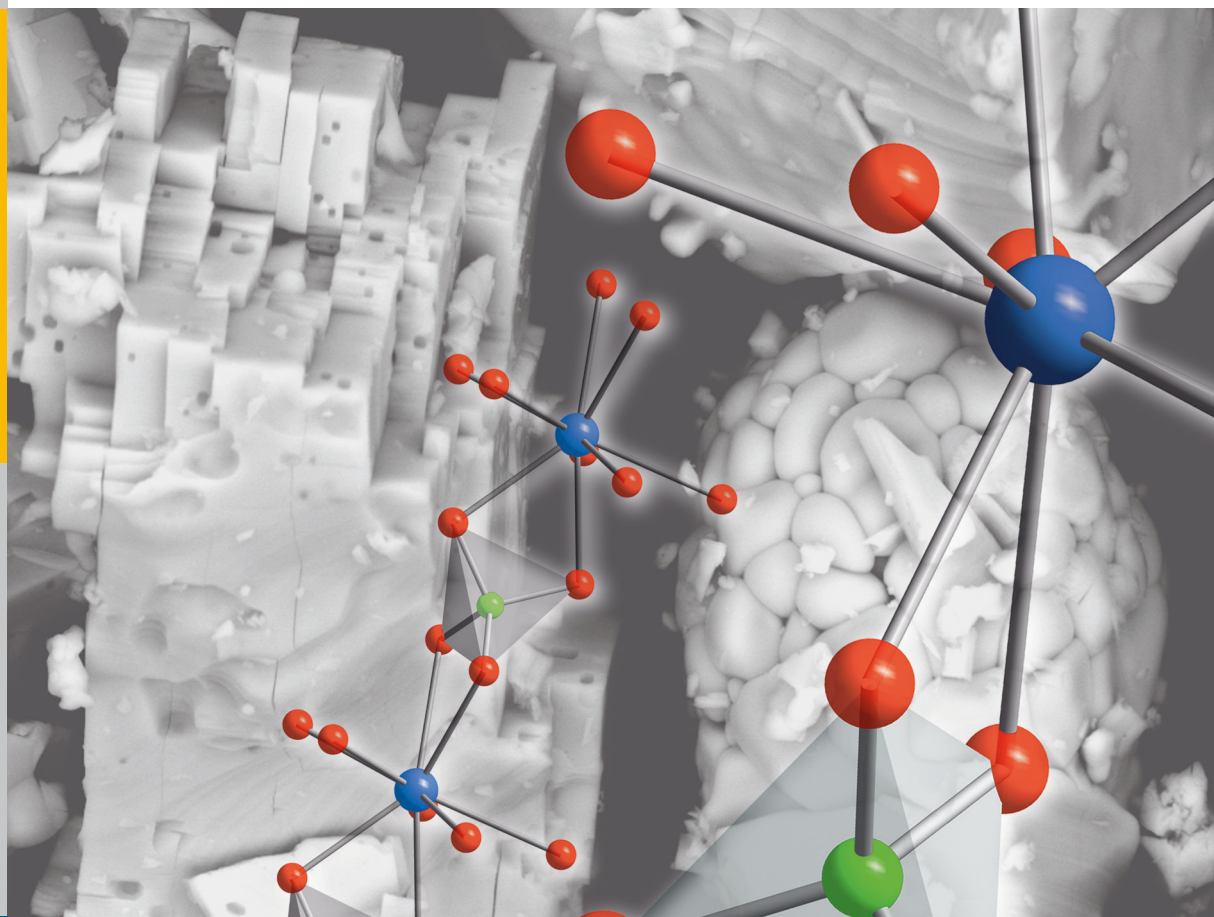


Keramiken des Monazit-Typs zur Immobilisierung von minoren Actinoiden und Plutonium

Julia Maria Heuser



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 278
ISBN 978-3-95806-076-0

Keramiken des Monazit-Typs zur Immobilisierung von minoren Actinoiden und Plutonium

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation
vorgelegt von **Dipl.-Min.**

Julia Maria Heuser

aus Bonn

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dirk Bosbach
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Georg Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Mai 2015

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6)

Keramiken des Monazit-Typs zur Immobilisierung von minoren Actinoiden und Plutonium

Julia Maria Heuser

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 278

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-076-0

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 278

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-076-0

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Unser Kopf ist rund, damit das Denken
die Richtung wechseln kann.

Francis Picabia, 1879–1953

Für meine Großeltern

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung / Abstract	v
1 Einleitung	1
2 Wissenschaftlicher Hintergrund	5
2.1 Monazit-Keramiken	5
2.1.1 Kristallstruktur	6
2.1.2 Strahlenschäden	19
2.2 Mögliche Syntheserouten für Monazite	25
2.3 Ausgewählte Methoden zur strukturellen Charakterisierung	29
2.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	29
2.3.1.1 Rietveld-Methode	31
2.3.2 Schwingungsspektroskopie	34
3 Ziel der Arbeit	45
4 Material und verwendete Methoden	49
4.1 Synthese und Nachbehandlung	49
4.1.1 Präzipitation	49
4.1.2 Hydrothermalsynthese	50
4.1.3 Calcinierung und Sinterung	51
4.1.4 Pelletpräparation	53
4.1.5 Dünnschliffpräparation	53
4.1.6 FIB-Lamellenpräparation	54
4.2 Analysemethoden	55
4.2.1 ICP-OES	55
4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie	55
4.2.3 Thermische Analyse	56
4.2.4 Dichtebestimmung	56
4.2.5 Polarisationsmikroskopie	56

4.2.6	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	57
4.2.7	Schwingungsspektroskopie	59
4.3	Simulation von Strahlenschäden	62
4.3.1	Computersimulationen	62
4.3.2	Experimentelle Simulationen	63
5	Ergebnisse und Diskussion	67
5.1	Strukt. Charakterisierung von Ln -Phosphaten des Monazit-Typs . . .	67
5.1.1	Charakterisierung der Fernordnung	67
5.1.2	Charakterisierung der Nahordnung	72
5.2	Sinter-Optimierungen einer Sm-Monazit-Keramik	86
5.3	Beständigkeit von Sm-Monazit-Keramiken gegenüber Strahlenschäden	94
5.3.1	Computersimulationen mit <i>SRIM</i>	94
5.3.2	Experimentelle Simulationen durch Schwerionenbeschuss mit Gold-Ionen	102
5.4	Strukt. Flexibilität von Sm-Monazit - Einbau fremder Ln -Kationen .	109
5.4.1	(Sm,Ce)PO ₄ -Mischkristalle	109
5.4.1.1	Charakterisierung der Fernordnung	109
5.4.1.2	Charakterisierung der Nahordnung	112
5.4.2	(Sm,Tb)PO ₄ -Mischkristalle	114
5.4.2.1	Phasenanalyse & Charakterisierung der Fernordnung	115
5.4.2.2	Charakterisierung der Nahordnung	124
5.4.2.3	Druckabhängige Phasenstabilitäten	134
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	145
7	Ausblick	151
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	153
	Abbildungsverzeichnis	161
	Tabellenverzeichnis	164
	Literaturverzeichnis	164
	Anhang	189
1	Relevante Charaktertafeln und Korrelationstabellen	189
2	Verwendete Chemikalien und Probenübersicht	193

3	Datensätze zu Kapitel 5	195
	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	207
	Danksagung	211

Kurzfassung / Abstract

Kurzfassung

Die sichere tiefegeologische Endlagerung radioaktiver Abfälle stellt eine anspruchsvolle Aufgabe der heutigen und zukünftigen Generationen dar. Innovative Entsorgungsstrategien wie die Konditionierung von Radionukliden in keramischen Matrices können hierbei einen wichtigen Beitrag leisten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Keramiken des Monazit-Typs als potenzielle Abfallform für minore Actinoide und Pu in den Vordergrund gestellt und verschiedene endlagerrelevante sowie grundlegende strukturelle Aspekte untersucht.

Die Endglieder der Lanthanoid-Phosphate ($LnPO_4$) im Bereich des Monazit-Stabilitätsfeldes von $Ln=La-Gd$ wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Zur Erweiterung der Kenntnisse zu Monazit-Phasen wurden monokline $TbPO_4$ - und $DyPO_4$ -Phasen dargestellt und charakterisiert. Tb- und Dy-Phosphate liegen im Xenotim-Stabilitätsfeld im Grenzbereich zu dem des Monazits oder können metastabil in der Monazit-Struktur vorliegen. Strukturelle Charakterisierungen der Fern- und Nahordnung wurden mittels Röntgenbeugung, Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie durchgeführt. Durch die erstmalige systematische Betrachtung der gesamten Ln -Monazit-Serie ($Ln=La-Dy$) konnten strukturelle Daten ergänzt, verbessert und Wissenslücken geschlossen werden.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit auf Sm-Monazit-Phasen fokussiert. Samarium hat die Ordnungszahl 62 und steht somit im mittleren Teil der Lanthanoide, die die Monazit-Struktur bilden. Sm hat folglich auch einen mittleren Radius innerhalb der Ln -Monazit-Reihe und ist daher beim Einbau von Radionukliden mit abweichenden Kationenradien bereits relativ flexibel.

Sinterdichten für $SmPO_4$ -Keramiken wurden anhand verschiedener Prozessparameter wie dem Pressdruck und der Presshäufigkeit optimiert. Ein regellooses Gefüge mit Dichten von ca. 94 % des theoretischen Werts konnten erzielt werden.

Die Beständigkeit von Sm-Monaziten gegenüber ionisierender Strahlung wurde untersucht. Die durch radioaktiven Zerfall von inkorporierten α -Strahlern in einer ke-

ramischen Matrix erzeugten Strahlenschäden wurden sowohl durch Computer-Kalkulationen als auch experimentell durch den Beschuss von SmPO_4 mit Schwerionen simuliert. Während dünne Probenschichten beim Beschuss mit Au-Ionen bei Dosen von $D_{\text{dpa}} = 0,02$ und $0,06$ lediglich beginnende Auswirkungen einer Strahlenschädigung zeigten, konnte eine Lamellen-Probe bei einer Dosis von $D_{\text{dpa}} = 1,65$ weitestgehend amorphisiert werden. Jedoch zeigten sich auch kristalline Bereiche aufgrund von Rekristallisationsprozessen.

Die Flexibilität der Kristallstruktur des Sm-Monazits beim Einbau von Radionukliden ist eine wesentliche Voraussetzung zur Eignung einer SmPO_4 -Keramik als Entsorgungsmatrix. Daher wurde Sm durch andere Lanthanoid-Kationen, welche als Surrogate für minore Actinoide wie Np, Am und Cm oder auch für Pu dienen sollen, substituiert. Die relevanten Actinoide verhalten sich ähnlich wie die Lanthanoide und bevorzugen, sofern sie als trivalente Kationen vorliegen (wie Am, Cm), ebenfalls die Monazit-Struktur als Endglied. Durch den gekoppelten Ersatz, welcher für tetravalente Actinoide (wie Np, Pu) in die Kristallstruktur nötig ist, müssen jedoch auch gemittelte Kationenradien berücksichtigt werden, die in den Bereich reichen, in dem die Monazit-Struktur üblicherweise in die des Xenotims wechselt und Kenntnisse über die Grenzen der Monazit-Struktur erfordern. Daher wurden zum einen $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ -Mischkristalle über den gesamten Bereich $x = 0$ bis 1 hergestellt und charakterisiert. Anhand struktureller Untersuchungen bezüglich der Fern- und Nahordnung konnte für die Endglieder der SmPO_4 und CePO_4 mit Monazit-Struktur die Bildung einer vollständigen Mischkristallreihe festgestellt werden. Zum anderen wurde Terbium sukzessive bis zum völligen Ersatz von Sm in den Sm-Monazit eingebaut. Das TbPO_4 -Endglied bildet i. d. R. die tetragonale Xenotim-Struktur. Monazit-Mischkristalle dominieren im $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -System über einen weiten Bereich bis $x = 0,75$ die Kristallstruktur, bevor sich die Xenotim-Struktur bildet. Zudem wurden zur Stressresistenz der unterschiedlichen Kristallstrukturen an $(\text{Sm,Tb})\text{PO}_4$ -Mischkristallen Hochdruck *in situ* Raman-Experimente durchgeführt. Während sich Xenotim-Phasen unter Druck in Monazit umwandeln, bleibt die Monazit-Kristallstruktur innerhalb des untersuchten Druckbereichs von ~ 20 GPa stabil.

Sowohl systematische Untersuchungen an Monazit-Phasen als auch die Charakterisierung Sm-basierter Monazite dieser Arbeit leisten einen Beitrag zur Diskussion um die Eignung von Keramiken des Monazit-Typs als potenzielle Abfallform zur Immobilisierung von minoren Actinoiden sowie von Pu.

Abstract

The safe disposal of radioactive waste in deep geological formations is a challenging task of present and future generations. Innovative strategies as the conditioning of radionuclides in ceramic matrices can make a contribution here. This work points out monazite-type ceramics as potential waste forms for minor actinides and Pu. Several aspects concerning nuclear disposal as well as fundamental structural information were investigated.

Lanthanide phosphate endmembers ($LnPO_4$) within the stability field of monazite ($Ln = \text{La-Gd}$) were synthesised within the scope of this work. To extend the knowledge of monazite phases, monoclinic $TbPO_4$ - and $DyPO_4$ -phases were prepared and characterised. Tb- and Dy-phosphates are situated in the xenotime stability field close to that of monazite. They can exist as metastable monazite phases. Structural characterisations of long- and short-range order were performed by X-ray diffraction, infrared (IR) and Raman spectroscopy. Structural data could be complemented, enhanced and gaps of knowledge could be filled by the first systematic consideration of the complete Ln -monazite-series ($Ln = \text{La-Dy}$).

Furthermore, this work focuses on Sm-monazite phases. Samarium with an atomic number of 62 is located in the middle part of the lanthanides showing the monazite structure. Accordingly, it has a mean cationic radius within the Ln -monazite-series and hence shows a relative high flexibility regarding the incorporation of radionuclides with different radii.

Sintering densities of $SmPO_4$ ceramics were optimised by varying process parameters like pressure and number of pressing steps. An irregular texture as well as densities of 94 % of the theoretical value could be achieved.

The resistance of Sm-monazite against ionising radiation were examined. Radiation damages caused by the α -decay of radionuclides incorporated in a ceramic matrix were simulated by computer calculations and experimentally by heavy ion bombardment of $SmPO_4$. Thin layers of the samples bombarded with Au ions show initiating effects of radiation damages enduring doses of $D_{\text{dpa}} = 0.02$ and 0.06 , respectively, whereas a dose of $D_{\text{dpa}} = 1.65$ produced an amorphisation to a great extent in a lamella sample. However, crystalline areas remained due to recrystallisation processes in the material.

The flexibility of the Sm-monazite's crystal structure, necessary for the incorporation of radionuclides, is required for the use of $SmPO_4$ ceramics as a suitable waste form. Therefore, Sm was substituted by other lanthanide cations, that served as surrogates for minor actinides such as Np, Am, and Cm or for Pu. Actinides reveal a similar

behaviour as the lanthanides and in case of trivalent actinides (e.g. Am, Cm) also favour the monazite structure as endmembers. For the coupled substitutions, needed for the incorporation of tetravalent actinides (e.g. Np, Pu), also the resulting mean values of cationic radii have to be considered. These radii can reach into a limit range, where the stability field of the monazite structure usually changes into that of the xenotime structure. Hence, knowledge of the structural limitations of monazite is essential. Therefore, on the one hand $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ solid solutions were synthesised in the range of $x = 0$ to 1 and characterised. The formation of a complete solid solution between the endmembers SmPO_4 and CePO_4 were examined by structural investigations of the long- and short-range order. On the other hand, Terbium was incorporated gradually in the Sm-monazite up to the complete substitution of Sm. The TbPO_4 -endmember generally forms the tetragonal xenotime structure. Within the $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ system, solid solutions show the monazite crystal structure over a wide range up to $x = 0.75$, before the xenotime structure is formed. Furthermore, *in situ* high-pressure Raman experiments were carried out on $(\text{Sm,Tb})\text{PO}_4$ solid solutions to investigate the resistance of external stress of the different crystal structures. While xenotime phases transform to monazite at high pressures, the crystal structure of monazite remains stable up to the studied pressures of ~ 20 GPa.

Systematic investigations of monazite phases as well as the characterisation of Sm-based monazites of this work contribute to considerations of the suitability of monazite-type ceramics as a potential waste form for the immobilisation of minor actinides and Pu.

1 Einleitung

Die sichere und nachsorgefreie Entsorgung radioaktiver Abfälle stellt eine anspruchsvolle Aufgabe für die kommenden Jahrzehnte dar. Radioaktive Abfälle fallen überwiegend beim Betrieb von Kernkraftwerken, sowohl bei Leistungs- und Forschungsreaktoren, als auch bei deren Stilllegung an. Zusätzlich resultieren radioaktive Abfälle aus der Abrüstung von Nuklearwaffen, aus der Industrie und zu geringen Anteilen aus der Medizin. Die Abfälle werden international zum einen bezüglich ihrer Aktivität oder zum anderen anhand ihrer Zerfallswärme klassifiziert. Bei ca. 95 % des anfallenden Abfallvolumens handelt es sich um schwach- bis mittelradioaktive Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeerzeugung. Die verbleibenden ~ 5 % an wärmeentwickelnden mittel- bis hochradioaktiven Abfällen beinhalten ca. 99 % der Radioaktivität [1]. Bei hochradioaktiven Abfällen handelt es sich um abgebrannte Brennelemente aus Kernreaktoren sowie um Abfälle aus deren Wiederaufarbeitung. Weltweit werden verschiedene Konzepte der tiefengeologischen Endlagerung verfolgt. Während in einigen Ländern die direkte Endlagerung von abgebrannten Brennelementen bevorzugt wird, wird in anderen Ländern deren Wiederaufarbeitung praktiziert. Dabei werden zunächst die abgebrannten Brennelemente in Salpetersäure aufgelöst und Radionuklide selektiv aus der radioaktiven Abfalllösung abgetrennt. Nach der Abtrennung von Uran und Plutonium, enthält das verbleibende, so genannte PUREX¹-Raffinat im Wesentlichen Spaltprodukte (wie z.B. Cs, Sr), Korrosionsprodukte (z.B. Fe, Cr) und minore Actinoide (MA) (z.B. Np, Am, Cm), welche in folgenden Prozessschritten weiter voneinander separiert werden können. Im Allgemeinen werden aus der Wiederaufarbeitung resultierende hochradioaktive Flüssigabfälle verglast. Die Verglasung stellt eine etablierte und technisch ausgereifte Methode zur Immobilisierung von hochradioaktiven Abfällen dar.

Daneben wird international in Ergänzung zum so genannten Partitioning & Transmutation (P & T)-Konzept dem Partitioning & Conditioning (P & C)-Konzept als innovativer Entsorgungsstrategie für die Behandlung spezieller Abfallströme nachgegangen. Hierbei sollen die zuvor abgetrennten langlebigen Radionuklide („Parti-

¹ „Plutonium and Uranium Recovery by Extraction“

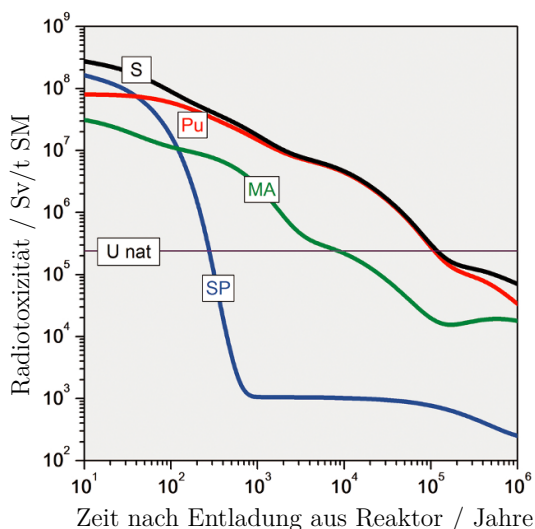


Abb. 1.1: Abnahme der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs mit der Zeit. Die Kurven zeigen die Radiotoxizität von: **S** = des abgebrannten Kernbrennstoffs, **Pu** = des Plutoniums, **MA** = der minoren Actinoiden Np, Am und Cm, **SP** = der Spaltprodukte (insbes. ^{137}Cs u. ^{90}Sr) sowie **U nat** = der Menge natürlichen Uran, die zur Herstellung einer Tonne frischem, angereichertem Kernbrennstoff benötigt wird. (Grafik modifiziert nach Gompper et al. [2].)

tioning“) in eine stabile endlagertaugliche keramische Matrix strukturell eingebaut werden („Conditioning“). Ähnlich wie bei mobilen Spalt- und Aktivierungsprodukten erscheint im internationalen Kontext die Abtrennung der minoren Actinoiden und deren Entsorgung in maßgeschneiderten keramischen Abfallformen aufgrund ihrer langen Halbwertszeiten und hohen Radiotoxizität (vgl. Abb. 1.1) als vorteilhaft [3]. Die Einbettung in Keramiken wäre auch eine mögliche Verfahrensweise zur Immobilisierung von separiertem und nicht verwertbarem Plutonium.

Verschiedene keramische Matrices werden für die Immobilisierung von MA und Pu diskutiert. Aus den von Ringwood et al. [4] konzipierten mehrphasigen SYNROC-Keramiken,² bei denen es sich um ein „synthetisches Gestein“ aus Titanat-Mineralen handelt, entwickelte sich zudem die Variante der einphasigen Keramiken. Keramische Wirtsmatrices besitzen im Gegensatz zu Glas eine Kristallstruktur, in der bestimmte Radionuklide auf feste Gitterplätze eingebaut werden und stabil im Material gebunden werden können. Die kristalline Struktur der Keramiken bietet die Möglichkeit der vollständigen Charakterisierung des Materials, die Überprüfung der Phasenreinheit sowie die genaue Lokalisierung der eingeschlossenen Radionuklide, was die Erforschung solcher alternativen keramischen Abfallformen vielversprechend und sinnvoll macht. Einige Beispiele für einphasige keramische Matrices, die für die Einbindung von MA und Pu diskutiert werden und ihre endlagerrelevanten Eigenschaften sind in der Tabelle 1.1 aufgeführt. Entscheidende Kriterien sind u. a. die Beständigkeit

² SYNROC als Kurzform für „synthetic rock“.

Tab. 1.1: Mögliche Matrices zur Immobilisierung von Radionukliden (Tab. in Anlehnung an Lumpkin [5]).

Mögliche Matrix	Beständigkt. in wässr. Lsg.	chemische Flexibilität	Einbau v. Radionukl.	Toleranz gg. Strahlung	$\Delta\text{Vol.} \uparrow$	Natürl. Analoga
Brannerit UTi_2O_6	mittel	mittel	hoch	niedrig	?	✓
Monazit LnPO_4	hoch	mittel	hoch	hoch	niedrig	✓
Perowskit $(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3$	niedrig	mittel	niedrig	mittel	hoch	✓
Pyrochlor $\text{Gd}_2(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{O}_7$	hoch	hoch	hoch	niedr. – hoch	mittel	✓
Titanit CaTiSiO_5	mittel	mittel	niedrig	niedrig	mittel	✓
Zirkon ZrSiO_4	hoch	mittel	niedrig (?)	niedrig	hoch	✓
Zirkonate $\text{Gd}_2(\text{Zr},\text{Hf})_2\text{O}_7$	hoch	mittel	mittel	hoch	niedrig	—
Zirkonia $(\text{Zr},\text{Ca})\text{O}_{2-x}$	hoch	mittel	mittel	hoch	niedrig	—
Zirkonolith $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	hoch	hoch	mittel	niedr.-mittel	mittel	✓

der keramischen Abfallform in wässrigen Lösungen sowie ihre Resistenz gegenüber ionisierender Strahlung. Viele der diskutierten Matrices besitzen natürliche Analoga. Durch das Vorkommen der entsprechenden Minerale lassen sich, gerade in Hinblick auf die Beständigkeit der keramischen Matrix in geologischen Zeiträumen, wichtige Aussagen ableiten. In der Regel werden die Mineralnamen als Synonyme für den Typ der Keramik verwendet. Von dieser Simplifizierung wird auch im Folgenden Gebrauch gemacht.

Monazite zeigen vielversprechende Eigenschaften für eine potenzielle Entsorgungsmatrix von minoren Actinoiden sowie von Plutonium. Sie zeichnen sich z. B. durch eine hohe chemische Beständigkeit und hohe Strahlungstoleranz aus. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher grundlegende Aspekte hinsichtlich der Eignung einphasiger Keramiken des Monazit-Typs als Endlagermatrix untersucht. Hierbei wurde ein besonderer Schwerpunkt auf Sm-Monazite gelegt.

2 Wissenschaftlicher Hintergrund

2.1 Monazit-Keramiken

Monazit ist ein in der Natur akzessorisch in Graniten, Gneisen, syenitischen und granitischen Pegmatiten sowie vor allem in Seifenlagerstätten auftretendes Mineral [6, 7]. Monazit hat die allgemeine chemische Formel $(Ln,Ca,Th,U)(P,Si)O_4$, wobei Ln leichte Lanthanoid-Kationen wie z.B. Ce, La, Nd oder Sm darstellen. Das Mineral kann radioaktive Elemente wie Thorium und Uran in seine Kristallstruktur einbauen (bis 30 Gew% der Oxide [6, 8–13]). Monazite können sehr hohe geologische Alter bis zu 3,2 Ga aufweisen [14]. Ihre Beschaffenheit kann daher Hinweise auf die Langzeitbeständigkeit der Monazite gegenüber ionisierender Bestrahlung geben. Monazite werden fast ausschließlich in kristallinem Zustand und nicht metamiktisiert aufgefunden [15, 16].

Synthetische Keramiken des Monazit-Typs weisen vergleichbar mit ihren natürlichen Analoga eine hohe Toleranz gegenüber ionisierender Strahlung auf (siehe Tab. 1.1, Kap. 1). Neben guter Beständigkeit in verdünnten Säuren [17–20] und relativ hoher chemischer Flexibilität [21], kann der Monazit einen verhältnismäßig hohen Anteil an spezifischen Radionukliden in seine Kristallstruktur inkorporieren. Der Volumenzuwachs aufgrund von Amorphisierung oder Bildung mikrostruktureller Defekte ist gering, so dass dieser wenig Stress innerhalb der Kristallstruktur bewirkt [22].

Für synthetische Monazit-Keramiken vereinfacht sich die chemische Formel zu $LnPO_4$. Lediglich die leichteren und größeren Lanthanoide ($Ln = (La-Gd)$; Ionenradien (r) = 1,19-1,08 Å) bilden die Monazit-Struktur aus, wohingegen die Phosphate der schwereren kleineren ($Ln = (Tb-Lu)$ und Y; r = 1,07-0,99 Å) in der Xenotim-Struktur¹ kristallisieren [23, 24].² Bei der Lanthanoid-Reihe handelt es sich

¹ Natürlicher Xenotim: $(Y,Yb)PO_4$.

² Zum besseren Vergleich wurde jeweils der Mittelwert aus den Ionenradien für die hier relevanten Koordinationen acht und neun gebildet. Hier und im Folgenden dieser Arbeit wird sich auf effektive Ionenradien von Shannon [25] bezogen.

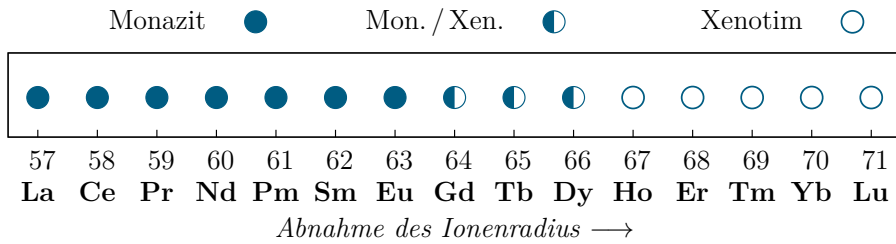


Abb. 2.1: Die Ln -Phosphate zeigen für die Ordnungszahlen (Z) = 57-64 i. d. R. die Monazit-, für Z = 65-71 die Xenotim-Struktur. Im Grenzbereich können unter bestimmten Voraussetzungen beide Kristallstrukturen realisiert werden.

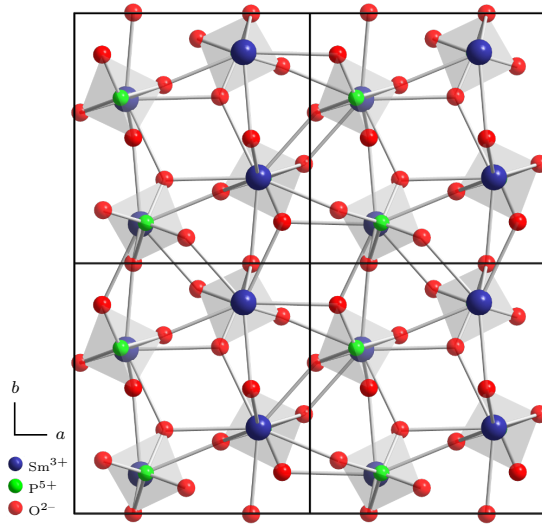
um chemische Elemente des so genannten „f-Blocks“, da hier die 4f-Orbitale mit 14 f-Elektronen aufgefüllt werden. Es kommt dadurch zur „Lanthanoid-Kontraktion“, bei der die Ionenradien mit der Atommasse abnehmen aufgrund der, mit steigender positiver Kernladung verbundenen stärkeren Bindung der Elektronenunterschalen an den Kern. Die Lanthanoide folgen auf das Lanthan ($Z = 57$) und zählen genau wie dieses zur III. Nebengruppe bzw. 3. Gruppe des Periodensystems. Das Lanthan wird häufig, wie auch im Folgenden, in die Gruppe der Lanthanoide mit einbezogen³ [26]. Abbildung 2.1 zeigt die Reihe der Lanthanoide und die jeweils auftretenden Phosphat-Phasen Monazit mit $Z = 57-64$ bzw. Xenotim mit $Z = 65-71$. Der Übergang der verschiedenen Kristallstrukturen ist hierbei nicht scharf getrennt. Die Phosphate der Elemente im Übergangsbereich ($Z = 64-66$) zeigen unter bestimmten Voraussetzungen, abhängig z. B. von Druck und Temperatur, Polymorphie [27, 28]. Anhand thermodynamischer Daten wurde für Tb- und Dy-Monazit Metastabilität nachgewiesen [29].

2.1.1 Kristallstruktur

Die Monazit-Struktur besitzt eine monokline Symmetrie mit der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur ist aus isolierten PO_4 -Tetraedern und kantenverknüpften LnO_9 -Polyedern aufgebaut (siehe Abb. 2.2). Diese alternieren parallel $[001]$ zu Polyeder-Tetraeder-Ketten [24]. Die Sauerstoffatome sind jeweils mit zwei Ln -Atomen und einem P-Atom koordiniert. Sowohl die PO_4 -Tetraeder als auch die LnO_9 -Polyeder sind irregulär, wobei erstere

³ Entsprechendes gilt für die Reihe der Actinoide (An) und das Ac.

Abb. 2.2: Monazit-Kristallstruktur mit der Raumgruppe $P2_1/n$ in Blickrichtung parallel $[001]$ am Beispiel des SmPO_4 -Modells nach Ni et al. [24].



nur eine leichte Verzerrung aufweisen [30, 31]. Die Asymmetrie der LnO_9 -Polyeder wurde von Mullica et al. [31] an einen so genannten „pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron (PITP)“ mit der Symmetrie m angenähert (siehe Abb. 2.3). In diesem Polyeder wird ein Ln -Kation, welches in fünffacher planarer Koordination von Sauerstoffatomen umgeben ist, durchdrungen von einem LnO_4 -Tetraeder mit demselben Ln als Zentralatom. In der realen asymmetrischen Kristallstruktur sind alle Ln-O -Abstände der neun koordinierten O-Atome individuell verschieden. Dies gilt ebenso für die P-O-Abstände, wobei hier die Differenzen der Bindungslängen nicht so groß sind wie die der Ln-O .

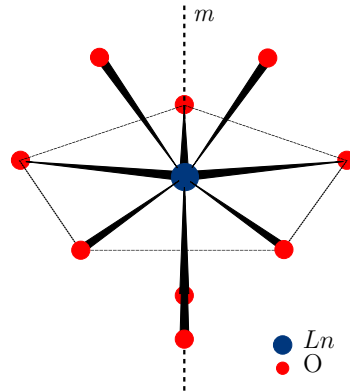


Abb. 2.3: Idealisierte LnO_9 -Polyeder-Symmetrie nach Mullica et al. [31]: wird beschrieben als so genannter „pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron“ (PITP) mit der Symmetrie m .

Tab. 2.1: Referenzdaten zu Gitterparametern von Sm-Monazit; • Pulverdaten, ◦ Einkristalldaten (Referenzen sortiert nach dem Jahr der Veröffentlichung).

Referenz	SmPO ₄			
	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$
Feigelson [32]◦	6,66	6,88	6,33	103,21
Weigel et al. [33]•	6,67	6,86	6,32	104,22
Kizilyalli und Welch [34]•	6,67	6,88	6,36	103,47
Pepin und Vance [35]•	6,693	6,897	6,374	103,87
Aldred [36]•	6,6878(6)	6,8943(3)	6,3712(5)	103,89(1)
Mullica et al. [31]◦	6,669(1)	6,868(2)	6,351(1)	103,92(2)
Ni et al. [24]◦	6,6818(12)	6,8877(9)	6,3653(9)	103,86(1)
Ushakov et al. [29]◦	6,6891(3)	6,8958(3)	6,3770(6)	103,9(1)
Popa und Konings [37]•	6,6902(9)	6,8935(5)	6,3714(3)	103,871(9)

Röntgenographische Daten zur Kristallstruktur sowohl zu synthetischen Monaziten als auch zu Mineral-Proben wurden in den vergangenen Jahrzehnten ermittelt (z. B. [21, 30, 31, 38–46]). Ebenso wurden systematische strukturelle Untersuchungen für die Reihe der Lanthanoid-Phosphate sowohl mit Monazit- als auch Xenotim-Kristallstruktur durchgeführt [24, 29, 33–36]. Herausragend ist hierbei die Synthese von PmPO₄ und die Bestimmung der zugehörigen Zellparameter von Weigel et al. [33]. Häufig werden jedoch, insbesondere in aktuelleren Arbeiten, lediglich Gitterparameter angegeben, jedoch keine vollständigen Kristallstrukturinformationen bzgl. Atompositionen. Die Zellparameter der *Ln*-Phosphate verhalten sich in Abhängigkeit des Kationenradius linear (z. B. [24, 35]).

Für die in dieser Arbeit näher betrachtete Sm-Monazit-Matrix liegen ebenfalls verschiedene Kristallstrukturdaten vor, häufig handelt es sich jedoch lediglich um veröffentlichte Gitterparameter. Diese sind in Tabelle 2.1 für das SmPO₄ zusammengefasst.

Für die metastabilen Tb- sowie Dy-Monazite existieren nur wenige vollständige Kristallstrukturdaten. Bekannte Zellparameter experimenteller Datensätze sind in Tabelle 2.2 angegeben. Extrapolierte Kristallstrukturdaten für Tb-Monazit werden von Nekrasova et al. [47] angegeben. Die ICSD-Datenbank enthält keine Einträge für den Dy-Monazit und vier Einträge für den Tb-Monazit. Von diesen vier wurden zum einen zwei mittels DFT-Kalkulationen berechnet (ICSD# 168752 [48]; ICSD# 184561 [49]). Außerdem wurden die Berechnungen in López-Solano et al. [48] für

Tab. 2.2: Referenzdaten zu Gitterparametern von Ln -Monazit ($Ln = Tb, Dy$) unter Standardbedingungen (Referenzen sortiert nach dem Jahr der Veröffentlichung).

Referenz	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$	Ln
Kizilyalli und Welch [34]	6,60	6,82	6,31	103,93	Tb
Baran [50]	6,61(1)	6,82(1)	6,30(1)	103,50(5)	Tb
Hikichi et al. [51]	6,617	6,817	6,316	104,10	Tb
Ushakov et al. [29]	6,6115(12)	6,8131(18)	6,3143(12)	104,1(2)	Tb
Kizilyalli und Welch [34]	6,58	6,78	6,30	103,93	Dy
Hikichi et al. [51]	6,593	6,792	6,305	104,15	Dy

einen Druck von ca. 10 GPa durchgeführt. Zum anderen liegen zwei Datensätze aus *in situ* XRD-Untersuchungen bei Drücken von $p = 13,6$ und $14,5$ GPa vor (ICSD# 168753 und ICSD# 168754 [48]). Ein experimenteller Datensatz für Umgebungsbedingungen liegt innerhalb der ICSD somit ebenfalls nicht für die metastabile Tb-Monazit-Phase vor.

Strukturelle Untersuchungen an $LnPO_4$ -Mischkristallen, häufig La- oder Ce-basiert, existieren in geringerem Umfang [52–57]. Hierbei wird eine vollständige Mischbarkeit sowie ein Verhalten der Gitterparameter in Abhängigkeit von den Ionenradien nach der Vegardschen Regel beobachtet. Dabei sind keine röntgenographischen Daten zu Mischkristallen basierend auf Sm-Monazit vorhanden.

Zusätzlich zur Röntgenbeugung, die Informationen über die Fernordnung der Kristallstruktur liefert, können mittels der Schwingungsspektroskopie, sowohl Raman- als auch Infrarot (IR)-Spektroskopie, Aussagen zur Nahordnung getroffen werden. Charakteristisch für die Ln -Phosphate sind die intramolekularen Schwingungen des PO_4 -Tetraeders. Das PO_4 -Tetraeder hat die Symmetrie⁴ T_d und weist vier Normalschwingungen ν_i mit entsprechenden Symmetrierassen auf [58]: Die symmetrischen Streck- und Biegeschwingungen ν_1 (A_1) und ν_2 (E) und die antisymmetrischen Streck- und Biegeschwingungen ν_3 (F_2) und ν_4 (F_2) (siehe Abb. 2.4).

Diese vier Normalschwingungen sind im Monazit sowohl Raman- als auch IR-aktiv [59–61]. Die Schwingungsfrequenz hängt im Allgemeinen mit der P-O-Bindungslänge im Tetraeder zusammen und ist umso höher, je kürzer die P-O-Bindung ist. Popovic et al. [62] haben den in Gleichung 2.1 gezeigten Zusammenhang zwischen der P-O-

⁴ In der Schwingungsspektroskopie werden Symmetrien üblicherweise in der Schönflies-Symbolik angegeben.

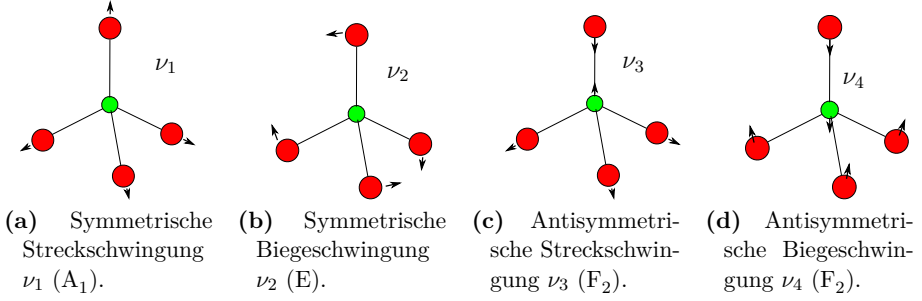


Abb. 2.4: Die vier PO_4 -Normalschwingungen ν_i mit $\bullet$ P, $\bullet$ O, welche den Symmetrierassen des Tetraeders A_1 , E, $2F_2$ zugeordnet sind.

Länge ($d_{\text{P-O}}$, angegeben in pm) und der Schwingungsfrequenz (ν in cm^{-1}) bzgl. der Streckschwingungen ermittelt.

$$d_{\text{P-O}} = \frac{\nu - 6300 \text{ cm}^{-1}}{-34,3 \text{ pm}^{-2}} \quad (2.1)$$

Für die Ln -Phosphate wird in der Regel eine Zunahme der Schwingungsfrequenzen mit steigender Ordnungszahl beobachtet. Dieses Verhalten lässt sich anhand verschiedener Raman-spektroskopischer Untersuchungen beobachten [61, 63]. Für IR-spektroskopische Untersuchungen wurden zwar zahlreiche Einzel-Spektren verschiedener Ln -Monazite veröffentlicht [59, 64–74], jedoch sind nur wenige systematische Betrachtungen an der kompletten Reihe der verschiedenen Ln -Phosphate durchgeführt worden [60, 63, 75, 76]. Die daraus hervorgehenden Werte lassen außerdem nur grob den erwarteten Trend erkennen.

Für den beobachteten Verlauf der Schwingungsfrequenzen werden verschiedene Erklärungsansätze diskutiert. Zum einen die Kompression der PO_4 -Tetraeder [61, 77, 78], was rein der Auswirkung einer P-O-Verkürzung entsprechen würde. Zum anderen eine allgemeine Kontraktion des Kristallgitters oder ein deutlicher Einfluss des Ln -Kations bzw. der LnO_i -Polyeder [79–81]. Ebenso wird ein steigender Polarisierungseffekt e/r^2 des Kations in Betracht gezogen, wobei e die formale Kationenladung und r der Kationenradius ist [60, 82]. Die zuvor zitierten Arbeiten beziehen sich im Allgemeinen auf Ln -Phosphat-Endglieder. Spektroskopische Untersuchungen an LnPO_4 -Mischkristallen sind hingegen kaum bekannt (z. B. [57, 83]).

Für den metastabilen Tb-Monazit existieren IR-Banden-Daten [60, 75]. IR-Spektren und zugehörige Daten des Dy-Monazits sind hingegen nicht bekannt. Ebenfalls wurden bisher keine Raman-Spektren unter Standardbedingungen der beiden metasta-

bilen Tb-/Dy-Monazit-Phasen veröffentlicht.

Monazit im Vergleich zu Rhabdophan und Xenotim

Bei einigen Monazit-Synthesen wie der Präzipitation in wässrigen Lösungen (siehe Kap. 2.2) entsteht zunächst ein hydratisiertes Zwischenprodukt, der Rhabdophan $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mit einem Kristallwasseranteil von $x \approx 0,5\text{--}1$, welcher durch anschließende thermische Behandlung in die Monazit- bzw. Xenotim-Struktur überführt werden kann [69, 84]. Für den Rhabdophan wird sowohl die Kristallstruktur mit der hexagonalen Raumgruppe $P6_222$ (Nr. 180) als auch die mit der ähnlichen trigonalen Raumgruppe $P3_121$ (Nr. 152) diskutiert [38, 51, 85–88] (siehe Abb. 2.5). Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie lassen sich die genannte hexagonale und trigonale Symmetrie nicht unterscheiden, da sie die gleichen Reflektionsbedingungen aufweisen. Sowohl die Schraubenachse 3_1 als auch 6_2 führt zu einer seriellen Auslöschung der Reflexe $00l$ für $l \neq 3n$. Einkristalle einer Rhabdophan-Phase wurden bisher nicht untersucht. Mayence et al. [89] nutzen neben der Röntgenbeugung „Electron Diffraction Tomography“ (EDT) und ermitteln die hexagonale Raumgruppe $P6_222$. Zur Unterscheidung der hexagonalen und trigonalen Symmetrie eignet sich z. B. die IR-Spektroskopie. Während für die trigonale Symmetrie alle vier Normal-schwingungen des PO_4 -Tetraeders IR-aktiv sind, sind für die hexagonale lediglich die antisymmetrischen Schwingungen ν_3 und ν_4 zu erwarten [59, 60, 88]. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von Mesbah et al. [90] wird Sm-Rhabdophan mit der Formel $\text{SmPO}_4 \cdot 0,667\text{H}_2\text{O}$ zudem in der monoklinen Symmetrie $C2$ beschrieben.

Da der Kristallwasseranteil der hydratisierten Phase variieren kann und somit auch die Kristallstruktur, nimmt das Zwischenprodukt Einfluss auf die Bildung des End-

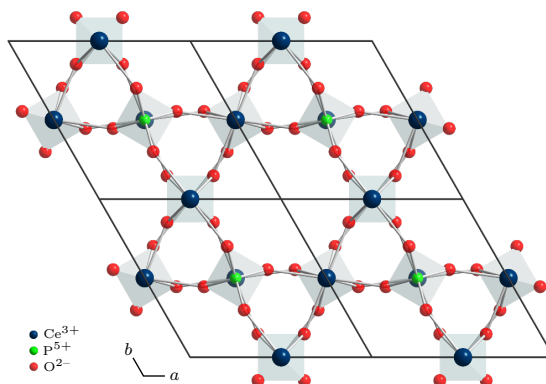


Abb. 2.5: Rhabdophan-Struktur ohne Kristallwasser mit der Raumgruppe $P6_222$ in Blickrichtung parallel $[001]$ am Beispiel des CePO_4 -Modells nach Mooney [85].

produktes. Dies gilt insbesondere für die schwereren Lanthanoide Gd-Lu. Für diese können z. B. zusätzlich die monokline Weinschenkit-Struktur mit $\text{LnPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und zudem eine orthorhombische $\text{DyPO} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ -Phase auftreten, welche bei der thermischen Behandlung i. d. R. in die Xenotim-Phasen umgewandelt werden [91, 92]. Untersuchungen des Fällungsproduktes leisten daher einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Kristallstrukturen des dehydratisierten Phosphats.

In der Regel liegt für dehydratisierte Ln -Phosphate mit großen Lanthanoiden (La-Gd) die Monazit- und mit kleinen (Tb-Lu) die Xenotim-Kristallstruktur vor. Der Xenotim kristallisiert in einem tetragonalen Kristallsystem, welches isostrukturell mit dem des Zirkons ist (RG: $I 4_1/amd$, Nr. 141) (siehe Abb. 2.6).

Die Kristallstruktur von Monazit und Xenotim bilden ähnliche $\text{LnO}_i\text{-PO}_4$ -Ketten entlang [001] aus. Isolierte PO_4 -Tetraeder existieren in (100) Ebenen beider Kristallstrukturen, wobei diese im Monazit um $2,23 \text{ \AA}$ in [010] und $\frac{1}{2}a \cos \beta = 0,79 \text{ \AA}$ in [001] sowie durch eine geringe Rotation um [001] verschoben sind gegenüber der Xenotim-Struktur [24]. Die unterschiedlichen Polyeder-Tetraeder-Ketten sind in Abbildung 2.7 jeweils mit Blickrichtung entlang der b -Achse dargestellt. Den entscheidenden Unterschied zwischen Monazit und Xenotim bilden die Polyeder, welche sich um das Ln -Kation aufspannen. Im Xenotim ist das Ln -Kation regelmäßig von acht Sauerstoff-Atomen umgeben. Aufgrund der größeren Ln -Kationen in der Monazit-Struktur kann ein zusätzliches Sauerstoffatom gebunden werden, was zur neunfachen Koordination führt. Im Monazit existieren zwei unterschiedliche Ln-P -Abstände innerhalb der Polyeder-Tetraeder-Ketten, während im höher symmetrischen Xenotim nur ein Ln-P -Abstand vorliegt [24]. Die Polyeder im Xenotim haben geringere Aus-

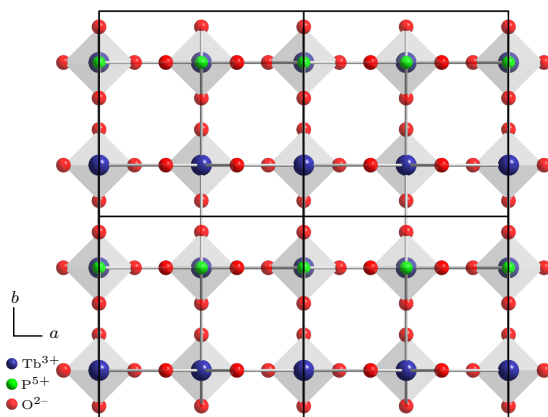


Abb. 2.6: Xenotim-Struktur mit der Raumgruppe $I 4_1/amd$ mit Blickrichtung parallel [001] am Beispiel des TbPO_4 -Modells nach Ni et al. [24].

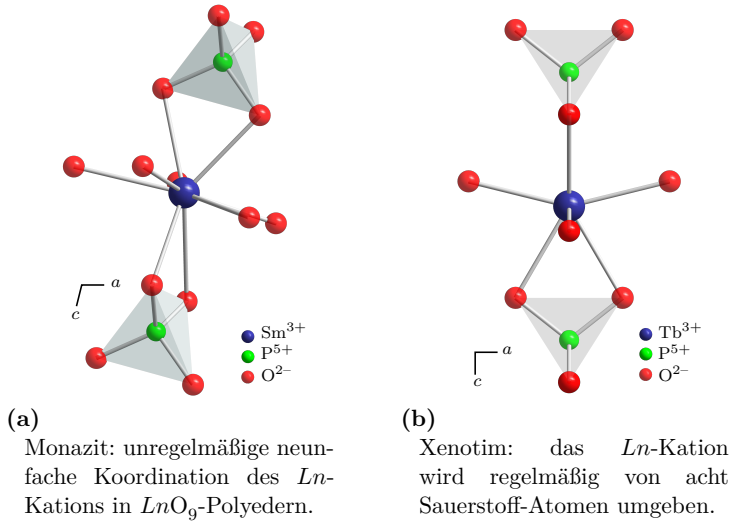


Abb. 2.7: Verknüpfung der LnO_i -Polyeder mit PO_4 -Tetraedern zu Ketten entlang $[001]$ im Monazit und Xenotim, Blickrichtung jeweils parallel $[010]$.

maße als im Monazit. Obwohl in beiden Kristallstrukturen vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vorliegen und der Xenotim die Lanthanoide mit kleineren Ionenradien eingebaut werden, weist der Xenotim ein größeres Zellvolumen auf als der Monazit, was zu Totvolumen in der Kristallstruktur führt [24].

Die irreguläre Koordination des Ln mit Sauerstoff-Atomen im Monazit ermöglicht diesem eine hohe chemische Variabilität und verleiht der Kristallstruktur eine hohe Flexibilität [30, 93]. Dies ist ein entscheidender Aspekt für den Einsatz des Monazits als Immobilisierungsmatrix für minore Actinoide sowie Plutonium.

Es existieren nur wenige umfassende Arbeiten zu Phasenbeziehungen zwischen Ln -Monazit und Ln -Xenotim. In der Arbeit von Gratz und Heinrich [94] wird eine Mischungslücke für das System CePO_4 - YPO_4 ermittelt. Des Weiteren wurde ein Phasendiagramm für das ternäre System CePO_4 - GdPO_4 - YPO_4 für Temperaturen $\geq 500^\circ\text{C}$ erstellt [95]. Während sowohl zwischen GdPO_4 und YPO_4 als auch zwischen GdPO_4 und CePO_4 eine nahezu vollständige Mischbarkeit angegeben wird, zeigt sich eine große Mischungslücke zwischen den Komponenten CePO_4 und YPO_4 . Strukturelle Untersuchungen an den Mischkristallsystemen $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{PO}_4$, $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ sowie $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ hat van Emden et al. [96] durchgeführt. In die Nd-Monazit-Struktur können bei einer Temperatur von 1200°C bis 30 mol% Y und ca. 12 mol% Yb eingebaut werden. Der Einbau von Y in La-Monazit gelingt bis knapp

20 mol%, in Sm-Monazit ungefähr bis 25 mol%. Die Löslichkeit von Y in LaPO_4 steigt bei 1590 °C auf ca. 40 mol% an. Dies geht einher mit Beobachtungen von Mogilevsky et al. [97], nachdem die Löslichkeit von Y in La-Monazit von ca. 12 mol % bei 1000 °C auf ca. 42 mol% bei 1600 °C ansteigt.

Mischungslücken verschiedener Ln -Monazite und YPO_4 / YbPO_4 / TbPO_4 / DyPO_4 wurden von Mogilevsky [98] berechnet. Das System SmPO_4 - DyPO_4 zeigt beispielsweise bei 1600 °C eine Mischungslücke zwischen $\sim 42,5$ -66 mol% Dy, während diese im System EuPO_4 - TbPO_4 zwischen $\sim 52,5$ -63 mol% Tb vorliegt. Ln :Tb-Phosphate im Verhältnis 1:1 mit $Ln = \text{Ce}, \text{Nd}$ und Sm kristallisieren in der Monazit-Struktur [99, 100].

Phasenbeziehungen bei hohen Drücken

Zur Darstellung von Phasenumwandlungen in ABX_4 -Verbindungen in Abhängigkeit des Drucks entwickelte Fukunaga und Yamaoka [101] ein Klassifikations-Diagramm. Daraus ging das „Bastide“-Diagramm hervor [102], welches auf verschiedene Weise modifiziert wurde [103, 104]. Das von Hay et al. [104] modifizierte „Bastide“-Diagramm ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die aufgetragenen Radienverhältnisse r_B/r_X und r_A/r_X steigen i. A. beide mit dem Druck an. Hieraus lassen sich Phasenstabilitäten in Abhängigkeit der Radienverhältnisse und des Drucks entlang einer Südwest-Nordost-Richtung ansehen.

Die Druckbeständigkeit von Monazit-Endgliedern wurde ebenfalls untersucht. Dabei stellt Lacomba-Perales et al. [105] mittels *in situ* XRD eine Phasenumwandlung für LaPO_4 bei 26,1 GPa fest, bei der die Kristallstruktur des Baryt-Typs (RG: $Pbnm$, Nr. 62) erhalten wird. Die anderen in der genannten Arbeit untersuchten monoklinen Ln -Phosphate ($Ln = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) bleiben innerhalb dem experimentell untersuchten Druckbereich bis 30 GPa stabil. Zusätzliche Raman spektroskopische Daten hat Huang et al. [106] für Hochdruck-Experimente an CePO_4 -Einkristallen demonstriert. Bis zur durchgeführten Druckerhöhung von 20 GPa kann keine Phasentransformation beobachtet werden, jedoch eine Verzerrung der Struktur bei ca. 11,5 GPa. Ebenfalls in der Monazit-Kristallstruktur liegt der Krokoit PbCrO_4 vor, in welchem strukturelle Veränderungen, jedoch innerhalb der monoklinen Kristallklasse beobachtet werden [107].

Die Xenotim-Struktur (isostrukturell mit der Zirkon-Struktur) ist weitaus weniger Hochdruck-stabil. Experimente zeigen den Übergang von SmVO_4 -Zirkon in die Scheelolith-Struktur (RG: $I4_1/a$, Nr. 88) und von PrVO_4 -Zirkon in die Monazit-Struktur

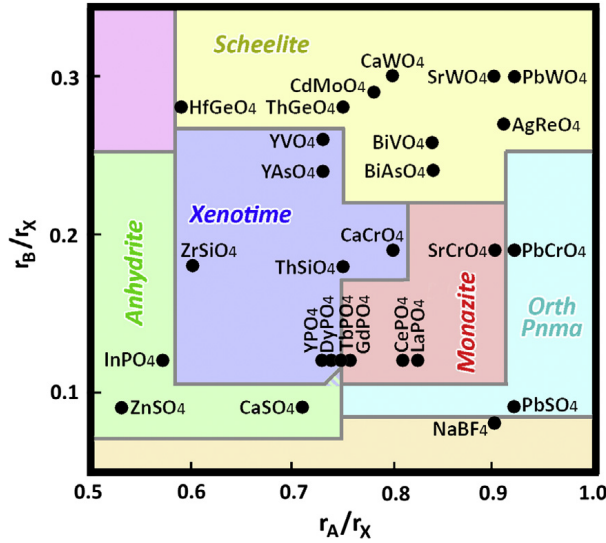


Abb. 2.8: Modifiziertes „Bastide“ Diagramm für Verbindungen des Typs ABX_4 . Mit zunehmendem Druck steigt sowohl das Verhältnis r_A/r_X als auch r_B/r_X , weshalb Phasentransformationen in Abhängigkeit des Drucks ungefähr entlang einer Südwest-Nordost-Richtung verlaufen (Abb. entnommen aus Hay et al. [104]).

[108]. Für die Strukturen der Verbindungen $ScPO_4$ -Xenotim und YPO_4 -Xenotim können ebenfalls Phasentransformationen in die Scheelit-Struktur (> 30 GPa) beobachtet werden, diese verlaufen jedoch über einen Zwischenschritt in dem eine Monazit-Struktur vorliegt [109]. Der Übergang von YPO_4 -Xenotim in den Monazit bei < 30 GPa wird ebenfalls von Lacombe-Perales et al. [105] festgestellt. Stavrou et al. [110] und Tatsi et al. [111] befassen sich zudem mit dem $TbPO_4$ -Endglied des Xenotim-Typs unter hohem Druck. Hier wird eine Phasentransformation bei ca. 9,5 GPa vom Xenotim in den Monazit beschrieben. Die Arbeit von López-Solano et al. [48] kann dies mit einem Phasenumwandlungs-Druck von ca. 9,8 GPa bestätigen. Die dort berechnete zweite Transformation von Monazit in die Scheelit-Struktur bei 15,5 GPa konnte experimentell jedoch nicht verifiziert werden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass in den Arbeiten von López-Solano et al. [48], Stavrou et al. [110], Tatsi et al. [111] Teile des selben $TbPO_4$ -Einkristalls verwendet wurden. Hochdruck-Untersuchungen zu Mischkristallen liegen, soweit bekannt, weder für Monazit- noch für Xenotim-Phasen vor.

Einbau von Actinoiden

In der Natur zeigt Monazit den möglichen Einbau gewisser Mengen an Th und U in seine Kristallstruktur. Hierbei ist zu beachten, dass Th sowie U vierwertig vorliegen im Gegensatz zu den dreiwertigen Lanthanoiden in $LnPO_4$. Daher ist ein Ladungsausgleich erforderlich, welcher sich auf unterschiedliche Weise realisieren lässt. Zum einen kann dieser durch simultanen Einbau von (Th,U) und Ca auf der Kationenposition erzielt werden mit $(Th,U) \uparrow + Ca^{2+} \rightleftharpoons 2 Ln^{3+}$ (Einbau einer „Cheralith“-Komponente $CaTh(PO_4)_2$). Zum anderen kann dieser durch gekoppelten Ersatz von $(Th,U) \uparrow + Si^{4+} \rightleftharpoons Ln^{3+} + P^{5+}$ erfolgen (Einbau einer „Huttonit“-Komponente $ThSiO_4$). In der Natur dominiert der Ladungsausgleich mit Hilfe von zweiwertigem Ca [12]. Bei synthetischen Phasen gestaltet sich der Einbau von Si^{4+} ebenfalls als deutlich schwieriger [112–114].

In synthetische Monazit-Keramiken können zur Immobilisierung verschiedene Actinoide (An) (wie z. B. U, Pu und die minoren Actinoide) inkorporiert werden. Da die Ionenradien der Kationen Einfluss auf die Kristallstruktur der Phosphate nehmen, müssen diese auch bei Substitutionen berücksichtigt werden. In der Tabelle 2.3 sind die effektiven Ionenradien verschiedener Ln - und An -Kationen in neunfacher Koordination wie in der Monazit-Struktur aufgelistet. Gerade für die minoren Actinoiden sowie für Pu liegen jedoch keine Angaben zu Ionenradien mit Koordinationszahl $KZ = 9$ vor, sondern lediglich für $KZ = 6$ oder evtl. auch $KZ = 8$. Daher wurden von den relevanten Ln und An alle Ionenradien mit vorhandenen Koordinationen ($KZ = 6, 8, 9$) zusammen getragen und über deren gemittelte Differenzen zur jeweils anderen Koordinationszahl die fehlenden Ionenradien mit $KZ = 9$ abgeschätzt. Grundsätzlich ähneln sich die Ionenradien der Lanthanoiden und Actinoiden, was den Einbau von An -Kationen in die Monazit-Struktur ermöglicht. Wie die Kationenradien der Lanthanoide, variieren auch die der Actinoide in einem gewissen Bereich, was beim Einbau von An in die Ln -Phosphate beachtet werden muss. Allerdings müssen auch gemittelte Kationenradien bei gekoppelten Substitutionen wie $2Ln^{3+} \rightleftharpoons An^{4+} + Ca^{2+}$ berücksichtigt werden. Die gemittelten Ionenradien entsprechen in etwa denjenigen der Ln -Kationen Sm-Dy. Demnach können die Ionenradien in den Grenzbereich geraten, in dem die bevorzugte Kristallstruktur von Monazit zu der des Xenotims wechselt. Dies trifft z. B. für den Einbau von Pu^{4+} und für Np^{4+} zu.

Die dreiwertigen minoren Actinoide, wie Am, Cm und Bk können direkt ohne Ladungsaustausch das Lanthanoid in der Kristallstruktur von Monazit substituieren

Tab. 2.3: Effektive Ionenradien (r) in Ångström für ausgewählte Ln und An in neunfacher Koordination. Werte mit * wurden anhand von Shannon [25] vorhandener Daten abgeschätzt.

Ln^{3+}	$r(Ln^{3+})$	An^{3+}	$r(An^{3+})$	An^{4+}	$r(An^{4+})$	$r(\frac{An^{4+}+Ca^{2+}}{2})$
La	1,216					
Ce	1,196					
		Np	1,182*			
Pr	1,179	Pu	1,172*			
Nd	1,163					
		Am	1,144*			
		Cm	1,142*			
Sm	1,132	Bk	1,132*	Th	1,090	1,135
Eu	1,120	Cf	1,122*			
				U	1,050	1,115
Gd	1,107			Np	1,034*	1,107*
Tb	1,095			Pu	1,014*	1,097*
Dy	1,083			Bk	0,984*	1,082*

[115–120]. Dreiwertiges Pu bildet ebenfalls als $PuPO_4$ die Monazit-Struktur (z. B. [115]). Für den Einbau der vierwertigen Actinoide Pu und Np in eine Monazit-Keramik könnte eine der oben genannten Substitutionsreaktionen verwendet werden. Als Surrogat für tetravalente Actinoide kann Ce^{4+} verwendet werden. Während Pepin et al. [121] der Versuch der gekoppelten Substitution von $Ln^{3+} + P^{5+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + Si^{4+}$ in Ln -Monazite misslang, konnte vierwertiges Ce über den gekoppelten Einbau mit Ca^{2+} das Ln -Kation in Monazit ersetzt werden. Die „Cheralith“-Substitution mittels Ca^{2+} wurde ebenfalls für den Einbau von tetravalenten Actinoiden in Monazit genutzt. Zellparameter bzw. z. T. vollständige Kristallstrukturdaten aus Strukturverfeinerungen liegen für die Verbindungen $CaTh(PO_4)_2$, $CaU(PO_4)_2$ sowie $CaNp(PO_4)_2$ vor [12, 73, 122–127]. Kristallstrukturdaten für Cheralith-Verbindungen mit Pu^{4+} liegen ebenfalls vor [122, 124, 128], jedoch wurde bisher keine 1:1-Substitution von $Ca(II):Pu(IV)$ realisiert.

Der Monazit bietet somit flexible Substitutionsmöglichkeiten für Actinoide verschiedener Wertigkeiten. Aufgrund der möglichen gekoppelten Substitutionen können zusätzlich zu den bereits erwähnten tri- und tetravalenten Actinoiden theoretisch auch weitere Radionuklide in die Kristallstruktur eingebaut werden, z. B. zweiwerti-

ge Spaltprodukte wie Sr oder Ba [9, 129].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die möglichen Monazit-Endglieder hergestellt und charakterisiert. Der Schwerpunkt wurde jedoch auf Samarium-basierte Monazit-Keramiken gelegt. Mit der Ordnungszahl $Z = 62$ befindet sich Sm inmitten des Stabilitätsbereichs der Monazit-Phasen ($Z(\text{La}) = 57$ bis $Z(\text{Gd}) = 64$). Demnach liegt ebenfalls der Kationenradius des Sm mit $1,132 \text{ \AA}$ in neunfacher Koordination relativ weit ab eines Bereichs in der sich die Kristallstruktur ändert. Aufgrund dessen kann Sm relativ variabel durch andere Kationen ausgetauscht werden, was für den Einbau von Radionukliden entscheidend ist. Die meisten Lanthanoide und so auch das Sm haben als stabilste Oxidationsstufe +III und im Gegensatz zu anderen Lanthanoiden ist das Sm nicht leicht in eine andere Oxidationsstufe zu überführen. Dies ist vorteilhaft, um z. B. die Bildung von Oxiden zu vermeiden, was die Eigenschaften der Keramik deutlich beeinträchtigen würde. Die Monazite sind im Allgemeinen sehr hoch schmelzende Verbindungen mit Schmelztemperaturen bis über 2000°C [130]. Das SmPO_4 besitzt innerhalb der Reihe jedoch den niedrigsten Schmelzpunkt von 1916°C [130]. Aufgrund der Abhängigkeit zwischen Schmelz- und Sintertemperatur, kann durch das SmPO_4 die Sintertemperatur verhältnismäßig niedrig gehalten werden.

Auf Basis des Sm-Monazits wurden Fremdkationen in die Kristallstruktur eingebaut. Hierfür wurden die Lanthanoide Cer und Terbium gewählt. Dreiwertiges Cer dient als Surrogat verschiedener trivalenter minorer Actinoide oder auch für Pu^{3+} . Eine komplette Mischkristallreihe der beiden Monazit-Endglieder SmPO_4 und CePO_4 wurde charakterisiert. Terbium wurde gewählt, um den Einfluss auf die Monazit-Struktur beim Einbau eines Kations, das eigentlich zu klein ist für das Kristallgitter, zu untersuchen. Nach der thermodynamisch stabilen Monazit-Reihe, stellt Tb das erste Element der Xenotim-Reihe LnPO_4 mit $\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$ dar, so dass das TbPO_4 -Endglied in der Regel in der tetragonalen Xenotim-Struktur kristallisiert. Da die Ionenradien beim Einbau tetravalenter Actinoide in diesen Bereich reichen können, ist es wichtig zu erfahren, inwieweit die Kristallstruktur des Monazits Flexibilität und Beständigkeit zeigt und welche Konsequenz das Vorliegen der Xenotim-Struktur hätte.

2.1.2 Strahlenschäden

Bei der Anwendung einer Keramik als nukleare Entsorgungsmatrix für minore Actinoide und Pu, sollte diese möglichst beständig gegenüber ionisierender Strahlung sein, da die inkorporierten Nuklide radioaktiv zerfallen. Beim radioaktivem Zerfall der eingebauten Radionuklide treten verschiedene Strahlungsarten und damit verbundene Wechselwirkungen mit der Festkörpermatrix auf. α -, β -, γ -Strahlung sowie Rückstoß-Kerne wechselwirken mit den Elektronen und Atomkernen der sie umgebenden Festkörpermatrix. Die verschiedenen Strahlungsarten und deren Auswirkungen in Materialien sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Die Auswirkungen von β - und γ -Strahlung in Festkörpern sind relativ gering. Die beim β -Zerfall ausgesendeten Teilchen (Elektronen bzw. Positronen) haben eine zu geringe Masse und die entstehenden Rückstoß-Kerne eine zu geringe Energie, als dass signifikante Schäden durch sie hervorgerufen werden könnten. Erhebliche Defekte durch γ -Strahlen entstehen nur in Materialien, die besonders sensibel gegenüber Schäden sind, die durch hochenergetische Photonen generiert werden [131]. Dies trifft jedoch nicht auf keramische Abfallformen wie die des untersuchten Monazit-Typs zu.

Tab. 2.4: Strahlenarten und ihre Wechselwirkung (WW) bzw. Effekte in kristallinen Festkörpern [22, 131].

Teilchen	Reichweite	Energie	Effekte im Material
α -Partikel	wenige μm	$\sim 4\text{-}6\text{ MeV}$	hptsl. WW mit e^- $\mapsto$ Ionisierungsprozesse, T -Erhöhung im Material $\Rightarrow$ geringe Schäden $(\sim 200\text{ Verschiebungen})$
α -Rückstoß-Kerne	$< 100\text{ nm}$	$\sim 100\text{ keV}$	hptsl. WW mit Atomkernen $\mapsto$ ballistische Prozesse, Kollisionskaskaden $\Rightarrow$ deutliche Defekte $(> 1000\text{ Verschiebungen})$
β -Partikel	wenige mm	wenige 100 keV	hptsl. WW mit e^- $\mapsto$ Ionisierungsprozesse $\Rightarrow$ keine signifikanten Schäden
γ -Strahlen	einige cm	wenige 100 keV	hptsl. WW mit e^- $\mapsto$ Ionisierungsprozesse $\Rightarrow$ keine signifikanten Schäden

Für keramische Matrizen zur Immobilisierung von langlebigen Actinoiden (wie z. B. U, Np, Pu, Am oder Cm) ist der radioaktive α -Zerfall entscheidend, der α -Teilchen, Rückstoß-Kerne und in geringem Maße γ -Strahlen frei setzt [22]. Jeder α -Zerfall setzt α -Partikel mit Energien zwischen 4 und 6 MeV frei und produziert einen Rückstoß-Kern mit kinetischen Energien von ~ 100 keV [131]. Die α -Partikel selbst haben eine Reichweite von wenigen Mikrometern und wechselwirken im Wesentlichen mit den Elektronen im Material, was zu weniger als 200 Atomverschiebungen führt. Der Rückstoßkern hat zwar durch seine deutlich geringere Energie lediglich eine Reichweite von unter 100 Nanometern, ruft jedoch mit seinen Kollisionskaskaden über tausend Atomverschiebungen pro Ereignis und somit signifikante Schäden im Material hervor [132]. Beim Energieübertrag von einem Rückstoß-Kern auf einen weiteren Kern durch einen ballistischen Prozess werden lokale Schäden in der Kristallstruktur ausgelöst, die zur teilweisen oder völligen Amorphisierung führen können. Die Amorphisierung in kristallinen Keramiken erfolgt in der Regel heterogen und wird durch verschiedene Prozesse herbeigeführt wie a) direkt durch die Kollisionskaskade des Rückstoß-Partikels („direct-impact“), b) der lokalen Akkumulation von Defekten hoher Konzentration durch Überlappen mehrerer Kollisionskaskaden („cascade-overlap“) sowie c) einer Kombination verschiedener Prozesse [22, 133].

