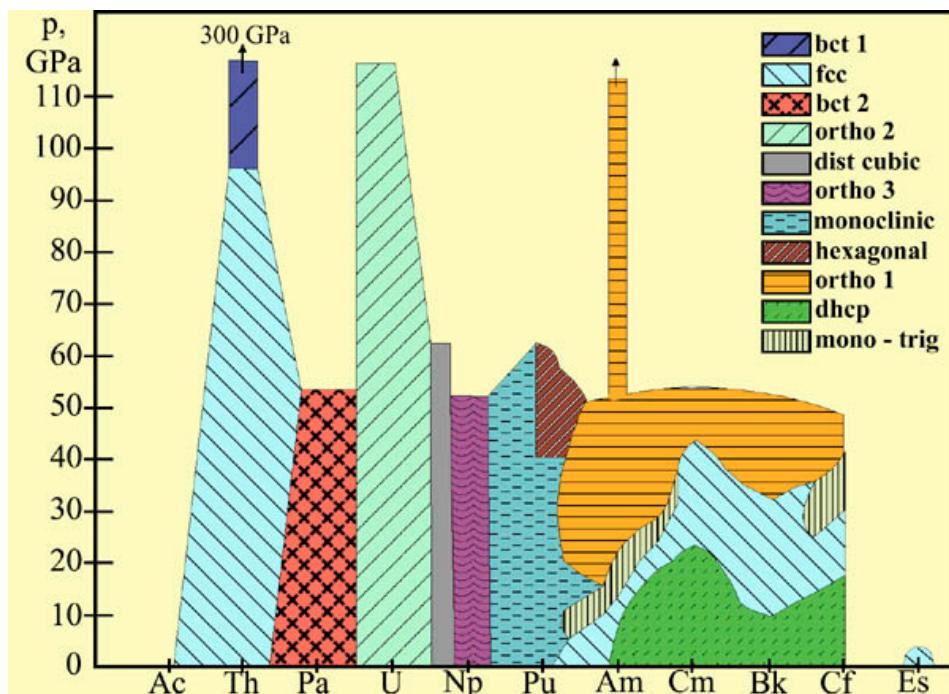


Abbildung 37: Generalisiertes Legierungsphasendiagramm für die Aktinide aus [Hm02]

Ein Vergleich mit der 4f- Serie ergibt bereits für Pa bis Pu offene Strukturen, die auf starken f-Elektronen-Beitrag schon bei Normalbedingungen hinweisen. Ac, Th und Am sowie alle Elemente mit noch größerer Ordnungszahl wiederum haben eine reguläre Strukturfolge.

5. Cer

Cer zeigt zunächst bei Normalbedingungen normales Verhalten mit dem Auftreten der hP4 β -Phase. Bei relativ geringen Drücken von etwa 0,4 GPa folgt dann die α -(cF4)-Phase, welche bei etwa 1 GPa und Raumtemperatur einen isostrukturellen Phasenübergang zur γ -Phase hat. Diese Umwandlung ist mit einem Volumenkollaps von bis zu 20 % [BS60, GE62a-c] verbunden, der mit steigender Temperatur und steigendem Druck abnimmt. Die Phasengrenzlinie dieses Übergangs endet in einem kritischen Punkt bei 1,8 GPa und 485 K [DA64]. Bei Messungen oberhalb dieser Temperatur werden anomale Isotherme gemessen. Dieser Übergang hängt auch mit einem Minimum in der Schmelzkurve bei 3 GPa und 950 K zusammen [Ja65, KG78]. Cer gilt wegen des γ - α -Übergangs als Modellfall für gemischte Valenz [RW84, WR84] in den Lanthaniden bzw. ihren Verbindungen. Da in diesem Zusammenhang von Beimischungen eines f-Elektrons zu den Valenzelektronen ausgegangen wird, wird Cer als Prototypmaterial für Phasenübergänge mit f-Elektronen-Delokalisation angesehen.

Eine andere spezielle Eigenschaft des Cers ist das Auftreten von niedersymmetrischen Strukturen oberhalb 4 GPa. Insbesondere der Bereich des Phasendiagramms von 4 bis 12 GPa wird deshalb in der Literatur bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt kontrovers diskutiert [GV95, ZH97, MN97]. Dort werden bei Temperaturen bis 600 K entweder eine monokline ($mC4$, α'') oder eine orthorhomatische ($oC4$, α') Struktur [EZ74, ZA77] beobachtet. Anstelle der monoklinen $mC4$ -Struktur wird auch eine reduzierte zweiatomige monoklin innenzentrierte Zelle (bcm) angegeben [OG85, DH01], deren Beugungsbild bis auf kleine Reflexe identisch ist [MN97]. Bei Raumtemperatur wird ab 12 GPa eine tetragonale ($tI2$, ϵ)-Struktur beobachtet [ZE77, ES77, EF79, OG85], die bis zum Druck von mindestens 208 GPa [VB99] beständig ist. Bei Temperaturen oberhalb von 600 K wurde ein direkter Übergang zwischen den Phasen α und ϵ [AB81] beobachtet. Dort existieren die α' - oder die α'' -Phase nicht mehr. Weiterhin wurde eine ununterbrochene Zunahme der Schmelzkurve bis 30 GPa und bis zu 1370 K mit Laserheizmethoden [SP94] gemessen.

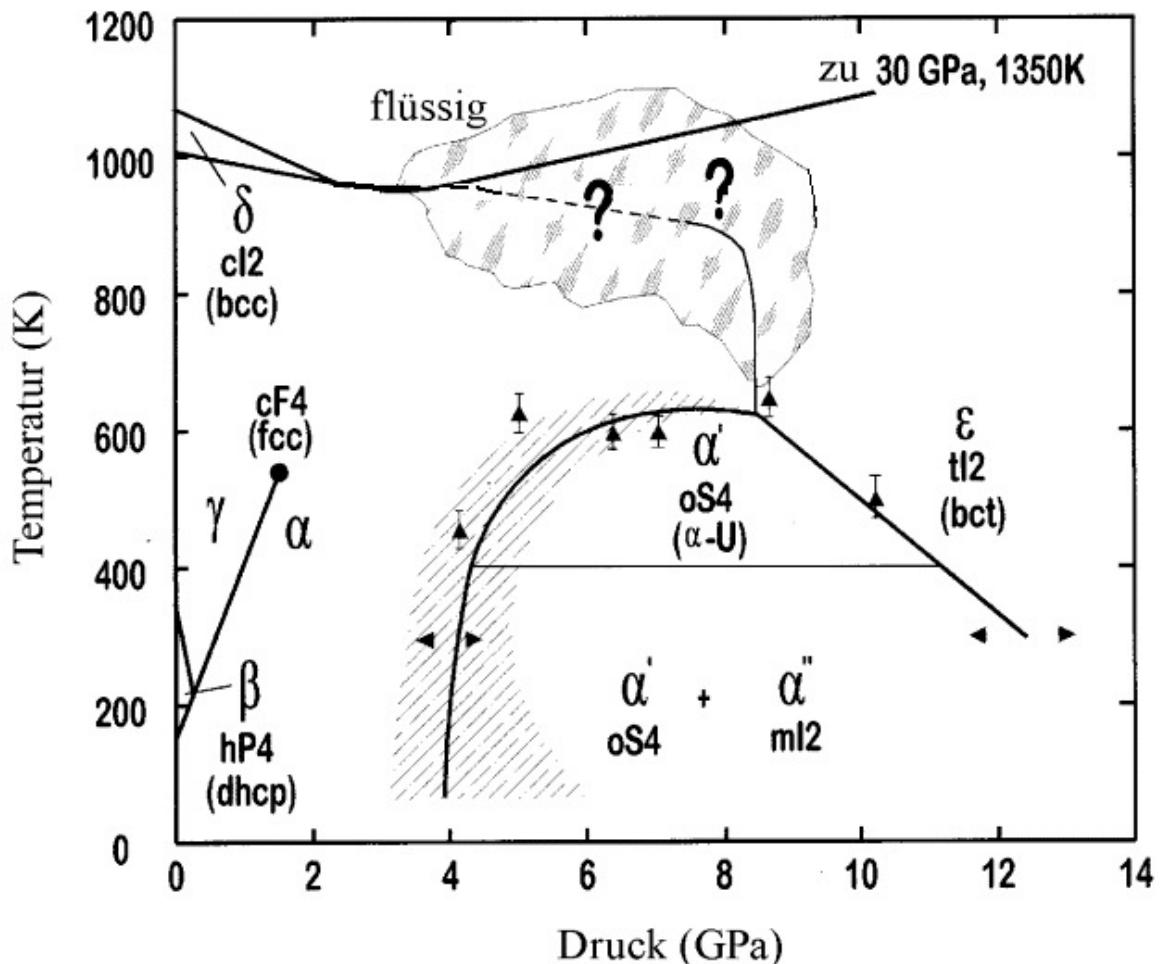


Abbildung 38: Cer-Phasendiagramm aus der Literatur [ZH97]

Eine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ergibt sich nun aus den verbleibenden Fragen zum Phasendiagramm des Cers:

Entlang der γ - α -Phasengrenze sollen Isotherme mit Hilfe von EDXD-Strukturuntersuchungen gemessen werden, um die auf der gemischten Valenz beruhenden Anomalien im p-V-Verlauf im Rahmen einer Zustandsgleichung zu beschreiben.

In weiteren Experimenten sollen der Verlauf der α - ϵ -Phasengrenze bestimmt und gegebenenfalls die Existenz eines trikritischen Punktes im Bereich der α - und ϵ -Phasen mit der Schmelze bzw. ein Tripelpunkt an der Schmelzkurve nachgewiesen werden. Möglicherweise lässt sich Cer analog zum verwandten Thorium [VA91] bzw. einer $\text{Ce}_{0.43}\text{Th}_{0.57}$ -Legierung [GV94] beschreiben, bei denen ein Phasenübergang 2. Ordnung der $\text{cF}2\text{-tl}2$ -Phasenumwandlung beobachtet wurde.

Die Experimente sind wegen der erforderlichen hohen Temperaturen und noch moderaten Drücke an der MAX80-Presse nicht mit Diamantstempelzellen sondern mit Tetraborstempeln von 6 mm Größe durchgeführt worden. Aus ADXD-Experimenten ist bekannt, dass im Bereich der α' -Phase große Kristallite wachsen [GV95]. Da aus den beschriebenen technischen Gründen der EDXD-Modus gewählt wurde und bei diesem nur ein kleiner Ausschnitt des Beugungsrings detektiert wird, war zu erwarten, dass es zu erheblichen Intensitätsschwankungen in den Spektren kommen konnte.

α - ϵ (cF4-tI2)-Phasenübergang

Zwei Übergangspunkte auf der α - ϵ -Phasengrenze wurden durch quasi-isobare Temperaturserien bis etwa 800 K bei Drücken von 7,1(1) und 7,2(1) GPa bestimmt. Der Phasenübergang wurde bei 7,1 GPa und 720(10) K sowie bei 7,2 GPa und 780(10) K bestimmt. In den Abbildungen 39 und 41 kann man beobachten, dass die α - ϵ -Phasengrenzlinie bei festem Volumen und mit nur einem sehr geringen isochoren Temperatureffekt innerhalb des gemessenen Temperaturbereiches verläuft.

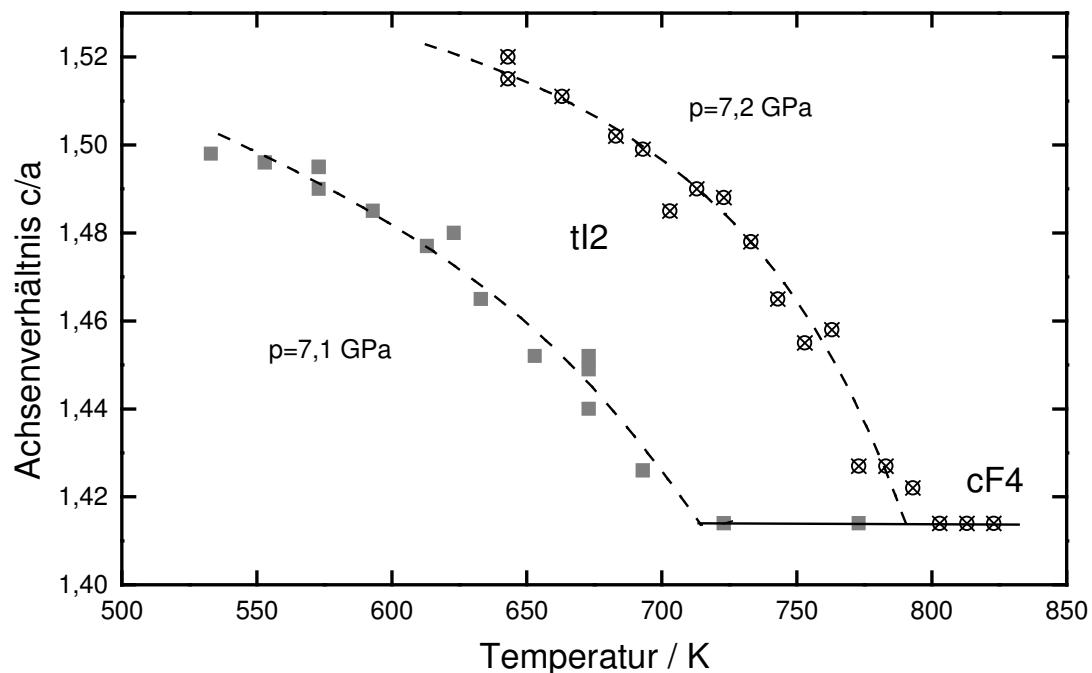


Abbildung 39: Isobaren am cF4-tI2 α - ϵ -Phasenübergang von Cer

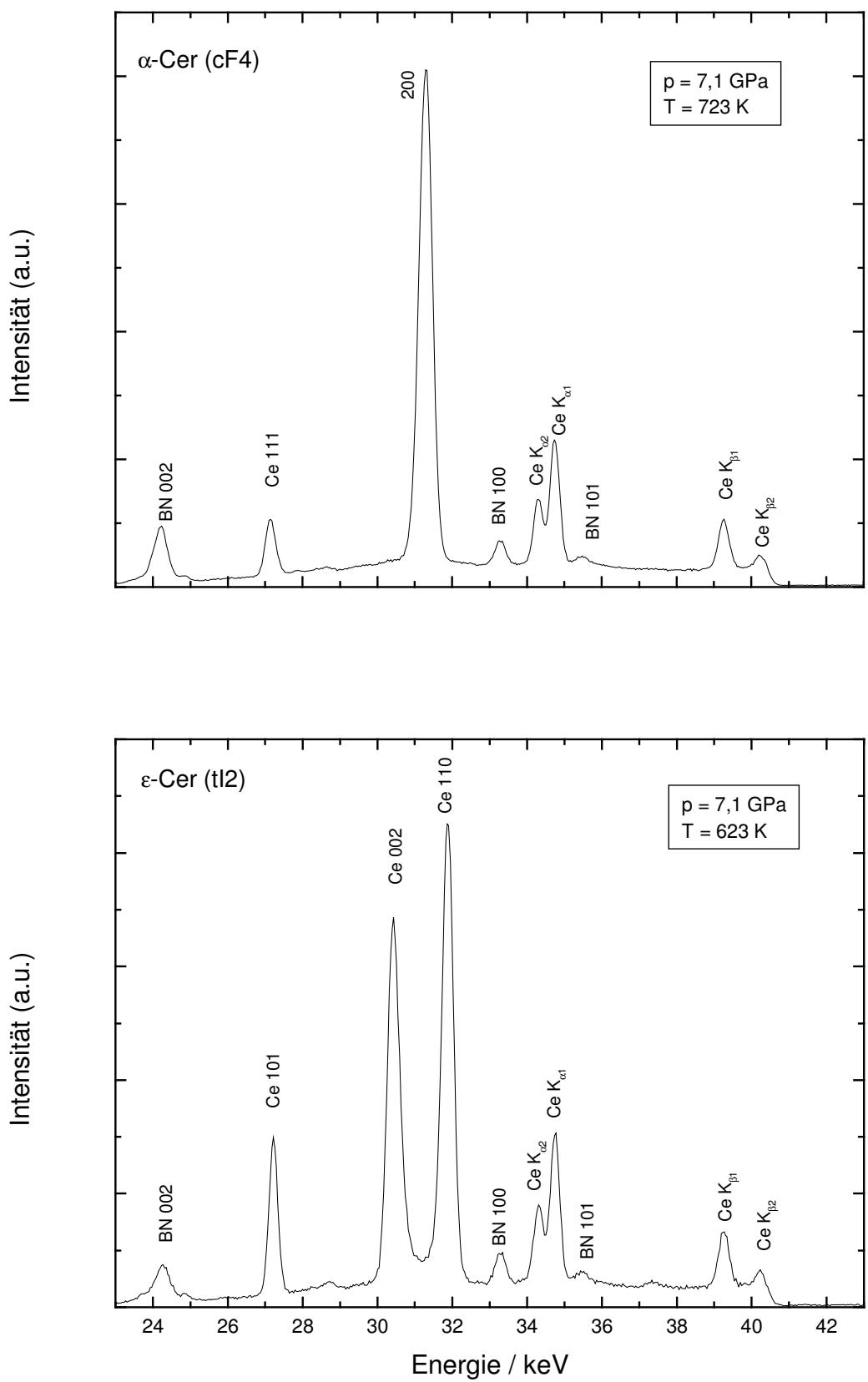


Abbildung 40: Spektren vor und nach dem α - ϵ -Phasenübergang von Cer

In der Abbildung 40 sind typische Spektren vor und nach der α - ϵ -Phasenumwandlung dargestellt. Der Beugungswinkel beim Experiment war $4,9844^\circ$. Höhere Reflexe konnten wegen der starken Absorption der Probe oberhalb der K-Kante nicht gemessen werden.

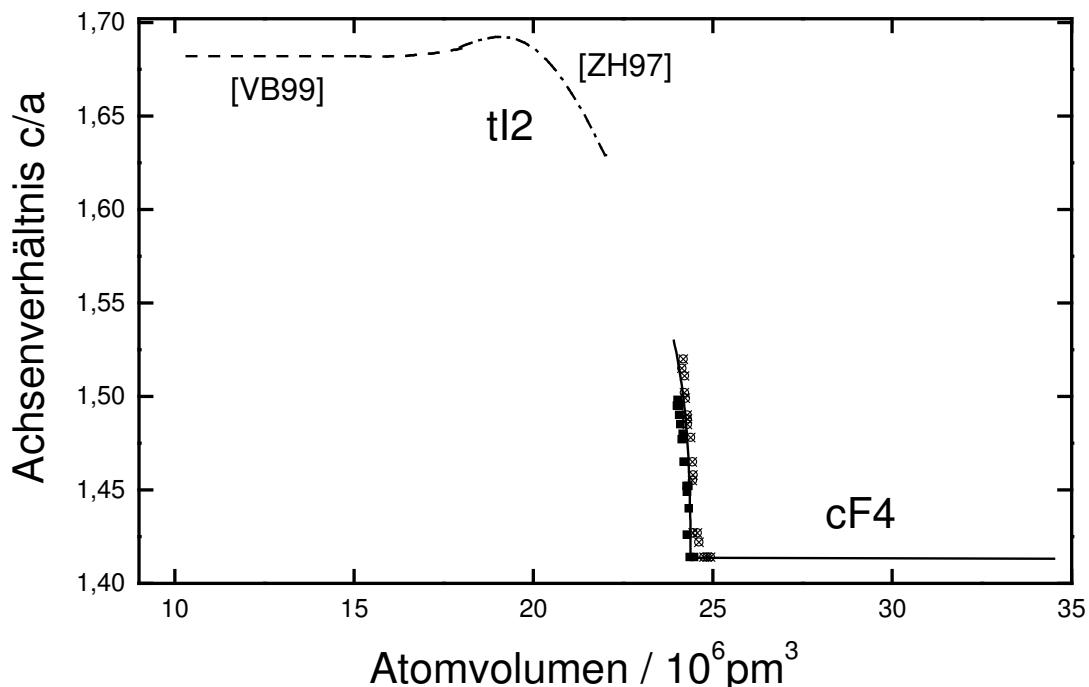


Abbildung 41: **c/a-Verhältnis von Cer als Funktion des Volumens**

Für die tetragonale ϵ -Phase beträgt das c/a -Verhältnis nach anfänglich steiler Zunahme 1,68 bis zum höchsten Druck und ist unabhängig von der Temperatur wie in Abbildung 41 dargestellt [SP01, SP02]. Bei Annäherung an die kubische Phase gibt es die beschriebene starke Veränderung von c/a , die typisch für einen distortiven Phasenübergang ist. Diese Umwandlung ist damit sehr ähnlich wie beim Thorium unter Raumtemperatur und 60 GPa Druck beobachtet wurde [Vo91, Vo93].

Für das Phasendiagramm von Cer ergibt sich daher ein steile positive Steigung der α - ϵ -Phasengrenze. Dies ist konsistent mit früheren Daten bei höheren Temperaturen [ZH97]. Der α - ϵ - α' -Tripelpunkt um 6,9 GPa und 600 K wird durch Extrapolation der α - ϵ -Phasengrenzlinie in Richtung zur α' -Region bestimmt. Die Beobachtung einer Phasenumwandlung 2. Ordnung unterstützt die Annahme, dass eine fast lineare isochore Extrapolation dieser Phasengrenze zur Schmelzkurve sinnvoll ist, wie es in der Abbildung 38 durch die gestrichelte Linie veranschaulicht wird. Da es sich um einen Übergang zweiter Ordnung handelt, kann man diesen auch für den weiteren Verlauf bis zu einem Tripelpunkte α - ϵ -Schmelze annehmen. Daher sollte die Schmelzkurve durch glatte Variation ohne Änderungen in der Steigung an dieser Stelle gekennzeichnet sein, was im Rahmen der Messgenauigkeit der Differentialthermoanalyse (DTA) tatsächlich der Fall ist [Ja65].

Mit dem Nachweis eines Übergangs 2. Ordnung für den α - ϵ -Übergang und seiner steilen Steigung wird die Topologie des Phasendiagramms für Cer bis zu 208 GPa (dem höchsten Druck der strukturellen Untersuchungen an Cer) vollständig beschrieben.

Die neuen Ergebnisse sind in [SP02] publiziert. Das neue Phasendiagramm ist in Abbildung 42 dargestellt.

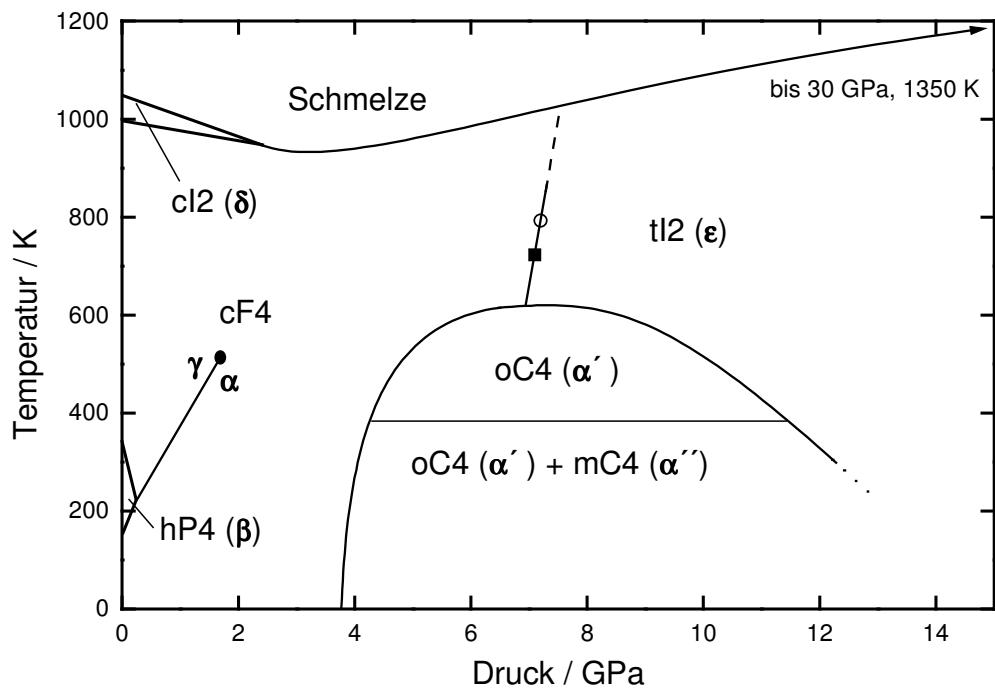


Abbildung 42: **Cer-Phasendiagramm**

6. EOS-Modell für anomale pV-Verläufe am Beispiel von Cer

Die Kompression und die Abfolge der Strukturen der Lanthanide [GH92] sowie der Aktinide [BH93,Ho93] sind in weiten Teilen systematisch. Fast alle Lanthanide lassen sich durch die beschriebenen parametrischen Zustandsgleichungen anpassen.

Der isostrukturelle Phasenübergang von Cer entzieht sich hingegen bisher einer Beschreibung durch parametrische Zustandsgleichungen. Deshalb muss ein Ansatz gefunden werden, um eine möglichst allgemeingültige Darstellung des p-V-Verhaltens von Cer und auch seiner Legierungen zu erhalten.

γ - α (cF4-cF4)-Phasenübergang

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen für Isothermen unterhalb 485 K einen klaren Sprung in den Gitterparametern, während für höhere Temperaturen nur das typische Verhalten überkritischer Isothermen beobachtet wird. In der Abbildung 43 sind typische Beugungsbilder im Bereich der kritischen Linie dargestellt.

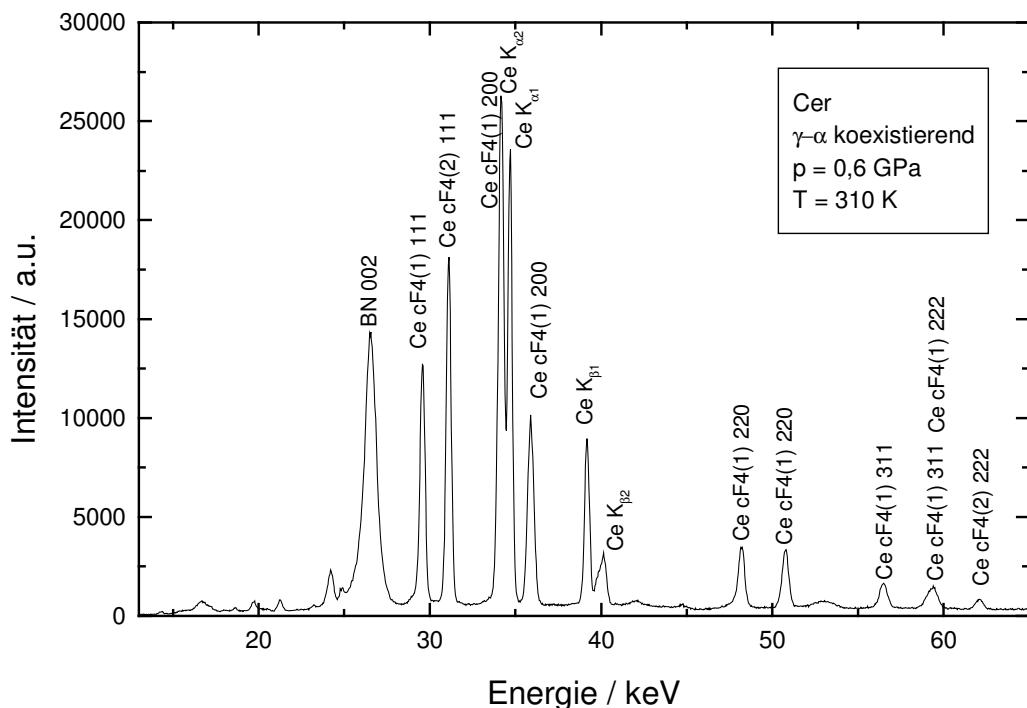


Abbildung 43: Spektren der α - und γ -cF4-Phasen von Cer

Umfangreiche theoretische Ansätze jüngerer Zeit wenden moderne Methoden auf das Cer als besonderer Modellsubstanz an:

[AL92] mit dem Ansatz von „Anderson Impurity“ Hamilton Operatoren.

