

RENTGENOWSKIE TECHNIKI DYFRAKCYJNE STOSOWANE W WYSOKOCIŚNIENIOWYCH BADANIACH MATERIAŁÓW POLIKRYSTALICZNYCH

W. Paszkowicz

Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Streszczenie: Komory ciśnieniowe są podstawowym narzędziem służącym do określania struktury ciał stałych w funkcji ciśnienia i temperatury. Wynikiem takich badań wykorzystujących głównie zjawiska dyfrakcji rentgenowskiej są dane o równaniu stanu i strukturalnych przejściach fazowych. W pracy przedstawiono zagadnienia dotyczące proszkowych dyfrakcyjnych metod pomiarowych w warunkach wysokiego ciśnienia i omówiono zasadę konstrukcji komór wysokociśnieniowych przeznaczonych do badań dyfrakcyjnych. Ze względu na własności wiązki synchrotronowej, zaawansowane badania dyfrakcyjne w wysokim ciśnieniu wykonywane są głównie w laboratoriach synchrotronowych. Do pracy dołączono bibliografię dotyczącą metod pomiarowych i zastosowań dyfrakcji rentgenowskich w wysokich ciśnieniach.

X-ray diffraction techniques applied in high-pressure studies of polycrystalline materials.

Abstract: Pressure cells are a basic tool for determination of solid-state structure as a function of pressure and temperature. Such investigations provide data on equations of state and structural phase transitions. In the present paper, issues concerning the X-ray-diffraction-based powder-diffraction measurement techniques applied for samples submitted to high-pressures as well as the construction principles of the high-pressure cells used in diffraction studies are presented. A bibliography concerning measurement methods and applications of high-pressure X-ray diffraction is included.

1. Wstęp

Strukturalne badania ciśnieniowe dostarczają informacji o materiałach ważnych dla wielu dziedzin nauki i techniki. Rentgenowskie metody takich badań rozwijane są od lat dwudziestych XX w. - tematyką tą zajmowali się m.in. laureaci nagrody Nobla, Linus Pauling i William Bridgman. Informacje o ich wykorzystaniu w naukach przyrodniczych oraz o historii i perspektywach rozwoju dyfrakcji w wysokich ciśnieniach można znaleźć w publikacjach wymienionych w Tabeli 1.

Obiektem badań ciśnieniowych mogą być polikryształy, a także monokryształy - w zakresie, w którym nie ulegają zniszczeniu w wyniku działania ciśnienia i naprężeń w komorach ciśnieniowych. Możliwe jest monitorowanie reakcji chemicznych *in situ* i obserwacja wzrostu monokryształów pod ciśnieniem. Jako przykład może służyć proces wzrostu kryształów nadprzewodnika MgB_2 [1, 2]). Własności strukturalne materiałów w wysokich ciśnieniach badane są *in situ* w odpowiednich komorach ciśnieniowych. Ze względu na specyficzne wymagania dotyczące metod ciśnieniowych^a zasadnicze znaczenie w badaniach ma wykorzystanie promieniowania synchrotronowego.

Tabela 1. Dyfrakcyjne badania ciśnieniowe w naukach przyrodniczych (wymieniono głównie przykładowe prace monograficzne i przeglądowe).

Dziedzina	Literatura
Historia metody	[3-16]
Fizyka ciała stałego	[17-21]
Nauki podstawowe	[8, 22]
Biologia	[22, 23]
Mineralogia	[9, 24-28]
Geologia	[26, 29-37]
Budowa geologiczna planet	[38]
Krystalografia	[12, 39, 40]
Krystalochemia	[30, 39]
Krystalografia makromolekularna	[41]
Materiałoznawstwo	[8, 10, 22, 31, 42]
Własności magnetyczne materiałów	[43]
Nanomagnetyzm	[44]
Gęstość ładunku	[45]
Przejścia fazowe i diagramy fazowe	[46-49]
Synteza nowych materiałów	[50-57]

^a Z powodu małych wymiarów próbki wymagana jest kolimacja wiązki lub jej zogniskowanie na próbce, a energia kwantów musi być wysoka (co najmniej kilkanaście keV) - taka, by absorpcja promieniowania przez ściany komory była niewielka.