Die interne Strahlendosis, der ein Mineral oder auch eine Radionuklid enthaltende Matrix ausgesetzt ist, wird üblicherweise in Verschiebungen pro Atom („displacements per atom“ D_{dpa}) angegeben:

$$D_{\text{dpa}} = \frac{D_{\alpha} \cdot M \cdot n_{\alpha}}{n \cdot N_{\text{A}}}. \quad (2.2)$$

Hierbei ist D_{α} die Dosis des α -Zerfalls in α -Zerfällen / g, M das Molekulargewicht des Minerals / der Matrix in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, n_{α} die durchschnittliche Anzahl an Verschiebungen pro α -Zerfall, n die Zahl der Atome pro Formeleinheit und N_{A} die Avogadro-Konstante.

Je nach Zusammensetzung und Kristallstruktur verhalten sich keramische Materialien unterschiedlich gegenüber ionisierender Strahlung. Während z. B. Zirkone (ZrSiO_4), Xenotime ($(\text{Y,Tb-Lu})\text{PO}_4$) und Monazite ($(\text{La-Gd})\text{PO}_4$) amorphisiert werden [134], wandeln sich Zr-basierte Pyrochlore ($\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) von einer kubischen Fluorit- in eine kubische Defekt-Fluorit-Struktur um [135].

Die Amorphisierung unterschiedlicher Kristallstrukturen hängt von der Temperatur ab. Oberhalb einer spezifischen kritischen Temperatur (T_{krit}) kann die Kristallstruk-

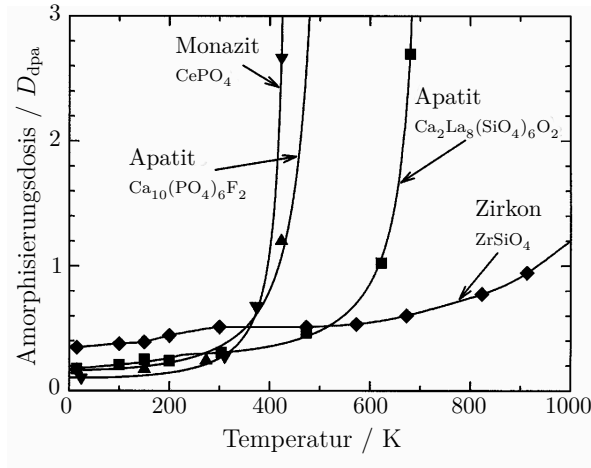


Abb. 2.9: Abhängigkeit der Amorphisierungsdosis von der Temperatur unterschiedlicher Phosphat- und Silicat-Phasen. (Abb. modifiziert nach Weber et al. [22]).

tur nicht mehr amorphisiert werden, da das Kristallgitter schneller rekristallisiert als es zerstört wird. Abbildung 2.9 zeigt die für eine vollständige Amorphisierung verschiedener Minerale erforderliche Dosis in Abhängigkeit von der Temperatur. Die kritische Temperatur ist hierbei für die Phosphate deutlich niedriger als für die Silicate. Die kritische Amorphisierungstemperatur für Ce-Monazit liegt demnach bei ca. 400 K. Die kritischen Amorphisierungstemperaturen variieren mit der Zusammensetzung des Monazits [136] (siehe Abb. 2.10). LaPO_4 hat mit Abstand die niedrigste kritische Temperatur von ca. 330 K, wohingegen die für GdPO_4 ca. 485 K beträgt. SmPO_4 weist eine kritische Temperatur von ca. 470 K auf.

Das Rekristallisationsvermögen des mit Zirkon isostrukturellen Xenotims liegt zwischen dem des Monazits und des Zirkons. Die kritischen Temperaturen der Ln -Xenotime mit $Ln = \text{Tb-Lu}$ liegen ungefähr zwischen 545 und 580 K [136].

Für das unterschiedliche Rekristallisationsverhalten von Phosphaten gegenüber Silicaten spielen die verschiedenen Anionen-Tetraeder eine entscheidende Rolle. Im Gegensatz zu LnPO_4 , in denen die PO_4 -Tetraeder im Wesentlichen erhalten bleiben, zersetzt sich ZrSiO_4 bei der Amorphisierung in ZrO_2 - und SiO_2 -Einheiten [137]. Dies wirkt sich günstig auf das Rekristallisationsverhalten des Monazits aus. Allerdings können SiO_4 -Tetraeder in der Monazit-Struktur vorkommen, wenn ein vierwertiges Actinoid durch den gezielten gekoppelten Ersatz mit Hilfe von Si an der P-Position eingebaut werden soll.

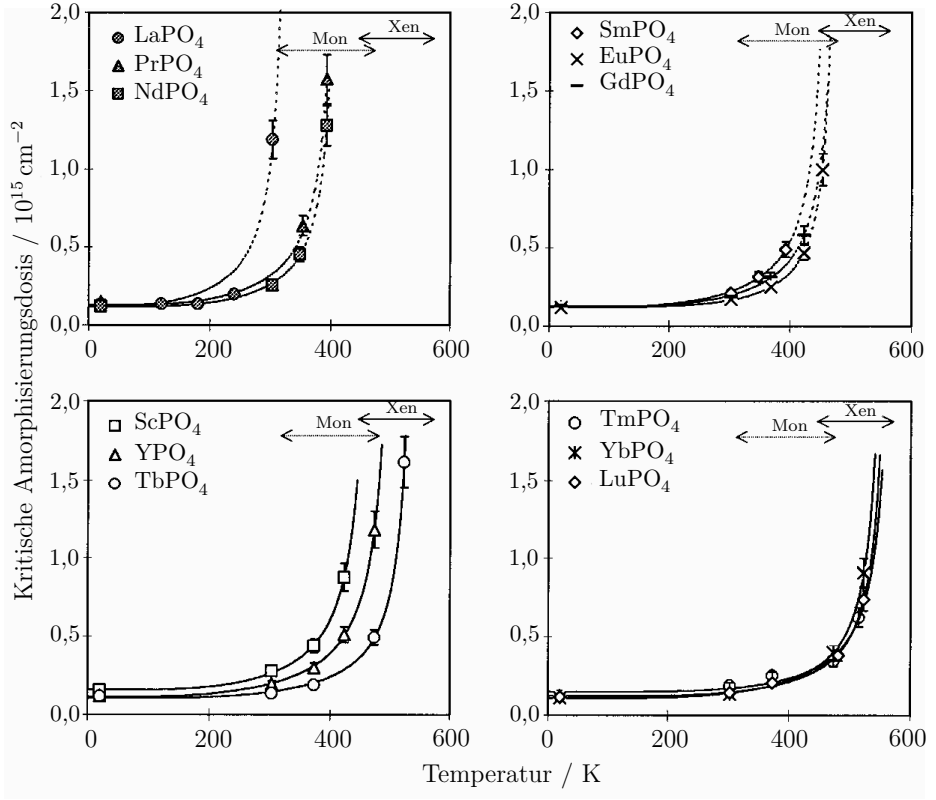


Abb. 2.10: Abhängigkeit der Amorphisierungsdosis von der Temperatur unterschiedlicher Monazit- und Xenotim-Phasen. (Abb. modifiziert nach Meldrum et al. [136]).

Die Strahlenresistenz keramischer Abfallformen kann experimentell auf unterschiedliche Weise untersucht werden. Zum einen können direkt relativ kurzlebige α -strahlende Radionuklide (wie ^{244}Cm ($t_{1/2} = 18,1\text{ a}$), ^{238}Pu ($t_{1/2} = 87,7\text{ a}$)) in die Kristallstruktur der keramischen Abfallform eingebaut werden und zum anderen kann das Material von außen mit geladenen Teilchen (z. B. Protonen, α -Teilchen, Ionen wie Au, Kr) oder Neutronen bestrahlt werden (siehe Abb. 2.11). Die Inkorporation von Actinoiden und deren radioaktiver Zerfall stellt die realistischste Methode zur Simulation von Strahlenschäden dar [132, 138–140]. Diese Experimente sind jedoch nicht einfach handhabbar und benötigen mehrere Jahre zur beobachtbaren Akkumulation von Strahlenschäden. Daher wird häufig auf die Simulation mittels Ionenbeschuss zurück gegriffen [10, 132, 141, 142].

Die externe Bestrahlung kann unterteilt werden in den Beschuss mit leichten α -

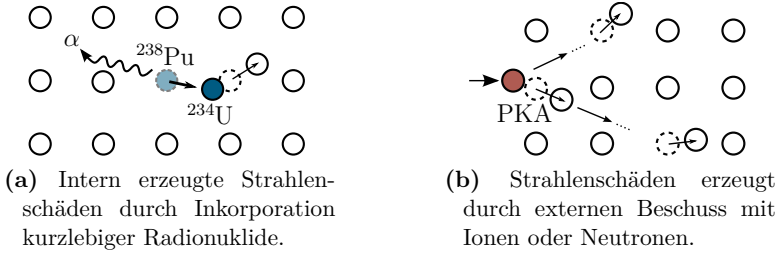


Abb. 2.11: Experimentelle Simulation von Strahlenschäden in Festkörpermatrizes.

Partikeln und den Beschuss mit Schwerionen. Während α -Teilchen eher die elektronischen Effekte im Material simulieren, beschreiben die Wechselwirkungen der Schwerionen mit dem Material hauptsächlich die Auswirkungen von schweren Rückstoßkernen [11, 132, 143].

Um Dosiswerte aus Gleichung 2.2 für inkorporierte Radionuklide mit denen aus Ionen-Bestrahlungsexperimenten vergleichen zu können, kann mit Hilfe folgender Formel ebenfalls die Dosis D_{dpa} berechnet werden:

$$D_{\text{dpa}} = \frac{J \cdot F}{\rho_{\text{At}}}. \quad (2.3)$$

Hierbei sind J die Verschiebungen („displacements“) pro Ion und Target-Tiefe, F ist die gewählte Fluenz und ρ_{At} die Atomdichte. Die Variable J lässt sich mittels Computersimulationen von Strahlenschäden ermitteln.

Zur computergestützten Simulation von Strahlenschäden in Festkörpern stehen verschiedene Computerprogramme zur Verfügung wie z. B. *SRIM* [144, 145], *Marlowe* [146, 147], *DART* [148, 149]. Diese basieren auf Monte-Carlo-Simulationen und der so genannten „binary collision approximation“.⁵ Zudem sind in den letzten Jahren auch molekulardynamische Simulationen („MD-Simulationen“) zu Strahlenschäden in Festkörpern angewendet worden [150].

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Softwarepaket *SRIM* beinhaltet im Wesentlichen die zwei Bestandteile *SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter* und *TRIM: The Transport of Ions in Matter*. Während mit *SRIM* berechnet werden kann, wie weit ein bestimmtes Ion in eine nach Zusammensetzung und Dichte beschriebene Materie eindringt, kann mit *TRIM* simuliert werden, wie sich die Ionen

⁵ Annahme, dass Kollisionen zwischen Atomen elastischen Stößen ähnlich dem „Billard-Prinzip“ entsprechen.

in der Materie ausbreiten und welche Wechselwirkungen mit Elektronen und Atomkernen auftreten. Hierzu stehen verschiedene Simulationsoptionen zur Verfügung, folgende sind im Rahmen dieser Arbeit von Relevanz:

1. Ionenverteilung und schnelle Schadens-Berechnung („Kinchin-Pease quick calculation“ (KP)) und
2. detaillierte Berechnung mit allen Kollisionskaskaden („full cascade calculation“ (FC)).

Mit der „Kinchin-Pease“-Formel 2.4 [151] sowie der modifizierten „Kinchin-Pease“- bzw. der „Norgett Robinson Torrens“ (NRT)-Gleichung 2.5 [152] lassen sich die Anzahl der erzeugten Leerstellen anhand der Energiedeposition errechnen.

$$N_d = \frac{E_{\text{dam}}}{2 \cdot E_d} \quad (2.4)$$

$$N_d = \frac{0,8 \cdot E_{\text{dam}}}{2 \cdot E_d} \quad (2.5)$$

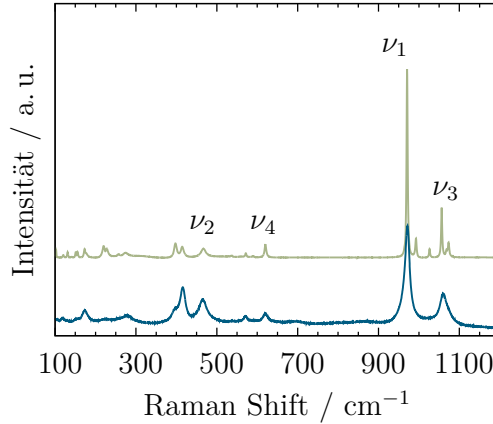
Hierbei ist N_d die Anzahl an Leerstellen und E_{dam} die in das Material eingetragene Energie, die den Schaden hervor ruft. E_d ist die so genannte „Verschiebungs-Energie“ („displacement energy“), bei der es sich um die Energie handelt, die mindestens aufgewendet werden muss, um ein Atom von seinem Gitterplatz dauerhaft zu verschieben.

Im Falle der KP-Option werden in *SRIM* lediglich erzeugte Leerstellen berechnet, wohingegen die FC-Option die Verschiebungen („displacements“) von Target-Atomen und die dabei wiederbesetzten Gitterplätze („replacements“) berechnet. Die Leerstellen („vacancies“) ergeben sich dann aus den durch das auftreffende Ion bewirkten Auslenkungen abzüglich der Austausch-Kollisionen, bei denen eine Leerstelle direkt wieder besetzt wird:

$$\text{„vacancies“} = \text{displacements} - \text{replacements“}.$$

Schädigungen im Material durch Strahlenschäden beim Einbau von Actinoiden bzw. von natürlichen Proben oder nach Bestrahlung können z. B. durch Betrachtung der Nahordnung anhand der Raman-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Schwingungen des PO_4 -Tetraeders reagieren sensitiv auf Unordnung in der Kristallstruktur, was im Wesentlichen einhergeht mit einer Abnahme der Intensität, Verschiebungen der Schwingungsbanden (i. d. R. zu kleineren relativen Wellenzahlen) und Vergrößerung der Banden-Halbwertsbreite [12, 73, 77, 83, 117, 122, 153–156].

Abb. 2.12: Monazit-Raman-Spektren von synthetischem CePO_4 (oben) und einer natürlichen Th-haltigen Ce-Monazit-Probe aus Tsaratanana, Madagaskar (unten).



Picot et al. [11] stellt zwar in Raman-Spektren bestrahlter Monazite nahezu keine Veränderungen der Schwingungsbanden fest und schließt daraus, dass die PO_4 -Tetraeder bei der Amorphisierung nicht beeinträchtigt werden. Dies wird entkräftet von Nasdala et al. [156], in deren Untersuchungen die Rolle der Probendicke für die Detektion von Strahlenschäden mittels Raman-Spektroskopie aufgezeigt wird.

Das Raman-Spektrum einer synthetischen CePO_4 -Probe wird in Abbildung 2.12 mit dem einer natürlichen Th-haltigen Ce-Monazit-Probe verglichen. Während ersteres scharfe Schwingungsbanden aufweist, sind die Banden der Th-haltigen Probe deutlich verbreitert.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Beständigkeit von dem hier im Fokus stehenden Sm-Monazit gegenüber Strahlenschäden untersucht. Hierzu wurden SmPO_4 -Proben mit Schwerionen bestrahlt und die resultierenden Schäden Raman-spektroskopisch untersucht. Zur Ergänzung der Experimente wurden Computersimulationen unter Verwendung der Software *SRIM* durchgeführt.

2.2 Mögliche Syntheserouten für Monazite

Zur Darstellung von Monazit sind verschiedene Syntheseverfahren möglich (Reviews [17, 20]), die im Folgenden vorgestellt werden sollen. Grundsätzlich können diese in nass-chemische Verfahren und Festphasen-Reaktionen unterteilt werden. Bei allen Synthesen stellt die mögliche Oxidation von Cer(III) nach Cer(IV) und des daraus entstehenden Cer(IV)-Oxids ein Problem dar. Einige nass-chemische

Syntheserouten führen zunächst zu hydratisierten Ln -Phosphaten, so genannten Rhabdophan-Phasen $LnPO_4 \cdot x H_2O$ mit $x \approx 0,5-1$ (vgl. Kap. 2.1.1). Diese können in einem Entwässerungsschritt und anschließender Phasentransformation durch thermische Behandlung (500-800 °C) in Monazit überführt werden, sofern es sich um leichte Lanthanoide handelt ($Ln = La-Gd$) [69, 71, 72, 157, 158]. Für die stabilen Monazit-Phasen mit den leichteren Lanthanoiden ($Ln = La-Gd$) gibt es verschiedene Synthesewege und zwar auf direktem Weg oder über die hydratisierte Rhabdophan-Phase [157, 159–161]. Für die metastabilen Tb- und Dy-Monazite ist eine direkte Syntheseroute nicht beschrieben, sondern lediglich verschiedene Wege über hydratisierte Phasen [28, 50, 51]. Boakye et al. [28] beschreiben hierbei den Einfluss eines Citrat-Chelats auf das Endprodukt. Der Citrat-Komplex wirkt sich im Falle des Tb-Phosphats positiv auf die Umwandlung zum Monazit aus, im Gegensatz zum Dy-Phosphat, wo in Gegenwart von Citronensäure (CA) zunächst eine orthorhombische und mit steigender Temperatur die Xenotim-Phase gebildet wird.

Fällungsreaktionen / Präzipitationen

Verschiedene Startreagenzien können für die Fällung von Rhabdophan $LnPO_4 \cdot x H_2O$ eingesetzt werden. Als Ln -Reagenz können z. B. wässrige Ln -Chlorid- [91, 162–164] oder Ln -Nitrat-Lösungen [158, 165, 166] und P-Komponenten wie verdünnte Phosphorsäure H_3PO_4 , Diammoniumhydrogenphosphat $(NH_4)_2HPO_4$ oder Natriumhydrogenphosphat NaH_2PO_4 [161, 164] dienen. Aus der Ln -Lösung wird mit der P-Lösung im Säuren oder Basischen ein Ln -Rhabdophan gefällt. Bei der Reaktion von Chloriden mit H_3PO_4 führt eine nicht äquimolare Mischung der Ln - und P-Komponente mit einem P-Überschuss zur Bildung von Metaphosphaten $Ln(PO_3)_3$ [163]. Durch Zugabe von Citronensäure zu einer Ln -Nitrat-Lösung kommt es zur Bildung eines Ln -Citrat-Komplexes, der eine verlangsamte Fällung des Rhabdophans bewirkt. Eine Fällung wird nach Zugabe einer P-Komponente dann durch Zerstörung des Komplexes durch Erhitzen [161, 167] oder Erhöhung des pH auf ca. 10 durch z. B. $NH_4OH(aq)$ [28] erzielt. Dabei werden sphärische Rhabdophan-Partikel erhalten.

Des Weiteren kann durch die Zugabe von Ln -Oxid- oder Ln -Hydroxid-Feststoff zu Phosphorsäure unter Rühren Rhabdophan exotherm ausgefällt werden [162, 168]. Allerdings muss hier ebenfalls auf ein äquimolares $Ln:P$ -Verhältnis geachtet werden. Zudem kann es zum Auftreten von Ln -Hydroxid als Nebenphase kommen. Ein Gemisch aus Ln_2O_3 und H_3PO_4 -Lösung kann ebenso nach Sieden am Rückflusskühler zur Rhabdophan-Fällung gebracht werden [160, 169]. Das vorherige Lösen des

Oxids sowie die Fällung an sich erfordern jedoch z. T. mehrere Tage.

Die bei den Fällungsreaktionen dargestellten Rhabdophan-Niederschläge werden vor der Überführung in Monazit gewaschen und getrocknet.

Sol-Gel-Verfahren

Die Herstellung eines CePO_4 -Gels wird von Bo et al. [170] und Rajesh et al. [171] beschrieben. Bo et al. [170] verwenden Alkoxide als Präkursoren bei der Sol-Gel-Route. Durch Homogenisieren von Phosphorsäureester $(\text{PO}(\text{OH})_{3-x}(\text{OR})_x)$ mit $x = 1-2$; $R = \text{Butyl}$) mit $\text{Ce(III)-}n\text{-Butoxid}$ entsteht ein bräunliches Sol aus CePO_4 , welches durch Rühren in ein Gel überführt wird. Die Dauer der Gelierung hängt von der Konzentration und der Temperatur ab. Die Herstellung der Präkursoren erfordert zusätzliche Syntheseschritte in der Vorbereitung.

Bei Rajesh et al. [171] wird zunächst durch Fällung von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ mit $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ ein Niederschlag erhalten, welcher mit 20 %-iger HNO_3 durch Rühren aufgeschlämmt wird. Das dabei entstandene CePO_4 -Sol wird einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Gelierung wird durch Spülen im Exsikkator mit Ammoniakgas erreicht.

Hydrothermalsynthese

Bei Hydrothermalsynthesen handelt es sich um heterogene Reaktionen in wässrigen Lösungen mit überstehender Dampfphase, welche i. d. R. in abgedichteten Autoklaven durchgeführt werden. Die Temperatur- und Druckbedingungen liegen oberhalb 100°C bzw. 1 bar [172, 173]. Auf diese Weise können gering kristallisierte Monazite auf direktem Wege erhalten werden [112, 174–176].

Ln-Nitrat-Lösungen werden meist im Alkalischen (NaOH , NH_4OH) mit einer Phosphorkomponente im Verhältnis $\text{Ln:P} = 1:1$ bei ca. 200°C in einem Autoklaven unter selbstregulierendem Druck zur Reaktion gebracht. Übliche P-Komponenten sind $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ oder H_3PO_4 . *Ln*-Hydroxide, die sich möglicherweise bei der Reaktion gebildet haben, können durch anschließendes Rühren in verdünnter HNO_3 in Lösung gebracht werden. Nach Waschen und Trocknen des Produktes, kann durch thermische Behandlung eine höhere Kristallinität der Monazite erhalten werden. Eine Oxidation von Ce(III) kann durch Einleiten von Formiergas⁶ in den Autoklaven vermieden werden [174].

⁶ Schwach reduzierendes Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff, häufig $\text{N}_2:\text{H}_2 = 80:20$ / $90:10$.

Mikrowellen-Synthese

Bei der Reaktion eines Gemischs aus wässriger *Ln*-Nitrat- und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung in einem Mikrowellenofen bildet sich eine Rhabdophan-Phase [177]. Bis auf CePO_4 können hier alle Lanthanoid-Phosphate in Luftatmosphäre synthetisiert werden. Im Falle des CePO_4 wird eine Ar-Atmosphäre verwendet, um eine Oxidation von Ce^{3+} nach Ce^{4+} zu vermeiden.

Festphasen-Reaktionen

Über Festphasen-Reaktionen können direkt Monazit-Phasen gebildet werden [65, 126, 159, 160, 178–180]. Eingesetzt werden sowohl *Ln*-Oxide, -Nitrats, -Chloride als auch -Karbonate. Diese werden mit einer Phosphor-Komponente ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ / $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaPO_3 , K_2HPO_4 , Na_2HPO_4) durch Mörsern homogenisiert und bei Temperaturen $\geq 1000^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Allerdings können dabei Nebenphasen wie *Ln*-Metaphosphate oder -Oxide nicht immer vermieden werden.

Aufgrund der verminderten Staubbelastung, welche beim Einsatz von Actinoiden vorteilhaft ist, sind nass-chemische Syntheserouten zu präferieren. Zudem stellt die verbesserte Homogenisierung gegenüber von Festphasen-Reaktionen insbesondere bei der Synthese von Mischkristallen einen Vorteil dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die Hydrothermalsynthese sowie die Präzipitation als Syntheserouten verwendet. Sowohl bei der Hydrothermalsynthese als auch bei Fällungsreaktionen handelt es sich um bewährte Verfahren. Die Hydrothermalsynthese hat den Vorteil, dass der Monazit direkt erhalten werden kann. Die Fällungsreaktionen sind zuverlässig und schnell durchführbar. Wie erwähnt, spielt der Einsatz von Citronensäure bei der Präzipitation insbesondere bei der Darstellung metastabiler *Ln*-Phosphate mit Monazit-Struktur eine Rolle [167]. Daher wurde bei der Fällung der Lanthanoid-Phosphate eine Citrat-Komplexierung eingesetzt. Eine Ausnahme bildet das CePO_4 , welches ohne CA und ohne Anheben des pH-Wertes synthetisiert wurde, um eine Oxidation des Ce^{3+} zu Ce^{4+} zu vermeiden (siehe auch Kap. 4.1). Der Citrat-Komplex führt u. a. zu einer verlangsamten Fällung, wodurch eine Oxidation möglicherweise hervorgerufen wird.

2.3 Ausgewählte Methoden zur strukturellen Charakterisierung

2.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur qualitativen Analyse des Phasenbestandes sowie zur Charakterisierung der strukturellen Fernordnung der Lanthanoidphosphat-Phasen wurden röntgenographische Untersuchungen und darüber hinaus Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt. Bei der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) wird die kohärente Streuung von monochromatischen Röntgenstrahlen an Elektronen der Atome auf Gitterebenen im Kristall genutzt (siehe Abb. 2.13). Eine parallele Wellenfront trifft im Winkel θ auf eine Netzebene (hkl) ⁷ im Kristall und wird im Winkel 2θ gebeugt. Die an einer im Abstand d_{hkl} tiefer liegenden Ebene (hkl) gebeugte Welle hat zu ihrer parallel verlaufenden einen Gangunterschied von 2δ . Es kommt zur konstruktiven Interferenz, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches (n) der Wellenlänge (λ) beträgt und ein Reflex wird beobachtet.

Die zugehörige Bedingung wird durch die Braggsche Gleichung beschrieben [181]:

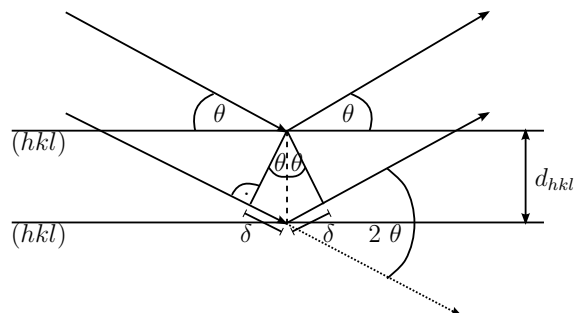
$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda. \quad (2.6)$$

Hierbei entspricht $2 d_{hkl} \cdot \sin \theta$ dem Gangunterschied 2δ zwischen parallel verlaufenden Wellenzügen, d_{hkl} der Abstand zwischen zwei Netzebenen, θ der Einfalls- bzw. Glanzwinkel des Röntgenstrahls, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und n die Beugungsordnung.

Mit Hilfe der Gleichung 2.6 können die geometrischen Gegebenheiten wiedergegeben

⁷ hkl : Millersche Indizes.

Abb. 2.13: Bei im Winkel θ einfallenden Wellenfronten kommt es bei der Beugung um 2θ zu einem Gangunterschied von 2δ bzw. $2 d_{hkl} \cdot \sin \theta$.



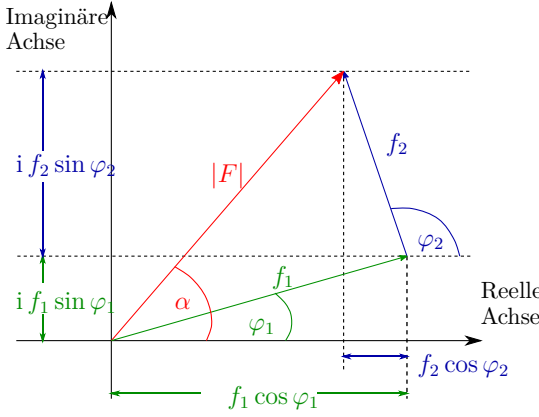


Abb. 2.14: Der Betrag des Strukturfaktors ergibt sich aus der Summe der reellen Terme $f_j \cdot \cos \varphi_j$ und der imaginären Terme $i f_j \cdot \sin \varphi_j$. Hier: $|F| = f_1 \cdot \cos \varphi_1 + i f_1 \cdot \sin \varphi_1 + f_2 \cdot \cos \varphi_2 + i f_2 \cdot \sin \varphi_2$.

werden, die zu einem Reflex führen. Sie erlaubt allerdings keine Aussagen über die Reflexintensitäten. Die Intensität des Reflexes hkl ist proportional zum quadrierten Betrag des Strukturfaktors $|\vec{F}_{hkl}|^2$ [182]:

$$I_{hkl} \propto |\vec{F}_{hkl}|^2. \quad (2.7)$$

Der Strukturfaktor bezeichnet die für die gesamte Struktur resultierende Streuwelle $\vec{F}_{hkl}$ und wird auch Strukturamplitude genannt. Er ergibt sich aus der Summe aller an den Elektronen gebeugten Einzelwellen [183]:

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_j f_j \cdot [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]. \quad (2.8)$$

Dies wird in Abbildung 2.14 anhand eines Arganddiagramms für zwei Atome mit den Streuwellen f_1 und f_2 verdeutlicht.

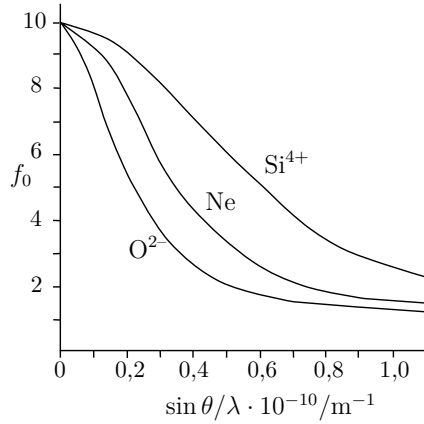
Der Strukturfaktor beinhaltet das Streuvermögen der einzelnen Atome. Das Streuvermögen eines Atoms wird durch den Atomformfaktor f_0 beschrieben. Für Temperaturen $T \neq 0 \text{ K}$ muss f_0 durch den so genannten Debye-Waller-Faktor (DWF) korrigiert werden [184]:

$$f = f_0 \cdot DWF = f_0 \cdot \exp\left(\frac{-B_j \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.9)$$

mit $B_j = 8\pi^2 \bar{u}_j^2$, wobei $\bar{u}_j^2$ die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms j aus der Gleichgewichtslage in $\text{\AA}^2$ angibt und B_j als thermischer Auslenkungsparameter bezeichnet wird [185, 186].

Der Atomformfaktor hängt sowohl von der Elektronenanzahl des Atoms als auch

Abb. 2.15: Winkelabhängiger Atomformfaktor f_0 aufgetragen gegen $\sin \theta / \lambda \cdot 10^{-10} / \text{m}^{-1}$ für Atome und Ionen mit je zehn Elektronen. Bei $\sin \theta / \lambda = 0 \text{ m}^{-1}$ entspricht f_0 der Ordnungszahl bei Atomen bzw. allg. der Anzahl der Elektronen. (Abb. modifiziert nach Hammond [187])



vom Beugungswinkel ab und ist umso größer je höher die Anzahl an Elektronen eines Atoms ist (siehe Abb. 2.15). Mit 54-63 Elektronen pro Atom weisen die Lanthanoid-Kationen La^{3+} - Dy^{3+} eine deutlich höhere Elektronenanzahl und somit ein entsprechend größeres Streuvermögen auf als P^{5+} und O^{2-} mit jeweils zehn Elektronen. Für LnPO_4 -Verbindungen bedeutet dies größere Atomformfaktoren für die Lanthanoide im Gegensatz zu den P- und O-Atomen.

Die in den Strukturfaktor eingehenden Streuwellen der einzelnen Atome j auf unterschiedlichen Positionen in der Elementarzelle haben unterschiedliche Phasen φ_j :

$$\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.10)$$

mit den Millerschen Indizes hkl und den Atompositionen x_j, y_j, z_j . Demnach beinhaltet der Strukturfaktor die Atompositionen x_j, y_j, z_j , weshalb diese aus den Intensitäten der Pulverdiffraktogramme bestimmt werden können. Um sowohl Atompositionen als auch sich daraus ergebende Bindungslängen zu erhalten, können Strukturverfeinerung der Rietveld-Methode angewendet werden.

2.3.1.1 Rietveld-Methode

Die Rietveld-Methode [188] dient der Kristallstrukturverfeinerung bei der unter Vorgabe eines Strukturmodells die berechneten Reflexintensitäten an die beobachteten angepasst werden. In dieser Arbeit wurde die Rietveld-Verfeinerungsmethode mit Hilfe der Software *Topas-Academic* [189] auf verschiedene LnPO_4 -Zusammensetzungen angewendet.

Mittels Least Squares Methode (LSQ) wird das Residuum S_y , welches der gewichteten quadrierten Summe der beobachteten (Y_i^{obs}) und berechneten Intensitäten (Y_i^{calc}) am Punkt i entspricht, minimiert:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}})^2 \stackrel{!}{=} \text{minimal.} \quad (2.11)$$

Hierbei ist n die Gesamtzahl an gemessenen Datenpunkten und w_i der Wichtungsfaktor bzgl. des i -ten Punktes⁸ [186].

Die berechnete Intensität ergibt sich aus Gleichung 2.12 [186, 190]:

$$Y_i^{\text{calc}} = s \sum_{hkl} |\vec{F}_{hkl}|^2 \cdot M_{hkl} \cdot LP_\theta \cdot \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot P_{hkl} \cdot A_\theta + Y_i^{\text{bg}}. \quad (2.12)$$

Diese hängt somit neben dem bereits erwähnten Strukturfaktor ($\vec{F}_{hkl}$) vom Skalierungsfaktor (s), der Flächenhäufigkeit (M_{hkl}), dem Lorentz-Polarisations-Faktor (LP_θ), der Profelfunktion der Reflexe ($\phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$), der Korrektur zur bevorzugten Orientierung (P_{hkl}), dem Absorptionsfaktor (A_θ) sowie der Intensität des Untergrundes (Y_i^{bg}) ab.

Bei der Pulverdiffraktometrie wird zunächst eine statistische Verteilung an Kristallorientierungen angenommen. Vorzugsorientierungen von Kristalliten führen zu anomal hohen beobachteten Intensitäten, können jedoch bei der Rietveld-Verfeinerung berücksichtigt werden. In der verwendeten Software *Topas* kann die Vorzugsorientierung auf unterschiedliche Weise korrigiert werden. So besteht die Möglichkeit für bis zu zwei Reflexe (hkl) eine Vorzugsorientierung basierend auf March [191] und Dollase [192] einzuführen bzw. die Korrektur durch Kugelflächenfunktionen („spherical harmonics“) nach Järvinen [193] durchzuführen. Die Kugelflächenfunktionen werden entsprechend an die vorliegende Laue-Klasse angepasst. Die geradzahlige Ordnung der „spherical harmonic“ Funktion muss hierbei der Software zur Wichtung vorgegeben werden. Die Form der beobachteten Reflexe ist winkelabhängig. Das Reflexprofil kann daher nicht über einen größeren 2θ -Bereich durch eine einzelne Funktion beschrieben werden. Die Funktion des Reflexprofils setzt sich generell aus Gerätebedingten Anteilen wie dem Emissionsprofil (W) der Röntgenröhre und Geometriefunktionen (G) sowie aus Probeflächen (S) wie Realstruktur, Kristallitgröße und Verzerrung einer Netzebene (NE) („strain“) zusammen (siehe Abb. 2.16).

Werden diese verschiedenen Funktionen miteinander gefaltet und der Unter-

⁸ Mit $w_i = 1/Y_i^{\text{obs}}$.

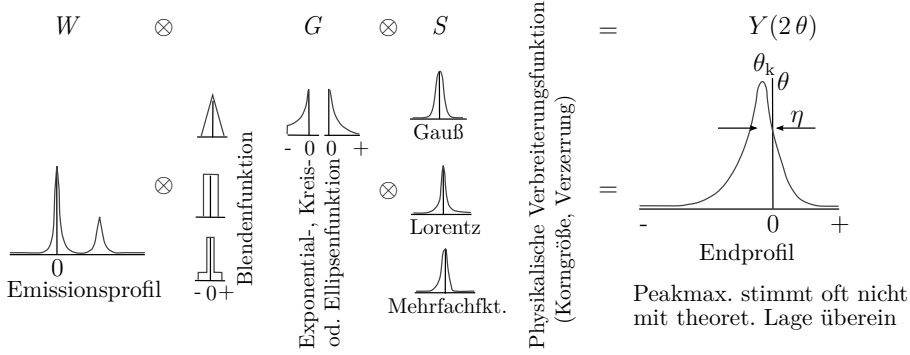


Abb. 2.16: Faltung des Emissionsprofils (W) mit Geometriefunktionen (G) sowie Probenbeeinflüssen (S) ergibt das Reflexprofil ($Y(2\theta)$); $\mapsto$ Gleich. 2.13. (Abb. modifiziert nach Spieß et al. [194].)

grund (bg) addiert, ergibt sich die Reflexprofilfunktion ($Y(2\theta)$) [186, 190, 195]:

$$Y(2\theta) = (W \otimes G) \otimes S + bg. \quad (2.13)$$

Die Reflexprofile können mit Hilfe verschiedener analytischer Profildfunktionen beschrieben werden. Aufgrund der Winkelabhängigkeit ist das Profil bei niedrigeren Beugungswinkeln 2θ stärker durch Gerätegeometrie beeinflusst, bei größeren Winkeln hingegen nimmt der Einfluss des Emissionsspektrums der verwendeten Röntgenröhre zu. Daraus resultiert, dass bei kleineren Winkeln ein höherer Gauß-Anteil, bei Winkelzunahme ein höherer Lorentz-Anteil der zu beschreibenden Funktionen vorliegt. Daher werden als Profildfunktion in der Regel weder reine Gauß- noch reine Lorentz-Funktionen verwendet, sondern gemischte bzw. zusammen gesetzte Funktionen wie z. B. Pearson VII, pseudo-Voigt oder modifizierte pseudo-Voigt (Thomson-Cox-Hastings) [190]. Asymmetrie der Reflexform kann durch so genannte „Split“-Funktionen berücksichtigt werden.

Zudem wurde von Cheary und Coelho [189] beruhend auf einem Ansatz von Klug und Alexander [196] die Beschreibung der Profildfunktion anhand von Fundamentalparametern in die Rietveld-Software implementiert. Dabei werden eine Anzahl n verschiedener Funktionen mit Informationen über den Goniometerradius, die Art des Detektors (Linien-/ Punktdet.), Blendendimensionen, Länge und Breite der bestrahlten Probenfläche als Fundamentalparameter ($FP_i(2\theta)$) sowie das entsprechende Röhrenspektrum für die Rietveld-Verfeinerung miteinander gefaltet [194]:

$$Y(2\theta) = W \otimes FP_1(2\theta) \otimes FP_2(2\theta) \otimes \dots \otimes FP_n(2\theta). \quad (2.14)$$

Tab. 2.5: Parameter zur Güte der Reflexanpassung bei der Rietveld-Verfeinerung.

Gütefaktor	zugehörige Gleichung	
Profil- R -Wert	$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}} }{\sum_{i=1}^n Y_i^{\text{obs}}} \cdot 100 \%$	n = Gesamtzahl gemessener Punkte
gewichteter R -Wert	$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{\text{obs}})^2}} \cdot 100 \%$	
Bragg- R -Wert	$R_B = \frac{\sum_{i=1}^m Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}} }{\sum_{i=1}^m Y_i^{\text{obs}}} \cdot 100 \%$	m = Anzahl einzelner Bragg-Reflexe
erwarteter R -Wert	$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{n-p}{\sum_{i=1}^n Y_i^{\text{obs}}}} \cdot 100 \%$	p = freie LSQ-Parameter
GoF (χ^2)	$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2$	

Zur Beurteilung der Qualität der Reflexanpassung einer Rietveld-Verfeinerung existieren verschiedene Gütefaktoren (FoM), wie der Profil- R -Wert R_p bzw. der gewichtete Profil- R -Wert R_{wp} , der Bragg- R -Wert R_B und der erwartete R -Wert R_{exp} . Zusätzlich gibt es den so genannten „goodness of fit“ (GoF (χ^2)), welcher den Quotient aus R_{wp} und R_{exp} bildet (siehe Tab. 2.5).

2.3.2 Schwingungsspektroskopie

Mit den spektroskopischen Methoden der Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie lassen sich Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen erhalten. Aufgrund charakteristisch auftretender Schwingungsbanden chemischer Verbindungen dient die Methode zur Phasenidentifikation. Die Betrachtung der Nahordnung kristalliner Festkörper lässt zudem Aussagen zu Veränderungen im Kristallgitter oder z. B. über die Kristallinität zu.

Durch Energieübertrag einer elektromagnetischen Welle werden Moleküle in Schwingung versetzt. Die dabei entstehenden Effekte und somit Bedingungen zur Beobachtung von Banden sind in der IR- und der Raman-Spektroskopie verschieden. Während die IR-Spektroskopie auf Licht-Absorption bzw. -Transmission basiert, wird in der Raman-Spektroskopie die inelastische Streuung von Licht ausgenutzt. Damit ein Übergang eines Moleküls zwischen energetischen Schwingungsniveaus stattfindet, muss sich bei der IR-Methode das Dipolmoment des Moleküls ändern, wohin-

Tab. 2.6: Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie im Vergleich.

	IR	Raman
Voraussetzung	Änderung des Dipolmoments	Änderung der Polarisierbarkeit
Anregendes Licht	polychromatisch, Nahes Infrarot / Infrarot	monochromatisch, intensive Laserstrahlung
Wechselwirkung mit Probe	Licht-Absorption	Licht-Streuung
Probenpräparation	i. d. R. nötig (Presslinge)	keine spez. Präp. nötig
Aggregatzustand der Proben	fest/flüssig/gasförmig	fest/flüssig
Wässrige Lösungen	schlecht messbar (starke Eigenabsorption des H ₂ O)	problemlos messbar
Analyse durch Glas	nicht möglich	möglich
Fernanalytik	nicht möglich	möglich (Glasfaser)

gegen sich bei der Raman-Spektroskopie die Polarisierbarkeit des Moleküls ändern muss. Durch die unterschiedlichen Schwingungsvoraussetzungen ergänzen sich die beiden Methoden. Durch die Schwingungen werden unterschiedliche Schwingungsbanden in IR- und Raman-Spektren erzeugt. So sind in der Regel intensive Banden in einem IR-Spektrum relativ schwach ausgeprägt im Raman-Spektrum und umgekehrt. Die beiden Methoden werden in Tabelle 2.6 verglichen und ihre Unterschiede zusammengefasst.

Für beide Methoden kann das Konzept der Gruppenfrequenzen angewendet werden [197]. Aufgrund der Massenträgheit schwingen schwere Atome wesentlich schwächer und langsamer und können dadurch als ruhend angenommen werden. Daher lassen sich typische Banden für Molekülgruppen beobachten, wobei Molekül im weiteren Sinne zu verstehen ist.⁹ Im Falle der Lanthanoidphosphate sind dies die charakteristischen Schwingungsfrequenzen der PO₄-Tetraeder.

Infrarot-Spektroskopie

Die Anregung eines Moleküls durch polychromatische Infrarot-Strahlung und die diskrete Energieübertragung, welche zur Absorption und somit zur Beobachtung einer Bande im IR-Spektrum führt, ist schematisch in Abbildung 2.17 dargestellt.

⁹ Im engeren Sinne sind Moleküle elektrisch neutrale Teilchen.

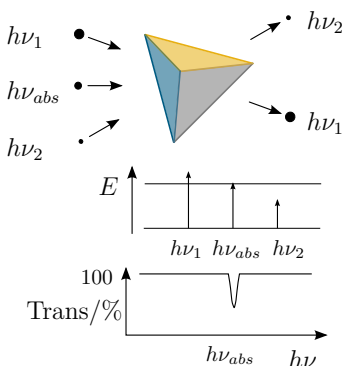


Abb. 2.17: Polychromatisches Licht der Energie $E = h\nu_i$ trifft auf ein Molekül. Während Licht mancher Wellenlänge transmittiert wird, werden andere Wellenlängen absorbiert. Im Falle einer Absorption, kann dies im Transmissions-Spektrum als Schwingungsbande beobachtet werden.

Damit das eingestrahlte Licht absorbiert wird, muss sich das Dipolmoment (μ) ändern. Jedoch ist für die Anregung in ein energetisch höheres Schwingungsniveau nicht die Änderung eines vorhandenen Dipolmoments Voraussetzung, sondern die Änderung eines so genannten dynamischen Dipolmoments. Das heißt es reicht aus, wenn sich das Dipolmoment durch die Schwingungsanregung bzw. während der Anregung ändert. Die Intensität einer IR-Schwingungsbande ist proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmoments bezüglich der Normalkoordinaten (q) des Moleküls [198]:

$$I_{\text{IR}} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2. \quad (2.15)$$

Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird monochromatisches Licht verwendet, welches zum Großteil in der Probe als so genannte Rayleigh-Streustrahlung elastisch gestreut wird. Ein geringer Teil, $\sim 10^{-6} \%$ des eingestrahnten Lichts [184], verliert jedoch Energie bzw. nimmt diese auf. Es handelt sich um die inelastische Stokes- bzw. anti-Stokes-Streustrahlung, welche als Raman-Streuung zusammengefasst werden (siehe Abb. 2.18a). Da diese inelastischen Streuphänomene einen so geringen Anteil der Gesamtstreuung ausmachen, wird in der Raman-Spektroskopie intensives Licht aus Lasern eingesetzt, um möglichst intensive Streueffekte zu erzielen. Die Intensität der Raman-Streuung ist proportional zur vierten Potenz der Erregerfrequenz [199]:

$$I_{\text{Raman}} \propto \nu_0^4. \quad (2.16)$$

Die Frequenz der Rayleigh-Strahlung entspricht der des eingestrahnten Lichts ν_0 , die Frequenzen der Stokes- und anti-Stokes-Streustrahlung sind in den länger- bzw.

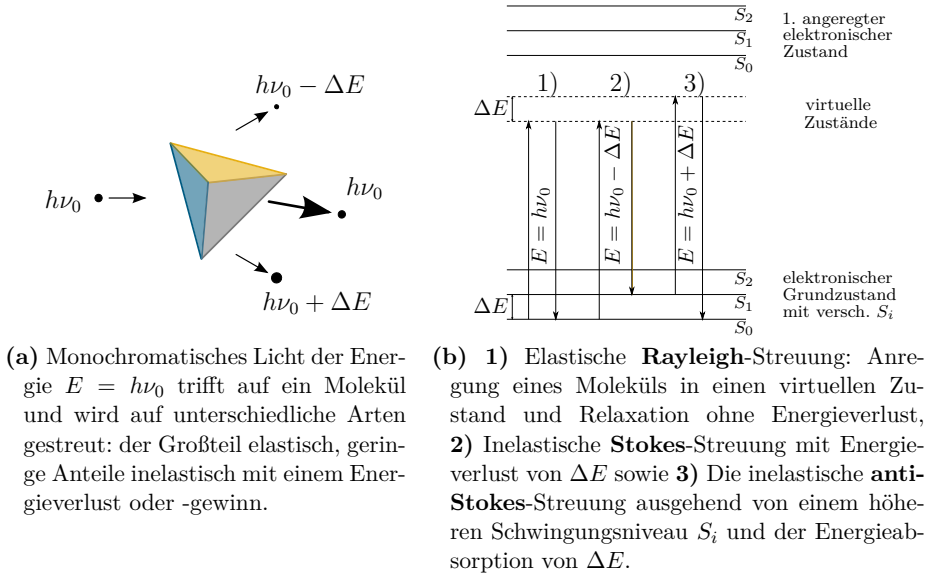


Abb. 2.18: Unterschiedliche Licht-Streuung und Entstehung des Raman-Streueffekts.

kürzerwelligen Bereich verschoben. Dadurch, dass im Raman-Spektrum die relative Wellenzahl aufgetragen wird, ist die Verschiebung (Raman-Shift) unabhängig von der Erregerfrequenz ν_0 .

Die Intensitäten für die unterschiedlichen Raman-Streustrahlungen sind beide gering im Vergleich zur Rayleigh-Strahlung. Die unterschiedlichen Anregungen für die Raman- und die Rayleigh-Strahlung sind in Abbildung 2.18b dargestellt. Für die Entstehung von anti-Stokes-Streuung muss sich das Molekül im Gegensatz zur Erzeugung von Stokes-Streustrahlung in einem höheren Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands befinden. Da dies bei Raumtemperatur seltener vorkommt, tritt dieses Streuphänomen nicht so häufig auf, wie die Stokes-Streuung [199, 200]. Die Intensitäten der Stokes-Streustrahlen sind somit etwas höher als die der anti-Stokes-Streuung. Im Regelfall und so auch im Rahmen dieser Arbeit wird daher nur die Stokes-Streustrahlung zur Aufnahme eines Raman-Spektrums verwendet.

Damit Raman-Streuung beobachtet werden kann, muss sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändern. Die Polarisierbarkeit (α) ist ein Maß für die Verformbarkeit der Bindung im elektrischen Feld ($\vec{E}$). Die Moleküle werden durch das eingestrahlte Licht in einen virtuellen Zustand angehoben, welcher sich zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand befindet (siehe hierzu

Abb. 2.18b). Durch den schwingenden elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ der Lichtwellen wird ein Dipolmoment μ induziert [201]:

$$\mu = \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cdot \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{vib}}) t]}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cdot \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{vib}}) t]}_{\text{anti-Stokes}}. \quad (2.17)$$

Hierbei beschreibt $\vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t)$ das elektrische Feld der anregenden Strahlung, q ist die Normalkoordinate und ν_{vib} die Frequenz der Schwingung. Gleichung 2.17 beschreibt die Anteile der verschiedenen Streustrahlungen am Dipolmoment und verdeutlicht die Abhängigkeit für das Auftreten von Raman-Streuung von der Polarisierbarkeitsänderung mit der Bedingung $(\partial\alpha/\partial q) \neq 0$. Die Abhängigkeit der Intensität von der Polarisierbarkeit geht aus Gleichung 2.18 hervor [198]:

$$I_{\text{Raman}} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2. \quad (2.18)$$

Fluoreszenz kann das Raman-Spektrum stark beeinträchtigen. Diese tritt auf, wenn das Molekül bei der Anregung über den virtuellen Zustand hinaus auf einen höher gelegenen energetischen Zustand angehoben wird. Das Molekül kann zwar zum einen strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands zurückfallen, allerdings zum anderen auch in den elektronischen Grundzustand, wobei Fluoreszenzstrahlung emittiert wird.

Hochdruck-Raman-Spektroskopie

Mit der Hochdruck-Raman-Spektroskopie lassen sich *in situ* Veränderungen der Kristallstruktur mit steigendem Druck beobachten. Hierbei können Diamantstempelzellen (DAC) eingesetzt werden, welche das Laserlicht des Raman-Spektrometers auf die Probe sowie das an ihr gestreute Licht durchlassen.

Die Probenkammer befindet sich zwischen den Kaletten zweier Brillanten und ist von einer Stahldichtung („Gasket“) umgeben (siehe Abb. 2.19). Sowohl die Probe als auch ein synthetischer Rubin zur Druckbestimmung werden darin platziert. Die Druckbestimmung erfolgt standardmäßig durch Ausnutzen der Druckabhängigkeit der intensiven Rubinfluoreszenz. Rubin zeigt zwei charakteristische Fluoreszenz-Linien (R_1

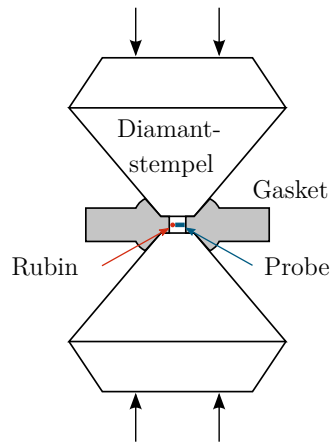


Abb. 2.19: Skizze einer DAC: Probe und der für die p -Bestimmung verwendete Rubin befinden sich zwischen Kaletten zweier Diamanten, umgeben von einem „Gasket“, welches zur Verbesserung der hydrostatischen Bedingungen dient.

und R_2 bei 694,2 bzw. 692,8 nm), deren Verschiebung zur Druckmessung verwendet werden kann. Standardmäßig wird hierfür die R_1 -Linie herangezogen [202, 203]. Zur Übertragung des Drucks auf die Probe, wird die Probenkammer mit einem Druckmedium befüllt. Hierfür können verschiedene Druckmedien eingesetzt werden. Häufig wird ein Gemisch aus Methanol-Ethanol eingesetzt, es ist kostengünstig und kann leicht in die Probenkammer eingebracht werden. Das Beladen der Probenkammer mit Druckmedien wie H_2 , N_2 sowie den Edelgasen Ar, Ne und He ist verhältnismäßig aufwendig, da das Gas unter Druck in die Kammer eingebracht werden muss. Vorteilhaft ist allerdings, dass diese einen deutlich größeren Druckbereich mit hydrostatischen Bedingungen aufweisen [204–206].

Faktorgruppenanalyse mit Hilfe der Korrelationsmethode

Um Vorhersagen darüber treffen zu können, welche Schwingungsbanden einer chemischen Verbindung bzw. eines Moleküls IR- und /oder Raman-aktiv sind, kann die Korrelationsmethode verwendet werden [207–209]. Bei der Korrelationsmethode handelt es sich um eine Methode zum Erhalt der Art und Anzahl an Symmetrierassen bzw. irreduziblen Darstellungen (Γ) eines Kristalls basierend auf der Arbeit von Bhagavantam und Venkatarayudu [207], welche die Schwingungen im Kristall widerspiegeln. Die Symmetrierassen dienen zur Beschreibung eines schwingenden Körpers im Gegensatz zur Kristallklasse, die den Körper in seinem statischen Zustand beschreibt [201].

Voraussetzung zur Anwendung der Methode ist, dass die Kristallstruktur der zu untersuchenden Verbindung bekannt ist. Mit der Methode werden Schwingungen,

ausgelöst durch die Eigensymmetrie eines Atoms oder Moleküls im weiteren Sinne, über seine Lagesymmetrie mit der Faktorgruppe des Kristalls korreliert. Die Faktorgruppe wird als abstrakter, von Translationskomponenten befreiter Anteil der Raumgruppensymmetrie betrachtet [201] und ist isomorph mit den 32 Punktgruppen. Die einer Punktgruppe zugehörigen Symmetrieelemente sind in Charaktertafeln mit den Symmetrierassen über Charaktere verknüpft (die für diese Arbeit relevanten Charaktertafeln sind im Anhang-Kap. 1 enthalten).

Im Folgenden soll die Methode in Anlehnung an Fateley et al. [209] vorgestellt werden. Der Übersichtlichkeit halber wird die Vorgehensweise schrittweise dargestellt:

1. Bestimmung der Bravais-Zelle und deren Punktlagen-Zähligkeit n^B

Um die möglichen Schwingungen in einem Kristall zu ermitteln, wird von der Bravais-Zelle ausgegangen. Die Anzahl an Formeleinheiten der Bravais-Zelle (Z^B) ergibt sich aus dem Quotienten der Formeleinheiten der Elementarzelle (Z^{EZ}) und der Anzahl an Gitterpunkten der verschiedenen zentrierten Kristallgitter (LP):¹⁰ $Z^B = Z^{EZ} / LP$. Entsprechend kann die Zähligkeit der Bravais-Zelle (n^B) erhalten werden, mit $n =$ Zähligkeit der Elementarzelle: $n^B = n / LP$.

2. Bestimmung der Lagesymmetrie der einzelnen Atome bzw. Moleküle

Neben der Gesamtsymmetrie, ist die Lagesymmetrie der einzelnen Atome entscheidend. Diese können aus den „International Tables of Crystallography“ [210] entnommen werden.

3. Bestimmung der Symmetrierassen mit Translationsanteilen bzw. Rotationsanteilen

Mit Hilfe der entsprechenden Charaktertafeln kann die Information erhalten werden, welche Symmetrierassen (γ) Translationsanteile besitzen. Gitterschwingungen besitzen dieselben Charaktere wie die Translationen x , y und z , so dass die zugehörigen Symmetrierassen direkt identifiziert werden können. Je nachdem wie viele Translationen einer Symmetrierasse zugeordnet sind, kann deren Anzahl an Translationen t^γ zwischen 0 und 3 liegen.

Entsprechendes gilt für Symmetrierassen mit Rotationsanteilen, welche in den Charaktertafeln mit R_x , R_y und R_z gekennzeichnet sind. Es ergeben sich Rotationsanteile R^γ zwischen 0 bis 3 für die einzelnen Symmetrierassen. Rotationen sind wie die

¹⁰ Z. B. P-Zelle: $LP = 1$, I-zentriert: $LP = 2$, F-zentriert: $LP = 4$

Translationen so genannte externe Schwingungen und müssen bei Schwingungsvorhersagen von Molekulkristallen beachtet werden.

4. Bestimmung der Schwingungsfreiheitsgrade f^γ

Mit Hilfe der Zähligkeit in der Bravais-Zelle und der Anzahl an Translationen, können für jedes Atom die Schwingungsfreiheitsgrade berechnet werden: $f^\gamma = n^B \cdot t^\gamma$ (für Rotationsschwingungen entsprechend: $f_R^\gamma = n^B \cdot R^\gamma$). Für die Anzahl an Freiheitsgraden für die Punktlagen gilt zudem: $3n^B = \sum_\gamma f^\gamma$.

5. Korrelation der Translations-Symmetrierassen bzgl. der Lagesymmetrie zur Symmetrie der Faktorgruppe

Die Korrelation der Symmetrierassen der Punktlagen (γ) zu denen der Faktorgruppe (ξ) erfolgt über die so genannten Korrelationstabellen (siehe Anhang-Kap. 1). Die Lagesymmetrie muss hierfür eine Untergruppe der Faktorgruppe darstellen. Ist dies nicht der Fall, so muss die Korrelation über einen Umweg einer entsprechend vorhandenen Untergruppe geschehen.

Die Entartung der Symmetrierassen der Faktorgruppe wird mit C_ξ bezeichnet. Für die Freiheitsgrade der Faktorgruppe gilt: $3n^B = \sum_\xi a_\xi \cdot C_\xi$, wobei a_ξ die Summe der Anzahl an Freiheitsgraden ist, die durch die Symmetrierassen der Punktlage beigesteuert werden: $a_\xi = \sum_\gamma a_\gamma$. Hierbei sind a_γ wiederum die Freiheitsgrade der Symmetrierassen in Lagesymmetrie γ , die zu einer Symmetrierasse der Faktorgruppe ξ beitragen und lassen sich wie folgt berechnen: $a_\gamma = f^\gamma / \sum_\xi \gamma C_\xi$.

Die gesamten irreduziblen Darstellungen des Kristalls (Γ^{Krist}) ergeben sich aus der Kombination der irreduziblen Darstellungen von jedem Bauteil bzw. den äquivalenten Atomgruppen (Γ_{Bauteil}):

$$\Gamma^{\text{Krist}} = \sum_i \Gamma_{\text{Bauteil},i}, \quad (2.19)$$

wobei sich die irreduziblen Darstellungen des Bauteils Γ_{Bauteil} aus $\sum_\xi a_\xi \cdot \xi$ zusammensetzen. Da lediglich die Schwingungen der *Brillouin-Zone* ($k \sim 0$) betrachtet werden, ergeben sich für die akustischen Schwingungen Frequenzen nahe Null. Diese werden daher abgezogen, um die irreduziblen Darstellungen für die Gitterschwingungen im Kristall ($\Gamma_{\text{vib}}^{\text{Krist}}$) zu erhalten:

$$\Gamma_{\text{vib}}^{\text{Krist}} = \Gamma^{\text{Krist}} - \Gamma^{\text{akust}}. \quad (2.20)$$

Für einen Molekulkristall gilt dabei folgende Modifikation:

$$\Gamma_{\text{vib}}^{\text{Mol-Krist}} = \Gamma_{\text{vib}}^{\text{Krist}} + \Gamma_{\text{vib}}^{\text{Mol}} + \Gamma_{\text{Rot}}^{\text{Mol}}. \quad (2.21)$$

Hierbei muss die Molekülsymmetrie über dessen Lagesymmetrie mit der Faktorgruppe korreliert werden und die intramolekularen Schwingungen ($\Gamma_{\text{vib}}^{\text{Mol}}$) sowie Rotations-schwingungen ($\Gamma_{\text{Rot}}^{\text{Mol}}$) des Moleküls berücksichtigt werden.

Grundschrwingungen des PO_4 -Tetraeders

Um die Korrelationsmethode auf die in dieser Arbeit betrachteten Ln -Phosphate anwenden zu können, werden neben den Gitterschwingungen der Bauteile Ln und PO_4 die intramolekularen Schwingungen des PO_4 -Tetraeders benötigt. Dabei wird von der Punktsymmetrie des Tetraeders $\bar{4}3m$ bzw. T_d ausgegangen. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass in der Schwingungsspektroskopie Symmetrien üblicherweise mit der Schönflies-Symbolik beschrieben werden, weshalb diese Symbolik auch in der vorliegenden Arbeit innerhalb der spektroskopischen Betrachtungen verwendet werden soll.

Mit Hilfe des Orthogonalitätstheorems der Charaktere, auch Reduktionsformel genannt, kann die Anzahl an Schwingungen einer Symmetrierasse (n_γ) bestimmt werden [200]:

$$n_\gamma = \frac{1}{g} \sum_R k(R) \cdot \chi_\gamma(R) \cdot \chi_{\text{red}}(R). \quad (2.22)$$

Hierbei ist R eine Symmetrieoperation, g die Ordnung der Gruppe, die sich aus der Anzahl an R ergibt, $k(R)$ ist die Anzahl an R der gleichen Art, $\chi_\gamma(R)$ der Charakter der Symmetrierassen (irreduziblen Darstellung) und $\chi_{\text{red}}(R)$ der Charakter der reduziablen Darstellung. Um zunächst die reduziablen Darstellungen (Γ_{red}) zu erhalten, wird mit Hilfe der Charaktertafel für die Symmetrie T_d (siehe Anhang-Kap. 1) das Produkt aus der Anzahl an Atomen, die durch Anwendung der Symmetrieoperation unverändert bleiben und der Summe aus den Spuren (Zeilen der Charaktertafel), die ungemischte Glieder (x , y und z) enthalten, gebildet. Die Herleitung der reduziablen Darstellungen wird in Tabelle 2.7 veranschaulicht.

Unter Anwendung der Gleichung 2.22 wird mit den in Tabelle 2.7 berechneten $\chi_{\text{red}}(R)$ für die jeweilige Symmetrierasse der Punktgruppe des PO_4 -Tetraeders die Anzahl an Schwingungen ermittelt (siehe Tab. 2.8). Bei den Symmetrierassen, bezeichnet durch die so genannten Mulliken-Symbole, handelt es sich im Fall von A um einfach, bei E um zweifach und bei F um dreifach entartete Schwingungen. Die intramolekularen Schwingungen des PO_4 -Tetraeders werden durch Abzug der

Tab. 2.7: Zur Bestimmung der reduziablen Darstellungen ($\chi_{\text{red}}(R)$) wird die Anzahl der durch die Symmetrioperation (R) unverändert bleibenden Atome und demnach ruhend sind mit der Spur multipliziert.

	E	8 C ₃	3 C ₂	6 S ₄	6 σ_d
ruhende Atome	5	2	1	1	3
Spur	3	0	-1	-1	1
$\chi_{\text{red}}(R)$	15	0	-1	-1	3

Tab. 2.8: Berechnung der Anzahl an Schwingungen einer Symmetrierasse (n_γ) mit Hilfe der Reduktionsformel 2.22.

γ	$\frac{1}{g} \sum_R k(R) \cdot \chi_\gamma(R) \cdot \chi_{\text{red}}(R)$	n_γ
A ₁ =	$\frac{1}{24} \cdot [1 \cdot 1 \cdot 15 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 3]$	= 1
A ₂ =	$\frac{1}{24} \cdot [1 \cdot 1 \cdot 15 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot 3]$	= 0
E =	$\frac{1}{24} \cdot [1 \cdot 2 \cdot 15 + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot 3]$	= 1
F ₁ =	$\frac{1}{24} \cdot [1 \cdot 3 \cdot 15 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot 3]$	= 1
F ₂ =	$\frac{1}{24} \cdot [1 \cdot 3 \cdot 15 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 3]$	= 3

Translations- (Trans) und Rotationsanteile (Rot) berechnet (vgl. Charaktertafel T_d im Anhang-Kap. 1):

$$\Gamma_{\text{vib}}^{\text{Mol}} = \Gamma_{\text{red}} - \Gamma_{\text{Trans}} - \Gamma_{\text{Rot}}. \quad (2.23)$$

Für den PO₄-Tetraeder ergeben sich, wie in Gleichung 2.24 gezeigt, die vier Schwingungen $\nu_1(\text{A}_1)$, $\nu_2(\text{E})$, $\nu_3(\text{F}_2)$ und $\nu_4(\text{F}_2)$.

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{red}} & = & \text{A}_1 \quad +\text{E} \quad +\text{F}_1 \quad +3\text{F}_2 \\
 \Gamma_{\text{Trans}} & = & \phantom{\text{A}_1} \phantom{+\text{E}} \phantom{+\text{F}_1} - \text{F}_2 \\
 \Gamma_{\text{Rot}} & = & \phantom{\text{A}_1} \phantom{+\text{E}} -\text{F}_1 \\
 \hline
 \Gamma_{\text{vib}}^{\text{Mol}} & = & \text{A}_1 \quad +\text{E} \phantom{+\text{F}_1} +2\text{F}_2
 \end{array} \quad (2.24)$$

3 Ziel der Arbeit

Monazit-Keramiken stehen bereits seit vielen Jahren in der Diskussion als potenzielle Entsorgungsmatrizes zur Immobilisierung von minoren Actinoiden sowie von Plutonium. Daher wurden bereits eine Reihe von Studien an ihnen durchgeführt, u. a. bzgl. ihrer Herstellung, struktureller Eigenschaften und Strahlenbeständigkeit. In der Regel sind in der Vergangenheit jedoch eher ideale Monazit-Systeme in Form der Endglieder betrachtet worden, wobei die meisten Untersuchungen an La- und Ce-Phosphaten durchgeführt wurden. Mögliche Vorteile anderer Lanthanoid-Monazite sowie die, hinsichtlich des Einbaus von Actinoiden, realistischeren Mischkristallsysteme wurden dagegen seltener betrachtet.

Zur Erweiterung des Kenntnisstandes in Hinblick auf Monazit als potenzielle Abfallform sollten im Rahmen dieser Arbeit Monazit-Keramiken synthetisiert und charakterisiert werden. Im Fokus standen hierbei die in diesem Zusammenhang bislang kaum berücksichtigten Sm-Monazit-Keramiken, um ein grundlegendes Verständnis zur Herstellung einer solchen Abfallmatrix und deren Langzeitverhalten in einem Endlager zu erhalten. Folgende Aspekte wurden betrachtet:

Strukturelle Charakterisierung von Lanthanoid-Phosphaten $LnPO_4$ ($Ln = La-Dy$) des Monazit-Typs

Ziel war die Ergänzung bzw. Verbesserung der strukturellen Charakterisierung von Monazit-Endgliedern anhand systematischer Untersuchungen, insbesondere mit Hilfe der sich ergänzenden Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie. Die zwar bekannten, bislang jedoch marginal untersuchten metastabilen Monazit-Phasen $TbPO_4$ sowie $DyPO_4$ sollten in die Systematik der Ln -Monazit-Reihe eingeschlossen und Wissenslücken geschlossen werden. Es galt fehlende strukturelle Informationen dieser Phasen mittels Schwingungsspektroskopie sowie Röntgenbeugung und anschließender Kristallstrukturverfeinerung zu ergänzen. Das bei der nass-chemischen Synthese von Monazit auftretende hydratisierte Zwischenprodukt Rhabdophan beeinflusst das Endprodukt und sollte daher ebenfalls strukturell mittels Schwingungsspektroskopie charakterisiert werden.

Fokus auf Sm-Monazit-Keramiken:

Sinter-Optimierungen einer Sm-Monazit-Keramik

Für den Einsatz von keramischen Abfallformen werden bestimmte Gefüge-Eigenschaften und Materialdichten angestrebt. Daher sollten grundlegende Erkenntnisse über die Abhängigkeit relevanter Eigenschaften der SmPO_4 -Keramik wie der Dichte und dem Gefüge von prozesstechnischen Parametern wie Pressdruck und Sintertemperatur gewonnen werden. Hierzu eignen sich Dichtebestimmungen nach dem archimedischen Prinzip sowie die Polarisationsmikroskopie. Ziel war die Entwicklung eines optimierten Herstellungsverfahrens für Sm-Monazit-Keramiken.

Beständigkeit von Sm-Monazit-Keramiken gegenüber Strahlenschäden

Die mögliche Amorphisierung von keramischen Abfallformen durch α -Zerfall eingebauter Actinoide und deren Auswirkungen auf endlagerrelevante Eigenschaften sind Gegenstand laufender Diskussionen. Daher sollte die Beständigkeit der Sm-Monazit-Keramik gegenüber Strahlenschäden untersucht werden. Hierzu galt es Strahlenschäden experimentell mittels Schwerionenbeschuss zu erzeugen und anschließend Raman-spektroskopisch zu charakterisieren. Darüber hinaus sollte untersucht werden, inwieweit Informationen aus Computersimulationen solche Experimente unterstützen und ergänzen können. Die Verwendung von durch MD-Simulationen berechneten, bisher fehlenden Verschiebungs-Energien (E_d) für die Atome im Sm-Monazit sollte zur Verbesserung computergestützter Simulationen beitragen.