[AP68] und [AP68a] mit einer thermodynamischen Beschreibung.

[FW85] mit 4f-5d-Hybridisierung.

[WE91] durch Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit der „linear-muffin-tin-orbital“ (LMTO) Methode.

[EW92] mit (LMTO)-Rechnungen.

[Sö98] an Cer [auch SO95] und den leichten Aktiniden mit DFT.

[Wa00] durch „classical mean field“ Theorie mit zusätzlichen thermodynamischen Annahmen.

[HM01] mit (DFT) und dynamischer Vielteilchen „mean-field“ Theorie (DMFT).

[ZN01] mit DFT, „local density approximation“(LDA) und DMFT.

Bei der Interkonfigurationskreuzung (Inter configuration crossing, ICC) in molekularen Potentialen wird von zwei Grundzuständen gleicher Symmetrie ausgegangen. Bei der Überkreuzung treten entweder eine quantenmechanische Mischung oder eine klassische thermische Anregung auf, die dann zu einem kontinuierlichen Übergang zwischen beiden Konfigurationen führt.

Bei Festkörpern unter Druck werden die gleichen Phänomene beobachtet, aber normalerweise nur in Bezug auf spezielle Aspekte, wie Valenzfluktuation, Magnetismus oder Invareffekte besprochen. In vielen Fällen führen die Änderungen in der elektronischen Struktur zu Phasenübergängen erster Ordnung, wie zum Beispiel bei den Erdalkalimetallen. Ein Prototypmaterial für solch eine elektronische Interkonfigurationskreuzung ist Cer mit seinem bereits beschriebenen isostrukturellen Phasenübergang unter Druck, der in einem kritischen Punkt bei höherem Druck und höherer Temperatur verschwindet. Dies bedeutet einen Phasenübergang erster Ordnung bei niedrigen Temperaturen und Drücken sowie kontinuierliche Änderungen unter bei höheren Temperaturen und Drücken. Die p-V-Zustandsgleichungen (im folgenden auch EOS „equation of state“ genannt) sind in diesem Bereich dem Flüssigkeit-Gas kritischen Punkt ähnlich.

Dazu wird die temperaturabhängige freie Energie $F(V, T)$ zunächst nur durch den Grundzustand $E_o(V)$ des ICC Systems betrachtet (wie in der Abbildung 44 dargestellt), in der die beiden Kurven (bezeichnet mit $E_1(V)$ und $E_2(V)$) zwei Grundzustände der Elektronenkonfigurationen des Festkörpers ohne Mischung darstellen [Ho02].

Die niedrigste Energie bei Normaldruck entspricht hierbei dem Minimum der Kurve $E_1(V_{o1})=0$ bei $p_1(V_{o1})=0$ und ΔE_o repräsentiert die Energie beim Minimum der zweiten Konfiguration $E_2(V_{o2})=\Delta E_o > 0$. Die $p(V)$ -Beziehungen für diese zwei Konfigurationen werden in der unteren Hälfte der Abbildung 44 veranschaulicht.

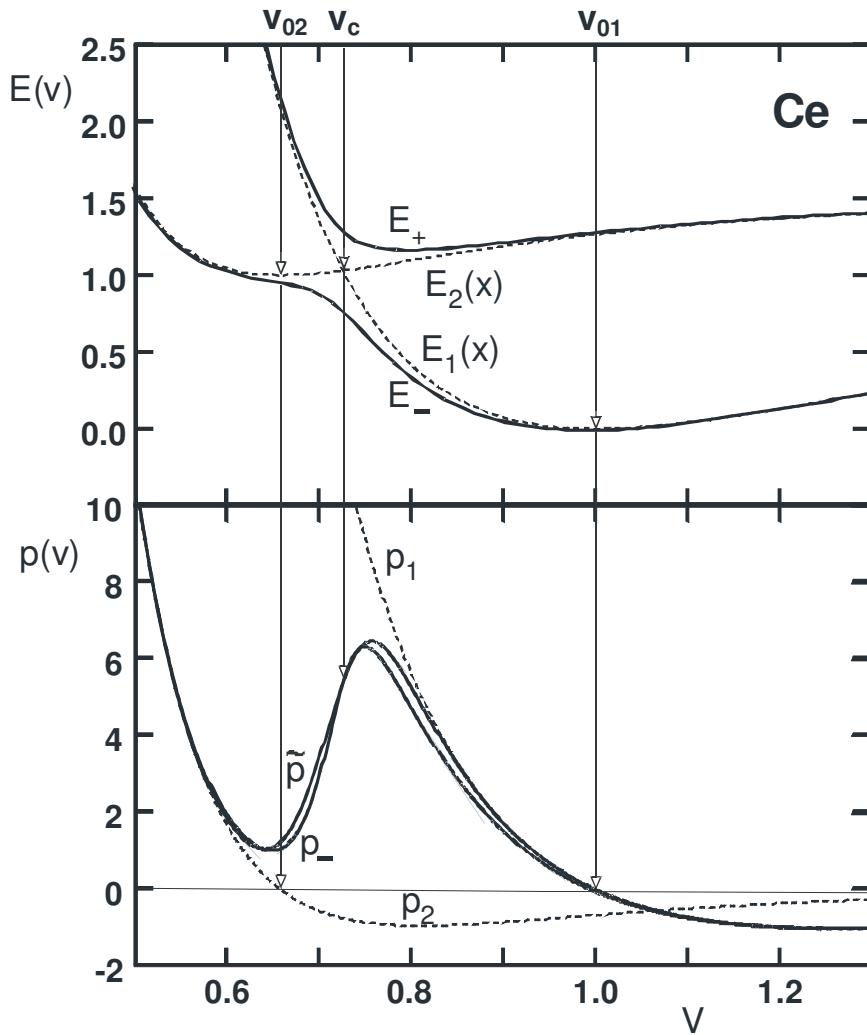


Abbildung 44: **Modellhafte Zustandskreuzung von $E_1(x)$ und $E_2(x)$ unter Annahme plausibler Parameter bei $T=0$ K [Ho02]**

Quantenmechanische Störungstheorie mit einem Mischungsterm Δ ergibt zwei nicht kreuzende Eigenzustände E_+ und E_- in der Form

$$E_{\pm} = (E_1 + E_2 \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + \Delta^2}) / 2 \quad 32$$

zusammen mit den korrespondierenden $p(V)$ Beziehungen

$$p_{\pm} = \frac{p_1 + p_2}{2} \pm \frac{(p_1 - p_2)(E_1 - E_2) - \Delta \cdot \Delta'}{2 \cdot \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + \Delta^2}} \quad 33$$

wobei $\Delta' = d\Delta / d \ln V$ der logarithmischen Volumenableitung von Δ entspricht.

Um die Zahl der freien Parametern zu verringern, aber die wesentliche Physik zu erhalten, kann man die zweite Bezeichnung folgendermassen ändern [Ho02]:

$$\tilde{p} = \frac{p_1 + p_2}{2} + \frac{p_1 - p_2}{2} \tanh\left(\frac{x - x_c}{D}\right) \quad 34$$

wobei $x = (V / V_{01})^{1/3}$ und $x_c = (V_c / V_{01})^{1/3}$ sind. Der Parameter D kennzeichnet die Steilheit der Überkreuzung.

Es wird davon ausgegangen, dass die Kompression von Cer bei geringem Druck sich ähnlich wie bei einem regulären Lanthanid verhält und bei sehr hohen Drücken weit oberhalb des isostrukturellen Phasenübergangs auch wieder durch eine einfache parameterische Zustandsgleichung beschrieben werden kann.

Es werden deshalb zwei Zustandsgleichungen für sehr geringe und sehr starke Kompression angesetzt und im Bereich des Phasenübergangs deren Mischung angenommen. Realisiert werden soll dies durch eine Sprungfunktion, die Breite und Ausdehnung des Übergangs mittels zweier Parameter darstellen soll.

Eine über die Beschreibung des reinen Cers hinausgehende Ausdehnung auf Cer-Lanthanid-Legierungssysteme soll über mit dem Vegards-Legierungsgesetz erfolgen.

Für die Niederdruckphase genügt eine ER2-Zustandsgleichung mit für Lanthanide systematischen Kompressionsparametern. Die Hochdruckphase wird durch eine AP2-Gleichung beschrieben [Ho01b].

$$p_1 = p_{ER2}(V_{01}, K_{01}, K'_{01}) \quad 35$$

$$p_2 = p_{AP2}(V_{02}, K_{02}, K'_{02}) \quad 36$$

Anzumerken ist, dass die tanh- Funktion eine symmetrische Funktion darstellt, und damit dies auch für den Phasenübergang angenommen wird, was in der Praxis nur bedingt der Fall ist.

Insgesamt ergeben sich zunächst acht Parameter ($V_{01}, K_{01}, K'_{01}, V_{02}, K_{02}, K'_{02}, D, x_c$). Es sind aus Stabilitätsgründen daher Annahmen und Vereinfachungen erforderlich:

- Ein Startwert für x_c wird durch die Anpassung eines Polynoms 3. Ordnung an jede Isotherme gefunden. Der Wendepunkt der Isothermen liegt bei x_c .
- Für die Niederdruckphase wird normale thermische Ausdehnung angenommen und hieraus werden Startwerte für das Volumen bei allen gemessenen Temperaturen bestimmt.
- Für K_0 der Niederdruckphase wird ein mittlerer Lanthanidwert von 21 GPa gewählt.
- Die K_0 -Werte werden temperaturabhängig angesetzt [Ho94].
- K'_0 für die ER2-Zustandsgleichung wird mit dem für reguläre Lanthaniden typischen Wert von 2,9 angenommen.
- Eine Einzelanpassung jeder gemessenen Isotherme mit den Methoden der kleinsten Fehlerquadrate ergibt somit eine Folge von Werten für D und V_c sowie V_0 der Hochdruckphase.
- Für die Werte D, V_c , $V_0(LT)$ und $V_0(HT)$ wird jetzt eine lineare Änderung mit der Temperatur angenommen und ein Temperaturkoeffizient abgeschätzt.
- Es wird eine AP2-Zustandsgleichung für den Hochdruckzweig verwendet, um eine allgemeine Gültigkeit auch für Höchstdruckdaten (bis 200 GPa und darüber) zu erhalten.

- Die Temperaturkoeffizienten sowie die Startwerte für D und V_c können jetzt variiert werden, um eine möglichst gute Übereinstimmung von Experiment und Modell zu erhalten.

Als Ergebnis ergibt sich folgender Parametersatz:

Tabelle:

Cer	$Z= 58$
K_0 , Phase 1	21,0 GPa
K_0 , Phase 2	26,3 GPa
K'_0 , Phase 1	2,9
K'_0 , Phase 2	6,0
V_0 , Phase 1	$34,4 + 0,2/300 * (T-300K) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
V_0 , Phase 2	$28,0 + 1,2/300 * (T-300K) \cdot 10^6 \text{pm}^3$

Cer	$29,8 - 0,7/300 * (T-300K) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
D	$2,1 + 0,8/300 * (T-300K)$

Die Anpassungen an die Isothermen sind in Abbildung 45 dargestellt.

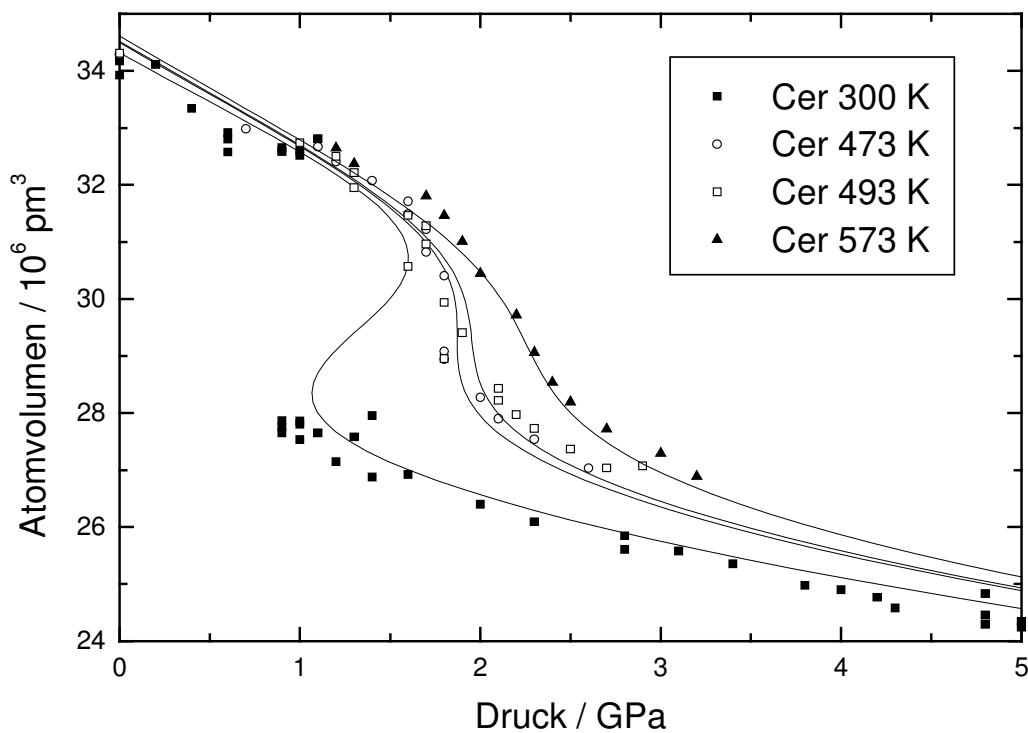


Abbildung 45: Isothermen von Cer mit Anpassung der ICC-Modells

Die thermische Ausdehnung und die Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls des Legierungspartners werden im Rahmen des Modells berücksichtigt, so dass in begrenzten Maße auch Hochtemperaturisothermen modelliert werden können.

Erst die Anpassungen des Modells liefern genaue p_c und T_c -Werte für Cer und dessen Legierungen. Der kritische Punkt wird bei den Legierungen zu einer kritischen Linie mit $p_c(x)$ und $T_c(x)$. Der kritische Punkt wird aus den Gitterparameterisothermen abgeleitet und mit den Werten $p_c = 1,8(1)$ GPa und $T_c = 485(10)$ K bestimmt. Der Wert für T_c ist niedriger als in vorhergehenden Studien angegeben [Ja65].

Die Abbildungen zu den Zustandsgleichungen an den gemessenen Legierungen sind im nächsten Kapitel dargestellt.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass eine Angabe des Lanthanids (durch seine Ordnungszahl) und der Konzentration der Legierung mit Cer genügt, um bei gemessenem Volumen und bei vorgegebener Temperatur in guter Näherung den Druck einer beliebigen Cer-Lanthanid-Legierung anzugeben.

7. Cer-Lanthanidlegierungen

Interlanthanidlegierungen erlauben es, die durchschnittliche Anzahl an f-Elektronen innerhalb der Legierungen fein zu variieren [Gs85, HA85]. Vom besonderen Interesse sind dabei Substanzen unter Beteiligung von Cer, das sich innerhalb der Reihe der Lanthanide (neben Europium und Ytterbium) durch stark von der üblichen Systematik abweichende Eigenschaften auszeichnet. Stützpfiler dieser Arbeit sollen einige ausgewählte Legierungsreihen sein, die als Repräsentanten ein möglichst geschlossenes Bild dieser mehrdimensionalen Fragestellung liefern sollen.

Zur jeder gemessenen Legierungsreihe wird zunächst das erhaltene Phasendiagramm und dessen Besonderheiten diskutiert und dann die jeweiligen p-V-Daten diskutiert. Es werden Daten von [DH01] bei den Legierungen $\text{La}_{50/80/90}\text{Pr}_{50/20/10}$, $\text{Ce}_{90/80/50/40/20/10}\text{La}_{10/20/50/60/80/90}$ sowie $\text{Ce}_{90/80/50/20/10}\text{Pr}_{10/20/50/80/90}$ verwendet. Die Daten für Umwandlungen und Kompressionsparameter der reinen Elemente entstammen der Dissertation von Großhans [Gr87]. Bei der Konstruktion der Diagramme wird ein glatter Verlauf von Phasengrenzen angenommen und so zwischen Messpunkten interpoliert. Über diese Bereiche hinaus wird jeweils in den Bereich fehlender Messpunkte extrapoliert, wobei einzelne Messpunkte in vielen Fällen die Steigung der Phasengrenzfläche vorgeben.

Des Weiteren ist von großem Interesse, inwieweit sich die spezielle (anomale) p-V-Beziehung von Cer auf die Legierungen ausdehnt. Hierzu soll das beschriebene neue Modell zur Anpassung von Zustandsdaten für diesen ungewöhnlichen Verlauf der Druck-Volumen-Relation verwendet werden. Die Ausdehnung des Modells auf Cer-Legierungen erfolgt durch eine gewichtete Mittelung der Kompressionsparameter K_0 , K_0' sowie V_0 von Hoch- und Niederdruckphasen des Cer mit dem Legierungspartner. Die Kurven werden mit Ausnahme der Cer-Dysprosium-Legierungen jeweils im Abstand von 20 Atomprozent dargestellt.

Als Beispiel für K_0 der Legierung mit x als dem Anteil von Cer:

$$K_{0\text{eff.}} = x K_{0\text{Cer}} + (1-x) K_{0\text{Ln}} \quad 37$$

Dies ist nicht das „echte“ Vegardsgesetz, nach dem nur eine gewichtete Mittelung der Volumina durchgeführt wird.

Zusätzlich kann man ausnutzen, dass sich die Systematik der Lanthanide auch in deren Kompressionsverhalten widerspiegelt. Es kann ein K_0' von 2,9 angenommen werden und für K_0 der Zusammenhang [GH92, BH93]:

$$K_0 = (21,7 + 1,95(Z-57)) \text{ GPa.} \quad 38$$

D und V_c des Cers werden als unabhängig von der Konzentration betrachtet.

Lanthan-Praseodym-Legierungen

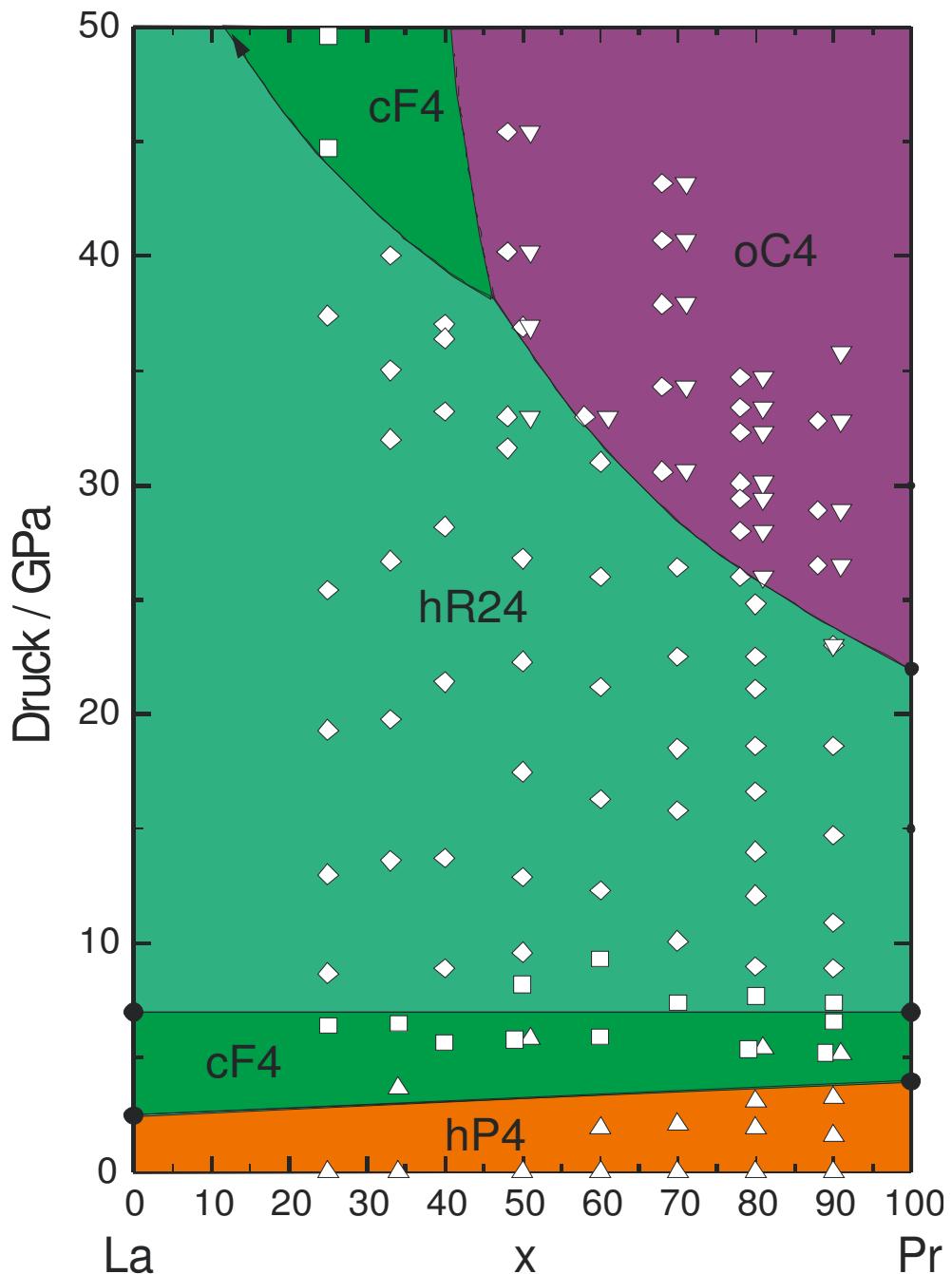


Abbildung 46: Phasendiagramm von Lanthan-Praseodym-Legierungen

Wie alle leichten Lanthanide kristallisiert Lanthan bei Normalbedingungen in der hP4-Struktur und wandelt bei moderatem Druck (3 GPa) bzw. hohen Temperaturen zur cF4 Struktur um. Ab 6 GPa zeigen sich Überstrukturreflexe, die für die hR24-Struktur charakteristisch sind. Nach Ansteigen dieser Reflexintensitäten sinken diese bei höherem Druck wieder ab und es erscheint bei 53 GPa erneut die cF4-Struktur (reentrant) [PH93], so dass erwartet wird, dass die alleinige Hochtemperaturstruktur cF4 ist.

Lanthan hat also die Strukturfolge:

hP4 - (3 GPa) - cF4 - (6 GPa) - hR24 - (53 GPa) - cF4(II) - (bis mind. 69 GPa)
nach [Gr87] und [PH93].

Praseodym hingegen zeigt bis 21 GPa die reguläre Strukturfolge. In einer neueren Arbeit werden Teile der d-fcc-Phase allerdings als monoklin (mC4) indiziert [CV00a]. Es schließt sich eine weitere Phasenumwandlung zur α -Uran Struktur mit einem Volumensprung von 9 % an. Dies deutet auf eine wesentliche Änderung der Elektronenstruktur hin und weist auf eine Beteiligung von f-Elektronen an der Bindung hin. Die Umwandlung erfolgt über einen großen Zweiphasenbereich.

Praseodym hat also die Strukturfolge:

hP4 - (4 GPa) - cF4 - (6 GPa) - hR24 - (22 GPa) - oC4 - (bis mind. 102 GPa)
nach [Gr87] und [CV00].

p-V-Daten

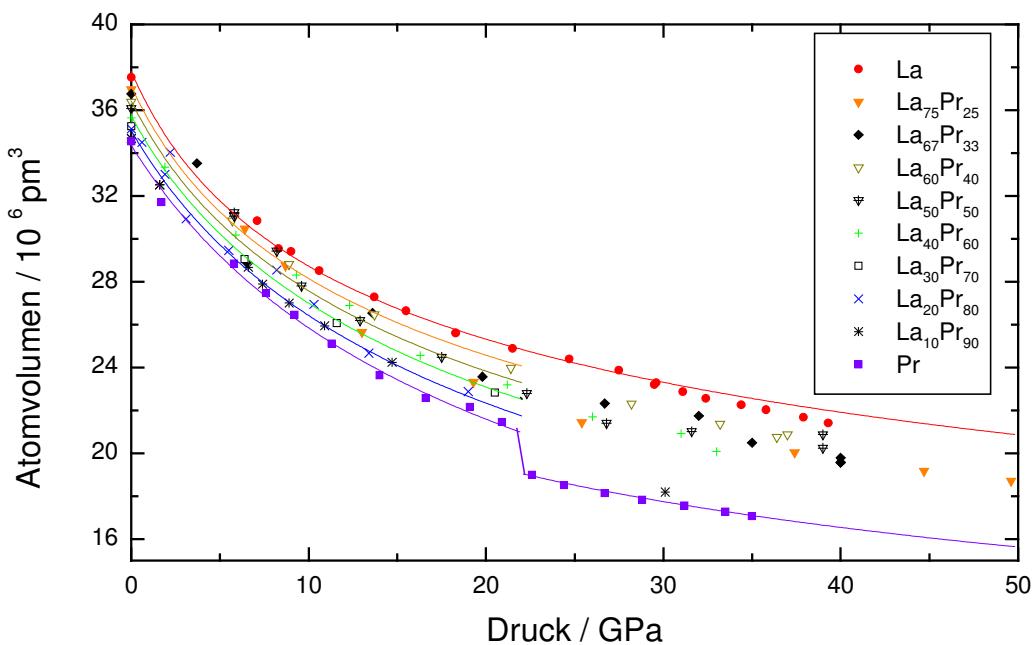


Abbildung 47: p-V-Daten von Lanthan-Praseodym-Legierungen

Das Legierungssystem Lanthan-Praseodym ist besonders interessant, da die $\text{La}_{50}\text{Pr}_{50}$ -Legierung ein Cer-ähnliches Metall darstellt (bezüglich der Elektronenenzahl pro Atom).

Alle Legierungen zeigen unterhalb von 20 GPa reguläres Verhalten. Im Phasendiagramm ergibt sich ein Tripelpunkt hR24-cF4-oC4 bei etwa 50 % Verdünnung und etwa 37 GPa Druck. Der Volumensprung von Praseodym bei 22 GPa wird durch die Beigabe von Lanthan kontinuierlich verringert. Wegen großer Bereiche von Phasenmischung ist allerdings eine genaue Auswertung der Spektren in diesem Bereich schwierig. Vorläufige Ergebnisse zu diesem Phasendiagramm wurden bereits von [DH01] beschrieben.