Zwiększanie ciśnienia powoduje w kryształach różnego rodzaju zmiany. Pod wpływem ciśnienia wiązania chemiczne ulegają skróceniu, maleje objętość komórki elementarnej, mogą wystąpić istotne zmiany struktury krystalicznej i elektronowej, rodzaju wiązania chemicznego, struktury defektowej itp. Jednocześnie amplituda drgań atomowych maleje, co skutkuje m.in. osłabieniem procesów dyfuzji. Stopniowe zmiany objętości z ciśnieniem dla danej fazy krystalicznej opisywane są równaniami stanu. Zmiana ciśnienia może prowadzić do przejść fazowych (objawiających się niejednokrotnie m.in. modyfikacją liczby koordynacyjnej atomów składowych), indukować reakcje chemiczne oraz wpłynąć na szybkość reakcji, temperaturę topnienia, i na stopień uporządkowania atomów. W punktach przejść fazowych względna zmiana objętości może sięgać kilkunastu procent.

W badaniach dyfrakcyjnych wykorzystuje się głównie dwie kategorie komór ciśnieniowych: komory z kowadłami diamentowymi (*diamond-anvil cells*, w skrócie DAC) oraz komory z dużymi kowadłami (*large-anvil cells*, w skrócie LAC). Konstrukcja komór była stale udoskonalana, dzięki czemu stopniowo osiągnano coraz wyższe ciśnienia.

Badania w ciśnieniach statycznych koncentrują się zwykle w zakresie ograniczonym do kilkudziesięciu GPa, w niektórych ośrodkach synchrotronowych osiągane są warunki ciśnieniowo-temperaturowe występujące w centrum kuli ziemskiej (ok. 360 GPa, ok. 6000 K). Ostatnio przedstawiono nową metodę, mającą zastosowanie do nanokryształów polega ona na podwyższaniu temperatury nanorurek^b lub innych podobnych obiektów (zob. np. Ref. [58]) zawierających wewnątrz badany materiał. Można w ten sposób uzyskać ciśnienie do kilkudziesięciu GPa. Istnieją metody udarowe (dynamiczne) pozwalające uzyskać bardzo wysokie ciśnienie przez krótki okres czasu (rzędu 1 ms) - omówienie ich wykracza poza zakres niniejszej pracy.

Technika ciśnieniowa charakteryzuje się specyficznymi trudnościami i ograniczeniami związanymi z niewielkimi rozmiarami próbki, absorpcją promieniowania w ścianach komory, obecnością naprężeń ścinających w preparacie (tzw. niehydrostatyczność przyłożonego ciśnienia), z ograniczeniami dostępnego zakresu kątowego lub energetycznego, oraz z występowaniem gradientu ciśnienia i/lub temperatury wewnątrz komory.

2. Eksperymenty dyfrakcyjne w wysokich ciśnieniach: informacje ogólne

Układ pomiarowy przeznaczony do eksperymentów dyfrakcyjnych w wysokich ciśnieniach zawiera kilka podstawowych elementów: układ optyki rentgenowskiej (filtry, monochromator, kolimatory), komorę ciśnieniową, detektor oraz oprogramowanie do zbierania danych i ich analizy.

W pomiarach materiałów polikrystalicznych można wykorzystywać promieniowanie polichromatyczne (metoda

energodypersyjna) lub monochromatyczne (metoda kąto-dydispersyjna). W pierwszym z tych przypadków wykorzystuje się polichromatyczne ("białe") promieniowanie generowane przez synchrotron. W drugim przypadku stosowana jest jedna długość fali wybrana z widma promieniowania synchrotronowego. Do analizy wyników tych metod stosuje się, odpowiednio, równanie Bragga w postaci:

$$2d \sin\theta = 2K/E,$$

gdzie $\theta = \text{const}$, $K=6.199 \text{ keV} \times \text{\AA}$, lub w postaci:

$$2d \sin\theta = \lambda,$$

gdzie $\lambda = \text{const}$.