Strukturelle Flexibilität von Sm-Monazit - Einbau fremder Ln-Kationen

Der Einbau signifikanter Mengen von mehreren Gewichtsprozent an Actinoiden in eine keramische Abfallform erfordert eine gewisse strukturelle Flexibilität der kristallinen Matrix. Zur Untersuchung der Flexibilität der Kristallstruktur von Sm-Monazit galt es daher verschiedene Fremdkationen in das Kristallgitter einzubauen und insbesondere resultierende strukturelle Auswirkungen mittels XRD, IR- und Raman-Spektroskopie zu charakterisieren. Hierbei wurde Ce als Surrogat für trivalente Actinoide verwendet, wobei Sm sukzessive bis zum vollständigen Ersatz durch Ce substituiert werden sollte. Die Ionenradien bei der Inkorporation von tetravalenten Actinoiden in Monazit können in den Grenzbereich reichen, wo Ln-Phosphate i. d. R. die Xenotim-Struktur ausbilden. Daher sind fundamentale Kenntnisse über den Stabilitätsbereich des Monazits sowie die strukturellen Auswirkungen des Einbaus eines solchen Kati-

ons vor der Verwendung als Abfallform essentiell. Deshalb sollte zudem Sm in SmPO_4 durch Tb, dessen Ionenradius eigentlich zu klein für die Monazit-Kristallstruktur ist, substituiert werden. Es galt die strukturellen Einflüsse bzgl. der Fern- und Nahordnung aufzuklären. Ziel war des Weiteren die Auswirkungen einer Stresseinwirkung auf die Kristallgitter der $(\text{Sm,Tb})\text{PO}_4$ -Mischkristalle und deren Stabilität anhand von Hochdruck-Experimenten zu untersuchen. Mögliche strukturelle Veränderungen galt es dabei mittels *in situ* Raman-Messungen zu registrieren und anschließend zu charakterisieren.

4 Material und verwendete Methoden

4.1 Synthese und Nachbehandlung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Proben(-Serien) synthetisiert:

- $LnPO_4$ -Monazit-Endglieder (mit $Ln = La-Dy$),
- $Sm_{1-x}Ce_xPO_4$ -Mischkristalle (mit $x = 0-1$) sowie
- $Sm_{1-x}Tb_xPO_4$ -Mischkristalle (mit $x = 0-1$).

Alle Proben, deren Behandlung und Verwendung sind in Tabelle 2 im Anhang-Kapitel 2 zusammengefasst. Die verwendeten Syntheserouten und die anschließenden thermischen Behandlungen der Proben sind schematisch in Abbildung 4.1 im Anschluss an die Beschreibungen der Synthesewege dargestellt.

4.1.1 Präzipitation

Die Reihe der Lanthanoid-Phosphate $LnPO_4$ ($Ln = La-Dy$), verschiedene Ansätze von $SmPO_4$ sowie neun Zusammensetzungen der $Sm_{1-x}Tb_xPO_4$ -Mischkristall-Reihe mit $x = 0-1$ wurden durch Fällungsreaktion bei Raumtemperatur in Anlehnung an Boakye et al. [28] hergestellt.

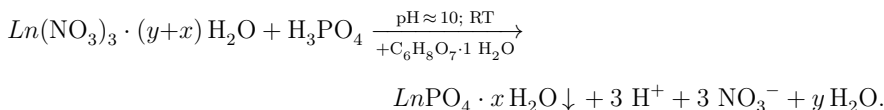
Ausgegangen wurde von einer Lanthanoid-Nitrat-Lösung mit den entsprechenden Ln im gewünschten Mischungsverhältnis (Überprüfung der Ln -Konzentrationen durch ICP-OES, siehe Kap. 4.2.1). Diese wurde zunächst mit Citronensäure (CA) (bzw. in Form des Monohydrats $C_6H_8O_7 \cdot 1 H_2O$) im Verhältnis $Ln:CA = 1:2$ versetzt. Anschließend wurde Phosphorsäure im Überschuss ($Ln:P = 1:5$) unter Rühren zugeetzt. Durch Einstellen des pH auf ~ 10 mit Hilfe einer 25 %-igen Ammoniak-Lösung (NH_4OH) wurde eine vollständige Fällung erzielt.

Für die Darstellung von $CePO_4$ wurde die Fällung ohne Zusatz von Citronensäure

sowie NH_3 -Lösung durchgeführt, um eine Oxidation des dreiwertigen Cers zu vermeiden.

Der erhaltene Niederschlag wurde mit destilliertem Wasser gewaschen bis kein Nitrat mehr nachgewiesen werden konnte. Das Produkt wurde bei 90°C getrocknet und anschließend mit Hilfe eines Achatmörser pulverisiert.

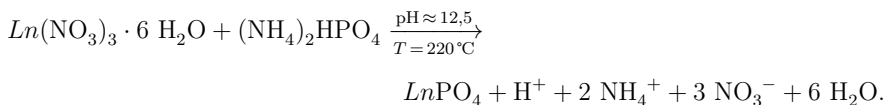
Bei diesem Syntheseweg werden zunächst die hydratisierten Rhabdophan-Phasen erhalten:



Hierbei liegen $(y+x)$ in der Regel bei 5 bis 6 und x zwischen 0,5 und 1.

4.1.2 Hydrothermalsynthese

Mittels Hydrothermalsynthese wurden $(\text{Sm,Ce})\text{PO}_4$ -Mischkristalle dargestellt. Hierzu wurden folgende Ausgangskemikalien verwendet: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (aq) (mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ce}$), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (aq) als Phosphor-Komponente und NaOH für alkalische Umgebungsbedingungen. Der Syntheseweg wurde in Anlehnung an Meyssamy et al. [174] durchgeführt. Die gewünschte Sm-Ce-Mischung wurde mit der P-Komponente im Verhältnis 1:1 versetzt. Mittels NaOH wurde ein pH-Wert von ca. 12,5 eingestellt. Das Gemisch wurde in einem Stahl-Autoklaven, ausgekleidet mit einem Teflon-Liner, für 9 h auf 220°C erhitzt (Heizrate: $1,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, Abkühlrate: $0,75 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Dabei hat sich im Wesentlichen die folgende chemische Reaktion abgespielt:



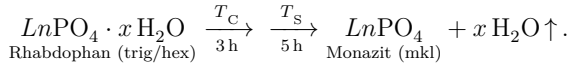
Das erhaltene Material wurde mit einer wässrigen HNO_3 -Lösung ($c=1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und drei Tage gerührt, um sicher zu gehen, dass möglicherweise gebildete Ln-Hydroxide darin aufgelöst wurden. Anschließend wurde das Produkt mit destilliertem Wasser gewaschen bis kein weiteres Nitrat nachzuweisen war. Nach dem Trocknen bei 80°C wurde die Probe in einem Achatmörser gemörser.

Auf diese Weise wurden 16 verschiedene $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ -Zusammensetzungen mit $x =$

0-1 dargestellt. Hierbei wurde auf ungesinterte Proben aus vorherigen Arbeiten zurück gegriffen (Diplomarbeit Heuser, 2011).

4.1.3 Calcinierung und Sinterung

Die durch Präzipitation (siehe Kap. 4.1.1) dargestellten Proben wurden zunächst in einem Calcinierungsschritt entwässert (Calcinierungstemperatur (T_C) = 550-600 °C). Ein Teil der Proben wurde im Anschluss zu Pellets verarbeitet (siehe hierzu Kap. 4.1.4). Für weitere analytische Untersuchungen an Pulverproben wurde das calcinierte Probenmaterial bei Temperaturen zwischen 1200-1600 °C gesintert. Die bei der Fällung erhaltenen hydratisierten Phasen werden durch die Calcinierung größtenteils entwässert und durchlaufen beim Sinterprozess eine Phasenumwandlung in die gewünschte Monazit-Phase (für $Ln = \text{La-Gd}$):



Da Tb- und Dy-Monazite metastabil und entsprechend temperaturempfindlich sind, wurden die hydratisierten Zwischenprodukte nach der Fällung nicht calciniert und gesintert. Sie wurden lediglich einer thermischen Behandlung unterzogen, um Monazit-Phasen zu erhalten. Die besten Ergebnisse wurden für $TbPO_4$ bei 950 °C und für $DyPO_4$ bei 730 °C erzielt.

Im Falle der durch Hydrothermalsynthese direkt dargestellten Monazite war kein Calcinierungsschritt zur Entwässerung erforderlich. Die Kristallinität dieser Monazite wurde durch den Sinterprozess deutlich erhöht.

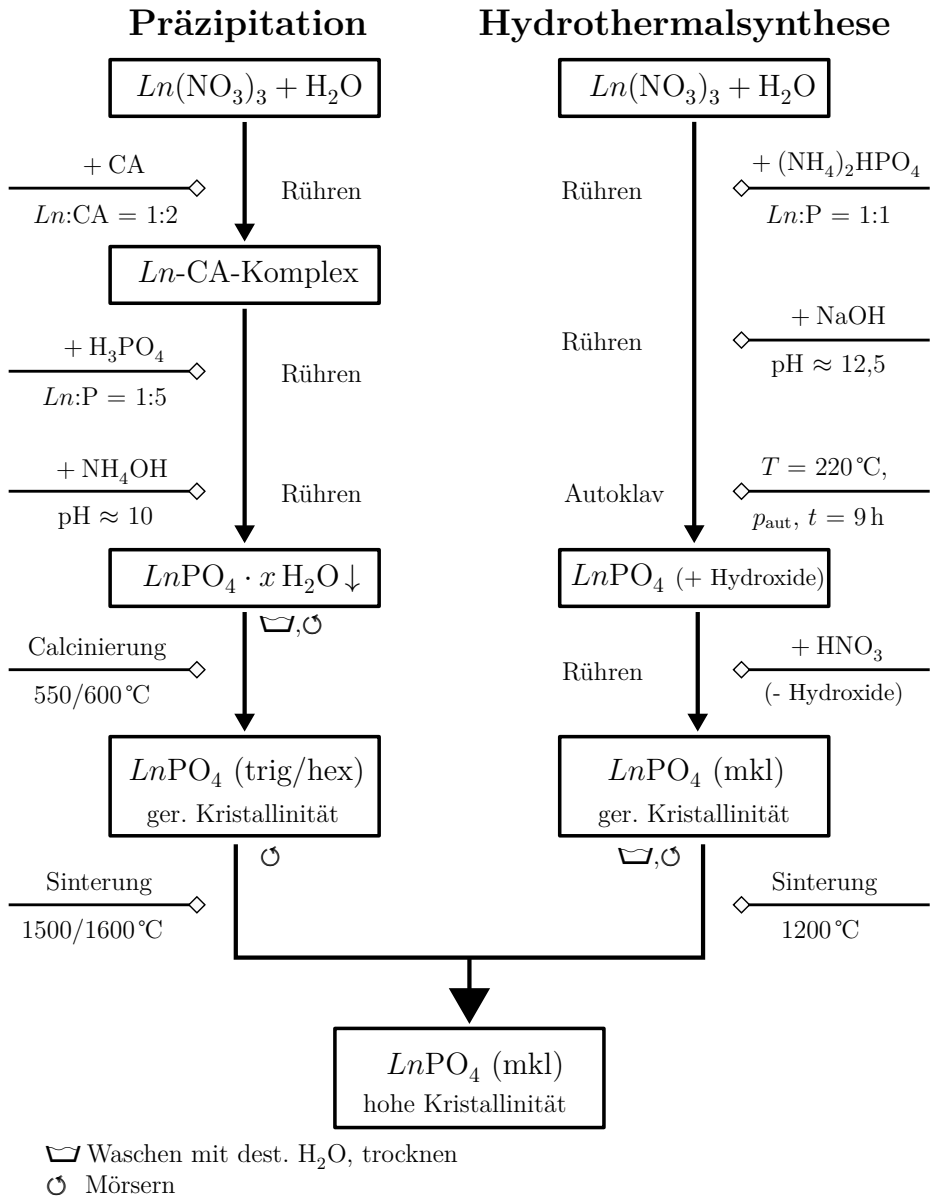


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der verwendeten Syntheserouten.

4.1.4 Pelletpräparation

Zur Dichtebestimmung, für Ramanmessungen, für Bestrahlungsexperimente sowie zur Lamellenpräparation wurden Pellet-Proben gepresst. Der Pelletisierung ging in der Regel ein Calcinierungsvorgang voraus (siehe Kap. 4.1.3). Pellets wurden mit Hilfe einer hydraulischen Presse in einem zylindrischen Stahleinsatz mit einem Durchmesser von 10 mm gepresst. Für Sinterdichte-Bestimmungen wurden die Pellets mit Presskräften zwischen 8-60 kN verpresst, bei 1500-1600 °C gesintert und anschließend von beiden Seiten mit SiC-Schleifpapier (*CarbiMet™ 2*, *Buehler®*) in drei Schritten verschiedener Körnungsstufen poliert.

Weitere Pulverproben wurden mit Kräften von 35 bzw. 60 kN ($p \approx 446$ bzw. 765 MPa) verpresst. Im Anschluss wurden die erhaltenen Pellets bei Temperaturen zwischen 1200-1600 °C gesintert. Pellets zur Sinterdichte-Bestimmung sowie die der $LnPO_4$ -Reihe ($Ln = La-Gd$) wurden anschließend ebenfalls poliert. Die $LnPO_4$ -Pellets (siehe Abb. 4.2) zeigten jedoch bei Raman-spektroskopischen Untersuchungen Schwingungsbanden resultierend durch SiC-Reste, weshalb weitere Pellets nicht poliert wurden.



Abb. 4.2: Gesinterte (1500 °C) und polierte Pellets verschiedener Lanthanoidzusammensetzungen $LnPO_4$ ($Ln = La-Gd$).

4.1.5 Dünnschliffpräparation

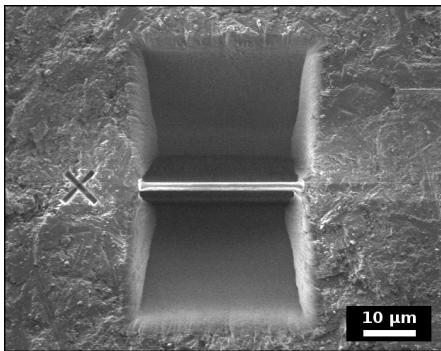
Zur Untersuchung des Gefüges von Sm-Monazit-Keramiken wurden drei Dünnschliffe aus gesinterten Pellet-Proben bekannter Dichte präpariert und anschließend mikroskopisch untersucht. Das durch die Dichtebestimmung enthaltene Paraffin (vgl. Kap. 4.2.4) musste hierbei zunächst entfernt werden, um die Präparate anschließend stabilisieren zu können. Hierzu wurden die Pellets zunächst in Löschpapier eingewickelt und über Nacht in einem Ofen auf 100 °C erhitzt. Um das restliche Paraffin zu entfernen, wurden die Proben ca. 48 h in Waschbenzin eingelegt.

Anschließend wurden die Proben mit Epoxidharz (*Araldite® 2020* / *Huntsman*) stabilisiert, auf einen angeschliffenen Objektträger geklebt und für 24 h bei 50 °C ausgehärtet. Die Pellets wurden dann zunächst auf ca. 2 mm Höhe unter Wasserkühlung

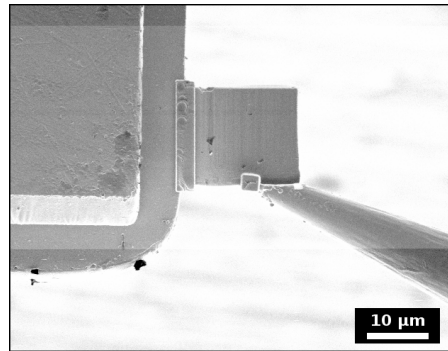
mit einer Säge des Typs *Conrad WOCO 50* abgesägt. Mit einer Läppmaschine des Typs *LP 30* der Firma *Logitech / Struers* und einer Läppsuspension aus SiC, Wasser und etwas Ethylenglycol wurden die Proben auf ca. 200 μm geläppt. Nach einer Zwischenreinigung wurden die Proben anschließend mit einer feineren Körnung auf ca. 30 μm feingeläppt. Zum Schluss wurden die Dünschliffe gereinigt, getrocknet und abgedeckt. Für das Fixieren des Deckglases wurde ein UV-Klebstoff (*Loctite*) verwendet.

4.1.6 FIB-Lamellenpräparation

Für Bestrahlungs-Experimente mit Schwerionen, wurden mit Hilfe einer fokussierenden Ionenstrahlanlage („Focused Ion Beam“ FIB) *N Vision 40* von *Zeiss* Lamellen aus einer SmPO_4 -Probe präpariert. Dafür wurde zunächst ein bei 1600 °C gesintertes SmPO_4 -Pellet mit Kohlenstoff bedampft, um eine bessere Leitfähigkeit der Probe zu erhalten. Zum Schutz der Probenoberfläche wurde eine ca. 2 μm dicke Platin-Schicht auf der Probe abgeschieden. Mit einem Gallium-Strahl wurde trapezförmig von beiden Seiten der Pt-Schicht Probenmaterial abgetragen (siehe Abb. 4.3a), um eine Lamelle freizulegen. Hierzu wurden zunächst eine Stromstärke von 13 nA und eine Spannung von 30 kV verwendet. Mit Hilfe einer Kohlenstoff-Abscheidung wurde die vorbereitete Lamelle an einer Nadelspitze befestigt.



(a) Trapezförmig wird Probenmaterial ober- und unterhalb der Lamelle abgetragen. Blick auf die Kante der Lamelle.



(b) Die Lamelle wird mit einer C-Abscheidung parallel an die Kupfer-Halterung angebracht.

Abb. 4.3: FIB-Präparation einer Lamelle.

Durch nachfolgendes Freischneiden der Lamelle, konnte diese aus dem Pellet gehoben und ebenfalls mittels Kohlenstoff an eine Kupfer-Halterung angebracht werden (siehe Abb. 4.3b). Abschließend wurde die Lamelle mit einem Ga-Strahl ausgedünnt. Zur Vermeidung von Strahlenschäden und einer Amorphisierung der Probenoberfläche wurden die Ströme schrittweise von 13 nA auf 80 pA reduziert (M. Klinkenberg, persönl. Mitteilung, 2013). Abschließend wurden die Lamellen bei einer niedrigen Spannung von 10 kV und Strömen von 10 pA poliert. Nach dem Dünnen hatten die Lamellen Dicken zwischen ca. 300 und 600 nm. Insgesamt wurden vier Lamellen mit Flächen von ca. $20\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m}$ aus dem SmPO_4 -Pellet präpariert.

4.2 Analysemethoden

4.2.1 ICP-OES

Um Mischkristalle in den gewünschten Mol-Verhältnissen zu erhalten, wurden die Lanthanoid-Nitrat-Ausgangslösungen hinsichtlich ihrer *Ln*-Kationen-Konzentration mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht. Die Analysen wurden bei einer Verdünnung der Proben von 1:2000 in Milli-Q-Wasser an einem *iCAP6500*-Spektrometer der Firma *Thermo Scientific* mit Echelle-Optik und CID-Halbleiterdetektor bei axialer und radialer Betrachtung, im Wellenlängenbereich von 166-847 nm durchgeführt.

4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Pellet- und Pulver-Proben wurden zur Gefüge- und Phasen-Charakterisierung und zur Überprüfung der Reinheit elektronenmikroskopisch untersucht. Zur Quantifizierung der Lanthanoid-Verhältnisse in Mischkristall-Reihen, insbesondere unterschiedlicher Phasen innerhalb einer Zusammensetzung, wurden chemische Analysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bei $6000\times$ -Vergrößerung mit einem Arbeitsabstand von 10 mm an je fünf Stellen der Proben durchgeführt. Die Messungen wurden an einem *Quanta 200F* der Firma *FEI* bei einer Spannung von 15-30 kV im Niedervakuum (60 Pa) vorgenommen.

4.2.3 Thermische Analyse

Die thermische Analyse mittels kombinierter Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) wurde verwendet, um die Phasenumwandlung von Sm-Rhabdophan in Sm-Monazit zu untersuchen. Hierzu wurden Pulverproben in einem Korund-Tiegel mit einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 1100°C erhitzt. Die Messungen wurden mit einem *STA 449 F3 Jupiter* der Firma *Netzsch* in Luft-Atmosphäre ausgeführt. Die erhaltenen Analysedaten wurden mit Hilfe der Software *Thermal Analysis* (*Netzsch Proteus*, Version 6.0.0) ausgewertet.

4.2.4 Dichtebestimmung

Für Dichtemessungen wurden insgesamt 20 beidseitig und an den Mantelflächen geschliffene zuvor gesinterte Pellet-Proben hergestellt. Bei der Präparation der Pellets wurden für die Dichtebestimmungen sowohl die Presskraft ($F_{\text{Press}} = 35\text{-}60 \text{ kN}$), die Presshäufigkeit ($1\text{-}6\times$) als auch die Sintertemperatur ($1500 / 1600^\circ\text{C}$) variiert. Die Gründichte (ρ_G) wurde mit folgender Formel anhand der Pelletgeometrie bestimmt:

$$\rho_G = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot h \cdot d^2}, \quad (4.1)$$

wobei m die Masse, h die Höhe (Mittelwert aus fünf Messungen) und d der Durchmesser des Pellets ist.

Die Bestimmung der Sinterdichte (ρ_S) erfolgte mit Hilfe des archimedischen Prinzips:

$$\rho_S = \frac{m_1 \cdot \rho_{\text{Par}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{Par}} \cdot (m_2 - m_3) - \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (m_2 - m_1)}, \quad (4.2)$$

hierbei ist m_1 die Masse des gesinterten Pellets, m_2 die Masse des mit Paraffin getränkten Pellets und m_3 die Masse des in Wasser eingetauchten Paraffin-getränkten Pellets. Zudem wurden die Dichte des Paraffins mit $\rho_{\text{Par}} = 0,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und die des Wassers mit $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ berücksichtigt.

4.2.5 Polarisationsmikroskopie

Um Aussagen zur Textur keramischer Proben zu treffen, wurden Dünnschliffproben mit Hilfe eines *Zeiss Axiophot* Polarisationsmikroskops, gekoppelt mit einer *Olympus DP10* Kamera, untersucht.

4.2.6 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur strukturellen Charakterisierung der Fernordnung wurden Röntgenbeugungs-Experimente an einem parafoкусierenden Bragg-Brentano-Diffraktometer mit θ - 2θ -Geometrie *D4 ENDEAVOR* der Firma *Bruker AXS GmbH* durchgeführt.

Standardmessungen zur qualitativen Analyse wurden mit einer Festblende im Winkelbereich von 10 - 100° in 2θ , einer Schrittweite von $0,02^\circ / 2\theta$ und 1 s pro Schritt bei einer Röhrenspannung / -strom von 40 kV / 40 mA durchgeführt. Für die Probenreihen, deren Zellparameter oder Kristallstrukturen mittels der Rietveld-Methode verfeinert wurden, wurden die in Tabelle 4.1 aufgeführten Messparameter gewählt. Die Computerprogramme *Match!* (*Crystal Impact*) (Version 1.11g) und *EVA* (*Bruker AXS GmbH*) (Version 16.0.0.0) wurden zur qualitativen Analyse der Proben verwendet.

Die Rietveld-Verfeinerungen wurden mit der Software *Topas-Academic* (Version V4.1) durchgeführt [189]. Zur Beschreibung der Reflexformen wurde der Fundamentalparameter-Ansatz [189, 196] verwendet. Globale und lokale Parameter, die bei den Rietveld-Verfeinerungen frei gegeben wurden, sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die von der Software *Topas* angegebenen Standardabweichungen verfeinerter Parameter stellen eine systematische Unterschätzung dar [211, 212]. Aufgrund dessen wurden die Standardabweichungen von Zellparametern und Bindungslängen für die Darstellung in Grafiken mit einem Faktor drei multipliziert.¹ Angaben in Tabellen entsprechen hingegen den von der Software berechneten Abweichungen.

¹ Es sei darauf hingewiesen, dass es sich trotz des verwendeten Korrekturfaktors von drei um eine Standardabweichung von 1σ handelt.

Tab. 4.1: Parameter der XRD-Messungen mit t = Zeit, F-BI = Festblende, Rot = Rotation des Probenträgers.

	$LnPO_4$ ($Ln = La-Gd$)	$TbPO_4$	$DyPO_4$	$Sm_{1-x}Ce_xPO_4$ ($x = 0-1$)	$Sm_{1-x}Tb_xPO_4$ ($x = 0-1$)
Probenform	Pellet	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver
2θ -Bereich / $^\circ$	10-130	10-130	10-130	10-100	10-130
Schritt/ 2θ / $^\circ$	$0,01^\circ$	$0,01^\circ$	$0,01^\circ$	$0,01^\circ$	$0,02^\circ$
t /Schritt / s	1 s	10 s	4 s	1 s	4 s
F-BI / $^\circ$	$0,1^\circ$	$0,2^\circ$	$0,3^\circ$	$0,1^\circ$	$0,2^\circ$
Rot / rpm	15	-	15	-	-

Tab. 4.2: Frei gegebene Parameter der Rietveld-Verfeinerungen der Kristallstrukturen *i*: Monazit (Mon), Xenotim (Xen) bzw. Anhydrit (Anh). Hierbei sei bereits angemerkt, dass CaSO_4 (Anh) als Modell für eine *Ln*-Phosphat-Phase mit Anhydrit-Struktur vorgegeben wurde. (*Parameterabkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis*)

Strukturmodell / Parameter	LnPO_4 $\text{Ln} = \text{La-Gd}$	TbPO_4	DyPO_4	$\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ x	$\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ x
Strukturmodell	<i>Ln</i> -Mon	GdPO_4 -Mon	GdPO_4 -Mon	SmPO_4 -Mon	SmPO_4 -Mon
ICSD#	79747-79753 [24]	79753 [24]	79753 [24]	79751 [24]	79751 [24]
Strukturmodell		TbPO_4 -Xen	DyPO_4 -Xen	CeO_2 -Cerianit	TbPO_4 -Xen
ICSD#		79755 [24]	79756 [24]	156250 [213]	79755 [24]
Strukturmodell				+ 0,9-1	CaSO_4 -Anh
ICSD#					183916 [214]
<i>bg</i> -Parameter	6	6	6	6	6
s-displ	✓	✓	✓	✓	✓
<i>CS</i> -L	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>
scale(<i>i</i>)	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>
<i>ZP</i>	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>	✓ alle <i>i</i>
Atomkoord.	—	✓ Mon	✓ Mon	✓ Mon	✓ Mon
<i>B</i> _{ov}	—	✓ Mon	✓ Mon	✓ Mon	—
<i>sh</i> Ordnung	—	—	—	6 Mon	8 Xen 6 Xen
				0,8-1	0,8 1
Pref.Orient.	—	✓ Xen (010)	✓ Xen (010)	—	✓ Xen (010)
					0,65-0,75 0-0,8
P-O Restr. 1,55 Å	—	✓ Mon	✓ Mon	✓ Mon	✓ Mon ✓ Xen
					0,8-1

4.2.7 Schwingungsspektroskopie

Infrarot-Spektroskopie

Sowohl direkte getrocknete Fällungsprodukte, als auch gesinterte Proben wurden Infrarot-spektroskopisch zur Charakterisierung der strukturellen Nahordnung analysiert. Hierfür wurden jeweils ~ 1 mg der Probe mit ~ 250 mg KBr-Pulver homogenisiert und verpresst. An den Presslingen wurden in Luft-Atmosphäre im Wellenzahlbereich von $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ Spektren mit einem *Bruker AXS FT-IR EQUINOX 55* IR-Spektrometer aufgenommen und mit der zugehörigen Software *Opus*, Version 4.0 ausgewertet.

Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe von Raman-Messungen unter Verwendung eines *Jobin Yvon LabRam HR*-Mikro-Raman-Spektrometers der Firma *HORIBA Scientific* wurden Untersuchungen der strukturellen Nahordnung vorgenommen. Das verwendete Spektrometer ist ausgestattet mit einer Fokuslänge von 80 cm, einem He-Ne-Laser ($\lambda = 632,81\text{ nm}$), einem Dioden-Laser ($\lambda = 785\text{ nm}$), *MPlan-Olympus*-Objektiven ($10\times$, $50\times$, $100\times$)² und einem CCD-Detektor.

Raman-Spektren wurden in der Regel an gesinterten Pellets aufgenommen. Die metastabilen TbPO_4 - und DyPO_4 -Monazite wurden an verdichteten Pulvern gemessen. Zudem wurden Spektren an FIB-Lamellen aufgenommen. Die gewählten Einstellungen für die unterschiedlichen Proben sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Die Bandenlagen der erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe der Geräte-Software *HORIBA LabSpec* (Version 5.58.25) ausgewertet. Ramanbanden wurden hierbei mit einer gemischten Gauß-Lorentz-Funktion angefitet.

² Numerische Apertur (NA) = 0,25 / 0,75 / 0,9.

Tab. 4.3: Parameter der Raman-Messungen verschiedener Proben (Einheit der Gitter in „grooves“ / mm, t_{Akk} = Akkumulationszeit).

	Pellets	TbPO ₄ Pulver	DyPO ₄ Pulver	Lamellen
Laser- λ / nm	632,81	632,81	785	632,81
Raman Shift / cm ⁻¹	100-1200	50-1250	250-1200	100-1200
Gitter / „grooves“·mm ⁻¹	1800	1800	600	1800
„Hole“ / μm	800-1000	1000	100	800
„Slit“ / μm	100	100	100	100
Objektiv	100 $\times$	100 $\times$	100 $\times$	100 $\times$
t_{Akk} / s	2 $\times$ (10-25)	2 $\times$ 60	10 $\times$ 7	2 $\times$ 60
Filter	—	—	—	—

Hochdruck-Raman-Spektroskopie

Hochdruck-Raman-Messungen wurden in einer Diamantstempelzelle (DAC) des *Boehler-Almax*-Typs [215, 216] (siehe Abb. 4.4a) mit einem *Renishaw RM-100*-Spektrometer, verbunden mit einem *Leica DMLP*-Mikroskop, durchgeführt. Aufgrund der DAC und des daraus bedingten größeren Arbeitsabstandes wurde ein 20 $\times$ -*LMPlanFI-Olympus*-Objektiv ($NA = 0,4$) gewählt. Ein He-Ne-Laser ($\lambda = 632,81$ nm) mit 100 % Laserleistung und einem 1800er Grating wurde verwendet. Spektren wurden im Bereich von 200-1200 cm⁻¹ mit einer Belichtungszeit von jeweils 3 $\times$ 60 s gemessen.

Zur Durchführung der Messungen wurden Pulver-Proben in die DAC geladen und zur Druckbestimmung neben der Probe je ein synthetischer Rubin auf die Kalette aufgebracht (siehe Abb. 4.4b / 4.4c). Die DAC wurden anschließend mit Neon-Gas³ als Druckmedium beladen. Die R_1 Fluoreszenz-Linie des Rubins wurde bei Standarddruck und Raumtemperatur aufgenommen und lag in allen Fällen nahe bei dem Soll-Wert von 694,2 nm ($\pm 0,05$). Der jeweilig gemessene Wert dient bei der Druckberechnung als dem Normaldruck zugehörig.

Da der Druck in der Kammer während der Messung noch variieren kann, wurde in der Regel die Fluoreszenz-Linie des Rubins vor und nach dem Aufnehmen des Proben-Spektrums gemessen und anschließend die Druckwerte gemittelt. Für den Druck wird eine Ungenauigkeit von 2 %, mindestens aber 0,2 GPa angenommen [217].

³ Zeigt gute hydrostatische Eigenschaften bis 15-16 GPa [203, 204].

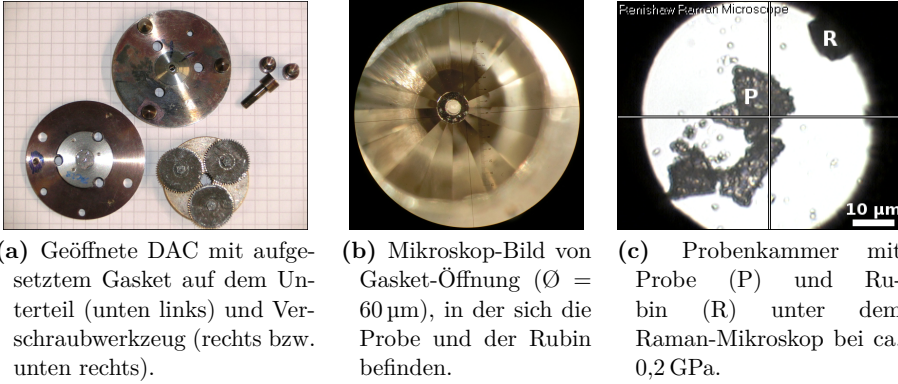


Abb. 4.4: Diamantstempelzelle (DAC) des *Boehler-Almaz*-Typs

Die Bandenlagen der gemessenen Spektren wurden mit der Software *LabSpec* (Version 5.58.25) von *HORIBA* ermittelt, indem die Ramanbanden mit einer gemischten Gauß-Lorentz-Funktion angefitet wurden.

4.3 Simulation von Strahlenschäden

4.3.1 Computersimulationen

Zur Einschätzung der Strahlungsbeständigkeit von Sm-Monazit und zur Unterstützung der Interpretation von Bestrahlungs-Experimenten wurden Computersimulationen mit dem Softwarepaket *SRIM* (Version 2013.00) [144, 145, 218] für den Beschuss von SmPO_4 mit Gold-Ionen durchgeführt.

Entsprechend der Bestrahlungs-Experimente wurde in den Simulationen als Schwerion Au mit $Z = 79$ ausgewählt und ein Einfallswinkel des Ionenstrahls von 15° zugrunde gelegt. Die Berechnungen wurden jeweils mit den in den realen Bestrahlungs-Experimenten verwendeten Energien von 1, 3,5 und 7 MeV durchgeführt. Für das Target-Material wurden die Elemente Sm, P und O in der entsprechenden Stöchiometrie definiert und eine Dichte des Materials von $5,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ angenommen. Dies entspricht der Dichte eines SmPO_4 -Pellets mit einer Sinterdichte von ca. 93 % der theoretischen Dichte.

Bei den Computersimulationen wurden sowohl das „Kinchin-Pease“ (KP)- als auch das „full cascade“ (FC)-Modell (siehe Kap. 2.1.2) verwendet und gegenüber gestellt. Für die Verschiebungs-Energien E_d der Elemente werden in *SRIM* Werte vorgeschlagen, welche sich weder auf eine bestimmte Kristallstruktur noch auf eine chemische Verbindung beziehen. Die in *SRIM* vorgeschlagenen E_d -Werte werden von verschiedenen Autoren generell als zu niedrig eingeschätzt [219–221]. Spezifische experimentelle oder berechnete E_d -Werte für Monazite liegen allerdings nicht vor [222]. Daher wurden hier MD-Simulationen zur Berechnung von E_d -Werten in Monazit mit der Software *GULP* („General Utility Lattice Program“) [223, 224] unter Verwendung des Buckingham-Potenzials [225] durchgeführt. Unter Vorgabe der Monazit-Kristallstruktur am Beispiel LaPO_4 wurden E_d -Werte für 38 verschiedene beliebig ausgewählte Richtungen berechnet. Als Kriterium für eine permanente Verschiebung der verschiedenen Atome wurde eine Auslenkung von mindestens $2 \text{ \AA}$ vorausgesetzt. Unter der Annahme, dass die Richtungen im Kristall mit den geringsten Verschiebungs-Energien für die verschiedenen Ln-Monazite gleich sind, wurden für diese Richtungen ebenso die E_d -Werte für Sm, P und O berechnet. Zum Vergleich wurde auch die erzeugte Anzahl an Leerstellen unter Verwendung der Standard- E_d -Werte von *SRIM* berechnet.

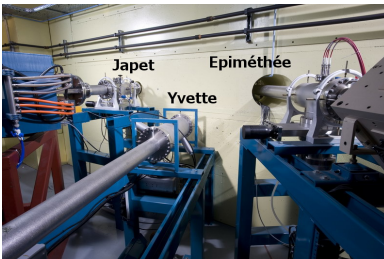
4.3.2 Experimentelle Simulationen

Zur Untersuchung der Strahlenbeständigkeit von Monazit wurden im Rahmen dieser Arbeit SmPO_4 -Proben mit schweren Ionen bombardiert. Diese Bestrahlungsexperimente wurden bei der *Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA)* in Saclay, Frankreich innerhalb des *emir*-Netzwerks (*SRMP - JANNuS*) durchgeführt. In Saclay stehen drei verschiedene Beschleuniger-Einrichtungen für Bestrahlungsversuche zur Verfügung: *Epiméthée* für Schwerionen, H und He, *Yvette* für H und He sowie *Japet*, welche ebenfalls für Schwerionen, H und He geeignet ist. Neben einer „single ion beam“-Einrichtung unter Verwendung von *Epiméthée*, steht eine „triple ion beam“-Einrichtung durch Zusammenführung aller genannter Beschleuniger zur Verfügung (siehe Abb. 4.5).

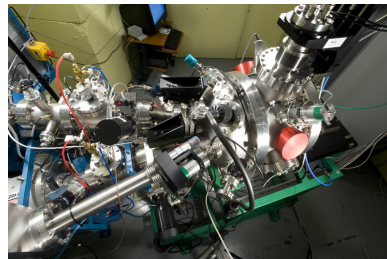
In den durchgeführten Bestrahlungsexperimenten wurden Gold-Ionen verwendet, welche im *Japet*-Beschleuniger erzeugt wurden. Dieser besteht aus einem *6SDII-2 MV Tandem Pelletron*-Beschleuniger, ausgestattet mit einem Argon Gas-Abscheider und einer *SNICSII*-Ionenquelle (siehe Abb. 4.6). Die Au-Ionen werden zunächst



(a) Beschleuniger *Japet* für Erzeugung der verwendeten Au-Ionen.



(b) Die drei Strahlengänge aus *Japet*, *Yvette* und *Epiméthée*.



(c) Verwendete „Triple ion beam“-Probenkammer.

Abb. 4.5: *JANNuS*-Bestrahlungseinrichtung, Saclay (Frankreich). Bildrechte: „Photo CEA“ / Philippe Stroppa.

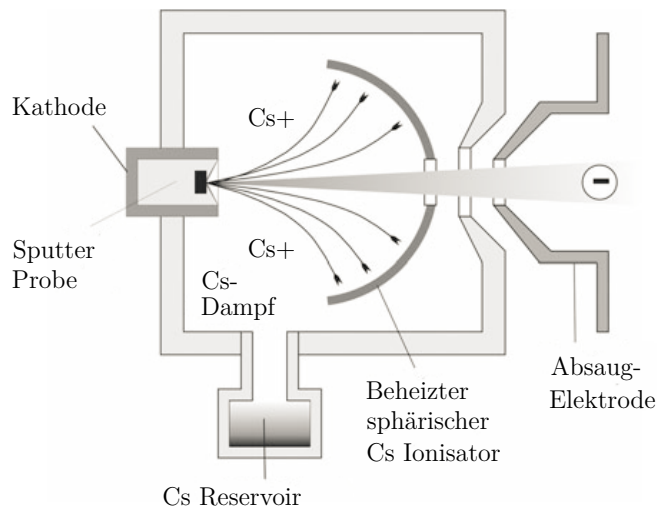


Abb. 4.6: Sputter-Ionenquelle zur Erzeugung von Gold-Ionen (Typ SNICS). (Abb. modifiziert nach Schmidt und Wetzig [226].)

in der SNICS-Ionenquelle⁴ erzeugt, indem ionisiertes Cäsium auf eine Kathode beschleunigt wird. Im Zentrum der Kathode liegt das gewünschte Material, hier Gold, aus dem negativ geladene Ionen heraus geschlagen werden. Den negativen Au-Ionen werden beim Eintritt in den *Tandem Pelletron*-Beschleuniger Elektronen entrissen. Abhängig davon wie viele Elektronen entfernt werden und wie stark die positive Ladung im Anschluss ist, können die Au-Ionen unterschiedlich stark beschleunigt werden, wodurch wiederum verschiedene Energien erzielt werden können.

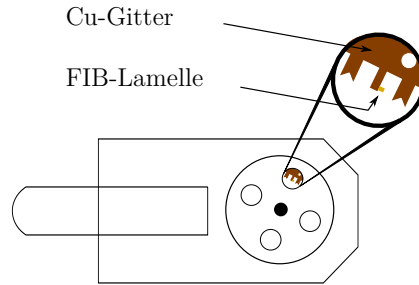
Für die Experimente wurden sowohl Pellet- als auch FIB-Lamellen-Proben verwendet. Die Pellets konnten mit einem doppelseitigen Kohlenstoffkleber in den an der Beamline befindlichen Probenhalter aufgebracht werden (siehe Abb. 4.7a, oben). Für die Lamellen wurde ein spezieller Aluminium-Probenhalter verwendet, in den die Cu-Gitter einzeln eingespannt werden konnten (siehe Abb. 4.7a, unten und 4.7b). Insgesamt wurden sechs Proben bestrahlt, wobei die gleichen Konditionen für jeweils ein Pellet sowie für eine Lamelle gewählt wurden (siehe Tab. 4.4).

Bei den Bestrahlungs-Experimenten wurden drei verschiedene Gesamt-Fluenzen verwendet, die jeweils auf drei verschiedene Energien (1, 3,5 und 7 MeV) aufgeteilt wurden. Die Ladung der Gold-Kationen variierte mit den verwendeten Energien. So wurden für die Bestrahlung mit einer Energie von 7 MeV Au^{5+} -, bei 3,5 MeV Au^{3+} -

⁴ Source of Negative Ions by Cesium Sputtering (SNICS)



(a) Fotos der Proben in der an der Beamline vorhandenen Halterung. Oben: Pellet-Probe, unten: Lamelle an Cu-Grid in Alu-Halter.



(b) Skizze des in Abb. 4.7a (unten) gezeigten Probenhalters für die Lamellenbestrahlungen.

Abb. 4.7: Probenträger für Bestrahlungsexperimente an der Beamline (*SRMP - JANNuS* Saclay).

und bei 1 MeV Au^{2+} -Ionen erzeugt und auf die Proben geschossen. Die Pellet-Proben wurden aus technischen Gründen zunächst alle mit der höchsten, dann mit der mittleren und schließlich mit der niedrigsten Energie bestrahlt, da die Einstellung auf eine andere Energie relativ zeitaufwendig ist und es aufgrund begrenzter Strahlzeit daher nicht günstig war, die Energie häufig zu ändern. Bei den Lamellen-Proben jedoch war der aufwendige Probenwechsel ausschlaggebend, weshalb diese jeweils mit der gesamten Fluenz und den unterschiedlichen Energien bestrahlt wurden, bevor auf die nächste Lamelle gewechselt wurde.

Die Pellets wurden vor und nach der Bestrahlung an verschiedenen Positionen der Oberfläche Raman-spektroskopisch untersucht. Zur Erfassung eines Raman-Spektrums einer unbestrahlten Lamellen-Probe wurde hierzu eine Referenz-Probe verwendet, die im Anschluss nicht bestrahlt wurde. An den drei bestrahlten Lamellen-Proben wurden Raman-Spektren an verschiedenen Positionen sowohl an der dem Ionenstrahl zu- als auch der abgewandten Seite aufgenommen. Darüber hinaus wurden die Lamellen nach ca. sechs Monaten erneut Raman-spektroskopisch untersucht, um eventuell stattgefunden Rekrystallisationseffekte zu detektieren. Details der Messparameter sowohl der Pellet- als auch der Lamellen-Proben sind in Tabelle 4.3,

Kapitel 4.2.7 angegeben.

Tab. 4.4: Parameter der Bestrahlungsexperimente mit schweren Ionen. Abkürzungen des Probenmaterials: P = Pellet, L = Lamelle, L-Ref = unbestrahlte Referenzprobe.

SmPO ₄ Probe	Lamellen- Dicke / nm	Gesamt -Fluenz / Ionen / cm ²	Energie / MeV	Verwendete schwere Ionen
L-Ref	449	_____	_____	_____
P		$3 \cdot 1,7 \cdot 10^{14}$	$\vdots$	$\vdots$
L	593	$= 5,1 \cdot 10^{14}$		
P		$3 \cdot 6,0 \cdot 10^{12}$	1 & 3,5 & 7	Au ²⁺ & Au ³⁺ & Au ⁵⁺
L	295	$= 1,8 \cdot 10^{13}$		
P		$3 \cdot 2,0 \cdot 10^{12}$	$\vdots$	$\vdots$
L	334	$= 6,0 \cdot 10^{12}$		

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Strukturelle Charakterisierung von Lanthanoid-Phosphaten des Monazit-Typs

Systematische strukturelle Untersuchungen an Lanthanoid-Phosphaten sind grundlegend für die Beurteilung synthetischer Monazite als Entsorgungsmatrizes. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals die gesamte Reihe der *Ln*-Monazite einschließlich der metastabilen Monazit-Phasen TbPO_4 und DyPO_4 synthetisiert und charakterisiert. Unvollständige Daten bezüglich der Fern- und Nahordnung der LnPO_4 -Kristallstrukturen wurden ergänzt.

5.1.1 Charakterisierung der Fernordnung

Alle Proben der stabilen Monazit-Reihe $(\text{La-Gd})\text{PO}_4$ zeigen in Röntgenpulverdiffraktogrammen die monokline Monazit-Struktur, lediglich bei der Zusammensetzung GdPO_4 sind Spuren einer tetragonalen Gd-Xenotim-Phase nachzuweisen. Der Kationenradius des Gd liegt in einem Bereich, in dem die *Ln*-Phosphate auch die tetragonale Kristallstruktur aufweisen können. Die hier auftretende Gd-Xenotim-Phase könnte sich beim Sinterprozess gebildet haben, wenn sich bei der Präzipitation nicht ausschließlich Rhabdophan $(\text{GdPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}, x \approx 0,5-1)$, sondern auch ein kleiner Anteil Weinschenkit $(\text{GdPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ gebildet hat. Der Weinschenkit kann dann beim Sintern direkt in die Xenotim-Struktur übergehen [92]. CePO_4 konnte erfolgreich ohne Oxidation von Cer(III) nach Cer(IV) ohne Verwendung von Citronensäure hergestellt werden (siehe Kap. 4.1.1).

TbPO_4 und DyPO_4 konnten beide erfolgreich mit Hilfe des CA-Chelatkomplexes als monokline Monazit-Phase hergestellt werden. Allerdings liegen in beiden Proben geringe Anteile an der jeweiligen Xenotim-Phase vor. In beiden Fällen konnte mittels Rietveld-Verfeinerung ein Anteil an Nebenphase von ca. 1,5 Gew% ermittelt werden.

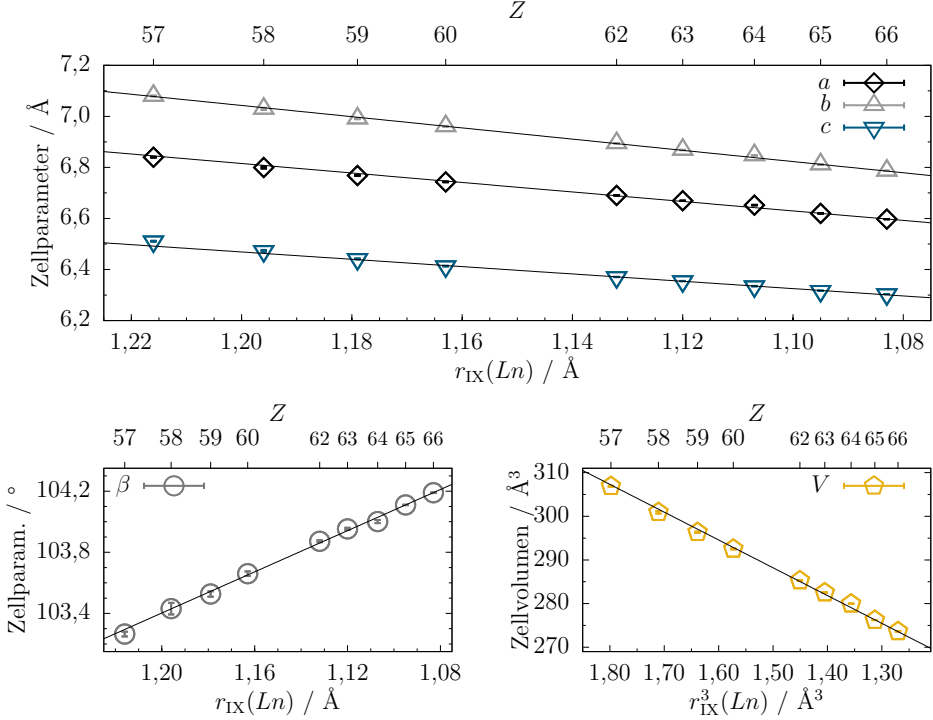


Abb. 5.1: Zellparameter und Zellvolumen in Abhängigkeit des Ionenradius für die $LnPO_4$ -Monazit-Reihe (mit $Ln = La-Dy$). Zusätzlich sind auf der sekundären x -Achse die jeweiligen Ordnungszahlen Z aufgetragen mit $Z = 57$ für La und $Z = 66$ für Dy.

Dies steht z. T. im Widerspruch zu den Ergebnissen von Boakye et al. [28], wo sich der CA-Komplex lediglich positiv auf die Bildung des $TbPO_4$ -Monazits auswirkt, wogegen $DyPO_4$ nach Temperatur-Behandlung die Xenotim-Struktur aufweist.

Aufgrund umfangreicher Kristallstrukturdaten zu den stabilen Monaziten [21, 24, 34, 35] wurden für die hergestellten $LnPO_4$ lediglich die Zellparameter verfeinert. Für die metastabilen Monazit-Phasen wurden komplette Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt, da für diese nur wenige Strukturdaten vorhanden sind (siehe Kap. 2.1.1). Die Zellparameter der $LnPO_4$ ($Ln = La-Dy$) in Abhängigkeit der Ionenradien unter Berücksichtigung der Koordinationszahl (KZ) = 9 für die Ln -Kationen sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Durch die Lanthanoidenkontraktion wird das Kristallgitter in der Reihe vom La- zum Dy-Monazit kontinuierlich komprimiert, was sich in den

linear abnehmenden Gitterparametern a , b und c sowie dem Zellvolumen V widerspiegelt. Der Winkel β nimmt mit abnehmendem Lanthanoid-Ionenradius hingegen zu. Die zugehörigen Daten der Zellparameter sind in Tabelle 3 im Anhang-Kapitel 3 aufgeführt. Die Zellparameter der stabilen Monazit-Endglieder sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [24, 29, 35].

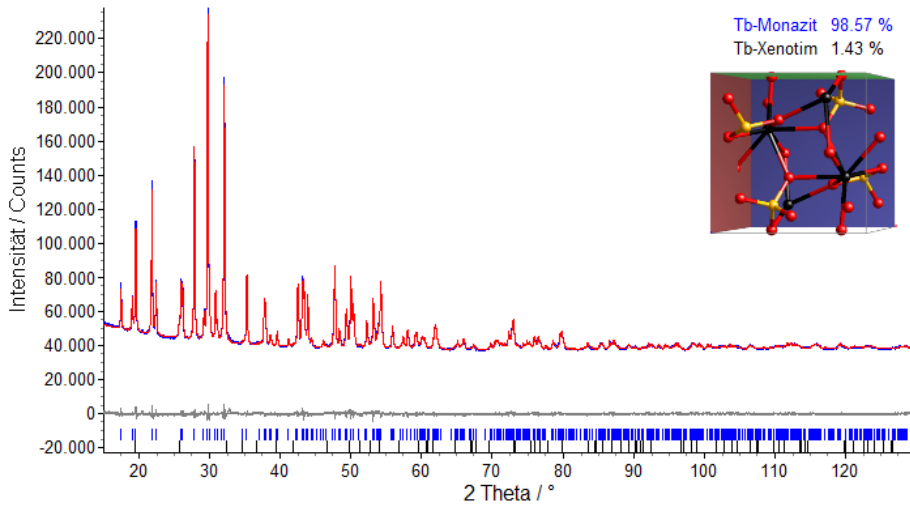
Die metastabilen Phasen TbPO_4 sowie DyPO_4 schließen sich dem linearen Trend der leichteren Lanthanoiden an. Die für diese Phasen mittels Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Kristallstrukturdaten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die zugehörigen Plots der Rietveld-Verfeinerungen sind in Abbildung 5.2 dargestellt. In den durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen wurde für alle Elemente Ln , P und O_i ein isotroper thermischer Auslenkungsparameter B_{ov} verfeinert.

Publizierte Gitterparameter sowohl des monoklinen TbPO_4 -Monazits [29, 34, 47, 50, 51]¹ als auch des DyPO_4 -Monazits [34, 51] zeigen relativ gute Übereinstimmung mit denen der hier verfeinerten Kristallstrukturen (vgl. experimentelle Referenzdaten in Tab. 2.2, Kap. 2.1.1). Ebenso stimmen sowohl die Gitterparameter als auch die Atomkoordinaten der hier verfeinerten experimentellen Daten gut mit denen der mittels DFT-Kalkulation ermittelten Kristallstruktur von Rustad [49] überein. Berechnete und experimentelle Kristallstrukturdaten bei hohen Drücken von López-Solano et al. [48] zeigen ähnliche Atomkoordinaten, allerdings, entsprechend der Kompression, kleinere Gitterparameter. Auffällig bei López-Solano et al. [48] ist jedoch, dass mit Druckerhöhung neben einer erwarteten Abnahme der Zellparameter und folglich des Volumens, ebenfalls der Winkel β abnimmt. Mit den durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen der beiden metastabilen monoklinen TbPO_4 - sowie DyPO_4 -Phasen, konnten somit die Kristallstrukturdaten von Monazit-Phasen entscheidend ergänzt werden.

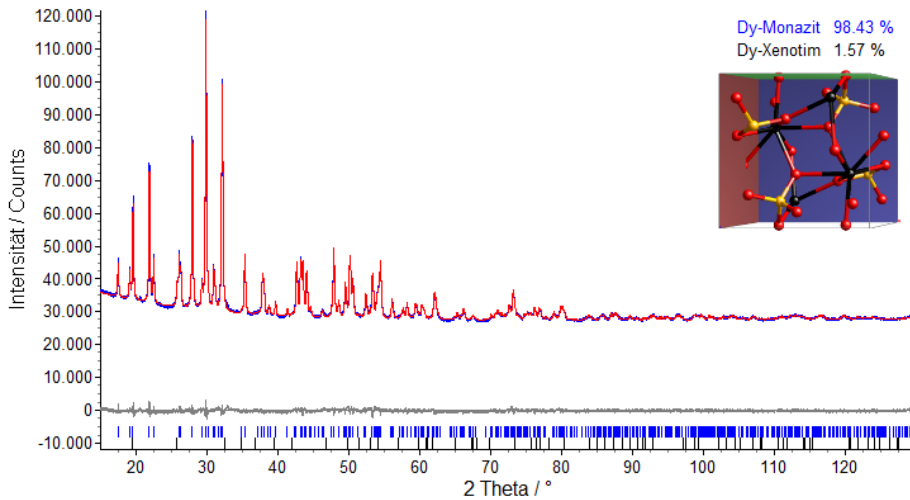
¹ [47]: extrapolierte Daten.

Tab. 5.1: Kristallstrukturdaten der Rietveld-Verfeinerung für TbPO₄ und DyPO₄ des Monazit-Typs.

	Zellparameter		Atom		Positionen	
	TbPO ₄	DyPO ₄			TbPO ₄	DyPO ₄
$a / \text{\AA}$	6,62001(5)	6,59746(7)	Ln	x	0,28050(6)	0,28017(8)
$b / \text{\AA}$	6,81111(5)	6,78657(7)		y	0,15352(7)	0,15279(9)
$c / \text{\AA}$	6,31657(4)	6,30387(6)		z	0,09586(8)	0,09474(11)
$\alpha / ^\circ$	90	90	P	x	0,30377(21)	0,30472(27)
$\beta / ^\circ$	104,10999(48)	104,18975(75)		y	0,16156(21)	0,16244(28)
$\gamma / ^\circ$	90	90		z	0,61271(21)	0,61256(27)
$V / \text{\AA}^3$	276,2189(34)	273,6384(52)	O1	x	0,25070(53)	0,25313(69)
$\rho / \text{g/cm}^{-3}$	6,10536(7)	6,24977(12)		y	-0,00252(34)	-0,00301(44)
Gew%	98,568(52)	98,434(67)		z	0,43470(44)	0,43515(57)
			O2	x	0,38497(36)	0,38584(46)
				y	0,33887(37)	0,34036(47)
				z	0,50126(45)	0,50172(58)
			O3	x	0,47284(37)	0,47066(48)
				y	0,10143(41)	0,09910(54)
Gütekriterien						
R_{exp}	0,479	0,570		z	0,81701(34)	0,81839(43)
R_{wp}	1,106	1,041	O4	x	0,11514(30)	0,11290(39)
R_{p}	0,826	0,794		y	0,20947(51)	0,20836(69)
R_{B}	0,369	0,327		z	0,71118(41)	0,70648(53)
GoF	2,306	1,826	$B_{\text{ov}} / \text{\AA}^2$		0,7536(103)	0,9142(138)



(a) Rietveld-Plot von TbPO_4 -Monazit.



(b) Rietveld-Plot von DyPO_4 -Monazit.

Abb. 5.2: Rietveld-Plots der metastabilen Monazit-Phasen TbPO_4 und DyPO_4 . Monazit-Kristallstrukturen mit *Ln* (schwarz), P (gelb) und O (rot), Gitterebene (001) in blau.

5.1.2 Charakterisierung der Nahordnung

Für die folgenden Ergebnisse soll an dieser Stelle nun die in Kapitel 4.2.7 beschriebene Faktorgruppenanalyse durchgeführt werden. Zunächst werden die möglichen Schwingungen im Monazit hergeleitet. Des Weiteren wird auf die spektroskopische Unterscheidung zum direkten Fällungsprodukt, dem Rhabdophan, eingegangen und auch für diesen die Gitterschwingungen theoretisch betrachtet. Die Korrelationsmethode wird ausführlich für den Monazit dargestellt, die Schwingungen im Rhabdophan werden zusammengefasst.

Schwingungen im Monazit

Die Monazit-Kristallstruktur hat die Raumgruppe C_{2h}^5 ($P2_1/n$) und besitzt somit die Faktorgruppe C_{2h} . Zudem liegen vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vor ($Z^{\text{EZ}} = 4$), was aufgrund des primitiven Gitters ebenfalls zu vier pro Bravaiszelle führt ($Z^{\text{B}} = Z^{\text{EZ}}/LP = 4$). Alle Atome befinden sich in der Lagesymmetrie C_1 . Bei der Korrelationsmethode werden die beiden „Bauteile“ Ln sowie PO_4 des Monazits betrachtet.

Um die Anzahl der Gesamtschwingungen zu erhalten, müssen verschiedene Schwingungsanteile berücksichtigt werden. Die Abbildung 5.3a zeigt die Gitterschwingungen der beiden Bauteile Ln und PO_4 . Die spektroskopisch relevanten Gitterschwingungen

		Lage	FG		
f^γ	t^γ	C_1	C_{2h}	C_ξ	a_ξ
(a) Optische und akustische Gitterschwingungen der Bauteile Ln und PO_4 im Monazit. Es ergeben sich 24 Schwingungen, inklusive drei akustische.					
Ln					
12	$3(x,y,z)$	A	Korr. mit C_2	A_g	1 3
				B_g	1 3
				A_u	1 3
				B_u	1 3
PO_4					
12	$3(x,y,z)$	A		A_g	1 3
				B_g	1 3
				A_u	1 3
				B_u	1 3
(b) Rotationsschwingungen für PO_4 im Monazit. Es werden 12 Schwingungen erhalten.					
		Lage	FG		
f_R^γ	R^γ	C_1	C_{2h}	C_ξ	a_ξ
PO_4					
12	$3(R_x, R_y, R_z)$	A	Korr. mit C_2	A_g	1 3
				B_g	1 3
				A_u	1 3
				B_u	1 3

Abb. 5.3: Korrelation der Symmetrierassen der entsprechenden Lagesymmetrie der Bauteile Ln und PO_4 (hier beide: C_1) mit denen der Faktorgruppe C_{2h} .

enthalten nicht die akustischen Schwingungen, weshalb dieser Anteil abgezogen werden muss (vgl. Gleich. 2.20, Kap. 2.3.2). Die akustischen Anteile können aus den Charaktertafeln abgelesen werden, da sie den Symmetrierassen mit Translationsanteilen x , y und z entsprechend sind. In diesem Fall wird ein Molekülkristall betrachtet und so tragen zusätzlich zu den Gitterschwingungen Rotationen des PO_4 -Tetraeder und deren intramolekularen Schwingungen bei. Die Rotationsschwingungen sind in Abbildung 5.3b dargestellt. In beiden Fällen werden die Symmetrierassen der Lagesymmetrie C_1 mit denen der Faktorgruppe C_{2h} korreliert. Da allerdings C_1 keine Untergruppe von C_{2h} ist muss hierfür ein Umweg z. B. über die Symmetrie C_2 gemacht werden, was in den Abbildungen abgekürzt dargestellt ist. Für die intramolekularen PO_4 -Schwingungen wird von der Symmetrie des freien Tetraeders T_d und den sich daraus ergebenden vier Normalschwingungen und deren Symmetrierassen $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$ und $\nu_4(F_2)$ ausgegangen, welche in Kapitel 2.3.2 hergeleitet wurden. Die Schwingungen des PO_4 -Tetraeders werden dann zunächst mit der Lagesymmetrie und des Weiteren wie zuvor mit der Faktorgruppe korreliert (siehe Abb. 5.4). Mit Hilfe der Formeln 2.20 und 2.21 (siehe Kap. 2.3.2) lassen sich nun die gesamten zu erwarteten Schwingungen des Monazits berechnen (siehe Tab. 5.2). Insgesamt werden 69 Schwingungen für den Monazit erwartet. Davon sind 36 Schwingungen Raman- und 33 IR-aktiv. Dies entspricht den Freiheitsgraden des Moleküls abzüglich der drei akustischen Schwingungen ($3N - 3$):

$$3N - 3 = 3 \cdot (4 \cdot 6) - 3 = 69,$$

wobei $N = Z^B \cdot n$ ist.

Tab. 5.2: Die Gesamtschwingungen im Monazit (Mon) ergeben sich aus der Summe der Gitter-, der Rotations- und der intramolekularen Schwingungen abzüglich der akustischen Anteile. Es werden 69 Schwingungen erwartet, von denen 36 Raman- und 33 IR-aktiv sind; • Raman-aktiv, ◦ IR-aktiv.

Symmetrierassen der irred. Darstellung	
$\Gamma_{\text{Mon}}^{\text{Krist}}$	$(3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u) + (3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u)$
Γ_{akust}	$1 A_u + 2 B_u$
$\Gamma_{\text{Mon-vib}}^{\text{Krist}}$	$6 A_g + 6 B_g + 5 A_u + 4 B_u$
$\Gamma_{\text{PO}_4\text{-Rot}}^{\text{Mol}}$	$3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$
$\Gamma_{\text{PO}_4\text{-vib}}^{\text{Mol}}$	$9 A_g + 9 B_g + 9 A_u + 9 B_u$
$\Gamma_{\text{Mon-vib}}^{\text{Mol-Krist}}$	$18 A_g^\bullet + 18 B_g^\bullet + 17 A_u^\circ + 16 B_u^\circ$

$f^\gamma =$ $Z^B \cdot \nu_{\text{vib}}$	ν_{vib}	freies Ion T_d	Lage C_1	C_ξ	a_ξ	FG C_{2h}	C_ξ	a_ξ	
4	1	A_1	<u>Korr. T, D_2, C_2</u>	A	1	4	Korr. C_2 A_g B_g A_u B_u	1 1 1 1	1 1 1 1
8	2	E	A	1	4	A_g B_g A_u B_u	1 1 1 1	1 1 1 1	
			A	1	4	A_g B_g A_u B_u	1 1 1 1	1 1 1 1	
24	6	$2F_2$	A	1	8	A_g B_g A_u B_u	1 1 1 1	2 2 2 2	
			A	1	8	A_g B_g A_u B_u	1 1 1 1	2 2 2 2	
			A	1	8	A_g B_g A_u B_u	1 1 1 1	2 2 2 2	

Abb. 5.4: Intramolekulare Schwingungen des PO_4 -Tetraeders im Monazit. Die Symmetrierassen des freien Tetraeders (T_d) werden zunächst mit denen der Lagesymmetrie (C_1) und schließlich mit den Symmetrierassen der Faktorgruppe (C_{2h}) korreliert. Insgesamt werden 36 Molekülschwingungen erwartet, von denen jeweils die Hälfte Raman- bzw. IR-aktiv sind.

Schwingungen im Rhabdophan

Für die Kristallstrukturen des Rhabdophans ($LnPO_4 \cdot x H_2O$) werden i. d. R. die beiden Raumgruppen $P6_22$ und $P3_121$ in Betracht gezogen [51, 85–89]. Im Folgenden wird näher auf die spektroskopischen Unterschiede der beiden Raumgruppen eingegangen, zunächst sollen jedoch lediglich die möglichen Schwingungen für beide Kristallstrukturen dargestellt werden. Bei der theoretischen Betrachtung der Schwingungen im Rhabdophan kommt zu den beiden Bauteilen Ln und PO_4 zusätzlich das H_2O -Molekül hinzu. Da sie keinen Einfluss auf die spektroskopische Unterscheidung haben, sollen hier der Übersichtlichkeit halber die Schwingungen des H_2O vernachlässigt werden.

Wie ausführlich für den Monazit gezeigt, werden die Symmetrierassen der Lagesymmetrie der Bauteile mit denen der Faktorgruppe korreliert. Entsprechend der beiden diskutierten Faktorgruppen D_6 und D_3 liegen für die Ln -Kationen sowie die PO_4 -Tetraeder die unterschiedlichen Lagesymmetrien D_2 bzw. C_2 vor. Die Tabellen 5.3 und 5.4 zeigen für die verschiedenen Faktorgruppen zusammenfassend die Anteile der Gitterschwingungen des $LnPO_4$, die Rotations- und intramolekularen Schwingungen des PO_4 sowie die sich daraus ergebenden zu erwartenden Gesamtschwingungen. Unter Berücksichtigung der Entartung der Symmetrierassen² ergeben sich für beide Faktorgruppen 51 Schwingungen. Auch hier stimmt dies mit den Freiheitsgraden des Moleküls überein (mit $N = Z^B \cdot n$):

$$3N - 3 = 3 \cdot (3 \cdot 6) - 3 = 51.$$

² E: zweifach entartete Schwingung.

Tab. 5.3: Gesamtschwingungen für die mögliche Faktorgruppe D_6 des Rhabdophans;
 • Raman-aktiv, ◦ IR-aktiv, ▼ inaktiv.

Symmetrierassen der irred. Darstellung	
$\Gamma_{\text{Rhab}}^{\text{Krist}}$	$(1 A_2 + 1 B_1 + 1 B_2 + 2 E_1 + 1 E_2) + (1 A_2 + 1 B_1 + 1 B_2 + 2 E_1 + 1 E_2)$
Γ_{akust}	$1 A_2 + 1 E_1$
$\Gamma_{\text{Rhab-vib}}^{\text{Krist}}$	$1 A_2 + 2 B_1 + 2 B_2 + 3 E_1 + 2 E_2$
$\Gamma_{\text{PO}_4\text{-Rot}}^{\text{Mol}}$	$1 A_2 + 1 B_1 + 1 B_2 + 2 E_1 + 1 E_2$
$\Gamma_{\text{PO}_4\text{-vib}}^{\text{Mol}}$	$3 A_1 + 2 A_2 + 2 B_1 + 2 B_2 + 4 E_1 + 5 E_2$
$\Gamma_{\text{Rhab-vib}}^{\text{Mol-Krist}}$	$3 A_1^\bullet + 4 A_2^\circ + 5 B_1^\nabla + 5 B_2^\nabla + 9 E_1^{\circ\bullet} + 8 E_2^\bullet$

Tab. 5.4: Gesamtschwingungen für die mögliche Faktorgruppe D_3 des Rhabdophans;
 • Raman-aktiv, ○ IR-aktiv.

	Symmetrierassen der irred. Darstellung
$\Gamma_{\text{Rhab}}^{\text{Krist}}$	$(1 A_1 + 2 A_2 + 3 E) + (1 A_1 + 2 A_2 + 3 E)$
Γ_{akust}	$1 A_2 + 1 E$
$\Gamma_{\text{Rhab-vib}}^{\text{Krist}}$	$2 A_1 + 3 A_2 + 5 E$
$\Gamma_{\text{PO}_4\text{-Rot}}^{\text{Mol}}$	$1 A_1 + 2 A_2 + 3 E$
$\Gamma_{\text{PO}_4\text{-vib}}^{\text{Mol}}$	$5 A_1 + 4 A_2 + 9 E$
$\Gamma_{\text{Rhab-vib}}^{\text{Mol-Krist}}$	$8 A_1^\bullet + 9 A_2^\circ + 17 E^{\bullet\circ}$

Aufgrund der geringeren Symmetrie, sind für die Faktorgruppe D_3 42 Schwingungen Raman-aktiv und 43 Schwingungen IR-aktiv und somit mehr als für die Faktorgruppe D_6 , in der 37 Schwingungen Raman- und 22 IR-aktiv sind.