Cer-Lanthan-Legierungen

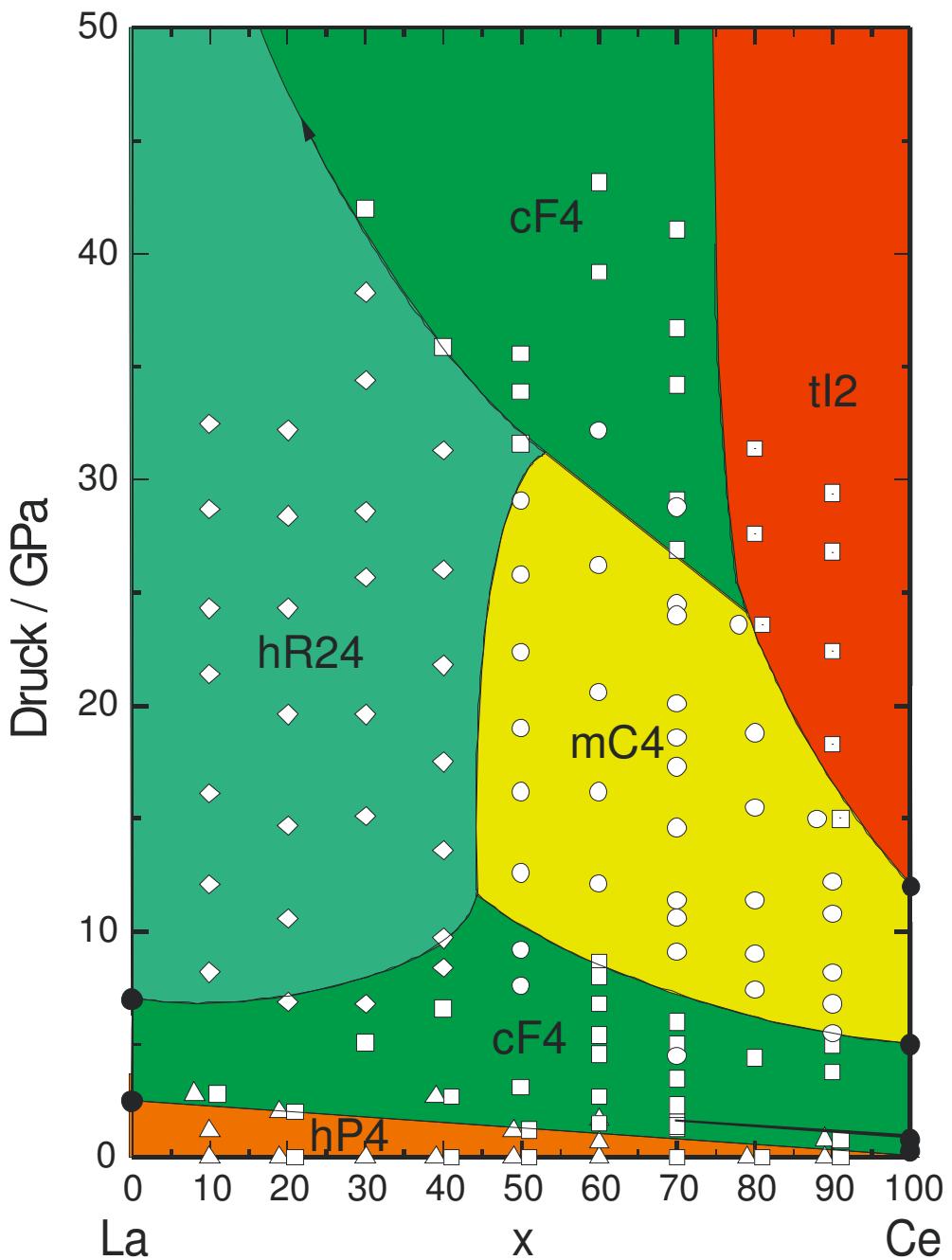


Abbildung 48: Phasendiagramm von Cer-Lanthan-Legierungen

Das Legierungssystem Cer-Lanthan hat ein vergleichsweise komplexes Phasendiagramm mit drei Tripelpunkten. Insbesondere ist interessant, dass sich die monokline Struktur bis zu hohen Drücken von 30 GPa ausdehnt, während sie bei reinem Cer nur bis 12 GPa stabil ist. Für Cer-Konzentrationen oberhalb von 20 % ist die tI2-Phase die Hochdruckphase, während cF4 ansonsten die alleinige Hochdruckphase oberhalb 30-60 GPa ist. Die cF4-Phase tritt in den Legierungen schon bei deutlich kleinerem Druck als bei reinem Lanthan auf. Vorläufige Ergebnisse zu diesem Phasendiagramm wurden bereits von [DH01] beschrieben.

Wegen der Vielfalt der Lanthanidstrukturen insbesondere bei den leichten Lanthaniden ist beim Aufbau eines generalisierten Phasendiagramms von Cer-Lanthanidlegierungen zu beachten, dass die Nachbarelemente des Cers, Praseodym und Lanthan wichtige Bausteine des Modells darstellen.

p-V-Daten

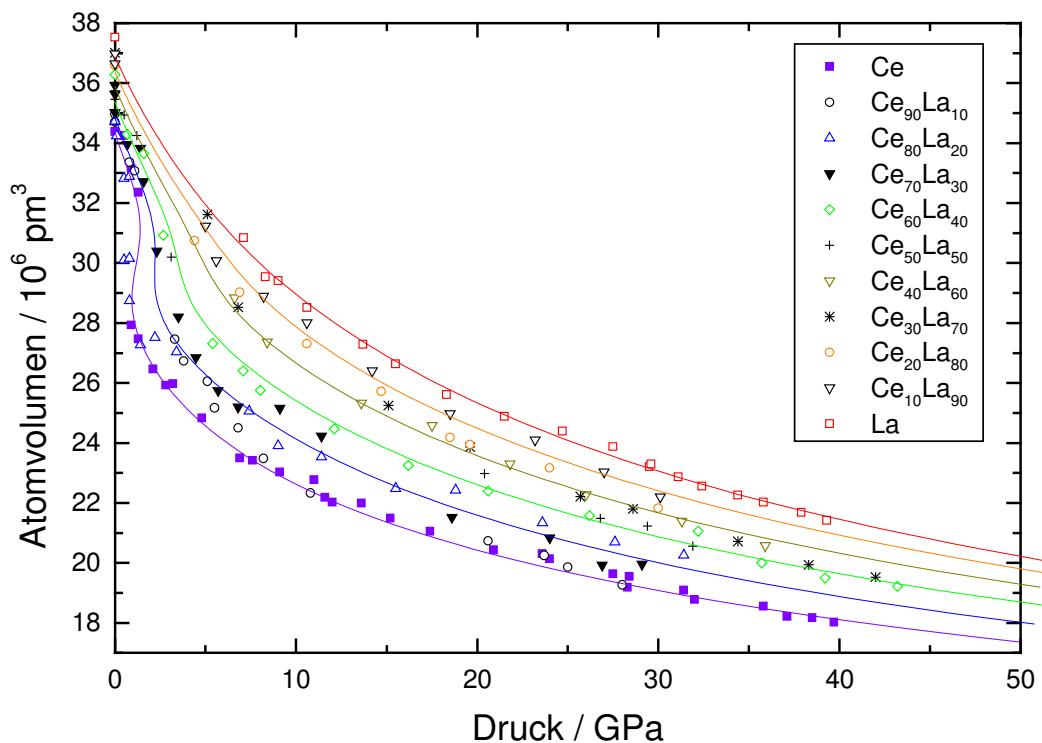


Abbildung 49: **p-V-Daten von Cer-Lanthan-Legierungen**

Der Volumensprung von Cer wird durch die Beigabe von Lanthan kontinuierlich verringert und tritt bei etwa 30 % Lanthan nicht mehr auf.

Cer-Praseodym-Legierungen

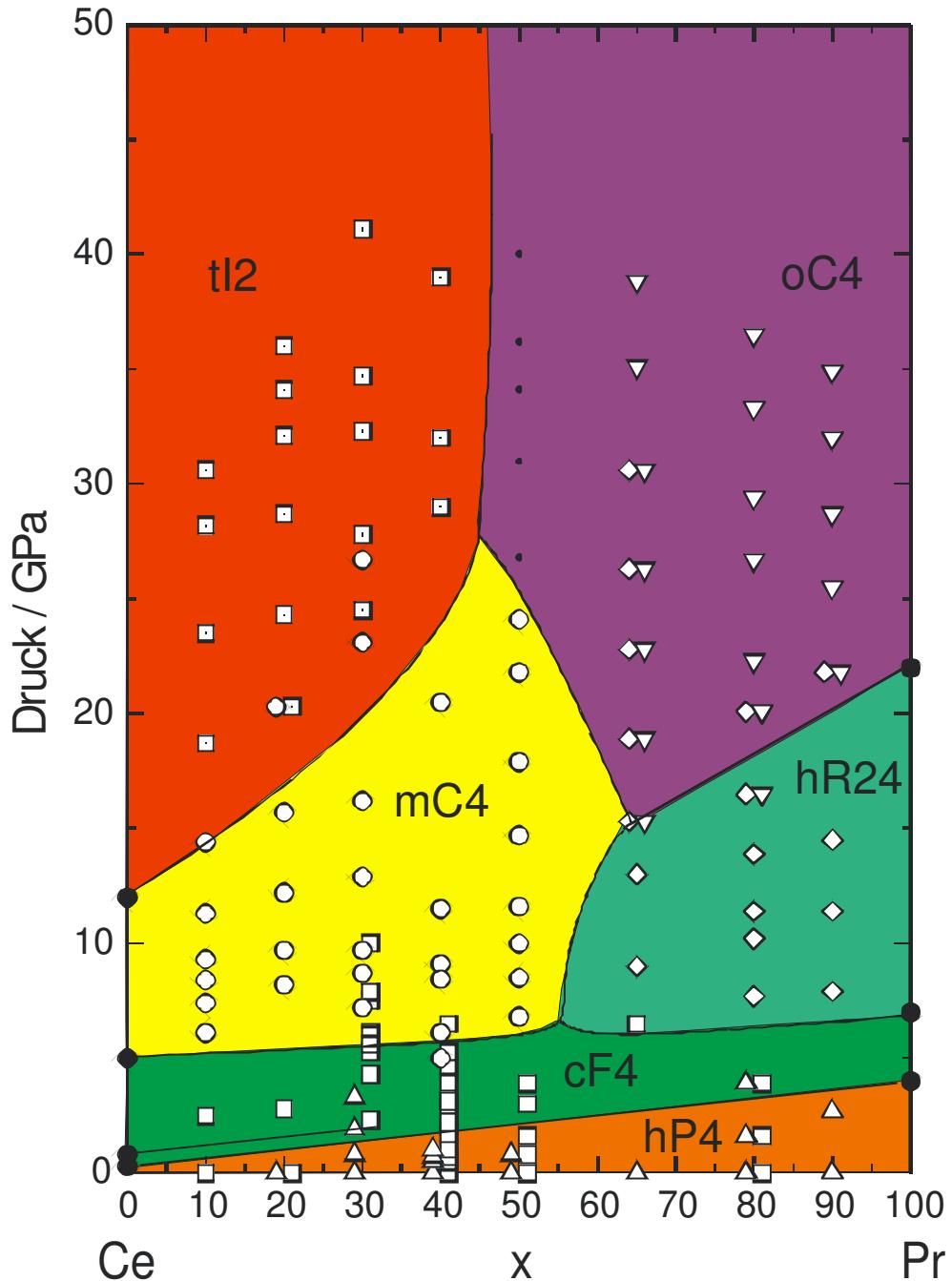


Abbildung 50: Phasendiagramm von Cer-Praseodym-Legierungen

Das Legierungssystem Cer-Praseodym ist besonderes interessant, weil Praseodym und Cer bereits bei moderaten Drücken den Einfluss von f-Elektronen-Beimischung zeigen. Teile des Phasendiagramms sind wie zuvor in [DH01] beschrieben.

Bei den Cer-reichen Legierungen bis zu 60 % Cer-Anteil wird ähnliches Verhalten wie beim reinen Element beobachtet, wobei allerdings mit zunehmender Verdünnung der Volumensprung rasch abnimmt und etwa bei 70 % Cer-Anteil verschwindet. Außerdem steigt der Umwandlungsdruck zur tetragonal innenzentrierten Struktur stetig an. Auf der Praseodym-reichen Seite wird in weiten Grenzen sehr elementähnliches Verhalten mit der Strukturfolge hP4 - cF4 - hR24 - oC4 beobachtet.

Ce₅₀Pr₅₀

Die Ce₅₀Pr₅₀-Legierung wurde im Rahmen dieser Arbeit umfassend untersucht, da sie innerhalb der Legierungsreihen eine besondere Phasenfolge durchläuft und weil sich ab etwa 22 GPa eine komplexe Struktur zeigt. Die Messpunkte in der Abbildung 50 sind durch kleine Vollpunkte dargestellt. Bei Indizierungsversuchen konnte weder für tI2, mC4 oder oC4 noch für eine Mischung unter Beteiligung dieser Strukturen eine befriedigende Anpassung gefunden werden [DH01]. Möglich wäre daher auch eine neue bisher unbekannte Struktur. Die Probe wurde daher eingehender untersucht. Es wurde in der ESRF eine ADXD-Aufnahme mit einer Weitwinkelzange durchgeführt, mit dem Ziel mehr Beugungslinien mit besserer Auflösung als mit EDXD erhalten. Die Abbildungen 51 und 52 zeigen das gemessene Spektrum.

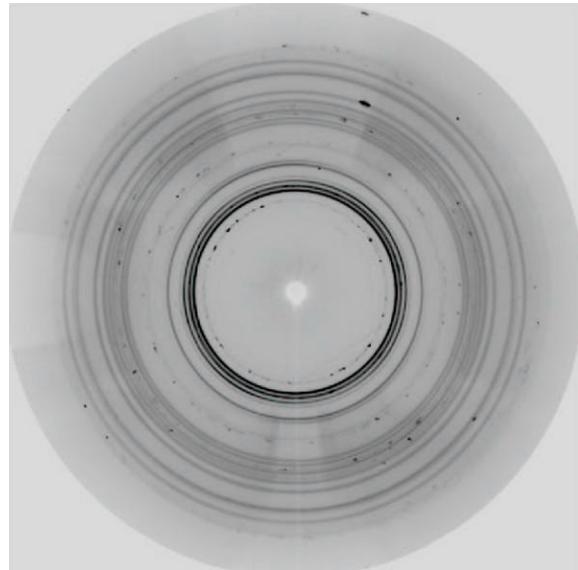


Abbildung 51: **ADXD-Beugungsbild einer Ce₅₀-Pr₅₀-Legierung bei 40 GPa**

Der monoklinen mC4-Struktur folgt eine Phase mit vollständig symmetrischen und geschlossenen Beugungsringen. Ein Strukturvorschlag konnte allerdings nicht gefunden werden.

Die Annahme, dass die Phasenumwandlung gehemmt ist erwies sich als richtig. Nach Temperiern der Zange im Vakuumofen bei 100 °C findet eine Phasenumwandlung zur oC4-Struktur statt, wie in Abbildung 53 dargestellt.

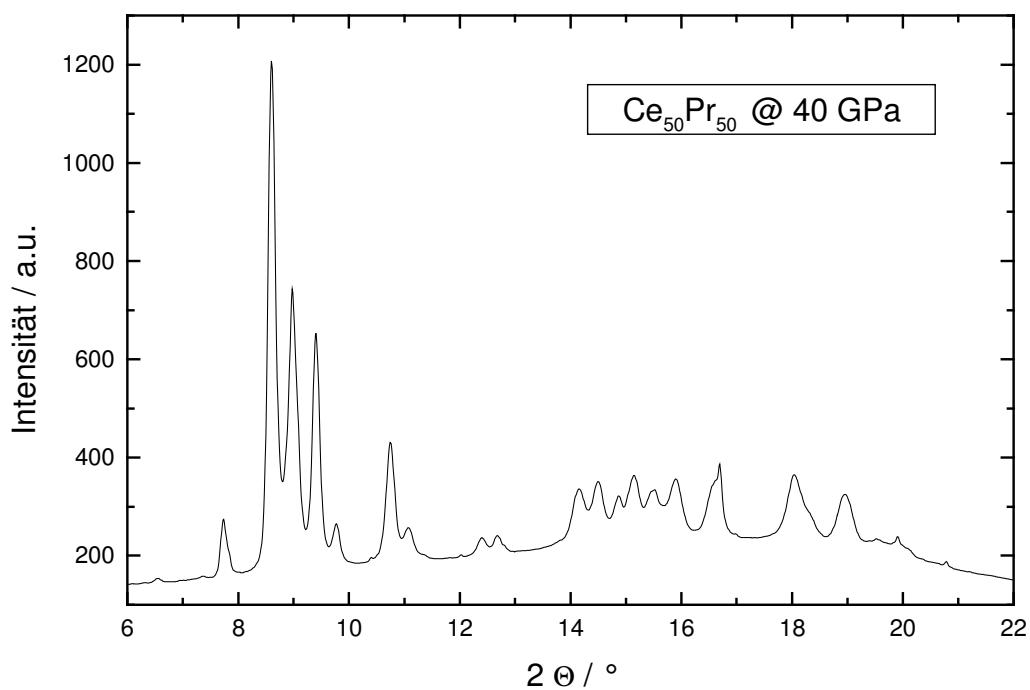


Abbildung 52: **AXRD-Spektrum der $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}$ -Legierung**

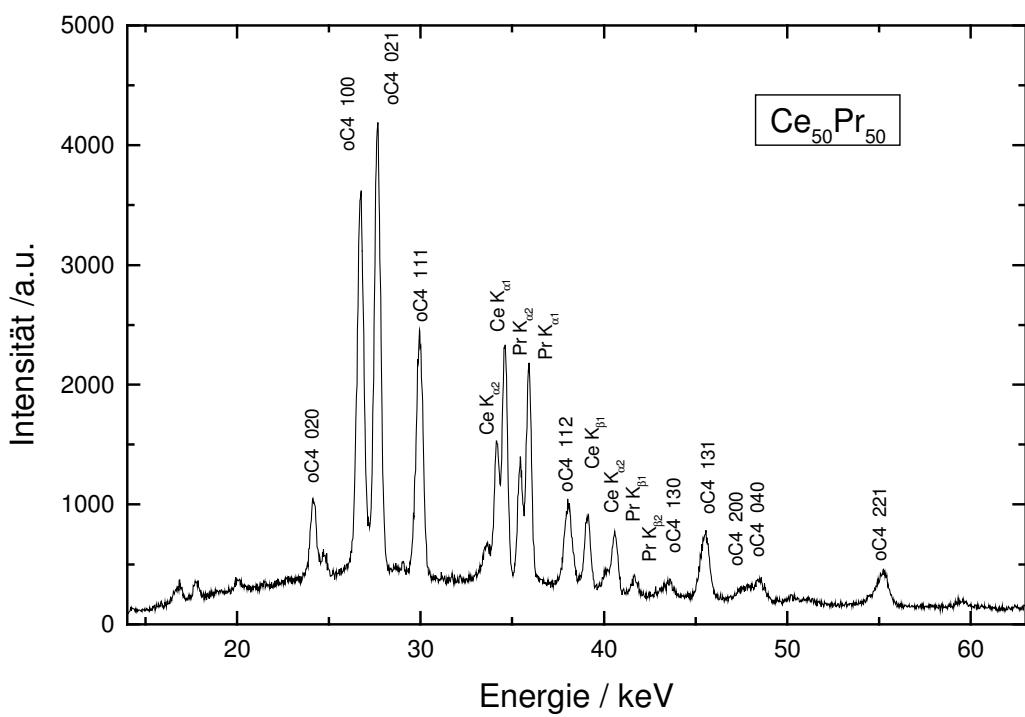


Abbildung 53: **EDXD-Spektrum der getemperten $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}$ -Probe mit oC4-Struktur bei 22 GPa**

Ce₃₅Pr₆₅

Diese Legierung ist ein Beispiel für die typische Praseodym-Strukturfolge innerhalb der Reihe. Eine Rietveld-Anpassung konnte erfolgreich für eine ADXD-Messung durchgeführt werden. Das Beugungsbild dieser Messung am ESRF ist in Abbildung 54 dargestellt. Aufgrund des beschränkten Öffnungswinkels der Hochdruckzange wurde die Zange leicht schräg gestellt, um mehr Ringe sehen zu können. Diese sind allerdings unvollständig.

Eine oC4-Indizierung des ADXD-Spektrums ist in Abbildung 53 dargestellt. Sehr schwache Reflexe, die nicht mit angepasst werden konnten, entstammen Reflexen der Dichtscheibe und wahrscheinlich auch Oxiden. Diese Ringe sind körnig, was auf größere Kristallite hinweist.

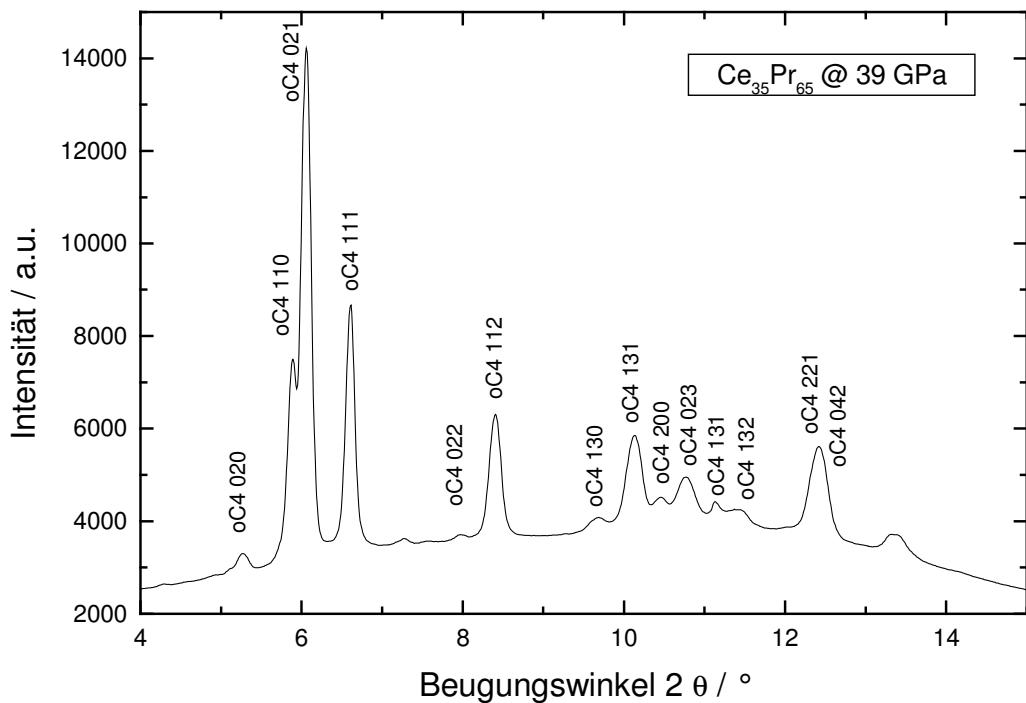


Abbildung 54: Indizierung des ADXD-Spektrums von Ce₃₅Pr₆₅ mit der oC4-Struktur

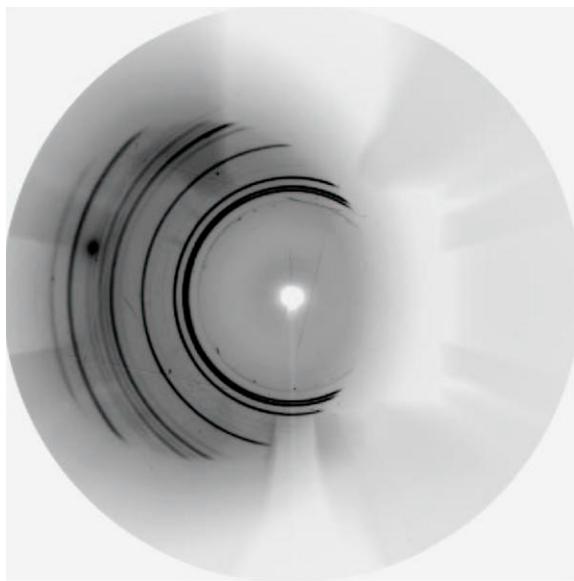


Abbildung 55: **ADXD-Spektrum einer Ce₃₅Pr₆₅-Legierung bei 39 GPa**

p-V-Daten

In Abbildung 56 ist das p-V-Verhalten der Cer-Praseodym-Legierungen dargestellt. Die Praseodym-reichen Legierungen zeigen noch einen Volumensprung bei etwa 22 GPa.

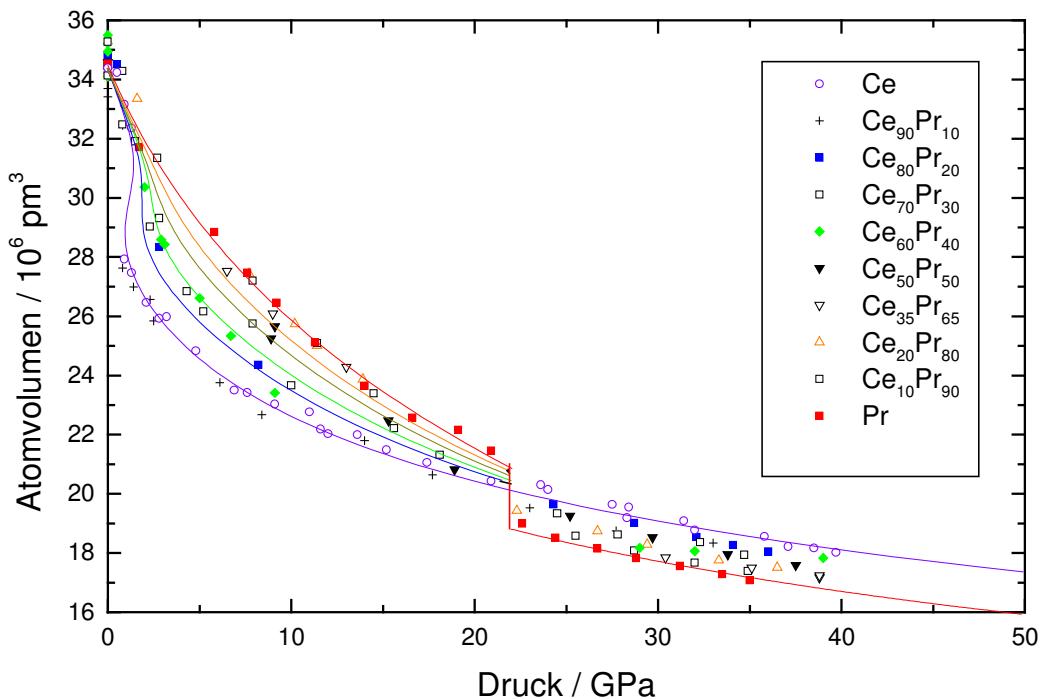


Abbildung 56: **p-V-Daten von Cer-Praseodym-Legierungen**

Cer-Samarium-Legierungen

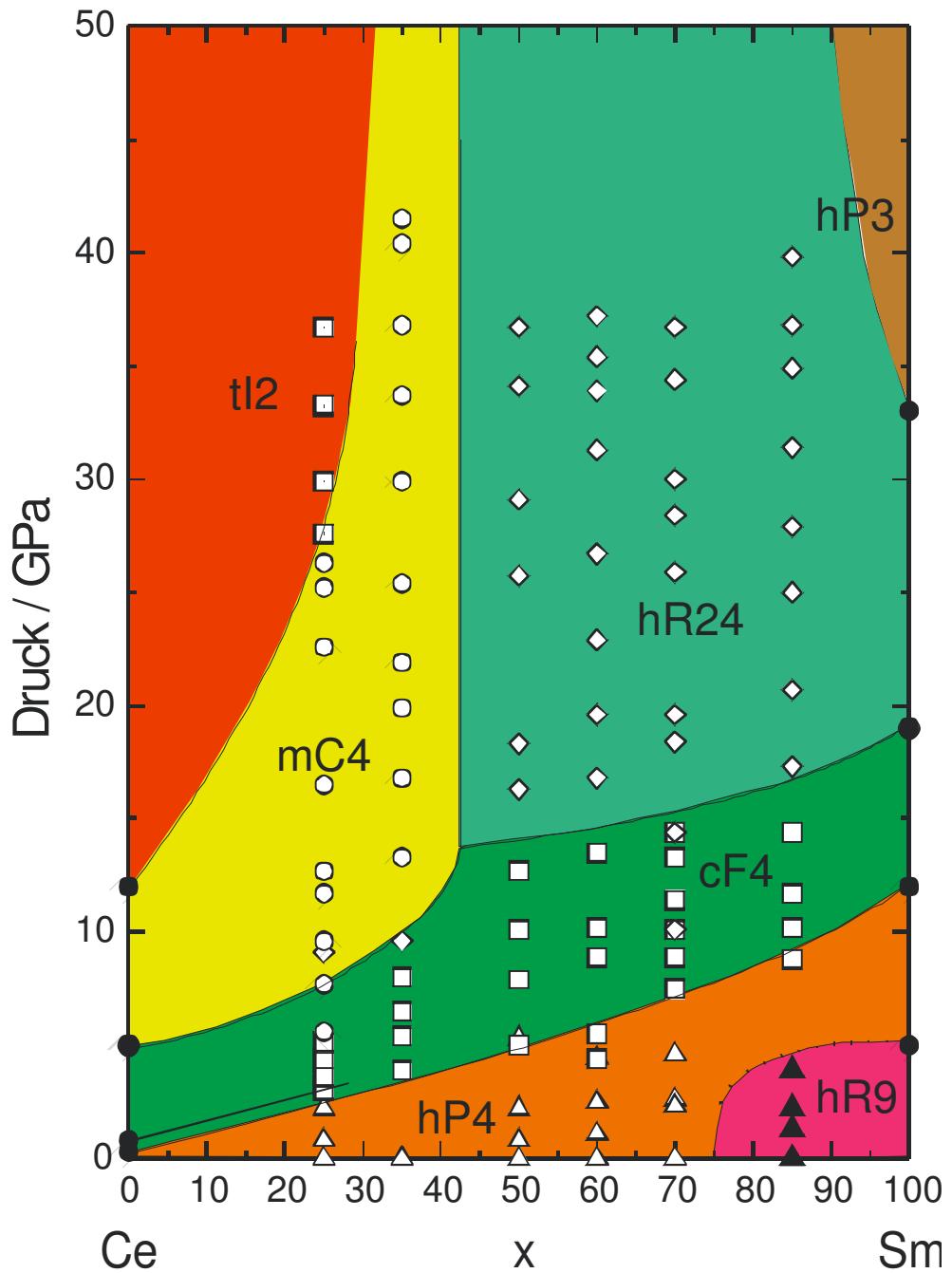


Abbildung 57: Phasendiagramm von Cer-Samarium-Legierungen

Samarium hat die Strukturfolge:

hR9 - (3,5 GPa) - hP4 - (14 GPa) - cF4 - (19 GPa) - hR24 - (38 GPa) - hP3 - (91 GPa) - tl2 - (bis mind. 190 GPa)
 nach [Gr87] (Strukturfolge ohne tl2), [ZP94] (hP3), [VA91a] (tl2).