W powyższych zależnościach d = odległość między płaszczyznami, θ = kąt padania wiązki względem płaszczyzny krystalograficznej, λ = długość fali promieniowania rentgenowskiego, E = energia odpowiadająca tej długości fali.

Metoda energodypersyjna została opracowana w 1968 r. w USA przez Giessena i Gordona [59, 60], i niezależnie w Polsce przez Burasa i współpracowników [61]. Jej zaletą jest brak elementów ruchomych w układzie i dobra statystyka zliczeń. Do wad można zaliczyć niską rozdzielczość i praktyczną niemożność pełnej analizy strukturalnej (ponieważ występują istotne trudności z analizą natężeń refleksów związane m.in. z wpływem absorpcji na natężenie wiązki ugiętej). Widma energetyczne, otrzymywane w metodzie energodypersyjnej mają bogatą strukturę. Zawierają składowe dyfrakcyjne i spektralne, tzn. refleksy dyfrakcyjne, których położenie zmienia się z ciśnieniem oraz efekty fluorescencyjne od pierwiastków wchodzących w skład preparatu (energia fluorescencji marginalnie zależy od ciśnienia). Dobrze widoczne są też progi absorpcji pochodzące od pierwiastków składowych o dużej liczbie atomowej.

Pomiary kąto-dydispersyjne są bardziej czasochłonne, jednak istotną ich zaletą jest wysoka rozdzielczość i możliwość prowadzenia pełnej analizy strukturalnej. Do zbierania danych stosowane są najczęściej detektory pozycyjne. Obróbka danych z takich detektorów jest pracochłonna (konieczność eliminacji wpływu aberacji geometrycznych), jednak umożliwiają one obserwację struktury pierścieni debajowskich, które niosą dodatkowe informacje (tekstura, wielkość ziaren w fazach składowych). W pomiarach kąto-dydispersyjnych widoczne są nie tylko oczekiwane efekty dyfrakcyjne pochodzące od próbki, ale i od kowadeł (diament), gasketu, ośrodka przenoszącego ciśnienie i mono- lub polikrystalicznego wzorca odanego do badanego materiału. Na zwykły obraz dyfrakcyjny mogą nałożyć się linie Koszela generowane w monokrystalicznych kowadłach (obserwowano je np. w Ref. [62]. Pojawianie się tego rodzaju efektów przedyskutowano w Ref. [63]).

^b Metoda ta wykorzystuje zjawisko anizotropii rozszerzalności termicznej - obserwuje się kontrakcję nanorurek ze wzrostem temperatury; skutki następującego wzrostu ciśnienia można obserwować np. w mikroskopie elektronowym (efekt grzania wywołanego przez wiązkę elektronów).

Na niektórych nowoczesnych stanowiskach pomiarowych dostępne jest szybkie przełączanie z kątowodispersyjnego na energo-dispersyjny tryb pracy i odwrotnie, co znacznie zwiększa możliwości badawcze. Udostępnienie takiej opcji jest technicznie trudne ze względu na złożoność konfiguracji aparatury pomiarowej i konieczność zapewnienia najwyższej precyzji ustawienia, oraz stabilności i powtarzalności pozycji elementów układu.

Wartość ciśnienia w komorze wyznaczana jest z pomocą wzorca wewnętrznego lub zewnętrznego - wykorzystuje się często dyfrakcję od wzorca (złoto [64], NaCl [65]) lub - dla DAC - luminescencję (materiałem takiego wzorca są zwykle mikrokryształy rubinu [66, 67, 68]).