IR-spektroskopische Untersuchungen

IR-spektroskopische Untersuchungen wurden über den gesamten Bereich der möglichen Ln -Monazit-Phasen (mit $Ln = \text{La-Dy}$) durchgeführt. Zusätzlich wurde IR-Spektren von Ln -Rhabdophan (mit $Ln = \text{La-Gd}$) aufgenommen.

Anhand des Beispiels Sm-Phosphat zeigt die Abbildung 5.5 die unterschiedlichen IR-Spektren sowohl des Rhabdophan-Fällungsproduktes als auch des durch Sintern erzeugten Monazits über den gesamten Messbereich. Die vorkommenden Banden bzw. Bandenbereiche sind hierbei mit den entsprechenden Schwingungen bezeichnet. Im Wellenzahl-Bereich um die 1600 sowie 3400 cm^{-1} treten Banden von H_2O -Schwingungen auf. Aufgrund des enthaltenen Kristallwassers zeigt das Spektrum des Rhabdophans in diesen Bereichen entsprechend intensive Banden. Im Falle des Monazits sind diese Banden ebenfalls vorhanden, jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt. Die Banden im Monazit resultieren aus H_2O -Schwingungen von Luftfeuchte und/oder adsorbiertem Wasser der Probe bzw. des KBr-Pulvers. Charakteristische CO_2 -Banden werden in allen Spektren beobachtet, welche durch das Kohlenstoffdioxid aus der Luft erzeugt werden [227]. Alle Rhabdophan-Spektren bis auf das der Cer-Phase zeigen eine weitere Bande bei ca. 1400 cm^{-1} , welche mit der symmetrischen Streckschwingung von Citrat-Ionen übereinstimmt [228] und scheinbar aufgrund von in der Probe verbliebenen Resten bei der Fällung mit Citronensäure auftritt. Untermuert wird dies durch das Fehlen dieser Bande im Spektrum der

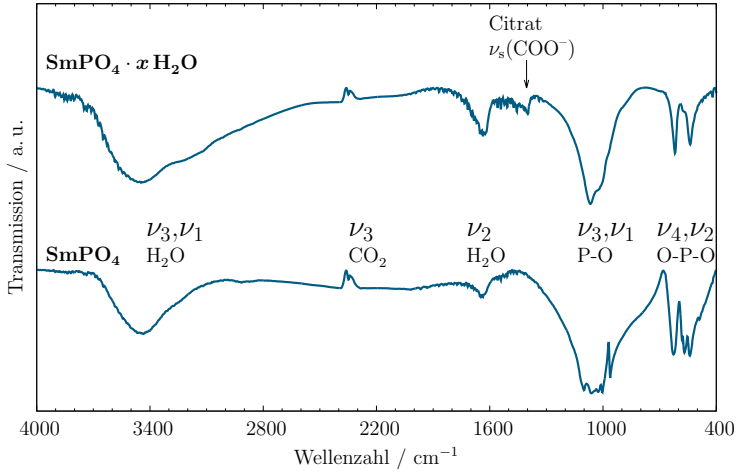
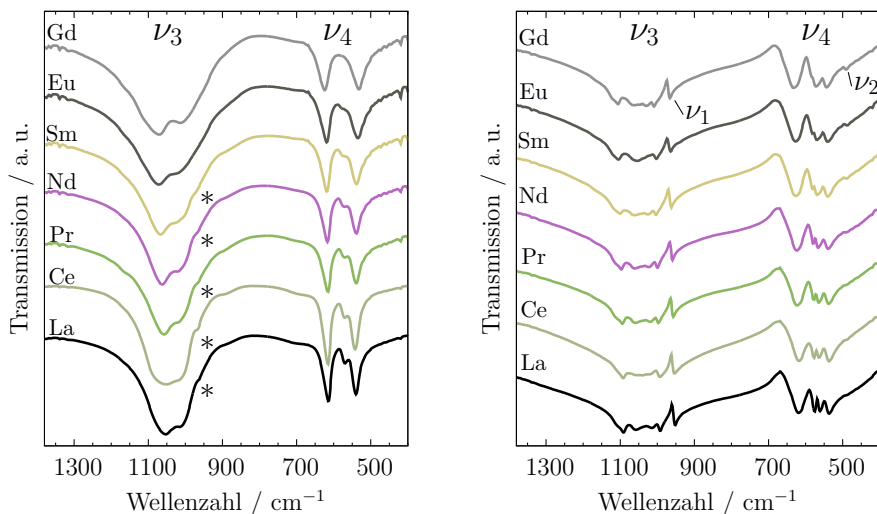


Abb. 5.5: Beispielhaft die IR-Spektren des Sm-Rhabdophans ($\text{SmPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) und des Sm-Monazits (SmPO_4) im Vergleich. Aufgetragen sind die Transmissions-Spektren gegen den gesamten gemessenen Wellenzahl-Bereich $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{CePO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ -Phase, welche ohne Citronensäure gefällt wurde und die Abwesenheit dieser Bande in Spektren der gesinterten Proben aufgrund der thermischen Zersetzung der Citronensäure. Die entscheidenden Schwingungen der PO_4 -Tetraeder beider Phasen liegen im Wellenzahlbereich von 400 bis ca. 1400 cm^{-1} .

Sowohl die IR-Spektren für die Rhabdophan- als auch die Spektren für die Monazit-Phasen der LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La--Gd}$) sind in Abbildung 5.6 in Transmission gegen die Wellenzahl im für die PO_4 -Schwingungen relevanten Bereich aufgetragen. Das IR-Spektrum des metastabilen Tb-Monazits sowie das bisher unveröffentlichte IR-Spektrum des Dy-Monazits sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Um die verschiedenen Banden besser deuten zu können, sollen an dieser Stelle die theoretische Bandenaufspaltung für die intramolekularen PO_4 -Schwingungen der verschiedenen Phasen verglichen werden. In Tabelle 5.5 sind, ausgehend von den irreduziblen Darstellungen der Tetraedersymmetrie T_d des freien PO_4 mit den Normalschwingungen $\nu_1\text{--}\nu_4$, die Symmetrierassen der verschiedenen Lagesymmetrien korreliert mit der jeweiligen Faktorgruppe dargestellt. Für den Rhabdophan sind zwei mögliche Faktorgruppen entsprechend der beiden diskutierten Raumgruppen angegeben. Die Raman- und IR-Aktivität bzw. Inaktivität der verschiedenen Schwingungen ist entsprechend gekennzeichnet. Aus den verschiedenen Korrelationen zeigt sich die Aufspaltung der Schwingungsbanden umso stärker ist, je niedriger die Symmetrie der Kristallstruk-



(a) IR-Spektren der Rhabdophan-Fällungsprodukte $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit Banden der antisymmetrischen Schwingungen $\nu_{3/4}$. Im Bereich von ν_1 ist eine Schulter (*) zu beobachten.

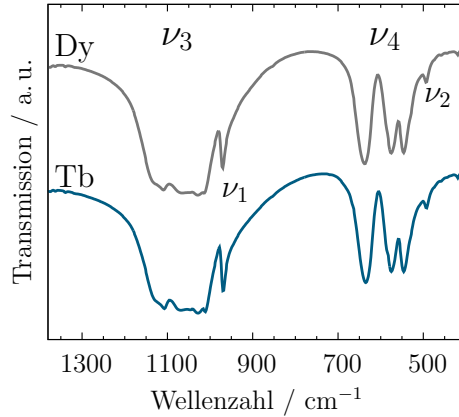
(b) IR-Spektren der bei 1500°C gesinterten LnPO_4 -Monazite. Banden aller vier Normalschwingungen ν_1 - ν_4 sind zu beobachten.

Abb. 5.6: Infrarot-Spektren der hydratisierten Rhabdophan- und gesinterten dehydratisierten Monazit-Phasen der Zusammensetzungen LnPO_4 .

Tab. 5.5: Korrelation der vier Normalschwingungen ν_i mit verschiedenen Faktorgruppen; • Raman-aktiv, ◦ IR-aktiv, ▼ inaktiv.

PO_4			ν_1	ν_2	ν_3, ν_4
	T_d		$A_1^\bullet$	$E^\bullet$	$2F_2^{\circ}$
Rhab	Lage	D_2	$A^\bullet$	$2A^\bullet$	$2(B_1^{\circ}, B_2^{\circ}, B_3^{\circ})$
	FG	D_6	$A_1^\bullet, E_2^\bullet$	$2(A_1^\bullet, E_2^\bullet)$	$2(A_2^\bullet, B_1^\bullet, B_2^\bullet, E_1^\bullet, E_2^\bullet)$
Rhab	Lage	C_2	A°	$2A^{\circ}$	$2A^{\circ}, 2B^{\circ}$
	FG	D_3	$A_1^\bullet, E^{\circ}$	$2(A_1^\bullet, E^{\circ})$	$2(A_1^\bullet, E^{\circ}), 4(A_2^\circ, E^{\circ})$
Mon	Lage	C_1	A°	$2A^{\circ}$	$6A^{\circ}$
	FG	C_{2h}	$A_g^\bullet, B_g^\bullet, A_u^\circ, B_u^\circ$	$2(A_g^\bullet, B_g^\bullet, A_u^\circ, B_u^\circ)$	$6(A_g^\bullet, B_g^\bullet, A_u^\circ, B_u^\circ)$

Abb. 5.7: IR-Spektren der metastabilen Monazit-Phasen LnPO_4 mit $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ mit den für Monazit charakteristisch auftretenden Schwingungen vier Normalschwingungen ν_1 - ν_4 .



tur ist. Dies bedeutet, dass der monokline Monazit mehr Schwingungsbanden in den Spektren aufweist, als der höhersymmetrische Rhabdophan (vgl. Abb. 5.6).

Die Rhabdophan-Spektren in Abbildung 5.6a zeigen Bereiche der antisymmetrischen Schwingungen ν_3 und ν_4 . Die Banden des ν_4 -Schwingungs-Bereichs sind für die Phosphate mit größeren leichteren Lanthanoid-Kationen stärker aufgespalten. So zeigt sich hier zwischen den ν_4 -Hauptbanden eine zusätzliche Schwingungsbande, die mit zunehmender Ordnungszahl der Lanthanoide sukzessive an Intensität verliert. Die beiden möglichen Rhabdophan-Strukturen lassen sich im IR-Spektrum durch das Auftreten bzw. die Abwesenheit der beiden symmetrischen Schwingungen ν_1 und ν_2 unterscheiden. In einigen Spektren ist eine Schulter im erwarteten Bereich der ν_1 -Schwingung zu erkennen, deren Existenz für die trigonale statt der hexagonalen Kristallstruktur spricht (siehe Tab. 5.5). Diese Schulter ist bei den leichteren Lanthanoid-Elementen deutlicher ausgeprägt. Generell deuten diese Beobachtungen darauf hin, dass die *Ln*-Phosphate mit leichteren Lanthanoiden eher zu einer niedrigeren Symmetrie neigen beziehungsweise eine stärkere Verzerrung der Polyeder aufweisen als die Phosphate mit schwereren Kationen.

Steger und Schmidt [59] beobachteten keine ν_1 - und ν_2 -Schwingungen und nehmen daher eine hexagonale Struktur des Rhabdophans an. Bei [60, 71, 75, 88, 229] wird hingegen eine oder beide Banden nachgewiesen und die trigonale Struktur angenommen. Darüber hinaus gibt es verschiedene Referenzen, bei denen die ν_1 -Bande oder zumindest eine Schulter in den gezeigten Spektren erkennbar ist, diese Beobachtung jedoch nicht diskutiert wird [65, 69, 164]. Bei Ferhi et al. [72] und Savchyn et al. [74] wird ν_1 in La-Rhabdophan als deutliche Bande beobachtet und als eine von vier

Normalschwingungen des PO_4 beschrieben, jedoch außer Acht gelassen, dass diese bei der verfeinerten [72] bzw. angenommenen [74] hexagonalen Kristallstruktur nicht auftreten kann. Generell weisen die vorstehend diskutierten Beobachtungen und Ergebnisse in der Literatur ebenfalls auf eine trigonale Symmetrie des Rhabdophans hin.

Die in den Abbildungen 5.6b und 5.7 gezeigten Monazit-IR-Spektren zeigen wie nach der Faktorgruppenanalyse erwartet, alle vier Normalschwingungen. Dies sind die symmetrischen Schwingungen ν_1 und ν_2 sowie die antisymmetrischen Schwingungen ν_3 und ν_4 , wobei die Banden der symmetrischen Schwingungen deutlich schwächer ausgeprägt sind und keine Aufspaltung aufweisen. Die antisymmetrische Streckschwingung ν_3 hingegen ist in vier Banden aufgespalten, wobei diese relativ schwach aufgelöst sind. Die antisymmetrische Biegeschwingung ν_4 ist hingegen deutlicher aufgelöst und in drei bis vier Banden aufgespalten. Je schwerer das Ln -Kation, desto weniger deutlich ist eine Aufspaltung der ν_4 -Bande zu beobachten. Die Ln -Phosphate GdPO_4 , TbPO_4 und DyPO_4 lassen keine vierte Bande mehr erkennen. Es handelt sich hierbei um die Ln -Kationen, die im Grenzbereich von der Monazit- zur Xenotim-Kristallstruktur liegen. Die stärkere Bandenaufspaltung weist wie zuvor beim Rhabdophan darauf hin, dass die Polyeder der Monazit-Kristallstrukturen mit leichteren Lanthanoid-Kationen stärker verzerrt sind. Beziehungsweise mit kleiner werdendem Ln -Kation und Bewegung in Richtung der Kationen, die ebenso die deutlich höher symmetrische tetragonale Xenotim-Struktur ausbilden können, nimmt die Verzerrung der Polyeder ab.

Hezel und Ross [60] beschreiben für ν_3 eine noch stärkere Aufspaltung von bis zu sechs Banden, wohingegen die hiesigen Beobachtungen einher gehen mit Spektren von Ferhi et al. [72]. Die stärkere Aufspaltung der Schwingungsbanden für leichtere Lanthanoide wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben und diskutiert, auch wenn sich in verschiedenen Spektren eine ähnlich unterschiedliche Aufspaltung der Banden beobachten lässt. In der Arbeit von Xueyan et al. [67] werden z. B. IR-Spektren der beiden Monazite LaPO_4 und GdPO_4 gezeigt. Hier werden zwar jeweils vier Banden für ν_3 angegeben, jedoch lässt sich im GdPO_4 -Spektrum neben drei Banden lediglich eine Schulter ausmachen.

Die Positionen ausgewählter IR-Schwingungsbanden der monoklinen $Ln\text{PO}_4$ -Reihe ($Ln = \text{La-Dy}$) aufgetragen gegen den effektiven Ionenradius der Lanthanoid-Kationen sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Dabei werden die eigenen Daten [230] (siehe auch Tab. 4 im Anhang-Kap. 3) mit den Werten der Literatur [60, 75] verglichen. Die verschiedenen Schwingungsbanden verschieben sich mit abnehmendem

Kationenradius zu höheren Wellenzahlen und folgen dem erwarteten linearen Trend. Die Verschiebung der Schwingungsbanden geht einher mit einer Komprimierung der Kristallstruktur vom größeren LaPO_4 zum kleineren DyPO_4 , was zu einer Erhöhung der Schwingungsfrequenz in den PO_4 -Tetraedern führt. Dies ist wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt ein Effekt, der nicht ausschließlich auf eine Kompression der Tetraeder zurückzuführen ist, sondern vielmehr auf die allgemeine Verdichtung der LnPO_4 -Monazit-Strukturen mit steigender Ordnungszahl [80, 231]. Dieser Trend ist in den verglichenen Literaturdaten [60, 75] hingegen nicht eindeutig zu erkennen.

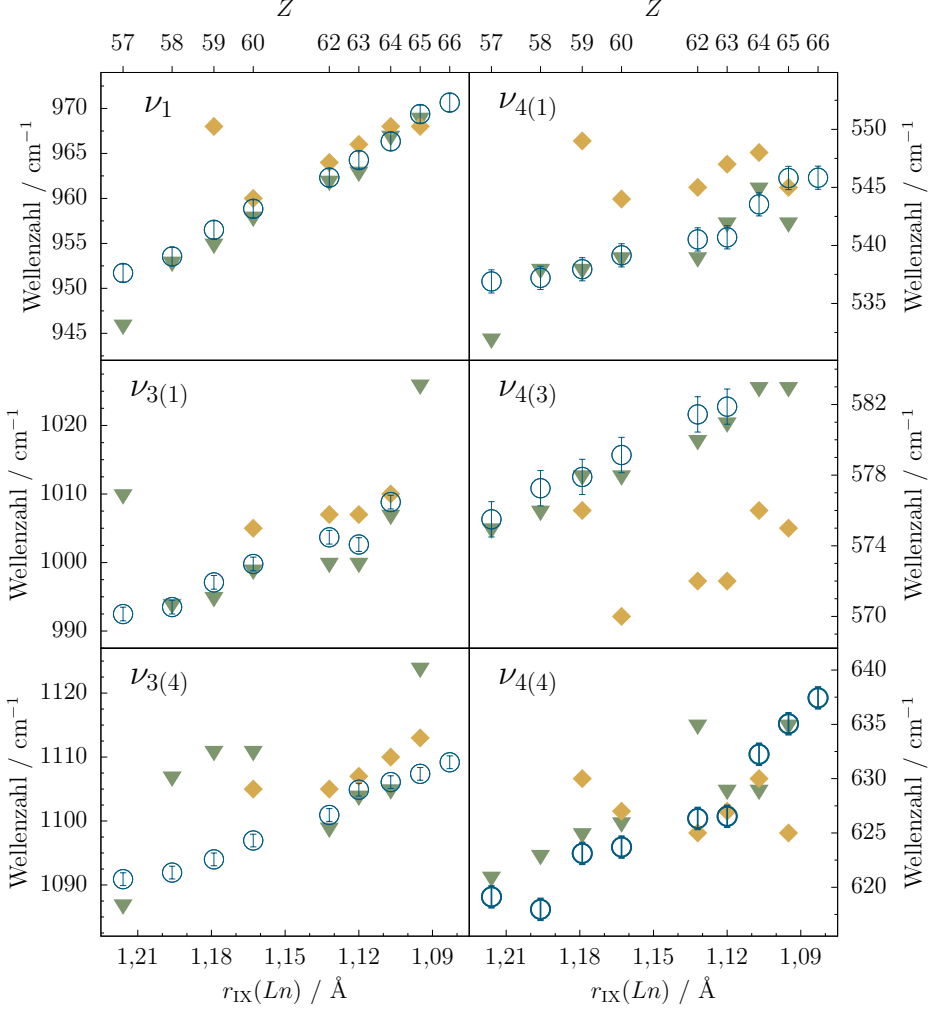


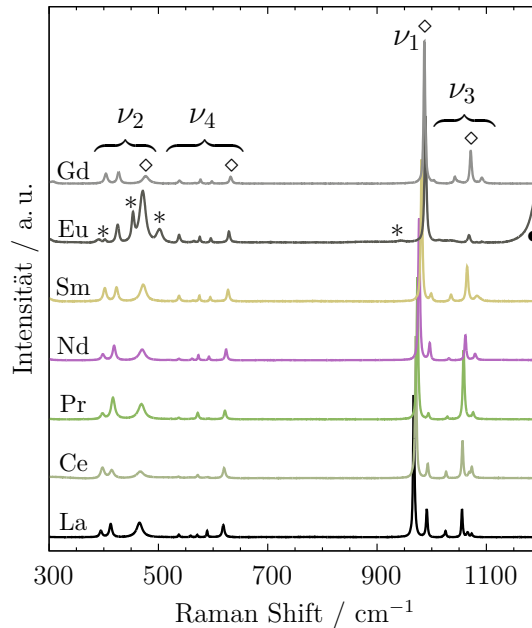
Abb. 5.8: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden $\nu_{i(j)}$ ($\circ$ diese Arbeit / [230], $\blacktriangledown$ [60], $\blacklozenge$ [75]) aufgetragen gegen den Ionenradius der Ln in Monazit. Der Index i beschreibt die vier Normalschwingungen, die Zahlen in Klammern j dienen lediglich der Unterscheidung der aufgespalteten Banden, welche in Inkrementen mit steigender Wellenzahl bezeichnet werden.

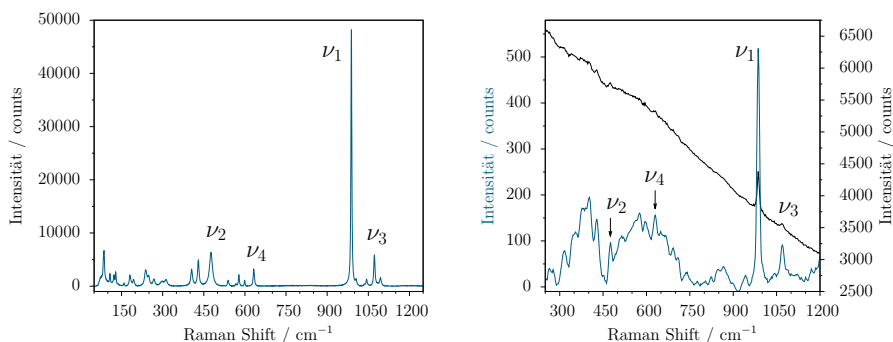
Raman-spektroskopische Untersuchungen

Systematische Raman-spektroskopische Untersuchungen wurden für *Ln*-Monazite durchgeführt, wobei die Reihe durch die bisher unveröffentlichten Raman-Spektren der Tb- und Dy-Monazite vervollständigt wurde.

Die gemessenen Raman-Spektren der stabilen Monazit-Phasen ($Ln = \text{La-Gd}$) sind in Abbildung 5.9 im Bereich von $310\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Für alle Zusammensetzungen werden charakteristische Monazit-Spektren mit den Banden der vier Normalschwingungen ν_i der PO_4 -Tetraeder beobachtet. Die Bandenbereiche und die jeweiligen Hauptbanden der Streck- (ν_1, ν_3) und Biegeschwingungen (ν_2, ν_4) sind in Abbildung 5.9 entsprechend gekennzeichnet. Alle Bandenpositionen der verschiedenen $Ln\text{PO}_4$ -Raman-Spektren sind in Tabelle 5 im Anhang-Kapitel 3 angegeben. Das Spektrum der EuPO_4 -Phase zeigt eine Besonderheit gegenüber den anderen Spektren. Hier ist zum einen ein typisches plötzliches Ansteigen bei höheren Raman Shifts aufgrund von Fluoreszenz zu sehen und zum anderen sind diskrete Fluoreszenz-Banden zu beobachten (siehe Abb. 5.9), welche im Rahmen dieser Arbeit beschrieben wurden [230]. Zudem sind im Bereich der symmetrischen Schwingungen (ν_1, ν_3) weniger Banden zu beobachten als in den anderen Spektren.

Abb. 5.9: Raman-Spektren der verschiedenen $Ln\text{PO}_4$ -Monazit-Endglieder ($Ln = \text{La-Gd}$) mit Bereichen der vier Normalschwingungen ν_i ($\diamond$ Hauptbanden). Folgende Markierungen bezeichnen Fluoreszenz-Effekte beim EuPO_4 : diskrete Fluoreszenz-Banden (*) sowie häufig beobachteter Anstieg des Untergrunds durch Fluoreszenz ($\bullet$).





(a) Untergrund-korrigiertes Raman-Spektrum von TbPO_4 mit hoch aufgelösten Banden zugehörig der Normalschwingungen ν_1 - ν_4 . (b) Raman-Spektrum von DyPO_4 . Schwarz: Roh-Spektrum, stark beeinträchtigt durch Fluoreszenz, blau: Untergrund-bereinigtes Spektrum.

Abb. 5.10: Raman-Spektren der metastabilen Monazit-Phasen.

Die Raman-Spektren der metastabilen Monazit-Phasen $(\text{Tb/Dy})\text{PO}_4$, für die bisher keine Spektren aus der Literatur bekannt sind, sind in der Abbildung 5.10 dargestellt. Für das TbPO_4 konnte ein charakteristisches Monazit-Spektrum von hoher Qualität erhalten werden (siehe Abb. 5.10a). Das DyPO_4 -Spektrum hingegen wurde außerordentlich stark durch Fluoreszenz beeinträchtigt. Auch bei Verwendung verschiedener Laser unterschiedlicher Wellenlängen konnte kein ungestörtes Spektrum erhalten werden. Das „Roh-Spektrum“ mit der geringsten Beeinflussung durch Fluoreszenz wird in Abbildung 5.10b im Vergleich zum Untergrund-bereinigten und geglätteten Spektrum gezeigt. Trotz Korrektur bleiben Untergrund-Anteile im Spektrum erhalten. Zudem zeigt sich eine geringere Auflösung einiger Banden aufgrund der Störung durch Fluoreszenz. Daher konnten hier lediglich Lagen der Hauptbanden der vier Normalschwingungen ν_1 - ν_4 ermittelt werden.

Werden die Hauptbandenpositionen der vier Normalschwingungen der gesamten Ln -Monazit-Reihe ($Ln = \text{La-Dy}$) gegen die effektiven Ionenradien aufgetragen (siehe Abb. 5.11), so ist auch hier generell ein linearer Zusammenhang festzustellen. Abweichungen zeigen sich beim DyPO_4 aufgrund der bereits beschriebenen geringen Qualität des Spektrums und der Ungenauigkeit der daraus ermittelten Bandenlagen. Daher wurden die Werte der vier Hauptbanden der DyPO_4 -Probe nicht mit in den linearen Fit in Abbildung 5.11 einbezogen. Beim EuPO_4 zeigen sich für die symmetrischen Schwingungen Abweichungen vom linearen Trend, eine positive Abweichung im Falle von ν_1 und eine negative für ν_2 . Daher wurden diese Datenpunkte

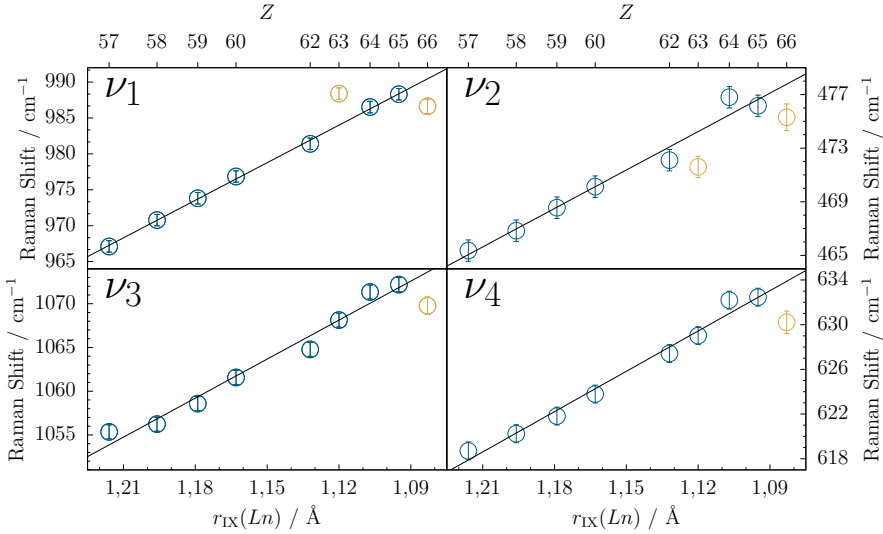


Abb. 5.11: Aus Raman-Spektren der $Ln\text{PO}_4$ -Reihe ($Ln = \text{La-Dy}$) ermittelte Hauptbandenpositionen der Normalschwingungen ν_i aufgetragen gegen den effektiven Ionenradius in $KZ = 9$ der verschiedenen Ln mit Ordnungszahlen $Z = 57-66$. Die in gelb dargestellten Werte ($\circ$) sind daher nicht im linearen Fit inbegriffen.

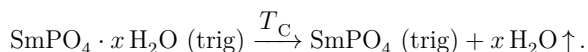
ebenfalls nicht mit in den linearen Fit integriert. Die Abweichungen der symmetrischen Schwingungen des EuPO_4 vom allgemeinen Trend der Ln -Phosphat-Reihe wurde auch von Begun et al. [61] und Silva et al. [63] beobachtet.

Generell verschieben sich somit die Bandenpositionen in Monaziten zu größeren Raman Shifts je kleiner das Lanthanoid-Kation ist. Ursächlich hierfür ist, dass die Kristallstrukturen und damit auch die in der Spektroskopie vornehmlich zu beobachtenden PO_4 -Tetraeder geringere Ausmaße annehmen, was sich auf ihre Schwingungsfrequenzen und somit die Wellenzahl auswirkt. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, wird die Raman-Verschiebung wahrscheinlich nicht allein durch die sich verkürzenden P-O-Bindungen ausgelöst, sondern vielmehr durch eine allgemeine Kompression der Kristallstruktur mit abnehmenden Ionenradien [80, 231]. Bei Verkleinerung des Kationenradius mit steigender Ordnungszahl verkürzen sich die Ln -O-Bindungslängen signifikanter als die P-O-Bindungen. Die Kompaktierung der Kristallstruktur geht einher mit einer Frequenzerhöhung der PO_4 -Schwingungen und somit steigenden relativen Wellenzahlen. Es handelt sich somit um eine hypsochromen Effekt mit abnehmendem Kationenradius.

5.2 Sinter-Optimierungen einer Sm-Monazit-Keramik

Die Sinterdichte eines keramischen Materials ist eine entscheidende Eigenschaft, die sich z. B. auf die Stabilität bzw. die mechanischen Eigenschaften einer Keramik auswirkt. Die im Rahmen dieser Arbeit im Fokus stehende Sm-Monazit-Keramik als potenzielle Entsorgungsmatrix wurde daher einer Sintertemperatur-Dichte-Optimierung unterzogen.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Sinterdichte von der Presskraft wurden zunächst 12 SmPO₄-Pellets mit verschiedenen Presskräften bzw. Drücken gepresst, calciniert und anschließend gesintert. Zur Entwässerung des gefällten Rhabdophans wurde dieser einem Calcinierungsschritt unterzogen, da in der Probe enthaltenes Wasser während des Sinterns zu Brüchen in den Grünkörpern führen könnte. Umfangreiche Untersuchungen zur Kompressions- und Sinterfähigkeit von La-Phosphaten zeigten, dass die Calcinierungstemperatur direkt vor der Phasentransformation bei nahezu vollständiger Dehydratisierung des La-Rhabdophans zu einer hohen Sinteraktivität und den höchsten Sinterdichten führt [232]. Daher wurde die Calcinierungstemperatur (T_C) so gewählt, dass der gefällte Sm-Rhabdophan das Kristallwasser vollständig verloren hat, jedoch noch keine Phasentransformation zum Sm-Monazit statt gefunden hat:



Zur Ermittlung der Umwandlungstemperatur von Rhabdophan zu Monazit wurde eine thermische Analyse von durch Präzipitation hergestelltem Sm-Rhabdophan durchgeführt (siehe Abb. 5.12). Die Phasenumwandlung vom Rhabdophan zum Monazit ist durch einen breiten exothermen Peak in der DTA-Kurve gekennzeichnet. Die so genannte „Onset-Temperatur“ macht deutlich, dass die Phasenumwandlung zum Monazit bei ca. 580°C einsetzt. Bei ca. 810°C ist die Phasenumwandlung abgeschlossen. Dies wird untermauert durch die in Abbildung 5.13 gezeigten Pulverdiffraktogramme, die nach Calcinieren des Pulvers bei 550 bzw. 600°C gemessen wurden. Während bei einer Calcinierungstemperatur von 550°C noch Rhabdophan vorliegt, hat sich dieser bei 600°C bereits weitestgehend in Monazit umgewandelt. Daher wurde eine Calcinierungstemperatur von $T_C = 550^\circ\text{C}$ gewählt. Um den Einfluss der Sintertemperatur auf die Dichte zu untersuchen, wurden Sintertemperaturen von 1500 und 1600°C verwendet.

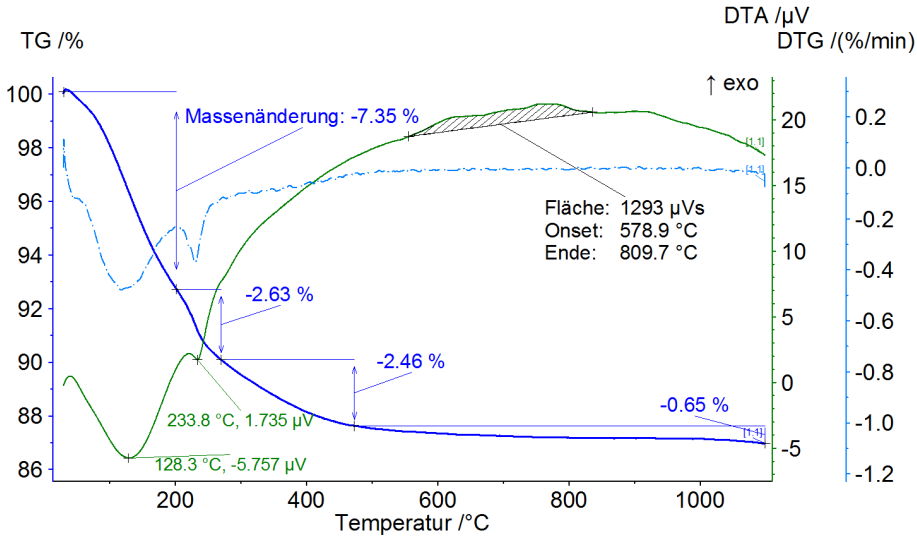
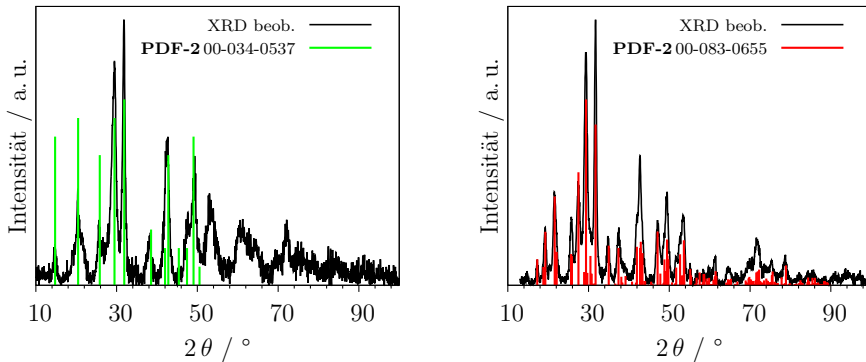


Abb. 5.12: Thermische Analyse von $\text{SmPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Die Phasenumwandlung von Sm-Rhabdophan in Sm-Monazit ist durch die schwarz schraffierte Fläche gekennzeichnet.



(a) $T_C = 550^{\circ}\text{C} \mapsto$ Sm-Rhabdophan. (Reflexpositionen nach Weigel et al. [86] mit $P3_121$). (b) $T_C = 600^{\circ}\text{C} \mapsto$ Sm-Monazit. (Reflexpositionen nach Ni et al. [24] mit $P2_1/n$).

Abb. 5.13: Ausschnitte aus Pulverdiffraktogrammen von SmPO_4 synthetisiert über eine Fällungsreaktion und nach einer Calcinierung bei verschiedenen Temperaturen (T_C).

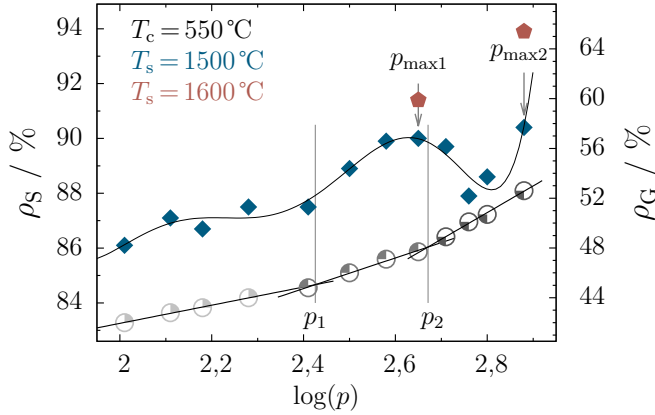


Abb. 5.14: Grün- (ρ_G , grau) und Sinterdichten (ρ_S , farbig) von SmPO_4 -Grünkörpern bzw. gesinterten SmPO_4 -Keramiken in Abhängigkeit des Drucks; Ungenauigkeit beträgt ca. 1 %.

Die Grün- und Sinterdichten der SmPO_4 -Pellets sind in Abbildung 5.14 in Abhängigkeit des logarithmischen Pressdrucks dargestellt (siehe Tab. 5.6). Die Gründichten steigen stetig von 42 % bei ca. 100 MPa auf ca. 53 % bei 765 MPa. Für die Gründichte zeigen sich die drei typischen linearen Bereiche, deren Schnittpunkte durch p_1 und p_2 gekennzeichnet sind [233, 234]. Diese Bereiche beschreiben die unterschiedliche Entwicklung der Mikrostruktur des Pulvers mit steigendem Druck. Bei der nasschemischen Synthese werden die Primärpartikel durch zwischenmolekulare Kräfte zunächst aggregiert und bilden beim Trockenvorgang sowohl lose als auch kompakte Agglomerate. Die Bildung von losen Agglomeraten und dem resultierenden Grünkörper ist schematisch in Abbildung 5.15 dargestellt. Bei Drücken kleiner p_1 wird das Pellet durch partielle Fragmentierung und Umorganisation von Agglomeraten aus Primärpartikel-Aggregaten kompaktiert. Bei Drücken zwischen p_1 und p_2 findet eine Fragmentierung und Neuordnung dieser Agglomerate statt und bei Drücken größer p_2 sind die losen Agglomerate bereits zerbrochen und die Aggregate und insbesondere die kompakten Agglomerate werden fragmentiert und umstrukturiert.

Die Sinterdichten für $T_s = 1500^\circ\text{C}$ steigen zunächst von ca. 86 % bei ~ 100 MPa auf ein Maximum (p_{max1}) von 90 % bei ca. 445 MPa an und gehen auf ~ 88 % bei ca. 570 MPa zurück. Ab einem Pressdruck von ca. 640 MPa zeigt sich ein untypischer erneuter Anstieg der Sinterdichte, welche für einen Pressdruck von 765 MPa einen Maximalwert (p_{max2}) von 90,4 % erreicht. Bei Pressdrücken bis ca. 570 MPa

Tab. 5.6: Grün- und Sinterdichten (ρ_G bzw. ρ_S) bei den angegebenen Calciniertungs- und Sintertemperaturen (T_C bzw. T_S) ermittelt für verschiedene Presskräfte (F_{Press}) und deren zugehörigen Pressdrücke (p_{Press} bzw. $\lg(p_{\text{Press}})$)

$F_{\text{Press}} /$ kN	$p_{\text{Press}} /$ MPa	$\lg(p_{\text{Press}})$	$\rho_G / \%$ $T_C=550 \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho_S / \%$ $T_S=1500 \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho_S / \%$ $T_S=1600 \text{ }^\circ\text{C}$
8	102	2,01	42,0	86,1	
10	128	2,11	42,8	87,1	
12	153	2,18	43,2	86,7	
15	191	2,28	44,0	87,5	
20	255	2,41	44,8	87,5	
25	319	2,50	46,0	88,9	
30	383	2,58	47,1	89,9	
35	446	2,65	47,7	90,0	91,4
40	510	2,71	48,9	89,7	
45	574	2,76	50,1	87,9	
50	638	2,80	50,7	88,6	
60	765	2,88	52,6	90,4	93,9

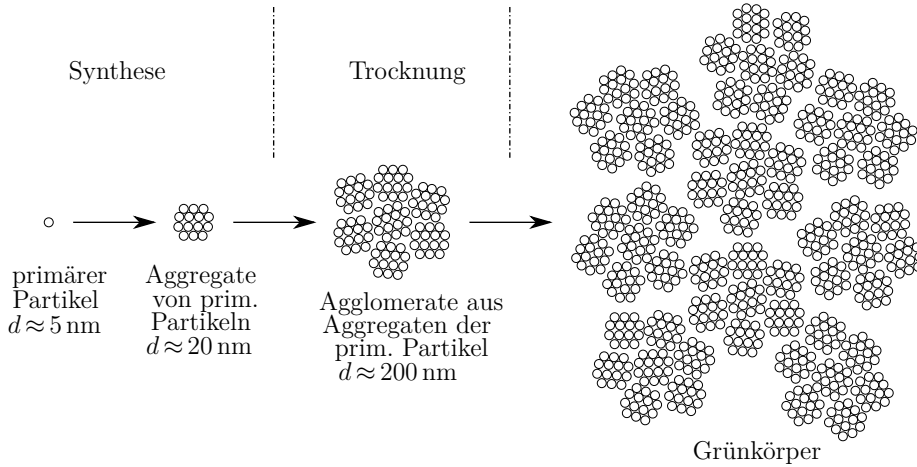


Abb. 5.15: Schematische Darstellung der Mikrostruktur von nass-chemisch synthetisierten Pulvern. Die durchschnittliche zu erwartende Partikel-Größe ist mit d angegeben. Abbildung modifiziert nach Babelot [232].

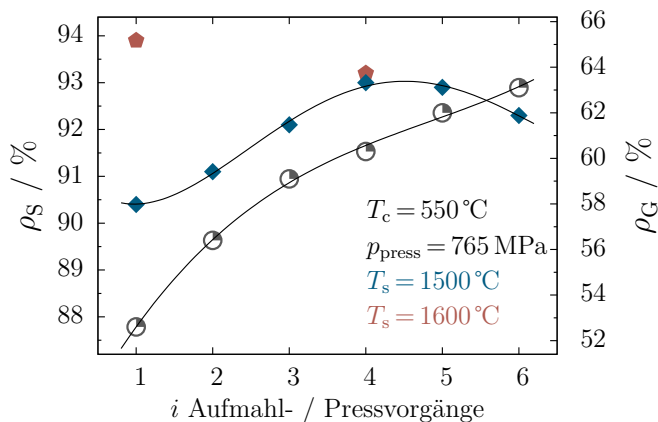


Abb. 5.16: Grün- (ρ_G , grau) und Sinterdichte (ρ_S , farbig) für SmPO_4 aufgetragen gegen die Anzahl an Aufmahl- und Pressvorgängen i der Pellets; Ungenauigkeit beträgt ca. 1 %.

zeigt die Dichteentwicklung der Pellets den erwarteten Verlauf, mit einer maximalen Sinterdichte knapp unterhalb des Punktes p_2 [232, 233]. Die Sinterdichte nimmt nach dem ersten Maximum zunächst bei weiterer Erhöhung des Pressdrucks ab, da hierbei die Aggregate und die kompakten Agglomerate fragmentiert werden und sich interne Risse bilden, welche sich zwar nicht negativ auf die Gründichten, jedoch auf die Sinterdichten auswirken. Zudem bilden die kompakten Agglomerate skelettartige Strukturen beim Sintern aus, welche die Sinterfähigkeit herabsetzt [234, 235]. Die Ursache für den unerwarteten erneuten Anstieg der Sinterdichten ist unklar. Möglicherweise werden die in den Aggregaten und kompakten Agglomeraten entstandenen Risse und die Poren innerhalb der Agglomerat-„Skelette“ bei Pressdrücken ab ca. 640 MPa geschlossen, weshalb eine höhere Sinterdichte erzielt werden können. Zur Ermittlung des Einflusses der Sintertemperatur wurden zudem die Dichten von bei ca. 445 und 765 MPa gepressten und bei 1600°C gesinterten Pellets bestimmt. Wie erwartet zeigt sich eine Zunahme der Sinterdichte auf 91,4 % (445 MPa) bzw. 93,9 % (765 MPa) mit Erhöhung der Sintertemperatur.

Das Verhalten der Sinterdichte wurde zudem anhand einer Erhöhung der Gründichte untersucht. Hierfür wurden Pellets hergestellt, die mit einem Pressdruck von 765 MPa verpresst, verschieden oft aufgemahlen und erneut unter gleichem Druck gepresst wurden. Anschließend wurden diese bei 1500°C bzw. 1600°C gesintert. Die Ergebnisse der zugehörigen Grün- und Sinterdichten werden in Abbildung 5.16 gezeigt,

Tab. 5.7: Grün- und Sinterdichten in Abhängigkeit der Aufmahl- und Pressvorgänge bei konstantem $p_{\text{Press}} = 765 \text{ MPa}$.

Aufmahl- & Pressvorgänge i	$\rho_G / \%$ $T_C = 550 \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho_S / \%$ $T_S = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho_S / \%$ $T_S = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$
1	52,6	90,4	93,9
2	56,4	91,1	
3	59,1	92,1	
4	60,3	93,0	93,2
5	62,0	92,9	
6	63,1	92,3	

in der die Grün- und Sinterdichte gegen die Anzahl der Aufmahl- und Pressvorgänge i aufgetragen sind. Die Gründichte steigt demnach mit zunehmender Anzahl an Aufmahl- und Pressvorgängen von ca. 53 % bei $i = 1$ auf ca. 63 % bei $i = 6$ an. Für die bei 1500°C gesinterte Probenserie zeigt sich ein Maximum der Sinterdichte von 93 % bei $i = 4$. Weitere Aufmahl- und Pressvorgänge führten zu geringeren Sinterdichten (siehe Tab. 5.7). Durch wiederholtes Aufmahlen der Pellets werden die kompakten Agglomerate zunehmend zerkleinert und reorganisiert. Dadurch steigt die Gründichte mit der Anzahl an Aufmahl- und Pressvorgängen an. Die Erniedrigung der Sinterdichte nach $i = 4$ ist wahrscheinlich auf Rissbildung in den Fragmenten der kompakten Agglomerate zurückzuführen. Dieser Effekt wirkt sich nur auf die Sinterdichte, jedoch nicht auf die Gründichte aus. Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 1600°C für $i = 4$ führte zu keiner weiteren Zunahme der Sinterdichte. Damit zeigt sich, dass bei einer Sintertemperatur von 1600°C ein wiederholtes Aufmahlen und Pressen keinen Einfluss auf die Sinterdichte hat. Daher kann auf diese zusätzlichen Prozessschritte verzichtet werden.

Die erzielten Sinterdichten für SmPO_4 -Keramiken sind im Allgemeinen geringer als erreichte Dichten für Monazite wie z. B. bei Babelot et al. [236] für LaPO_4 . Dort wurde anhand umfangreicher Arbeiten eine Sinterdichte von ca. 98 % der theoretischen Dichte für LaPO_4 erreicht. LaPO_4 wurde hier über Hydrothermalsynthese dargestellt, was auf direktem Wege stängelige Monazit-Kristalle erzeugt. Im Falle der hier durchgeführten Präzipitation mit Citronensäure werden sphärische Nanopartikel erzeugt, die sich aufgrund ihrer Morphologie eigentlich besser verdichten lassen müssten. Um eine höhere Sinter-Dichte zu erreichen müssten intensivere Un-

tersuchungen zur Sinterfähigkeit und Kompressibilität durchgeführt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielte Dichte von ca. 94 % wäre jedoch optimal für die Verwendung einer solchen Keramik als Entsorgungsmatrix für Radionuklide, da eine zu hohe Dichte hierbei nicht wünschenswert ist aufgrund des beim radioaktiven Zerfall der eingebauten Actinoide gebildeten He-Gases [237]. Dieses kann zu Brüchen in der Keramik führen, wenn diese zu wenig Porenräume aufweist.

Dünnschliff-Untersuchungen

Da sich sowohl Gefügeeigenschaften wie Kornform oder Korngröße auf die Eigenschaften einer keramischen Abfallform auswirken, wurden aus unter verschiedenen Bedingungen gepressten und gesinterten SmPO_4 -Pellets Dünnschliffe (DS) präpariert, um mikroskopische Textur-Untersuchungen durchzuführen (siehe Tab. 5.8). Die verschiedenen Dünnschliffe werden in Abbildung 5.17 unter dem Licht-Mikroskop in zwei Vergrößerungen gezeigt. Die Keramiken zeigen generell ein regelloses Gefüge und weisen keine Vorzugsorientierung der Körner auf (vgl. Abb. 5.18). Während in den mit niedrigeren Pressdrücken hergestellten Keramiken A und B keine klaren Korngrenzen auszumachen sind, zeigt der Dünnschliff C deutlichere Grenzen stängeligter Körner mit Korngrößen bis zu $\sim 0,1 \text{ mm}$. Anhand der Interferenzfarben unter gekreuzten Polarisatoren (Abb. 5.18) lassen sich aber auch in den Proben A und B Korngrößen von bis zu $\sim 0,1 \text{ mm}$ beobachten. Die mit dem höchsten Pressdruck hergestellte Keramik weist zudem Mikro-Risse und ein gröberes Gefüge auf. Die Risse sind jedoch möglicherweise durch die Dünnschliffpräparation entstanden oder zumindest verstärkt worden. In dieser Keramik, die mit ca. 94 % die höchste Dichte aufweist, kann zudem erhöhtes Kornwachstum beobachtet werden (siehe Abb. 5.17c). Demgegenüber zeigen die anderen Keramiken eine schlechtere Ausbildung der Kristallite (siehe Abb. 5.17a / 5.17b). Dies weist darauf hin, dass die Gefügeeigenschaften der SmPO_4 -Keramik stärker vom Pressdruck abhängt als von der Sintertemperatur.

Tab. 5.8: Dünnschliffe (DS) ausgewählter Pellets mit den Pressdrücken, Sintertemperaturen und Sinterdichten der Pellets.

Pellet bzw. DS	Aufnahm- & Pressvorgänge	p_{Press} / MPa	T_{S} / °C	ρ_{S} / %
A	1	446	1500	90,0
B	1	446	1600	91,4
C	1	765	1600	93,9

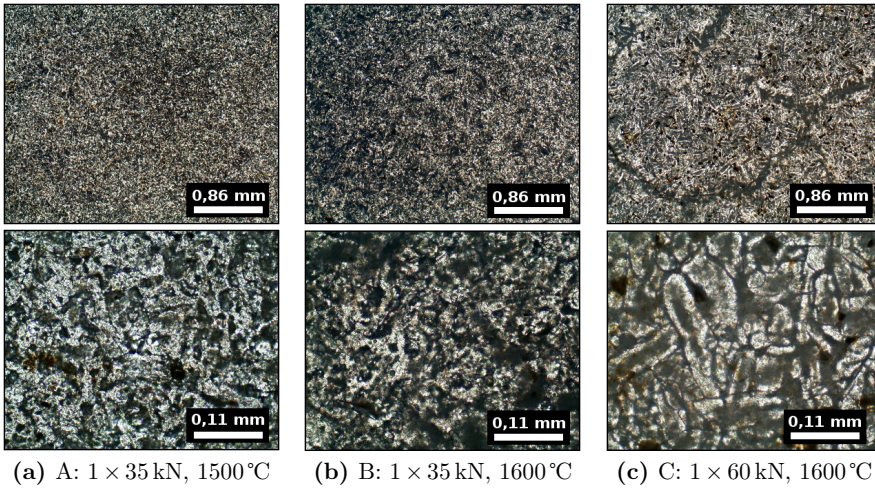


Abb. 5.17: Dünnschliff-Aufnahmen von Pellets, welche bei verschiedenen Bedingungen gepresst und gesintert wurden.

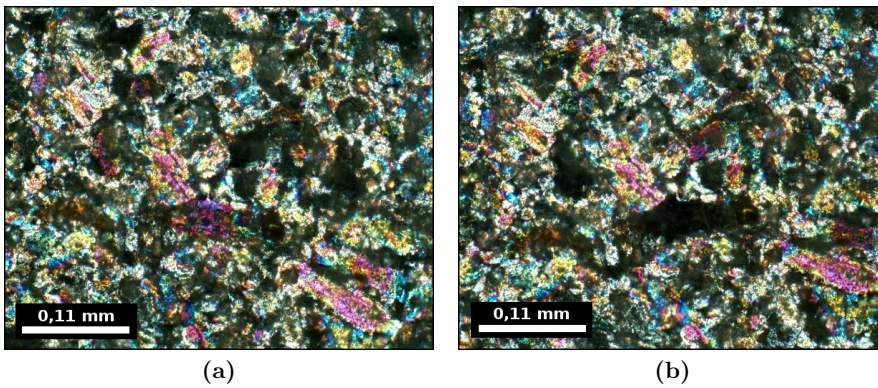


Abb. 5.18: Unter gekreuzten Polarisatoren (hier Pellet A: 1×35 kN, 1500°C) lässt sich keine Vorzugsorientierung der SmPO_4 -Körner identifizieren.

Tab. 5.9: Empfohlene Bedingungen für die Präparation von SmPO_4 -Keramikpellets.

$F_{\text{Press}} / \text{kN}$	$p_{\text{Press}} / \text{MPa}$	$T_{\text{C}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{S}} / ^\circ\text{C}$	Aufnah- & Pressvorgänge i
60	765	550	1600	1

Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen, erweisen sich die in Tabelle 5.9 verwendeten Parameter zur Herstellung einer Keramik mit Dichten von ca. 94 % als geeignet.

5.3 Beständigkeit von Sm-Monazit-Keramiken gegenüber Strahlenschäden

Durch α -Zerfall hervorgerufene Strahlenschäden können das Langzeitverhalten keramischer Abfallformen im Endlager beeinflussen. Daher wurden Strahlenschäden in Sm-Monazit-Keramiken sowohl experimentell mit dem Beschuss von Schwerionen als auch mittels der Computer-Software *SRIM* [144, 218] simuliert.

5.3.1 Computersimulationen mit *SRIM*

Mit Hilfe des Software-Paketes *SRIM* wurde ein Beschuss von Sm-Monazit mit Gold-Ionen simuliert und die Reichweite der Ionen sowie die entstandenen Strahlenschäden berechnet. Derartige Computersimulationen können einen entscheidenden Beitrag zur Interpretation von Bestrahlungsexperimenten liefern.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass in der Software *SRIM* verschiedene Vereinfachungen getroffen werden. So wird generell davon ausgegangen, dass das bestrahlte Material homogen und amorph ist. Das Material wird lediglich über seine stöchiometrische Zusammensetzung ohne Berücksichtigung einer Kristallstruktur definiert. Ebenso werden Kristallorientierung und gegebene Richtungsabhängigkeiten vernachlässigt. Interatomare Bindungen werden lediglich insofern beachtet, als dass jedem Element eine Bindungsenergie zugeordnet wird. Die Berechnungen beziehen sich zudem auf eine Temperatur von 0 K, was bedeutet, dass thermische Schwingungen der Atome nicht berücksichtigt werden. Somit werden keine thermisch induzierten Rekristallisationsprozesse berücksichtigt, so dass die simulierte Anzahl an Leerstellen einen Maximalwert für ein reales Material darstellt.

Des Weiteren sind die in *SRIM* vorgeschlagenen Standardwerte der so genannten

„displacement energy“ (E_d), also der Energie, die benötigt wird, um ein Atom von seinem Gitterplatz zu verschieben, diskussionsbedürftig. *SRIM* verwendet standardmäßig z. B. für alle Metalle des Periodensystems einen einheitlichen Wert von 25 eV. Diese Werte basieren auf allgemeinen Annahmen zu verschiedenen Elementgruppen. Verschiedene Berechnungen von E_d -Werten für unterschiedliche Verbindungen zeigen, dass die von *SRIM* vorgeschlagenen Werte i. Allg. zu niedrig sind [219–221]. Zu gering eingeschätzte E_d -Werte führen in den Berechnungen zu einer Überschätzung der Anzahl erzeugter Leerstellen. Generell sind die E_d -Werte abhängig von der thermischen Energie der Gitteratome [238] und vor allem von der Richtung in der Kristallstruktur, da die Möglichkeit ein Atom von seinem Gitterplatz zu entfernen oder zumindest auszulenken in einem Kristallgitter nicht isotrop ist. Experimentell bestimmte oder berechnete E_d -Werte sind zwar richtungsabhängig, müssen jedoch, um in *SRIM* eingesetzt zu werden, zu einem Wert zusammengefasst werden. Häufig wird ein Mittelwert der für verschiedene kristallographische Orientierungen errechneten E_d -Werte für die Simulation verwendet (z. B. [220]).

Für Monazite liegen bisher weder experimentelle noch berechnete Daten zu E_d -Werten vor [137]. In Simulationsrechnungen werden daher in den meisten Fällen die von der Software vorgeschlagenen E_d -Werte [10, 132, 239] oder die von Williford et al. [220] für Zirkon berechneten E_d -Werte auch für Monazit verwendet [137]. Um realistischere Annahmen für die Simulationen treffen zu können, wurden daher im Rahmen dieser Arbeit explizit E_d -Werte für Sm-Monazit mit Hilfe der Software *GULP* ermittelt. In Tabelle 5.10 sind die vorgeschlagenen Standardwerte aus *SRIM* sowie die neu berechneten E_d -Werte für die einzelnen Elemente Sm, P und O mit ihren entsprechenden Richtungen gegenübergestellt. Letztere werden sowohl in der Tabelle als auch in folgenden Diskussionen als „modifizierte E_d -Werte“ bezeichnet. Für die O-Atome ergibt die MD-Simulation einen ähnlichen Wert, die Werte für Sm und P liegen jedoch deutlich über den vorgeschlagenen Werten der Software *SRIM*. Die mit *SRIM* errechneten Reichweiten von Au-Ionen mit den unterschiedlichen

Tab. 5.10: Vergleich von Standard-*SRIM*- und modifizierten E_d -Werten (berechnet mit *GULP*) für die einzelnen Elemente in SmPO₄.

Atom	E_d (Stand.) / eV	E_d (mod.) / eV	Richtung(E_d (mod.))
Sm	25	60	[100]
P	25	100	[112]
O	28	30	[001]

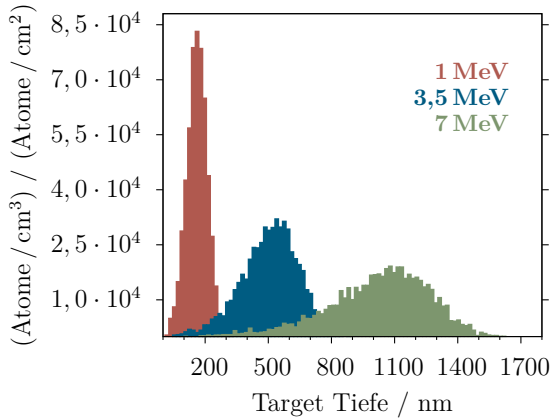


Abb. 5.19: Reichweite von Au-Ionen verschiedener Energien in SmPO_4 .

Energien in SmPO_4 sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Aufgrund der in den Bestrahlungsexperimenten verwendeten Energien von 1, 3,5 und 7 MeV, können die Au-Ionen unterschiedlich stark in die Probe (bzw. das Target) eindringen. Es zeigt sich, dass bei den Bestrahlungsexperimenten die Au-Ionen im Sm-Monazit Eindringtiefen von bis zu 1600 nm erreichen. Durch die Auswahl der verschiedenen Energien, werden Schäden in einem größeren Materialvolumen beginnend ab der Target-Oberfläche erzielt.

Für die in Experimenten bestrahlten Pellets bedeutet dies, dass im Verhältnis zur Gesamtprobindicke nur eine sehr dünne Schicht durch den Beschuss mit Au-Ionen geschädigt werden kann. Die bestrahlten Lamellen hingegen haben lediglich Dicken zwischen ca. 300-600 nm. Das Maximum der Ionen-Reichweite für die Energie von 7 MeV liegt somit bereits über der Lamellendicke, so dass ein Großteil der Au-Ionen durch die Lamellen-Proben hindurch gegangen ist. Der Anteil der transmittierten Ionen unterschiedlicher Energien ist für die verschiedenen bestrahlten Lamellen in

Tab. 5.11: Prozentualer Anteil der transmittierten Au-Ionen bei bestrahlten Lamellen-Proben (L) unterschiedlicher Dicke (in nm) in Abhängigkeit der Energie (E).

E / MeV	Transmittierte Au-Ionen / %		
	593 nm-L	334 nm-L	295 nm-L
1	0,0	0,0	0,0
3,5	24,5	88,9	92,7
7	95,2	99,2	99,4

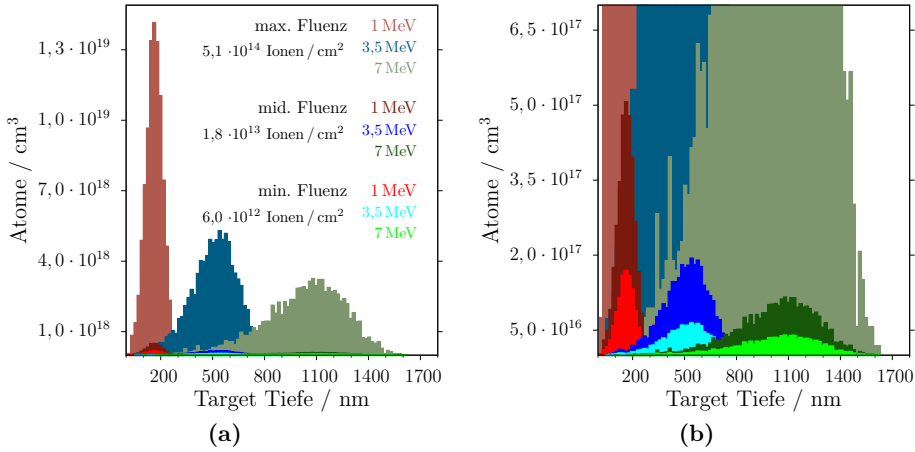
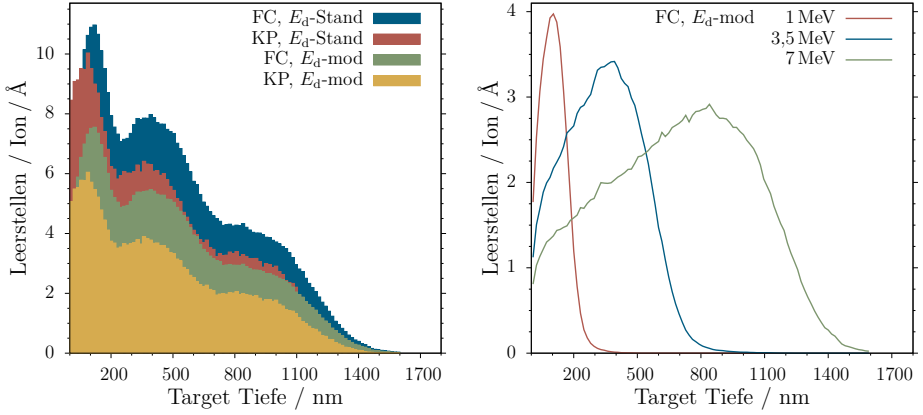


Abb. 5.20: Au-Ionendichteverteilung bei verschiedenen Energien in Abhängigkeit der drei verwendeten Fluenzen.

Tabelle 5.11 aufgelistet. Während bei Energien von 1 MeV keine Ionen transmittiert werden, geht fast der gesamte Anteil der eingestrahnten Ionen bei 7 MeV durch die Lamellen hindurch. Auch wenn die prozentualen Anteile der Au-Ionen z. T. extrem hoch sind, bedeutet dies nicht, dass die Ionen auf ihrem Weg durch das Material keinen Schaden erzeugen. Dies wird im Folgenden, bei der Betrachtung der erzeugten Leerstellen verdeutlicht.

Die berechnete Au-Ionen-Dichteverteilung in dem bestrahlten SmPO_4 für die in den Bestrahlungsexperimenten verwendeten Fluenzen wird in Abbildung 5.20 gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass die im Experiment verwendete minimale und mittlere Fluenz zu relativ ähnlichen Ionendichten führt, wohingegen mit der maximalen Fluenz eine wesentlich höhere Ionendichte erreicht wird.

Zur Simulation von Strahlenschäden in Sm-Monazit wurden die zwei in *SRIM* implementierten Optionen 1) die schnelle Kinchin-Pease Berechnung („Kinchin-Pease“ (KP)) und 2) die detaillierte Berechnung einschließlich Kollisionskaskaden („full cascade“ (FC)) verwendet (siehe Kap. 2.1.2). Abbildung 5.21a vergleicht die mit den KP- und FC-Modellen errechnete Tiefenverteilung von Leerstellen. Die Berechnungen wurden sowohl mit den modifizierten E_d -Werten als auch den von *SRIM* vorgeschlagenen E_d -Werten durchgeführt. Mit steigender Energie verlagert sich das Maximum der Leerstellen-Verteilung in größere Tiefen. Anhand der für die einzelnen Energien aufgetragenen Leerstellen (siehe Abb. 5.21b) wird ersichtlich, dass auch bei



(a) Leerstellen generiert durch Dreifach-Bestrahlung im Vergleich der Simulationsoptionen (FC & KP) und der E_d -Werte. (b) Leerstellen generiert für die einzelnen Energien am Beispiel der FC-Option mit modifizierten E_d -Werten.

Abb. 5.21: Tiefenverteilung der simulierten Leerstellen in einem SmPO₄-Target.

3,5 bzw. 7 MeV Schäden unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche auftreten. Wie erwartet, werden im Falle des KP-Modells weniger Leerstellen berechnet. Die modifizierten E_d -Werte wirken sich allerdings noch beträchtlicher auf die Anzahl der erzeugten Leerstellen aus. Während im KP-Modell die Leerstellen bedingt durch die Au-Ionen selbst sowie durch die Rückstoß-Kerne zusammen berechnet werden, sind für das FC-Modell die Verschiebungen ausgelöst durch Atom-Stöße sowie durch Rückstoß-Kaskaden für die einzelnen Atome Sm, P und O aufgeschlüsselt. In Tabelle 5.12 werden die Verschiebungen bedingt durch die verschiedenen Atome in Abhängigkeit des verwendeten E_d -Wertes jeweils für die FC-Simulationsoption verglichen.

Tab. 5.12: Verschiebungen ausgelöst direkt durch die einzelnen Atome und deren Rückstoßkerne für die FC-Simulationsoption unter Verwendung der modifizierten und Standard- E_d -Werte bei den verschiedenen Energien. (*Stand.* = *Standard*, *mod.* = *modifiziert*)

MeV	FC, E_d -mod			FC, E_d -Stand		
	Sm	P	O	Sm	P	O
1	699	458	5284	1604	1959	5855
3,5	1839	1193	13900	4207	5108	15398
7	2969	1918	22519	6764	8201	24945

Tab. 5.13: Erzeugte Anzahl an Leerstellen verglichen für die beiden Simulationsoptionen FC und KP sowie unter Verwendung der modifizierten und Standard- E_d -Werte für die einzelnen Energien. (*Stand.* = *Standard*, *mod.* = *modifiziert*; *displ.* = „displacements“, *repl.* = „replacements“, *vac.* = „vacancies“)

MeV	FC E_d -mod			FC E_d -Stand			KP E_d -mod	KP E_d -Stand
	displ.	repl.	vac.	displ.	repl.	vac.	vac.	vac.
1	6649	160	6489	9656	230	9426	4644	7677
3,5	17364	417	16947	25210	600	24611	11969	19808
7	28077	670	27407	40688	965	39723	18934	31344

Hierbei wird deutlich, dass sich aufgrund der für SmPO_4 berechneten spezifischen E_d -Werte insbesondere für das Sm- und P-Atom deutlich weniger Verschiebungen ereignen als unter Verwendung der von der Software vorgeschlagenen Standard-Werte. Während sich für die O-Atome aufgrund der ähnlichen berechneten E_d -Werte ca. 90 % der Verschiebungen im Vergleich zur Simulation mit Standard- E_d -Werten ergeben, betragen die Verschiebungen mit modifizierten E_d -Werten für Sm und P lediglich noch ca. 44 bzw. 23 %.

Dies wirkt sich entsprechend auf die erzeugten Leerstellen aus. Die Leerstellen („vacancies“), berechnet mit den modifizierten und den Standard- E_d -Werten sowie simuliert mit Hilfe der verschiedenen Optionen (FC und KP), werden in Tabelle 5.13 gegenübergestellt. Zusätzlich sind hier für die FC-Option die entsprechenden Verschiebungen („displacements“) und Wiederbesetzungen von Gitterplätzen („replacements“) angegeben. Beim Vergleich der Simulationsoptionen untereinander werden für das FC-Modell mit modifizierten E_d -Werten ca. 69 % der Leerstellen gegenüber der Simulation mit Standard- E_d -Werten erhalten, für das KP-Modell entsprechend ca. 60 %. Die Anzahl der erzeugten Leerstellen des KP-Modells beträgt ca. 70 bzw. 80 % der Anzahl mit modifizierten bzw. Standard- E_d -Werten errechnet über die FC-Option. Die Anzahl der Leerstellen ist im Falle der modifizierten Werte somit signifikant niedriger.

Ein entscheidender Aspekt bei der Computersimulation von Strahlenschäden ist die Möglichkeit die Dosis in „Verschiebung pro Atom (D_{dpa})“ (bzw. „displacements per atom“) berechnen zu können, um die Dosen, die verschiedene Materialien erfahren haben, vergleichen zu können. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurden daher die D_{dpa} -Werte mit Hilfe der Formel 2.3 (siehe Kap. 2.1.2) und den drei verwendeten Fluenzen (siehe Kap. 4.3.2) berechnet. Im Falle des FC-Modells wurden jeweils die Anzahl der berechneten Leerstellen und nicht

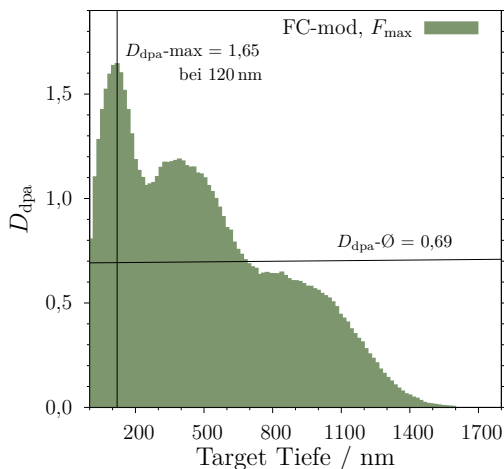


Abb. 5.22: Die Dosis D_{dpa} berechnet am Beispiel der modifizierten FC-Simulationsoption mit $F_{\text{max}} = 5,1 \cdot 10^{14} \text{ Ionen} \cdot \text{cm}^{-2}$ als Verteilung über die SmPO_4 -Target-Tiefe.