Das Legierungssystem Cer-Samarium ist aus mehreren Gründen interessant. Es repräsentiert noch die leichteren Lanthanide und zeigt deshalb bei höheren Drücken ungewöhnliche Strukturen, die auf die Beteiligung von f-Elektronen zurückgeführt werden können. Gleichzeitig liegt Samarium mit der hR9-Struktur bereits bei Normaldruck nicht mehr in der hP4-Struktur vor. Es ist daher ein wichtiger Stützpfeiler beim Aufbau des generalisierten Cer-Lanthanid-Phasendiagramms.

Das Phasendiagramm zeigt auf der Cer-reichen Seite die typische Strukturfolge für elementares Cer. Ab ca. 55 % Cer-Anteil ist das Phasendiagramm mit zunehmender Verdünnung dem reinen Samarium sehr ähnlich. Allerdings ergibt nur die Legierungsmessreihe $\text{Ce}_{15}\text{Sm}_{85}$ die komplette Folge der Phasen von reinem Samarium einschließlich hR9.

p-V-Daten

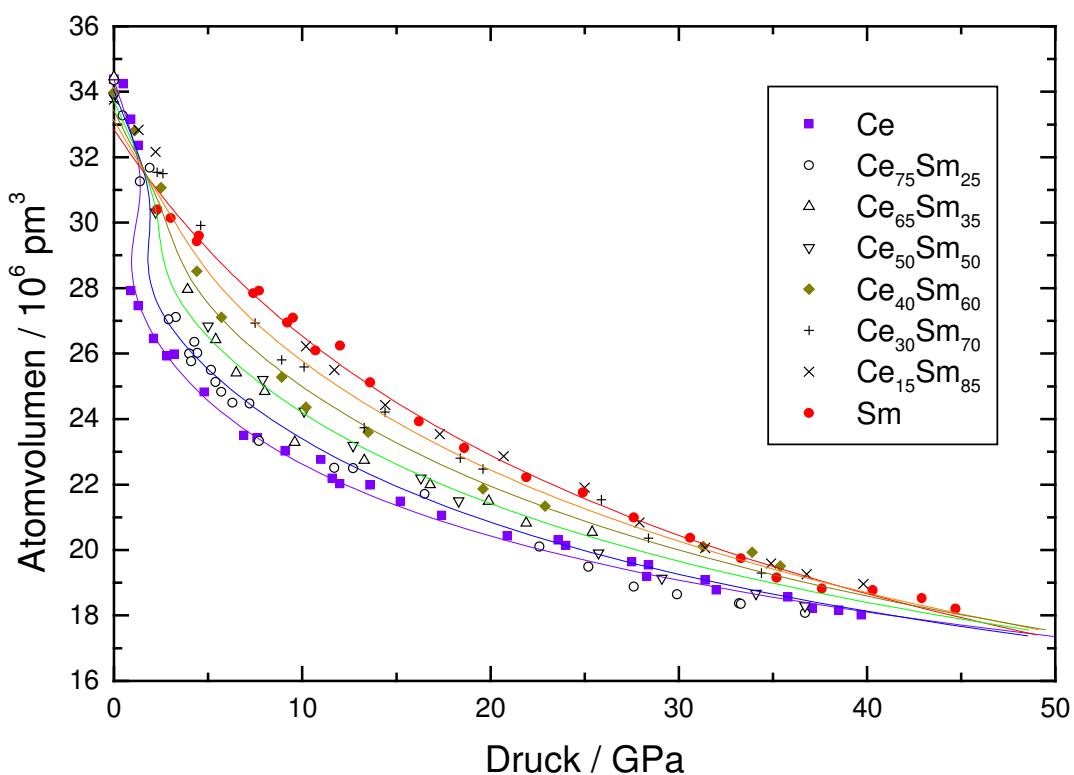


Abbildung 58: p-V-Daten von Cer-Samarium-Legierungen

Nur für Legierungen bis ca. 70 % Cer-Anteil ist noch ein Volumensprung messbar. Anomale Kompression zeigen aber alle Legierungen. Bei etwa 60 GPa konvergieren die Extrapolationen der Volumina aller Legierungen zu einem gemeinsamen Punkt.

Cer-Dysprosium-Legierungen

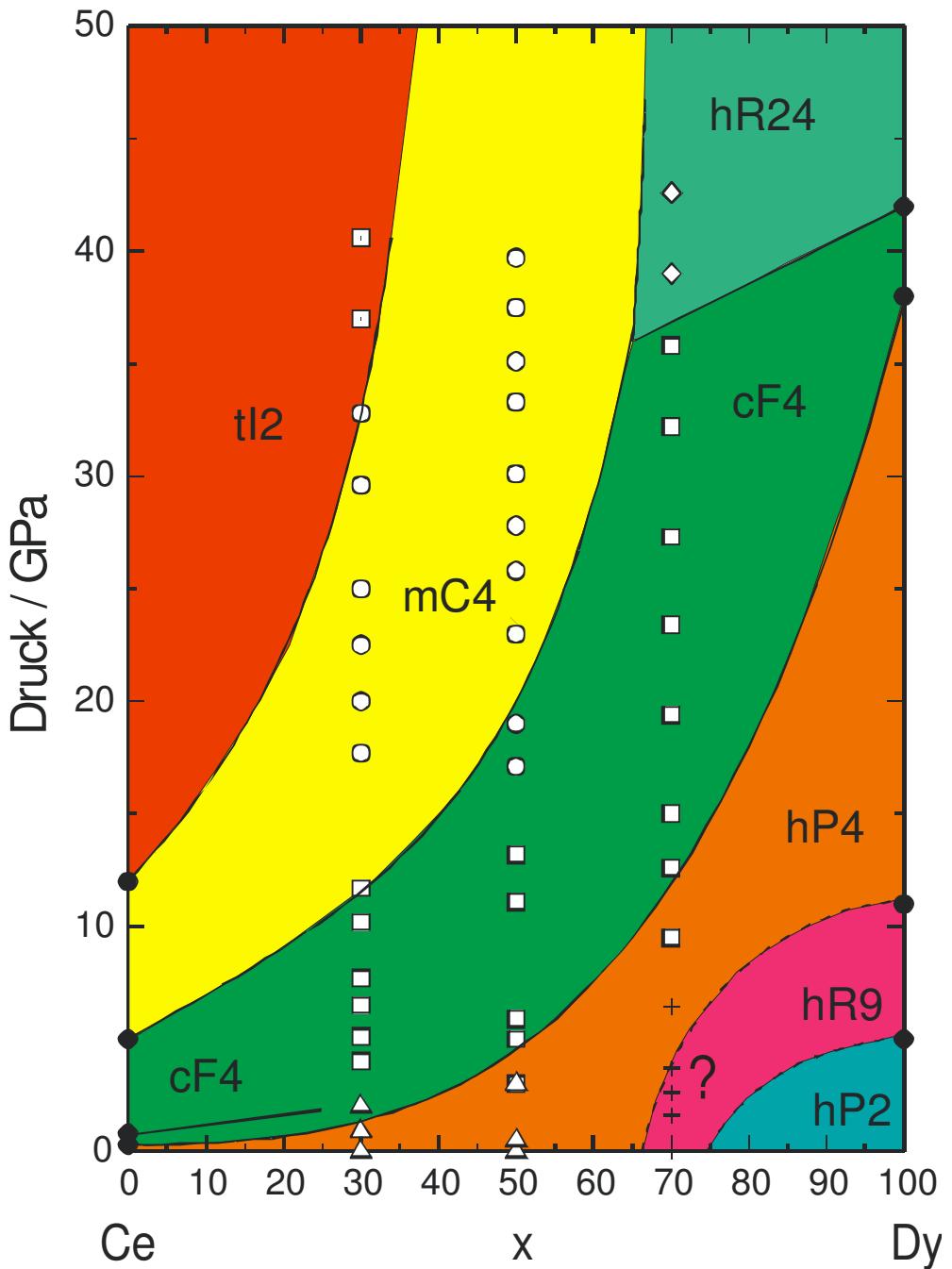


Abbildung 59: Phasendiagramm von Cer-Dysprosium-Legierungen

Dysprosium hat die Strukturfolge [Gr87]:

hP2 - (5 GPa) - hR9 - (9 GPa) - hP4 - (38 GPa) - cF4 - (42 GPa) - hR24 (bis mindestens 47 GPa).

Die Messungen dienen insbesondere der Vervollständigung des generalisierten Phasendiagramms und damit nur zur Überprüfung einer bereits angenommenen Strukturfolge und der Festlegung der Grenzlinien.

Insbesondere die Ausdehnung der hR24-Struktur bis in diese Legierungsreihe war fraglich, aber aufgrund der Messungen am Samarium möglich und hat sich auch bestätigt.

Ein weiterer Grund war eine Studie des Volumensprungs der beiden Cer-reicherem Legierungen, da bei einigen Cer-Thulium-Legierungen ein ungewöhnlich hoher Volumenkollaps beobachtet wurde.

Wie erwartet ergibt sich eine Folge aus hP2, hP9, hP4, cF4, mC4 und tI2-Strukturen mit steigender Cer-Konzentration bzw. mit steigendem Druck. hP9- und hP2-Strukturen existieren nebeneinander und verschwinden schnell mit zunehmendem Druck.

p-V-Daten

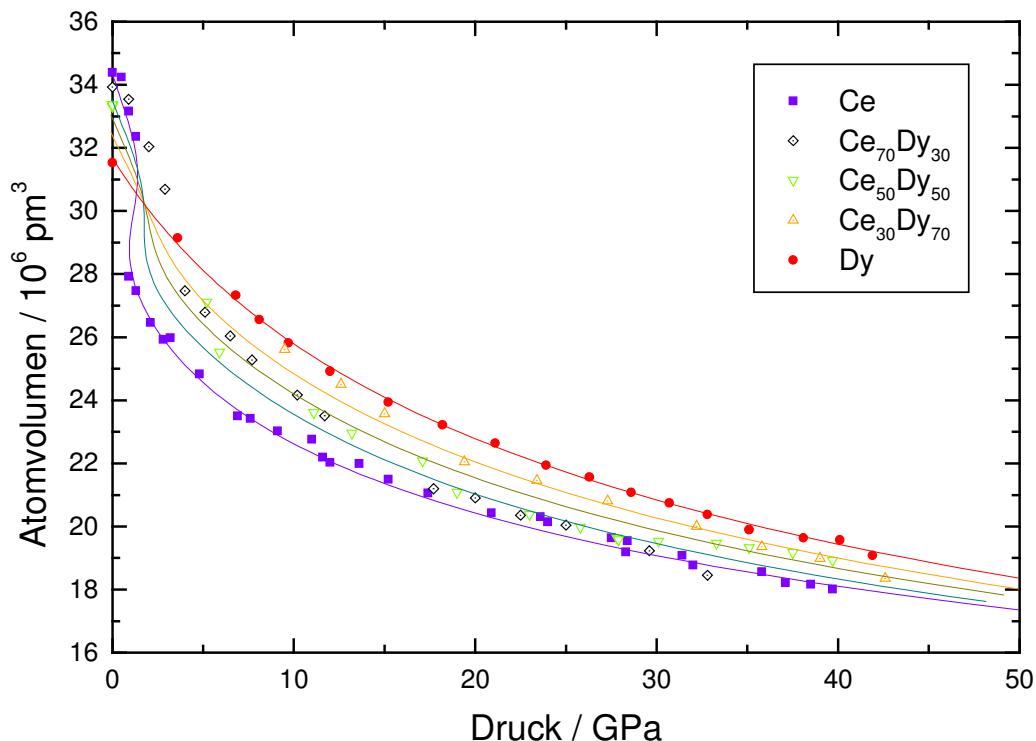


Abbildung 60: p-V-Daten von Cer-Dysprosium-Legierungen

Nur bis zu einer Konzentration von 70 % Cer-Anteil ist noch ein Volumensprung messbar. Anomale Kompression zeigen aber alle Legierungen.

Herausragend ist die Legierung Ce₇₀Dy₃₀, die einen sehr steilen Übergang von hP4 nach cF4 bei unerwartet hohem Druck von etwa 4 GPa aufweist. Dies ist möglicherweise auf eine Abweichung vom Vegardsgesetz bei den Normaldruckvolumina der hP4-Struktur zurückzuführen. Die Legierungen haben ein höheres Normaldruckvolumen als mit einer linearen Näherung erwartet. Dies könnte den kritischen Punkt des Übergangs zu höheren Drücken verschieben.

Cer-Thulium-Legierungen

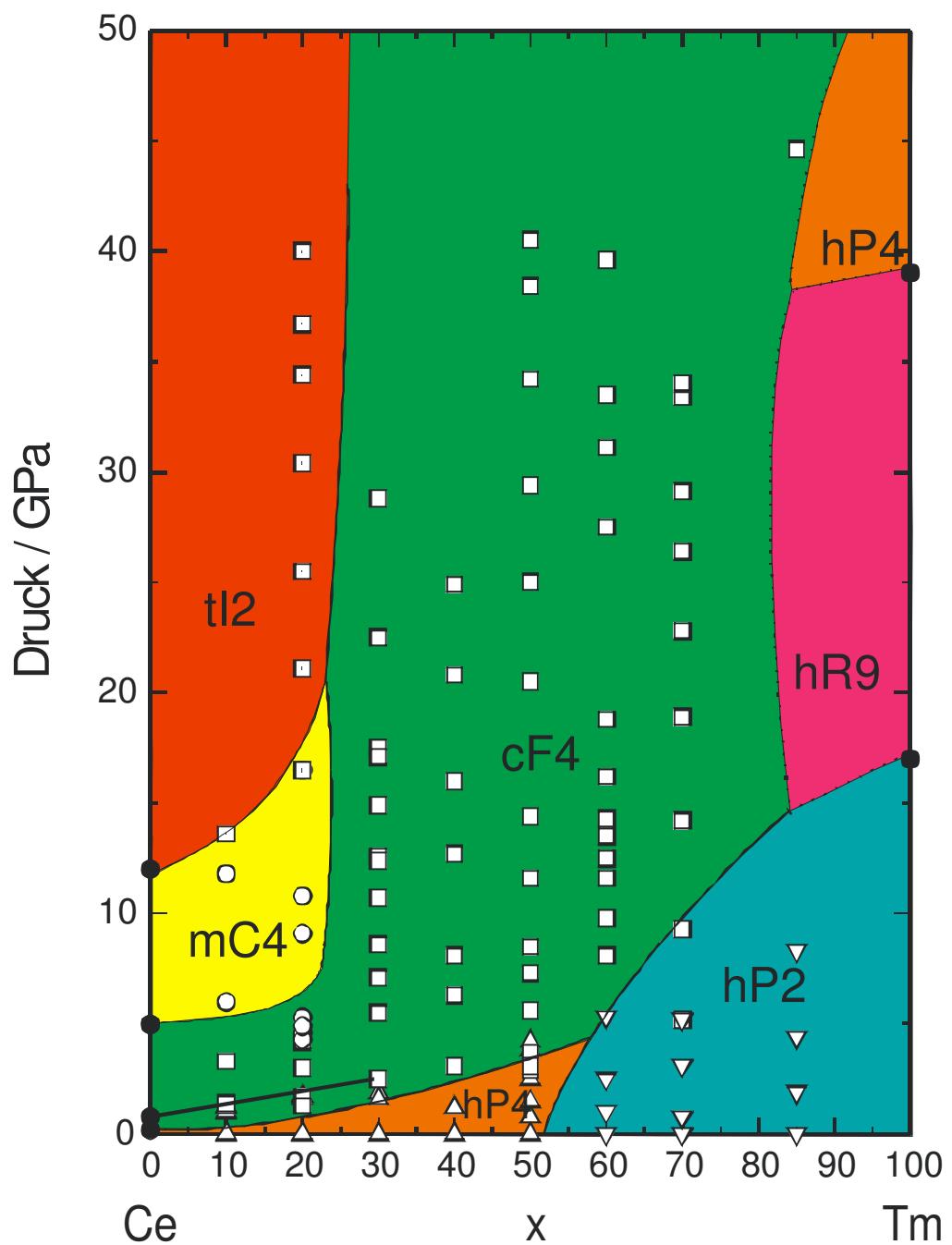


Abbildung 61: Phasendiagramm von Cer-Thulium-Legierungen

Thulium hat die Strukturfolge [Gr87]:

hP2 - (15 GPa) - hR9 - (28GPa) - hP4 - (33 GPa) - hR24 - (bei 80 GPa erwartet, bisher unbestätigt)

Thulium repräsentiert das Verhalten der schweren Lanthanide und dessen typische reguläre Strukturfolge. Als dritt schwerstes Lanthanid hat es beim Aufbau des generalisierten Phasendiagramms einen entscheidenden Anteil.

Das Phasendiagramm zeigt auf der Cer-reichen Seite die Strukturfolge des reinen Cers. Ab ca. 75% Cer-Anteil der Legierungen und oberhalb der hP4- oder hP2-Strukturen tritt in einem großen Bereich die cF4-Struktur auf. Erst ab ca. 25 % Cer-Anteil und mit sinkender Verdünnung sind die Phasenfolgen sehr ähnlich wie beim reinen Thulium. Allerdings durchläuft nur die Messreihe der Legierung Ce₁₅Tm₈₅ die komplette Folge einschließlich hP9. Der Thulium-reiche Bereich ist nur skizziert, weil häufig mehrere hexagonale Phasen nebeneinander vorliegen (gestrichelte Linien im Phasendiagramm).

p-V-Daten

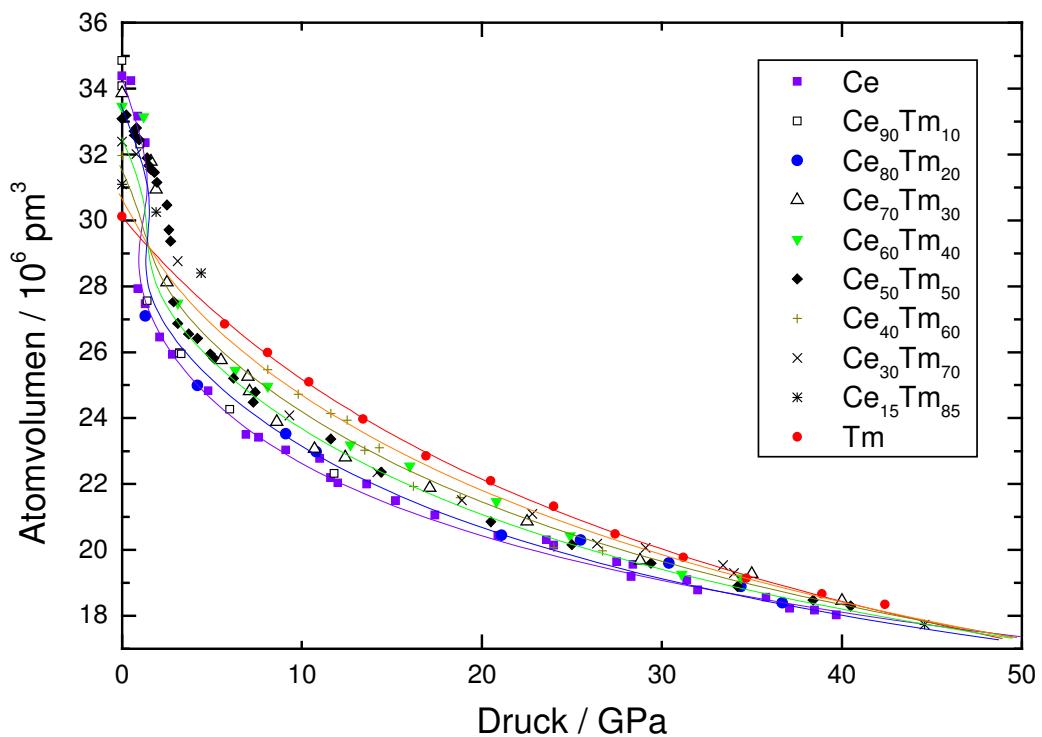


Abbildung 62: p-V-Daten von Cer-Thulium-Legierungen

Nur bis ca. 70% Cer ist noch ein Volumensprung messbar. Anomale Kompression zeigen aber alle Legierungen. Bei etwa 50 GPa konvergieren die Volumina aller Legierungen zu einem gemeinsamen Punkt.

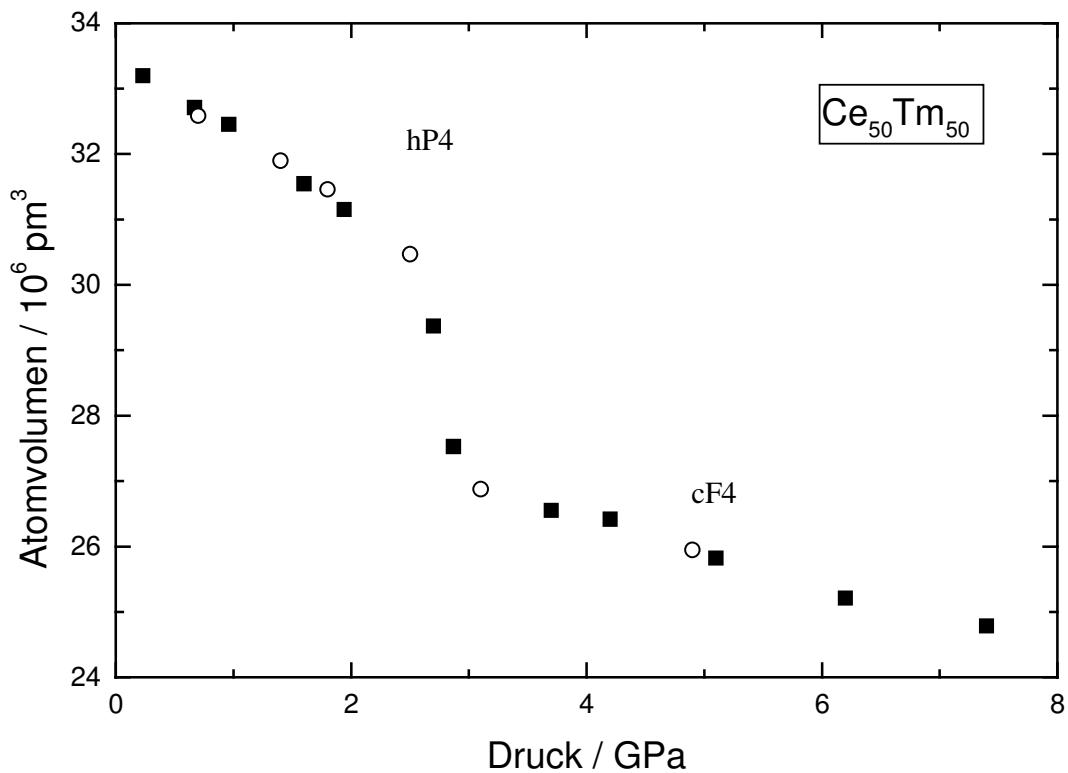


Abbildung 63: p-V-Daten der $\text{Ce}_{50}\text{Tm}_{50}$ -Legierung

Herausragend ist die Legierung $\text{Ce}_{50}\text{Tm}_{50}$, an der eine sehr steilen Übergang von hP4 nach cF4 bei unerwartet hohem Druck von etwa 4 GPa gemessen wurde. Dies ist möglicherweise auf eine Abweichung vom Vegardsgesetz bei den Normaldruckvolumina der hP2-Struktur zurückzuführen. Die Legierungen haben ein höheres Normaldruckvolumen als mit einer linearen Näherung erwartet. Dies könnte den kritischen Punkt des Übergangs zu höheren Drücken verschieben. Das Verhalten dieser Legierung wurde anhand von zwei verschiedenen Messreihen überprüft.

Diskussion der Strukturen

Der Verlauf des Achsenverhältnisses ist insbesondere bei den tetragonalen und orthorhombischen Strukturen der Lanthanide und ihrer Legierungen von Interesse, da diese Strukturen nur rechte Winkel haben (und sich damit druckinduzierte Änderungen nur in den Gitterabständen auswirken) und außerdem, weil diese Strukturen in größeren Bereichen der Phasendiagramme vorkommen.

tl2-Struktur

Für die beim Cer gefundene tl2-Struktur ist das Achsenverhältnis c/a in weiten Druckbereichen annähernd konstant 1,68, also nahe bei $\sqrt{3} = 1,732$. Bei einigen Cer-Praseodymlegierungen nähert sich das Achsenverhältnis zu 1,73 an. Eine vergleichbare Sättigung wird beim Thorium beobachtet, hier wird allerdings nur $c/a=1,65$ erreicht, ähnlich wie bei einigen Cer-Lanthanlegierungen.