W badaniach ciśnieniowych dąży się do uzyskania warunków hydrostatycznych w komorze poprzez użycie odpowiedniego ośrodka przenoszącego ciśnienie. Jednak w wysokich ciśnieniach większość ciekłych substancji krystalizuje, w związku z czym utrzymanie hydrostatyczności ze wzrostem ciśnienia staje się trudne. W komorach DAC, dla ciśnień nie przekraczających 10 GPa nadaje się jako ośrodek odpowiednia mieszanka alkoholu etylowego i metylowego. W ciśnieniach wyższych często stosuje się pierwiastki gazów szlachetnych.

W następnych podrozdziałach przedstawiono podstawowe zasady pomiarów dyfrakcyjnych w wysokim ciśnieniu. Bardziej szczegółowe informacje w tej dziedzinie dostępne są w literaturze (zob. Tabela 2).

3. Generowanie ciśnienia

3.1. Komora z kowadłami diamentowymi

Komora z kowadłami diamentowymi jest urządzeniem szerzej znanym od roku 1959 [69, 70] - umożliwia ona przyłożenie wysokiego ciśnienia do próbki umieszczonej pomiędzy płaskimi powierzchniami dwóch naturalnych diamentów (zob. przykłady komór firm Diacell i Danvils na Rys. 1-3). Niektóre rodzaje takich komór mają niewielką średnicę (rzędu 2 cm, zob. Rys. 3) i można je łatwo montować w dowolnych uchwytach. Łączna liczba działających na świetle komór DAC oceniana jest na 5000 (za Ref. [12] na podstawie danych Erika Van Valkenburga). Wybór diamentu jest optymalny z powodu jego własności mechanicznych i nieznacznej absorpcji wysokoenergetycznych promieni rentgenowskich. Powierzchnie ściskające diamentów są niewielkich rozmiarów, zwykle ich średnica jest rzędu 0.3-0.5 mm, co umożliwia uzyskanie umiarkowanie wysokich ciśnień (na Rys. 4. pokazano kowadło o rozmiarach powierzchni ściskającej 0.3 mm). Pomysł wykorzystania komory diamentowej został udoskonalony w 1962 przez Alвина Van Valkenburga [71], który umieścił pomiędzy kowadłami tzw. gasket (cienka blaszka metalowa z małym otworem, w którym montowany jest kryształ), a następnie przez Bassetta i Takahashiego (1967), którzy zaproponowali zastosowanie lasera do grzania lub wygrzewania kryształu (zob. Ref. [87]). W późniejszych latach wprowadzono profilowaną powierzchnię ściskającą, co pozwoliło na uzyskanie ciśnień wyższych niż w przypadku płaskich powierzchni.

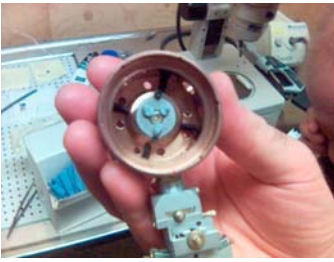
Gaskety wykonuje się najczęściej z inconelu, stali, wolframu, molibdenu, renu czy berylu. Od wyboru materiału zależy geometria pomiaru i zakres badanych ciśnień. Wyżej wspomniane zastosowanie lasera powoduje, że (w przeci-

wieństwie do metody grzania całej komory) nie ma ryzyka przegrzania i uszkodzenia kowadeł. Promienie lasera absorbowane są głównie w badanym obiekcie, który ma małe rozmiary, a ciepło sprawnie odprowadzane jest z próbki przez kowadła będące dobrym przewodnikiem cieplnym. Na przykład w pracy [72] uzyskano temperaturę 6000 K (przy ciśnieniu 200 GPa) w czasie syntezy azotku boru w komorze DAC.