Tab. 5.14: Mittlere D_{dpa} -Werte für die verschiedenen Target-Tiefen (1600 nm für die Tiefe der geschädigten Zone, andere Werte stellen die individuellen Dicken der FIB-Lamellen dar), in Abhängigkeit der Fluenz, des verwendeten Modells (KP/FC) und des E_d -Wertes. (*Stand.* = *Standard*, *mod.* = *modifiziert*)

$\emptyset$ D_{dpa}	1600 nm			593 nm	295 nm	334 nm
	F_{max}	F_{mid}	F_{min}	F_{max}	F_{mid}	F_{min}
FC, E_d -mod.	0,69	0,02	0,01	1,20	0,05	0,02
FC, E_d -Stand.	1,00	0,04	0,01	1,74	0,07	0,02
KP, E_d -mod.	0,48	0,02	0,01	0,89	0,04	0,01
KP, E_d -Stand.	0,80	0,03	0,01	1,47	0,06	0,02

die Anzahl an Verschiebungen der Atome verwendet.

In Abbildung 5.22 ist exemplarisch für die FC-Rechnung mit modifizierten E_d -Werten und der maximalen Fluenz F_{max} die Dosis D_{dpa} gegen die Target-Tiefe aufgetragen. D_{dpa} erreicht in einer Tiefe von 120 nm einen Maximalwert von 1,65 und beläuft sich im Mittel über die gesamte Ionen-Reichweite von 1600 nm auf 0,69.

Die mittleren eingetragenen Dosis-Werte für die Pellet- und Lamellen-Proben der Bestrahlungsexperimente wurden mit den verschiedenen Simulationsoptionen für die modifizierten E_d -Werte und die E_d -Standardwerte berechnet (siehe Tab. 5.14). Die D_{dpa} -Werte der Pellet-Proben beziehen sich dabei auf den gesamten geschädigten Bereich von 1600 nm. Wie erwartet sind die D_{dpa} -Werte abhängig von den gewählten Modelloptionen und Parametern, aber auch von der Probenmächtigkeit. Daher ist

Tab. 5.15: Berechnete maximale D_{dpa} -Werte in einer bestimmten Tiefe des SmPO_4 -Targets für die gesamte geschädigte Zone von 1600 nm in Abhängigkeit der Fluenz, des verwendeten Modells (KP/FC) und des E_{d} -Wertes. (*Stand.* = *Standard*, *mod.* = *modifiziert*)

max. D_{dpa}	F_{max}	F_{mid}	F_{min}	Tiefe / nm
FC, E_{d} -mod.	1,65	0,06	0,02	120
FC, E_{d} -Stand.	2,39	0,08	0,03	120
KP, E_{d} -mod.	1,32	0,05	0,02	88
KP, E_{d} -Stand.	2,19	0,08	0,03	88

bei der Berechnung mittlerer D_{dpa} -Werte die Angabe der verwendeten Target-Tiefe entscheidend. Von den bestrahlten Proben hat die Lamelle mit 593 nm die höchste mittlere Dosis erhalten.

Die berechneten maximalen D_{dpa} -Werte sind in Tabelle 5.15 mit der zugehörigen Target-Tiefe aufgeführt. Diese sind für alle bestrahlten Proben identisch, da das Maximum der Verteilung der Leerstellen bzw. der Dosis innerhalb der jeweiligen Probendicke liegt. Die D_{dpa} -Werte der modifizierten Berechnungen liegen wie erwartet für beide Simulationsoptionen deutlich unter denen der Standardberechnungen. Im Allgemeinen betragen die maximalen D_{dpa} mit modifizierten E_{d} -Werten ca. 70 bzw. 60 % im Vergleich zu denen mit verwendeten vorgeschlagenen Standard-Werten für das FC- bzw. das KP-Modell. Die D_{dpa} des KP-Modells liegen bei ca. 80 % (modifiziert) und ca. 90 % (Standard) verglichen zum FC-Modell.

Die Verwendung der KP-Simulationsoption wird in wenigen Fällen wie z. B. von Stoller et al. [240] empfohlen, wobei sich die genannte Arbeit auf die Simulation von Strahlenschäden in Metallen bezieht. Generell liefert jedoch die FC-Option realistischere Ergebnisse, da die kompletten Kollisionskaskaden berücksichtigt werden und wird auch von den Autoren der Software *SRIM* für Details bzgl. resultierender Schäden im Material empfohlen [218]. Daher werden die Ergebnisse für den D_{dpa} -Wert, berechnet mit der FC-Option kombiniert mit den für Sm-Monazit errechneten spezifischen E_{d} -Werten, im Folgenden weiterverwendet.

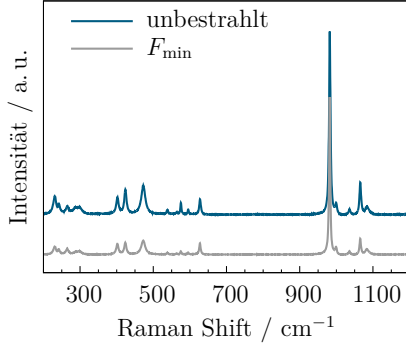
Aus den Ergebnissen der Computersimulationen wird deutlich, dass generell bei Bestrahlungsexperimenten die Verteilung der Dosis inhomogen ist. Während beim externen Ionenbeschuss ein Verteilungsprofil der Dosis über die Eindringtiefe erzeugt wird, würde sich bei inkorporierten Strahlenquellen eine relativ homogene Dosis-Verteilung im Material ergeben. Daher erscheint es sinnvoll für die Auswertung externer Bestrahlungsexperimente insbesondere den maximalen D_{dpa} -Wert heranzu-

ziehen. Dieser wird im Folgenden bei der Betrachtung der Bestrahlungsexperimente verwendet.

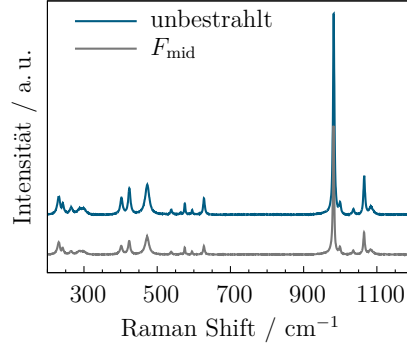
Die unterschiedlichen Ergebnisse verdeutlichen wie wichtig die Diskussion um die Berechnung der D_{dpa} -Werte ist. Entscheidende Faktoren stellen zunächst die verwendete Simulations-Software und das implementierte Berechnungs-Modell von Leerstellen dar. Ebenfalls beeinflusst die Verwendung von Leerstellen oder Verschiebungen in der Berechnung den D_{dpa} -Wert. Darüber hinaus kann die Anzahl an Leerstellen über die Energiedeposition erhalten werden (siehe Gleich. 2.4 und 2.5, Kap. 2.1.2). Besonders sensibel wirken sich die eingesetzten E_d -Werte auf den D_{dpa} -Wert aus. Daher ist es wichtig spezifische Werte für das entsprechende Material zu verwenden. Beim Vergleich von D_{dpa} -Werten sollten die genannten Aspekte berücksichtigt werden.

5.3.2 Experimentelle Simulationen durch Schwerionenbeschuss mit Gold-Ionen

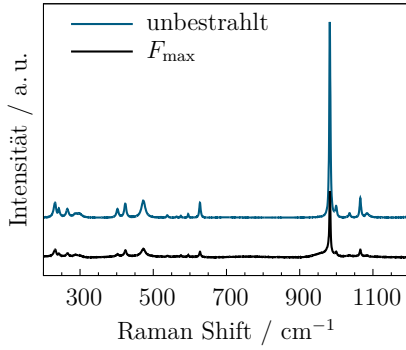
Um Aussagen über die Beständigkeit einer Sm-Monazit-Keramik treffen zu können wurden experimentell Strahlenschäden von α -Zerfall durch Schwerionenbeschuss simuliert. Sowohl SmPO_4 -Pellet- als auch FIB-Lamellen-Proben wurden hierfür mit Gold-Ionen bestrahlt und anschließend Raman-spektroskopisch untersucht. Die Strahlenbeständigkeit wurde hierbei in Abhängigkeit der Fluenz untersucht. Ausgewählte Raman-Spektren der drei SmPO_4 -Pellets sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Verglichen werden darin jeweils Spektren von unbestrahlten mit denen von bestrahlten Pellets. Die Spektren der bestrahlten Proben zeigen kaum Unterschiede zu denen der unbestrahlten. Lediglich in Abbildung 5.23c ist im Spektrum des mit maximaler Fluenz bestrahlten Pellets eine Bandenverbreiterung bei der hauptsymmetrischen Bande ν_1 bei ca. 980 cm^{-1} auszumachen. Der Bereich der ν_1 -Schwingung ist daher in Abbildung 5.23d vergrößert dargestellt. Diese Bandenverbreiterung weist auf eine teilweise Amorphisierung der Probe hin. Die *SRIM*-Modellierung zeigt geschädigte Bereiche von 1600 nm Dicke bei maximalen Dosen von $1,65$, $0,06$ und $0,02$ in einer Tiefe von 120 nm (siehe Kap. 5.3.1). Dennoch erscheint bei allen drei Pellet-Proben ein Spektrum, das hauptsächlich eine kristalline Sm-Monazit-Keramik zeigt. Verglichen zur mittels *SRIM* berechneten Eindringtiefe der Ionen von ca. 1600 nm , durchstrahlt der Laser des Raman-Spektrometers das Material bis zu mehrere Mikrometer. Da das intakte Material, das unter der geschädigten Schicht liegt, aufgrund



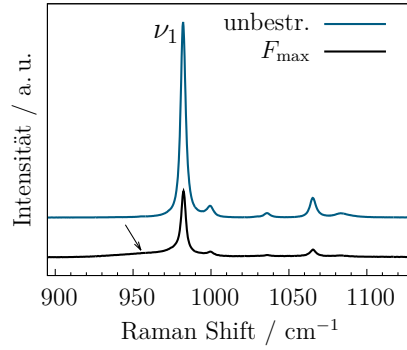
(a) Raman-Spektren des unbestrahlten Pellets und nach Bestrahlung mit minimaler Fluenz $F_{\min}$.



(b) Raman-Spektren des unbestrahlten Pellets und nach Bestrahlung mit mittlerer Fluenz F_{mid} .



(c) Raman-Spektren des unbestrahlten Pellets und nach Bestrahlung mit maximaler Fluenz $F_{\max}$.



(d) Bereich der Streckschwingungen aus Abb. 5.23c zeigt leichte Verbreiterung der ν_1 -Bande.

Abb. 5.23: Ausgewählte Raman-Spektren von Pellet-Proben vor und nach der Bestrahlung mit Au-Ionen verschiedener Fluenzen.

seiner höheren Kristallinität stärker streut, werden die Raman-Spektren der Pellet-Proben davon dominiert (vgl. [156]). Der Effekt, weshalb Strahlenschäden nahezu unbeobachtet bleiben, sind folglich wahrscheinlich technisch begründet. Für massige Proben wie Pellets wären daher entweder zusätzlich höhere Energien erforderlich, um mit den Schwerionen auch in tiefere Bereiche der Probe zu gelangen. Alternativ könnten andere analytische Methoden verwendet werden, wie z. B. Röntgenbeugung mit streifendem Einfall, um auch geringere Mächtigkeiten möglicher amorpher Bereiche detektieren zu können. Des Weiteren könnten Rekristallisationseffekte eingesetzt haben, so dass nur noch wenige amorphe Bereiche in den Proben vorhanden sind.

Bei der Raman-spektroskopischen Untersuchung der bestrahlten Lamellen konnten im Gegensatz zu den Pellet-Proben deutliche Amorphisierungseffekte beobachtet werden. In Abbildung 5.24a sind repräsentativ die Raman-Spektren, der mit unterschiedlichen Fluenzen bestrahlten FIB-Lamellen im Vergleich zur unbestrahlten Lamelle dargestellt. Während die unbestrahlte FIB-Lamelle ein Raman-Spektrum mit scharfen Banden aufweist, verbreitern sich die Banden mit steigender Dosis. Die zunehmende Halbwertsbreite (FWHM) weist auf eine Abnahme der Kristallinität hin. Die abweichenden Intensitätsverhältnisse der Banden sind auf verschiedene Orientierungen der Kristallite in den Lamellen zurückzuführen.

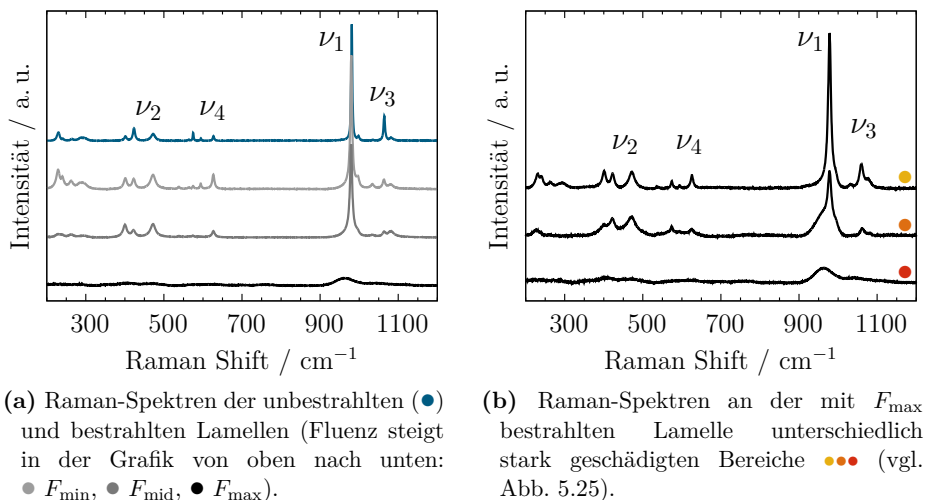
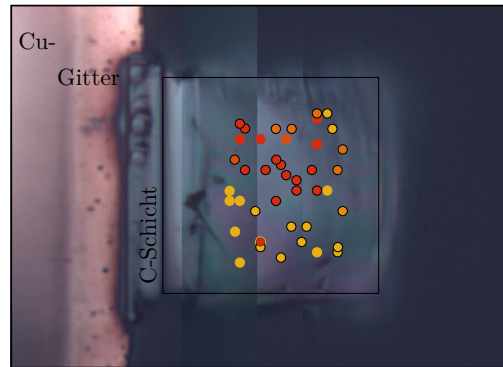


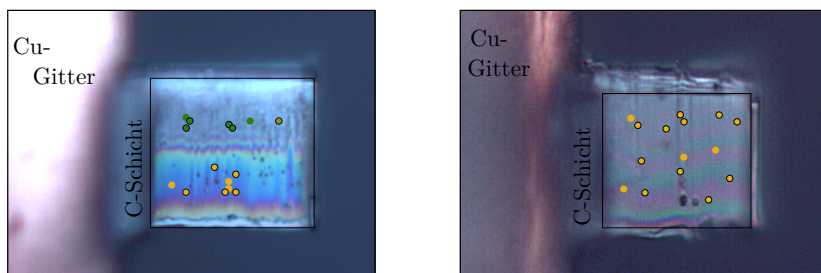
Abb. 5.24: Ausgewählte Raman-Spektren aufgenommen an unbestrahlten und bestrahlten SmPO_4 -FIB-Lamellen.

Abb. 5.25: Messpositionen der Raman-Spektren an der mit $F_{\max}$ bestrahlten FIB-Lamelle. Umrandete Punkte bezeichnen hierbei Messungen an der dem Ionenstrahl zugewandten, Punkte ohne Rand Messungen an der dem Ionenstrahl abgewandten Seite; ● amorph, ● nicht amorph, ● teilamorph.



Das Spektrum der Probe, welche die höchste Strahlendosis erfahren hat, zeigt in Abbildung 5.24a anstelle der ν_1 -Streckschwingung lediglich einen breiten, zu kleineren relativen Wellenzahlen verschobenen Buckel. Dieser zeigt den Verlust an Kristallinität und damit die Amorphisierung der Kristallstruktur an. Dabei können jedoch deutliche Inhomogenitäten des Amorphisierungsgrades festgestellt werden. Beispielhaft sind in Abbildung 5.24b drei Spektren dargestellt, die deutliche Unterschiede in der Kristallinität der Probe aufzeigen. Es können kristalline, amorphe und teilamorphe Bereiche beobachtet werden (vgl. Abb. 5.24b und 5.25).

Ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen den verschiedenen Messpositionen und Bereiche mit starkem und schwachem Amorphisierungsgrad konnte nicht festgestellt werden. Ebenso konnte keine Abhängigkeit vom Ionenstrahl zu- bzw. abgewandter Seite beobachtet werden. Tendenziell ist jedoch im oberen Teil der Lamelle (bzgl. Abb. 5.25) eine stärkere Ausprägung der Amorphisierung erkennbar. Ein Einfluss der Probenmächtigkeit ist allerdings nicht anzunehmen, da alle Messpunkte bei dieser Lamelle in einem gleichmäßig ausgedünnten Bereich liegen. Eine ungleichmäßige Bestrahlung ist bei der geringen Probengröße ebenfalls auszuschließen, da eine Fläche von ca. $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ bestrahlt wurde. Wahrscheinlich zeigen sich an dieser Probe unterschiedliche Spektrentypen aufgrund von Rekristallisationseffekten. Bei Raumtemperatur sollte der Sm-Monazit nicht rekristallisieren, da die kritische Amorphisierungstemperatur (T_{krit}) bei ca. 200°C liegt [136]. Dass die Probe durch den Raman-Laser entsprechend aufgeheizt und dadurch z. T. rekristallisiert ist, ist unwahrscheinlich, da die Probe bei Wiederholungsmessungen auch nach ca. sechs Monaten keine Veränderung zeigte. Allerdings könnte die FIB-Lamelle während der Bestrahlung entsprechend stark erhitzt worden sein. Auch wenn die Probenkammer bei der Bestrahlung auf möglichst 20°C reguliert wurde, ist die Temperatur der Probe während



(a) $F_{\min}$: allg. verbreiterte Banden, weniger stark ausgedünnter Bereich (●) zeigt Schulter an ν_1 sowie höhere Intensität als ●-Positionen.

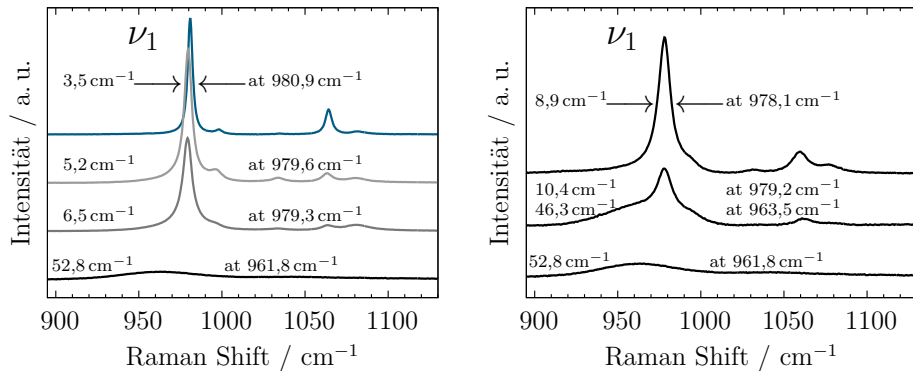
(b) F_{mid} : zeigt homogenen Spektren mit verbreiterten Banden (●) sowohl an der Vorder- als auch an der Rückseite.

Abb. 5.26: Positionen der Raman-Messungen an den mit $F_{\min}$ und F_{mid} bestrahlten FIB-Lamellen.

der Bestrahlung nicht bekannt. So kann es während oder kurz nach der Bestrahlung zu thermisch induzierten Rekristallisationsprozessen einiger Bereiche der SmPO_4 -Lamelle gekommen sein. Diese Rekristallisationseffekte gehen von einigen wenigen Kristalliten aus und bewirken daher eine Inhomogenität des Amorphisierungsgrades bzw. der Kristallinität.

Die Lamelle, die mit der geringsten Dosis bestrahlt wurde, zeigt in den Raman-Spektren mancher Bereiche der Lamelle höhere Intensitäten und eine Schulter an der Bande der symmetrischen Streckschwingung ν_1 (siehe Abb. 5.26a). Diese Schulter liegt bei höheren relativen Wellenzahlen als ν_1 und stellt eine charakteristische Aufspaltung der ν_3 -Schwingung im Monazit dar, die in den Spektren der unbestrahlten Lamelle deutlich zu beobachten ist. Die Unterschiede in den Spektren sind die Folge unterschiedlicher Probenmächtigkeiten der Messbereiche, wobei der wenige Nanometer dickere Teil der Lamelle aufgrund einer größeren Streukraft entsprechend zu höheren Intensitäten führt. Die Raman-Spektren der Lamelle, bestrahlt mit mittlerer Fluenz weisen flächendeckend auf Vorder- wie auf der Rückseite ähnliche Spektren mit leicht verbreiterten Banden auf (siehe Abb. 5.26b).

Die Bereiche der PO_4 -Streckschwingungen der Raman-Spektren der Lamellen-Proben sind in Abbildung 5.27 vergrößert dargestellt. Gesondert gezeigt werden die Spektren der unterschiedlich stark geschädigten Bereiche der mit der maximalen Fluenz bestrahlten Lamelle (siehe Abb. 5.27b). Dabei ist neben einer Intensitätsabnahme, zum einen eine Verschiebung der Bandenlage der symmetrischen Streckschwingung ν_1 zu kleineren relativen Wellenzahlen und zum anderen die Vergrößerung der FWHM mit steigender Dosis und entsprechend zunehmender Amorphisierung fest-



(a) Unbestrahlte (●) und bestrahlte Lamellen (Fluenz steigt in der Grafik von oben nach unten: ● $F_{\min}$, ● F_{mid} , ● $F_{\max}$). (b) Mit $F_{\max}$ bestrahlte Lamelle mit unterschiedlich stark amorphisierten Bereichen.

Abb. 5.27: Bereich der Streckschwingungen aus den Raman-Spektren der mit unterschiedlichen Fluenzen bestrahlten FIB-Lamellen (vgl. Abb. 5.24).

zustellen. In der mit maximaler Fluenz bestrahlten Probe weisen sogar die „kristallinen“ Bereiche eine stärkere Schädigung auf, was anhand der höheren FWHM der ν_1 -Schwingung zu erkennen ist. Die Verschiebung der ν_1 -Schwingungsbanden zu kleineren Wellenzahlen hängt mit der Veränderung der P-O-Bindungslängen bzw. der Umgebung der PO_4 -Tetraeder zusammen (vgl. Kap. 5.1.2). Generell werden die Bindungen durch die zunehmende Schädigung der Kristallstruktur gedehnt [132]. Mit Hilfe der Formel von Popovic et al. [62] (siehe Gleich. 2.1, Kap. 2.1.1) kann die Veränderung der P-O-Bindungslängen anhand der ν_1 -Streckschwingung abgeschätzt werden. Aus der ν_1 -Bandenlage im Raman-Spektrum der unbestrahlten Lamelle ergibt sich eine P-O-Distanz von 155,1 pm. In amorphisierten Bereichen der mit maximaler Fluenz bestrahlten Lamelle verlängert sich der P-O-Abstand um 0,5 pm auf 155,6 pm. Diese berechnete Zunahme des Bindungsabstandes ist so klein, dass ein Aufbrechen der P-O-Bindung auszuschließen ist. Die PO_4 -Tetraeder stellen somit eine rigide Einheit dar und bleiben auch bei Amorphisierung der Kristallstruktur erhalten. Die Amorphisierung erfolgt demnach wahrscheinlich durch Aufbrechen der Sm-O-Bindungen. Durch die strukturellen Veränderungen bei der Amorphisierung des SmPO_4 werden die Schwingungen in den PO_4 -Tetraedern erleichtert, was wiederum zu einer Abnahme der Schwingungsfrequenzen und einer entsprechenden Verschiebung der Bandenlagen zu geringeren Werten führt.

Bezüglich der Einflüsse von Strahlenschäden auf die Intensität, die Bandenlage sowie die Halbwertsbreite in Raman-Spektren von *Ln*-Monaziten, verweisen u. a. Nasdala et al. [156] und Ruschel et al. [83] darauf, dass die PO_4 -Umgebung mit zunehmender Schädigung ungeordneter ist. Tamain et al. [241] beobachten bei Diphosphaten des Typs β -Th-Phosphat-Disphosphat die Amorphisierung vorwiegend am Untergrund der aufgenommenen Raman-Spektren, wohingegen die PO_4 -Banden im Wesentlichen noch vorhanden sind. Daher wird dort eine Alteration der P-O-P-Brücken in den PO_4 -Tetraedern durch die Bestrahlung ausgeschlossen. Meldrum et al. [137] beschreiben zudem, dass die PO_4 -Tetraeder in *Ln*-Phosphaten im Gegensatz zu den SiO_4 -Tetraedern im Zirkon bei der Amorphisierung weniger leicht polymerisieren. Sowohl die Ergebnisse dieser und die der bisherigen Arbeiten unterstützen somit die These, dass die enorme Verbreiterung von ν_1 kein Aufbrechen der P-O-Bindung bedeutet, sondern vielmehr einen Effekt der lokalen Umgebung darstellt.

Ergebnisse aus Bestrahlungsexperimenten miteinander zu vergleichen ist nicht trivial, da sich zum einen die Monazite untereinander in ihrem Verhalten unterscheiden und zum anderen beim Vergleich von Dosis-Werten auf die Mess- und Simulationsbedingungen geachtet werden muss. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimente zeigen für D_{dpa} -Werte von 0,02 und 0,06 für Lamellen-Proben erste Amorphisierungseffekte anhand Raman-spektroskopischer Untersuchungen, eine weitgehende Amorphisierung kann jedoch erst bei $D_{\text{dpa}} = 1,65$ festgestellt werden. Meldrum et al. [136] berechnen für eine Kr-Ionen-Bestrahlung mit Energien von 800 keV eine kritische Amorphisierungsdosis von $D_{\text{dpa}} = 0,38$ für den Sm-Monazit. Bezüglich der Amorphisierung einer keramischen Abfallform im Endlager ist allerdings zu beachten, dass die Dosis bei Schwerionenbeschuss innerhalb kürzester Zeit auf die Probe einwirkt. Demgegenüber zeigen Monazite, welche durch Inkorporation kurzlebiger Radionuklide bestrahlt werden, eine deutlich höhere Strahlentoleranz, da die Dosis über einen deutlich längeren Zeitraum akkumuliert wird [132].

5.4 Strukturelle Flexibilität von Sm-Monazit - Einbau fremder Ln-Kationen

Hinsichtlich des Einbaus von minoren Actinoiden sowie von Plutonium in eine SmPO_4 -Matrix sollte durch den Einbau der Lanthanoid-Kationen Cer und Terbium insbesondere die strukturelle Flexibilität des Samarium-Monazits untersucht werden. Hierzu wurden die beiden Mischkristallreihen $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ und $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ mit Zusammensetzung von $x = 0$ bis 1 synthetisiert und charakterisiert.

5.4.1 (Sm,Ce)PO₄-Mischkristalle

In dem System $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ wird Cer als Surrogat für trivalente minore Actinoide wie Am und Cm sowie für trivalentes Pu betrachtet. Eine Charakterisierung der kompletten Mischkristallserie ist soweit nicht bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 16 verschiedene Zusammensetzungen synthetisiert.

5.4.1.1 Charakterisierung der Fernordnung

Die röntgenographischen Untersuchungen gesinterter (1200 °C) Proben mittels Pulverdiffraktometrie zeigt über den gesamten Mischkristall-Bereich die Monazit-Kristallstruktur. In Abbildung 5.28 sind exemplarisch Ausschnitte ausgewählter Pulverdiffraktogramme dargestellt. Bei einer qualitativen Analyse konnten in einigen Proben kleine Mengen CeO_2 als Nebenphase gefunden werden. Bei der Synthese ist somit ein sehr geringer Anteil des Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxidiert worden. Die CeO_2 -Nebenphase tritt mit ≤ 3 Gew% auf. Die in diesem Fall gewählte Hydrothermalsynthese von Cer-Monazit und entsprechenden Mischkristallen unter nicht reduzierenden Bedingungen scheint daher nicht optimal für die Herstellung einer einphasigen Keramik.

Mittels der Rietveld-Methode wurden die Kristallstrukturen der (Sm,Ce)-Monazit-Mischkristalle verfeinert. Die zugehörigen Daten sind im Anhang-Kapitel 3 in den Tabellen 6 und 7 zusammengetragen. Die Abbildung 5.29 zeigt anhand der Gitterparameter den sukzessiven Einbau von Cer in die SmPO_4 -Kristallstruktur über die Zusammensetzung. Die Gitterparameter folgen der Vegardschen Regel bezüglich des Kationenradius und zeigen eine lückenlose Mischbarkeit zwischen den beiden Monazit-Endgliedern SmPO_4 und CePO_4 . In den Diffraktogrammen aus Abbildung 5.28 fallen unterschiedliche Intensitätsverhältnisse der Reflexe auf. Dies macht sich am deutlichsten an den Hauptreflexen (200), (120) sowie (012)/(1 $\bar{1}$ 2) bemerkbar, wobei

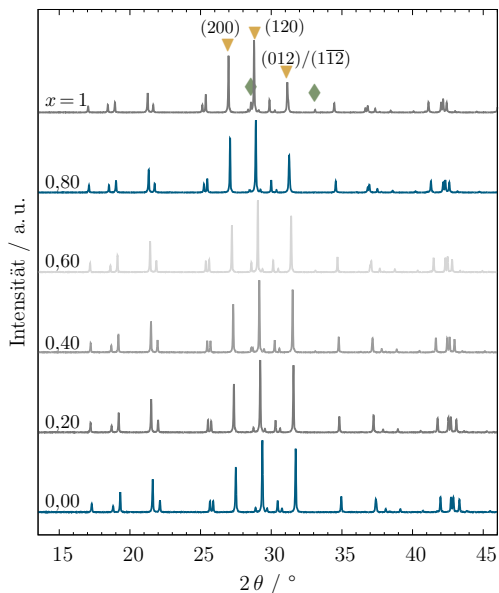


Abb. 5.28: Ausgewählte Pulverdiffraktogramme der $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ -Mischkristallreihe. Die Hauptreflexe des Monazits sind durch ▼, die der in Spuren auftretenden CeO_2 -Phase durch ◆ gekennzeichnet.

die beiden letzt genannten Reflexe so dicht beieinander liegen, dass sie sich optisch in der Grafik nicht voneinander unterscheiden lassen. Während der (120)-Reflex in allen Zusammensetzungen die höchste Intensität aufweist und das Intensitätsverhältnis der Hauptreflexe meist dem der Zusammensetzung $x=0$ (SmPO_4) ähnelt, zeigen insbesondere die beiden Zusammensetzungen mit $x=0,8$ und $1,0$ eine Umkehr der Reflexintensitäten für (200) und (012)/(11̄2). Ebenso liegt dieses Verhältnis, jedoch nicht so deutlich ausgeprägt, in der in Abbildung 5.28 nicht dargestellten Zusammensetzung $x=0,9$ vor.

Das Auftreten der Vorzugsorientierung bei den Proben $x \geq 0,8$ scheint zufällig und kein Effekt der Zusammensetzung zu sein. Die Kristallite könnten sich bei der Präparation der Proben in einer bestimmten Orientierung ausgerichtet haben. Die Vorzugsorientierung wurde innerhalb der Rietveld-Verfeinerung bei den Zusammensetzungen $x \geq 0,8$ mittels so genannter „spherical harmonics“ berücksichtigt.

In der Literatur sind ebenfalls verschiedene Reflexintensitätsverhältnisse für Monazite verschiedener Zusammensetzungen zu beobachten, jedoch werden diese nicht näher beschrieben [24, 28, 65, 66, 69, 106, 158–160, 162, 164–168, 170, 175, 242–252]. In den meisten Fällen überwiegt auch hier das Verhältnis wie in SmPO_4 , jedoch treten z. T. auch innerhalb einer Referenz beide Verhältnisse auf. Die zugehörigen Syntheserouten wurden daher genauer betrachtet, aber es konnte kein Zusammenhang

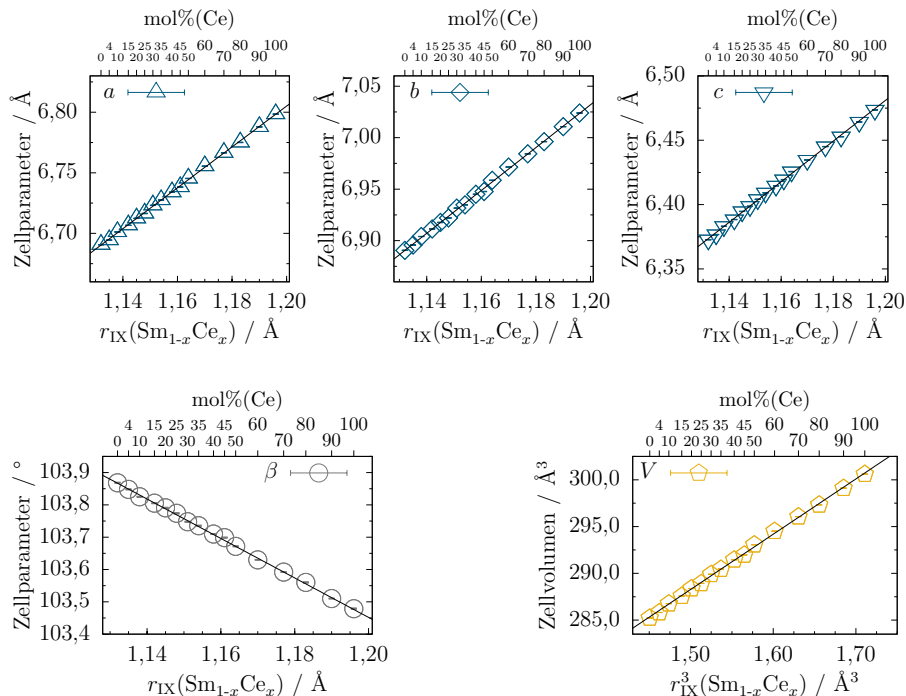


Abb. 5.29: Zellparameter und Zellvolumen der $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ -Mischkristalle in Abhängigkeit des Ionenradius.

zwischen Syntheseverfahren und Intensitätsverhältnis in der Literatur festgestellt werden. Es scheint eine Vorzugsorientierung in den Monazit-Proben vorzuliegen, die unterschiedlich ausgeprägt ist und weder durch eine spezielle Syntheseroute und der daraus resultierenden Morphologie forciert wird, noch von der Zusammensetzung abhängt.

Die aus den Rietveld-Verfeinerungen erhaltenen gemittelten Lanthanoid-Sauerstoff-Bindungslängen zeigen wie die Zellparameter einen linearen Zusammenhang gegenüber der effektiven Ionenradien (siehe Abb. 5.30a). Gemäß dem Einbau des größeren Ce-Kations werden die Ln-O-Bindungen im Monazit länger. Entsprechende Auswirkungen auf die P-O-Längen der PO_4 -Tetraeder sind mittels der vorliegenden XRD-Daten schwieriger zu beurteilen. Die P-O-Bindungslängen liegen relativ dicht beieinander in einem Bereich um $1,55 \text{ \AA}$ (siehe Abb. 5.30b). Die P-O-Bindungslängen der Zusammensetzungen $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{PO}_4$ sowie CePO_4 , weniger ausgeprägt bei

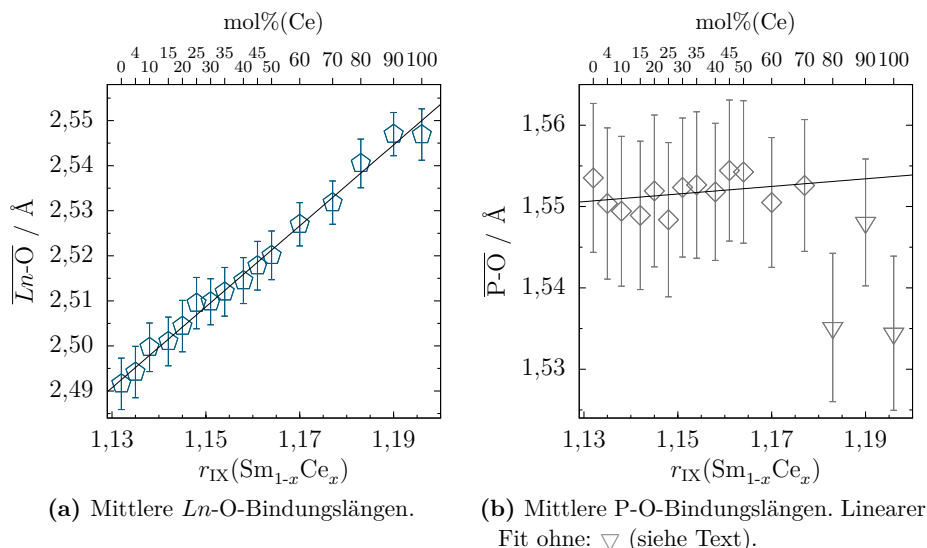
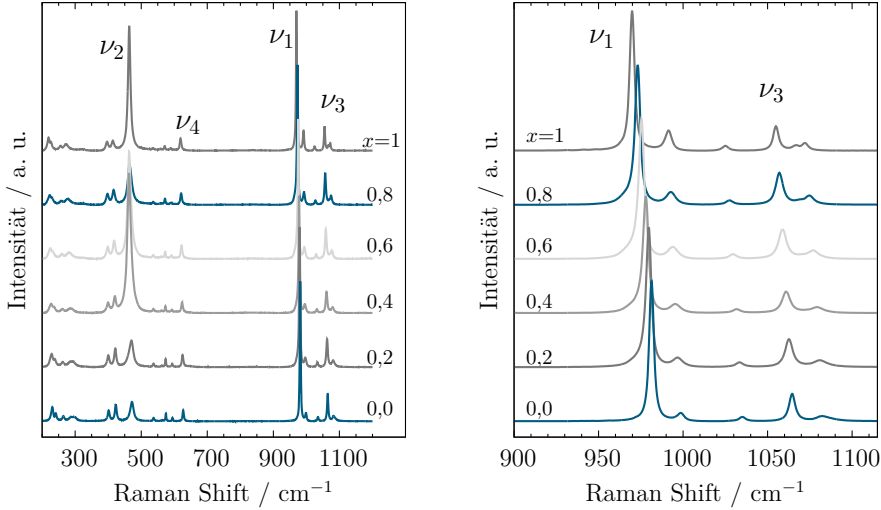


Abb. 5.30: Mittlere Bindungslängen in $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ für Ln-O sowie P-O aufgetragen gegen den Kationenradius.

$\text{Sm}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{PO}_4$, reißt mit niedrigeren Werten aus. Es handelt sich hierbei um die Proben, bei denen sich aufgrund von Textureffekten die ungewöhnlichen Reflexintensitätsverhältnisse ergeben haben. Das Verhältnis der Reflexintensitäten schlägt sich auf die Verfeinerung der Atomkoordinaten nieder und wirkt sich demzufolge auf die ermittelten Bindungslängen aus. Da sowohl das P- als auch das O-Atom gegenüber den Ln-Kationen ein deutlich geringeres Streuvermögen aufweisen, kommt die Anpassungsproblematik bei der Verfeinerung für die P-O-Bindungslängen deutlicher zum Tragen als bei den Ln-O-Abständen.

5.4.1.2 Charakterisierung der Nahordnung

Die Nahordnung wurde ergänzend mit Hilfe der Raman-Spektroskopie betrachtet. Ausgewählte Spektren sind in Abbildung 5.31a über den Messbereich von 200 bis 1200 cm^{-1} aufgetragen. Zudem sind in Abbildung 5.31b die Bereiche der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 vergrößert dargestellt. In allen Fällen können für Monazit charakteristische Raman-Spektren beobachtet werden [61, 63]. Die Bande im Bereich der symmetrischen Biegeschwingung ν_2 ist jedoch in den Zusammensetzungen, welche die Nebenphase CeO_2 enthalten, ungewöhnlich intensiv. Cer(IV)-Oxid zeigt eine



(a) Messbereich mit allen vier Normal- (b) Bereich der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 .
schwingungen der PO_4 -Tetraeder ν_i .

Abb. 5.31: Ausgewählte Raman-Spektren der $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ -Mischkristallreihe.

sehr intensive Bande bei einer relativen Wellenzahl um die 465 cm^{-1} [253–255] und überlagert daher die Hauptbande der ν_2 -Biegeschwingung des PO_4 -Tetraeders. Die Spektren werden somit trotz geringer Anteile von lediglich $\leq 3\text{ Gew}\%$ deutlich von der Nebenphase CeO_2 beeinträchtigt.

Die Bandenpositionen der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 sind in Abbildung 5.32 im Vergleich mit vorhandenen Referenzdaten [61, 63, 83] gegen die effektiven Ionenradien aufgetragen. Eine vollständige Aufstellung aller Bandenpositionen der gesamten Mischkristallreihe ist in den Tabellen 8 und 9 im Anhang-Kapitel 3 enthalten. Im Bereich des Fehlers von ca. $0,8\text{ cm}^{-1}$ ist eine kontinuierliche Verschiebung der Bandenlagen zu niedrigeren relativen Wellenzahlen mit zunehmendem Ce-Gehalt zu beobachten. Dies zeigt die stetige Vergrößerung der Elementarzelle mit Einbau des größeren Kations Ce. Neben einer geringeren Ausdehnung des PO_4 -Tetraeders, nehmen insbesondere die Ln-O-Bindungslängen beim Einbau von Ce in SmPO_4 zu. Die Schwingungen des Tetraeders werden dahingehend beeinflusst, dass dieser aufgrund der Aufweitung des Kristallgitters mit niedrigeren Frequenzen schwingen kann.

Des Weiteren lässt sich in Raman-Spektren mit zunehmendem Ce-Anteil eine etwas stärkere Bandenaufspaltung erkennen, z. B. im ν_3 -Bereich (siehe Abb. 5.31b). Dies geht einher mit vorherigen Beobachtungen (vgl. Kap. 5.1.2), bei denen eine stärker-

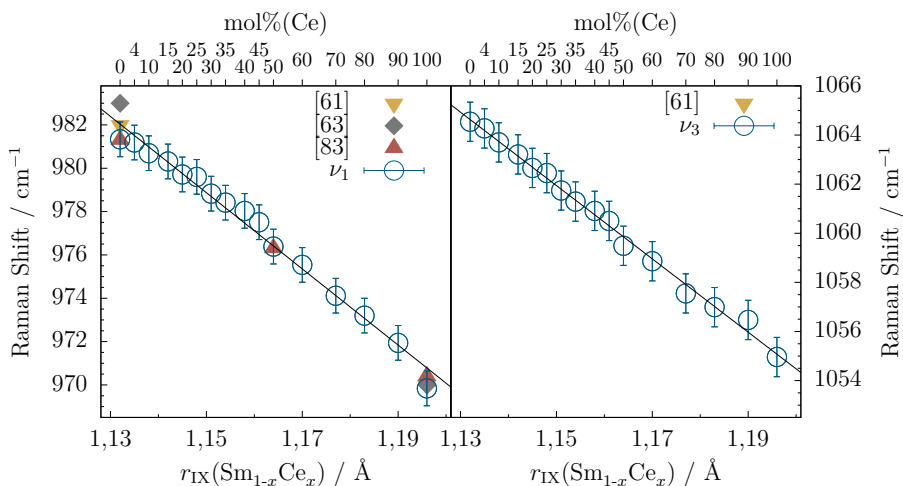


Abb. 5.32: Raman-Banden ν_1 (links) und ν_3 (rechts) der $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ -Mischkristallreihe im Vergleich zu Literaturdaten.

re Bandenaufspaltung vorwiegend in IR-Spektren für leichtere größere Lanthanoid-Kationen festgestellt werden kann. Dies deutet auf eine zunehmende Verzerrung der Polyeder in der Kristallstruktur mit zunehmendem Ln -Kationenradius bzw. hier mit steigendem Ce-Gehalt hin.

Die Serie $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ stellt eine reguläre Mischkristallreihe dar. Feste Lösungen unter Lanthanoid-Phosphaten, deren Endglieder die Kristallstruktur des Monazits bevorzugen, lassen sich demnach uneingeschränkt bilden [21]. Aufgrund der Ähnlichkeit zwischen Actinoiden und Lanthanoiden bilden die Orthophosphate der minoren Actinoiden und ebenso des Plutoniums Monazit-Strukturen aus [115, 116, 256]. Diese komplette Mischbarkeit von SmPO_4 und CePO_4 zeigt, dass sich Sm-Monazit als Abfallform für den Einbau trivalenter minorer Actinoide sowie für Pu^{3+} eignet.

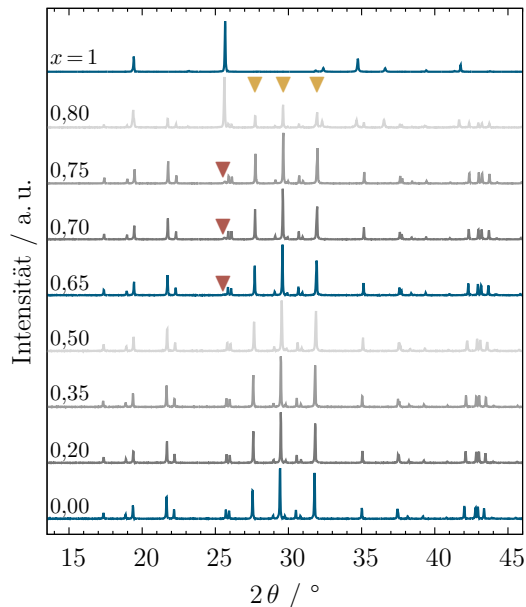
5.4.2 (Sm,Tb)PO₄-Mischkristalle

Ein Fokus dieser Arbeit wurde auf die Untersuchung von Sm-Tb-Phosphat-Mischkristallen gelegt. Dabei wurde Tb sukzessive in die SmPO_4 -Monazit-Komponente eingebaut, um die Flexibilität der Kristallstruktur hinsichtlich des Einbaus tetravalenter Actinoide zu untersuchen. Hierzu wurden erstmals neun verschiedene Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ im Bereich $x = 0$ bis 1 synthetisiert und charakterisiert.

5.4.2.1 Phasenanalyse und Charakterisierung der Fernordnung

Zur Phasenanalyse wurden röntgendiffraktometrische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Ausschnitte der gemessenen Pulverdiffraktogramme aller Zusammensetzungen sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Der Monazit bildet die Hauptphase bis zu einer Zusammensetzung von $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ mit $x \leq 0,75$, wobei ab einem Tb-Anteil mit $x = 0,65$ Spuren einer Xenotim-Phase auftreten ($< 1,5$ Gew%). Bei einer Zusammensetzung von $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ liegt neben dem Monazit eine Xenotim-Phase in etwa gleichen Mengenanteilen vor und beim reinen TbPO_4 -Endglied lässt sich, wie erwartet, die Xenotim-Phase beobachten. In den Pulverdiffraktogrammen der Zusammensetzungen $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ und TbPO_4 treten weitere Reflexe auf. Die zusätzlichen Reflexe konnten einer (Sm,Tb)-Phosphat-Phase mit Anhydrit-Struktur zugeordnet werden (siehe Abb. 5.34 am Beispiel TbPO_4). Der Anteil dieser Phase liegt in beiden Fällen unter 10 Gew%. Bezüglich der Probe $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ ist anzumerken, dass die unterschiedlichen Phasen nach EDX-Analysen eine identische chemische Zusammensetzung aufweisen. Demnach findet kein bevorzugter Einbau von Sm und Tb in bestimmte Phasen statt.

Abb. 5.33: Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme von $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$. Zusammensetzungen bis $\leq 0,75$ zeigen die Monazit-Phase (▼ Hauptreflexe von Xenotim-Spuren), $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ zeigt die Phasen Monazit und Xenotim (▼ markiert die Hauptreflexe des Monazits) und die Zusammensetzung TbPO_4 zeigt die Reflexe der Xenotim-Struktur. Die Phosphate mit Anhydrit-Struktur lassen sich anhand der vorliegenden Abbildung nicht erkennen (siehe hierzu Abb. 5.34).



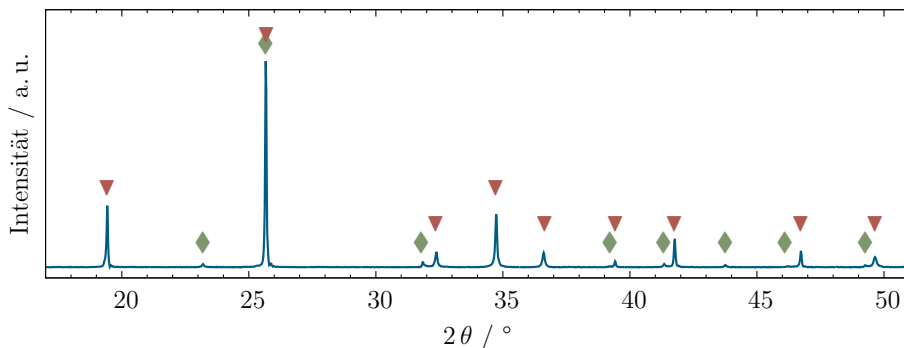


Abb. 5.34: Ausschnitt des Pulverdiffraktogramms des TbPO_4 -Endglieds zeigt neben Reflexen des Tb-Xenotims (▼) Reflexe einer Tb-Phosphat-Phase mit Anhydrit-Struktur (◆).

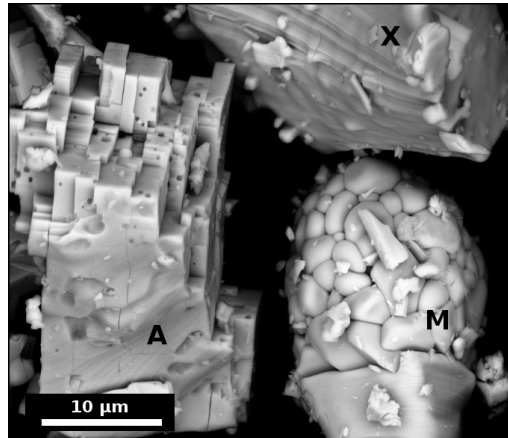
Tab. 5.16: Phasenbestand in den gesinterten (1600°C) $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Zusammensetzungen ($x = 0-1$) mit Monazit-, Xenotim- und Anhydrit-Struktur, vorkommend als Hauptphase (◆), Nebenphase (◇) oder in Spuren $< 1,5 \text{ Gew}\%$ (○).

x	0,0	0,2	0,35	0,5	0,65	0,7	0,75	0,8	1,0
Mon	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	-
Xen	-	-	-	-	○	○	○	◆	◆
Anh	-	-	-	-	-	-	-	◇	◇

Die unterschiedlichen auftretenden Phasen sind in Tabelle 5.16 zusammengefasst.

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) lassen sich die drei in der Probe $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ auftretenden Phasen anhand ihrer Morphologie unterscheiden (siehe Abb. 5.35). Der Xenotim zeigt überwiegend xenomorphe Ausbildung mit Zwillingslamellen, Monazit liegt in Aggregaten aus kleinen abgerundeten Körnern vor. Die Phase mit Anhydrit-Struktur bildet blockartige Strukturen mit dem für Anhydrit typischen Habitus bestehend aus den drei Pinakoiden $\{100\}$, $\{010\}$ und $\{001\}$ [6, 257]. Für die Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$, in der Monazit und Xenotim nahezu in gleichen Anteilen vorliegen, ergibt sich für die Mischkristalle ein berechneter Kationenradius in achtfacher Koordination von $r_{\text{VIII}}(\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}) = 1,048 \text{ \AA}$. Dies stimmt gut mit dem von Mogilevsky [98] abgeschätzten Wert von ca. $r_{\text{VIII}} = 1,05 \text{ \AA}$ für den kritischen Ln -Ionenradius beim Wechsel der Kristallstruktur von Monazit zu Xenotim überein.

Abb. 5.35: REM-Bild einer gesinterten Pulver-Probe der Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$. Oben rechts ein typisches Xenotim-Korn (X) mit Zwillingsslamellen, unten rechts abgerundete kleine Monazit-Körner (M) und links blockartige Körner mit Anhydrit-Struktur (A) (BSE-Detektor).

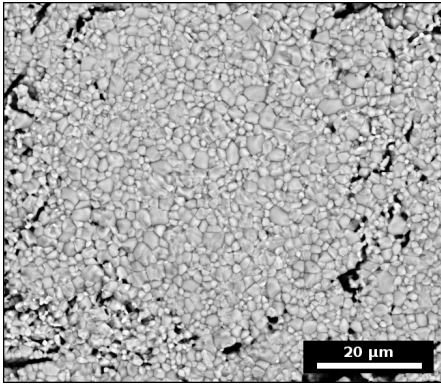


Mogilevsky [98] berechnete signifikante Mischungslücken für die Systeme SmPO_4 - DyPO_4 und EuPO_4 - TbPO_4 . Demgegenüber wurde bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an gesinterten Proben (1600 °C) keine Mischungslücke im System SmPO_4 - TbPO_4 festgestellt.

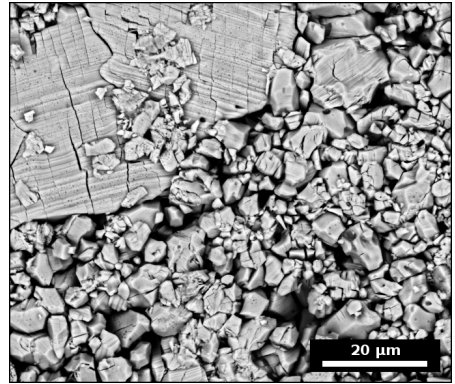
Aufgrund des unterschiedlichen Phasenbestands weisen die $(\text{Sm,Tb})\text{PO}_4$ -Keramiken verschiedenartige Gefüge auf. Die Monazit-dominierten Proben (bis $x \leq 0,75$) zeigen in der Regel ein feinkörniges dichtes Gefüge mit Korngrößen von ca. 2-5 µm (siehe beispielhaft Abb. 5.36a). Neben abgerundeten Körnern treten überwiegend polygonale Korngrenzen auf.

In der mehrphasigen Keramik der Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ zeigt der Monazit kleine (2-5 µm) dicht verwachsene Körner, während der Xenotim große (20-60 µm) xenomorphe Körner ausbildet (siehe Abb. 5.36c). Der feinkörnige Monazit wächst auf den großen Körnern des Xenotims auf und bildet in sich ein dichtes Gefüge. Der Xenotim hingegen zeigt sowohl inter- als auch intragranulare Porosität. Die Korngrenzen sind z. T. deutlich geweitet bzw. es sind Poren vorhanden, die dicht beieinander liegen oder sich bereits verbunden haben. Die Zwillingsslamellen in den Xenotim-Körnern verlaufen meist gerade durch das Korn, jedoch sind in einigen Körnern gebogene wellenförmige Lamellen zu beobachten, was auf Deformation hinweist. Diese ist wahrscheinlich auf Spannungen während des Kristallwachstum zurückzuführen. Quer zu den Zwillingsslamellen verlaufen häufig feine Risse, die vermutlich beim Abkühlen der Pellets entstanden sind. Eine $(\text{Sm,Tb})\text{PO}_4$ -Anhydrit-Phase konnte mittels REM in den gesinterten Pellets nicht identifiziert werden.

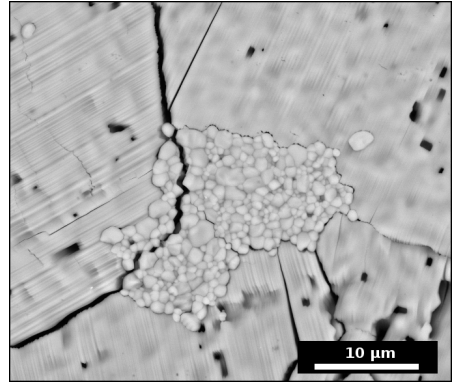
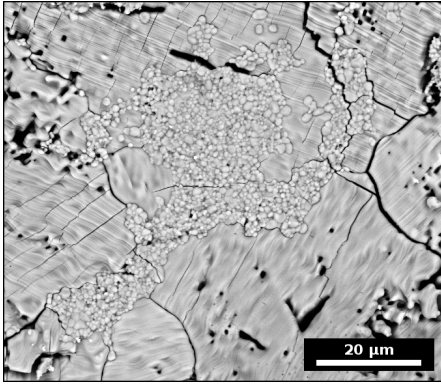
Aus dem TbPO_4 -Endglied konnte unter den gewählten Prozessparametern keine Ke-



(a) In den Zusammensetzungen $x \leq 0,75$ lässt sich feinkörniger Monazit beobachten (hier z. B. $\text{Sm}_{0,3}\text{Tb}_{0,7}\text{PO}_4$).



(b) In dem nach dem Sintern erneut verpressten Pellet des Endglieds TbPO_4 sind verzwilligte Xenotim-Körner zu beobachten.



(c) $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ -Pellet-Probe (hier zwei Vergrößerungen) zeigt dichte feinkörnige Bereiche des Monazits und flächige, großkörnige und poröse Bereiche des Xenotims. Die Xenotim-Körner zeigen zudem mehr oder weniger stark ausgeprägte Zwillingslamellen.

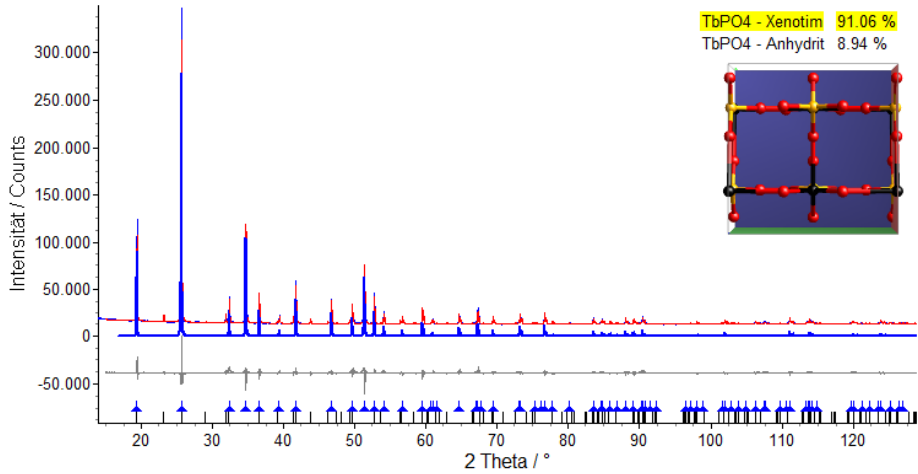
Abb. 5.36: REM-Bilder von gesinterten $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Pellet-Proben (BSE-Detektor).

ramik hergestellt werden, da das Pellet nach dem Sinterprozess im Gegensatz zu den anderen Pellets zerfiel. Daher wurde dieses Material für weitergehende Untersuchungen ohne weiteren Sintervorgang erneut verpresst. In dem gesinterten verpressten Material zeigen sich Relikte von mehr als 40 μm großen verzwilligten Körnern (siehe Abb. 5.36b). Die schlechte Sinterfähigkeit könnte darauf zurückzuführen sein, dass der Xenotim beim Sinterprozess ein schnelles Kornwachstum zeigt und daher sehr große Körner ausbildet.

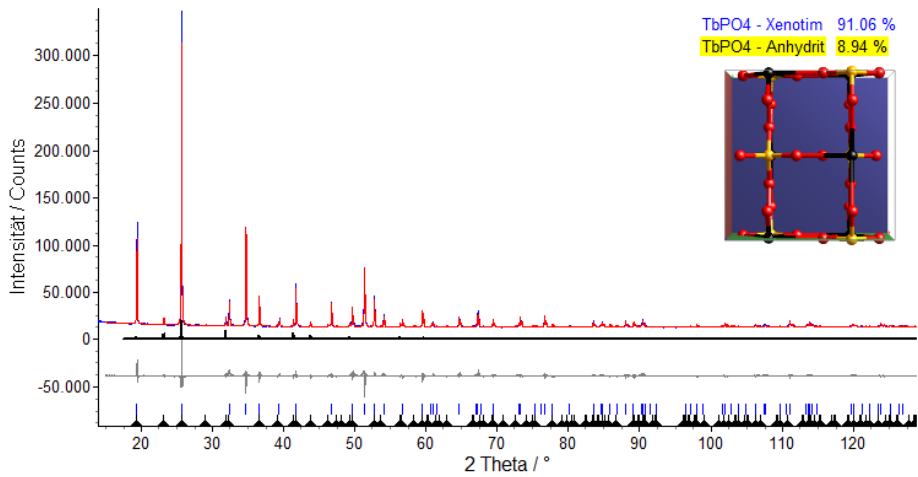
Ähnliche Gefüge für Monazit- und Xenotim-Keramiken werden auch in der Literatur beschrieben, z. B. bei Bregiroux et al. [258] bzw. Hay et al. [259]. Zudem stellen Bregiroux et al. [258] ebenfalls eine deutlich schlechtere Sinterfähigkeit von Xenotim gegenüber Monazit fest, wobei Sinterdichten von ca. 97 % für La-/Ce-Monazite und lediglich ~ 62 % für Y-Xenotim ermittelt wurden.

Rietveld-Kristallstrukturverfeinerungen wurden an den Monazit- und Xenotim-Phasen aller Zusammensetzungen durchgeführt. Die entsprechende $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Anhydrit-Phase wurde in den Rietveld-Verfeinerungen für die Zusammensetzungen $x \geq 0,8$ mit Hilfe eines CaSO_4 -Modells [214] berücksichtigt. Anhydrit hat eine orthorhombische Kristallstruktur der Raumgruppe *A m m a* (Nr. 63). Da sich die Hauptreflexe der Xenotim- und Anhydrit-Phase überlagern (siehe Abb. 5.37), wurde auf eine Verfeinerung der Atomkoordinaten der Anhydrit-Phase verzichtet und lediglich die Zellparameter angepasst. Der Phasenanteil der Phosphate mit Anhydrit-Struktur liegt in der Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ bei ca. 4 Gew% und in TbPO_4 bei ca. 9 Gew%. Zudem liegt in der Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ der Monazit-Anteil bei ca. 46 Gew% und der Xenotim-Anteil bei ca. 50 Gew%. Bei dieser Quantifizierung des Phasenbestands mittels Rietveld-Verfeinerung ist jedoch zu beachten, dass, neben den nicht frei gegebenen Atomkoordinaten der Anhydrit-Phase, eine mögliche Vorzugsorientierung der Xenotim-Phase mittels „spherical harmonics“ berücksichtigt wurde, um ein Aufbrechen der Bindungen in der Xenotim-Struktur zu vermeiden. Das bedeutet, dass die Phasenanteile in den Zusammensetzungen mit $x \geq 0,8$ deutlich stärker von den genannten Werten abweichen können als die errechneten Fehler vermuten lassen (vgl. Tab. 10 und 11, Anhang-Kap. 3 mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerungen).

Die nach der Strukturverfeinerung erhaltenen Gitterparameter sind für die Monazit-Phasen in Abbildung 5.38 dargestellt. Eine lineare Korrelation bezüglich der effektiven Kationenradien nach der Vegardschen Regel kann beobachtet werden. Beim Einbau von Tb in den Sm-Monazit liegt somit eine kontinuierliche Mischkristallreihe



(a) Tb-Xenotim-Phase in der Zusammensetzung TbPO₄.



(b) Tb-Anhydrit-Phase in der Zusammensetzung TbPO₄.

Abb. 5.37: Rietveld-Verfeinerung der Zusammensetzung TbPO₄ mit Tb-Xenotim als Hauptphase (5.37a) und Tb-Anhydrit als zweite Phase (5.37b). Die Kristallstrukturen zeigen das Tb in schwarz, P in gelb sowie O in rot, die Gitterebene (001) ist in blau dargestellt.

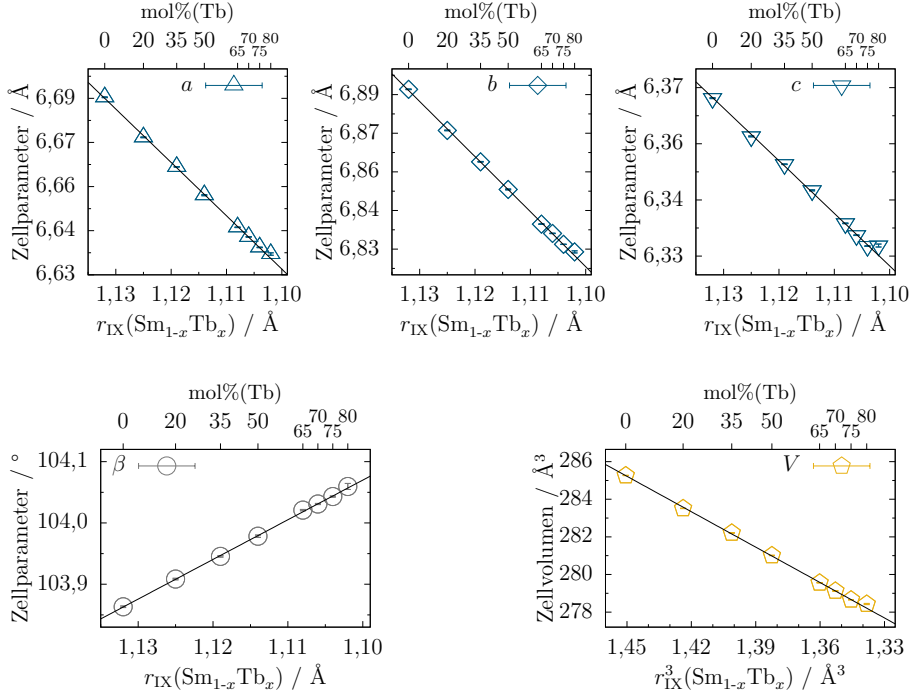


Abb. 5.38: Zellparameter der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Monazit-Phasen aufgetragen gegen den effektiven Ionenradius in neunfacher Koordination.

bis zu einem Tb-Anteil von 80 mol% vor. Die Gitterparameter für die Phasen mit Xenotim- und Anhydrit-Struktur sind in Tabelle 11 im Anhang-Kapitel 3 enthalten. In Abbildung 5.39 sind die mittleren Ln -O- und P-O-Bindungslängen in Abhängigkeit des effektiven Ionenradius für die Phasen Monazit sowie Xenotim dargestellt. Zusätzlich sind die Werte des Tb-Monazit-Endglieds aus Kapitel 5.1.1 in die Abbildung eingeschlossen. Dabei sind die Werte der Phasen zum besseren Vergleich gegen die Kationenradien in neunfacher Koordination aufgetragen, obwohl die Ln -Kationen in der Xenotim-Struktur eine Koordinationszahl von acht besitzen. Die Überlagerung der Hauptreflexe der Xenotim- und Anhydrit-Phase (siehe Abb. 5.37) wirkt sich problematisch auf die Verfeinerung der Xenotim-Phase aus, was zu größeren Unsicherheiten der Bindungslängen führt. Bei der Zusammensetzung $x = 0,8$ ist die Verfeinerung für alle Phasen deutlich fehlerbehaftet, da hier drei Phasen vorliegen, von denen die Monazit- sowie die Anhydrit-Struktur zudem relativ niedrig symmetrisch sind. Daher weichen die Werte der Verbindung $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ deutlich von

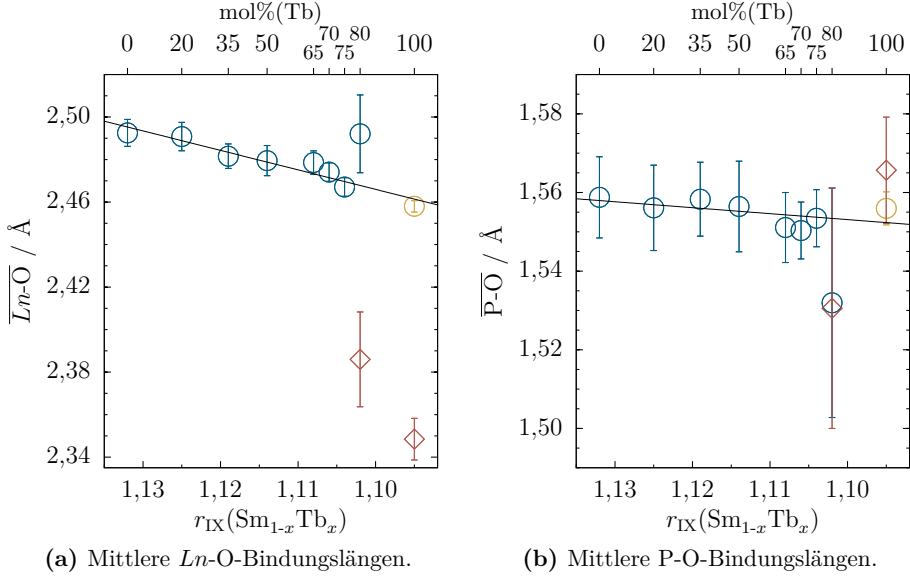


Abb. 5.39: Mittlere Bindungslängen der verschiedenen $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Mischkristalle aufgetragen gegen den effektiven Ionenradius (mit $KZ = 9$ der Ln) für die Phasen: Xenotim ($\diamond$), Monazit ($\circ$) und Tb-Monazit ($\circ$) (vgl. Kap. 5.1.1).

den anderen ab. Für die Monazit-Mischkristalle zeigt sich ein Trend zu kürzeren Ln -O-Bindungslängen mit steigendem Tb-Anteil bis hin zum Tb-Monazit-Endglied (vgl. Kap. 5.1.1). Eine Ausnahme bildet der $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ -Monazit, was wahrscheinlich auf die stark fehlerbehaftete Verfeinerung zurückzuführen ist. Die P-O-Bindungslängen der Monazite weisen nur eine geringfügige Variabilität auf. Die Xenotime zeigen im Vergleich zu Monazit eine deutliche Verkürzung der Ln -O-Bindungen, wobei das Tb-Endglied erwartungsgemäß die kürzeste Bindungslänge aufweist. Die ermittelten P-O-Längen des Xenotims sind stark fehlerbehaftet und lassen daher keine eindeutigen Trends erkennen. Aufgrund der nicht verfeinerten Atomkoordinaten der Phasen in Anhydrit-Struktur werden deren Bindungslängen hier nicht weiter betrachtet. Die Ln -O-Bindungslängen im Sm-Monazit und Tb-Xenotim stimmen gut mit denen in der Literatur überein [24]. Die ermittelten P-O-Längen der Endglieder sind geringfügig größer als bei Ni et al. [24], da bei der Rietveld-Verfeinerung Beschränkungen der P-O-Bindungslängen mit der idealen Distanz von 1,55 Å [26] gesetzt („distance restraints“) wurden.