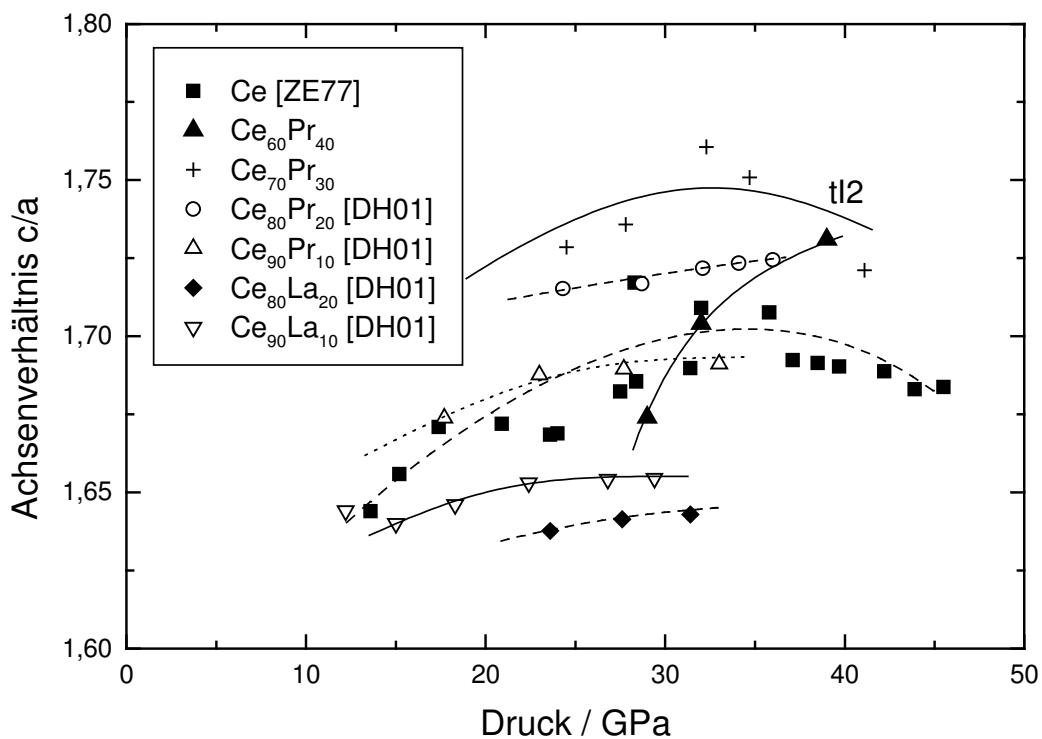


Abbildung 64: Achsenverhältnis von Ce und Ce-Ln-Legierungen in der tl2-Struktur

Ein grundsätzlicher Trend ist insofern erkennbar, daß CePr-Legierungen größeres und CeLa-Legierungen kleineres c/a-Verhältnis als reines Cer zeigen. Durch Legierung von Cer mit Praseodym steigt die durchschnittliche Anzahl der delokalisierten f-Elektronen, bei

Legierungen mit Lanthan sinkt sie. [DH01] schlagen daher einen Zusammenhang von der Anzahl der delokalisierten f-Elektronen mit dem c/a-Verhältnis der Legierung vor.

oC4-Struktur

Bei der oC4-Struktur von Cer, Praseodym und auch anderer Cer-Lanthanidlegierungen sind typische Werte für die Achsenverhältnisse etwa $c/a = \sqrt{3}$ und $b/a = 2$. Diese Werte finden sich auch für elementares Uran. Mit steigendem Druck zeigt sich eine generelle Tendenz von leicht ansteigendem c/a bzw. leicht abfallendem b/a-Achsenverhältnis.

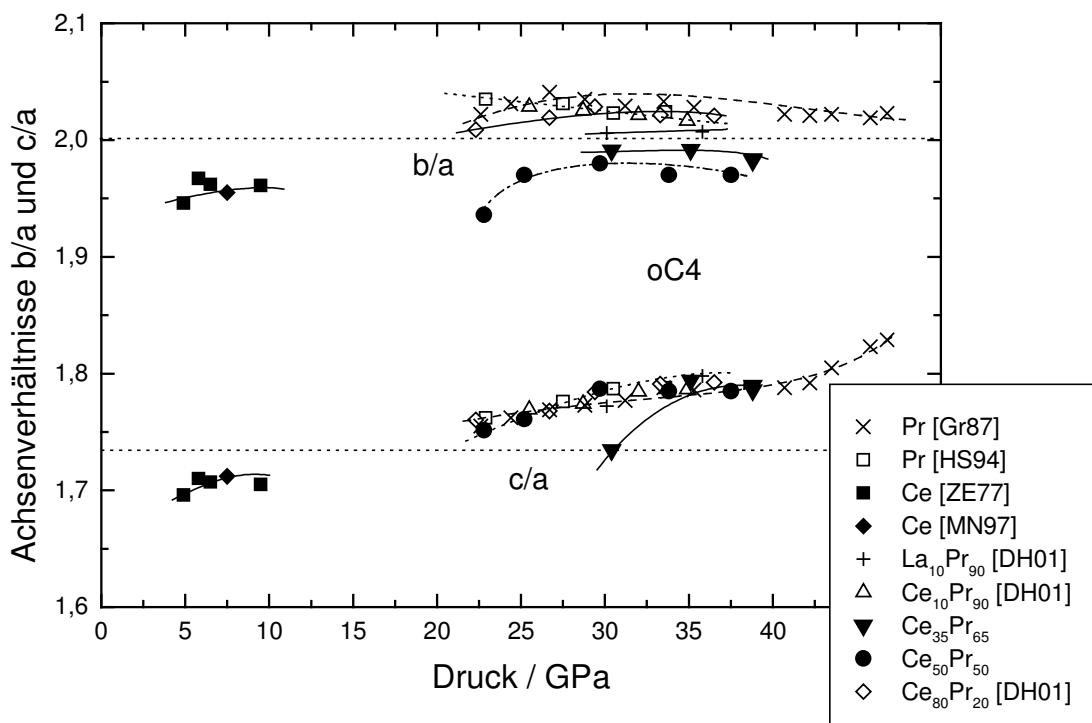


Abbildung 65: Achsenverhältnisse von Ce, Pr und Ce-Ln-Legierungen in der oC4- Struktur

Auffällig ist der abweichende Verlauf des b/a-Verhältnisses für die Legierung Ce₅₀Pr₅₀ und die Legierung Ce₃₅Pr₆₅ (sowie ein Messpunkt für das c/a-Verhältnis bei der Legierung Ce₃₅Pr₆₅). Diese liegen deutlich unter dem Wert für reines Praseodym.

8. Generalisiertes Phasendiagramm der Cer-Lanthanid-legierungen

Die Messungen der Systeme La-Pr, Ce-La, Ce-Pr (teilweise aus [OH00, OH01]), Ce-Sm, Ce-Dy und Ce-Tm zusammen mit Daten aus [HA85, EI85, Gc86, und Sh85] liefern einen ausreichenden Datensatz zum Aufbau eines generalisierten Phasendiagramms der Cer-Lanthanidlegierungen [SP02a]. Damit ist es möglich, Vorhersagen über Phasendiagramme aller regulären Lanthanide mit Cer unter Druck zu machen.

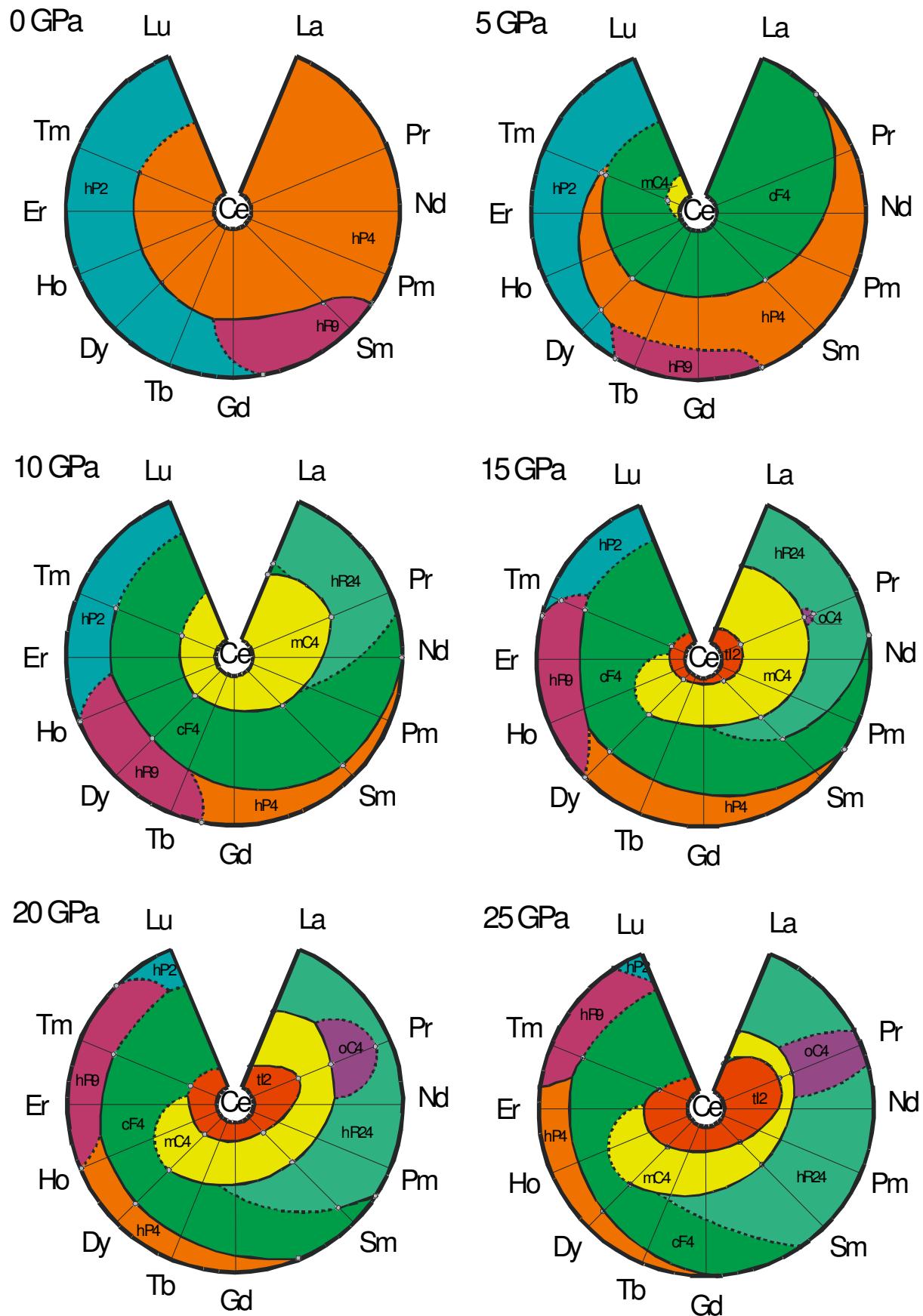
Dazu werden die Positionen für die reinen Lanthanide ringförmig auf dem Mantel eines Zylinders aufgetragen. Das Zentrum des Zylinders füllt Cer. Die jeweiligen Verbindungslien zwischen zwei Elementen stellen eine Skala für die Konzentrationen einer gedachten Legierung der jeweiligen Nachbarn dar. Anomale Lanthanide auf dem Rand des Zylinders werden durch eine jeweils 50%-ige Legierung der Nachbarelemente ersetzt, so dass sich dort ein idealisiertes Bild für reguläre Lanthanide ergibt.

Rechts oben auch jedem Zylinder liegt Lanthan, links oben Lutetium. Gadolinium ist unten in der Mitte eingetragen.

Es sind jeweils Schnitte durch den Zylinder senkrecht zur Druckachse im Abstand von 5 GPa dargestellt.

Werte auf dem Rand sind Phasendiagrammen von Legierungen regulärer Lanthanide entnommen, während alle Punkte zwischen Cer und den Lanthaniden sich aus dieser Arbeit ergeben. Grundsätzlich ist nur der Beginn der Phasenumwandlung („forward transition“) dargestellt, obwohl einige der Phasenumwandlungen deutliche Hysterese aufweisen. Bei Legierungsphasendiagrammen können immer Zweiphasenbereiche auftreten. Im Bereich der hR9-Struktur ist dies praktisch immer der Fall, so dass dort nur eine ungefähre Phasengrenze angegeben werden kann. Prinzipiell kann zwischen den Phasen mit hP2 bzw. hP2-Strukturen immer eine (evtl. metastabile) hR9-Phase existieren [GC86].

Bei der Konstruktion der Diagramme wird ein glatter Verlauf von Phasengrenzen angenommen und so zwischen Messpunkten interpoliert. Über diese Bereiche hinaus wird jeweils in den Bereich fehlender Messpunkte extrapoliert, wobei einzelne Messpunkte in vielen Fällen die Steigung der Phasengrenzfläche vorgeben.



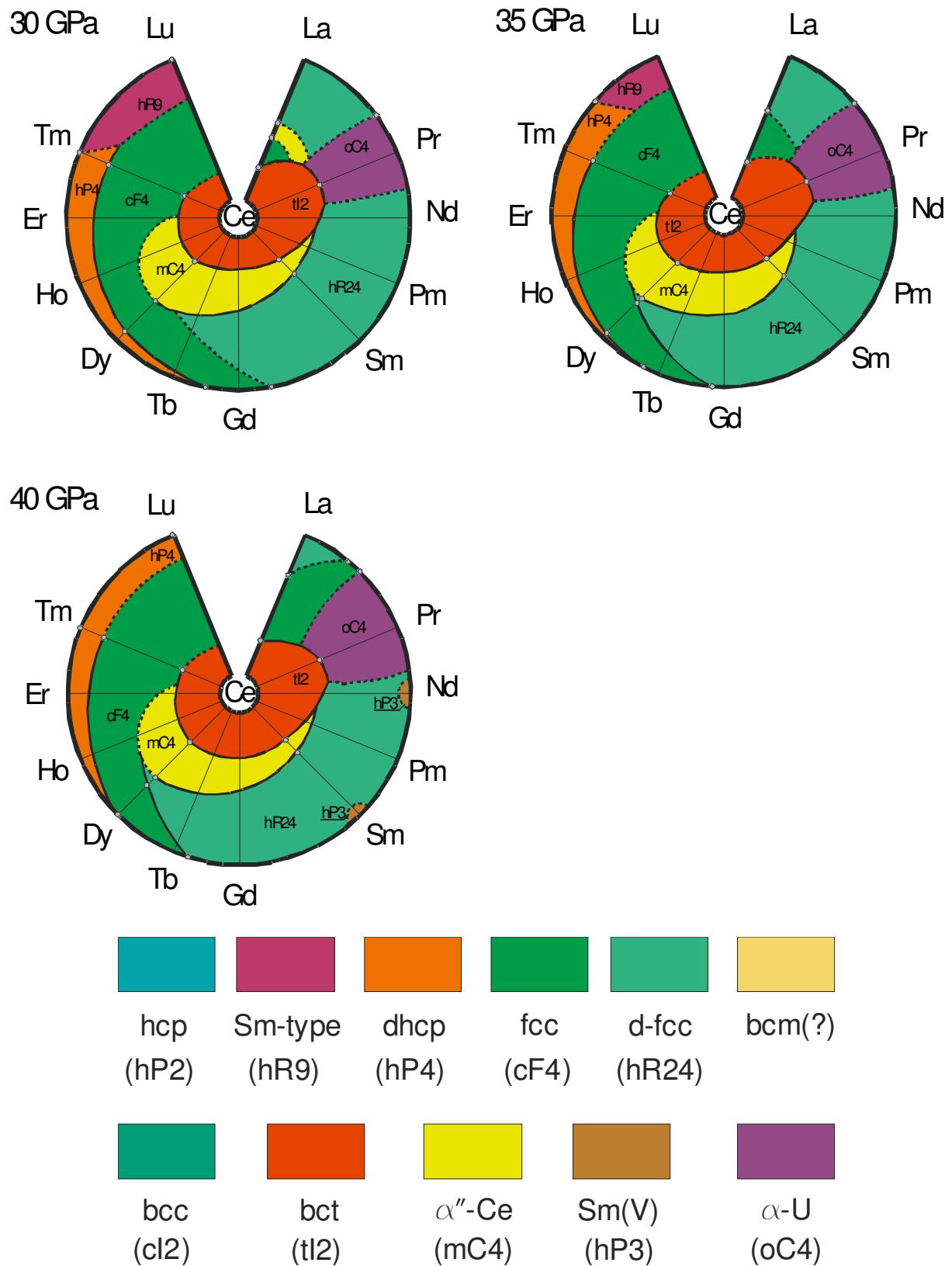


Abbildung 66: Generalisiertes Phasendiagramm der Cer-Lanthanidlegierungen

Beschreibung der Diagramme:

Bei Normaldruck sind dicht gepackte Strukturen (cF4, hP2, hP4 und hP9) in allen Legierungen vorzufinden. Durch den Einfluss des Cers werden die hexagonalen Strukturen bei steigendem Druck in den Bereich hoher Konzentration der reinen Elemente verdrängt. Nahe Lanthan und Praseodym erscheint deren typisch verzerrte fcc-Struktur. Im Bereich der Cers wiederum ist die Strukturfolge cF4-mC4 zu beobachten. Mit steigendem Druck kommt in der Mitte die tI2-Struktur hinzu. Im Bereich von Praseodym erscheint die oC4-Struktur.

Aufgrund der Lanthanidphasenfolge beobachtet man, dass eine kleine Drehung der Diagramme im Uhrzeigersinn jeweils eine Übereinstimmung mit der Darstellung des nächsthöheren Druckpunktes liefert.

Das mit steigendem Druck komplexer werdende Phasendiagramm der reinen Elemente lässt noch einige Spekulationen für den Bereich oberhalb von 40 GPa zu. Eine weitere Rotation der regulären Strukturen im Uhrzeigersinn ist zu erwarten, bis bei allen schweren Lanthaniden im Cer-armen Bereich nur noch die hR24-Struktur beobachtet werden wird (bei etwa 90 GPa), während im Cer-reichen Bereich die tI2-Struktur dominieren wird.

Im Bereich von Samarium und Neodym und gegebenenfalls auch bei Promethium erwartet man das Auftauchen der hP3-Struktur, die bei den reinen Elementen bereits unter 40 bzw. 60 GPa vorliegt, so dass in diesem Bereich Extrapolationen schwierig werden. Ab etwa 75 GPa wandelt Neodym in die monokline mC4-Struktur um, die eventuell mit der Cer-Struktur gleicher Art einen größeren Bereich monokliner Strukturen bilden könnte.

Für weitere Voraussagen oberhalb 100 GPa sind aber zusätzliche Messungen an einigen regulären Elementen im Bereich der schweren Lanthanide erforderlich.

9. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Vervollständigung der Phasendiagramms von Cer und der Aufbau eines generalisierten Cer-Lanthanid-Legierungsphasendiagramms. Darüber hinaus sollten mit einem parametrischen, semi-empirischen Zustandsgleichungsmodell die ungewöhnlichen p-V-Beziehungen von Cer und dessen Legierungen angepasst werden.

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung (EDXD) wurden daher Hochdruck-Hochtemperatur-Experimente an den α - ϵ - und α - γ - Phasenumwandlungen von Cer durchgeführt. An Gadolinium wurde eine Phasenumwandlung oberhalb von 67 GPa studiert. Hochdruck-Legierungsphasendiagramme für einige ausgewählte Cer-Lanthanidlegierungen (Ce-La, Ce-Pr, Ce-Sm, Ce-Dy und Ce-Tm) wurden bis zu Drücken von 50 GPa bestimmt. In Bereichen komplexerer Strukturen, wie zum Beispiel bei Gadolinium oder einer $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}$ -Legierung wurden zusätzlich Messungen mit der winkeldispersiven Röntgenbeugung (ADX) durchgeführt.

Wegen der notwendigerweise kleinen Proben bei Hochdruckexperimenten wurde ausschließlich Synchrotronstrahlung von Speicherringen für die Röntgenbeugungs-experimente verwendet. Im Hamburg wurden am HASYLAB/DESY die Experimente an den Messplätzen F3 mit Diamantstempelzellen und am Messplatz F2.1 mit der Vielstempelpresse MAX80 energiedispersiv durchgeführt. Winkeldispersive Messungen entstanden an der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF in Grenoble, Frankreich, und erstmals auch am neuen ADXD-Aufbau des Messplatzes F3 in Hamburg.

Es gelang eine Vervollständigung des Hochdruck-Hochtemperatur-Phasendiagramms von Cer, indem die α - ϵ -Phasenumwandlung als kontinuierlicher Übergang nachgewiesen werden konnte.

Ausgehend vom α - γ -Phasenübergang von Cer wurde ein semi-empirisches Zustandsgleichungsmodell für ungewöhnliche pV-Verläufe erstmals genau angepasst und dann auf Cer-Legierungen erweitert. Die Angabe eines Legierungspartners von Cer und der Konzentration der Legierung genügt um bei gemessenem Volumen im Bereich bis 50 GPa in guter Näherung das Volumen für einen bestimmten Druck einer beliebigen Cer-Lanthanid-Legierung angeben zu können.

Mit Hilfe von ausgewählten Legierungsphasendiagrammen von Cer-Lanthaniden konnte ein Ansatz für ein generalisiertes Legierungsphasendiagramm für alle Cer-Lanthanidlegierungen aufgestellt werden. Damit kann die Struktur für eine beliebige Cer-Lanthanidlegierung für Raumtemperatur und im Bereich bis etwa 50 GPa vorhergesagt werden.

Ausblick:

Die hier vorgestellte Untersuchung der Legierungen bei noch höheren Drücken wird eine noch größere Komplexität ergeben, da offene Hochdruckstrukturen, wie hP3 bzw. tI2 hinzukommen. Die Untersuchung von Legierungen der regulären Lanthanide unter Druck kann insbesondere im Bereich der offenen Strukturen helfen, die Einfluss von f-Elektronen auf die Bindung zu studieren.

Die Untersuchung der schweren Lanthanide bei in sehr hohe Drücken ist noch nicht abgeschlossen. Als typische Hochdruckstrukturen der Lanthanide schälen sich oC4, tI2, bzw.

hR24 heraus. Allerdings beruhen diese Ergebnisse oft auf wenigen Messungen. In unsicheren Bereichen (hP3 beim Promethium) können ADXD-Experimente helfen. Hochdruck-Hochtemperatur-Phasendiagramme der Lanthanide wären von großem Interesse um den Anschluß an die kürzlich gemessenen Schmelzkurven zu erhalten. Dabei könnte ein Experiment aus Widerstands- bzw. Laserheizung der Probe kombiniert mit Röntgenbeugung helfen. An der ESRF wird jetzt verstärkt in diese Richtung gearbeitet. Interaktinid- bzw. Akitinid-Lanthanid-Legierungsphasendiagramme können in ähnlicher Form wie die vorliegenden Cer-Lanthanid-Phasendiagramme aufgebaut werden, soweit die Strukturen kompatibel für eine Mischbarkeit sind, was bei den schweren Aktiniden gegeben sein sollte.

Publikationsfassung von 26.06.2003.

Alle Originalmessdaten und Laborbuchauszüge sowie auch die Datenblätter, Konferenzposter, Publikationen und Jahresberichte sind auf CD-ROM gemeinsam mit der Arbeit dokumentiert und auf Anfrage beim Autor erhältlich.

10. Literatur

- [AB81] Phase diagram of Cerium up to 85 kbar
T.Ye. Antonova, I.T. Belash and Ye.G. Pomyatovsky
Phys. Met. Metallogr., 51(1), 131-36 (1981)
- [AH80] Structural and constitutional studies of some Cerium-Praseodymium alloys
M. Altunas and I.R. Harris
J. of Mat. Sci. 15, 693-701 (1980)
- [Ak96] The diamond anvil cell: Probing behavior of metals under ultrahigh pressures
J. Akella
Science & Technology Rev. 3/96, LLNL, California, USA, p.19-27 (1996)
- [AL92] α - γ transition in Ce. II. A detailed analysis of the Kondo volume-collapse model
J.W. Allen and L.Z. Liu
Phys. Rev. B 46(9), 5047-54 (1992)
- [AP68] Theory of Cerium isomorphism. I. The equilibrium p-T phase diagram
I.L. Aptekar and Y.G. Pomyatovsky
Phys. Met. Metallogr., 25(5), 777-86 (1968)
- [AP68a] Theory of Cerium isomorphism. II. Singularities of certain physical properties of the isomorphous phases
I.L. Aptekar and Y.G. Pomyatovsky
Phys. Met. Metallogr., 25(6), 1049-57 (1968)
- [AS88] High pressure structural phase transformations studies in Gadolinium to 106 GPa
J. Akella, G.S. Smith and A.P. Jephcoat
J. Phys. Chem. Solids 49(5) 573-76 (1988)
- [AS95] Ultra-high pressure structural changes study in Dysprosium, Holmium and Erbium
J. Akella, G.S. Smith, S.T. Weir and C. Ruddel
High Pressure Science and Technology p. 387-89, ed. by W.A. Trzeciakowski, World Scientific, Singapore (1995)
- [AW97] Structural stability in Uranium
J. Akella, S.T. Weir, J.M. Wills and P. Söderlind
J. Phys.: Condens. Matter 9, L549-55 (1997)
- [AW99] High pressure phase transformations in Neodymium studied in a diamond anvil cell using diamond-coated Rhenium gaskets
J. Akella, S.T. Weir, Y.K. Vohra, H. Prokop, S.A. Catledge and G.N. Chesnut
J. Phys.: Condens. Matter 11, 6515-20 (1999)
- [BH93] High - Pressure Studies – Structural Aspects
U. Benedict and W.B. Holzapfel, p. 245-99 in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 17, ed. by K.A. Gschneidner, North-Holland, Amsterdam (1993)
- [BS82] X-Rax diffraction study of Protactinium metal to 53 GPa
U. Benedict, J.C. Spirlet, C. Dufour, I. Birkel, W.B. Holzapfel and J. Peterson
J. of Magn. and Magn. Mat. 29, 287-90 (1982)
- [BS60] On the existence of a critical point for the phase transition in Cerium
R.I. Beecroft and C.A. Swenson
J. Phys. Chem. Solids 15, 243-39 (1960)
- [CV98] Phase transformation in Lutetium metal at 88 GPa
G.N. Chesnut and Y.K. Vohra
Phys. Rev. B 57(17), 10221-23 (1998)
- [CV99] Structural and electronic transitions in Ytterbium metal to 202 GPa
G.N. Chesnut and Y.K. Vohra
Phys. Rev. Lett. 82(8), 1712-15 (1999)

- [CV00] α -uranium phase in compressed Neodymium metal
G.N. Chesnut and Y.K. Vohra
Phys. Rev. B 61(6), 3768-71 (2000)
- [CV00a] Phase transformations and equation of state of Praseodymium metal to 103 GPa
G.N. Chesnut and Y.K. Vohra
Phys. Rev. B 62(5), 2965-68 (2000)
- [DA64] X-ray diffraction evidence for a critical end point for Cerium I and Cerium II
B.L. Davis and L.H. Adams
J. Phys. Chem. Solids 25, 379-88 (1964)
- [DH00] High pressure phase diagrams of binary lanthanide alloys between La, Ce and Pr
O. Degtyareva and W.B. Holzapfel
High Press. Res. 18, 297-303 (2000)
- [DH01] Crystal structures of binary lanthanide alloys between La, Ce and Pr under pressure
O. Degtyareva and W.B. Holzapfel
J. Alloys and Comp. 322, 1-6 (2001)
- [EB00] Melting of the rare earth metals and f-electron delocalisation
D. Errandonea, R. Boehler and M. Ross
Phys. Rev. Lett. 85(16), 3444-47 (2000)
- [EI85] Constitution of binary alloys, 2. Supplement
R. P. Elliot
Genium Publ. Corp., Schenectady, NY, USA (1985)
- [EF79] The phase boundary between α' and tetragonal Ce
S. Endo and N. Fujioka
Phys. Lett. 70A(5,6), 475-76 (1979)
- [ES77] A new allotropic phase of Cerium above 121 kbar
S. Endo, H. Sasaki and T. Mitsui
J. Phys. Soc. Japan 42(3), 882-85 (1977)
- [Es02] Homepage „www.esrf.fr“
ESRF, Grenoble, France (2002)
- [EZ74] Structure of Cerium metal at high pressure
F.H. Ellinger and W.H. Zachariasen
Phys. Rev. Lett. 32, 773-74 (1974)
- [EW92] Calculations of crystal-structure stabilities of Ce under pressure
O. Eriksson, J.M. Wills and A.M. Boring
Phys. Rev. B 46(20), 12981-89 (1992)
- [FW85] 4f-5d hybridization and the α - γ phase transition in Cerium
A. Fujimori and J.H. Weaver
Phys. Rev. B 32(6), 3422-28 (1985)
- [GC86] Intra Rare Earth Binary Alloys: Phase Relationships, Lattice Parameters and Systematics
K.A. Gschneidner, Jr, F.W. Calderwood, p.1-161 in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.8 , ed. by K.A. Gschneidner, Jr, L.R. Eyring, North-Holland, Amsterdam (1986)
- [GE62a] Effects of alloying additions on the α - γ transformation of Cerium - part I. Pure Cerium.
K.A. Gschneidner, Jr., R.O. Elliott and R.R. McDonald
J. Phys. Chem. Solids 23, 555-66 (1962)
- [GE62b] Effects of alloying additions on α - γ transformation of Cerium - part II. Effects of Scandium, Thorium and Plutonium additions
K.A. Gschneidner, Jr., R.O. Elliott and R.R. McDonald
J. Phys. Chem. Solids 23, 1191-99 (1962)