Przed właściwą operacją przykładania ciśnienia wykonuje się zwykle preindentację gasketu polegającą na kontrolowanym zaciśnięciu kowadeł na gaskecie w taki sposób, aby nastąpiła około pięćdziesięcioprocentowa redukcja jego grubości z początkowej wartości zawierającej się najczęściej w granicach od 50 μm do 400 μm . Następnie komora zostaje otwarta i w centrum powstałego wgłębienia wykonuje się otwór (aperturę), w którym zostaje umieszczona próbka i ośrodek przenoszący ciśnienie (np. wspomniana wyżej mieszanka alkoholi lub olej silikonowy). (Widok gasketu i komory w trakcie ważniejszych czynności przygotowawczych zilustrowano na Rys.5-7.) Następnie komora zostaje ponownie zamknięta i prowadzone są kolejne pomiary dyfrakcyjne w coraz wyższych ciśnieniach poczynając od atmosferycznego, z bieżącą kontrolą wartości ciśnienia z pomocą wewnętrznego wzorca dyfrakcyjnego (np. NaCl) lub luminescencyjnego (np. rubin). Kształt linii luminescencyjnej rubinu (dublet) zilustrowano na Rys. 8 i 9). Stała obserwacja tak położenia jak i kształtu tej linii jest podstawowym elementem eksperymentu z komorą DAC.

Tabela 2: Bibliografia w dziedzinie technik dyfrakcyjnych w wysokim ciśnieniu (wymieniono głównie przykładowe prace monograficzne i przeglądowe).

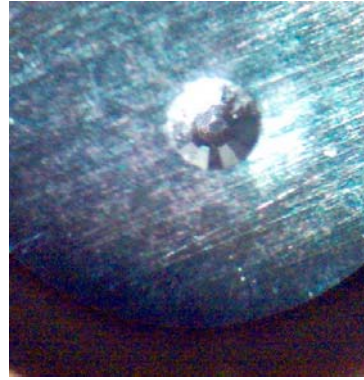
Informacje ogólne i bibliografia	[4,7,19,26,73]
Dyfrakcyjne badania ciśnieniowe z wykorzystaniem wiązek synchrotronowych	[36,74-77]
Synchrotronowe linie pomiarowe do badań w ciśnieniu	[13,16]
Synchrotronowe linie pomiarowe przeznaczone do dyfrakcyjnych badań w wysokich ciśnieniach	[13]
Dyfrakcja rentgenowska w wysokim ciśnieniu w warunkach niehydrostatycznych	[25,78]
Komory typu LAC: konstrukcja	[13,16,19,30,36,73,79]
Komory typu LAC: stosowanie	[16,19]
Komory typu DAC: konstrukcja	[4,13,14,16,19,27,30,36,80,81]
Komory typu DAC: stosowanie	[4,80,81,13,16,19]
Energodispersyjna dyfrakcja synchrotronowa	[16,82,83]
Rozkład ciśnienia i temperatury wewnątrz komór ciśnieniowych różnego rodzaju	[13]
Rubin jako wzorzec ciśnienia	[66,67,68,84]
Komory typu DAC: wykorzystanie laserów do ogrzewania preparatu	[36,85-88]
Przejścia fazowe jako wzorce ciśnienia	[64,65,73]
Perspektywy rozwoju komór ciśnieniowych	[89]
Równania stanu	[4,90]
Kompresja udarowa ciał stałych	[91]
Rola metod <i>ab initio</i>	[92]



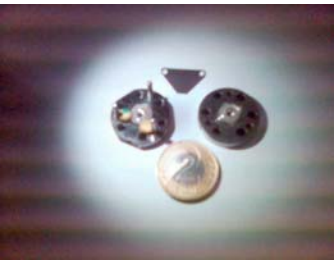
Rys. 1. Tylna ściana komory (Diacell) z kowadłami diamentowymi. W dolnej części widoczny mały goniometr mocujący komorę.



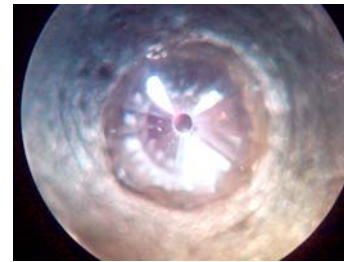
Rys. 2. Otwarta komora z kowadłami diamentowymi (Diacell).