Phasentransformation Xenotim → Anhydrit

In den Tb-reichen Systemen ($x \geq 0,8$) tritt neben einer Xenotim-Phase zusätzlich eine Ln-Phosphat-Phase mit Anhydrit-Struktur auf. In der Literatur wird das Auftreten einer derartigen Phase erstmals von Hay et al. [260] beschrieben, die diese in bei 1400°C gesintertem $\text{Gd}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{PO}_4$ neben Monazit und Xenotim beobachteten. Die Anhydrit-Phase tritt dort jedoch nicht mehr bei den auch im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sintertemperaturen von 1600°C auf. Die Anhydrit-Phase wird als Umwandlungsprodukt aus Xenotim in Folge von Scherstress während des Mahlens in einer Kugelmühle erklärt (siehe auch [104, 259]). Des Weiteren wurden Stress-induzierte Phasentransformationen von Xenotim zu Anhydrit bzw. Monazit bei Untersuchungen von Fiber-Coatings aus $(\text{Gd,Dy})\text{PO}_4$ - und TbPO_4 -Xenotim mittels so genannter „Fiber Push-out“-Tests und Nanoindentierung beobachtet [104, 259, 260]. Hierbei treten lamellare Verwachsungen einer Xenotim- und Anhydrit-Phase der LnPO_4 auf, wobei sich der LnPO_4 -Anhydrit in Folge der mechanischen Beanspruchung gebildet hat. Bei der reversiblen Umwandlung von Ln-Phosphaten von der Xenotim- in die Anhydrit-Struktur findet eine Gleitung entlang jeder $\{010\}_{\text{Xen}}$ -Halbebene um $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ statt (siehe Abb. 5.40). Die Umwandlung von Xenotim in Anhydrit erfolgt bei relativ niedrigen Drücken ($\leq 200 \text{ MPa}$) und hoher Scherspannung [104, 260]. Diese können bereits beim Mörsern/Mahlen oder Polieren von Xenotim-Proben vorliegen. Aus dem „Bastide“-Diagramm (siehe Abb. 2.8, Kap. 2.1.1) geht ebenfalls hervor, dass für die Umwandlung keine hohen Drücke erforderlich sind. Des Weiteren wird auch thermischer Stress als Auslöser der Phasentransformation

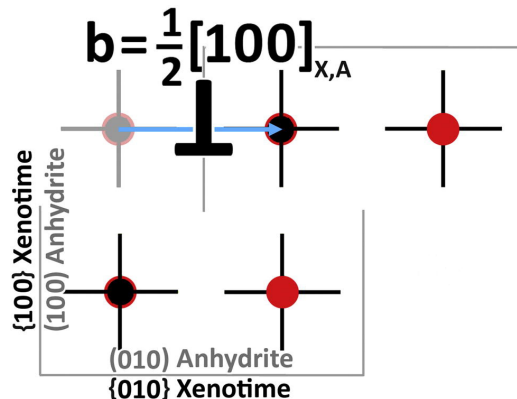


Abb. 5.40: Umwandlung von Xenotim → Anhydrit nach Hay et al. [104] verläuft über ein Gleiten um $\frac{1}{2}[100]$ entlang jeder $(010)_{\text{Anh}}$ -Halbebene. • PO_4 -Tetraeder, • Ln-Kation, → Bewegung während der Transformation.

diskutiert [104].

Im Rahmen dieser Arbeit hat der erst beim Sintern entstandene Xenotim Temperaturen von 1600 °C sowie Pulverproben zudem einen Mörserschritt erfahren. Für die Bildung der nur in Pulverproben beobachteten Phase mit Anhydrit-Struktur können sowohl die mechanische Beanspruchung als auch der thermische Stress beim Abkühlen nach dem Sintern (1600 °C $\xrightarrow{5,25 \text{ K/min}}$ RT) in Betracht gezogen werden. Wahrscheinlich ist die mechanische Belastung jedoch die wesentliche Ursache der Phasentransformation, da die *Ln*-Phosphat-Anhydrit-Phase in Pellet-Proben nicht beobachtet wurde.

Entsprechend des „Bastide“-Diagramms für ABX_4 -Verbindungen wird mit Abnahme des r_B/r_X -Verhältnisses (B entspricht P, X entspricht O) die Anhydrit-Struktur gegenüber der Xenotim-Struktur bevorzugt (vgl. Abb. 2.8, Kap. 2.1.1). Das r_B/r_X -Verhältnis ist in den *Ln*-Phosphaten praktisch konstant, wohingegen das r_A/r_X -Verhältnis (A entspricht $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x$, X entspricht O) mit zunehmendem Tb-Anteil in den hier betrachteten $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Phasen abnimmt. Die von Hay et al. [104] angenommene Ausweitung des Stabilitätsfeldes der Anhydrit-Struktur mit steigendem r_A/r_X -Verhältnis, kann anhand der in den Tb-reichen Zusammensetzungen vorliegenden *Ln*-Phosphat-Anhydrit-Phasen bestätigt werden.

5.4.2.2 Charakterisierung der Nahordnung

In Ergänzung zu den röntgenographischen Untersuchungen wurde im System $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ zudem die Nahordnung mittels den schwingungsspektroskopischen Methoden der IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert.

Schwingungen im Xenotim

Die theoretisch möglichen Schwingungen für die Xenotim-Struktur werden im Folgenden analog zum Monazit bzw. Rhabdophan (vgl. Kap. 5.1.2) dargelegt. Der Xenotim kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/amd$ und hat gemäß der Schönflies-Symbolik die Faktorgruppe D_{4h} . Da es sich um ein innenzentriertes Gitter handelt reduzieren sich die Formeleinheiten innerhalb der Bravais-Zelle zu: $Z^B = Z^{EZ}/LP = 4/2 = 2$. Die *Ln*-Atome haben in der Xenotim-Struktur die Lagesymmetrie D_{2d} , die PO_4 -Tetraeder ebenfalls. In diesem Fall ergeben sich für die Korrelation zwischen der Lagesymmetrie der Faktorgruppe zwei Möglichkeiten (siehe hierzu auch die entspr. Charaktertafeln und Korrelationstabellen im Anhang-Kap. 1):

1. $C'_2 \rightarrow C'_2$ und
2. $C'_2 \rightarrow C''_2$.

Um die richtige Korrelation zu wählen, müssen die Wyckoff-Positionen und die zugehörigen Symmetrioperationen berücksichtigt werden (siehe Wyckoff-Positionen in Tab. 5.17).

Tab. 5.17: Wyckoff-Positionen der Faktorgruppe D_{4h} des Xenotims, entsprechend Raumgruppen-Nr. 141 und die zugehörigen Symmetrioperationen.

RG-#	C_2	C'_2	C''_2	C'_2 σ_v	C_2 σ_d	σ_h	σ_v	σ_d
141	D_{4h}	c, d, f	a, b, g	e			h	

Die Ln-Atome befinden sich auf der Wyckoff-Position a , die P-Atome belegen b . Beide Wyckoff-Positionen liegen auf der C''_2 -Achse, weshalb deren Symmetrierassen verwendet werden müssen, was der zweiten der oben genannten Möglichkeiten zur Korrelation entspricht. Die optischen Gitterschwingungen, die Rotationsschwingungen sowie die PO_4 -Molekülschwingungen werden addiert, um die Gesamtanzahl der theoretisch möglichen Schwingungen zu erhalten (siehe Abb. 5.41 und 5.42), wobei die Entartungen von Schwingungen beachtet werden müssen.

f^γ	t^γ	Lage D_{2d}	FG D_{4h}	C_ξ	a_ξ
Ln					
2	1(z)	B_2	Korr. $C'_2 \rightarrow C''_2$ $\sigma_d \rightarrow \sigma_v$		
			B_{1g}	1	1
			A_{1u}	1	1
4	2(x, y)	E	E_g	2	1
			E_u	2	1
PO_4					
2	1(z)	B_2	B_{1g}	1	1
			A_{1u}	1	1
4	2(x, y)	E	E_g	2	1
			E_u	2	1

(a) Es ergeben sich 12 Gitterschwingungen der Bauteile Ln und PO_4 im Xenotim.

f^γ	R^γ	Lage D_{2d}	FG D_{4h}	C_ξ	a_ξ
PO_4					
2	1(R_z)	A_2	Korr. $C'_2 \rightarrow C''_2$ $\sigma_d \rightarrow \sigma_v$		
			A_{2g}	1	1
			B_{1u}	1	1
4	2(R_x, R_y)	E	E_g	2	1
			E_u	2	1

(b) Es werden 6 Rotationsschwingungen für PO_4 im Xenotim erhalten.

Abb. 5.41: Korrelation der Symmetrierassen der entsprechenden Lagesymmetrie der Bauteile Ln und PO_4 (hier beide: D_{2d}) mit denen der Faktorgruppe D_{4h} .

$f^\gamma =$ $Z^B \cdot \nu_{\text{vib}}$	ν_{vib}	freies Ion T_d	Lage D_{2d}	C_ξ	a_ξ	FG D_{4h}	C_ξ	a_ξ
2	1	A_1	A_1	1	2	A_{1g}	1	1
4	2	E	A_1	1	2	B_{2u}	1	1
12	6	$2F_2$	B_1	1	2	A_{1g}	1	1
			B_2	1	4	B_{2g}	1	1
			E	2	4	A_{1u}	1	1
						B_{1g}	1	2
						A_{2u}	1	2
						E_g	2	2
						E_u	2	2

Abb. 5.42: Intramolekulare Schwingungen des PO_4 -Tetraeders im Xenotim. Die Symmetrierassen des freien Tetraeders (T_d) werden zunächst mit denen der Lagesymmetrie (D_{2d}) und schließlich mit den Symmetrierassen der Faktorguppe (D_{4h}) korreliert. Insgesamt werden 18 Molekülschwingungen erwartet, von denen 9 Raman-, 10 IR- und 3 inaktiv sind.

Die verschiedenen Schwingungsanteile und die sich daraus ergebenden Gesamtschwingungen sind in Tabelle 5.18 zusammengefasst. Aus der Korrelation der vier Normalschwingungen des PO_4 -Tetraeders geht hervor, dass ν_3 und ν_4 IR-aktiv sowie alle ν_i -Schwingungen Raman-aktiv sind (siehe Abb. 5.42 und Tab. 5.19).

Insgesamt ergeben sich für den Xenotim 33 Schwingungen, von denen 17 Raman-, 22 IR- sowie 4 inaktiv sind. Aufgrund der höheren Symmetrie im Vergleich zum Monazit werden somit in den Spektren deutlich weniger Banden erwartet (siehe Abb. 5.19). Bei der Berechnung der $3N$ -Freiheitsgrade abzüglich der drei akustischen Schwingungen wird auch für den Xenotim ein übereinstimmendes Ergebnis erhalten:

$$3N - 3 = 3 \cdot (2 \cdot 6) - 3 = 33.$$

Tab. 5.18: Die Gesamtschwingungen im Xenotim (Xen) ergeben sich aus der Summe der Gitter-, der Rotations- und der intramolekularen Schwingungen abzüglich der akustischen Anteile. Es werden 33 Schwingungen erwartet, von denen 17 Raman-, 22 IR- und 4 inaktiv sind; • Raman-aktiv, ◦ IR-aktiv, ▼ inaktiv.

Symmetrierassen der irreduziblen Darstellung	
$\Gamma_{\text{Xen}}^{\text{Krist}}$	$(1 B_{1g} + 1 E_g + 1 A_{2u} + 1 E_u) + (1 B_{1g} + 1 E_g + 1 A_{2u} + 1 E_u)$
Γ_{akust}	$1 A_{2u} + 1 E_u$
$\Gamma_{\text{Xen-vib}}^{\text{Krist}}$	$2 B_{1g} + 2 E_g + 1 A_{2u} + 1 E_u$
$\Gamma_{\text{PO}_4\text{-Rot}}^{\text{Mol}}$	$1 A_{2g} + 1 E_g + 1 B_{1u} + 1 E_u$
$\Gamma_{\text{PO}_4\text{-vib}}^{\text{Mol}}$	$2 A_{1g} + 2 B_{1g} + 1 B_{2g} + 2 E_g + 1 A_{1u} + 2 A_{2u} + 2 B_{2u} + 2 E_u$
$\Gamma_{\text{Xen-vib}}^{\text{Mol-Krist}}$	$2 A_{1g}^{\bullet} + 1 A_{2g}^{\circ} + 4 B_{1g}^{\bullet} + 1 B_{2g}^{\bullet} + 5 E_g^{\circ\circ} + 1 A_{1u}^{\bullet} + 3 A_{2u}^{\circ} + 1 B_{1u}^{\bullet} + 2 B_{2u}^{\bullet} + 4 E_u^{\circ}$

Tab. 5.19: Korrelation der vier Normalschwingungen ν_i für die Monazit- und Xenotim-Struktur; • Raman-aktiv, ◦ IR-aktiv, ▼ inaktiv.

PO_4			ν_1	ν_2	ν_3, ν_4
	T_d		$A_1^{\bullet}$	$E^{\bullet}$	$2 F_2^{\circ}$
Xen	Lage	D_{2d}	$A_1^{\bullet}$	$A_1^{\bullet}, B_1^{\bullet}$	$B_2^{\circ}, E^{\circ\circ}$
	FG	D_{4h}	$A_{1g}^{\bullet}, B_{2u}^{\bullet}$	$A_{1g}^{\bullet}, A_{1u}^{\bullet}, B_{2g}^{\bullet}, B_{2u}^{\bullet}$	$2 (A_{2u}^{\circ}, B_{1g}^{\bullet}, E_g^{\circ\circ}, E_u^{\circ})$
Mon	Lage	C_1	$A^{\circ\circ}$	$2 A^{\circ\circ}$	$6 A^{\circ\circ}$
	FG	C_{2h}	$A_g^{\bullet}, B_g^{\bullet}, A_u^{\circ}, B_u^{\circ}$	$2 (A_g^{\bullet}, B_g^{\bullet}, A_u^{\circ}, B_u^{\circ})$	$6 (A_g^{\bullet}, B_g^{\bullet}, A_u^{\circ}, B_u^{\circ})$

IR-spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren der verschiedenen (Sm,Tb)PO₄-Zusammensetzungen für die Rhabdophan-Phasen sowie für die gesinterten Proben sind in Abbildung 5.43 dargestellt. Die Abbildung 5.43a zeigt für alle Zusammensetzungen charakteristische Rhabdophan-Spektren mit ausgeprägten Bereichen der Schwingungsbanden ν_3 und ν_4 [88]. In Kapitel 5.1.2 wurde anhand des möglichen Auftretens einer ν_1 -Bande eine niedrigere Symmetrie ($P3_121$ statt $P6_222$) des Rhabdophans diskutiert. Die hier vorliegenden Spektren der (Sm,Tb)-Rhabdophane unterscheiden sich untereinander zwar kaum, jedoch lässt sich im Spektrum des Sm-Endglieds eine leichte Schulter am ν_3 -Bandenbereich hin zu kleineren Wellenzahlen erkennen, welche im Bereich einer ν_1 -Schwingungsbande liegt und mit zunehmendem Tb-Gehalt nicht mehr zu beobachten ist. Diese ν_1 -Schulter ist ähnlich schwach ausgeprägt im SmPO₄-Rhabdophan-Spektrum in Abbildung 5.6a, Kapitel 5.1.2. Das Auftreten dieser Schulter im ν_1 -Be-

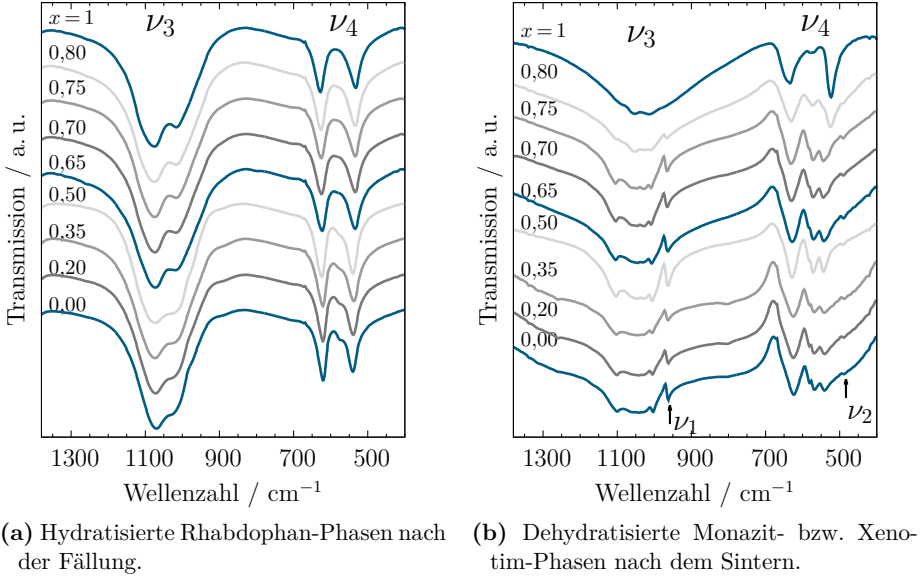


Abb. 5.43: IR Spektren der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Mischkristallreihe.

reich ist ein Hinweis für die trigonale Symmetrie in Sm-reichen Mischkristallen. Zudem lässt sich beim Sm-Rhabdophan im ν_4 -Schwingungsbereich eine geringfügig stärkere Aufspaltung der Banden erkennen. Die Ausprägung der zusätzlichen Banden im Sm-Rhabdophan-Spektrum nimmt auch hier mit zunehmendem Einbau von Tb ab und es verbleiben lediglich die zwei ν_4 -Hauptbanden beim Tb-Rhabdophan. Dies könnte auf eine abnehmende Verzerrung der PO_4 -Tetraeder von den größeren Kationenradien zu den kleineren hindeuten, wie bereits in Kapitel 5.1.2 diskutiert. In den IR-Spektren der gesinterten Phasen in Abbildung 5.43b lassen sich die zwei Phasen Monazit und Xenotim unterscheiden. Für den niedriger symmetrischen Monazit werden die Banden aller vier Normalschwingungen erwartet, im Xenotim-Spektrum hingegen sind die symmetrischen Schwingungen ν_1 und ν_2 nicht IR-aktiv (siehe Tab. 5.19). Die IR-Spektren der Mischkristalle mit $x \leq 0,75$ zeigen charakteristische Monazit-Spektren mit ν_1 - ν_4 [60, 72], wohingegen ein Xenotim-Spektrum für das Tb-Endglied mit $x=1$ beobachtet wird [60, 76]. Letzteres weist eine deutlich geringere Aufspaltung der Banden auf und die symmetrischen Schwingungen sind, wie aus der Faktorgruppenanalyse erwartet, abwesend. Das Spektrum der Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ zeigt eine Mischung aus den Spektren beider Phasen mit entsprechend schwach ausgeprägten ν_1 - und ν_2 -Schwingungen. Die röntgenographischen Untersu-

chungen können mittels IR-Spektroskopie im Wesentlichen bestätigt werden. Sowohl die unterschiedlichen Kristallstrukturen der Hauptphasen Monazit und Xenotim als auch ein Phasengemisch bei der Zusammensetzung mit $x = 0,8$ können identifiziert werden. Das Vorhandensein einer dritten Phase mit Anhydrit-Struktur bleibt jedoch verborgen. Im ν_4 -Bereich lässt sich im Sm-Monazit eine geringfügig stärkere Aufspaltung erkennen ($\nu_{4(3)}$). Die Ausprägung dieser Bande nimmt stetig mit dem Einbau von Tb in die Monazit-Struktur ab und ist schließlich bei $x = 0,75$ lediglich als Schulter auszumachen. Bereits in IR-Spektren der Monazit-Endglieder der Ln-Phosphate ($Ln = \text{La-Dy}$) wurde festgestellt, dass die Aufspaltung der Banden von den großen Lanthanoid-Kationen zu den kleineren Ln abnehmen (vgl. Kap. 5.1.2). Dies kann auch in den hier gezeigten Spektren beobachtet werden. Die auftretende Verzerrung der PO_4 -Tetraeder in der Monazit-Struktur verschwindet nicht lediglich beim Übergang in die Xenotim-Struktur, sondern nimmt anhand der IR-Spektren beobachtbar auch beim zunehmenden Einbau des kleineren Tb in die (Sm,Tb)-Monazit-Mischkristalle ab.

In Abbildung 5.44 sind ausgewählte Bandenlagen der Monazit-Mischkristalle gegen den effektiven Ionenradius aufgetragen. Die zugehörigen Daten können der Tabelle 12 im Anhang-Kapitel 3 entnommen werden. Zudem wurden Daten des bereits in Kapitel 5.1.2 betrachteten Tb-Monazit-Endglieds in die Abbildung integriert.

Das Verhalten der Bandenpositionen gegenüber der Ionenradien bzw. der Zusammensetzung zeigt mit Einbau des kleineren Kations Tb einen Anstieg der Wellenzahl aufgrund der Verkürzung der Bindungslängen. Die Werte folgen allerdings nur in etwa einem linearen Trend, da zum einen die Bandenpositionen lediglich aus einer Peaksuche der Gerätesoftware *Opus* stammen, des Weiteren konnten ebenfalls Abweichungen der Bandenlagen des atmosphärischen CO_2 festgestellt werden, was auf Schwankungen zwischen den Messungen hinweist.

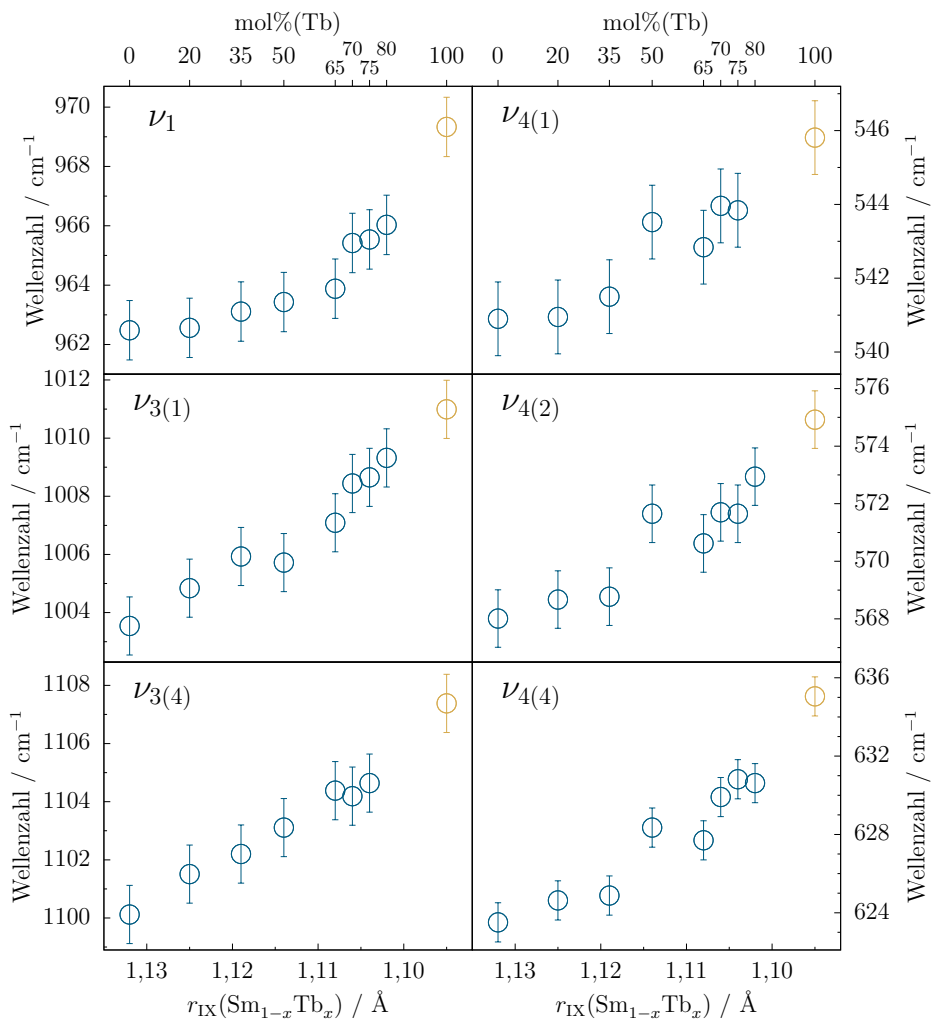


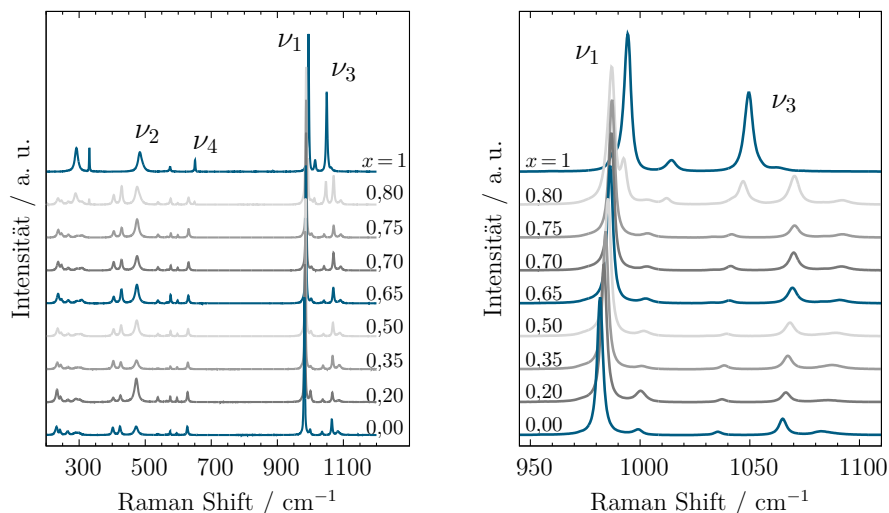
Abb. 5.44: Ausgewählte IR-Banden der Monazit-Mischkristalle $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ (für Tb-Monazit (○) vgl. Kap. 5.1.2).

Raman-spektroskopische Untersuchungen

Die $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Mischkristallreihe wurde ergänzend Raman-spektroskopisch untersucht, zum einen unter Umgebungsbedingungen und zum anderen *in situ* unter Druck in einer Diamantstempelzelle.

In Abbildung 5.45 sind die unter Umgebungsbedingungen aufgenommenen Raman-Spektren dargestellt. Die beiden Endglieder SmPO_4 und TbPO_4 zeigen ein charakteristisches Monazit- bzw. Xenotim-Spektrum [61, 63, 261]. In der Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ zeigen sich erneut Spektren beider Phasen. Für die Probenzusammensetzungen mit $x \leq 0,75$ werden ausschließlich Monazit-Spektren beobachtet. Eine Phase mit Anhydrit-Struktur konnte in den Tb-reichen Systemen nicht beobachtet werden. Die Spektren wurden zwar mit denen von CaSO_4 verglichen ([262] sowie *RRUFF*-Datenbank-Einträge: R040012, R040061, X050017), jedoch konnten keine entsprechenden Banden gefunden werden. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die entsprechenden Banden der in geringen Mengen vorkommenden LnPO_4 -Anhydrit-Phasen durch die der Hauptphasen überlagert werden.

In den Monazit-Spektren sind die Banden aufgrund der geringeren Symmetrie stärker aufgespalten als in denen des Xenotims. Während für die Monazit-Mischkristalle nicht alle theoretisch vorhergesagten Banden beobachtet werden können, zeigt das



(a) Raman-Spektren des gesamten Messbereichs.

(b) Bereich der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 .

Abb. 5.45: Raman-Spektren der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Mischkristallreihe.

Spektrum des Tb-Endglieds alle erwarteten Banden der vier Normalschwingungen des PO_4 -Tetraeders im Xenotim (vgl. Tab. 5.19). In den Mischkristallreihen lässt sich eine Verschiebung der Raman-Banden zu höheren relativen Wellenzahlen mit steigendem Tb-Anteil ersehen (siehe Abb. 5.46). Dieser lineare Anstieg der relativen Wellenzahlen geht einher mit dem sukzessiven Einbau des kleineren Tb-Kations, der daraus resultierenden Kontraktion des Kristallgitters und folglich höheren Schwingungsfrequenzen. Bei den Hauptbanden für ν_1 , ν_2 und ν_4 ist ein sprunghafter Anstieg des Raman-Shifts mit Änderung der Kristallstruktur von Monazit zu Xenotim zu beobachten (siehe Abb. 5.46b). Für die antisymmetrische Streckschwingung ν_3 mit der Hauptbande B_{1g} des Xenotims zeigt sich hingegen ein Versatz zu deutlich geringeren relativen Wellenzahlen gegenüber der Hauptbande des Monazits mit der Symmetrierasse A_g . Bezüglich der B_g -Bande der ν_3 -Schwingung des Monazits um die 1040 cm^{-1} lässt sich jedoch ein ähnlich sprunghafter Anstieg der Wellenzahlen wie bei den übrigen Hauptbanden der Normalschwingungen erkennen (vgl. [61]). Zwar kommt es mit Änderung der Kristallstruktur zu einer Volumenzunahme der Elementarzelle, jedoch nehmen die Polyeder zunehmend geringere Ausmaße an, was zu den höheren Schwingungsfrequenzen führt. Aufgrund der Struktur-Änderung, werden den PO_4 -Tetraedern zudem in der tetragonalen Xenotim-Struktur striktere Grenzen gesetzt. Die PO_4 -Tetraeder im Xenotim sind unverzerrt und es existiert lediglich eine P-O-Bindungslänge während die Tetraeder im Monazit verzerrt sind und vier verschiedene P-O-Längen vorliegen. Zudem liegen in den LnO_8 -Polyedern der Xenotim-Struktur aufgrund der achtfachen Koordination stärkere Bindungskräfte als in den LnO_9 -Polyedern im Monazit vor. Dies führt zu härteren bzw. höher frequenten Schwingungen in den PO_4 -Tetraedern im Xenotim. Dieser Effekt scheint sich dabei deutlicher auf die Biegeschwingungen ν_2 und ν_4 auszuwirken.

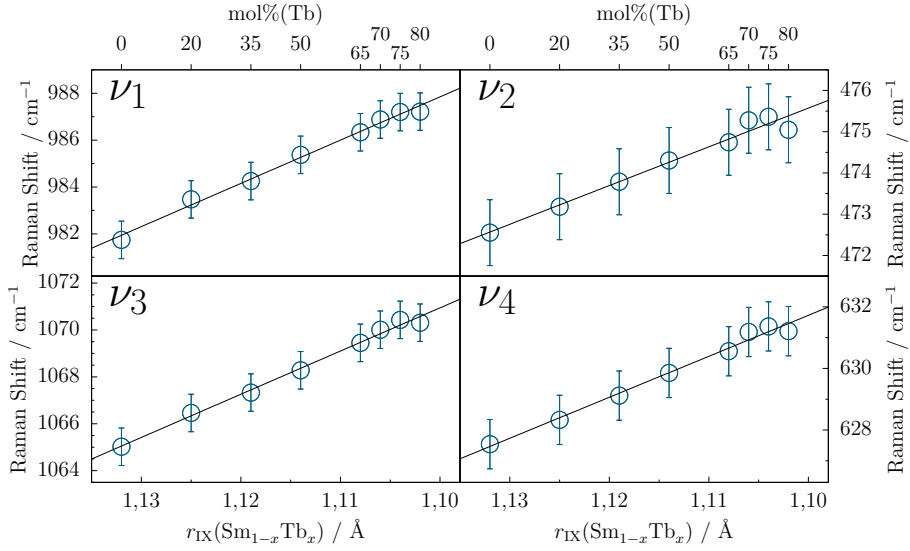
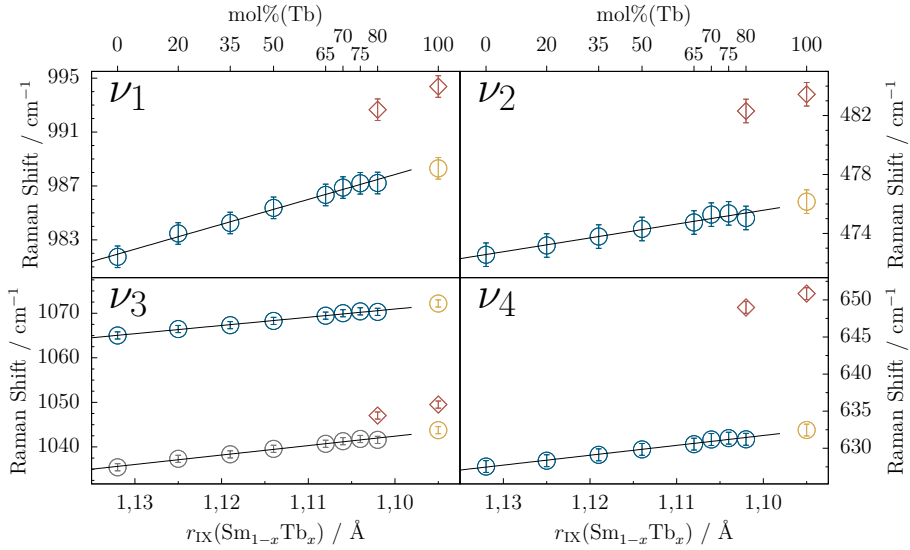

 (a) PO_4 -Normalschwingungen in Monazit-Phasen ($\circ$ Hauptbanden).

 (b) PO_4 -Normalschwingungen in Monazit-/Xenotim-Phasen. Monazit-Hauptbanden ($\circ$), Monazit- B_g ($\circ$), Xenotim-Hauptbanden ($\diamond$) und Tb-Monazit aus Kap. 5.1.2 ($\circ$).

Abb. 5.46: Vier Normalschwingungen ν_i der Monazit- bzw. Xenotim-Phasen aufgetragen gegen den Ionenradius mit $KZ = 9$ zum besseren Vergleich für beide Phasen.

5.4.2.3 Druckabhängige Phasenstabilitäten

Zur Untersuchung möglicher druckinduzierter Phasenumwandlungen wurden *in situ* Hochdruck-Raman-Experimente bis ca. 20 GPa mit verschiedenen (Sm,Tb)PO₄-Mischkristallen durchgeführt, wobei die drei Zusammensetzungen ($x = 0,5, 0,8$ und $1,0$) verwendet wurden. Generell sind die gemessenen Spektren von guter Qualität, Ausnahmen bilden wenige Spektren, welche vergleichsweise stark von der Fluoreszenz des zur Druckbestimmung eingesetzten Rubins beeinträchtigt werden. Im Vergleich zu Raman-Messungen an Pellets sind die Banden dennoch verbreitert und somit schlechter aufgelöst. Dies liegt hauptsächlich daran, dass bei *in situ* Hochdruck-Messungen lediglich Körner mit Durchmessern im μm -Bereich verwendet werden, welche dementsprechend ein deutlich geringeres Streuvermögen aufweisen. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die Laserstrahlen auf dem Hin- so wie auf dem Rückweg durch einen Diamantstempel hindurch führen und somit leicht in ihrer Intensität abnehmen [205].

Für die Zusammensetzung Sm_{0,5}Tb_{0,5}PO₄ sind in Abbildung 5.47 ausgewählte Raman-Spektren bei verschiedenen Drücken dargestellt. Bei Umgebungsdruck liegt für diese Zusammensetzung eine Monazit-Phase mit einem charakteristischen Monazit-Spektrum vor. Mit steigendem Druck verschieben sich die Schwingungsbanden kontinuierlich zu höheren relativen Wellenzahlen aufgrund von höheren Schwingungsfrequenzen. Ursächlich hierfür ist, dass die Kristallstruktur des Monazit-Mischkristalls aufgrund des ausgeübten Drucks komprimiert wird und daher die Bindungslängen verkürzt werden. Eine Druck bedingte Phasentransformation wird in den Raman-Spektren nicht beobachtet. Das Spektrum nach Druckentlastung entspricht dem Ausgangsspektrum. Der Monazit bleibt sowohl bei Druckerhöhung als auch bei -entlastung über den gesamten untersuchten Bereich bis 20,5 GPa stabil.

Die Positionen der Hauptbanden der vier PO₄-Normalschwingungen sind in Abhängigkeit des Drucks in Abbildung 5.48 für den Sm_{0,5}Tb_{0,5}PO₄-Mischkristall dargestellt. Die lineare Verschiebung der Bandenpositionen des Monazits sowohl mit steigendem als auch abnehmendem Druck, zeigt eine stetige Kompression bzw. Dekompression der Monazit-Struktur.

Abb. 5.47: Ausgewählte Raman-Spektren von $\text{Sm}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PO}_4$, aufgenommen bei verschiedenen Drücken zeigen über den gesamten Druckbereich charakteristische Monazit-Spektren (* breite Fluoreszenzbanden resultierend vom Rubin).

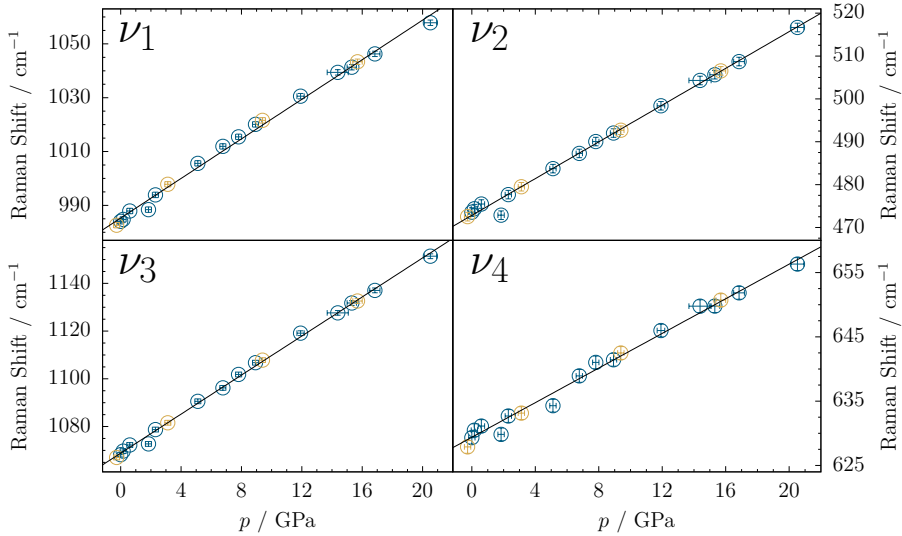
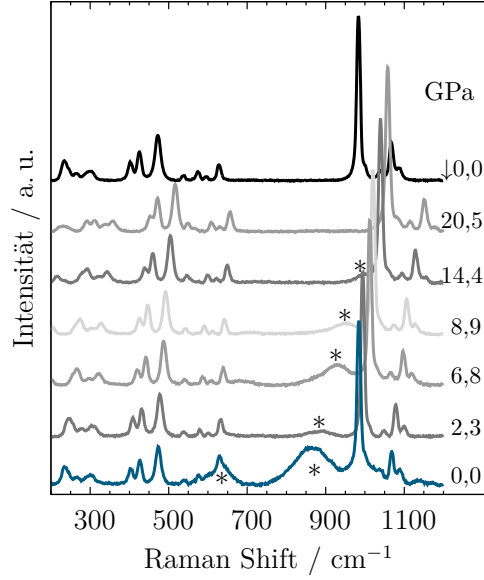


Abb. 5.48: Lage der Hauptbanden ν_i der Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PO}_4$ in Abhängigkeit des Drucks. Bei Umgebungsdruck liegt eine Monazit-Phase vor, welche sowohl bei steigendem Druck (○) als auch bei Dekompression (○) erhalten bleibt.

Ausgewählte Hochdruck-Ramanspektren des reinen TbPO_4 werden in Abbildung 5.49 gezeigt. Bei Umgebungsdruck ist zunächst ein Spektrum zu beobachten, dass charakteristisch für die Xenotim-Phase ist. Mit steigendem Druck verschieben sich die Banden im Allgemeinen aufgrund der Kompression des Kristallgitters zu höheren Werten. Eine Ausnahme bildet die Bande B_{2g} , welche sich mit Druckerhöhung zu niedrigeren Ramanfrequenzen verschiebt und sich zunehmend mit der benachbarten E_g -Bande überlagert. Mit zunehmendem Druck können Veränderungen in den Spektren beobachtet werden. Zusätzlich auftretende Banden wie z. B. eine zweite ν_1 -Bande weisen auf das Auftreten von Monazit hin (siehe Abb. 5.49b).

In Abbildung 5.50 sind die Bandenlagen und deren Entwicklung mit zu- bzw. abnehmendem Druck aufgetragen. Hier zeigt sich deutlich, dass alle Schwingungen mit steigendem Druck härter werden, wobei die PO_4 -Biegeschwingung B_{2g} die gegenläufige Tendenz aufweist. Die ersten Banden einer Monazit-Phase tauchen ab einem Druck von 9,8 GPa auf. Bis 13,8 GPa können weiterhin Raman-Banden des Tb-Xenotims beobachtet werden, die Phasentransformation von Xenotim zu Monazit ist bei 15,7 GPa vollständig abgeschlossen. Aufgenommene Raman-Spektren bei weiterer Druckerhöhung bis ca. 18 GPa zeigen ausschließlich Monazit-Banden. Bei einer Reduzierung des Drucks auf zunächst $\sim 10,5$ GPa können neben Monazit-Banden insbesondere im Bereich der Streckschwingungen auch Banden einer Xenotim-Phase beobachtet werden. Bei vollständiger Druckentlastung verbleibt ausschließlich das Raman-Spektrum der unter Umgebungsdruck thermodynamisch stabilen Xenotim-Phase. Die beobachtete Phasentransformation Xenotim $\rightarrow$ Monazit des TbPO_4 -Endglieds ist somit reversibel.

Hochdruck-Experimente am TbPO_4 -Xenotim-Endglied wurden ebenfalls von Stavrou et al. [110], Tatsi et al. [111] sowie López-Solano et al. [48] durchgeführt.³ Darin werden Umwandlungsdrücke von Xenotim zu Monazit im Bereich von 9,5 bis 9,9 GPa angegeben, welcher gut mit dem hier beobachteten Umwandlungsdruck von 9,8 GPa übereinstimmt. Stavrou et al. [110] und Tatsi et al. [111] geben anhand von Raman-Daten einen Übergangsbereich mit der Koexistenz beider Phasen bis 10 GPa an. Demgegenüber zeigen *in situ* Hochdruck-Pulverdiffraktogramme bei López-Solano et al. [48] beide Phasen bis hin zu Drücken von ca. 14 GPa, was konsistent mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist.

Die Druck bedingte Abnahme der Ramanfrequenzen der B_{2g} -Schwingung wird auch in der Literatur für Xenotim-Strukturen beobachtet [108, 110, 111] und von Stavrou

³ In den Arbeiten wurden Teile desselben TbPO_4 -Einkristalls verwendet.

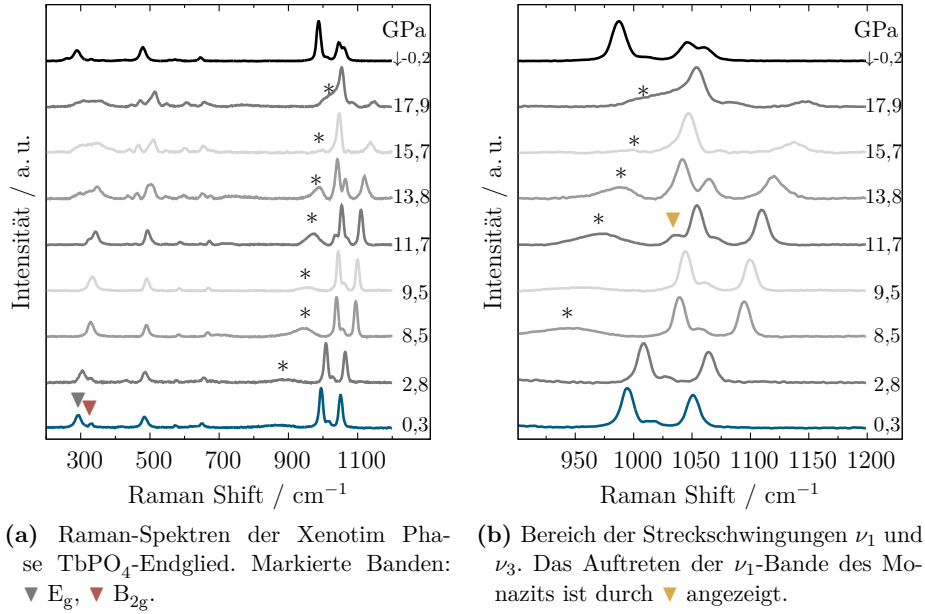


Abb. 5.49: Ausgewählte Raman-Spektren von TbPO_4 der Xenotim-Phase, aufgenommen bei steigenden Drücken; Einflüsse des Rubins sind durch * markiert.

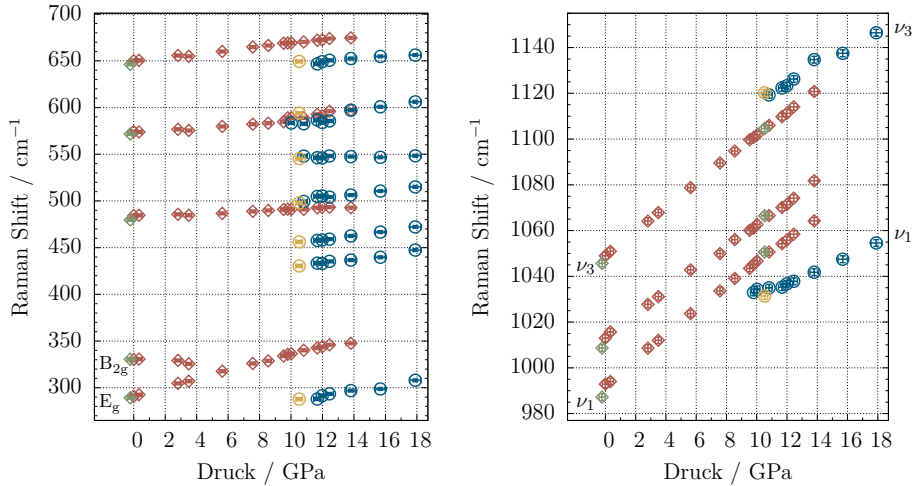


Abb. 5.50: Raman-Banden der Zusammensetzung TbPO_4 in Abhängigkeit des Drucks: $p \uparrow$: Xenotim ($\diamond$), Monazit ($\circ$); $p \downarrow$: Xenotim ($\diamond$), Monazit ($\circ$)

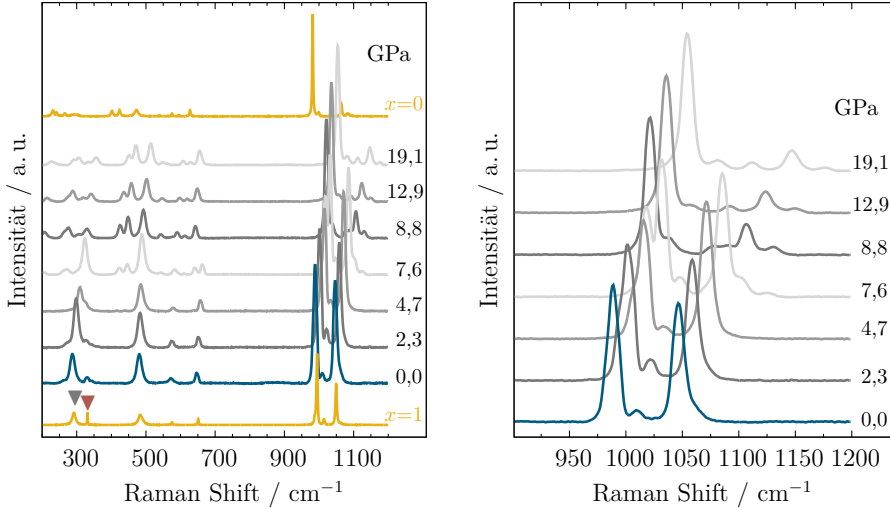
et al. [110] als Beginn der Phasentransformation gedeutet.

Ein wesentlicher Unterschied zu den Ergebnissen aus den in der Literatur beschriebenen Hochdruck-Experimenten zeigt sich jedoch bzgl. des Verhaltens des TbPO_4 bei Druckentlastung. Während im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Raman-Spektren eine reversible Xenotim-Monazit-Transformation beobachtet wurde, wird in der Literatur die Irreversibilität der Umwandlung konstatiert [48, 110, 111]. Dies ist umso bemerkenswerter, da in der vorliegenden Arbeit aufgrund der gewählten Versuchsbedingungen ein Abschrecken der Hochdruck-Phase begünstigt wäre. So kann anhand der höheren Anzahl an Datenpunkten bei der Dekompression bei Tatsi et al. [111] davon ausgegangen werden, dass in der vorliegenden Arbeit die Druckentlastung deutlich schneller stattgefunden hat. Des Weiteren wurde im Gegensatz zu einer Methanol-Ethanol-Mischung (4:1) wie bei Tatsi et al. [111] Neon als Druckmedium verwendet. Das zunächst gasförmige Neon hat sich bei der Druckerhöhung verflüssigt, wobei bei der Druckentlastung und Rückführung in den gasförmigen Aggregatzustand die Temperatur sinkt. Durch die schnelle Temperaturabnahme würde ebenfalls das Abschrecken der gebildeten Hochdruck-Monazit-Phase begünstigt werden.

Andererseits werden Hinweise auf eine Reversibilität der Phasentransformation von Xenotim in Monazit von Hay et al. [263] gegeben. Dabei wurden nach einer durch Nanoindentierung bedingten Phasenumwandlung von Tb-Xenotim zu Tb-Monazit mittels TEM-Untersuchungen reversibel gebildete Xenotim-Bereiche beobachtet. Allerdings ist diese Rückreaktion erst nach einem Zeitraum von mehreren Wochen festgestellt worden.

An der Probe der Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ mit den Hauptphasen Monazit und Xenotim konnten Raman-Messungen an zwei unterschiedlichen Stellen der Probe durchgeführt werden. Die Probe hatte zu Beginn der Messung Ausmaße von ungefähr $15 \times 25 \mu\text{m}^2$. Die durch den auftreffenden Laserstrahl erfasste Fläche beträgt ca. $2\text{-}3 \mu\text{m}^2$. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die verschiedenen aufgenommenen Bereiche sich nicht gegenseitig beeinflusst haben. An einer Messposition wurde bei Umgebungsdruck ein charakteristisches Xenotim-Spektrum sowie an einer zweiten Position ein gemischtes Spektrum aus Xenotim- und Monazit-Phase erfasst.

In der Abbildung 5.51a sind ausgewählte druckabhängige Raman-Spektren für die bei Umgebungsdruck vorliegende Xenotim-Phase abgebildet. Zusätzlich sind zum Vergleich Spektren der Sm- und Tb-Endglieder, gemessen bei Umgebungsbedingungen,



(a) Raman-Spektren der Xenotim Phase der beschriebenen Zusammensetzung. Markierte Banden: $\blacktriangledown$ E_g , $\blacktriangledown$ B_{2g} .

(b) Der Ausschnitt aus Abb. 5.51a zeigt die Streckschwingungen ν_1 und ν_3 .

Abb. 5.51: Raman-Spektren der Xenotim-Phase in $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$, aufgenommen bei steigenden Drücken. In gelb: Vergleichsspektren gemessen an Pellet-Proben der Endglieder SmPO_4 ($x = 0$) und TbPO_4 ($x = 1$) bei Umgebungsdruck.

dargestellt. Da die Vergleichsspektren an Pellet-Proben aufgenommen wurden, weisen sie grundsätzlich eine höhere Auflösung auf. Die Intensitäten wurden aus Überichtsgründen den restlichen Spektren angepasst. Anhand der Spektren wird mit steigendem Druck entsprechend der Kompression der Xenotim-Struktur eine Verschiebung der Bandenlagen zu größeren und für die B_{2g} -Schwingung zu kleineren relativen Wellenzahlen beobachtet. Im $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ -Xenotim-Mischkristall tritt bereits bei niedrigeren Drücken eine Phasentransformation in die Monazit-Struktur als beim TbPO_4 ein. Die Verschiebung der Bandenpositionen der aufgenommenen Spektren kann in Abbildung 5.52 für die Druckerhöhung und Dekompression verfolgt werden. Die erste zu beobachtende Monazit-Bande ist die bei 3,2 GPa auftretende hauptsymmetrische ν_1 -Streckschwingung bei ca. 1000 cm^{-1} . Nach einem Übergangsbereich, in dem Xenotim und Monazit koexistieren, können bei $p \geq 8\text{ GPa}$ keine Xenotim-Banden mehr beobachtet werden, die Phasenumwandlung ist bei diesen Drücken bereits abgeschlossen. Bei Druckentlastung verbleibt, anders als beim TbPO_4 -Endglied, ausschließlich das Monazit-Spektrum, d. h., dass die Phasenumwandlung in die

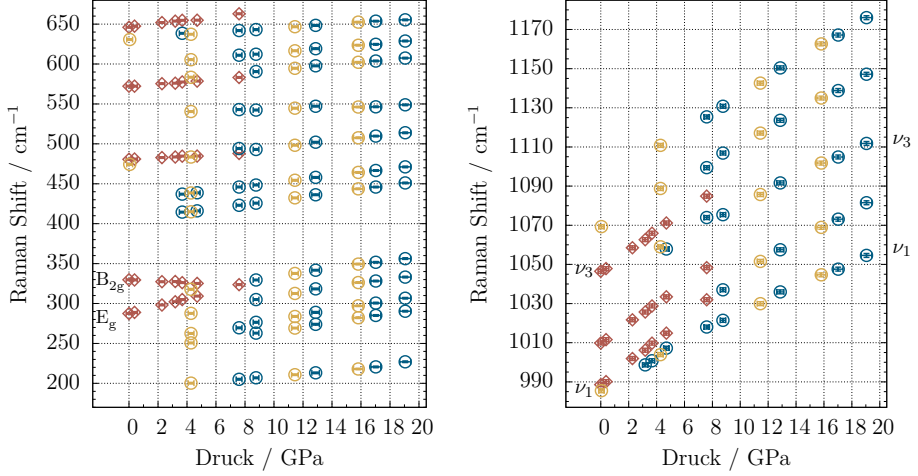
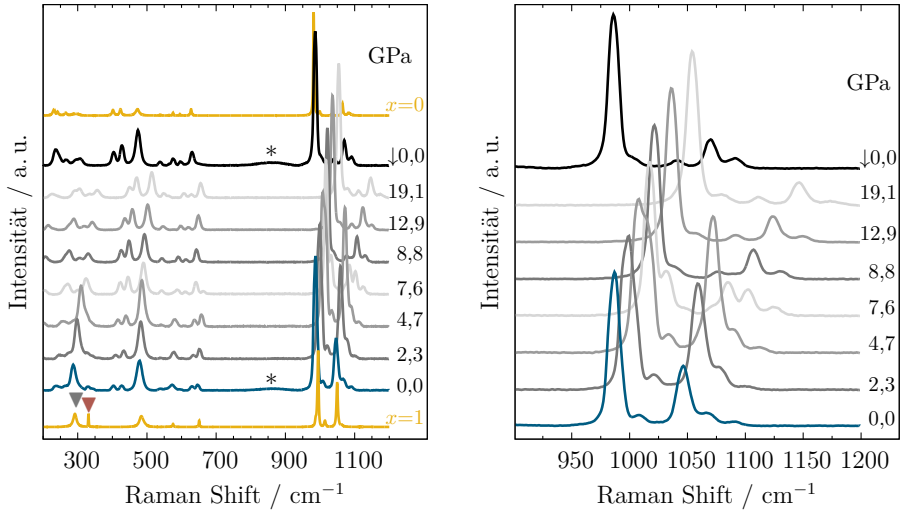


Abb. 5.52: Raman-Banden in Abhängigkeit des Drucks der $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ -Xenotim-Phase: $p \uparrow$: Xenotim ($\diamond$), Monazit ($\circ$); $p \downarrow$: Monazit ($\circ$)

sem Fall irreversibel ist. Der Transformationsdruck liegt somit beim $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ -Mischkristall deutlich niedriger als beim Tb-Endglied. Durch das Vorhandensein unterschiedlicher Ln -Kationen liegt eine größere Unordnung bzw. Verzerrung in der Kristallstruktur vor. Die größere Entropie im Mischkristall führt dementsprechend zu einer geringeren freien Enthalpie. Die unterschiedlich großen Kationen bewirken Spannungen in den $Ln\text{O}_8$ -Polyedern in der Xenotim-Struktur. Zudem begünstigt die irreguläre Umgebung des Ln -Kations in der Kristallstruktur des Monazits die Stabilität dieser Phase für den Mischkristall. Der Samarium-Anteil im Mischkristall setzt die Aktivierungsenergie für die Phasentransformation vom Xenotim zum Monazit deutlich herab, was bereits aus den niedrigeren Umwandlungsdrücken hervorgeht. Eine Rückreaktion bei Druckentlastung bleibt im Falle des Mischkristalls aus, die Phasenumwandlung ist somit irreversibel.

In Abbildung 5.53 sind ebenfalls Raman-Spektren der Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ bei verschiedenen Drücken dargestellt, jedoch hier an der Messposition, an der beide Phasen gleichzeitig detektiert werden konnten. Auch hier lässt sich die Phasenumwandlung Xenotim $\rightarrow$ Monazit bei bereits ~ 3 GPa beobachten (siehe Abb. 5.54). Bis ca. 8 GPa sind Mischspektren bzw. Raman-Banden beider Phasen zu erkennen, bei weiterem Druckanstieg sind lediglich noch Spektren einer



(a) Raman-Spektren des gesamten Messbereichs. Markierte Banden: ∇ E_g , $\blacktriangledown$ B_{2g} . (b) Ausschnitt des Bereichs der Streck-schwingungen ν_1 und ν_3 .

Abb. 5.53: Raman-Spektren von $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$, aufgenommen bei verschiedenen Drücken. Monazit und Xenotim sind in einem Spektrum sichtbar. Breite Banden aufgrund des fluoreszierenden Rubins sind durch * markiert. In gelb: Vergleichsspektren gemessen an Pellet-Proben der Endglieder bei Umgebungsdruck.

Monazit-Phase zu beobachten. Die Banden beider Phasen überlagern sich zum Teil wie z. B. die ν_2 -Bande bei ca. 475 cm^{-1} für $p = 0\text{ GPa}$ und treten in den Mischspektren daher intensiver hervor. Die ermittelten Bandenpositionen können aufgrund der Überlagerung nicht eindeutig einer Phase zugeordnet werden und sind daher in Abbildung 5.54 gesondert markiert. Die auftretenden Banden bei Druckentlastung zeigen, wie bereits bei der ersten Position dieser Zusammensetzung, dass lediglich ein Monazit-Spektrum verbleibt. Der Anteil der $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ -Xenotim-Phase hat sich in Folge der Druckeinwirkung vollständig und irreversibel in Monazit umgewandelt.

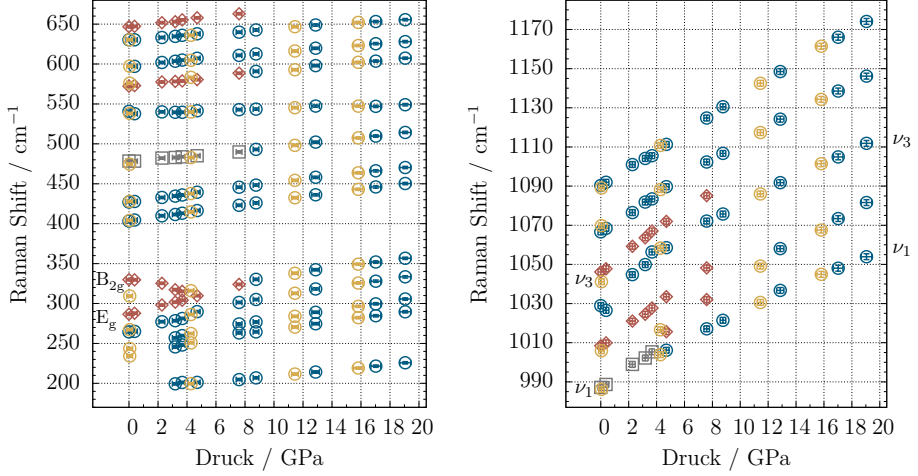


Abb. 5.54: Raman-Banden in Abhängigkeit des Druck der Zusammensetzung $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{PO}_4$ sowohl mit Xenotim- als auch Monazit-Phase: $p \uparrow$: Xenotim ($\diamond$), Monazit ($\circ$), Xenotim / Monazit, nicht unterscheidbar aufgrund sich überlagernder Banden ($\square$); $p \downarrow$: Monazit ($\circ$)

Phasentransformation Xenotim $\rightarrow$ Monazit

Im Folgenden soll die Phasenumwandlung vom Xenotim in den Monazit strukturell näher betrachtet werden. Auch wenn die Hochdruck-Experimente dieser Arbeit Grundlagenorientiert sind, da in einem potenziellen tiefeingeologischen Endlager keine Drücke von 20 GPa erreicht werden,⁴ sind die erhaltenen Informationen dennoch von Belang, da die beobachteten Phasentransformationen nicht unbedingt solche hohen Drücke verlangen. Sie können ebenfalls bei lokalem Stress in der Kristallstruktur auftreten. Untersuchungen zu Xenotim-Monazit-Transformationen wurden in der Literatur umfassend von Hay et al. [104, 259, 260, 263, 264] durchgeführt. In diesen Arbeiten wurden keine Hochdruck-Experimente durchgeführt, sondern Phasentransformationen an so genannten „Fiber-coatings“ mit Zusammensetzungen von TbPO_4 und $(\text{Gd,Dy})\text{PO}_4$ während bestimmter Testverfahren („Push-out“-Test, Nanoindentierung) untersucht oder auch beim Polieren der Xenotim-Proben beobachtet [263]. Bei der Umwandlung von der Xenotim- in die Monazit-Struktur handelt es sich demnach um martensitische Phasentransformationen. Diese zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus: Sie sind displaziv und diffusionslos und kombinieren eine homo-

⁴ In 1000 m Tiefe liegen bspw. Drücke um die 0,03 GPa vor.

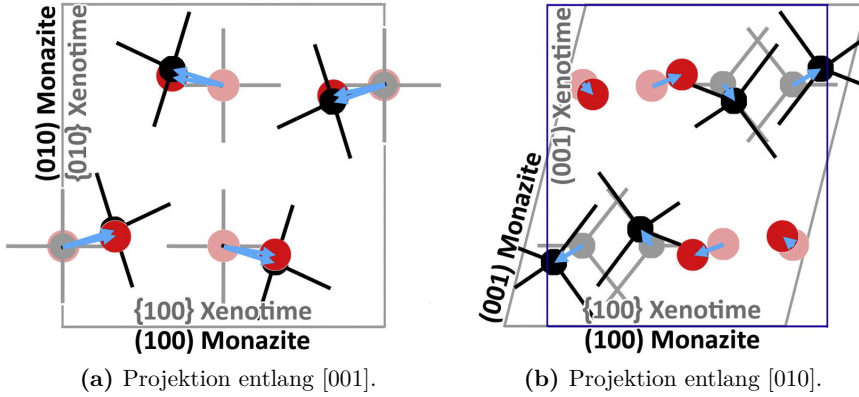


Abb. 5.55: Phasenumwandlung Xenotim $\rightarrow$ Monazit; $\bullet$ PO_4 -Tetraeder, $\bullet$ Ln -Kation, $\rightarrow$ Bewegung während der Transformation. (Abb. entnommen aus Hay et al. [104].)

gene Gitterverformung mit einer koordinierten Verschiebung bzw. Umordnung der Atome auf ihren Gitterplätzen innerhalb der Elementarzelle. Dabei sind die zwei Kristallgitter durch eine gut definierte Orientierungsbeziehung verbunden und weisen eine invariante Habitusebene auf, an der eine Scherung stattfindet [265, 266]. Die Abbildung 5.55 zeigt die Transformation von der Xenotim- zur Monazit-Struktur anhand zweier Projektionen. Die Kationen- bzw. Tetraeder-Bewegungen von ihren Positionen im Xenotim zu denen im Monazit sind durch Pfeile dargestellt. Die erwähnte Scherung lässt sich gut in Abbildung 5.55b mit Blickrichtung entlang [010] erkennen. Die Habitusebene für die in Grafik 5.55 gezeigte Umwandlung ist: $\{100\}_{\text{Xen}}/(100)_{\text{Mon}}$, d. h. das Gitter wird daher entlang dieser Ebene geschert.

Aus dem „Bastide“-Diagramm (siehe Abb. 2.8, Kap. 2.1.1) geht hervor, dass die Monazit-Struktur bei hohen Drücken gegenüber der Xenotim-Struktur bevorzugt ist. Das Diagramm kann ebenfalls die bevorzugte Umwandlung des hier vorliegenden Xenotim-Mischkristalls $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ gegenüber dem TbPO_4 -Endglied erklären. Im Mischkristall liegt ein höheres r_A/r_X -Verhältnis ($A \equiv \text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x$, $X \equiv \text{O}$) vor, so dass der Stabilitätsbereich entlang der x -Achse weiter in den Stabilitätsbereich des Monazits verschoben wird. Der beobachtete Umwandlungsdruck ist mit 3,2 GPa im Mischkristall daher deutlich niedriger als im TbPO_4 (9,8 GPa).

Bei den durchgeführten Hochdruck-Experimenten kommt es sehr wahrscheinlich aufgrund der hohen externen Druckbelastung zu einer direkten Transformation von Xenotim in Monazit. Bei lokalem Stress in der Kristallstruktur des Xenotims wird allerdings eine Phasenumwandlung über einen Zwischenschritt mit einer LnPO_4 -Anhydrit-Phase favorisiert [104]. Die Phasentransformation Xenotim $\rightarrow$ Anhydrit

wurde bereits in Kapitel 5.4.2.1 diskutiert. Ob die beobachtete Phasentransformation des Xenotims in den Monazits trotz des hohen externen Drucks ebenfalls über einen Zwischenschritt unter Bildung einer Anhydrit-Phase erfolgt, lässt sich hier nicht abschließend klären.

Der Sm-Monazit ist auch beim Einbau eines für die Kristallstruktur an sich zu kleinen Kations in einem weiten Bereich stabil und bildet bis zu Tb-Gehalten von 80 mol% eine kontinuierliche Mischkristallreihe. Die Kristallstruktur des in Tb-reichen Zusammensetzungen auftretenden Xenotims ändert sich sowohl bei hohen Drücken als auch bereits bei geringer Stress-Einwirkung, wohingegen der Monazit keiner Druck bedingten Phasentransformation unterliegt. Die Flexibilität der Sm-Monazit-Struktur lässt darauf schließen, dass ein Einbau von tetravalenten Actinoiden über einen weiten Bereich bei Erhalt der Kristallstruktur möglich ist.

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Monazit-Keramiken als potenzielle Entsorgungsmatrizes für minore Actinoide und Pu insbesondere hinsichtlich struktureller Aspekte untersucht. Ziel war die Verbesserung der systematischen Kenntnisse über grundlegende Eigenschaften, die hinsichtlich der Eignung dieser Abfallform relevant sind bzw. Einfluss auf das Langzeitverhalten im Endlager nehmen. Die wesentlichen Ergebnisse und Schlussfolgerungen dieser insbesondere auf Sm-Monazit fokussierten Untersuchungen sind im Folgenden zusammenfassend dargestellt.

Strukturelle Charakterisierung von Lanthanoid-Phosphaten $LnPO_4$ ($Ln = La-Dy$) des Monazit-Typs

Erstmals wurden in der hier vorliegenden Arbeit systematische Charakterisierungen der kompletten Lanthanoid-Phosphat-Reihe mit Monazit-Kristallstruktur einschließlich der metastabilen Tb- und Dy-Monazite durchgeführt. Bekannte strukturelle Daten sowohl der Fern- als auch der Nahordnung wurden erfolgreich ergänzt bzw. optimiert.