- [GE62c] Effects of alloying additions on α - γ transformation of Cerium – part III. Effects of Yttrium and rare earth additions.
 K.A. Gschneidner, Jr., R.O. Elliott and R.R. McDonald
J. Phys. Chem. Solids 23, 1201-08 (1962)
- [Gf02] MAX 80 Presse
 GeoForschungsZentrum Potsdam
 Homepage „www.gfz-potsdam.de“ (2002)
- [GH92] Atomic volumes of rare-earth metals under pressures to 40 GPa and above
 W.A. Großhans and W.B. Holzapfel
Phys. Rev. B 45(10), 5171-78 (1992)
- [Gr87] Röntgenbeugung an einigen Seltenen Erden unter Druck
 W.A. Großhans
 Dissertation, Paderborn (1987)
- [Gs85] Pressure dependence of the intra rare earth generalized binary phase diagram
 K.A. Gschneidner, Jr.
J. Less-Common Metals 110, 1-10 (1985)
- [GV82] Evidence for a soft phonon mode and a new structure in rare-earth metals under pressure
 W.A. Großhans, Y.K. Vohra and W.B. Holzapfel,
Phys. Rev. Lett. 49, 1572-75 (1982)
- [GV83] f -bonding in Praseodymium under high pressure
 W.A. Großhans, Y.K. Vohra and W.B. Holzapfel,
J. Phys. F: Met. Phys. 13, L147-49 (1983)
- [GV94] Ultrahigh-pressure phase transformations in the $\text{Ce}_{0.43} \text{Th}_{0.57}$ alloy:
 Implications for f-electron behavior under compression
 G. Gu, Y.K. Vohra, U. Benedict and J.-C. Spirlet
Phys. Rev. B 50, 2751-53 (1994)
- [GV95] Crystal grain growth during phase transformation in Cerium metal at high pressure
 G.Gu, Y.K. Vohra and K.E. Brister
Phys. Rev. B 52, 9107-10 (1995)
- [HA85] Constitution of binary alloys, 2.ed.,
 M. Hanson, K. Anderko
 Genium Publ. Corp. NY, Schenectady, USA (1985)
- [Ha02] Übersicht Speicherring DORIS
 Homepage „www.hasylab.de“
 DESY, Hamburg (2002)
- [HH90] A structural study of Promethium metal under pressure
 R.G. Haire, S. Heathman and U. Benedict
High. Press. Res. 2, 273-88 (1990)
- [Hm02] Aktinidstrukturen unter hohem Druck
 S. Heathman
 Internetseite „www.fzk.de“, Forschungszentrum Karlsruhe (2002)
- [HH01] Pressure induces major changes in the nature of Americium's 5f electrons
 S. Heathman, R.G. Haire, T. Le Bihan, A. Lindbaum, K. Litfin, Y. Méresse and H. Libotte
Phys. Rev. Lett. 85(14), 2961-6 (2001)
- [HH03] Pressure induces changes in Protactinium metal: Importance to actinide-metal bonding concepts
 R.G. Haire, S. Heathman, M. Indri, T. Le Bihan, A. Lindbaum and J. Rebizant
Phys. Rev. B 67, 134101 (2003)
- [HM01] Cerium volume collapse: results from the merger of dynamical mean-field theory and local density approximation
 K. Held, A.K. McMahon and R.T. Scalettar
Phys. Rev. Lett. 87(27), 276404 1-4 (2001)

- [HS93] Crystal structure of the distorted fcc high pressure phase of Praseodymium
 N. Hamaya, Y. Sakamoto, H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Takemura, T. Kikegawa and
 O. Shimomura
J. Phys.: Condens. Matter 5, L369-74 (1993)
- [HS94] Rietveld analysis of high-pressure phase of Praseodym
 N. Hamaya, Y. Sakamoto, H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Takemura, T. Kikegawa and
 O. Shimomura
 in High Pressure Science and Technology – 1993, ed. by S.C. Schmidt et al.
 (American Institute of Physics, New York, 1994) p. 457-60
- [HS96] Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan
 A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch and D. Häusermann
High Press. Res. 14, 235-48 (1996)
- [Ho78] X-ray diffraction on solids under pressure
 W.B. Holzapfel
 Kelm, H. (Ed.) High Pressure Chemistry
 D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, NL (1978)
- [Ho93] Systematics and anomalies in the equations of states for the lanthanide and actinide elements
 W.B. Holzapfel
Physica B 190, 21-30 (1993)
- [Ho94] Approximate equations of state for solids from limited data sets
 W.B. Holzapfel
J. Phys. Chem. Solids 55(8), 711-19 (1994)
- [Ho95] Structural systematics of 4f and 5f elements under pressure
 W.B. Holzapfel
J. Alloys and Compounds 223, 170-73 (1995)
- [Ho96] Physics of solids under strong compression
 W.B. Holzapfel
Rep. Prog. Phys. 59, 29-90 (1996)
- [Ho98] Equations of state for solids under strong compression
 W.B. Holzapfel
High Press. Res. 16, 81-126 (1998)
- [Ho01] Equations of state for Cu, Ag, and Au for wide ranges in temperature and pressure up to 500 GPa and above
 W. B. Holzapfel
J. Phys. Chem. Ref. Data 30, 515-29 (2001)
- [Ho01a] Anharmonicity in the EOS of Cu, Ag, and Au and related uncertainties in the realization of a practical pressure scale
 W. B. Holzapfel
 Proceedings AIRAPT-18 & HPCC-11 Beijing, China 2001
- [Ho01b] Equations of state for solids under strong compression
 W. B. Holzapfel
Z. Kristallogr. 216, 473-88 (2001)
- [Ho02] Equations of state for regular solids
 W.B. Holzapfel
High. Press. Res. 22, 209-16 (2002)
- [Ho03] Refinement of the ruby luminescence pressure scale
 W.B. Holzapfel
J. Appl. Phys. (2003)
- [HV98] Phase transformations in heavy rare earth metal Lutetium to 270 GPa
 H. Hua and Y.K. Vohra
 in Rev. High Pressure Sci. Techn. 7. p. 227-29 , ed. by Masaru Nakahara, Kyoto, Japan (1998)

- [HV98a] Theoretical and experimental studies on Gadolinium at ultra high pressure
 H. Hua, Y.K. Vohra, J. Akella, S.T. Weir, R.Ahuja and B. Johansson
 in Rev. High Pressure Sci. Techn. 7, p, 233-35, ed. by Masaru Nakahara, Kyoto, Japan (1998)
- [Ja65] Fusion curve of Cerium to 70 kilobar and phenomena associated with supercritical behaviour of fcc Cerium
 A. Jayaraman
Phys. Rev 137(1A), A179-82 (1965)
- [Ja78] High pressure studies: metals, alloys and compounds
 A. Jayaraman, p.707 in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.1, ed. by K.A. Gschneidner, Jr, L.R. Eyring, North-Holland, Amsterdam (1978)
- [JA95] Calculated phase diagram for the γ - α transition in Ce
 B. Johansson, I.A. Abrikosov, M. Aldén, A.V. Ruban and H.L. Skiver
Phys. Rev. Lett. 74(12), 2335-38 (1995)
- [KG78] Cerium, D.C. Koskenmaki, K.A. Gschneidner, Jr, p.337 in:
Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.1, ed. by K.A. Gschneidner, Jr, L.R. Eyring, North-Holland, Amsterdam (1978)
- [KN99] Powdercell 2.4
 W. Kraus, G. Nolze
 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (1999)
- [KM90] Kinetics and systematics of structural phase transitions in the regular lanthanide metals under pressure
 T. Krüger, B. Merkau, W.A. Großhans and W.B. Holzapfel
High Press. Res. 2, 193-236 (1990)
- [Kö96] Quantitative Auswertung von Energiedispersiver Röntgenbeugung an einfachen Festkörpern unter hohem Druck, Uwe Köhler, Diplomarbeit, Paderborn (1996)
- [LH01] High-pressure studies of americium metal: insights into its position in the actinide series
 A. Lindbaum, S. Heathman, K. Litfin, Y. Méresse, R. G. Haire, T. Le Bihan and H. Libotte *Phys. Rev. B* 63, 214101(2001)
- [LT84] x - p - T phase diagram for the γ - α transition in $Ce_{0.9-x}La_xTh_{0.1}$ alloys
 J.M. Lawrence, J.D. Thompson, Z. Fisk, and J.L. Smith
Phys. Rev. B 29(7), 4017-25 (2001)
- [LY79] Synthèse des monoxydes de Cerium et de Praseodyme
 J.M. Leger, N. Yacoubi and J. Loriers
Mat. Res. Bull. 14, 1431-36 (1979)
- [MH98] Volume-collapse transitions in the rare earth metals
 A.K. McMahan, C. Huscroft, R.T. Scalettar and E.L. Pollack,
J. Comput. Aided Mater. Des. 5, 131-62 (1998)
- [MH81] Evidence for 4f-shell delocalization in Praseodymium under pressure
 H.K. Mao, R.M. Hazen and P.M. Bell
J. Appl. Phys. 52, 4572-74 (1981)
- [MN97] Different Results for the Equilibrium Phases of Cerium above 5 GPa
 M.I. McMahon and R.J. Nelmes
Phys. Rev. Lett. 78, 3884-87 (1997)
- [MW93] Deviatoric stress in a quasi-hydrostatic diamond anvil cell, effect on the volume-based pressure calibration
 Y. Meng, D.J. Weidner and Y. Fei
Geophys. Res. Lett. 20(12), 1147-50 (1993)
- [OG85] The crystal structure and the equation of state of Cerium metal in the pressure range 0-46 GPa
 J.S. Olsen, L. Gerward, U.Benedict and J.-P. Itié
Physica B 133, 129-37 (1985)

- [Ot97] A facility for high-pressure X-ray diffraction at HASYLAB
 J.W. Otto
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 384, 552-57 (1997)
- [OV97] The compression behaviour of elastically anisotropic polycrystals using energy-dispersive x-ray diffraction
 J.W. Otto, J.K. Vassiliou and G. Frommeyer
J. Synchr. Rad. 4, 152- 159 (1997)
- [PB73] Hydrostatic limits in liquids and solids to 100kbar
 G.J. Piermarini, S. Block and J.S. Batnett
J. Appl. Phys. 44, 5377 (1973)
- [PH93] Novel reentrant high pressure phase transition in Lanthanum
 F. Porsch and W.B. Holzapfel
Phys. Rev. Lett. 70(26), 4087-89 (1993)
- [PH94] Symmetry change at the fcc-distorted fcc phase transition of lanthanides under pressure
 F. Porsch and W.B. Holzapfel
Phys. Rev. B 50, 16212-18 (1994)
- [Po00] Energiedispersive Röntgenbeugung an Quasikristallen unter hohem Druck
 U. Ponkratz
 Dissertation Universität Rostock, mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät (2000)
- [PP02] Angle dispersive X-ray diffraction in the diamond anvil cell
 U. Ponkratz, F. Porsch, A. Schiwek, H. Giefers, Ch. Lathe and G. Wortmann
 HASYLAB / DESY Annual Report (2002)
- [PP02a] A new set-up for strain measurements under high pressure at beamline F3
 U. Ponkratz, F. Porsch
 HASYLAB / DESY Annual Report (2002)
- [Po93] EDXPowd1.20 - Program for evaluation of EDXD spectra
 F. Porsch, Paderborn, Germany (1993-1995)
- [Po95] XPowder 2.74 - Program for evaluation of EDXD spectra,
 F. Porsch, RTI, Paderborn, Germany (1995)
- [Po96] F. Porsch, EDXPowder W1.1 - Program for evaluation of EDXD spectra,
 F. Porsch, RTI, Paderborn, Germany (1996)
- [Po01] EDXPowd 3.1, Windows-Version
 F. Porsch, RTI GmbH, Paderborn (2001)
- [RR98] Phase diagram of Samarium up to 27 GPa and 800K
 N. Rambert, S. Ragot, C. Génestier, A. Gueugnot, P. Faure, T. Thévenin, B. Sitaud and J.P. Itié
Rev. High Pressure Sci. Technol., Vol 7, 230-32 (1998)
- [RW84] The valence of Cerium under high pressure
 J. Röhler, D. Wohlleben, J.P. Kappler and G. Krill
Phys. Lett. 103A(4), 220-24 (1984)
- [SA82] Reexamination of the crystal structure of a high-pressure phase in Praseodymium metal
 G.S. Smith and J. Akella
J. Appl. Phys. 53 (12), 9212-13 (1982)
- [Sh85] Constitution of binary alloys, 1. Supplement
 F.A. Shunk
 Genium Publ. Corp., Schnectady, NY, USA (1985)
- [SK74] Uniaxial stress component in Tungsten Carbide anvil high-pressure x-ray cameras
 A.K. Singh and G.L. Kennedy
J. Appl. Phys. 45(11), 4686-91 (1974)

- [Sö98] Theory of the crystal structure of Cerium and the light actinides
 P. Söderlind
Adv. Physics 47(6), 959-98 (1998)
- [SO95] Density-functional calculations for Cerium metal
 P. Söderlind, O. Eriksson, J. Trygg, B. Johansson and J.M. Wills
Phys. Rev. B. 51, 4618 (1995)
- [SP00] Phase diagram of the La-Pr-system under pressure
 A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
HASYLAB / DESY Annual Report (2000)
- [SP01] High temperature-high pressure structural studies of Cerium: α - ϵ -phase transition
 A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
HASYLAB / DESY Annual Report (2001)
- [SP02a] Phase diagrams for Cerium-Lanthanide alloys under pressure
 A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
HASYLAB / DESY Annual Report (2002)
- [SP02] High temperature-high pressure structural studies of Cerium
 A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
High Press. Res. 22(2), 407-10 (2002)
- [SP94] Melting curve determination under high pressure using pulsed laser heating in a diamond anvil cell: Application to Cerium
 B. Sitaud, J. Péré and Th. Thévenin
High Press. Res. 12, 175-86 (1994)
- [SP97] Characterization of the fcc-distorted fcc structural transition in Lanthanum in an extended pressure and temperature range.
 M. Seipel, F. Porsch and W.B. Holzapfel
High Press. Res. 15, 321-30 (1997)
- [SW80] Periodic table of the elements
 Sargent-Welch scientific company, Skokie, Illinois, USA (1980)
- [To92] High Pressure Phase Transformations. A Handbook
 E.Yu. Tonkov
 Gordon and Breach Science Publishers S.A., Philadelphia, USA (1992)
- [VA91] 5f Bonding in Thorium metal at extreme compressions: phase transitions to 300 GPa
 Y.K. Vohra and J. Akella
Phys. Rev. Lett. 67(25), 3563-66 (1991)
- [VA91a] A new ultra-high pressure phase in Samarium
 Y.K. Vohra, J. Akella, S. Weir and G.S. Smith
Phys. Lett. A 158, 89-92 (1991)
- [VB99] Ultrapressure equation of state of Cerium metal to 208 GPa
 Y.K. Vohra, S.L. Beaver, J. Akella, Ch.A. Ruddle and S.T. Weir
J. Appl. Phys. 85, 2451-53 (1999)
- [Vi97] Pearson's Handbook, Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases
 P. Villars, Materials Park, OH (1997)
- [Vo91] Phase transformations in Cerium and Thorium metals at ultra high pressures
 Y.K. Vohra
Scripta Metallurgica et Materialia 25, 2787-89 (1991)
- [Vo93] Onset of f-bonding in light actinide and lanthanide metals at ultrahigh pressures
 Y.K. Vohra
Physica B 190, 1-4 (1993)
- [VV84] Structure of the distorted fcc high-pressure phase of the trivalent rare-earth metals.
 Y.K. Vohra, V. Vijayakumar, B.K. Godwal and S.K. Sikka
Phys. Rev. B 30, 6205-07 (1984)

- [Wa00] Classical mean-field approach for thermodynamic: ab initio thermophysical properties of Cerium
Y. Wang
Phys. Rev. B 61(18), R11863-66 (2000)
- [WE91] Theroretical studies of the high pressure phases in Cerium
J.M. Wills, Olle Eriksson and A.M. Boring
Phys. Rev. Lett. 67(16), 2215-18 (1991)
- [Wi96] Energiedispersive Röntgenstrukturuntersuchungen an Alkali- und Eralkalimetallen unter hohem Druck
M. Winzenick
Dissertation Universität-GH Paderborn, Fachbereich Physik (1996)
- [WR84] The valence of Cerium in metals
D. Wohlleben, and J. Röhler
J. Appl. Phys. 55, 1904-09 (1984)
- [YC98] Phase diagram of uranium at high pressures and temperatures
C-S. Yoo, H. Cynn and P. Söderlind
Phys. Rev. B 57(17), 10359-62
- [Yo87] Phase Diagrams of the Elements
D.A. Young, University of California Press, Berkeley (1987)
- [Za77] On the crystal structure of α' -cerium
W.H. Zachariasen
J. Appl. Phys. 48 (4), 1391-94 (1977)
- [ZE77] The crystal structures of Cerium metal at high pressure
W.H. Zachariasen and F.H. Ellinger
Acta Cryst. A33, 155-60 (1977)
- [ZH97] Structural studies on the phase diagram of Cerium
Y.C. Zhao and W.B. Holzapfel
J. Alloys and Compounds 246, 216-19 (1997)
- [ZN01] Spectral and magnetic properties of α - and γ - Ce from dynamical mean-field theory and local density approximation
M.B. Zölfl, I.A. Nekrasov, Th. Pruschke, V.I. Anisimov and J. Keller
Phys. Rev. Lett. 87(27), 276403-1-4 (2001)
- [ZP94] Intermediate 4f bonding structure for Samarium under pressure
Y.C. Zhao, F. Porsch and W.B. Holzapfel
Phys. Rev. B 49, 815 (1994)
- [ZP95] Determination of triple point in the phase diagram of Praseodymium
Y.C. Zhao, F. Porsch and W.B. Holzapfel
Phys. Rev. B 52, 134-37 (1995)

11. Messdaten

La₃₀Pr₇₀, Ed=5905 keVpm, 02/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	142,57	35,64	370,81		1197,27		1,614		hP4
2	1,9	133,39	33,34	362,35		1173,13		1,618		hP4
3	5,9	120,74	30,18	494,26						cF4
4	9,3	113,28	28,32	483,86						cF4

La₄₀Pr₆₀, Ed=6288 keVpm, 02/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	142,57	35,64	370,81		1197,27		1,614		hP4
2	1,9	133,39	33,34	362,35		1173,13		1,618		hP4
3	5,9	120,74	30,18	494,26						cF4
4	9,3	113,28	28,32	483,86						cF4
5	12,3	645,63	26,90	672,11		1650,32		1,636		hR24
6	16,3	589,47	24,56	649,40		1614,03		1,656		hR24
7	21,2	556,86	23,20	640,18		1568,86		1,633		hR24
8	26,0	520,96	21,70	625,56		1537,26		1,638		hR24
9	31,0	502,26	20,92	619,34		1511,94		1,627		hR24
10	33,0	482,07	20,08	606,35		1514,00		1,664		hR24?

**La₅₀Pr₅₀, ADX, 11/2000, Mineralöl,
Rubin**

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
2	39,0	80,98	20,25	281,72	562,97	510,69	2,00	1,813		oC4
2	39,0	501,11	20,88	617,43		1517,85		1,640		hR24

La₆₀Pr₄₀, Ed=6288 keVpm, 02/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	145,50	36,37	372,78		1209,04		1,621		hP4
2	5,7	123,34	30,83	497,78						cF4
3	8,9	691,33	28,80	688,04		1686,25		1,633		hR24
4	13,7	635,13	26,46	672,13		1623,40		1,610		hR24
5	21,4	575,19	23,96	645,87		1592,19		1,643		hR24
6	28,2	535,29	22,30	635,17		1532,08		1,608		hR24
7	33,2	512,58	21,35	623,43		1522,85		1,628		hR24
8	36,4	498,07	20,75	619,87		1496,76		1,609		hR24
9	37,0	500,94	20,87	616,34		1548,56		1,675		hR24

La₆₇Pr₃₃, Ed=7025 keVpm, 05/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	147,01	36,75	373,29		1218,00		1,631		hP4
2	3,7	134,07	33,52	361,30		1185,93		1,641		hP4

3	6,5	115,63	28,91	487,17						cF4
4	13,6	63,71	26,55	667,94		1648,98		1,646		hR24
5	19,8	56,58	23,58	640,22		1593,92		1,660		hR24
6	26,7	53,58	22,33	627,71		1570,25		1,668		hR24
7	32,0	52,19	21,74	622,79		1553,57		1,663		hR24
8	35,0	49,18	20,49	610,51		1523,49		1,664		hR24
9	40,0	47,50	19,79	604,18		1502,56		1,658		hR24
10	40,0	46,98	19,58	604,06		1486,79		1,641		hR24
11	40,0	46,97	19,57	601,24		1500,39		1,664		hR24

**La₇₅Pr₂₅, ADX, 11/2000, Mineralöl,
Rubin**

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
5	0,0	147,80	36,95	374,83		1214,81		1,620		hP4
6	6,4	121,84	30,46	495,27						cF4
7	8,7	689,78	28,74	687,17		1686,75		1,636		hR24
8	13,0	615,48	25,65	659,14		1635,77		1,654		hR24
9	19,3	559,59	23,32	637,70		1588,93		1,661		hR24
10	25,4	514,63	21,44	620,52		1543,29		1,658		hR24
11	37,4	480,81	20,03	609,43		1494,87		1,635		hR24
12	44,7	76,72	19,18	424,94						cF4
13	49,6	74,84	18,71	421,38						cF4
14	39,4	161,28	20,16	305,14		1499,82		1,638		hR24
15	23,6	189,52		321,06		1569,49		1,629		hR24

Ce₃₀La₇₀, Ed=6288 keVpm, 02/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	148,04	37,01	373,02		1228,54				hP4
1	0,0	144,71	36,18	525,01						cF4
2	5,1	126,47	31,62	501,95						cF4
3	6,8	684,65	171,16	686,24		1678,73		1,631		hR24
4	15,1	606,10	151,53	657,27		1620,03		1,643		hR24
5	19,6	572,68	143,17	643,82		1595,34		1,652		hR24
6	25,7	533,23	133,31	636,89		1558,95		1,632		hR24
7	28,6	523,26	130,82	625,01		1546,68		1,650		hR24
8	34,4	497,19	124,30	616,41		1510,99		1,634		hR24
9	38,3	79,74	19,94	430,41						cF4
10	42,0	78,10	19,53	427,49						cF4
11	34,1									
12	6,0									

Ce₆₀La₄₀, Ed=6281 keVpm, 03/2000, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	145,13	36,28	371,45		1214,52		1,635		hP4
1	0,0	141,99		521,69						cF4

2	4,6	118,68	29,67	491,43						cF4
3	8,6	106,85	26,71	474,52						cF4
4	12,1	48,94	24,47	320,84	324,05	470,80	1,01	1,467	90,60	ml2
5	16,2	46,50	23,25	313,86	319,70	463,49	1,02	1,477	90,86	ml2
6	20,6	44,80	22,40	310,85	314,27	458,94	1,01	1,476	89,91	ml2
7	26,2	43,16	21,58	310,80	306,65	452,87	0,99	1,457	88,63	ml2
8	32,2	84,22	21,06	303,71	309,11	448,52	1,02	1,477	89,10	ml2
9	35,7	80,00	20,00	430,86						cF4
10	39,2	78,00	19,50	427,23						cF4
11	43,2	76,86	19,22	425,15						cF4
12	36,0									
13	31,0									
14	26,3									
15	19,5									
16	12,1									

Ce₆₀La₄₀, Ed=7025 keVpm, 05/2001, Mineralöl, Rubin

1	0,7	147,65	36,91	352,77		1333,83		3,780		hP4
1	0,7	137,18		515,74						cF4
2	1,6	143,83		348,56		1367,01		3,922		hP4
2	1,6	133,06	33,27	510,53						cF4
3	2,7	123,70	30,93	498,26						cF4
5	5,4	109,27	27,32	478,08						cF4
6	7,1	105,61	26,40	472,68						cF4
7	8,0	103,02	25,76	468,78						cF4

Ce₇₀La₃₀, Ed=7025 keVpm, 05/2001, NaCl

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	143,39	35,85	370,36		1207,13		1,630		hP4
2	0,0	142,48	35,62	369,72		1203,57		1,628		hP4
3	0,7	135,80	33,95	363,75		1185,06		1,629		hP4
4	1,6	130,85	32,71	507,68						cF4
5	2,3	121,56	30,39	495,37						cF4
6	3,5	112,79	28,20	483,16						cF4
7	4,5	53,69	26,85	331,99	336,08	481,28	1,01	1,450	89,03	ml2
8	5,7	51,48	25,74	324,87	333,58	475,40	1,03	1,463	87,76	ml2
9	6,8	50,39	25,20	325,19	326,64	474,52	1,00	1,459	91,24	ml2

Ce₇₀La₃₀, Ed=6288, 02/2001, Mineralöl, Rubin

1	0,0	140,06	35,02	519,33						cF4
1	0,0	143,66	35,92	367,39		1228,98		1,673		hP4
2	1,4	132,09	33,02	509,28						cF4
2	1,4	135,95	33,99	361,34		1202,28		1,648		hP4
3	6,0	109,17	27,29	477,93						cF4
4	9,1	100,60	25,15	320,83	333,61	470,60	1,04	1,467	92,95	ml2
5	11,4	96,88	24,22	315,79	326,60	469,41	1,03	1,486	93,29	ml2
6	18,6	86,06	21,52	305,42	312,99	450,65	1,02	1,476	92,59	ml2

7	24,0	83,34	20,84	307,16	303,74	446,74	0,99	1,454	91,48	ml2
8	26,9	79,69	19,92	430,32						cF4
9	29,1	79,83	19,96	430,58						cF4
10	23,0									
11	12,9									
12	6,4									

Ce₃₅Pr₆₅, ADX, 11/2000, Mineralöl,
Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	138,29	34,57	367,09		1184,98		1,614		hP4
2	6,5	110,09	27,52	479,27						cF4
3	9,0	626,02	26,08	664,44		1637,43		1,643		hR24
4	13,0	582,60	24,28	646,49		1609,61		1,660		hR24
5	15,3									
6	18,9									
7	22,8									
8	22,8									
9	22,2									
10	22,8									
11	26,3									
12	30,6									
13	30,4	71,37	17,84	274,42	546,39	475,96	1,99	1,734		oC4
14	35,1	69,98	17,50	269,36	536,46	483,24	1,99	1,794		oC4
15	38,8	68,67	17,17	268,44	532,45	480,43	1,98	1,790		oC4
16	38,8	68,95	17,24	269,06	533,36	480,46	1,98	1,786		oC4
17	38,8									
18	38,8									