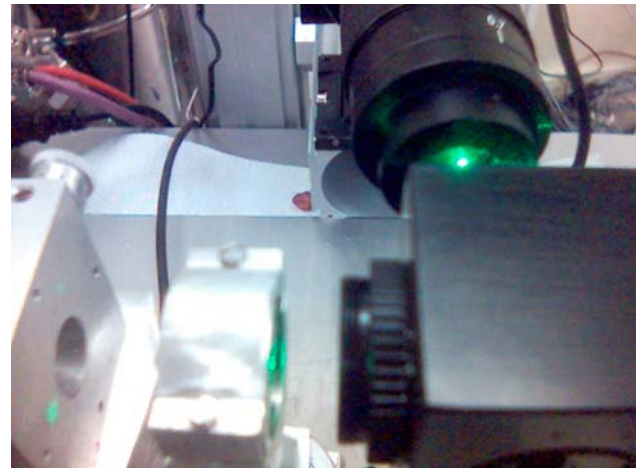
Rys. 7. Gasket metalowy po indentacji przygotowany do operacji zamykania komory i przykładania wysokiego ciśnienia.



Rys. 3. Miniaturowa komora diamentowa (Danvils) w stanie rozłożonym. U góry widoczny jest gasket z dwoma otworami w rogach przeznaczonymi na przewodnice. Monetę dwuzłotową pokazano dla porównania rozmiarów.



Rys. 4. Kowadło diamentowe zamontowane w komorze (przyklejone za pomocą żywicy epoksydowej). Średnica widocznego w środku fotografii wierzchołka diamentu (powierzchnia ściskająca) wynosi 0.3 mm.



Rys. 8. Pomiar ciśnienia poprzez określenie długości fali luminescencji kryształu rubinu umieszczonego w komorze DAC razem z badanym materiałem (linia pomiarowa I711, MAXlab, Lund). W prawym górnym rogu rysunku widoczne jest źródło laserowe (łącznie z jasnozielonym punktem (rozproszona wiązka laserowa)). W dolnej części rysunku widoczne są (od lewej do prawej) wylot wiązki rentgenowskiej (zamknięty w trakcie pomiaru ciśnienia), uchwyt miniaturowej komory ciśnieniowej (komora jest niewidoczna) i wsuwane na czas pomiaru luminescencji zwierciadło optyczne kierujące wiązkę laserową na badany kryształ).



Rys. 5. Redukcja odległości pomiędzy kowadłami dla miniaturowej komory ciśnieniowej (Danvils). Zmiana odległości kowadł o kilka mikrometrów dokonywana jest poprzez dokręcenie trzech (w danym przypadku) śrubek o kąt kilku stopni.



Rys. 6. Zwykły mikrometr zamocowany do bloku metalu w celu umożliwienia pomiaru miniaturowej grubości komory ciśnieniowej z precyzją ok. 1 μm .



Rys. 9. Kształt linii luminescencyjnej rubinu: prawidłowy (a) i nieprawidłowy (b). Znaczne poszerzenie i nieregularny kształt świadczą o znacznych naprężeniach w kryształach rubinu w przypadku (b).

Od wymiarów apertury, rodzaju materiału i grubości gasketu zależy zakres dostępnych ciśnień - proces ściskania komory można kontynuować, dopóki apertura ma regularny kształt a kowadła nadmiernie się do siebie nie zbliżą. Najwyższe ciśnienia osiągnięto w eksperymentach, w których wymiary otworu zawierały się w zakresie pojedynczych dziesiątek mikronów. Liczba ta pokazuje, że precyzja pozycjonowania elementów komory i lasera musi być niezwykle wysoka (rzędu 1 μm w translacjach i 1 mdeg w rotacjach, zob. Ref. [88]).

Warto dodać, że technicznie możliwe jest przeprowadzenie badań porównawczych poprzez wykonanie w gaskecie kilku apertur i umieszczenie w nich różnych kryształów [93], jednak taka metoda pomiarowa ma pewne wady i nie jest w praktyce szeroko stosowana.