Die $LnPO_4$ -Monazite mit $Ln = La, Pr-Dy$ konnten erfolgreich über die Citrat-gestützte Präzipitation dargestellt werden. $CePO_4$ hingegen konnte ohne Citrat-Komplex und im sauren Milieu erhalten werden. Röntgenographische sowie Raman-spektroskopische Daten der stabilen $LnPO_4$ ($Ln = La-Gd$) zeigten eine lineare Abhängigkeit sowohl der Zellparameter als auch der Raman-Frequenzen bezüglich des Ionenradius der Lanthanoide, z. T. mit leichten Ausreißern für das $EuPO_4$. Zudem wurden bisher nicht beschriebene diskrete Fluoreszenz-Banden in Raman-Spektren des $EuPO_4$ identifiziert. Die ermittelten Strukturdaten stimmen gut mit bereits vorliegenden Literaturangaben überein und dienen als Referenz für die untersuchten metastabilen Monazit-Phasen.

Die ermittelten Kristallstrukturdaten der metastabilen Tb- sowie Dy-Monazit-Phasen fügen sich gut in die Reihe der stabilen Monazite ein. Die Gitterparameter

verschieben sich kontinuierlich in Abhängigkeit des Ionenradius. Kristallstruktur-Verfeinerungen der metastabilen monoklinen Tb-/Dy-Phosphate mittels der Rietveld-Methode liefern eine deutliche Verbesserung der wenigen bisher existierenden strukturellen Daten zu den beiden Phasen bei Standardbedingungen.

Mit dieser Arbeit werden erstmals Raman-Daten des Tb- und des Dy-Monazits veröffentlicht. Die Ramanbanden des TbPO_4 gliedern sich ebenfalls in die Trends der Ln -Monazite ein. Aufgrund von Fluoreszenz-Einflüssen sind die hier gemessenen Werte der vier Normalschwingungen des DyPO_4 demgegenüber systematisch zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

Die wenigen bislang vorliegenden systematischen IR-spektroskopischen Untersuchungen der Nahordnung der gesamten Monazit-Reihe zeigen keine klare Abhängigkeit von der Lage der IR-Schwingungsbanden bzgl. des Ionenradius. Im Rahmen dieser Arbeit konnte anhand von Studien über den gesamten Bereich der möglichen Ln -Monazite (mit $Ln = \text{La-Dy}$) gezeigt werden, dass diesbezüglich ein eindeutiger Zusammenhang besteht. Mit zunehmender Ordnungszahl zeigt sich eine kontinuierlich abnehmende Verzerrung innerhalb der Kristallstruktur der Ln -Monazite. Dies ist ein Hinweis darauf, dass für den Einbau von Actinoiden in die Kristallstruktur die Ln -Phosphate in den Grenzbereichen der Monazit-Struktur als Entsorgungsmatrix weniger geeignet sein könnten. Für den metastabilen Dy-Monazit wurde erstmals ein IR-Spektrum in hoher Auflösung sowie daraus resultierende Strukturdaten veröffentlicht. Ebenso wurde erstmals ein IR-Spektrum von Tb-Monazit gezeigt.

IR-spektroskopische Untersuchungen des bei der Fällung entstandenen Zwischenprodukts Rhabdophan ($Ln\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) weisen auf eine trigonale Symmetrie $P3_121$ anstelle der ebenfalls häufig diskutierten Raumgruppe $P6_222$ hin. Wie bei den Monazit-Phasen ist eine zunehmende Verzerrung der Polyeder zu den leichteren Ln -Phosphaten festzustellen.

Fokus auf Sm-Monazit-Keramiken:

Sinter-Optimierungen einer Sm-Monazit-Keramik

In der vorliegenden Arbeit wurden die Prozessschritte zur Herstellung einer SmPO_4 -Keramik in Hinblick auf die Gefüge- und Dichteigenschaften optimiert. Dabei wurde eine optimale Calciniertemperatur für das durch Fällung hergestellte Sm-Phosphat von 550°C ermittelt. Es wurde die Abhängigkeit der Sinterdichte vom Druck, der Aufmahl- bzw. Presshäufigkeit sowie der Sintertemperatur bestimmt, um den Einfluss der Prozessparameter auf die erzielbaren Gefügeigenschaften zu erkennen. Die mit optimierten Prozessparametern (einmaliger Pressdruck 765 MPa, Sin-

tertemperatur 1600 °C) hergestellte SmPO_4 -Keramik weist das gewünschte regellose Gefüge auf bei einer Sinterdichte von ca. 94 %. Beim Einsatz solcher Sm-Monazit-Keramiken als Entsorgungsmatrix kann sich eine derartige Dichte als vorteilhaft bei möglicher He-Gas-Akkumulationen in Folge radioaktiven α -Zerfalls der Actinoide erweisen.

Strahlenschäden in Sm-Monazit-Keramiken

Zur Einschätzung einer möglichen Amorphisierung keramischer Abfallformen des Monazit-Typs wurden Strahlenschäden durch α -Zerfälle in Sm-Monazit-Keramiken durch externen Schwerionen-Beschuss mit Gold-Ionen simuliert. Mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulations-Software *SRIM* wurde für die gewählten Versuchsbedingungen eine Eindringtiefe von 1600 nm in SmPO_4 ermittelt. Die Verteilung der bei der Bestrahlung mit den Energien von 1, 3,5 und 7 MeV erzeugten Leerstellen (bzw. Frenkel-Defekte) im Material ist nicht homogen, wobei das Maximum ca. 100 nm unterhalb der Target-Oberfläche liegt. Die Verwendung verschiedener Simulationsoptionen und Parameter der Verschiebungs-Energien (E_d) zeigte, dass die E_d -Werte der entscheidende Parameter bzgl. der berechneten Anzahl an Leerstellen und Dosis-Werten (D_{dpa}) ist. Daher werden Simulationen mit detaillierter Kaskadenberechnung sowie mit für die Sm-Monazit-Kristallstruktur berechneten spezifischen E_d -Werte favorisiert. Für die verschiedenen Atome in der SmPO_4 -Kristallstruktur wurden mit Hilfe der Software *GULP* E_d -Werte ermittelt. Diese E_d -Werte sind mit 60 eV für Sm, 100 eV für P und 30 eV für O mit Ausnahme von Sauerstoff deutlich größer als die standardmäßig von *SRIM* vorgeschlagenen Werte.

Es zeigte sich, dass Raman-Spektroskopie zur Detektion von Strahlenschäden bei Bestrahlungs-Experimenten an massigen Pellet-Proben nur bedingt geeignet ist. Bestrahlte FIB-Lamellen aus Sm-Monazit zeigten hingegen bereits bei Dosen von $D_{\text{dpa}} = 0,02$ und $0,06$ eine beginnende Amorphisierung anhand von verbreiterten Schwingungsbanden in den Raman-Spektren. Eine Dosis $D_{\text{dpa}} = 1,65$ führte zu einer nahezu vollständigen Amorphisierung des Sm-Monazits. Hierbei beobachtete kristalline Bereiche deuten auf eine rasche Rekristallisation während oder direkt im Anschluss an die Bestrahlung hin. Beim Einbau von z. B. 10 Gew% minoren Actinoiden in eine keramische Abfallform wird nach einer Zeit im Endlager von ca. 1000 Jahren die Dosis $D_{\text{dpa}} = 1,65$ bereits deutlich überschritten. Dies würde zunächst darauf schließen lassen, dass der Monazit bereits nach diesem Zeitraum vollständig amorph vorliegt. Jedoch muss hierbei berücksichtigt werden, dass die Dosis über einen ent-

sprechend längeren Zeitraum erhalten wird und somit Rekristallisationsprozesse der Amorphisierung stärker entgegen wirken können.

Strukturelle Flexibilität von Sm-Monazit - Einbau fremder *Ln*-Kationen

Die Verwendung einer keramischen Entsorgungsmatrix für minore Actinoide und Pu ist nur sinnvoll, wenn erhebliche Massenanteile an Actinoiden wie z. B. 10 Gew% ^{239}Pu eingebaut werden können. Eine hohe Flexibilität der Kristallstruktur ist somit eine wesentliche Voraussetzung zur Eignung einer Abfallform.

Für die Entsorgung trivalenter Actinoide in Sm-Monazit wurde Ce als Surrogat in SmPO_4 anhand von 16 Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ (mit $x = 0-1$) eingebaut unter Bildung geringer Anteile (< 3 Gew%) an Cer(IV)-Oxid, entstanden durch Oxidation aus Ce^{3+} . Die beiden Monazit-Phasen SmPO_4 und CePO_4 zeigen eine vollständige reguläre Mischbarkeit über den gesamten Bereich. Dies impliziert, dass ein problemloser Einbau größerer Mengen von dreiwertigen Actinoid-Kationen mit ähnlichen Ionenradien wie dem von Ce^{3+} in eine Sm-Monazit-Keramik möglich ist.

Für den Einbau vierwertiger Actinoide wie Pu und Np durch gekoppelte Substitution mit Ca^{2+} wurde Sm sukzessive durch das kleinere Tb ersetzt, um strukturelle Veränderungen bei Betrachtung des Grenzbereiches von Monazit- und Xenotim-Struktur zu untersuchen. Die bisher nicht untersuchte Mischkristallreihe $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ zeigt bis einschließlich $x = 0,75$ eine kontinuierliche Mischbarkeit innerhalb der Monazit-Struktur. Zwischen $x = 0,65-0,75$ treten zwar Spuren einer Xenotim-Phase auf, eine Mischungslücke ist jedoch nicht zu beobachten. Bei $x = 0,8$ treten Monazit und Xenotim gemeinsam auf, das TbPO_4 -Endglied liegt im Wesentlichen in Xenotim-Struktur vor. Zudem tritt neben dem Xenotim in den Zusammensetzungen $x \geq 0,8$ zusätzlich eine isochemische Phase mit Anhydrit-Struktur auf. Für den gekoppelten Ersatz von tetravalenten Actinoiden mit Ca zeigt sich eine sehr hohe Flexibilität der Sm-Monazit-Struktur und ein Erhalt der Kristallstruktur weit über den diskutierten Bereich von ca. 10-20 Gew% inkorporierter Actinoide.

Das unterschiedliche Verhalten der Monazit- und Xenotim-Struktur unter Stress-einwirkung wurde anhand von Hochdruck *in situ* Raman-Experimenten untersucht. Erstmalige Hochdruck-Experimente an Monazit-Mischkristallen der Zusammensetzungen $\text{Sm}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PO}_4$ und $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ zeigen unter Druckeinwirkung eine stetige Komprimierung des Kristallgitters, jedoch bleibt dabei die Kristallstruktur des Monazits bis zu den untersuchten ~ 20 GPa erhalten. Für die Xenotim-Phasen der Zusammensetzungen $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$ und TbPO_4 konnte bei Drücken von ca. 3,2 GPa

bzw. 9,8 GPa der Beginn einer Phasentransformation in die Monazit-Struktur festgestellt werden. Während die Xenotim-Monazit-Umwandlung für das TbPO_4 -Endglied reversibel ist, zeigt sich eine Irreversibilität der Transformation für den Mischkristall. In einem tiefeingeologischen Endlager werden zwar keine Drücke bis zu 20 GPa erreicht, jedoch erlauben solche Hochdruck-Experimente Einschätzungen zu strukturellen Änderungen, die bereits durch lokale Spannungen und Stress in der Kristallstruktur hervorgerufen werden können.

Der Sm-Monazit zeigt beim Einbau eines Fremdkations, welches als Phosphat ebenfalls in der Monazit-Struktur kristallisiert, eine vollständige Mischbarkeit. Beschränkungen der Kristallstruktur hinsichtlich einer Inkorporation solcher Ln sind nicht zu erwarten. Bei der Substitution von Sm durch ein deutlich kleineres Kation zeigt der Sm-Monazit einen weiten Stabilitätsbereich. Xenotim steht i. A. nicht im Fokus als eine potenzielle Entsorgungsmatrix für Actinoide, wird jedoch gelegentlich auch als Option genannt. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass unter den Ln -Phosphaten der Monazit deutlich gegenüber dem Xenotim als potenzielle nukleare Entsorgungsmatrix zu favorisieren ist aufgrund besserer Sinterbarkeit und keiner Bildung von Nebenphasen durch stressbedingte Phasentransformationen des Monazits. Die irreguläre Koordination der LnO_9 -Polyeder im Monazit macht die Kristallstruktur sehr flexibel für den Einbau von Actinoiden.

7 Ausblick

Zur Ergänzung der durchgeführten Versuchsreihen und verwendeten analytischen Methoden zur Charakterisierung von Monazit-Keramiken könnten Folgeexperimente dienlich sein. Um die strukturellen Charakterisierungen zu erweitern, sollten zusätzliche Aussagen mit Hilfe der Neutronenbeugung getroffen werden, da bzgl. der verwendeten Röntgenbeugung deutliche Unterschiede in der Streukraft der *Ln*-Atome und der P- bzw. O-Atome vorliegen.

Für die weitere Aufklärung von Strahlenschäden in SmPO_4 sollten die bestrahlten Proben aufgeheizt werden, um die Rekristallisationstemperatur zu bestimmen. Dies könnte z. B. *in situ* mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) für FIB-Lamellen oder mittels Röntgenbeugung und streifendem Einfall für massige Pellet-Proben vorgenommen werden. Zudem könnten aus den bestrahlten Pellets FIB-Lamellen präpariert werden, an denen mittels TEM ein Tiefenprofil der Strahlenschäden aufgenommen werden könnte.

Im Mischkristallsystem $(\text{Sm},\text{Tb})\text{PO}_4$ sollte die Bildung der Phase in Anhydrit-Struktur neben Xenotim näher untersucht werden und deren Auswirkungen auf die Keramik hinsichtlich deren Stabilität aufgeklärt werden. Mögliche Unterschiede in der Tb- und Sm-Umgebung innerhalb der Kristallstruktur könnten zudem anhand von EXAFS-Experimenten ermittelt werden.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

a_ξ	Summe der Freiheitsgrade der Faktorgruppe ξ
A_θ	Absorptionsfaktor
An	Actinoide
Anh	Anhydrit
B_{ov}	isotroper thermischer Auslenkungsparameter, „ov = overall“: gleich für alle Elemente
B_j	thermischer Auslenkungsparameter des Atoms j
bg	Untergrund („background“)
BSE	Rückstreu-Elektronen („back scattered electrons“)
C_ξ	Entartung der Symmetrierassen der Faktorgruppe ξ
CA	Citronensäure („citric acid“)
CCD	Halbleiterdetektor des Typs „charge-coupled device“
CEA	Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CID	Halbleiterdetektor des Typs „charged injection device“
$CS-L$	Kristallit-Größe (Lorentz) („crystallite size (Lorentz)“)
D_α	Dosis des α -Zerfalls (in α -Zerfällen / g)
D_{dpa}	Verschiebung pro Atom („displacements per atom“)
d_{hkl}	Netzebenenabstand der Netzebenenschar (hkl)
DAC	Diamantstempelzelle („diamond anvil cell“)
DFT	Dichtefunktionaltheorie („density functional theory“)
DS	Dünnschliff
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DWF	Debye-Waller-Faktor
e^-	Elektronen
E	Energie
E_d	Verschiebungs-Energie („displacement energy“)
E_{dam}	Schaden erzeugende Energie („damage energy“)

$\vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t)$	Beschreibung des elektrischen Feldvektors
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie („Energy Dispersive X-ray Spectroscopy“)
emir	Etudes des Matériaux sous IRradiation
EXAFS	Extended X-ray Absorbtion Fine Structure
f_0	Atomformfaktor
f^γ	Schwingungsfreiheitsgrade
$\vec{F}_{hkl}$	Strukturfaktor bzw. Strukturamplitude
$F_{\max}$	maximale Fluenz (hier: $5,1 \cdot 10^{14}$ Ionen·cm ⁻²)
F_{mid}	mittlere Fluenz (hier: $1,8 \cdot 10^{13}$ Ionen·cm ⁻²)
$F_{\min}$	minimale Fluenz (hier: $6,0 \cdot 10^{12}$ Ionen·cm ⁻²)
F_{Press}	Presskraft
FC	„full cascade“ (für detaillierte Berechnung mit Kollisionskaskaden)
FG	Faktorgruppe
FIB	fokussierende Ionenstrahlanlage („Focused Ion Beam“)
FoM	Gütefaktoren („Figure of Merit“)
$FP_i(2\theta)$	Fundamentalparameter
FWHM	Halbwertsbreite („Full Width at Half Maximum“)
G	Geometrie-Funktion
Gew%	Gewichts-Prozent
GoF (χ^2)	Anpassungsgüte („Goodness of Fit“)
GULP	General Utility Lattice Program
Γ	irreduzible Darstellung
Γ^{Krist}	irreduzible Darstellung des Kristalls
Γ_{red}	reduzible Darstellung
h	Plancksches Wirkungsquantum
hkl	Millersche Indizes
HP-Raman	Hochdruck-Raman („high pressure Raman“)
I_{hkl}	Intensität des Reflexes hkl
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma („Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectroscopy“)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ICSM	Institut de Chimie Séparative de Marcoule

IR	Infrarot
J	Verschiebung pro Ion und Target-Tiefe
JANNuS	Joint Accelerators for Nano-Science and Nuclear Simulation
k	Wellenvektor
KP	„Kinchin-Pease“ (für schnelle Kinchin-Pease Berechnung)
KZ	Koordinationszahl
Ln	Lanthanoide
LP_θ	Lorentz-Polarisations-Faktor
LP	Anzahl an Gitterpunkten („lattice points“)
LSQ	Least Squares Methode (Methode der kleinsten Quadrate)
λ	Wellenlänge
M	Molekulargewicht
M_{hkl}	Flächenhäufigkeits-Faktor
MA	minore Actinoide
MD	Moleküldynamik („molecular dynamics“)
Mon	Monazit
μ	Dipolmoment
n	Zahl der Atome pro Formeleinheit
n_α	Durchschnitts-Anzahl an Auslenkungen pro α -Zerfall
n^B	Zähligkeit der Bravais-Zelle
N_A	Avogadro-Konstante
N_d	Anzahl an Defekten („number of defects“)
NA	numerische Apertur
NE	Netzebene
NRT	„Norgett Robinson Torrens“
ν_{vib}	Schwingungs-Frequenz
p	Druck
p_{aut}	selbstregulierter Druck
p_{Press}	Pressdruck
P_{hkl}	Korrektur zur bevorzugten Orientierung
P & C	Partitioning & Conditioning
P & T	Partitioning & Transmutation

P-O Restr.	Einschränkung der P-O-Bindungslängen (P-O-„Restrains“)
Pref.Orient.	Korrektur von Vorzugsorientierung nach March [191] & Dollase [192]
PUREX	Plutonium and Uranium Recovery by Extraction
$\phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$	Profilfunktion der Reflexe
φ_j	Phasen der Streuwelle unterschiedlicher Atomsorten j
q	Normalkoordinate eines Moleküls
r	effektiver Ionenradius
R^γ	Rotationsanteile der Symmetrierasse γ
R_B	Bragg- R -Wert
R_{exp}	erwarteter R -Wert
R_p	Profil- R -Wert
R_{wp}	gewichteter Profil- R -Wert
REM	Rasterelektronenmikroskop
RG	Raumgruppe
RT	Raumtemperatur
ρ	Dichte
ρ_{At}	Atomdichte (in Atome pro m ³)
ρ_G	Gründichte
ρ_S	Sinterdichte
rpm	Rotationen pro Minute („rotations per minute“)
s	Skalierungsfaktor
S	Profilfunktion der Probe
S_i	Schwingungsniveaus
S_y	Residuum bei Least-Squares-Methode
scale(i)	Skalierung der Phase i
s-displ	Präparathöhenfehler („sample displacement“)
sh	Korrektur von Vorzugsorientierung mit Kugelflächenfunktionen („spherical harmonics“)
SM	Schwermetall
SNICS	Source of Negative Ions by Cesium Sputtering (Quelle für negative Ionen durch Cäsium-Sputtern)
SP	Spaltprodukte
SRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter

SRMP	Service de Recherches en Métallurgie Physique
t	Zeit
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
t_{Akk}	Akkumulationszeit
t^γ	Translationsanteile der Symmetrierasse γ
T	Temperatur
T_{C}	Calcinierungstemperatur
T_{krit}	kritische Amorphisierungstemperatur
T_{S}	Sintertemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
Trans	Transmission
TRIM	The Transport of Ions in Matter
θ	Glanzwinkel
2θ	Beugungswinkel
w_i	Wichtungsfaktor bzgl. des i -ten Punktes
W	Emissionsprofil
WW	Wechselwirkung
Xen	Xenotim
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie („X-ray diffraction“)
$Y(2\theta)$	beobachtetes Reflexprofil
Y_i^{bg}	Intensität des Untergrundes am Punkt i
Y_i^{calc}	berechnete Intensität am Punkt i
Y_i^{obs}	beobachtete Intensität am Punkt i
Z	Ordnungszahl
Z^{B}	Formeleinheiten pro Bravaiszelle
Z^{EZ}	Formeleinheiten pro Elementarzelle
ZP	Zellparameter

Abbildungsverzeichnis

1.1	Abnahme der Radiotoxizität abgebr. Kernbrennstoffs mit der Zeit . . .	2
2.1	$LnPO_4$ -Reihe verschiedenen Struktur-Typs	6
2.2	Kristallstruktur von Monazit	7
2.3	Idealisierte LnO_9 -Polyeder-Symmetrie nach [31]	7
2.4	Normalschwingungen eines PO_4 -Tetraeders	10
2.5	Kristallstruktur von Rhabdophan	11
2.6	Kristallstruktur von Xenotim	12
2.7	PO_4 - LnO_i -Ketten in Monazit und Xenotim	13
2.8	Modifiziertes „Bastide“-Diagramm nach [104]	15
2.9	Abhkt. der Amorphisierungsdosis von T (versch. Minerale)	21
2.10	Abhkt. der Amorphisierungsdosis von T (versch. $LnPO_4$)	22
2.11	Experimentelle Simulation von Strahlenschäden	23
2.12	Raman-Spektren: nat. Th-haltige Probe und synthet. $CePO_4$	25
2.13	Demonstration der Braggschen Gleichung	29
2.14	Visualisierung des Strukturfaktors	30
2.15	Winkelabhängigkeit des Atomformfaktors	31
2.16	Reflexprofil aus versch. Faltungen nach [194]	33
2.17	IR-Schwingungsbanden durch Absorption eines Moleküls	36
2.18	Entstehung versch. Raman-Streueffekte	37
2.19	Aufbau einer Diamantstempelzelle (DAC)	39
4.1	Verwendete Syntheserouten	52
4.2	$LnPO_4$ -Pellet-Proben ($Ln=La-Gd$)	53
4.3	Präparation einer FIB-Lamelle	54
4.4	Diamantstempelzelle (DAC) des <i>Boehler-Almax</i> -Typs	61
4.5	<i>JANNuS</i> -Beschleuniger-Einrichtung, Saclay (Frankreich)	63
4.6	Aufbau einer SNICS-Ionenquelle	64
4.7	Probenträger für Bestrahlungsexperimente an der Beamline (<i>SRMP</i> - <i>JANNuS</i> Saclay).	65

5.1	Zellparameter der $LnPO_4$ -Reihe	68
5.2	Rietveld-Plots: Tb- und Dy-Monazit	71
5.3	Gitter- und Rotationsschwingungen im Monazit	72
5.4	Intramolekulare Schwingungen des PO_4 im Monazit	74
5.5	Vergleich der Rhabdophan-/Monazit-IR-Spektren am Bsp. $SmPO_4$	77
5.6	IR-Spektren von $LnPO_4 \cdot x H_2O$ und $LnPO_4$ ($Ln = La-Gd$)	78
5.7	IR-Spektren von $TbPO_4$ und $DyPO_4$	79
5.8	IR-Schwingungsbanden der Ln -Monazite	82
5.9	Raman-Spektren der $LnPO_4$ -Reihe ($Ln = La-Gd$)	83
5.10	Raman-Spektren der metastabilen Tb-/Dy-Monazite	84
5.11	Raman-Hauptbandenlagen der $LnPO_4$ -Reihe ($Ln = La-Dy$)	85
5.12	TG-DTA-Analyse von $SmPO_4 \cdot x H_2O$	87
5.13	Pulverdiffraktogramme von $SmPO_4$ bei verschiedenen T_C	87
5.14	Grün- und Sinterdichten von $SmPO_4$ -Keramiken - 1	88
5.15	Mikrostruktur nass-chemisch synthetisierter Pulver	89
5.16	Grün- und Sinterdichten von $SmPO_4$ -Keramiken - 2	90
5.17	Dünnschliff-Aufnahmen von $SmPO_4$ -Keramiken	93
5.18	Dünnschliffe von $SmPO_4$ unter gekreuzten Polarisatoren	93
5.19	Reichweite von Au-Ionen in $SmPO_4$	96
5.20	Au-Ionendichteverteilung in $SmPO_4$	97
5.21	Tiefenverteilung der simulierten Leerstellen in $SmPO_4$	98
5.22	Tiefenverteilung der Leerstellen & Dosis (D_{dpa}) in $SmPO_4$	100
5.23	Raman-Spektren (un)bestrahlter $SmPO_4$ -Pellet-Proben	103
5.24	Raman-Spektren (un)bestrahlter $SmPO_4$ -Lamellen-Proben	104
5.25	Raman-Messpositionen an mit F_{max} bestr. $SmPO_4$ -Lamelle	105
5.26	Raman-Messpositionen an mit F_{min} und F_{mid} bestr. $SmPO_4$ -Lamellen	106
5.27	Raman-Streckschwingungen (un)bestrahlter $SmPO_4$ -Lamellen	107
5.28	Pulverdiffraktogramme der $Sm_{1-x}Ce_xPO_4$ -Mischkristallreihe	110
5.29	Zellparameter und -volumen der $Sm_{1-x}Ce_xPO_4$ -Reihe	111
5.30	Mittlere Bindungslängen der $Sm_{1-x}Ce_xPO_4$ -Reihe	112
5.31	Raman-Spektren der $Sm_{1-x}Ce_xPO_4$ -Reihe	113
5.32	Raman-Banden ν_1 und ν_3 der $Sm_{1-x}Ce_xPO_4$ -Reihe	114
5.33	Pulverdiffraktogramme der $Sm_{1-x}Tb_xPO_4$ -Mischkristallreihe	115
5.34	Pulverdiffraktogramm des $TbPO_4$ -Endglieds	116
5.35	REM-Bild einer $Sm_{0,2}Tb_{0,8}PO_4$ -Pulver-Probe	117
5.36	REM-Bilder versch. $Sm_{1-x}Tb_xPO_4$ -Pellet-Proben.	118

5.37 Rietveld-Plot des TbPO_4 -Endglieds	120
5.38 Zellparameter und -volumen der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Monazit-Phasen . . .	121
5.39 Mittlere Bindungslängen der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Reihe	122
5.40 Transformation Xenotim $\rightarrow$ Anhydrit	123
5.41 Gitter- und Rotationsschwingungen im Monazit	125
5.42 Intramolekulare Schwingungen des PO_4 im Xenotim	126
5.43 IR-Spektren der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Reihe	128
5.44 IR-Schwingungsbanden der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Reihe	130
5.45 Raman-Spektren der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Reihe	131
5.46 PO_4 -Normalschwingungen der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Reihe	133
5.47 HP-Raman-Spektren: $\text{Sm}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PO}_4$, Monazit	135
5.48 HP-Raman-Banden: $\text{Sm}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PO}_4$, Monazit	135
5.49 HP-Raman-Spektren: TbPO_4 , Xenotim	137
5.50 HP-Raman-Banden: TbPO_4 , Xenotim	137
5.51 HP-Raman-Spektren: $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$, Xenotim-Phase	139
5.52 HP-Raman-Banden: $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$, Xenotim-Phase	140
5.53 HP-Raman-Spektren: $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$, Monazit-/Xenotim-Phase . . .	141
5.54 HP-Raman-Banden: $\text{Sm}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{PO}_4$, Monazit-/Xenotim-Phase . . .	142
5.55 Transformation Xenotim $\rightarrow$ Monazit	143

Tabellenverzeichnis

1.1	Keramische Matrizen zur Immobilisierung von Radionukliden	3
2.1	Literaturdaten: Zellparameter von Sm-Monazit	8
2.2	Literaturdaten: Zellparameter von Tb-/Dy-Monaziten	9
2.3	Ln -/ An -Kationenradien für $KZ = 9$	17
2.4	Strahlenarten und ihre Effekte in Festkörpern	19
2.5	Gütefaktoren der Reflexanpassung bei der Rietveld-Methode	34
2.6	IR- und Raman-Spektroskopie im Vergleich	35
2.7	Bestimmung der reduzierten Darstellungen	43
2.8	Anzahl an Schwingungen einer Symmetrierasse	43
4.1	Parameter der XRD-Messungen	57
4.2	Frei gegebene Parameter der Rietveld-Verfeinerungen	58
4.3	Parameter der Raman-Messungen	60
4.4	Parameter der Schwerionen-Bestrahlung	66
5.1	Kristallstrukturdaten der Tb- und Dy-Monazite	70
5.2	Gesamtschwingungen im Monazit	73
5.3	Gesamtschwingungen für die Faktorgruppe D_6 des Rhabdophans	75
5.4	Gesamtschwingungen für die Faktorgruppe D_3 des Rhabdophans	76
5.5	Korrelation der ν_i mit FG des Monazits/Rhabdophans	78
5.6	Grün- und Sinterdichten mit entsprechenden Presskräften/-drücken	89
5.7	Grün- und Sinterdichten in Abhkt. der Aufmahl-/Pressvorgänge	91
5.8	Dünnschliffe ausgewählter $SmPO_4$ -Pellets	92
5.9	Präparationsempfehlung einer $SmPO_4$ -Keramik	94
5.10	Vergleich der E_d -Werte: Standard vs. modifiziert	95
5.11	Ionen-Transmission bei bestrahlten Lamellen-Proben	96
5.12	Erzeugte Verschiebungen der einz. Atome für die FC-Option	98
5.13	Durch <i>SRIM</i> erzeugte Anzahl Leerstellen in $SmPO_4$	99
5.14	Mittlere D_{dpa} vgl. anhand versch. Simulationsoptionen und E_d -Werten	100

5.15	Max. D_{dpa} vgl. anhand versch. Simulationsoptionen und E_{d} -Werten	101
5.16	Phasenbestand in den $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Zusammensetzungen ($x = 0-1$)	116
5.17	Wyckoff-Positionen der Faktorgruppe D_{4h} des Xenotims	125
5.18	Gesamtschwingungen im Xenotim	127
5.19	Korrelation der ν_i mit FG des Monazits/Xenotims	127
1	Verwendete Chemikalien	193
2	Probenübersicht	194
3	Zellparameter der LnPO_4 -Monazite ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$)	195
4	IR-Bandenlagen der LnPO_4 -Monazite ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$)	196
5	Raman-Bandenlagen der LnPO_4 -Monazite ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$)	197
6	Kristallstrukturdaten der $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0-0,35$	198
7	Kristallstrukturdaten der $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,4-1$	199
8	Raman-Bandenlagen der $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0-0,35$	200
9	Raman-Bandenlagen der $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,4-1$	201
10	Kristallstrukturdaten der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Monazite mit $x = 0-0,8$	202
11	Kristallstrukturdaten der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Xenotim-/Anhydrit-Phasen mit $x = 0,65-1$	203
12	IR-Bandenlagen der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0-1$	204
13	Raman-Bandenlagen der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0-1$	205

Literaturverzeichnis

- [1] Entsorgung von Kernkraftwerken - Eine technisch gelöste Aufgabe. „Arbeitskreis Abfallmanagement“ des VGB PowerTech e.V., 2011.
- [2] K. Gompfer, A. Geist, and H. Geckeis. Actinoidenabtrennung aus hochradioaktiven Abfällen. *Nachrichten aus der Chemie*, **58(10)**, 1015–1019, 2010.
- [3] S. V. Yudinsev, S. V. Stefanovsky, and R. C. Ewing. *Actinide host phases as radioactive waste forms*, chapter 13, pages 457–490. Elsevier, 1st edition, 2007.
- [4] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, and A. Major. Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*, **278**, 219–223, 1979.
- [5] G. R. Lumpkin. Ceramic waste forms for actinides. *Elements*, **2(6)**, 365–372, 2006.
- [6] W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman. *An Introduction to The Rock-Forming-Minerals*. Pearson Education Limited, 2nd edition, 1992.
- [7] B. I. Omel'yanenko, T. S. Livshits, S. Yudinsev, and B. S. Nikonov. Natural and Artificial Minerals as Matrices for Immobilization of Actinides. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii*, **49(3)**, 195–218, 2007.
- [8] Y. Hikichi, K. ito Hukuo, and J. Shiokawa. Solid solutions in the systems monazite(CePO_4)-huttonite(ThSiO_4), and monazite- $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$. **12(12)**, 1635–1640, 1978.
- [9] R. C. Ewing, W. J. Weber, and F. W. Clinard. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy*, **29(2)**, 63–127, 1995.
- [10] A. Meldrum, L. M. Wang, and R. C. Ewing. Ion beam induced amorphization of monazite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **116(1-4)**, 220–224, 1996.
- [11] V. Picot, X. Deschanel, S. Peugeot, B. Glorieux, A. M. Seydoux-Guillaume, and R. Wirth. Ion beam radiation effects in monazite. *Journal of Nuclear Materials*, **381(3)**, 290–296, 2008.

- [12] O. Terra, N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor, and F. Audubert. Preparation of Optimized Uranium and Thorium Bearing Brabantite or Monazite/Brabantite Solid Solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**(11), 3673–3682, 2008.
- [13] W. J. Weber, A. Navrotsky, S. Stefanovsky, E. R. Vance, and E. Vernaz. Materials Science of High-Level Nuclear Waste Immobilization. *MRS Bulletin*, **34**, 46–53, 2009.
- [14] B. Rasmussen, I. R. Fletcher, and J. R. Muhling. In situ U-Pb dating and element mapping of three generations of monazite: Unravelling cryptic tectono-thermal events in low-grade terranes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(3), 670–690, 2007.
- [15] T. Ueda. Studies on the metamictization of the radioactive minerals. *Memoirs of the College of Science, University of Kyoto, Series B*, **24**(2), 81–120, 1957.
- [16] A.-M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, and J. INgrin. Contrasting response of ThSiO₄ and monazite to natural irradiation. *European Journal of Mineralogy*, **19**, 7–14, 2007.
- [17] L. A. Boatner. Synthesis, structure, and properties of monazite, pretulite, and xenotime. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48**, 87–121, 2002.
- [18] R. C. Ewing and L. Wang. Phosphates as Nuclear Waste Forms. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48**(1), 673–699, 2002.
- [19] S. V. Stefanovsky, S. V. Yudintsev, R. Gieré, and G. R. Lumpkin. Nuclear waste forms. *Geological Society, London, Special Publications*, **236**(1), 37–63, 2004.
- [20] H. Schlenz, J. Heuser, A. Neumann, S. Schmitz, and D. Bosbach. Monazite as a suitable actinide waste form. *Zeitschrift für Kristallographie*, **228**, 113–123, 2013.
- [21] N. Clavier, R. Podor, and N. Dacheux. Crystal chemistry of the monazite structure. *Journal of the European Ceramic Society*, **31**(6), 941–976, 2011.
- [22] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. D. de la Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance, and S. J. Zinkle. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *Journal of Materials Research*, **13**, 1434–1484, 1998.
- [23] M. K. Carron, M. E. Mrose, and K. J. Murata. Relation of Ionic Radius To Structures of Rare-earth Phosphates Arsenates, and Vanadates. *American Mineralogist*, **43**(9-10), 985–989, 1958.

-
- [24] Y. Ni, J. M. Hughes, and A. N. Mariano. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*, **80**, 21–26, 1995.
- [25] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, **32**, 751–767, 1976.
- [26] N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. De Gruyter, Berlin, Boston, 2008.
- [27] A. S. Celebi and J. W. Kolis. Hydrothermal Synthesis of Xenotime-Type Gadolinium Orthophosphate. *Journal of the American Ceramic Society*, **85**(1), 253–254, 2002.
- [28] E. E. Boakye, P. Mogilevsky, R. S. Hay, and G. E. Fair. Synthesis and phase composition of lanthanide phosphate nanoparticles $LnPO_4$ ($Ln = La, Gd, Tb, Dy, Y$) and solid solutions for fiber coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**(12), 3841–3849, 2008.
- [29] S. Ushakov, K. Helean, A. Navrotsky, and L. Boatner. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *Materials Research Society*, **16**, 2623–2633, 2001.
- [30] G. W. Beall and L. A. Boatner. The structure of cerium orthophosphate, a synthetic analogue of monazite. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **43**(1), 101–105, 1981.
- [31] D. F. Mullica, D. A. Grossie, and L. A. Boatner. Coordination geometry and structural determinations of $SmPO_4$, $EuPO_4$ and $GdPO_4$. *Inorganica Chimica Acta*, **109**(2), 105–110, 1985.
- [32] R. S. Feigelson. Synthesis and Single-Crystal Growth of Rare-Earth Orthophosphates. *Journal of the American Ceramic Society*, **47**(5), 257–258, 1964.
- [33] F. Weigel, V. Scherer, and H. Henschel. Unit Cells of the Monazite-Type Rare-Earth Phosphates. *Journal of the American Ceramic Society*, **48**(7), 383–384, 1965.
- [34] M. Kizilyalli and A. J. E. Welch. Crystal data for lanthanide orthophosphates. *Journal of Applied Crystallography*, **9**(5), 413–414, 1976.
- [35] J. G. Pepin and E. R. Vance. Crystal data for rare earth orthophosphates of the monazite structure-type. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **43**(11), 2807–2809, 1981.
- [36] A. T. Aldred. Cell volumes of APo_4 , AVO_4 , and $ANbO_4$ compounds, where $A = Sc, Y, La-Lu$. *Acta Crystallographica Section B*, **40**(6), 569–574, 1984.

- [37] K. Popa and R. Konings. High-temperature heat capacities of EuPO_4 and SmPO_4 synthetic monazites. *Thermochimica Acta*, **445**(1), 49–52, 2006.
- [38] R. C. L. Mooney. Crystal Structures of a Series of Rare Earth Phosphates. *Journal of Chemical Physics*, **16**, 1003–1004, 1948.
- [39] T. Ueda. Reexamination of the crystal structure of monazite. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologist and Economic Geologists*, **58**, 170–179, 1967.
- [40] K. M. Ghouse. Refinement of the Crystal Structure of heat-treated Monazite Crystal. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, **6**, 265–268, 1968.
- [41] Y. Hikichi and K. ito Hukuo. Studies on cerium phosphate. 3. Synthesis of monazite in aqueous solution. *Nippon Kagaku Kaishi*, **8**, 1311–1314, 1975.
- [42] W. Milligan, D. Mullica, G. Beall, and L. Boatner. The structures of three lanthanide orthophosphates. *Inorganica Chimica Acta*, **70**, 133–136, 1983.
- [43] D. Mullica, W. Milligan, D. A. Grossie, G. Beall, and L. Boatner. Ninefold coordination LaPO_4 : Pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron. *Inorganica Chimica Acta*, **95**(4), 231–236, 1984.
- [44] G. Callejas, M. Blanco, S. Cabrera, O. Prieto, I. Luna, V. Choque, and P. Crespo. Simulation of the crystal structure of low temperature monazite LaPO_4 phase from X-ray diffraction diffraction pattern. *Revista Boliviana de Química*, **17**(1), 22–27, 2000.
- [45] U. Kolitsch, D. Holtstam, and K. Gatedal. Crystal chemistry of REEXO_4 compounds ($X = \text{P, As, V}$). I. Paragenesis and crystal structure of phosphatian gasparite-(Ce) from the Kasebol Mn-Fe-Cu deposit, Vastra Gotaland, Sweden. *European Journal of Mineralogy*, **16**(1), 111–116, 2004.
- [46] C. Thiriet, R. Konings, P. Javorský, N. Magnani, and F. Wastin. The low temperature heat capacity of LaPO_4 and GdPO_4 , the thermodynamic functions of the monazite-type LnPO_4 series. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **37**(2), 131–139, 2005.
- [47] R. Nekrasova, A. Chichagof, T. Ochakovskaya, M. Novikov, and V. Rudenko. Morphotropic series of synthetic rare earth phosphates. x-ray diffractometry of a series of analogs of monazite. *Mineralogicalicheskii Zhurnal*, **10**, 16–28, 1988.
- [48] J. López-Solano, P. Rodríguez-Blanco, J.íguez-Hernández, A. Muñoz, O. Gomis, D. Santamaria-Perez, D. Errandonea, F. J. Manjón, R. S. Kumar, E. Stavrou, and C. Raptis. Theoretical and experimental study of the structural stability of TbPO_4 at high pressures. *Physical Review B*, **81**(14), 144126–(1–9), 2010.

- [49] J. R. Rustad. Density functional calculations of the enthalpies of formation of rare-earth orthophosphates. *American Mineralogist*, **97**(5-6), 791–799, 2012.
- [50] E. J. Baran. Comportamiento cristaloquímico del ortofosfato de terbio (Crystallochemical behavior of terbium orthophosphate). *Anales de la Asociación Química Argentina*, **66**, 227–231, 1978.
- [51] Y. Hikichi, T. Sasaki, S. Suzuki, K. Murayama, and M. Miyamoto. Thermal Reactions of Hydrated Hexagonal $RPO_4 \cdot nH_2O$ ($R = Tb$ or Dy , $n = 0.5$ to 1). *Journal of the American Ceramic Society*, **71**(7), C-354–C-355, 1988.
- [52] R. S. de Biasi, A. A. R. Fernandes, and J. C. S. Oliveira. Cell volumes of $LaPO_4$ – $CePO_4$ solid solutions. *Journal of Applied Crystallography*, **20**(4), 319–320, 1987.
- [53] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, and R. Podor. Preparation and characterization of lanthanum–gadolinium monazites as ceramics for radioactive waste storage. *New Journal of Chemistry*, **27**, 957–967, 2003.
- [54] N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Tomii, N. Yamamoto, and T. Hanada. Protonic conduction in Sr-doped $La_{1-x}Sm_xPO_4$. *Solid State Ionics*, **175**(1–4), 563–567, 2004.
- [55] Y. Arinicheva, A. Bukaemskiy, S. Neumeier, G. Modolo, and D. Bosbach. Studies on thermal and mechanical properties of monazite-type ceramics for the conditioning of minor actinides. *Progress in Nuclear Energy*, **72**, 144–148, 2014.
- [56] H. Yang, Y. Teng, X. Ren, L. Wu, H. Liu, S. Wang, and L. Xu. Synthesis and crystalline phase of monazite-type $Ce_{1-x}Gd_xPO_4$ solid solutions for immobilization of minor actinide curium. *Journal of Nuclear Materials*, **444**(1–3), 39–42, 2014.
- [57] X. Wang, Y. Teng, Y. Huang, L. Wu, and P. Zeng. Synthesis and structure of $Ce_{1-x}Eu_xPO_4$ solid solutions for minor actinides immobilization. *Journal of Nuclear Materials*, **451**(1–3), 147–152, 2014.
- [58] K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts: Infrared spectra of inorganic compounds (3800–45 cm⁻¹)*, volume 4. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [59] E. Steger and W. Schmidt. Infrarotspektren von Sulfaten und Phosphaten. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **68**(1), 102–109, 1964.
- [60] A. Hezel and S. D. Ross. Forbidden transitions in the infra-red spectra of tetrahedral anions—III. Spectra-structure correlations in perchlorates, sulphates

- p and phosphates of the formula
- MXO_4
- .
- Spectrochimica Acta*
- ,
- 22**
- , 1949–1961, 1966.
- [61] G. M. Begun, G. W. Beall, L. A. Boatner, and W. J. Gregor. Raman spectra of the rare earth orthophosphates. *Journal of Raman Spectroscopy*, **11**(4), 273–278, 1981.
 - [62] L. Popovic, D. de Waal, and J. C. A. Boeyens. Correlation between Raman wavenumbers and P-O bond lengths in crystalline inorganic phosphates. *Journal of Raman Spectroscopy*, **36**(1), 2–11, 2005.
 - [63] E. Silva, A. Ayala, I. Guedes, C. Paschoal, R. Moreira, C.-K. Loong, and L. Boatner. Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates. *Optical Materials*, **29**, 224–230, 2006.
 - [64] E. N. Yurchenko, E. B. Burgina, V. L. Bugakov, E. N. Murav'ev, V. P. Orlovskii, and T. Belyaevskaya. IR and Raman spectra of orthophosphates of rare earth elements from Tb to Lu and Y. *Neorganicheskie Materialy*, **14**(11), 2038–2040, 1978.
 - [65] H. Onoda, H. Nariai, H. Maki, and I. Motooka. Syntheses of various rare earth phosphates from some rare earth compounds. *Materials Chemistry and Physics*, **73**(1), 19–23, 2002.
 - [66] U. Rambabu, N. Munirathnam, T. Prakash, and S. Buddhudu. Emission spectra of $LnPO_4:RE^{3+}$ ($Ln = La, Gd$; $RE = Eu, Tb$ and Ce) powder phosphors. *Materials Chemistry and Physics*, **78**(1), 160–169, 2003.
 - [67] W. Xueyan, Y. Hongpeng, Z. Xiaoqing, H. Guangyan, K. Changhong, P. Chonghong, Y. Byungyong, and P. Cheolhee. The Preparation of $(La,Gd)PO_4:RE^{3+}$ ($RE = Eu, Tb$) by Co-precipitation Method and Their VUV Spectroscopic Properties. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **24**(1), 1–4, 2003.
 - [68] H. Hirai, T. Masui, N. Imanaka, and G. ya Adachi. Characterization and thermal behavior of amorphous rare earth phosphates. *Journal of Alloys and Compounds*, **374**(1-2), 84–88, 2004.
 - [69] S. Lucas, E. Champion, D. Bernache-Assollant, and G. Leroy. Rare earth phosphate powders $RePO_4 \cdot nH_2O$ ($Re = La, Ce$ or Y) II. Thermal behavior. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**(4-5), 1312–1320, 2004.
 - [70] G. Bühler and C. Feldmann. Microwave-Assisted Synthesis of Luminescent $LaPO_4:Ce,Tb$ Nanocrystals in Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**(29), 4864–4867, 2006.

-
- [71] J. Diaz-Guillén, A. Fuentes, S. Gallini, and M. Colomer. A rapid method to obtain nanometric particles of rhabdophane $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*, **427**(1–2), 87–93, 2007.
- [72] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, and M. Férid. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of the monophosphate $\text{LaPO}_4\text{:Eu}(5\%)$. *Journal of Luminescence*, **128**(11), 1777–1782, 2008.
- [73] P. E. Raison, R. Jardin, D. Bouëxière, R. J. M. Konings, T. Geisler, C. C. Pavel, J. Rebizant, and K. Popa. Structural investigation of the synthetic $\text{CaAn}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{An} = \text{Th}$ and Np) cheralite-like phosphates. *Physics and Chemistry of Minerals*, **35**(10), 603–609, 2008.
- [74] P. Savchyn, I. Karbovnyk, V. Vistovskyy, A. Voloshinovskii, V. Pankratov, M. Cestelli Guidi, C. Mirri, O. Myahkota, A. Riabtseva, N. Mitina, A. Zaichenko, and A. I. Popov. Vibrational properties of LaPO_4 nanoparticles in mid- and far-infrared domain. *Journal of Applied Physics*, **112**(12), 124309–1–6, 2012.
- [75] R. Kijkowska, E. Cholewka, and B. Duszak. X-ray diffraction and IR-absorption characteristics of lanthanide orthophosphates obtained by crystallisation from phosphoric acid solution. *Journal of Materials Science*, **38**, 223–228, 2003.
- [76] L. Chunhua, H. Jie, X. Zhongzi, and N. Yaru. Preparation and IR spectra study of rare earth orthophosphates. *Journal of Rare Earths*, **25**, 273–276, 2007.
- [77] D. E. Hobart, G. M. Begun, R. G. Haire, and H. E. Hellwege. Raman spectra of the transplutonium orthophosphates and trimetaphosphates. *Journal of Raman Spectroscopy*, **14**(1), 59–62, 1983.
- [78] C. W. Paschoal, A. P. Ayala, I. Guedes, C. K-Loong, and L. A. Boatner. Raman phonons in RPO_4 crystals. *NASA STI/Recon Technical Report N*, **2**, 92158, 2002.
- [79] E. J. Baran, M. E. Escobar, L. L. Fournier, and R. R. Filgueira. Die Raman-Spektren der Orthovanadate der Seltenen Erden. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **472**(1), 193–199, 1981.
- [80] R. Podor. Raman spectra of the actinide-bearing monazites. *European Journal of Mineralogy*, **7**(6), 1353–1360, 1995.
- [81] C. Santos, E. Silva, A. Ayala, I. Guedes, P. Pizani, C.-K. Loong, and L. A. Boatner. Raman investigations of rare earth orthovanadates. *Journal of Applied Physics*, **101**(5), 053511–(1–5), 2007.

- [82] M. E. Poloznikova and V. V. Fomichev. The vibrational spectra and characteristic features of the orthophosphates of Group I-III elements. *Russian Chemical Reviews*, **63**(5), 399–409, 1994.
- [83] K. Ruschel, L. Nasdala, A. Kronz, J. Hanchar, D. Többsens, R. Skoda, F. Finger, and A. Möller. A Raman spectroscopic study on the structural disorder of monazite-(Ce). *Mineralogy and Petrology*, **105**, 41–55, 2012.
- [84] Y. Hikichi, K. Murayama, H. Ohsato, and T. Nomura. Thermal changes of rare earth phosphate minerals. *Journal of the Mineralogical Society of Japan*, **19**, 117–126, 1989.
- [85] R. C. L. Mooney. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification. *Acta Crystallographica*, **3**(5), 337–340, 1950.
- [86] F. Weigel, V. Scherer, and H. Henschel. *Die Chemie des Promethiums*, volume 4, pages 18–23. Radiochimica Acta, 1965.
- [87] A. Hezel and S. Ross. X-ray powder data and cell dimensions of some rare earth orthophosphates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **29**, 2085–2089, 1967.
- [88] H. Assaaoudi, A. Ennaciri, and A. Rulmont. Vibrational spectra of hydrated rare earth orthophosphates. *Vibrational Spectroscopy*, **25**(1), 81–90, 2001.
- [89] A. Mayence, J. R. G. Navarro, Y. Ma, O. Terasaki, L. Bergström, and P. Oleynikov. Phase identification and structure solution by three-dimensional electron diffraction tomography: Gd-phosphate nanorods. *Inorganic Chemistry*, **53**(10), 5067–5072, 2014.
- [90] A. Mesbah, N. Clavier, E. Elkaim, C. Gausse, I. B. Kacem, S. Szenknect, and N. Dacheux. Monoclinic form of the rhabdophane compounds: $REEPO_4 \cdot 0.667H_2O$. *Crystal Growth & Design*, **14**(10), 5090–5098, 2014.
- [91] H. Assaaoudi and A. Ennaciri. Vibrational spectra and structure of rare earth orthophosphates, weinschenkite type. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **53**(6), 895–902, 1997.
- [92] H. Assaaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, and M. Harcharras. Gadolinium orthophosphate weinschenkite type and phase change in rare earth orthophosphates. *Phase Transitions*, **72**(1), 1–13, 2000.
- [93] N. Dacheux, N. Clavier, and R. Podor. Versatile monazite: Resolving geological records and solving challenges in materials science - Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability. *American Mineralogist*, **98**(5-6), 833–847, 2013.

- [94] R. Gratz and W. Heinrich. Monazite-xenotime thermobarometry: Experimental calibration of the miscibility gap in the binary system CePO_4 - YPO_4 . *American Mineralogist*, **82**, 772–780, 1997.
- [95] R. Gratz and W. Heinrich. Monazite-xenotime thermometry; III, Experimental calibration of the partitioning of gadolinium between monazite and xenotime. *European Journal of Mineralogy*, **10**(3), 579–588, 1998.
- [96] B. van Emden, M. R. Thornber, J. Graham, and F. J. Lincoln. Solid solution behaviour of synthetic monazite and xenotime from structure refinement of powder data. Submitted to “Advances in X-ray Analysis” - Proceedings of the 45th annual X-ray conference, 1997.
- [97] P. Mogilevsky, E. E. Boakye, and R. S. Hay. Solid solubility and thermal expansion in a LaPO_4 - YPO_4 system. *Journal of the American Ceramic Society*, **90**(6), 1899–1907, 2007.
- [98] P. Mogilevsky. On the miscibility gap in monazite-xenotime systems. *Physics and Chemistry of Minerals*, **34**, 201–214, 2007.
- [99] D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, and L. A. Boatner. Monazite- and zircon-type structures of seven mixed $(\text{Ln}/\text{Ln})\text{PO}_4$ compounds. *Inorganica Chimica Acta*, **244**(2), 247–252, 1996.
- [100] Z.-G. Yan, Y.-W. Zhang, L.-P. You, R. Si, and C.-H. Yan. Controlled synthesis and characterization of monazite type monocrystalline nanowires of mixed lanthanide orthophosphates. *Solid State Communications*, **130**(1–2), 125–129, 2004.
- [101] O. Fukunaga and S. Yamaoka. Phase transformations in ABO_4 type compounds under high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, **5**(2), 167–177, 1979.
- [102] J. P. Bastide. Systématique simplifiée des composés ABX_4 ($X=\text{O}^{2-}$, F^-) et évolution possible de leurs structures cristallines sous pression. *Journal of Solid State Chemistry*, **71**, 115–120, 1987.
- [103] D. Errandonea and F. J. Manjón. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX_4 scintillating crystals. *Progress in Materials Science*, **53**(4), 711–773, 2008.
- [104] R. Hay, P. Mogilevsky, and E. Boakye. Phase transformations in xenotime rare-earth orthophosphates. *Acta Materialia*, **61**(18), 6933–6947, 2013.
- [105] R. Lacombe-Perales, D. Errandonea, Y. Meng, and M. Bettinelli. High-pressure stability and compressibility of APO_4 ($A=\text{La}$, Nd , Eu , Gd , Er , and Y) orthophosphates: An X-ray diffraction study using synchrotron radiation. *Physical Review B*, **81**(6), 064113–(1–9), 2010.

- [106] T. Huang, J.-S. Lee, J. Kung, and C.-M. Lin. Study of monazite under high pressure. *Solid State Communications*, **150**(37-38), 1845–1850, 2010.
- [107] E. Bandiello, D. Errandonea, D. Martinez-Garcia, D. Santamaria-Perez, and F. J. Manjón. Effects of high-pressure on the structural, vibrational, and electronic properties of monazite-type PbCrO_4 . *Physical Review B*, **85**, 024108–(1–10), 2012.
- [108] D. Errandonea, S. N. Achary, J. Pellicer-Porres, and A. K. Tyagi. Pressure-induced transformations in PrVO_4 and SmVO_4 and isolation of high-pressure metastable phases. *Inorganic Chemistry*, **52**(9), 5464–5469, 2013.
- [109] F. X. Zhang, J. W. Wang, M. Lang, J. M. Zhang, R. C. Ewing, and L. A. Boatner. High-pressure phase transitions of ScPO_4 and YPO_4 . *Physical Review B*, **80**(18), 184114–(1–7), 2009.
- [110] E. Stavrou, A. Tatsi, E. Salpea, Y. C. Boulmetis, A. G. Kontos, Y. S. Raptis, and C. Raptis. Raman study of zircon-structured RPO_4 ($R = \text{Y, Tb, Er, Tm}$) phosphates at high pressures. *Journal of Physics: Conference Series*, **121**(4), 042016–(1–6), 2008.
- [111] A. Tatsi, E. Stavrou, Y. C. Boulmetis, A. G. Kontos, Y. S. Raptis, and C. Raptis. Raman study of tetragonal TbPO_4 and observation of a first-order phase transition at high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**(42), 425216–(1–7), 2008.
- [112] M. D. Karkhanavala. The syntheses of huttonite and monazite. *Current Science*, **25**, 166–167, 1956.
- [113] J. W. Anthony. Hydrothermal synthesis of monazite. *The American Mineralogist*, **42**, 904, 1957.
- [114] Y. Hikichi, T. Ota, and T. Hattori. Thermal, mechanical and chemical properties of sintered monazite-(La, Ce, Nd or Sm). *Mineralogical Journal*, **19**(3), 123–130, 1997.
- [115] C. Keller and K. Walter. Darstellung, Gitterkonstanten und chemische Eigenschaften einiger ternärer Oxide des Plutoniums, Americiums und Curiums vom Typ $\text{Me}^{\text{I}}\text{IX}^{\text{V}}\text{O}_4$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **27**(6), 1253–1260, 1965.
- [116] F. Weigel and H. Haug. Zur Kenntnis des Curium(III)-phosphats. *Radiochemica Acta*, **4**(4), 227–228, 1965.
- [117] C. Bamberger, R. Haire, H. Hellwege, and G. Begun. Synthesis and characterization of crystalline phosphates of plutonium(III) and plutonium(IV). *Journal of the Less Common Metals*, **97**, 349–356, 1984.

- [118] D. Rai, A. R. Felmy, and R. W. Fulton. Solubility and ion activity product of $\text{AmPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{am})$. *Radiochimica Acta*, **56**, 7–14, 1992.
- [119] C. Thiriet, R. Konings, and F. Wastin. Low temperature heat capacity of PuPO_4 . *Journal of Nuclear Materials*, **344**(1–3), 56–60, 2005.
- [120] D. Bregiroux, R. Belin, P. Valenza, F. Audubert, and D. Bernache-Assollant. Plutonium and americium monazite materials: Solid state synthesis and X-ray diffraction study. *Journal of Nuclear Materials*, **366**(1–2), 52–57, 2007.
- [121] J. G. Pepin, E. R. Vance, and G. J. McCarthy. The crystal chemistry of cerium in the monazite structure-type phase of tailored-ceramic nuclear waste forms. *Materials Research Bulletin*, **16**, 627–633, 1981.
- [122] A. Tabuteau, M. Pagès, J. Livet, and C. Musikas. Monazite-like phases containing transuranium elements (neptunium and plutonium). *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 1315–1317, 1988.
- [123] J.-M. Montel, J.-L. Devidal, and D. Avignant. X-ray diffraction study of brabantite-monazite solid solutions. *Chemical Geology*, **191**(1–3), 89–104, 2002.
- [124] D. B. Kitaev, Y. F. Volkov, and A. I. Orlova. Orthophosphates of tetravalent Ce, Th, U, Np, and Pu with the monazite structure. *Radiochemistry*, **46**, 211–217, 2004.
- [125] X. Deschanel, V. Picot, B. Glorieux, F. Jorion, S. Peugeot, D. Roudil, C. Jégou, V. Broudic, J. Cachia, T. Advocat, C. D. Auwer, C. Fillet, J. Coutures, C. Hennig, and A. Scheinost. Plutonium incorporation in phosphate and titanate ceramics for minor actinide containment. *Journal of Nuclear Materials*, **352**(1–3), 233–240, 2006.
- [126] J.-M. Montel, B. Glorieux, A.-M. Seydoux-Guillaume, and R. Wirth. Synthesis and sintering of a monazite-brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**(12), 2489–2500, 2006.
- [127] P. Raison, S. Heathman, G. Wallez, C. Zvoriste, D. Bykov, G. Ménard, E. Suard, K. Popa, N. Dacheux, R. Konings, and R. Caciuffo. Structure and nuclear density distribution in the cheralite - $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$: studies of its behaviour under high pressure (36 GPa). *Physics and Chemistry of Minerals*, **39**, 685–692, 2012.
- [128] E. Vance, Y. Zhang, T. McLeod, and J. Davis. Actinide valences in xenotime and monazite. *Journal of Nuclear Materials*, **409**(3), 221–224, 2011.
- [129] A. R. Chakhmouradian and R. H. Mitchell. Lueshite, pyrochlore and monazite-(Ce) from apatite-dolomite carbonatite, Lesnaya Varaka complex, Kola Peninsula, Russia. *Mineralogical Magazine*, **62**(6), 769–782, 1998.

- [130] Y. Hikichi and T. Nomura. Melting temperatures of monazite and xenotime. *Journal of the American Ceramic Society*, **70**, C-252–C-253, 1987.
- [131] A. Meldrum and D. Cherniak. Ion beams in the geological sciences. In H. Bernas, editor, *Materials Science with Ion Beams*, volume 116 of *Topics in Applied Physics*, pages 317–343. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [132] X. Deschanel, A. Seydoux-Guillaume, V. Magnin, A. Mesbah, M. Tribet, M. Moloney, Y. Serruys, and S. Peugot. Swelling induced by alpha decay in monazite and zirconolite ceramics: A XRD and TEM comparative study. *Journal of Nuclear Materials*, **448(1-3)**, 184–194, 2014.
- [133] W. Weber. Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **166-167(0)**, 98–106, 2000.
- [134] R. C. Ewing, A. Meldrum, L. Wang, and S. Wang. Radiation-induced amorphization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **39(1)**, 319–361, 2000.
- [135] K. E. Sickafus, R. W. Grimes, J. A. Valdez, A. Cleave, M. Tang, M. Ishimaru, S. M. Corish, C. R. Stanek, and B. P. Uberuaga. Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides. *Nature Materials*, **6(3)**, 217–223, 2007.
- [136] A. Meldrum, L. A. Boatner, and R. C. Ewing. Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates. *Physical Review B*, **56(21)**, 13805–13814, 1997.
- [137] A. Meldrum, L. A. Boatner, and R. C. Ewing. A comparison of radiation effects in crystalline ABO_4 -type phosphates and silicates. *Mineralogical Magazine*, **64(2)**, 185–194, 2000.
- [138] W. J. Weber, R. C. Ewing, and L.-M. Wang. The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon. *Journal of Materials Research*, **9**, 688–698, 1994.
- [139] J. S. Luo and G. K. Liu. Microscopic effects of self-radiation damage in ^{244}Cm -doped LuPO_4 crystals. *Journal of Materials Research*, **16(2)**, 366–372, 2001.
- [140] B. E. Burakov, M. A. Yagovkina, V. M. Garbuzov, A. A. Kitsay, and V. A. Zirlin. Self-irradiation of monazite ceramics: Contrasting behavior of PuPO_4 and $(\text{La,Pu})\text{PO}_4$ doped with Pu-238. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII*, volume 824, pages 219–224. Materials Research Society, MRS Proceedings, 2004.
- [141] F. G. Karioris, K. A. Gowda, and L. Cartz. Heavy ion bombardement of monoclinic ThSiO_4 , ThO_2 and monazite. *Radiation Effects Letters*, **58**, 1–3, 1981.

- [142] T. C. Ehlert, K. A. Gowda, F. G. Kariotis, and L. Cartz. Differential scanning calorimetry of heavy ion bombarded synthetic monazite. *Radiation Effects*, **70**(1), 173–181, 1983.
- [143] L. Nasdala, D. Grambole, J. Götze, U. Kempe, and T. Váczi. Helium irradiation study on zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **161**, 777–789, 2011.
- [144] J. Biersack and L. Haggmark. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nuclear Instruments and Methods*, **174**(1-2), 257–269, 1980.
- [145] J. F. Ziegler, M. Ziegler, and J. Biersack. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **268**(11-12), 1818–1823, 2010.
- [146] M. T. Robinson. Slowing-down time of energetic atoms in solids. *Physical Review B*, **40**, 10717–10726, 1989.
- [147] M. T. Robinson. The temporal development of collision cascades in the binary-collision approximation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **48**(1-4), 408–413, 1990.
- [148] L. Lunéville, D. Simeone, and C. Jouanne. Calculation of radiation damage induced by neutrons in compound materials. *Journal of Nuclear Materials*, **353**(1-2), 89–100, 2006.
- [149] L. Lunéville, D. Simeone, and D. Gosset. A new tool to compare neutron and ion irradiation in materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **250**(1-2), 71–75, 2006.
- [150] C. S. Becquart and C. Domain. Modeling microstructure and irradiation effects. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, **42A**, 852–870, 2011.
- [151] G. H. Kinchin and R. S. Pease. The displacement of atoms in solids by radiation. *Reports on Progress in Physics*, **18**(1), 1–51, 1955.
- [152] M. Norgett, M. Robinson, and I. Torrens. A proposed method of calculating displacement dose rates. *Nuclear Engineering and Design*, **33**(1), 50–54, 1975.
- [153] L. Nasdala, G. Irmer, and D. Wolf. The degree of metamictization in zircon; a Raman spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy*, **7**(3), 471–478, 1995.

- [154] A. M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, L. Nasdala, M. Gottschalk, J. M. Montel, and W. Heinrich. An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **29**, 240–253, 2002.
- [155] D. Bregiroux, O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, V. Serin, R. Podor, and D. Bernache-Assollant. Solid-state synthesis of monazite-type compounds containing tetravalent elements. *Inorganic Chemistry*, **46**, 10372–10382, 2007.
- [156] L. Nasdala, R. Grotzschel, S. Probst, and B. Bleisteiner. Irradiation Damage in Monazite-(Ce): an example to establish the limits of Raman confocality and depth resolution. *Canadian Mineralogist*, **48**(2), 351–359, 2010.
- [157] H. Guan and Y. Zhang. Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal and monoclinic neodymium orthophosphate single-crystal nanowires. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**(3), 781–785, 2004.
- [158] B. Glorieux, M. Matecki, F. Fayon, J. P. Coutures, S. Palau, A. Douy, and G. Peraudeau. Study of lanthanum orthophosphates polymorphism, in view of actinide conditioning. *Journal of Nuclear Materials*, **326**(2-3), 156–162, 2004.
- [159] D. Bregiroux, F. Audubert, T. Charpentier, D. Sakellariou, and D. Bernache-Assollant. Solid-state synthesis of monazite-type compounds $LnPO_4$ ($Ln = La$ to Gd). *Solid State Sciences*, **9**, 432–439, 2007.
- [160] P. Belina, V. Myšková, and P. Šulcová. Comparison of the crystallisation and solid state reaction methods for the preparation of rare-earth orthophosphates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **96**(3), 949–954, 2009.
- [161] N. O. Nuñez, S. R. Liviano, and M. Ocaña. Citrate mediated synthesis of uniform monazite $LnPO_4$ ($Ln = La, Ce$) and $Ln:LaPO_4$ ($Ln = Eu, Ce, Ce + Tb$) spheres and their photoluminescence. *Journal of Colloid and Interface Science*, **349**, 484–491, 2010.
- [162] P. Chen and T.-I. Mah. Synthesis and characterization of lanthanum phosphate sol for fibre coating. *Journal of Material Science*, **32**, 3863–3867, 1997.
- [163] S. Lucas, E. Champion, C. Penot, G. Leroy, and D. Bernache-Assollant. Synthesis and Characterization of Rare Earth Phosphate Powders. *Key Engineering Materials*, **206**, 47–50, 2001.
- [164] S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assollant, and F. Audubert. Rare earth phosphate powders $RePO_4 \cdot nH_2O$ ($Re = La, Ce$ or Y)—Part I. Synthesis and characterization. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**(4-5), 1302–1311, 2004.
- [165] E. E. Boakye, R. S. Hay, P. Mogilevsky, and L. M. Douglas. Monazite coatings on fibers: II, coating without strength degradation. *Journal of the American Ceramic Society*, **84**(12), 2793–2801, 2001.

- [166] K. Rajesh, B. Sivakumar, P. K. Pillai, P. Mukundan, K. G. K. Warriar, and V. R. Nair. Synthesis of nanocrystalline lanthanum phosphate for low temperature densification to monazite ceramics. *Materials Letters*, **58**(11), 1687–1691, 2004.
- [167] E. E. Boakye, P. Mogilevsky, and R. S. Hay. Synthesis of nanosized spherical rhabdophane particles. *Journal of the American Ceramic Society*, **88**(10), 2740–2746, 2005.
- [168] W. Ruigang, P. Wei, C. Jian, F. Minghao, C. Zhenzhu, and L. Yongming. Synthesis and sintering of LaPO_4 powder and its application. *Materials Chemistry and Physics*, **79**, 30–36, 2003.
- [169] R. Kijkowska. Preparation of lanthanide orthophosphates by crystallisation from phosphoric acid solution. *Journal of Materials Science*, **38**, 229–233, 2003.
- [170] L. Bo, S. Liya, L. Xiaozhen, Z. Shuihe, Z. Yumei, W. Tianmin, Y. Sasaki, K. Ishii, Y. Kashiwaya, H. Takahashi, and T. Shibayama. Sol-gel synthesis of monazite-type cerous phosphate for fiber coating. *Journal of Materials Science Letters*, **20**, 1071–1075, 2001.
- [171] K. Rajesh, P. Mukundan, P. K. Pillai, V. R. Nair, and K. G. K. Warriar. High-surface-area nanocrystalline cerium phosphate through aqueous sol-gel route. *Chemistry of Materials*, **16**(14), 2700–2705, 2004.
- [172] A. Rabenau. Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie. *Angewandte Chemie; Wiley VCH*, **97**, 1017–1032, 1985.
- [173] S. Feng and L. Guanghua. Hydrothermal and solvothermal syntheses. In R. Xu, W. Pang, and Q. Huo, editors, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, chapter 4, pages 63–95. Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [174] H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Naused, and M. Haase. Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanomaterials: Particles and fibers of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$, and $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$. *Advanced Materials*, **11**(10), 840–844, 1999.
- [175] Y.-W. Zhang, Z.-G. Yan, L.-P. You, R. Si, and C.-H. Yan. General synthesis and characterization of monocrystalline lanthanide orthophosphate nanowires. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2003**(22), 4099–4104, 2003.
- [176] B. Yan, J. Gu, and X. Xiao. $\text{LnPO}_4\text{:RE}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd}$; $\text{RE} = \text{Eu, Tb}$) nanocrystals: solvo-thermal synthesis, microstructure and photoluminescence. *Journal of Nanoparticle Research*, **12**(6), 2145–2152, 2009.