Ce₅₀Pr₅₀, Ed=6719 keVpm, 12/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
15	25,2	66,82	16,71	267,93	528,52	471,83	1,97	1,761		cC4
16	29,7	64,33	16,08	263,73	521,55	467,69	1,98	1,773		oC4
17	33,8	62,52	15,63	261,73	516,40	462,61	1,97	1,768		cC4
18	37,5	61,11	15,28	259,86	511,00	460,51	1,97	1,772		oC4

Ce₆₀Pr₄₀, ADX, 11/2000, Mineralöl,
Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	136,42	34,11	514,78						hP4
1	0,0	141,99	35,50	367,15		1216,32		1,656		hP4
2	0,0	140,87	35,22	365,66		1216,54		1,663		hP4
2	0,0	139,78	34,95	518,98						hP4
3	2,0	121,45	30,36	495,23						cF4
4	3,1	113,72	28,43	484,49						cF4

5	5,0	53,22	26,61	334,48	333,75	476,76	1,00	1,425	90,46	ml2
201	2,9	114,36	28,59	485,38						cF4
2	2,9	114,36	28,59	485,38						cF4
3	6,7	50,67	25,34	330,57	333,36	459,83	1,01	1,391	90,26	ml2
4	9,1	46,82	23,41	311,27	324,89	463,12	1,04	1,488	89,78	ml2
5	9,1	46,82	23,41	311,27	324,89	463,12	1,04	1,488	90,60	ml2
6	13,6	46,95		305,59		502,78		1,645		tl2
301	11,5	46,47		323,59	324,40	442,86	1,00	1,369	88,47	ml2
2	11,5	46,56		322,91	325,78	442,72	1,01	1,371	88,40	ml2
3	20,5	46,70		304,96		502,10		1,646		(tl2)
4	20,5	41,35		303,01	302,92	450,57	1,00	1,487	89,56	(ml2)
5	29,0	36,35	18,18	278,96		467,07		1,674		tl2
g1	32,0	36,13	18,07	276,79		471,63		1,704		tl2
2	39,0	35,67	17,84	274,18		474,49		1,731		tl2
3	30,0	37,48	18,74	278,00		484,90		1,744		tl2
Ce₆₀Pr₄₀, Ed=7115 keVpm, 10/2001, NaCl										
501	0,0	141,74	70,87	366,34		1219,58		1,665		hP4
2	0,0	137,94	68,97	516,68						cF4
3	0,5	139,70	69,85	364,33		1215,31		1,668		hP4
4	0,5	135,69	67,85	513,87						cF4
5	0,7	139,14	69,57	362,46		1222,86		1,687		hP4
6	0,7	134,46	67,23	512,31						cF4
7	1,0	137,82	68,91	359,93		1228,40		1,706		hP4
8	1,0	131,55	65,78	508,59						cF4
9	1,7	126,61	63,31	502,13						cF4
10	2,2	119,05	59,53	491,94						cF4
11	3,1	112,94	56,47	483,37						cF4
12	3,9	109,52	54,76	478,44						cF4
13	3,9	109,49	54,75	478,40						cF4
14	4,7	107,15	53,58	474,96						cF4
15	5,3	105,72	52,86	472,84						cF4
16	8,4	48,66	24,33	327,01	329,95	451,12		1,380	91,26	ml2
Ce₇₀Pr₃₀, Ed=5969 keVpm, 05/2001, Mineralöl, Rubin										
File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
601	3,3	135,28		363,87		1179,80		1,621		hP4
2	5,6	115,46		486,94						cF4
3	7,5	105,93	26,48	473,15						cF4
4	15,6	44,43	22,22	303,66	320,66	456,57		1,504	91,80	ml2
5	18,1	42,63	21,32	295,72	318,25	453,38		1,533	87,53	ml2
6	24,5	38,68	19,34	281,79		487,08		1,729		tl2
7	27,8	37,25	18,63	277,88		482,34		1,736		tl2
8	32,3	36,73	18,37	275,29		484,69		1,761		tl2
9	34,7	35,87	17,94	273,63		479,07		1,751		tl2
10	8,7									

701	2,3	116,10	29,03	487,85						cF4
2	4,3	107,38	26,85	475,31						cF4
3	7,9	103,02	25,76	468,79						cF4
4	10,0	47,34	23,67	323,47	314,55	465,25		1,438	89,32	cF4
Ce₇₀Pr₃₀, Ed=7025 keVpm, 05/2001, NaCl										
801	0,0	141,11	35,28	367,40		1207,16				hP4
1	0,0	136,52	34,13	514,91						cF4
2	0,8	137,15	34,29	359,33		1226,53				hP4
2	0,8	129,91	32,48	506,47						cF4
3	1,5	127,64	31,91	503,26						cF4
4	2,8	117,25	29,31	489,44						cF4
Ce₁₅Sm₈₅, Ed=6343 keVpm, 05/2000, Mineralöl, Rubin										
File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	135,03	33,76	364,98		1170,49		3,207		hP4
1	0,0	314,60	34,92	357,41		2843,71		7,956		hP9
2	1,3	131,34	32,84	361,68		1159,34		3,205		hP4
2	1,3	303,60	33,70	355,17		2779,91		7,827		hP9
3	2,2	128,65	32,16	359,17		1151,56		3,206		hP4
3	2,2	298,28	33,11	352,31		2774,84		7,876		hP9
4	3,9	124,21		355,24		1136,50		3,199		hP4
4	3,9	278,30		354,78		2553,70		7,198		hP9
5	6,8									hP9/cF4
6	8,8	477,98		109,20						cF4
7	10,2	104,90	26,23	471,62						cF4
8	11,7	102,01	25,50	467,25						cF4
9	14,4	97,72	24,43	460,60						cF4
10	17,3	56,49	23,54	643,34		1576,14		1,633		hR24
11	20,7	54,88	22,87	637,22		1560,71		1,633		hR24
12	25,0	52,58	21,91	627,00		1544,58		1,642		hR24
13	27,9	50,02	20,84	615,06		1526,86		1,655		hR24
14	31,4	48,15	20,06	606,39		1512,09		1,662		hR24
15	34,9	47,01	19,59	601,41		1500,68		1,664		hR24
16	36,8	46,23	19,26	597,84		1493,41		1,665		hR24
17	39,8	45,52	18,97	594,44		1487,37		1,668		hR24
18	36,5	45,34		593,63		1485,70		1,668		hR24
19	27,3									
20	14,6									
21	4,3									
22	0,0									
Ce₃₀Sm₇₀, Ed=6328 keVpm, 04/2000, Mineralöl, Rubin										
File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	134,78	33,70	364,05		1174,28		1,613		hP4

2	2,6	125,99	31,50	355,91		1148,48		1,613		hP4
3	4,6	119,65	29,91	351,10		1120,84		1,596		hP4
4	7,5	107,73	26,93	475,83						cF4
5	8,9	103,25	25,81	469,13						cF4
6	11,4	103,23		469,10						cF4
7	13,3	94,94	23,74	456,03						cF4
8	18,4	547,34	22,81	635,06		1567,11		2,468		hR24
9	12,8	95,83		457,61						cF4
10	5,5									cF4
11	0,0									cF4
Ce₃₀Sm₇₀, Ed=5969 keVpm, 05/2001, Mineralöl, Rubin										
601	2,3	126,14		355,74		1151,00	31,54	3,236		hP4
2	6,0									?
3	7,0									?
3a	7,0									?
4	10,1	102,38		467,82		25,60				cF4
5	14,4	96,84		459,22		24,21				cF4
6	19,6	539,27		629,72		1570,27	22,47	2,494		hR24
7	25,9	516,71		621,47		1570,85	21,53	2,528		hR24
8	28,4	488,78		607,93		1527,11	20,37	2,512		hR24
9	30,0	553,91		641,49		1554,29		2,423		hR24
Ce₃₀Sm₇₀, Ed=7025 keVpm, 05/2001, Mineralöl, Rubin										
10	30,0	560,91		640,65		1578,06		2,463		hR24
11	34,4	463,06		597,50		1497,74	19,29	2,507		hR24
12	36,7	470,42		599,31		1512,35		2,523		hR24
Ce₄₀Sm₆₀, Ed=6343 keVpm, 05/2000, Mineralöl, Rubin										
File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	135,92	33,98	365,00		1178,04		1,614		hP4
2	1,1	131,23	32,81	361,30		1160,80		1,606		hP4
3	2,5	124,29	31,07	354,88		1139,54		1,606		hP4
4	4,4	121,25	30,31	343,00		1183,26		1,725		hP4
4	4,4	114,06	28,52	484,96						cF4
5	5,7	108,44	27,11	476,87						cF4
6	8,9	101,13	25,28	465,90						cF4
7	10,2	97,44	24,36	460,16						cF4
8	13,5	94,39	23,60	455,31						cF4
9	16,8	574,04	23,92	635,50		1564,08		2,461		hR24
10	19,6	524,84	21,87	625,53		1548,82		1,651		hR24
11	22,9	512,15	21,34	620,19		1537,54		1,653		hR24
12	26,7	519,13	21,63	623,87		1540,14		1,646		hR24
13	29,7	512,49	21,35	619,34		1542,73		1,661		hR24
14	31,3	482,60	20,11	607,29		1511,03		1,659		hR24
15	33,9	478,38	19,93	605,02		1509,08		1,663		hR24
16	35,4	468,21	19,51	600,65		1498,57		1,663		hR24

17	37,2	461,58	19,23	597,61		1492,39		1,665		hR24
18	35,1									
19	26,7									
20	14,9									
21	5,9									
22	0,0									
20	14,6									
21	4,3									
22	0,0									

Ce₅₀Sm₅₀, Ed=7115 keVpm, 10/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
501	0,0	136,36	34,09	365,55		1178,48		3,224		hP4
2	5,3	120,76	30,19	350,48		1135,22		3,239		hP4
3	7,2	110,58	27,65	479,98						cF4
4	9,2	106,12	26,53	473,43						cF4
5	13,1	99,11	24,78	462,78						cF4
6	15,4	97,55	24,39	460,33						cF4
7	24,4	516,25	21,51	621,18		1544,88		2,487		hR24
8	28,5	511,98	21,33	619,82		1538,83		2,483		hR24
9	41,3	458,08	19,09	595,21		1493,00		2,508		hR24
10	44,0	452,79	18,87	592,23		1490,67		2,517		hR24

Ce₅₀Sm₅₀, Ed=6719 keVpm, 12/2001, Mineralöl, Rubin

601	2,2	121,27	30,32	350,55		1139,52				hP4
2	4,3	112,43	28,11	482,64						cF4
3	5,0	107,34	26,84	475,25						cF4
4	7,9	100,82	25,21	465,42						cF4
5	10,1	96,94	24,24	459,38						cF4
6	12,7	92,75	23,19	452,67						cF4
7	16,3	88,77	22,19	446,08						hR24
8	18,3	85,97	21,49	441,34						hR24
9	25,7	477,67	19,90	605,29		1505,50		2,305		hR24
10	29,1	459,27	19,14	597,37		1486,10		2,504		hR24
11	34,1	447,99	18,67	591,84		1476,82		2,495		hR24
12	36,7	438,91	18,29	587,65		1467,60		2,497		hR24
21	4,3									
22	0,0									

Ce₆₅Sm₃₅, Ed=6343 keVpm, 05/2000, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	137,81	34,45	366,59		1184,07		1,615		hP4
2	3,9	111,84	27,96	481,80						cF4
3	5,4	105,73	26,43	472,87						cF4
4	6,5	101,64	25,41	466,68						cF4
5	8,0	99,37	24,84	463,18						cF4

6	9,6	46,58	23,29	315,12	322,66	458,26	1,02	1,454	91,33	ml2
7	13,3	45,48	22,74	312,59	318,32	457,17	1,02	1,463	88,84	ml2
8	16,8	43,99	22,00	313,89	308,89	453,69	0,98	1,445	89,29	ml2
9	19,9	42,99	21,50	313,57	304,42	450,40	0,97	1,436	89,41	ml2
10	21,9	41,64	20,82	306,10	304,64	446,80	1,00	1,460	91,76	ml2
11	25,4	41,08	20,54	307,20	300,25	445,46	0,98	1,450	91,33	ml2
12	29,9	42,63	--	314,46	304,13	445,79	0,97	1,418	89,56	ml2
13	33,7	40,54	20,27	309,97	294,84	443,64	0,95	1,431	90,52	ml2
14	36,8	40,05	20,03	300,03	301,91	442,71	1,01	1,476	86,94	u. tl2
15	40,4	39,31	19,66	300,89	297,03	440,16	0,99	1,463	87,75	
16	41,5	39,10	19,55	300,54	296,75	438,72	0,99	1,460	87,92	
17	34,7									
18	27,1									
19	16,1									
20	8,1									
21	3,6									
22	0,0									

Ce₃₀Dy₇₀, Ed=6719 keV/pm, 12/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0									?
2	1,6									?
3	2,6									?
4	3,7									?
5	6,4									?
6	9,5	102,45	25,61	467,92						cF4
7	12,6	98,04	24,51	461,11						cF4
8	15,0	94,29	23,57	455,15						cF4
9	19,4	88,20	22,05	445,13						cF4
10	23,4	85,83	21,46	441,12						cF4
11	27,3	83,24	20,81	436,63						cF4
12	32,2	80,01	20,00	430,91						cF4
13	35,8	77,44	19,36	426,23						cF4
14	39,0	75,96	18,99	423,50						cF4
15	42,6	110,13	18,36	295,55		1455,92				hR24

Ce₅₀Dy₅₀, Ed=6719 keV/pm, 12/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	133,24	33,31	362,97		1167,76		3,217		hP4
2	0,0	133,41	33,35	363,03		1168,84		3,220		hP4
3	0,0	133,41	33,35	362,89		1169,80		3,224		hP4
4	0,0	133,44	33,36	362,93		1169,79		3,223		hP4
5	0,0	133,41	33,35	363,15		1168,10		3,217		hP4
6	5,2	108,45	27,11	476,88						cF4

7	5,9	102,08	25,52	467,35						cF4
8	11,1	94,43	23,61	455,38						cF4
9	13,2	91,82	22,96	451,14						cF4
10	17,1	44,15	22,08	315,98	311,03	449,47	0,98	1,422	91,66	ml2
11	19,0	42,15	21,08	308,18	309,48	441,92	1,00	1,434	89,86	ml2
12	23,0	40,76	20,38	304,23	303,50	441,48	1,00	1,451	89,01	ml2
13	25,8	39,95	19,98	299,92	301,99	441,09	1,01	1,471	89,20	ml2
14	27,8	39,27	19,64	295,22	302,70	439,47	1,03	1,489	89,75	ml2
15	27,9	39,15	19,58	298,21	300,01	437,62	1,01	1,467	90,97	ml2
16	30,1	39,06	19,53	305,35	292,43	437,89	0,96	1,434	87,50	ml2
17	33,3	38,92	19,46	288,53	308,73	437,21	1,07	1,515	87,95	ml2
18	35,1	38,66	19,33	287,70	307,09	437,81	1,07	1,522	88,33	ml2
19	37,5	38,34	19,17	287,15	305,60	437,03	1,06	1,522	88,48	ml2
20	39,7	37,85	18,93	286,08	303,54	435,98	1,06	1,524	88,79	ml2

Ce₇₀Sm₃₀, Ed=6343 keVpm, 05/2000, Mineralöl, Rubin

1	0,0	135,70	33,93	365,37		1173,78		3,213		hP4
2	0,9	134,16	33,54	364,26		1167,55		3,205		hP4
3	2,0	128,15	32,04	358,49		1151,46		3,212		hP4
4	2,9	122,75	30,69	353,89		1131,72		3,198		hP4
5	4,0	109,86	27,47	478,94						cF4
6	5,1	107,15	26,79	474,97						cF4
7	6,5	104,14	26,04	470,47						cF4
8	7,7	101,12	25,28	465,88						cF4
9	10,2	96,68	24,17	458,96						cF4
10	11,7	94,03	23,51	454,73						cF4
12	17,7	42,39	21,20	307,01	310,09	445,44	1,01	1,451	88,60	ml2
13	20,0	41,81	20,91	305,58	307,54	444,89	1,01	1,456	90,86	ml2
14	22,5	40,72	20,36	302,00	305,35	441,60	1,01	1,462	89,46	ml2
15	25,0	40,09	20,05	301,37	302,74	439,39	1,00	1,458	89,91	ml2
16	29,6	38,47	19,24	298,89	296,37	434,33	0,99	1,453	89,22	ml2
17	32,8	36,91	18,46	294,79	297,16	412,53	1,01	1,399	91,48	ml2
18	37,0	31,72		271,10		431,61		1,592		tl2
19	37,0	31,45		271,28		427,29		1,575		tl2
20	40,6	30,61		268,48		424,66		1,582		tl2

Ce₁₅Tm₈₅, Ed=6348 keVpm, 05/2000, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	62,20	31,10	355,25		569,12		1,602		hP2
2	1,9	60,51	30,26	354,28		556,69		1,571		hP2
3	4,4	56,80	28,40	346,51		546,21		1,576		hP2
4	8,3	53,59		340,07		535,13		1,574		hP2
5	11,1									?
201	0,0									hP2
2	1,6									?

3	7,3									?
4	9,2									?
5	12,0	208,06		326,58		2252,53		1,533		hP9
6	13,9									?
7	16,4									?
8	19,4									?
9	23,0									?
10	25,4									?
11	31,0									?
12	34,6									?
306	38,1									?
7	44,6	70,92	17,73	413,92						cF4

Ce₃₀Tm₇₀, Ed=5969 keVpm, 05/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
501	0,0	64,79	32,40	359,31		579,52		1,613		hP2
2	0,8	64,03	32,02	358,62		574,91		1,603		hP2
3	3,1	57,53	28,77	344,57		559,49		1,624		hP2
4	5,2	55,52	27,76	341,83		548,67		1,605		hP2
5	9,3	96,33	24,08	458,40						cF4
6	14,2	89,42	22,36	447,18						cF4
7	18,9	86,03	21,51	441,45						cF4
8	22,8	84,39	21,10	438,63						cF4
9	26,4	80,77	20,19	432,27						cF4
10	29,1	80,26	20,07	431,36						cF4
11	33,4	78,15	19,54	427,55						cF4
12	34,0	77,18	19,30	425,77						cF4

Ce₄₀Tm₆₀, Ed=5969 keVpm, 05/2001, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	63,94	31,97							hP2?
301	3,7									
2	7,8									
3	9,8	98,90	24,73	462,45						cF4
4	12,5	95,74	23,94	457,47						cF4
5	14,3	92,38	23,10	454,05						cF4
6	18,8	86,33	21,58	441,96						cF4
7	24,0	80,29	20,07	431,40						cF4
8	26,7	79,87	19,97	430,65						cF4

Ce₅₀Tm₅₀, Ed=6252 keVpm, 05/2000, Mineralöl, Rubin

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
C50T m301.	0,0	134,11	33,53	363,81		1170,02		1,608		hP4

2	2,5	132,43	33,11	362,16		1165,87		1,610		hP4
3	4,2	122,23	30,56	352,60		1135,23		1,610		hP4
4	7,3	97,93	24,48	460,94						cF4
5	11,6	93,47	23,37	453,83						cF4
6	14,4	89,44	22,36	447,20						cF4
7	20,5	83,41	20,85	436,93						cF4
8	25,0	80,62	20,16	431,99						cF4
9	29,4	78,37	19,59	427,95						cF4
10	34,2	75,56	18,89	422,76						cF4
11	38,4	73,91	18,48	419,67						cF4
12	40,5	73,18	18,30	418,28						cF4
13	31,0									
13	9,9									
14	3,3									

Ce₅₀Tm₅₀, Ed=5969 keVpm, 05/2001, Mineralöl, Rubin

C50T m501.	0,0	132,34	33,09	362,16		1165,14		1,609		hP4
2	0,8	131,23	32,81	361,77		1157,81		1,600		hP4
3	1,5	126,66	31,66	357,35		1145,30		1,602		hP4
4	2,6	118,86	29,71	350,71		1115,87		1,591		hP4
5	3,7	109,99	27,50	479,13						cF4
6	5,6	104,37	26,09	470,82						cF4
7	8,5	97,91	24,48	460,91						cF4

Ce₅₀Tm₅₀, Ed=5969 keVpm, 05/2001, NaCl

C50T m601.	0,2	132,79	33,20	362,11		1169,39		1,615		hP4
2	0,7	130,84	32,71	360,57		1161,82		1,611		hP4
3	1,0	129,81	32,45	360,01		1156,49		1,606		hP4
4	1,6	126,18	31,55	356,31		1147,63		1,610		hP4
5	1,9	124,61	31,15	355,01		1142,23		1,609		hP4
6	2,7	117,48	29,37	348,78						cF4
7	2,9	110,12	27,53	479,31						cF4
8	3,7	106,21	26,55	473,51						cF4
9	4,2	105,67	26,42	472,67						cF4
10	5,1	103,29	25,82	469,19						cF4
11	6,2	100,84	25,21	465,46						cF4
12	7,4	99,14	24,79	462,83						cF4

Ce₅₀Tm₅₀, Ed=5969 keVpm, 05/2001, NaCl

C50T m701.	0,7	130,33	32,58	359,65		1163,46		1,617		hP4
2	1,4	127,59	31,90	357,73		1151,33		1,609		hP4
3	1,8	125,83	31,46	355,99		1146,52		1,610		hP4
4	2,5	121,87	30,47	352,17		1134,63		1,611		hP4
5	3,1	107,50	26,88	475,48						cF4

6	4,9	103,79	25,95	469,96						cF4
Ce₆₀Tm₄₀, Ed=5969 keVpm, 05/2001, Mineralöl, Rubin										
1	0,0	133,83	33,46	363,69		1168,33				hP4
2	1,2	132,58	33,15	362,16		1167,18				hP4
3	3,1	109,93	27,48	479,03						cF4
4	6,3	101,80	25,45	466,92						cF4
5	8,1	99,84	24,96	463,91						cF4
6	12,7	92,73	23,18	452,62						cF4
7	16,0	90,18	22,55	448,45						cF4
8	20,8	85,83	21,46	441,11						cF4
9	24,9	81,70	20,43	433,91						cF4
10	31,1	38,52	19,26	298,48	304,93	423,56			92,06	ml2
11	34,4	38,29	19,15	297,22	303,70	424,34			91,73	ml2
Ce₇₀Tm₃₀, Ed=6252 keVpm, 05/2000, Mineralöl, Rubin										
File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1	0,0	135,45	33,86	365,06		1173,60		1,607		hP4
2	1,6	127,13	31,78	357,50		1148,63		1,606		hP4
3	2,5	112,48	28,12	484,72						cF4
4	5,5	103,02	25,76	468,79						cF4
5	7,1	99,25	24,81	463,00						cF4
6	8,6	95,53	23,88	457,14						cF4
7	10,7	92,26	23,07	451,86						cF4
8	12,6	87,99	22,00	444,78						cF4
9	14,9	85,12	21,28	439,87						cF4
Ce₇₀Tm₃₀, Ed=5928 keVpm, 02/2001, Mineralöl, Rubin										
501	1,9	123,76	30,94	351,84		1154,38		1,640		hP4
2	7,0	101,02	25,26	465,73						cF4
3	12,4	91,23	22,81	450,17						cF4
4	17,1	87,52	21,88	443,99						cF4
5	22,5	83,45	20,86	436,99						cF4
6	28,8	78,71	19,68	428,56						cF4
Ce₈₀Tm₂₀, Ed=6288 keVpm, 02/2001, Mineralöl, Rubin										
File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
201	1,3	108,40	27,10	476,81						cF4
2	4,2	99,96	24,99	464,10						cF4
3	9,1	47,04	23,52	310,64	320,93	472,02	1,03	1,520	1,03	ml2
4	10,8	45,96	22,98	306,60	318,23	471,33	1,04	1,537	1,04	ml2
5	16,5									ml2/tl2
6	21,1	40,89	20,45	291,82		480,15		1,645		tl2
7	25,5	40,59	20,30	291,25		478,57		1,643		tl2
8	30,4	39,20	19,60	287,25		474,94		1,653		tl2
9	34,4	37,78	18,89	283,38		470,50		1,660		tl2

10	36,7	36,78	18,39	280,64		467,05		1,664		tl2
11	40,0	36,50	18,25	280,02		465,46		1,662		tl2
Ce₈₀Tm₂₀, Ed=6328 keVpm, 04/2001, Mineralöl, Rubin										
1	0,1	137,55	34,39	365,36		1189,77		1,628		hP4
2	0,6	137,38	34,35	364,93		1191,18		1,632		hP4
3	1,7	136,80	34,20	364,92		1186,23		1,625		hP4
4	1,7	111,79	27,95	481,73						cF4
5	3,0	102,87	25,72	468,56						cF4
6	4,6	50,70	25,35	332,35	321,69	474,72	0,97	1,428	87,26	ml2
7	4,3	46,79	23,40	311,33	317,91	473,06	1,02	1,519	91,16	ml2
8	5,3	46,19	23,10	308,69	317,35	471,75	1,03	1,528	91,77	ml2
9	4,9	45,55	22,78	307,12	315,21	470,52	1,03	1,532	89,89	ml2
Ce₉₀Tm₁₀, Ed=7489 keVpm, 04/2000, Mineralöl, Rubin										
File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
1		140,19	35,05	366,05		1208,08		1,650		hP4
4		42,00	21,00	295,42		481,26		1,629		tl2
5		39,05	19,53	287,21		473,42		1,648		tl2
Ce₉₀Tm₁₀, Ed=6283 keVpm, 04/2000, Mineralöl, Rubin										
6		38,61	19,31	286,09		471,68		1,649		tl2
7		37,81	18,91	283,75		469,66		1,655		tl2
8		36,78	18,39	281,11		465,45		1,656		tl2
10	0,0	139,41	34,85	365,64		1204,03		1,646		hP4
11		139,22	34,81	365,92		1200,58		1,641		hP4
12		138,49	34,62	365,03		1200,10		1,644		hP4
13	1,0	129,27	32,32	358,35		1162,34		1,622		hP4
14	3,3	103,78	25,95	469,94						cF4
15	3,2	103,88	25,97	470,09						cF4
16		106,71	26,68	474,31						cF4
17	1,4	110,25	27,56	479,50						cF4
18	0,0	136,36	34,09	514,70						cF4
19	6,0	48,53	24,27	316,67	332,09	461,73		1,458	91,78	ml2
20	11,8	44,64	22,32	309,38	309,51	466,22		1,507	89,02	ml2
21	12,0	43,55	21,78	312,31	300,42	464,46		1,487	88,01	ml2
22	13,6	41,62	20,81	294,18		480,94		1,635		tl2
Gd, Ed=6463 keVpm, 08/2002, I-N2, Rubin										
File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	b/pm	c/pm	b/a	c/a	β	Struktur
101	8,5	108,76	27,19	339,11		1092,12		3,221		hP4
2	8,5	109,92	27,48	340,78		1093,01		3,207		hP4
3	10,8	106,54	26,64	336,85		1084,21		3,219		hP4
4	12,5	104,20	26,05	333,87		1079,43		3,233		hP4
5	14,4	103,19	25,80	330,66		1089,85		3,296		hP4
301	11,2	105,28	26,32	335,29		1081,40		3,225		hP4
2	14,3	101,01	25,25	330,91		1065,09		3,219		hP4

3	17,3	96,98	24,25	326,45		1050,81		3,219		hP4
4	19,7	93,87	23,47	322,76		1040,40		3,223		hP4
5	22,1	91,61	22,90	320,27		1031,23		3,220		hP4
6	24,3	89,17	22,29	317,03		1024,44		3,231		hP4
7	26,6	86,82	21,71	314,13		1016,26		3,235		hP4
8	30,2	84,65	21,16							hP4/cF4
9	32,7	80,72	20,18	432,77						hP4/cF4