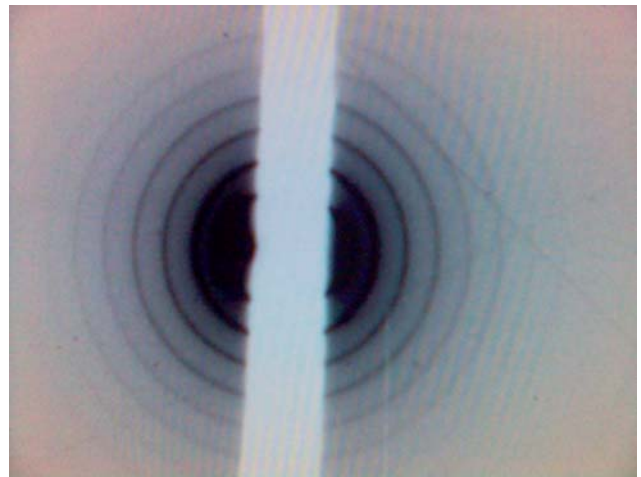
Rysunek 10 przedstawia przykładowy dwuwymiarowy dyfraktogram polikryształu behenianu srebra w ciśnieniu w 7 GPa. Materiał ten charakteryzuje się dużą wartością parametru sieciowego i regularnym rozmieszczeniem licznych dyfrakcyjnych linii niskokątowych, przez co stosowany bywa - w ciśnieniu atmosferycznym - jako wzorzec pozycji refleksów w obszarze bardzo niskich kątów dyfrakcji. Dostrzec można sześć początkowych linii dyfrakcyjnych (dwie następne mają śladowe natężenie). Widoczny jest pionowy cień od przesłony zabezpieczającej detektor przed uszkodzeniem przez wiązkę pierwotną.

3.2. Komory typu LAC

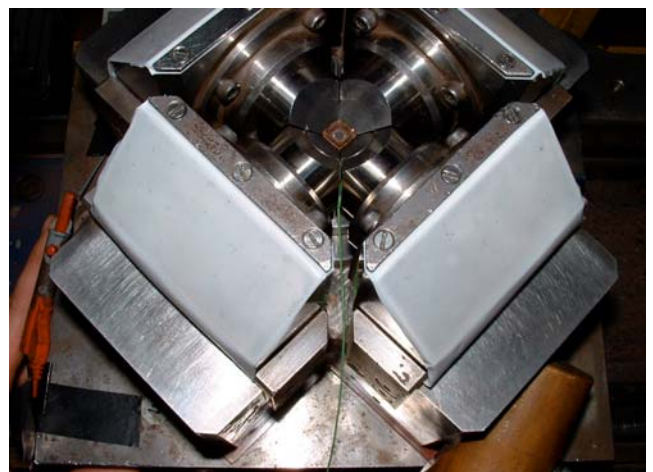
W badaniach metodami dyfrakcyjnymi stosuje się alternatywnie komory typu LAC, w których montuje się znacząco większe próbki niż w komorach z kowadłami diamentowymi. W komorach takich kowadła (dwa do ośmiu) najczęściej wykonane są z odpowiednich stopów metali (np. na bazie wolframu), niekiedy z lekkich wytrzymałych materiałów takich jak spiekany polikrystaliczny diament [28]. Zakres ciśnień jest znacznie niższy - nie przekracza 5-40 GPa (50 - 400 kbar). Zaletą takich komór jest nie tylko fakt, że ilość materiału badanego jest znacznie większa, ale i dokładniejsze sterowanie ciśnieniem i temperaturą (warto też zauważyć, że, jak pokazały testy doświadczalne komór LAC, wartości gradientu temperatury w obszarze próbki są stosunkowo niewielkie, a wartości gradientu ciśnienia są zanedbywalnie małe w obszarze zajmowanym przez badany kryształ).