- [177] C. R. Patra, G. Alexandra, S. Patra, D. S. Jacob, A. Gedanken, A. Landau, and Y. Gofer. Microwave approach for the synthesis of rhabdophane-type lanthanide orthophosphate ($Ln = \text{La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd and Tb}$) nanorods under solvothermal conditions. *New Journal of Chemistry*, **29**(5), 733–739, 2005.
- [178] Y. Hikichi, K. ito Hukuo, and J. Shiokawa. Syntheses of rare earth orthophosphates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **51**(12), 3645–3646, 1978.
- [179] Y. Hikichi. Synthesis of monazite ($R\text{PO}_4$, $R = \text{La, Ce, Nd, or Sm}$) by solid state reaction. *Mineralogical Journal*, **15**(6), 268–275, 1991.
- [180] I.-S. Cho, G. K. Choi, J.-S. An, J.-R. Kim, and K. S. Hong. Sintering, microstructure and microwave dielectric properties of rare earth orthophosphates, RePO_4 ($\text{Re} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Tb, Dy, Y, Yb}$). *Materials Research Bulletin*, **44**(1), 173–178, 2009.
- [181] W. H. Bragg and W. L. Bragg. The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **88**(605), 428–438, 1913.
- [182] G. Will. *Powder Diffraction - The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Springer-Verlag, 2006.
- [183] W. Massa. *Kristallstrukturbestimmung*. Vieweg + Teubner, 7th edition, 2011.
- [184] G. Spieß and T. Klapötke. Einführung in die Raman-Spektroskopie. *Chemie in Labor und Biotechnik*, **49**, 351–353, 1999.
- [185] R. Allmann. *Röntgenpulverdiffraktometrie - Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd edition, 2003.
- [186] V. Pecharsky and P. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2nd edition, 2009.
- [187] C. Hammond. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. IUCR texts on crystallography. Oxford University Press, 3rd edition, 2009.
- [188] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**(2), 65–71, 1969.
- [189] R. W. Cheary and A. Coelho. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, **25**(2), 109–121, 1992.
- [190] R. A. Young, editor. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993.

- [191] A. March. Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestalt bei affiner Deformation. *Zeitschrift für Kristallographie*, **81**, 285–297, 1932.
- [192] W. A. Dollase. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, **19**(4), 267–272, 1986.
- [193] M. Järvinen. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. *Journal of Applied Crystallography*, **26**(4), 525–531, 1993.
- [194] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg + Teubner, GWV Fachverlage GmbH, 2nd edition, 2009.
- [195] R. W. Cheary, A. A. Coelho, and J. P. Cline. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **109**, 1–25, 2004.
- [196] H. P. Klug and L. E. Alexander. *X-ray diffraction procedures*. John Wiley & Sons, 2nd edition, 1974.
- [197] E. Riedel and C. Janiak. *Anorganische Chemie*. De Gruyter, Berlin, Boston, 2011.
- [198] P. Larkin. *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier Inc., 2011.
- [199] H. Naumer and W. Heller, editors. *Untersuchungsmethoden in der Chemie*. Georg Thieme Verlag, 2nd edition, 1990.
- [200] B. Schrader, editor. *Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995.
- [201] J. Weidlein, U. Müller, and K. Dehnik. *Schwingungsspektroskopie - Eine Einführung*. Georg Thieme Verlag, 1982.
- [202] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman. Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics*, **46**(6), 2774–2780, 1975.
- [203] J. R. Ferraro. *Vibrational spectroscopy at high external pressures - The diamond anvil cell*. Academic Press, Inc., 1984.
- [204] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, and G. L. Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42**(7), 075413–(1–7), 2009.
- [205] M. I. Eremets. *High pressure experimental methods*. Oxford University Press, 1996.

- [206] X. Liu. High pressure synthesis and preparation of inorganic materials. In R. Xu, W. Pang, and Q. Huo, editors, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, chapter 5, pages 97–128. Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [207] S. Bhagavantam and T. Venkatarayudu. Raman effect in relation to crystal structure. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, **9(3)**, 224–258, 1939.
- [208] H. Winston and R. S. Halford. Motions of molecules in condensed systems: V. Classification of motions and selection rules for spectra according to space symmetry. *The Journal of Chemical Physics*, **17(7)**, 607–616, 1949.
- [209] W. G. Fateley, N. T. McDevitt, and F. F. Bentley. Infrared and Raman selection rules for lattice vibrations: the correlation method. *Applied Spectroscopy*, **25(2)**, 155–173, 1971.
- [210] T. Hahn, editor. *International Tables for Crystallography*, volume A - Space-group symmetry. Springer, 5th edition, 2006.
- [211] H. G. Scott. The estimation of standard deviations in powder diffraction Rietveld refinements. *Journal of Applied Crystallography*, **16(2)**, 159–163, 1983.
- [212] J.-F. Béarar and P. Lelann. E.s.d.’s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. *Journal of Applied Crystallography*, **24(1)**, 1–5, 1991.
- [213] S. W. Lee, D. Kim, H. J. Won, and W. Y. Chung. Electrical conductivity and defect structure of CeO₂-ZnO system. *Electronic Materials Letters*, **2(1)**, 53–58, 2006.
- [214] S. M. Antao. Crystal-structure analysis of four mineral samples of anhydrite, CaSO₄, using synchrotron high-resolution powder X-ray diffraction data. *Powder Diffraction*, **26(4)**, 326–330, 2011.
- [215] R. Boehler and K. De Hantsetters. New anvil designs in diamond-cells. *High Pressure Research*, **24(3)**, 391–396, 2004.
- [216] R. Boehler. New diamond cell for single-crystal x-ray diffraction. *Review of scientific instruments*, **77(11)**, 115103–(1–3), 2006.
- [217] J. D. Bauer. *Fluoreszenz bei hohen Drücken: Eine neue Methode zur Temperaturbestimmung in Experimenten in Diamantstempelzellen*. PhD thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2012.
- [218] J. Ziegler, J. Biersack, and M. Ziegler. *SRIM, the stopping and range of ions in matter*. SRIM Company, 2008.

- [219] S. Zinkle and C. Kinoshita. Defect production in ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, **251**, 200–217, 1997.
- [220] R. Williford, R. Devanathan, and W. Weber. Computer simulation of displacement energies for several ceramic materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **141**(1–4), 94–98, 1998.
- [221] M. Robinson, N. A. Marks, K. R. Whittle, and G. R. Lumpkin. Systematic calculation of threshold displacement energies: Case study in rutile. *Physical Review B*, **85**, 104105–(1–11), 2012.
- [222] A. Meldrum, L. Boatner, W. Weber, and R. Ewing. Radiation damage in zircon and monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(14), 2509–2520, 1998.
- [223] J. D. Gale. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **93**(4), 629–637, 1997.
- [224] J. D. Gale and A. L. Rohl. The General Utility Lattice Program (GULP). *Molecular Simulation*, **29**(5), 291–341, 2003.
- [225] R. A. Buckingham. The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon. In *Mathematical and Physical Sciences*, volume 168 of *A*, pages 264–283. Royal Society of London, 1938.
- [226] B. Schmidt and K. Wetzig. *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*. Springer Vienna, 2013.
- [227] U. o. C. a. B. Department of Chemistry & Biochemistry. Infrared Spectroscopy: Theory. In *Handbook for Organic Chemistry Lab*, chapter 15, pages 155–164. Hayden-McNeil Publishing Inc, 2011.
- [228] P. C. Hidber, T. J. Graule, and L. J. Gauckler. Citric acid - a dispersant for aqueous alumina suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, **79**(7), 1857–1867, 1996.
- [229] W. Di, X. Wang, and H. Zhao. Synthesis and characterization of $\text{LnPO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Gd, Tb, Dy}$) nanorods and nanowires. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **7**(10), 3624–3628(5), 2007.
- [230] J. Heuser, A. Bukaemskiy, S. Neumeier, A. Neumann, and D. Bosbach. Raman and infrared spectroscopy of monazite-type ceramics used for nuclear waste conditioning. *Progress in Nuclear Energy*, **72**, 149–155, 2014.

- [231] G. Barros, C. C. Santos, A. P. Ayala, I. Guedes, L. A. Boatner, and C.-K. Loong. Raman investigations of rare-earth arsenate single crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**(6), 694–697, 2010.
- [232] C. Babelot. *Monazite-type ceramics for conditioning of minor actinides: structural characterization and properties*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment 182, 2013.
- [233] A. Bukaemskiy, D. Barrier, and G. Modolo. Compressibility and sinterability of CeO₂–8YSZ powders synthesized by a wet chemical method. *Journal of the European Ceramic Society*, **29**(10), 1947–1954, 2009.
- [234] D. C. Barrier. *Characterisation and fabrication of zirconia and thoria based ceramics for nuclear applications*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich JUEL-4188, 2005.
- [235] F. F. Lange. Sinterability of agglomerated powders. *Journal of the American Ceramic Society*, **67**(2), 83–89, 1984.
- [236] C. Babelot, S. Neumeier, A. Bukaemskiy, G. Modolo, H. Schlenz, and D. Bosbach. Conditioning of minor actinides in monazite-type ceramics. In *Proceedings of the First ACSEPT International Workshop*, 2010.
- [237] T. Wiss, J. Hiernaut, J. Colle, E. Maugeri, P. Raison, R. Konings, V. Rondinella, D. Roudil, X. Deschanel, and S. Peugeot. Helium behaviour in nuclear waste materials. In *Atalante 2008: Nuclear fuel cycle for a sustainable future; Montpellier (France)*, volume 40, pages 1–4, 2008.
- [238] G. Pells and D. Phillips. Radiation damage of α -Al₂O₃ in the HVEM: I. Temperature dependence of the displacement threshold. *Journal of Nuclear Materials*, **80**(2), 207–214, 1979.
- [239] F. Lu, Y. Shen, X. Sun, Z. Dong, R. C. Ewing, and J. Lian. Size dependence of radiation-induced amorphization and recrystallization of synthetic nanostructured CePO₄ monazite. *Acta Materialia*, **61**(8), 2984–2992, 2013.
- [240] R. Stoller, M. Toloczko, G. Was, A. Certain, S. Dwaraknath, and F. Garner. On the use of SRIM for computing radiation damage exposure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **310**, 75–80, 2013.
- [241] C. Tamain, F. Garrido, L. Thomé, N. Dacheux, and A. Özgümüs. Structural behavior of β -thorium phosphate diphosphate (β -TPD) irradiated with ion beams. *Journal of Nuclear Materials*, **373**(1-3), 378–386, 2008.

-
- [242] K. Muraishi and T. Fujisawa. Thermal behavior of samarium phosphate monohydrate in the solid state. *Thermochimica Acta*, **130**, 155–164, 1988.
- [243] Y. Hikichi, C. F. Yu, M. Miyamoto, and S. Okada. Mechanical conversion of rhabdophane type $RPO_4 \cdot nH_2O$ ($R = La, Ce, Pr, Nd$ or Sm , $n \approx 1/2$) to the monazite type analogues. *Mineralogical Journal*, **15(8)**, 349–355, 1990.
- [244] R. Kijkowska. Thermal decomposition of lanthanide orthophosphates synthesized through crystallisation from phosphoric acid solution. *Thermochimica Acta*, **404(1-2)**, 81–88, 2003.
- [245] M. Cao, C. Hu, Q. Wu, C. Guo, Y. Qi, and E. Wang. Controlled synthesis of $LaPO_4$ and $CePO_4$ nanorods/nanowires. *Nanotechnology*, **16(2)**, 282–286, 2005.
- [246] L. Karpowich, S. Wilcke, R. Yu, G. Harley, J. Reimer, and L. D. Jonghe. Synthesis and characterization of mixed-morphology $CePO_4$ nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, **180(3)**, 840–846, 2007.
- [247] Y. Wang, C. Wu, and J. Wei. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $LnPO_4:Tb, Bi$ ($Ln = La, Gd$) phosphors under UV/VUV excitation. *Journal of Luminescence*, **126(2)**, 503–507, 2007.
- [248] A. Du, C. Wan, Z. Qu, and W. Pan. Thermal conductivity of monazite-type $REPO_4$ ($RE = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd$). *Journal of the American Ceramic Society*, **92(11)**, 2687–2692, 2009.
- [249] B. Glorieux, J. Montel, and M. Matecki. Synthesis and sintering of a monazite-brabantite solid solution ceramics using metaphosphate. *Journal of the European Ceramic Society*, **29(9)**, 1679–1686, 2009.
- [250] A. Matraszek, I. Szczygieć, L. Macalik, and J. Hanuza. Mechanochemical synthesis of cerium orthophosphate. *Journal of Rare Earths*, **27(4)**, 598–602, 2009.
- [251] A. Matraszek, E. Radomska, and I. Szczygiel. Modified Pechini synthesis of La, Ce , and Pr orthophosphates and characterization of obtained powders. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **103(3)**, 1–7, 2010.
- [252] J. S. Zhu, X. Wang, F. F. Zhang, R. Kang, and Q. Liu. Study on Hydrothermal Synthesis of $LaPO_4:Eu^{3+}$ Materials. *Advanced Materials Research*, **306–307**, 211–214, 2011.
- [253] W. H. Weber, K. C. Hass, and J. R. McBride. Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Physical Review B*, **48**, 178–185, 1993.

- [254] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, and P. Colomban. Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO_2 thin films. *Solid State Ionics*, **149**(1-2), 99–105, 2002.
- [255] Y. Guhel, M. T. Ta, J. Bernard, B. Boudart, and J. C. Pesant. Raman characterization before and after rapid thermal annealing of CeO_2 thin films grown by rf sputtering on (111) Si. *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**(4), 401–404, 2009.
- [256] R. Jardin, C. C. Pavel, P. E. Raison, D. Bouëxière, H. Santa-Cruz, R. J. Koning, and K. Popa. The high-temperature behaviour of PuPO_4 monazite and some other related compounds. *Journal of Nuclear Materials*, **378**(2), 167–171, 2008.
- [257] M. Praeger. Habitus und Formen des NEAT Anhydrits. *Mineralien Magazin LAPIS*, **30**, 31, 2005.
- [258] D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, F. Audubert, and D. Bernache-Assollant. Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO_4 with $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$ or Y . *Journal of the European Ceramic Society*, **26**(3), 279–287, 2006.
- [259] R. S. Hay, E. E. Boakye, and P. Mogilevsky. Transformation plasticity in TbPO_4 and $(\text{Gd},\text{Dy})\text{PO}_4$ orthophosphates during indentation of polycrystalline specimens. *Journal of the European Ceramic Society*, **34**(3), 773–781, 2014.
- [260] R. S. Hay, E. E. Boakye, P. Mogilevsky, G. E. Fair, T. A. Parthasarathy, and J. E. Davis. Transformation plasticity in $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})\text{PO}_4$ fiber coatings during fiber push out. *Journal of the American Ceramic Society*, **96**(5), 1586–1595, 2013.
- [261] M. Giarola, A. Sanson, A. Rahman, G. Mariotto, M. Bettinelli, A. Speghini, and E. Cazzanelli. Vibrational dynamics of YPO_4 and ScPO_4 single crystals: An integrated study by polarized Raman spectroscopy and first-principles calculations. *Physical Review B*, **83**(22), 224302–(1–8), 2011.
- [262] B. Berenblut, P. Dawson, and G. Wilkinson. A comparison of the Raman spectra of anhydrite (CaSO_4) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **29**(1), 29–36, 1973.
- [263] R. S. Hay, G. E. Fair, E. E. Boakye, P. Mogilevsky, T. A. Parthasarathy, and J. Davis. Softening of rare earth orthophosphates by transformation plasticity: possible applications to fiber-matrix interphases in ceramic composites. In D. Singh, D. Zhu, Y. Zhou, and M. Singh, editors, *Design, Development, and Applications of Engineering Ceramics and Composites: Ceramic Transactions*. John Wiley & Sons, 2010.

- [264] R. S. Hay, G. E. Fair, E. E. Boakye, P. Mogilevsky, T. A. Parthasarathy, M. Ahrens, and T. J. Godar. Transmission electron microscopy of rare-earth orthophosphate fibre-matrix interphases that deform by transformation plasticity during fiber push-out. In *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites VI: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. John Wiley & Sons, 2011.
- [265] L. Delaey. *Die kristallographischen Aspekte der martensitischen Umwandlung*, chapter 1, pages 15–34. DGM Informationsgesellschaft, 1986.
- [266] J. W. Christian, G. B. Olson, and M. Cohen. Classification of displacive transformation (what is martensite?). *Colloque C8, supplément au Journal de Physique III*, **5**, C8–3–C8–10, 1995.

Anhang

1 Relevante Charaktertafeln und Korrelationstabellen

Charaktertafeln

C_1 (1)	E					
A	1					

C_2 (2)	E	C_2				
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy		
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz		

D_3 (32)	E	$2C_3$	$2C_2$			
A ₁	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$		
A ₂	1	1	-1	z, R_z		
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, 2xy)(xz, yz)$	

D_6 (622)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$		
A ₁	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$	
A ₂	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B ₁	1	-1	1	-1	1	-1		
B ₂	1	-1	1	-1	-1	1		
E ₁	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E ₂	2	-1	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$	

C_{2h} (2/ m)	E	C_2	i	σ_h			
A _g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy	
B _g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz	
A _u	1	1	-1	-1	z		
B _u	1	-1	-1	1	x, y		

D_{4h} ($4/mmm$)	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(xz, yz)
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

D_{2d} ($\bar{4}2m$)	E	$2S_4$	$C_2(z)$	$2C'_2$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$

T_d ($\bar{4}3m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$
F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
F_1	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)

Korrelationstabellen

C_2 (2)	C_1 (1)
A	A
B _u	A

D_2 (222)	$C_2(z)$ (112)	$C_2(x)$ (211)	$C_2(y)$ (121)
A ₁	A	A	A
B ₁	A	B	B
B ₂	B	B	A
B ₃	B	A	B

D_3 (32)	C_3 (3)	C_2 (2)
$z = x_0$		
A ₁	A	A
A ₂	A	B
E	E	A + B

D_6 (622)	C_6 (6)	D_3 (32)	D_3 (32)	D_2 (222)
$x = y_0$				
A ₁	A	A ₁	A ₁	A
A ₂	A	A ₂	B ₁	B ₁
B ₁	B	A ₁	A ₂	B ₃
B ₂	B	A ₂	A ₁	B ₂
E ₁	E	E	E	B ₂ + B ₃
E ₂	E	E	E	A + B ₁

C_{2h} (2/ m)	C_2 (2)	C_s (m)	C_i (i)
A _g	A	A [']	A _g
A _u	B	A ^{''}	A _u
B _g	A	A ^{''}	A _g
B _u	B	A [']	A _u

D_{4h} ($4/mmm$)	C_{4h} ($4/m$)	D_4 (422)	C_{4v} ($4mm$)	D_{2d} ($\bar{4}2m$)	D_{2d} ($\bar{4}2m$) $x = d_0$	D_{2h} (mmm)	D_{2h} (mmm) $x = d_0$
A_{1g}	A_g	A_1	A_1	A_1	A_1	A_g	A_g
A_{1u}	A_u	A_1	A_2	B_1	B_1	A_u	A_u
A_{2g}	A_g	A_2	A_2	A_2	A_2	B_{1g}	B_{1g}
A_{2u}	A_u	A_2	A_1	B_2	B_2	B_{1u}	B_{1u}
B_{1g}	B_g	B_1	B_1	B_1	B_2	A_g	B_{1g}
B_{1u}	B_u	B_1	B_2	A_1	A_2	A_u	B_{1u}
B_{2g}	B_g	B_2	B_2	B_2	B_1	B_{1g}	A_g
B_{2u}	B_u	B_2	B_1	A_2	A_1	B_{1u}	A_u
E_g	E_g	E	E	E	E	$B_{2g} + B_{3g}$	$B_{2g} + B_{3g}$
E_u	E_u	E	E	E	E	$B_{2u} + B_{3u}$	$B_{2u} + B_{3u}$

D_{2d} ($\bar{4}2m$)	S_4 ($\bar{4}$)	D_2 (222)	C_{2v} ($mm2$) $x = d_0$
A_1	A	A	A_1
A_2	A	B_1	A_2
B_1	B	A	A_2
B_2	B	B_1	A_1
E	E	$B_2 + B_3$	$B_1 + B_2$

T (23)	C_3 (3)	D_2 (222)
A	A	A
E	E	$2 A$
F	$A + E$	$B_1 + B_2 + B_3$

T_d ($\bar{4}3m$)	T (23)	C_{3v} ($3m$)	D_{2d} ($\bar{4}2m$)
A_1	A	A_1	A_1
A_2	A	A_2	B_1
E	E	E	$A_1 + B_1$
F_1	F	$A_2 + E$	$A_2 + E$
F_2	F	$A_1 + E$	$B_2 + E$

2 Verwendete Chemikalien und Probenübersicht

Tab. 1: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co.KG</i>	99,99 %
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co.KG, REacton®</i>	99,5 % (REO)
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co.KG</i>	99,99 %
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co.KG</i>	99,9 %
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co.KG</i>	99,9 % (REO)
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co.KG</i>	99,99 %
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co.KG</i>	99,9 %
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co.KG</i>	99,9 %
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co.KG</i>	99,9 % (REO)
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	<i>MaTeck</i>	99,9 %
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	<i>Alfa Aesar GmbH & Co.KG</i>	99,9 %
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	<i>MERCK, EMSURE®</i>	99,5-100,5 %
H_3PO_4 85 %-ig	<i>MERCK</i>	
NaOH-Plätzchen	<i>MERCK, EMPROVE®</i>	$\geq 98 \%$
NH_4OH 25 %-ig	<i>AppliChem GmbH</i>	
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	<i>MERCK</i>	$> 99,0 \%$
HNO_3 65 %-ig	<i>MERCK, EMSURE®</i> „zur Analyse“	

Tab. 2: Vereinfachte Übersicht der Proben, deren Behandlung (Beh) und Hauptverwendung; bei Synthese (Synth) wird Präzipation P ($\rightarrow$ Kap. 4.1.1) und Hydrothermalsynthese H ($\rightarrow$ Kap. 4.1.2) unterschieden, therm. Beh. nach der Synth. mit $T / ^\circ\text{C}$, bei der sonst. Beh. wird Verpressen (press) mit den zugehör. Presskräften in kN und Anzahl an Aufnah- und Pressvorgängen i , sofern $i \neq 1$, polieren (pol), schleifen (schl) und die Lamellenpräparation (L-Präp) angegeben.

Serie	Probe	Synth	therm. Beh	sonst. Beh	Form	Verwendung
LnPO_4	$\text{Ln} =$ La-Gd	P	— 600 + 1500 600 + 1500		Pulver Pulver Pellet	IR XRD, IR Raman
	$\text{Ln} = \text{Tb}$	P	950	press (35), pol	Pulver	XRD, IR, Raman
	$\text{Ln} = \text{Dy}$	P	730		Pulver	XRD, IR, Raman
		P	—		Pulver	TG-DTA
			550 600		Pulver Pulver	XRD XRD
SmPO_4					Pulver	XRD
			550+(1500/1600)	press (8-60, $i = 1-6$), pol	Pellet	Sinterdichte- Bestimmung
			550+(1500/1600)	press (35/60), schl	DS	Pol-Mikroskopie
			550 + 1600	press (60, $i = 4$), pol	Pellet	Bestrahlung
			550 + 1600	press (60, $i = 4$), L-Präp	Lamelle	Bestrahlung
$\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$	$x = 0-1$	H	1200 1200		Pulver Pellet	XRD REM, Raman
				press (35)	Pulver	IR
$\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$	$x = 0-1$	P	—		Pulver	REM, XRD, IR,
			550 + 1600		Pulver	HP-Raman
			550 + 1600	press (60)	Pellet	REM, Raman

3 Datensätze zu Kapitel 5

Tab. 3: Zellparameter der $LnPO_4$ -Monazite ($Ln = \text{La-Dy}$).

Ln	$r / \text{\AA}$	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$	$V / \text{\AA}^3$
La	1,216	6,8399(6)	7,0799(6)	6,5108(5)	103,265(5)	306,877(42)
Ce	1,196	6,7998(14)	7,0293(14)	6,4729(12)	103,431(13)	300,927(103)
Pr	1,179	6,7683(6)	6,9911(6)	6,4416(5)	103,527(6)	296,344(44)
Nd	1,163	6,7433(5)	6,9608(5)	6,4134(4)	103,660(5)	292,522(35)
Sm	1,132	6,6904(2)	6,8945(2)	6,3707(2)	103,872(2)	285,290(13)
Eu	1,120	6,6694(2)	6,8685(2)	6,3548(2)	103,953(2)	282,516(15)
Gd	1,107	6,6522(3)	6,8472(3)	6,3348(3)	104,001(3)	279,970(23)
Tb	1,095	6,62001(5)	6,81111(5)	6,31657(4)	104,1100(5)	276,219(3)
Dy	1,083	6,59747(7)	6,78657(7)	6,30388(6)	104,1897(8)	273,640(5)

Tab. 4: IR-Bandenlagen $\nu_i(G)$ der $LnPO_4$ -Reihe ($Ln = La-Dy$) mit Monazit-Struktur mit den zugehörigen Ordnungszahlen (Z) und effektiven Ionenradien (r) für $KZ = 9$.

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Z	57	58	59	60	62	63	64	65	66
$r / \text{\AA}$	1,216	1,196	1,179	1,163	1,132	1,120	1,107	1,095	1,083
ν_1	951,71	953,55	956,51	958,85	962,31	964,27	966,34	969,33	970,80
ν_2							490,80	492,58	493,12
$\nu_{3(1)}$	992,48	993,50	997,11	999,79	1003,69	1002,63	1008,82	1010,99	1013,79
$\nu_{3(2)}$	1014,77		1019,33	1023,51	1025,80		1029,87	1028,38	1028,56
$\nu_{3(3)}$	1057,90		1059,10	1060,64	1061,57		1062,26	1068,87	1065,11
$\nu_{3(4)}$	1090,91	1091,94	1094,00	1096,95	1100,94	1104,89	1106,08	1107,38	1109,26
$\nu_{4(1)}$	536,90	537,21	537,95	539,15	540,52	540,70	543,54	545,81	546,01
$\nu_{4(2)}$	561,62	564,02	564,84	566,60	569,05	569,55	572,04	574,92	575,25
$\nu_{4(3)}$	575,50	577,26	577,90	579,14	581,44	581,88			
$\nu_{4(4)}$	619,12	617,97	623,12	623,70	626,34	626,53	632,25	635,05	637,70

Tab. 5: Raman-Bandenlagen $L_n\text{PO}_4$; in Lit. nicht zugeordnet (—), in Lit. nicht beobachtet (○), Fluoreszenzbanden (**fett**).

$L_n(Z)$		La (57)	Ce (58)	Pr (59)	Nd (60)	Sm (62)	Eu (63)	Gd (64)	Tb (65)	Dy (66)
r		1,216	1,196	1,179	1,163	1,132	1,120	1,107	1,095	1,083
[61]	[63]	[83]								
A_g	A_g	100,2	102,2	104,1	105,0	106,7	107,8	107,4	107,8	
A_g/B_g	○	119,8	120,2	121,7	122,0	122,5	123,0	122,4	122,4	
B_g	○	130,7	130,9	131,8	132,1	132,5	131,0	129,9	128,8	
○	○	142,5	140,8		140,1	138,4		140,9		
B_g/A_g	A_g	150,1	150,9	152,2	153,8	155,6	157,1	157,8	158,9	
157 B_g	B_g	152,4	155,5	158,8	162,5	169,7	173,1	176,8		
B_g/A_g	B_g	169,3	172,7	176,8	179,5	179,3	180,2	182,1	181,1	
—	A_g	182,4	176,9		181,0	185,2	188,2	191,1	194,0	
B_g	A_g/B_g	218,5	219,8	223,9	227,6	230,6	233,3	235,9	238,2	
B_g	A_g/B_g	225,5	228,3	233,2	236,4	241,9	243,9	246,9	249,0	
A_g	A_g/B_g	256,9	257,0	260,2	263,3	264,8	265,7	267,6	268,1	
A_g	A_g	271,0	274,2	281,9	285,5	285,8	289,6	293,7	297,3	
○	A_g					295,8	301,0	307,4	312,1	
○	○	394,7	397,7	397,8	398,4	401,9	390,5	403,9	405,7	
B_g	A_g/B_g	412,6	414,5	416,8	418,9	423,3	425,3	427,1	430,1	
A_g	A_g/B_g						390,5			
A_g	A_g/B_g	465,4	466,8	468,6	470,1	472,1	471,6	476,8	476,2	475,3
○	○						502,0			
○	○	537,4	536,2	537,0	518,5	537,7	538,0	538,6	538,9	
A_g	—	559,0	559,4	560,4	537,6	563,7	564,7	566,5	567,2	
○	○	570,9	571,8	571,7	573,1	574,9	575,6	577,0	577,9	
A_g	—	589,1	589,5	591,4	592,4	594,9	595,8	597,9	599,0	
B_g	587 —	618,7	620,2	621,8	623,8	627,4	629,0	632,2	632,5	630,2
A_g/B_g	A_g/B_g						943,2			
○	○	967,1	970,8	973,8	976,8	981,4	988,4	986,5	988,3	986,6
A_g	A_g/B_g	990,9	992,6	994,0	996,2	998,9	1013,2	1003,8	1005,2	
A_g	—	1025,3	1026,3	1028,7	1031,4	1035,3	1034,0	1042,2	1043,8	
B_g	—						1047,0			
○	○	1055,4	1056,2	1058,6	1061,6	1064,8	1068,1	1071,3	1072,2	1069,8
A_g	A_g/B_g	1065,6	1068,3							
—	○	1073,2	1073,3	1075,7	1079,4	1083,5	1091,9	1091,8	1094,3	
B_g	—									

Tab. 6: Kristallstrukturdaten der Monazit-Phasen $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0-0.35$; beachte Folgetabelle 7.

x	0	0.04	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35
	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon
$a / \text{\AA}$	6.69062(5)	6.69442(4)	6.70114(4)	6.70671(4)	6.71242(5)	6.71644(5)	6.72313(4)	6.72748(5)
$b / \text{\AA}$	6.89059(5)	6.89577(4)	6.90401(4)	6.91138(4)	6.91766(5)	6.92199(5)	6.93157(4)	6.93476(5)
$c / \text{\AA}$	6.37273(4)	6.37674(4)	6.38316(4)	6.38839(4)	6.39468(4)	6.39873(4)	6.40414(3)	6.40912(4)
$\beta / ^\circ$	103.8685(5)	103.8480(5)	103.8250(5)	103.8032(4)	103.7909(5)	103.7738(6)	103.7478(4)	103.7354(5)
$V / \text{\AA}^3$	285.2329(35)	285.8144(32)	286.7602(31)	287.5646(29)	288.3723(34)	288.9295(37)	289.8952(28)	290.4571(34)
$\rho / \text{g/cm}^3$	5.71301(7)	5.69186(6)	5.65885(6)	5.63118(6)	5.60361(7)	5.58102(7)	5.55069(5)	5.52824(7)
$\rho_{\text{Gew}}\%$	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	98.67(40)	98.855(39)	98.401(37)
Ln								
x	0.28173(13)	0.28189(14)	0.28181(13)	0.28171(13)	0.28196(13)	0.28117(13)	0.28251(12)	0.28134(13)
y	0.15599(15)	0.15594(15)	0.15581(15)	0.15606(15)	0.15629(15)	0.15685(15)	0.15631(14)	0.15717(14)
z	0.09859(15)	0.09896(15)	0.09896(15)	0.09931(15)	0.09884(16)	0.09849(16)	0.09965(14)	0.09909(15)
P								
x	0.30315(45)	0.30083(48)	0.30050(47)	0.30184(47)	0.30401(47)	0.30278(45)	0.30241(43)	0.30291(44)
y	0.16094(44)	0.16017(46)	0.15891(45)	0.16009(45)	0.15975(45)	0.16327(47)	0.16002(42)	0.16268(44)
z	0.6104(43)	0.60616(45)	0.60641(45)	0.60552(44)	0.60780(45)	0.61192(46)	0.60771(41)	0.61198(43)
$O1$								
x	0.24498(115)	0.24736(116)	0.24403(116)	0.24589(113)	0.24820(115)	0.24670(118)	0.24607(105)	0.24733(111)
y	-0.00180(73)	-0.00350(77)	-0.00424(76)	-0.00431(75)	-0.00224(76)	0.00452(79)	-0.00267(70)	0.00366(74)
z	0.43638(94)	0.43336(100)	0.43379(100)	0.43481(99)	0.43485(98)	0.43531(99)	0.43547(91)	0.43531(92)
$O2$								
x	0.38001(79)	0.37373(82)	0.37378(81)	0.37305(80)	0.37748(81)	0.38170(82)	0.37296(76)	0.38144(78)
y	0.33500(75)	0.33825(79)	0.33713(78)	0.33773(77)	0.33628(78)	0.33616(82)	0.33553(75)	0.33552(76)
z	0.49593(96)	0.49370(101)	0.49526(101)	0.49186(99)	0.49440(100)	0.49912(102)	0.49134(91)	0.49776(94)
$O3$								
x	0.47286(87)	0.47017(79)	0.46931(78)	0.46859(78)	0.47413(78)	0.47162(81)	0.47430(72)	0.47253(75)
y	0.10507(94)	0.10753(97)	0.10788(88)	0.10763(87)	0.10701(88)	0.10454(89)	0.11044(81)	0.10494(83)
z	0.81291(79)	0.80954(74)	0.80884(73)	0.80831(72)	0.80825(74)	0.80893(77)	0.80776(68)	0.80947(72)
$O4$								
x	0.12567(66)	0.13231(67)	0.13209(67)	0.13475(66)	0.13123(66)	0.12082(67)	0.13669(62)	0.12374(63)
y	0.21089(106)	0.21173(97)	0.21720(92)	0.21516(92)	0.21170(106)	0.21371(97)	0.21365(86)	0.21324(101)
z	0.71941(86)	0.72361(79)	0.72189(80)	0.72367(78)	0.72105(89)	0.71134(84)	0.72839(73)	0.71557(89)
$B_{\text{ox}} / \text{\AA}^2$	0.6736(212)	0.6066(214)	0.5909(209)	0.6355(207)	0.8476(216)	0.6616(215)	0.6411(192)	0.6553(203)
R_{exp}	2.625	2.732	2.775	2.867	2.871	2.930	3.032	3.055
R_{wp}	3.063	3.258	3.429	3.559	3.666	3.737	3.747	3.895
R_p	2.425	2.571	2.698	2.800	2.880	2.935	2.969	3.058
R_b	0.620	1.037	0.958	1.109	0.946	0.783	1.248	0.764
GoF	1.167	1.193	1.236	1.241	1.277	1.275	1.236	1.275

Tab. 7: Kristallstrukturdaten der Monazit-Phasen $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,4$ -1; schließt an Tabelle 6 an.

x	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon
$a / \text{\AA}$	6,73399(4)	6,73823(4)	6,74534(4)	6,75546(3)	6,76653(4)	6,77504(5)	6,78789(3)	6,79843(4)
$b / \text{\AA}$	6,94507(4)	6,94768(4)	6,95859(4)	6,97146(4)	6,98431(4)	6,99613(5)	7,01071(3)	7,02395(5)
$c / \text{\AA}$	6,41459(4)	6,41941(4)	6,42565(4)	6,43466(3)	6,44507(4)	6,45275(5)	6,46421(3)	6,47354(5)
$\beta / ^\circ$	103,7097(4)	103,6986(5)	103,6717(4)	103,6300(4)	103,5919(4)	103,5600(5)	103,5101(3)	103,4788(5)
$V / \text{\AA}^3$	291,4505(29)	291,9768(33)	293,0616(32)	294,5086(26)	296,0607(29)	297,3285(37)	299,1062(25)	300,6091(36)
$\rho / \text{g/cm}^3$	5,49771(5)	5,47615(6)	5,44426(6)	5,39440(5)	5,34313(5)	5,29745(7)	5,24321(4)	5,19436(6)
Gew%	98,290(36)	98,465(36)	98,642(43)	98,065(33)	97,840(33)	100,000	97,297(38)	97,178(44)
Ln	0,28214(12)	0,28155(12)	0,28237(13)	0,28211(11)	0,28223(12)	0,28222(12)	0,28198(10)	0,28290(12)
y	0,15717(13)	0,15720(14)	0,15759(14)	0,15789(12)	0,15833(13)	0,15816(14)	0,15896(12)	0,15918(14)
z	0,09968(14)	0,09910(15)	0,09947(15)	0,09965(13)	0,10011(13)	0,10025(16)	0,10048(13)	0,10093(16)
P	0,30331(42)	0,30290(42)	0,30393(40)	0,30276(39)	0,30222(39)	0,29925(45)	0,30197(36)	0,29834(46)
y	0,15999(41)	0,16209(42)	0,16082(42)	0,16131(38)	0,16160(39)	0,15791(46)	0,16058(37)	0,15816(47)
z	0,60942(41)	0,61201(42)	0,61036(41)	0,61051(38)	0,60926(38)	0,60918(47)	0,60939(38)	0,60949(47)
O1	0,24605(104)	0,24799(105)	0,24688(105)	0,24955(95)	0,24956(95)	0,24710(106)	0,24911(90)	0,25078(105)
y	0,00079(70)	0,00376(71)	0,00384(71)	0,00380(66)	0,00499(67)	0,01302(77)	0,00616(69)	0,01617(78)
z	0,43455(88)	0,43528(88)	0,43284(87)	0,43516(80)	0,43310(81)	0,42555(85)	0,43247(81)	0,42263(85)
O2	0,37580(75)	0,38119(75)	0,38044(77)	0,38031(71)	0,37980(72)	0,37427(78)	0,37938(65)	0,37001(80)
y	0,33454(71)	0,33462(73)	0,33326(72)	0,33235(66)	0,33421(67)	0,32944(71)	0,33180(59)	0,32358(72)
z	0,49468(89)	0,49803(90)	0,49706(90)	0,49717(82)	0,49898(83)	0,49990(90)	0,50082(73)	0,49166(90)
O3	0,47355(71)	0,47407(71)	0,47470(81)	0,47393(74)	0,47330(75)	0,46808(76)	0,47380(72)	0,46996(88)
y	0,10623(86)	0,10627(88)	0,10867(88)	0,10804(80)	0,10904(81)	0,10939(97)	0,10970(88)	0,10831(107)
z	0,80875(67)	0,80935(69)	0,80954(76)	0,80798(71)	0,80778(71)	0,80751(75)	0,80730(69)	0,80749(88)
O4	0,13351(60)	0,12371(63)	0,13036(64)	0,12895(56)	0,13169(57)	0,13614(66)	0,12863(54)	0,14585(68)
y	0,21342(94)	0,21411(95)	0,21308(96)	0,21044(88)	0,21259(89)	0,21868(89)	0,21145(76)	0,21818(93)
z	0,72483(72)	0,71495(87)	0,72197(84)	0,72094(69)	0,72319(69)	0,72344(87)	0,71558(71)	0,73217(885)
ges	0,6324(189)	0,6968(196)	0,8194(197)	0,6593(177)	0,7918(182)	1,1015(218)	0,8924(176)	0,9222(214)
$B_{\text{ov}} / \text{\AA}^2$	3,215	3,192	3,271	3,437	3,568	3,629	3,852	3,984
R_{exp}	3,966	4,090	4,327	4,487	4,866	5,472	5,456	7,121
R_{wp}	3,159	3,242	3,407	3,534	3,825	4,271	4,278	5,554
R_p	1,035	0,697	1,043	1,126	1,329	1,760	1,398	3,316
R_B	1,234	1,281	1,323	1,306	1,364	1,508	1,416	1,788
GoF								

Tab. 8: Raman-Bandenlagen der Monazit-Mischkristalle $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0\text{--}0,35$; beachte Folgetabelle 9. Zuordnung aus Literatur gemäß der Endglieder: in Lit. nicht zugeordnet (—), in Lit. nicht beobachtet (◦).

	r	x	1,132	1,135	1,138	1,142	1,145	1,148	1,151	1,154
			0	0,04	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35
[61]	[63]	[83]								
A_g	A_g	A_g	106,5	106,5	106,1	105,9	105,4	105,3	104,9	104,7
A_g/B_g	x	A_g	122,2	122,2	122,0	121,8	121,5	121,5	121,2	121,0
B_g	◦	B_g	131,1	131,1	131,0	130,9	130,7	130,7	130,6	130,5
B_g/A_g	◦	B_g	138,1	138,4	138,5	138,5	138,7	138,6	138,7	138,7
◦	A_g	A_g	155,4	155,3	154,8	154,5	154,0	153,9	153,5	153,2
B_g/A_g	◦	B_g	169,7	169,3	168,5	167,7	166,8	166,5	165,4	164,6
B_g/A_g	B_g	B_g	178,9	178,4	177,5	180,2	176,9	176,4	178,9	178,7
—	A_g	A_g	184,8	184,7	183,8	183,2	182,3	182,1	181,1	180,5
B_g	A_g/B_g	A_g	230,6	230,4	229,8	229,4	228,5	228,5	227,8	227,5
B_g	A_g/B_g	B_g	241,7	241,3	240,0	239,3	238,4	238,3	237,4	236,9
A_g	A_g/B_g	A_g	264,3	264,0	263,4	263,0	262,4	262,3	261,6	261,3
A_g	A_g	A_g	286,6	286,0	284,7	284,5	283,8	282,7	281,1	281,4
A_g	A_g	A_g	297,9	297,2	294,8	295,2	294,7	293,3	290,2	291,1
◦	◦	◦								
B_g	A_g/B_g	B_g	401,5	401,4	401,0	400,8	400,4	400,2	400,0	399,6
A_g	A_g/B_g	A_g	423,1	422,9	422,4	422,0	421,5	421,3	420,7	420,3
<i>CeO₂-Bande</i>										
A_g	A_g/B_g	A_g	471,8	471,8	471,9	471,2	470,9	470,7	470,3	469,9
◦	◦	B_g	518,8	517,1	517,6	517,2	514,9	517,8	517,8	517,4
A_g	A_g	B_g	537,6	537,6	537,5	537,4	537,3	537,3	537,2	537,0
◦	◦	B_g	563,3	563,1	562,8	562,8	562,3	562,2	561,9	561,5
A_g	—	A_g	574,6	574,5	574,3	574,1	573,8	573,7	573,5	573,2
B_g	—	B_g	594,7	594,6	594,3	594,2	593,9	593,8	593,4	593,2
◦	◦	◦						603,6		603,0
A_g/B_g	A_g/B_g	A_g/B_g	627,1	626,8	626,3	625,9	625,3	625,1	624,5	624,1
A_g	A_g/B_g	A_g	981,3	981,2	980,7	980,3	979,7	979,6	978,8	978,4
A_g	—	A_g	998,6	998,2	997,7	997,4	996,9	996,6	996,1	995,7
B_g	—	B_g	1035,0	1034,8	1034,3	1033,9	1033,4	1033,1	1032,5	1031,9
A_g	A_g/B_g	A_g	1064,5	1064,3	1063,7	1063,2	1062,7	1062,5	1061,7	1061,3
◦	◦	B_g								
B_g	—	B_g	1083,2	1082,9	1082,3	1081,8	1081,1	1080,8	1080,1	1079,5

Tab. 9: Raman-Bandenlagen der Monazit-Mischkristalle $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,4-1$; schließt an Tabelle 8 an. Zuordnung aus Literatur gemäß der Endglieder: in Lit. nicht zugeordnet (—), in Lit. nicht beobachtet (o).

	r	1,158	1,161	1,164	1,17	1,177	1,183	1,19	1,196
	x	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
[61]	[63]	[83]							
A_g/B_g	A_g	A_g	104,5	104,2	103,9	103,5	102,9	102,4	101,5
B_g	o	A_g	121,0	120,7	120,5	120,4	120,0	120,0	119,3
o	B_g	o	130,5	130,4	130,4	130,3	130,2	130,5	130,3
o	o	o	138,8	138,8	139,0	139,2	139,3	139,8	140,1
B_g/A_g	A_g	o	153,0	152,7	152,2	151,9	151,4	151,2	150,6
o	B_g	o	164,1	162,9	161,9	160,5	158,6	157,7	155,2
B_g/A_g	B_g	o	178,6	177,4	177,3	177,3	176,0	176,2	175,8
—	A_g	o	180,0	179,3	178,1	177,3	176,0	175,4	171,6
B_g	A_g/B_g	o	227,2	226,7	225,5	224,7	223,5	221,9	219,2
B_g	A_g/B_g	o	236,5	236,2	235,0	234,2	231,8	228,3	227,1
A_g	A_g	o	260,9	260,3	259,8	259,3	258,3	257,7	255,6
A_g	A_g	o	282,6	282,3	280,9	280,9	277,7	274,7	272,2
o	A_g	o	291,9	296,6	299,0	299,0	290,8	287,6	282,7
o	o	o	324,0	326,1	322,9	322,9	321,2	319,9	318,9
B_g	A_g/B_g	o	399,6	399,2	398,9	398,6	397,9	397,4	396,5
A_g	A_g/B_g	o	420,0	419,5	418,8	418,1	416,9	415,3	413,9
<i>CeO₂ Bande</i>									
A_g	A_g/B_g	o	462,7	462,7	463,1	463,2	462,7	463,6	463,6
o	A_g/B_g	o	469,0	469,1	469,3	468,7	467,6	467,1	467,1
o	o	o	517,2	517,2	512,5	517,3	516,6	516,6	520,4
A_g	o	o	536,9	536,8	536,8	536,6	536,4	536,4	536,2
o	o	o	561,9	561,1	561,0	560,8	560,1	559,3	558,5
A_g	—	—	573,1	572,8	572,6	572,3	571,9	571,6	571,0
B_g	—	—	593,3	592,8	592,2	591,5	590,9	590,2	589,2
o	o	o	607,1	603,2	603,2	603,2	601,5	601,2	600,2
A_g/B_g	A_g/B_g	o	623,8	623,4	622,7	622,0	621,2	620,4	619,2
A_g	A_g/B_g	o	978,0	977,5	976,4	975,5	974,1	973,2	969,8
A_g	—	—	995,5	995,1	994,4	994,0	993,1	992,5	991,3
B_g	—	—	1031,7	1031,1	1030,3	1029,5	1028,1	1027,5	1026,5
A_g	A_g/B_g	o	1061,0	1060,5	1059,5	1058,9	1057,6	1056,5	1055,0
o	o	o	1076,5	1076,5	1073,7	1069,9	1069,7	1068,5	1066,7
B_g	—	—	1079,5	1078,5	1077,9	1077,2	1075,8	1074,1	1072,2

Tab. 10: Kristallstrukturdaten der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Monazit-Phasen mit $x = 0,0,8$; r für $KZ = 9$.

x	0	0,2	0,35	0,5	0,65	0,7	0,75	0,8
$r / \text{\AA}$	1,132	1,125	1,119	1,114	1,108	1,106	1,104	1,102
$a / \text{\AA}$	6,69035(4)	6,67673(4)	6,66670(4)	6,65707(6)	6,64616(3)	6,64290(3)	6,63933(3)	6,63707(14)
$b / \text{\AA}$	6,89207(4)	6,87610(4)	6,86391(4)	6,85316(6)	6,83970(4)	6,83609(3)	6,83185(3)	6,82891(14)
$c / \text{\AA}$	6,37219(4)	6,36197(4)	6,35453(3)	6,34756(5)	6,33876(3)	6,33558(3)	6,33268(3)	6,33282(14)
$\beta / ^\circ$	103,8632(4)	103,9084(4)	103,9455(4)	103,9784(6)	104,0210(4)	104,0310(3)	104,0431(3)	104,0595(17)
$V / \text{\AA}^3$	285,2647(3)	283,5141(3)	282,2102(3)	281,0123(4)	279,5699(3)	279,1241(2)	278,6586(2)	278,4802(101)
$\rho / \text{g/cm}^3$	5,71237(6)	5,78777(6)	5,84474(5)	5,90001(9)	5,96116(5)	5,98068(4)	6,00087(4)	6,01601(22)
Gew%	100,000	100,000	100,000	100,000	99,374(105)	98,762(89)	98,747(87)	45,737(297)
L_n								
x	0,28175(15)	0,28143(16)	0,28144(14)	0,28165(17)	0,28146(13)	0,28149(11)	0,28161(11)	0,28144(58)
y	0,15682(16)	0,15669(18)	0,15628(15)	0,15516(19)	0,15474(14)	0,15485(12)	0,15466(12)	0,15738(58)
z	0,09823(17)	0,09764(18)	0,09768(16)	0,09696(20)	0,09695(16)	0,0968(13)	0,09682(13)	0,09795(68)
$B / \text{\AA}^2$	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
P								
x	0,30303(49)	0,30335(52)	0,30589(45)	0,30565(53)	0,30604(42)	0,30368(35)	0,30314(36)	0,30368(145)
y	0,16041(50)	0,16051(53)	0,16238(45)	0,16127(56)	0,16254(43)	0,16347(37)	0,16150(36)	0,14876(166)
z	0,61252(48)	0,61036(51)	0,60961(44)	0,61158(54)	0,61068(43)	0,61318(35)	0,61117(35)	0,61553(156)
$B / \text{\AA}^2$	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
O1								
x	0,24939(129)	0,24298(142)	0,24611(119)	0,24892(145)	0,24823(112)	0,24987(90)	0,24815(90)	0,23291(454)
y	0,00196(85)	0,00068(89)	-0,00125(75)	0,00092(94)	-0,00220(72)	0,00082(61)	0,00024(60)	-0,00227(236)
z	0,43236(104)	0,43228(111)	0,43371(97)	0,43308(117)	0,43843(92)	0,43690(76)	0,43261(75)	0,43739(275)
O2								
x	0,38771(89)	0,37999(95)	0,38054(83)	0,38742(101)	0,38290(80)	0,38327(59)	0,38418(65)	0,37335(235)
y	0,33419(87)	0,33572(91)	0,34037(78)	0,33695(98)	0,34034(76)	0,33731(59)	0,33874(63)	0,31366(235)
z	0,50165(109)	0,49757(115)	0,49782(99)	0,50045(121)	0,50050(94)	0,49996(68)	0,50091(76)	0,48384(267)
O3								
x	0,47752(97)	0,48026(101)	0,47645(91)	0,48054(109)	0,47880(85)	0,47730(62)	0,47361(62)	0,49353(252)
y	0,10836(108)	0,10933(115)	0,10147(97)	0,10834(123)	0,10829(97)	0,11063(73)	0,10109(70)	0,09840(337)
z	0,81477(91)	0,81124(96)	0,81389(83)	0,81345(102)	0,81405(79)	0,81523(60)	0,81378(59)	0,79654(279)
O4								
x	0,12048(71)	0,12033(77)	0,12162(67)	0,12090(83)	0,12070(64)	0,12066(55)	0,12149(54)	0,11182(204)
y	0,20997(120)	0,20684(128)	0,20911(110)	0,20943(134)	0,20958(104)	0,21285(83)	0,20939(84)	0,18537(434)
z	0,71353(100)	0,71427(104)	0,71041(91)	0,71358(111)	0,71196(87)	0,71784(73)	0,71754(71)	0,70787(277)
O5								
$B / \text{\AA}^2$	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
R_{exp}	1,136	1,100	1,074	1,035	0,982	0,892	0,869	0,983
R_{wp}	2,147	2,232	2,001	2,310	1,872	1,649	1,683	3,535
R_p	1,599	1,630	1,469	1,696	1,361	1,217	1,225	2,181
R_B	1,486	1,979	1,490	1,271	1,572	0,672	0,515	1,140
GoF	1,891	2,028	1,864	2,233	1,906	1,848	1,936	3,596

Tab. 12: IR-Bandenlagen $\nu_{i(j)}$ der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Mischkristallreihe mit $x = 0$ -1 und effektiven Ionenradien (r) in neunfacher und achtfacher Koordination der Ln .

x	0	0,2	0,35	0,50	0,65	0,7	0,75	0,8	1
$r_{\text{IX}} / \text{\AA}$	1,132	1,125	1,119	1,114	1,108	1,106	1,104	1,102	
$r_{\text{VIII}} / \text{\AA}$								1,048	1,040
ν_1	962,48	962,56	963,11	963,43	963,88	965,54	966,03		
ν_2					489,77	490,13	490,33		
$\nu_3(1)$	1003,54	1004,84	1005,93	1005,72	1007,09	1008,44	1008,65	1009,32	
$\nu_3(2/3)$	1041,54	1042,62	1043,93	1044,20	1045,30	1046,34	1046,56	1052,20	1052,74
$\nu_3(4)$	1100,12	1101,51	1102,20	1103,11	1104,38	1104,19	1104,64		
$\nu_4(1)$	540,90	540,95	541,50	543,52	542,84	543,96	543,84	524,66	523,00
$\nu_4(2)$	568,01	568,67	568,77	571,65	570,62	571,70	571,65	572,94	578,38
$\nu_4(3)$	581,39	582,19							
$\nu_4(4)$	623,51	624,63	624,88	628,35	627,70	629,91	630,82	630,62	633,63

Tab. 13: Raman-Bandenlagen der $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ -Phasen mit $x = 0-1$; r für Mon mit $KZ = 9$, für Xen mit $KZ = 8$; Zuordnung aus Literatur gemäß der Endglieder: in Lit. nicht zugeordnet (—), in Lit. nicht beobachtet (o).

x		0	0,2	0,35	0,5	0,65	0,7	0,75	0,8	0,8	1
r / A		1,132	1,125	1,119	1,114	1,108	1,106	1,104	1,102	1,040	1,048
[61]	[63]	[83]	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon	Mon	Xen	Xen
A_g	A_g	A_g	107,1	107,3	107,2	107,8	107,6	107,6	107,7	107,3	
A_g/B_g	A_g	A_g	122,9	122,7	122,6	122,9	122,3	122,2	122,3	122,1	
B_g	o	A_g	131,8	131,3	130,6	130,7	129,8	129,5	129,4	129,4	B_{1g}
B_g	o	B_g	138,7	138,5	137,9	137,9	136,5	136,2	135,8	139,7	E_g
B_g/A_g	A_g	A_g	156,0	156,4	156,8	157,6	157,8	157,9	158,1	157,8	
B_g	o	B_g	170,4	172,4	174,2	175,9	177,3	177,5	178,4	178,7	
B_g/A_g	B_g	B_g	179,1	179,5	180,9	182,5	179,6	182,8	183,9	185,8	
—	A_g	A_g	185,6	187,3	188,4	189,7	191,2	191,3	191,8	191,9	B_{1g}
B_g	A_g/B_g	A_g	231,3	233,1	233,6	234,7	236,1	236,1	236,6	235,8	
B_g	A_g/B_g	B_g	242,2	243,5	244,4	245,4	246,5	246,5	247,0	246,6	
A_g	A_g	A_g	265,2	266,0	266,3	266,8	267,2	267,1	267,4	267,2	E_g
A_g	A_g	A_g	286,9	289,2	290,2	291,7	294,0	294,3	294,8	289,3	E_g Rot
A_g	A_g	A_g	298,8	301,4	303,3	305,2	307,9	308,3	309,0	306,9	B_{2g}
A_g/B_g	B_g	B_g	402,0	403,1	403,4	404,2	404,5	404,5	404,8	404,6	
A_g	A_g/B_g	A_g	423,6	425,1	426,1	427,1	427,9	428,3	428,8	428,6	
A_g	A_g/B_g	A_g	472,6	473,2	473,8	474,3	474,7	475,3	475,4	475,0	A_{1g}
o	o	B_g	519,8	520,3	520,3	521,2	521,6	522,0			
A_g	—	A_g	538,1	538,3	538,4	538,8	538,8	539,0	538,9	538,9	
o	o	B_g	563,9	564,7	565,1	565,7	566,1	566,5	566,6	566,6	
A_g	—	A_g	575,2	575,8	576,2	576,8	577,0	577,4	577,6	577,4	E_g
B_g	—	B_g	595,2	596,2	596,6	597,4	597,9	598,3	598,6	598,1	
A_g/B_g	A_g/B_g	A_g/B_g	627,5	628,3	629,1	629,9	630,6	631,2	631,4	631,2	B_{1g}
A_g	A_g/B_g	A_g	981,7	983,5	984,3	985,4	986,3	986,9	987,2	987,2	A_{1g}
A_g	—	A_g	999,2	1000,3	1000,9	1001,8	1002,7	1003,3	1003,4	1003,8	E_g
B_g	—	B_g	1035,4	1037,3	1038,3	1039,6	1040,7	1041,3	1041,8	1041,6	B_{1g}
A_g	A_g/B_g	A_g	1065,0	1066,5	1067,3	1068,3	1069,5	1070,0	1070,4	1070,3	
B_g	—	B_g	1082,0	1085,7	1087,4	1089,3	1091,2	1091,9	1092,3	1092,1	

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

1. H. Schlenz, J. Heuser, A. Neumann, S. Schmitz, D. Bosbach. Monazite as a suitable actinide waste form, *Zeitschrift für Kristallographie*, **228** 113-123, 2013
2. J. Heuser, A. A. Bukaemskiy, A. Neumann, S. Neumeier, D. Bosbach. Raman and Infrared Spectroscopy of Monazite-type Ceramics used for Nuclear Waste Conditioning, *Progress in Nuclear Energy*, **72**, 149-155, 2014

Konferenzbeiträge

Vorträge

1. J. Heuser, H. Schlenz, C. Babelot, S. Schmitz, T. Schuppik, and D. Bosbach. Short-range order investigations of LnPO_4 using Raman spectroscopy, *ATAS-Workshop*, Dresden, Germany, 2012
2. J. Heuser, H. Schlenz, C. Babelot, S. Schmitz, T. Schuppik, and D. Bosbach. Raman spectroscopic Investigations of Monazite-type Ceramics used for Nuclear Waste Conditioning, *Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie*, Freiberg, Germany, 2013
3. A. Neumann, J. Zaddach, J. Heuser, H. Schlenz, L. Peters, D. Bosbach, and G. Roth. Synthesis of monazite-type $\text{Sm}(\text{Ca,Ce})\text{PO}_4$ solid solutions, *EMRS Spring Meeting 2013*, Strasbourg, France, 2013
4. S. Neumeier, F. Brandt, D. Bosbach, A. Bukaemskiy, S. Finkeldei, Y. Arinicheva, J. Heuser, E. Ebert, C. Schreinemachers, A. Wilden, and G. Modolo. Ceramic Waste Forms: Present status and perspectives, *International Conference and exposition on Advanced Ceramics and Composites*, Florida, USA, 2014

Poster

1. J. Heuser, H. Schlenz, and D. Bosbach. Characterization of monazite-type ceramics used for nuclear waste, *International School of Crystallography: The Power of Powder Diffraction*, Erice, Italy, 2011
2. J. Heuser, H. Schlenz, and D. Bosbach. Characterization of synthetic $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ Ceramics used for Nuclear Waste Management, *IUCR 2011*, Madrid, Spain, 2011
3. J. Heuser, H. Schlenz, and D. Bosbach. Characterization of synthetic $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ Ceramics used for Nuclear Waste Management, *Joint Meeting of German Crystallographic Society, German Mineralogical Society and Austrian Mineralogical Society*, Salzburg, Austria, 2011
4. H. Schlenz, J. Heuser, S. Schmitz, and C. Babelot. Raman spectra of Synthetic Orthophosphates used for Nuclear Waste Management, *Joint Meeting of German Crystallographic Society, German Mineralogical Society and Austrian Mineralogical Society*, Salzburg, Austria, 2011
5. J. Heuser, H. Schlenz, G. Modolo, and D. Bosbach. Characterization of synthetic Orthophosphate Ceramics used for Nuclear Waste Management, 494. *WE-Heraeus-Seminar*, Bad Honnef, Germany, 2011
6. J. Heuser, H. Schlenz, and D. Bosbach. Monazite-type ceramics used for nuclear waste management, *EMPG 2012 Conference*, Kiel, Germany, 2012
7. H. Schlenz, J. Heuser and S. Schmitz. Monazite as a suitable host matrix for the safe disposal of actinides, *EMPG 2012 Conference*, Kiel, Germany, 2012
8. J. Heuser, H. Schlenz, and D. Bosbach. Characterization of Sm- & Tb-Orthophosphates used for Nuclear Waste Management, *E-MRS Spring Meeting 2012*, Strasbourg, France, 2012 (**2. Posterpreis**)
9. J. Heuser, H. Schlenz, and D. Bosbach. Characterization of (Sm,Ce)-Orthophosphates used for Nuclear Waste Conditioning, *ATALANTE 2012 - Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles*, Montpellier, France, 2012
10. J. Heuser, A. Bukaemskiy, S. Neumeier, A. Neumann, and D. Bosbach. Raman and IR spectroscopy of Monazite-type Ceramics used for Nuclear Waste Conditioning, *EMRS Spring Meeting 2013*, Strasbourg, France, 2013 (**3. Posterpreis**)
11. J. Heuser, A. Bukaemskiy, S. Neumeier, F. Brandt, H. Schlenz, N. Dacheux, N. Clavier, A. Neumann, A. Hirsch, and D. Bosbach. Raman and IR spectroscopy of Monazite-type Ceramics used for Nuclear Waste Conditioning, *Goldschmidt Conference*, Florence, Italy, 2013

-
12. N. Torapava, S. Neumeier, G. Modolo, J. Heuser, A. Bukaemskiy, J. Dellen, and C. Walther. Immobilization of long-lived iodine after incorporation into apatite matrice, *Goldschmidt Conference*, Florence, Italy, 2013
 13. N. Torapava, S. Neumeier, G. Modolo, J. Heuser, A. Bukaemskiy, J. Dellen, and C. Walther. Immobilization of long-lived iodine after incorporation into apatite matrice, *First Russian Nordic Symposium on Radiochemistry (RNSR)*, Moscow, Russia, 2013
 14. P. Kowalski, Y. Li, G. Beridze, A. Blanca Romero, and J. Heuser. Simulation of Ceramic Materials Relevant for Nuclear Waste Management, *COSIRES – Computer Simulation of Radiation effects in Solids*, Alicante, Spain, 2014
 15. J. Heuser, G. Deissmann, P. Kowalski, A. Neumann, and D. Bosbach. Experimental and Computational Simulation of Radiation Damages, *8th European Summer School on Separation Chemistry and Conditioning as well as Supramolecular, Intermolecular, Interaggregate Interactions*, Bonn, Germany, 2014
 16. Y. Li, P. Kowalski, G. Beridze, A. Blanca Romero, and J. Heuser. Atomistic simulations of monazite-type ceramics, *E-MRS Fall Meeting 2014*, Warsaw, Poland, 2014

Danksagung

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dirk Bosbach, der mir als Doktorvater diese Arbeit am Institut für Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6) ermöglicht hat. Vielen Dank für die Betreuung und für die Unterstützung während meiner Doktorarbeit. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Georg Roth, der sich bereit erklärt hat, Zweitgutachter dieser Arbeit zu sein und sich viel Zeit für Diskussionen genommen hat.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Dr. Guido Deissmann bedanken, der sich in mein Thema eingedacht und intensiv mit mir über die durchgeführten Experimente diskutiert hat sowie mich insbesondere in der Endphase sehr unterstützt hat.

Für ihre Beratung während meiner Arbeit möchte ich auch PD Dr. Giuseppe Molo und Dr. Stefan Neumeier danken.

Dr. Andrey Bukaemskiy danke ich für seine Hilfe bei der Pelletpräparation sowie bei den Sinterdichte-Bestimmungen. Der ehemaligen Kollegin Dr. Carole Babelot danke ich für ihre vorherigen Arbeiten zu Monaziten und den daraus resultierenden Vorkenntnissen.

Dr. Martina Klinkenberg möchte ich meinen Dank aussprechen für die zeitintensive Präzisionsarbeit bei der Herstellung von FIB-Lamellen. Ihr sowie Murat Güngör danke ich zudem für die Hilfe bei REM-Untersuchungen und EDX-Messungen.

Dr. Hilde Curtius, Zaina Papparigas und Katharina Dahmen möchte ich für die vielen IR-Messungen Danke sagen. PD Dr. Hartmut Schlenz und Jakob Dellen danke ich für zahlreiche XRD-Messungen. Fabian Sadowski danke ich für ICP-MS-Messungen sowie Frau Hannelore Lippert (ZEA-2) für ICP-OES-Messungen.

Für die Durchführung von Bestrahlungs-Experimenten an der *emir* Beamline der CEA in Saclay und die interessante Zeit in Frankreich danke ich herzlich Yves Seruys sowie Eric Bordas. Dr. Piotr Kowalski sowie Dr. Yan Li danke ich für die Kooperation bzgl. der Bestimmung von E_d -Werten für die Simulation von Strahlenschäden. Für die anregende Diskussion über Strahlenschäden möchte ich mich bei Dr. Igor Alencar Vellame (Goethe-Universität Frankfurt), Dr. Anne-Magali Seydoux-Guillaume (CNRS, Géosciences Environnement Toulouse) sowie bei Dr. Xavier Deschanel (ICSM, Marcoule) bedanken.

Großer Dank gilt auch Dr. Lars Peters, Dr. Andreas Neumann sowie Antje Hirsch vom Institut für Kristallographie der RWTH Aachen für die Unterstützung und Diskussionen insbesondere über Rietveld-Verfeinerungen. Antje Hirsch danke ich außerdem für TG-DTA-Messungen.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Björn Winkler für die Möglichkeit Hochdruck-Raman-Messungen an der Goethe-Universität Frankfurt durchführen zu können. Dr. Johannes Bauer danke ich, mir die Durchführung dieser Hochdruck-Experimente näher gebracht zu haben und für die gute Zeit in Frankfurt.

Bei Nils Jung vom Steinmann Institut der Universität Bonn möchte ich mich für die Präparation von Dünnschliff-Proben bedanken. Dr. Beate Spiering danke ich für die Möglichkeit Polarisationsmikroskope an der Universität Bonn nutzen zu können.

Darüber hinaus möchte ich allen Kollegen des IEK-6 für die gute Zusammenarbeit ganz herzlich danken. Insbesondere bedanke ich mich jedoch neben kollegialer, auch für freundschaftliche Unterstützung beim „JRT“, Sarah Finkeldei, Dr. Felix Brandt, Dr. Philip Kegler, Christian Schreinemachers und Ralf König.

Dem Team der Zentralbibliothek danke ich für den guten und schnellen Service der Literaturbeschaffung.

Für die schöne Zeit möchte ich auch lieb gewonnenen Kollegen außerhalb des Instituts wie Marina Kleikamp (ZB) und Dr. Anja Thust (Universität Frankfurt) von Herzen danken.

Meinen Freunden Hanna, Anne, Kiwi und Andreas danke ich für ihren Beistand, obgleich gemeinsame Zeit etwas knapp bemessen war.

Meiner Familie, insbesondere meiner Mutter, meinem Bruder sowie meinen Großeltern, danke ich für ihren Rückhalt und dafür, dass sie immer für mich da sind.

Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) (*SCHL 495/3-1*) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) (*02NUK021A*) gefördert.

Band / Volume 265

**Cluster analysis of European surface ozone observations
for evaluation of MACC reanalysis data**

O. Lyapina (2015), 187 pp

ISBN: 978-3-95806-060-9

Band / Volume 266

**Real-time quantification of oxygen isotope exchange between carbon
dioxide and leaf/soil water in terrestrial ecosystems with laser-based
spectroscopy**

L. Gangi (2015), XX, 156 pp

ISBN: 978-3-95806-061-6

Band / Volume 267

**Secondary Uranium Phases of Spent Nuclear Fuel
– CoXnite, USiO₄, and Studtite, UO₄H₂O – Synthesis, Characterization,
and Investigations Regarding Phase Stability**

S. Labs (2015), 153, xlii pp

ISBN: 978-3-95806-063-0

Band / Volume 268

**Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von
Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie**

A. Otto (2015), viii, 272 pp

ISBN: 978-3-95806-064-7

Band / Volume 269

**Energetische und wirtschaftliche Optimierung
eines membranbasierten Oxyfuel-Dampfkraftwerkes**

Y. Nazarko (2015), IV, 337 pp

ISBN: 978-3-95806-065-4

Band / Volume 270

**Investigation of light propagation in thin-film silicon solar cells
by dual-probe scanning near-field optical microscopy**

S. Lehnert (2015), 120 pp

ISBN: 978-3-95806-066-1

Band / Volume 271

**Characterization of soil water content variability at the catchment scale
using sensor network and stochastic modelling**

W. Qu (2015), XVI, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-067-8

Band / Volume 272

Light Absorption and Radiative Recombination in Thin-Film Solar Cells

T. C. M. Müller (2015), ii, 146 pp

ISBN: 978-3-95806-068-5

Band / Volume 273

**Innenbeschichtung poröser Körper mittels Atomlagenabscheidung
zur Redoxstabilisierung anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen**

T. Keuter (2015), XII, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-069-2

Band / Volume 274

Thermochemical Modeling of Laves Phase Containing Ferritic Steels

A. Jacob (2015), 200 pp

ISBN: 978-3-95806-070-8

Band / Volume 275

**Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen:
Benchmarking und experimentelle Umsetzung**

T. Bergholz (2015), vi, 387 pp

ISBN: 978-3-95806-071-5

Band / Volume 276

Pyrochlore as nuclear waste form: actinide uptake and chemical stability

S. C. Finkeldei (2015), IX, 155 pp

ISBN: 978-3-95806-072-2

Band / Volume 277

**Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-
Dünnschichtbatterien**

A. Bünting (2015), v, 151 pp

ISBN: 978-3-95806-073-9

Band / Volume 278

**Keramiken des Monazit-Typs zur Immobilisierung
von minoren Actinoiden und Plutonium**

J. M. Heuser (2015), viii, 212 pp

ISBN: 978-3-95806-076-0

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter
<http://www.zbw1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 278
ISBN 978-3-95806-076-0**