Gd, Ed=6463 keVpm, 08/2002, n-Oktan, Rubin

401	19,5	94,61	23,65	322,21		1052,25		3,266		hP4
2	25,4	90,09	22,52	317,23		1033,42		3,258		hP4
3	29,5									hP4/cF4
4	37,2	79,33	19,83	429,68		1450,77		3,376		hR24
5	45,0	74,88	18,72	597,15						hR24
6	55,0	69,82	17,46	411,78						hR24
7	60,0	67,34	16,84	406,85						hR24

Ce, Ed=8663 keVpm, 04/1997, BN, NaCl, MAX80

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	T/K	Struktur				
4ce01a	0,0	136,69	34,17	515,12	295	cF4				
4ce02	4,2	133,36	33,34	510,90	295	cF4				
4ce03	6,2	131,67	32,92	508,73	295	cF4				
4ce04	8,5	130,38	32,60	507,08	295	cF4				
4ce04	8,5	111,00	27,75	480,59	295	cF4				
4ce05	9,1	130,34	32,58	507,02	295	cF4				
4ce05	9,1	110,59	27,65	480,00	295	cF4				
4ce06	10,2	110,13	27,53	479,33	295	cF4				
4ce07	12,3	108,59	27,15	477,08	295	cF4				
4ce08	13,9	107,50	26,87	475,48	295	cF4				
4ce09	19,5	105,59	26,40	472,65	295	cF4				
4ce10	23,4	104,36	26,09	470,81	295	cF4				
4ce11	27,8	103,37	25,84	469,32	295	cF4				
4ce12	30,5	102,30	25,58	467,70	295	cF4				
4ce13	33,9	101,42	25,36	466,35	295	cF4				
4ce14	37,7	99,89	24,97	464,00	295	cF4				
4ce15	40,4	99,60	24,90	463,54	295	cF4				
4ce16	42,1	99,07	24,77	462,72	295	cF4				
4ce17	47,8	97,82	24,45	460,76	295	cF4				
4ce17a	47,8	97,16	24,29	459,73	295	cF4				
4ce18	50,0	97,38	24,35	460,07	295	cF4				
4ce18a	50,0	96,97	24,24	459,42	295	cF4				
4ce19	54,0	95,71	23,93	457,43	295	cF4				
4ce19a	54,0	95,86	23,97	457,67	295	cF4				

4ce19 b	54,0	95,99	24,00	457,88	295	cF4					
5ce01	0,0	136,73	34,18	515,18	299	cF4					
5ce02	6,2	131,21	32,80	508,15	299	cF4					
5ce03	9,8	130,08	32,52	506,68	299	cF4					
5ce03	9,8	111,43	27,86	481,22	299	cF4					
5ce04	9,4	130,61	32,65	507,37	299	cF4					
5ce04	9,4	111,47	27,87	481,26	299	cF4					
5ce05	10,3	130,37	32,59	507,06	299	cF4					
5ce05	10,3	111,19	27,80	480,87	299	cF4					
5ce06	11,3	131,23	32,81	508,17	299	cF4					
5ce06	11,3	110,59	27,65	480,00	299	cF4					
5ce07	15,8	107,67	26,92	475,74	299	cF4					
5ce08	28,2	102,42	25,60	467,87	299	cF4					
5ce09	42,5	98,30	24,58	461,52	299	cF4					
5ce10	50,8	97,36	24,34	460,03	299	cF4					
5ce11	55,6	91,71	22,93	450,96	299	cF4					
5ce12	60,7	90,36	22,59	448,73	299	cF4					
9ce01	0,0	137,00	34,25	515,51	299	cF4					
9ce02	13,2	110,31	27,58	479,59	299	cF4					
9ce03	13,8	111,81	27,95	481,75	299	cF4					
1ce26	1,6	136,45	34,11	514,82	300	cF4					
1ce27	5,8	130,30	32,58	506,97	300	cF4					
6ce01	0,0	135,69	33,92	513,86	300	cF4					
1ce01	0,0	137,78	34,44	516,49	302	cF4					
2ce01	0,0	135,64	33,91	513,80	307	cF4					
2ce02	0,6	134,95	33,74	512,93	307	cF4					
1ce03	6,2	132,59	33,15	509,92	313	cF4					
1ce11	6,2	130,81	32,70	507,63	313	cF4					
1ce12	11,1	109,65	27,41	478,64	313	cF4					
1ce19	18,1	108,37	27,09	476,76	313	cF4					
1ce25	15,7	108,52	27,13	476,98	313	cF4					
1ce28	0,3	135,17	33,79	513,21	313	cF4					
1ce29	8,9	111,38	27,85	481,14	313	cF4					
1ce29	8,9	129,48	32,37	505,90	313	cF4					
2ce04	8,3	131,10	32,78	508,01	313	cF4					
6ce02	13,6	110,26	27,57	479,52	313	cF4					
7ce01	0,0	137,40	34,35	516,02	313	cF4					
7ce02	29,1	101,14	25,29	465,92	313	cF4					
9ce24	11,9	111,53	27,88	481,36	313	cF4					
9ce25	9,7	132,45	33,11	509,74	313	cF4					
1ce30	8,9	111,97	27,99	481,99	333	cF4					
1ce30	8,9	129,15	32,29	505,47	333	cF4					
1ce31	9,9	111,92	27,98	481,92	353	cF4					
1ce31	9,9	129,10	32,28	505,41	353	cF4					

1ce32	9,9	112,27	28,07	482,42	373	cF4					
1ce32	9,9	129,06	32,27	505,36	373	cF4					
6ce03	14,1	110,88	27,72	480,41	373	cF4					
7ce03	29,8	101,87	25,47	467,03	373	cF4					
7ce16	38,0	127,86	31,97	503,79	373	cF4					
9ce23	12,5	131,47	32,87	508,48	373	cF4					
1ce04	6,3	132,99	33,25	510,43	393	cF4					
1ce04	7,0	176,32	44,08	560,75	393	cF4					
1ce13	12,8	111,13	27,78	480,78	393	cF4					
1ce20	19,3	108,90	27,23	477,54	393	cF4					
1ce33	9,9	127,89	31,97	503,83	393	cF4					
1ce61	25,3	105,74	26,43	472,87	393	cF4					
1ce62	31,7	102,35	25,59	467,77	393	cF4					
2ce05	9,7	130,87	32,72	507,71	393	cF4					
1ce18	13,2	112,30	28,08	482,46	408	cF4					
1ce34	10,9	126,80	31,70	502,39	413	cF4					
1ce35	11,2	126,48	31,62	501,96	413	cF4					
1ce37	13,7	113,07	28,27	483,56	413	cF4					
1ce37	13,7	125,02	31,25	500,02	413	cF4					
1ce38	13,3	112,69	28,17	483,02	413	cF4					
1ce38	13,3	125,86	31,47	501,15	413	cF4					
3ce01	0,0	136,81	34,20	515,28	413	cF4					
3ce02	8,0	131,67	32,92	508,73	413	cF4					
3ce03	9,6	130,97	32,74	507,83	413	cF4					
3ce04	12,2	129,04	32,26	505,33	413	cF4					
3ce05	13,1	128,15	32,04	504,17	413	cF4					
3ce06	13,6	126,63	31,66	502,17	413	cF4					
3ce07	14,5	126,08	31,52	501,44	413	cF4					
3ce07	14,5	112,37	28,09	482,56	413	cF4					
3ce08	15,1	125,85	31,46	501,14	413	cF4					
3ce08	15,1	112,36	28,09	482,55	413	cF4					
3ce09	15,6	126,10	31,53	501,46	413	cF4					
3ce09	15,6	112,22	28,05	482,34	413	cF4					
3ce10	16,4	111,34	27,83	481,08	413	cF4					
3ce11	18,0	109,82	27,45	478,88	413	cF4					
3ce12	19,6	108,81	27,20	477,41	413	cF4					
3ce13	19,3	108,70	27,17	477,24	413	cF4					
3ce14	18,3	108,54	27,13	477,01	413	cF4					
3ce15	16,5	109,59	27,40	478,54	413	cF4					
3ce16	15,1	111,44	27,86	481,50	413	cF4					
3ce17	13,1	112,50	28,13	482,75	413	cF4					
3ce18	12,1	113,51	28,38	484,18	413	cF4					
3ce19	11,0	113,71	28,43	484,47	413	cF4					
3ce20	10,2	112,92	28,23	483,35	413	cF4					
3ce21	9,4	127,39	31,85	503,16	413	cF4					

3ce22	7,2	128,89	32,22	505,14	413	cF4				
1ce39	14,0	112,97	28,24	483,42	433	cF4				
1ce39	14,0	124,71	31,18	499,61	433	cF4				
2ce06	10,5	131,07	32,77	507,97	443	cF4				
1ce40	14,3	123,87	30,97	498,49	453	cF4				
1ce40	14,3	113,93	28,48	484,78	453	cF4				
1ce05	4,0	133,39	33,35	510,94	473	cF4				
1ce06	9,0	129,86	32,47	506,40	473	cF4				
1ce14	13,8	114,18	28,55	484,00	473	cF4				
1ce21	20,3	110,35	27,59	479,65	473	cF4				
1ce41	14,7	115,08	28,77	486,41	473	cF4				
1ce60	26,6	106,68	26,67	474,27	473	cF4				
1ce63	33,4	102,81	25,70	468,46	473	cF4				
2ce07	10,8	131,08	32,77	507,98	473	cF4				
3ce23	7,1	131,93	32,98	509,07	473	cF4				
3ce24	10,7	130,67	32,67	507,45	473	cF4				
3ce25	12,4	129,61	32,40	506,08	473	cF4				
3ce26	14,0	128,31	32,08	504,37	473	cF4				
3ce27	15,6	126,84	31,71	502,44	473	cF4				
3ce28	16,3	125,96	31,49	501,28	473	cF4				
3ce29	16,5	124,88	31,22	499,84	473	cF4				
3ce30	17,2	123,29	30,82	497,70	473	cF4				
3ce31	17,6	121,62	30,41	495,45	473	cF4				
3ce31	17,6	115,76	28,94	487,36	473	cF4				
3ce32	18,3	116,32	29,08	488,15	473	cF4				
3ce33	20,4	113,08	28,27	483,58	473	cF4				
3ce34	21,2	111,59	27,90	481,44	473	cF4				
3ce35	22,8	110,16	27,54	479,37	473	cF4				
3ce36	25,6	108,12	27,03	476,40	473	cF4				
3ce37	23,3	108,97	27,24	477,64	473	cF4				
3ce38	19,7	109,90	27,48	479,00	473	cF4				
3ce39	19,7	111,45	27,86	481,24	473	cF4				
3ce40	18,4	112,92	28,23	483,35	473	cF4				
3ce41	16,2	116,55	29,14	488,47	473	cF4				
3ce42	16,2	117,43	29,36	489,70	473	cF4				
3ce43	15,7	123,03	30,76	497,36	473	cF4				
3ce44	14,8	124,66	31,16	499,54	473	cF4				
3ce45	13,7	126,52	31,63	502,02	473	cF4				
3ce46	12,4	128,98	32,24	505,25	473	cF4				
3ce47	11,2	130,38	32,59	507,07	473	cF4				
9ce04	13,3	127,54	31,89	503,37	473	cF4				
1ce42	14,7	116,79	29,20	488,81	493	cF4				
2ce08	11,1	130,69	32,67	507,47	493	cF4				
3ce48	10,4	130,95	32,74	507,82	493	cF4				
3ce49	12,4	130,00	32,50	506,58	493	cF4				

3ce50	12,8	128,85	32,21	505,08	493	cF4					
3ce51	13,4	127,80	31,95	503,70	493	cF4					
3ce52	15,9	125,87	31,47	501,15	493	cF4					
3ce53	16,5	125,13	31,28	500,17	493	cF4					
3ce54	17,3	123,85	30,96	498,46	493	cF4					
3ce55	16,1	122,27	30,57	496,34	493	cF4					
3ce56	18,2	119,74	29,94	492,89	493	cF4					
3ce57	18,5	117,62	29,40	489,96	493	cF4					
3ce58	18,4	115,79	28,95	487,41	493	cF4					
3ce59	20,8	113,72	28,43	484,48	493	cF4					
3ce60	21,0	112,88	28,22	483,29	493	cF4					
3ce61	22,1	111,88	27,97	481,86	493	cF4					
3ce62	23,0	110,91	27,73	480,46	493	cF4					
3ce63	25,0	109,46	27,37	478,36	493	cF4					
3ce64	26,7	108,14	27,04	476,43	493	cF4					
3ce65	28,9	108,28	27,07	476,64	493	cF4					
3ce66	27,4	107,19	26,80	475,02	493	cF4					
3ce67	23,5	108,90	27,23	477,54	493	cF4					
3ce68	21,3	110,98	27,74	480,56	493	cF4					
3ce69	18,4	112,57	28,14	482,85	493	cF4					
3ce70	19,7	113,88	28,47	484,71	493	cF4					
3ce71	18,1	115,64	28,91	487,19	493	cF4					
3ce72	17,9	118,76	29,69	491,54	493	cF4					
3ce73	17,4	121,68	30,42	495,54	493	cF4					
3ce74	15,8	124,18	31,05	498,91	493	cF4					
3ce75	13,7	126,00	31,50	501,33	493	cF4					
3ce76	11,8	127,84	31,96	503,76	493	cF4					
1ce07	9,1	130,05	32,51	506,65	513	cF4					
1ce15	13,8	117,57	29,39	489,89	513	cF4					
1ce22	20,6	111,72	27,93	481,63	513	cF4					
1ce43	15,0	119,55	29,89	492,62	513	cF4					
1ce44	15,0	119,33	29,83	492,32	513	cF4					
1ce45	13,8	119,10	29,78	492,01	513	cF4					
1ce46	13,0	123,70	30,92	498,26	513	cF4					
1ce47	12,7	123,64	30,91	498,18	513	cF4					
2ce09	10,9	130,90	32,72	507,74	513	cF4					
1ce16	13,4	120,92	30,23	494,50	523	cF4					
1ce23	19,5	113,36	28,34	483,97	523	cF4					
7ce14	24,8	129,90	32,48	506,45	523	cF4					
7ce15	22,8	128,74	32,19	504,94	523	cF4					
1ce48	11,8	133,36	33,34	510,91	533	cF4					
1ce49	9,5	125,96	31,49	501,28	533	cF4					
1ce50	8,7	127,34	31,83	503,10	533	cF4					
1ce51	13,6	123,33	30,83	497,76	533	cF4					
1ce52	16,1	119,87	29,97	493,06	533	cF4					

1ce53	15,7	119,04	29,76	491,93	533	cF4					
1ce54	16,8	117,58	29,40	489,91	533	cF4					
1ce55	19,3	115,91	28,98	487,57	533	cF4					
1ce56	19,9	114,49	28,62	485,57	533	cF4					
1ce57	18,3	114,44	28,61	485,51	533	cF4					
1ce57 a	18,3	112,72	28,18	483,06	533	cF4					
1ce57 b	18,3	112,35	28,09	482,53	533	cF4					
1ce58	23,8	109,73	27,43	478,75	533	cF4					
1ce59	27,6	107,58	26,89	475,60	533	cF4					
1ce64	34,2	103,49	25,87	469,49	533	cF4					
2ce10	11,1	130,65	32,66	507,42	533	cF4					
2ce11	11,5	131,24	32,81	508,19	573	cF4					
2ce12	14,8	128,59	32,15	504,74	573	cF4					
2ce13	12,0	127,78	31,95	503,68	573	cF4					
2ce15	14,7	115,03	28,76	486,34	573	cF4					
3ce77	12,1	130,59	32,65	507,35	573	cF4					
3ce78	12,5	129,50	32,37	505,92	573	cF4					
3ce79	17,0	127,22	31,81	502,94	573	cF4					
3ce80	17,8	125,86	31,46	501,14	573	cF4					
3ce81	18,9	124,03	31,01	498,71	573	cF4					
3ce82	20,1	121,79	30,45	495,68	573	cF4					
3ce83	22,2	118,88	29,72	491,70	573	cF4					
3ce84	23,4	116,25	29,06	488,05	573	cF4					
3ce85	24,4	114,15	28,54	485,10	573	cF4					
3ce86	25,4	112,77	28,19	483,13	573	cF4					
3ce87	27,1	110,87	27,72	480,41	573	cF4					
3ce88	29,5	109,17	27,29	477,94	573	cF4					
3ce89	32,2	107,55	26,89	475,56	573	cF4					
3ce90	28,9	108,81	27,20	477,41	573	cF4					
3ce91	25,4	111,06	27,77	480,68	573	cF4					
3ce92	23,0	113,75	28,44	484,53	573	cF4					
3ce93	21,2	117,67	29,42	490,03	573	cF4					
3ce94	19,2	121,16	30,29	494,83	573	cF4					
3ce95	15,9	124,66	31,16	499,54	573	cF4					
3ce96	13,8	126,08	31,52	501,43	573	cF4					
6ce04	13,2	127,38	31,84	503,15	573	cF4					
7ce04	28,8	104,78	26,20	471,44	573	cF4					
7ce17	44,2	128,73	32,18	504,93	573	cF4					
9ce05	13,4	128,65	32,16	504,82	573	cF4					
9ce26	12,5	131,68	32,92	508,75	573	cF4					
1ce17	15,5	123,39	30,85	497,84	593	cF4					
1ce24	20,7	114,81	28,70	486,03	593	cF4					
1ce65	36,9	105,59	26,40	472,65	673	cF4					

5ce17	59,3	98,11	24,53	461,21	673	cF4				
9ce08	11,4	130,22	32,56	506,87	673	cF4				
9ce19	9,3	136,56	34,14	514,96	673	cF4				
9ce22	15,4	129,52	32,38	505,95	673	cF4				
9ce28	10,4	133,00	33,25	510,45	673	cF4				
3ce97	13,7	130,23	32,56	506,88	723	cF4				
3ce98	15,7	130,29	32,57	506,96	723	cF4				
3ce99	19,1	127,76	31,94	503,65	723	cF4				
3ce100	20,7	127,13	31,78	502,82	723	cF4				
3ce101	27,5	109,88	27,47	478,97	723	cF4				
9ce09	11,6	132,17	33,04	509,38	723	cF4				
9ce29	10,7	133,47	33,37	511,05	723	cF4				
5ce18	62,5	99,23	24,81	462,97	773	cF4				
6ce05	16,6	132,88	33,22	510,29	773	cF4				
7ce05	27,5	110,37	27,59	479,68	773	cF4				
6ce06	17,2	132,32	33,08	509,57	823	cF4				
6ce07	16,9	135,51	33,88	513,64	848	cF4				
5ce19	62,9	100,03	25,01	464,21	873	cF4				
6ce08	17,0	136,11	34,03	514,40	873	cF4				
7ce06	28,7	113,96	28,49	484,82	873	cF4				
9ce18	14,6	132,93	33,23	510,36	873	cF4				

Ce, Ed=7145 keVpm, 01/2000, BN, NaCl,
MAX80

File Nr.	p/GPa	V/nm ³	V _{at} /nm ³	a/pm	c/pm	c/a	T/K	Str.		
21	7,2	48,35	24,18	318,25	481,68	1,520	643	tl2		
22	7,2	48,41	24,21	317,06	478,00	1,502	683	tl2		
23	7,2	48,27	24,14	316,73	480,20	1,515	643	tl2		
24	7,2	47,97	23,99	316,36	479,29	1,515	573	tl2		
25	7,2	48,20	24,10	316,73	479,51	1,487	633	tl2		
26	7,2	48,42	24,21	317,67	479,87	1,511	663	tl2		
27	7,2	48,47	24,24	318,95	477,54	1,499	693	tl2		
28	7,2	48,58	24,29	319,80	475,04	1,485	703	tl2		
29	7,2	48,57	24,29	319,45	475,90	1,490	713	tl2		
30	7,2	48,58	24,29	319,70	475,33	1,488	723	tl2		
31	7,2	48,76	24,38	320,74	473,99	1,478	733	tl2		
32	7,2	48,86	24,43	321,86	471,63	1,465	743	tl2		
33	7,2	48,86	24,43	322,60	469,52	1,455	753	tl2		
34	7,2	48,90	24,45	322,77	470,84	1,458	763	tl2		
35	7,2	48,90	24,45	324,84	463,45	1,427	773	tl2		
36	7,2	49,13	24,57	323,31	462,27	1,427	783	tl2		
37	7,2	49,23	24,62	325,92	463,46	1,422	793	tl2		
38	7,2	99,03	24,76	462,65		1,414	803	cF4		

39	7,2	99,38	24,85	463,20		1,414	813	cF4		
40	7,2	99,73	24,93	463,75		1,414	823	cF4		
42	7,1	48,00	24,00	317,03	475,20	1,495	673	tl2		
43	7,1	48,56	24,28	322,43	467,13	1,449	723	tl2		
44	7,1	48,56	24,28	324,15	462,16	1,426	773	tl2		
45	7,1	48,66	24,33	323,32	465,51	1,440	623	tl2		
46	7,1	48,54	24,27	322,15	467,70	1,452	573	tl2		
47	7,1	48,38	24,19	320,81	470,05	1,465	533	tl2		
48	7,1	48,27	24,14	319,70	472,06	1,477	553	tl2		
49	7,1	48,20	24,10	319,02	473,63	1,485	573	tl2		
50	7,1	48,14	24,07	318,48	474,66	1,490	593	tl2		
51	7,1	48,09	24,05	317,98	475,58	1,496	613	tl2		
52	7,1	48,03	24,02	317,50	476,43	1,498	633	tl2		
53	7,1	48,12	24,06	318,10	475,57	1,495	653	tl2		
54	7,1	48,33	24,17	319,60	473,12	1,480	673	tl2		
55	7,1	48,63	24,32	322,20	468,10	1,452	693	tl2		
56	7,1	97,44	24,36	460,16		1,414	673	cF4		
57	7,1	97,92	24,48	460,91		1,414	573	cF4		

12. Publikationen

A) Journale und Fachzeitschriften

I.O. Bashkin, V.K. Fedotov, H.-J. Hesse, A. Schiwek, W.B. Holzapfel and E.G. Ponyatovsky
A synchrotron study of high pressure transformations in $\text{TiH}_{0.74}$
High Press. Res. 17(3-6), 217-224 (2000)

I.O. Bashkin, V.G. Tissen, M.V. Nefedova, A. Schiwek, W.B. Holzapfel and E.G. Ponyatovsky
Enhanced superconductivity of the Ti-Zr alloys in the high-pressure bcc-phase
JETP Letters 73(2), 73-78 (2001)

I.O. Bashkin, V.K. Fedotov, H.-J. Hesse, A. Schiwek, W.B. Holzapfel and E.G. Ponyatovsky
An in situ structural study of the high pressure transformations in $\text{TiH}_{0.74}$
J. of Phys.: Cond. M. 14(5), 955-66 (2001)

A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
High temperature-high pressure structural studies of Cerium
High Press. Res. 22(2), 407-10 (2002)

I.O. Bashkin, V.K. Fedotov, M.V. Nefedova, A.Yu. Pagnuev, A. Schiwek, V.G. Tissen, W.B. Holzapfel and E.G. Ponyatovsky
Crystal structure and superconductivity of TiZr-alloys up to 57 GPa
Phys. Rev. B 68, 054401 (2003)

A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
Generalised phase diagrams for Cerium-Lanthanides alloys under pressure
J. Alloys and Compounds (in progress 2003)

B) Internationale Konferenz- und Workshopbeiträge

A. Schiwek, U. Köhler, H.-J. Hesse and W.B. Holzapfel
Gordon Conf. on High Pressure Research, 21.-26.06.1998, Meriden, N.H., USA
Melting of In and Ga under pressure studied by EDXD at HASYLAB

A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
HERCULES IX Poster Session, 11.-12.03.1999, CNRS, Grenoble, France
Current developments of the EDXD-beamline at HASYLAB: Structural studies at elevated temperatures and high pressures

I.O. Bashkin, V.K. Fedotov, H.-J. Hesse, A. Schiwek, W.B. Holzapfel and E.G. Ponyatovsky
2. Int. Seminar on Neutron Scattering at High Pressure, 29.09.-02.10.1999, Dubna, Russia
A synchrotron study of high pressure transformations in $\text{TiH}_{0.74}$

A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
XXXIX EHPRG Meeting, 17.-19.09.2001, Santander, Spain
High temperature-high pressure structural studies of Cerium

A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
Gordon Conf. on High Pressure Research, 23.-28.06.2002, Meriden, N.H., USA
Generalised phase diagram for Cerium-Lanthanide alloys under pressure

A. Schiwek, F. Porsch, U. Ponkratz, C. Lathe, W.B. Holzapfel
DPG-Tagung, Symposium "Matter under extreme conditions", 24.03.-28.03.2003, Dresden
High pressure / high temperature structural studies of Cerium: Semi-empirical fit equation for
the isostructural γ - α -transition

U. Ponkratz, F. Porsch, A. Schiwek, H. Giefers, W.B. Holzapfel, and G. Wortmann
DPG-Tagung, Symposium "Matter under extreme conditions", 24.03.-28.03.2003, Dresden
Two new experimental set-ups at the high-pressure X-ray diffraction beamline F3 at
HASYLAB / DESY

C) HASYLAB-Jahresberichte

A. Schiwek, W.B. Holzapfel
Diffuse X-ray scattering on liquid Indium (1998)

A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
Phase diagram of the La-Pr-system under pressure (2000)

A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
High temperature-high pressure structural studies of Cerium: α - ϵ -phase transition (2001)

A. Schiwek, F. Porsch and W.B. Holzapfel
Phase diagrams for Cerium-Lanthanide alloys under pressure (2002)

U. Ponkratz, F. Porsch, A. Schiwek, H. Giefers, Ch. Lathe, and G. Wortmann
Angle dispersive x-ray diffraction in the diamond anvil cell (2002)

D) Schulen / Forschungsaufenthalte

Visit of the High Pressure Group / Max-Planck-Institute for Chemistry, 02.02.-13.02.1998,
Mainz, Germany
Melting curves studied with laser heating: application to Calcium

HERCULES Session IX, 21.02.-01.04.1999, ESRF and ILL, Grenoble, France
Neutron and synchrotron radiation for physics and chemistry of condensed matter

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Hochdruck im Department Physik der Universität Paderborn.

Mein Dank richtet sich an alle Mitglieder der Gruppen von Prof. Dr. Wilfried B. Holzapfel und Prof. Dr. Gerhard Wortmann für ihre kollegiale Zusammenarbeit und die gute Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wilfried B. Holzapfel für die freundliche Aufnahme in die Gruppe und die Anregung zu der vorliegenden Arbeit. Er hat mich immer mit regen Diskussionen begleitet und viele Impulse gegeben. Seine Unterstützung meiner Teilnahmen am HERCULES-Kurs sowie an wichtigen Konferenzen war für mich von großer Bedeutung.

Herrn Dr. Felix Porsch danke ich sehr herzlich für seine umfassende Kooperation in Hamburg am Synchrotron sowie auch bei der Diskussion und Auswertung meiner Messdaten.

Ich danke Herrn Dr. Ulrich Ponkratz für seine Unterstützung sowie die wissenschaftliche Begleitung insbesondere bei der Anpassung des Zustandsgleichungsmodells an die Messdaten und bei den Messzeiten. Der gemeinsame Besuch der Gordon-Konferenz in Meriden/N.H. (USA) und insbesondere die allabendlichen Postersessions dort sind mir in guter Erinnerung.

Herr Dipl.-Math., Dipl.-Phys.Ing. Werner Sievers und Herr Techniker Wilfried Bröckling haben mich in technischen, administrativen und wissenschaftlichen Fragen die gesamte Zeit über sehr unterstützt. Herrn Bröckling danke ich sehr herzlich für die graphische Darstellung der Diagramme für das Cer-Lanthanid-Modell.

Bei Herrn Techniker Heinz-Dieter Niggemeier aus der Paderborner Kristallzucht bedanke ich mich für die höchst sorgfältige Legierung der Lanthanidproben.

Darüber hinaus möchte ich mich herzlich bei allen Personen bedanken, die auf sehr unterschiedliche Art zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.