W przypadku komory typu LAC rolę gasketu i w pewnym zakresie rolę ośrodka przenoszącego ciśnienie przejmuje kontener zbudowany z odpowiedniego materiału (zazwyczaj w kształcie wielościanu - jego kształt jest określony przez geometrię kowadeł danej komory), w którego centrum umieszcza się próbkę lub (zwykle osiowo) kilka próbek w sposób zilustrowany na Rys. 11 i 12 dla prasy typu MAX80 i na Rys. 13 i 14 dla niedawno zainstalowanej w Hasyłab i opisananej w pracy [94] prasy MAX200x. W komorach typu LAC próbki umieszczane są w postaci kilku warstw w cylindrycznym pojemniku i można badać je kolejno w wybranych warunkach ciśnieniowych sterując położeniem prasy. Jedną z takich próbek może pełnić rolę zewnętrznego (nie zmieszanego z próbką) wzorca ciśnienia. Często stosowanym materiałem gasketu jest amorficzny bor związany żywicą epoksydową (kompozyt taki wytrzyma temperatury rzędu 1500-1800°C) lub minerał pyrofytyt.

W eksperymentach wykonywanych w prasach typu LAC wiązka rentgenowska przechodzi poprzez wąskie szczeliny pomiędzy metalowymi kowadłami i przez kontener. Temperaturę zwykle mierzy się z pomocą termopary doprowadzonej do centrum wielościanu.



Rys. 10. Dwuwymiarowy dyfraktogram polikryształu behenianu srebra otrzymany w ciśnieniu w 7 GPa w komorze Danvils. Rysunek przedstawia centralną część obrazu detektora obejmującą zakres 2θ do ok. 15° . Widoczny jest pionowy cień od przesłony zabezpieczającej detektor przed wiązką pierwotną.



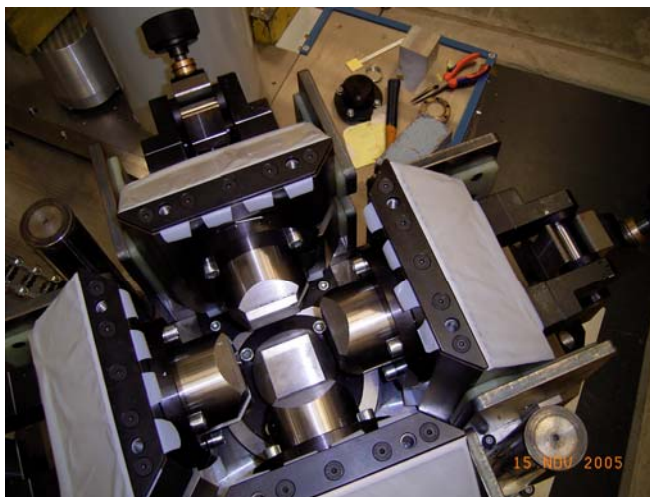
Rys. 11. Układ kowadeł w prasie typu MAX80 (prod.: Nippon Research & Development). Widoczne są cztery boczne kowadła, a w centrum układu - sześcienna kostka z próbką, oparta na (niewidocznym) dolnym kowadle. (Fot.: Jakub Nowak).



Rys. 12. Kowadło i elementy konstrukcyjne kostki zawierającej próbkę, stosowane w prasie MAX80. W dolnym rzędzie (od lewej do prawej): kostka (o krawędzi 8 mm) z centralnie wydrążonym otworem, miedziany cylinder kontaktowy, wypełniający go materiał izolacyjny, metalowy dysk kontaktowy, grzejnik grafitowy, kontener próbki wykonany z prasowanego heksagonalnego azotku boru i cienka korundowa służąca do wprowadzenia termopary do centrum kostki. (Fot.: Roman Minikayev).



Rys. 14. Układ wewnętrznych kowadeł w prasie MAX200x. Widoczne są cztery dolne oraz ośmiościenna próbka umieszczona pomiędzy nimi. (Fot.: Christian Lathe).



Rys. 13. Układ zewnętrznych kowadeł w prasie MAX200x. Widoczne są cztery boczne oraz piąte (dolne) kowadło. (Fot.: Christian Lathe.)

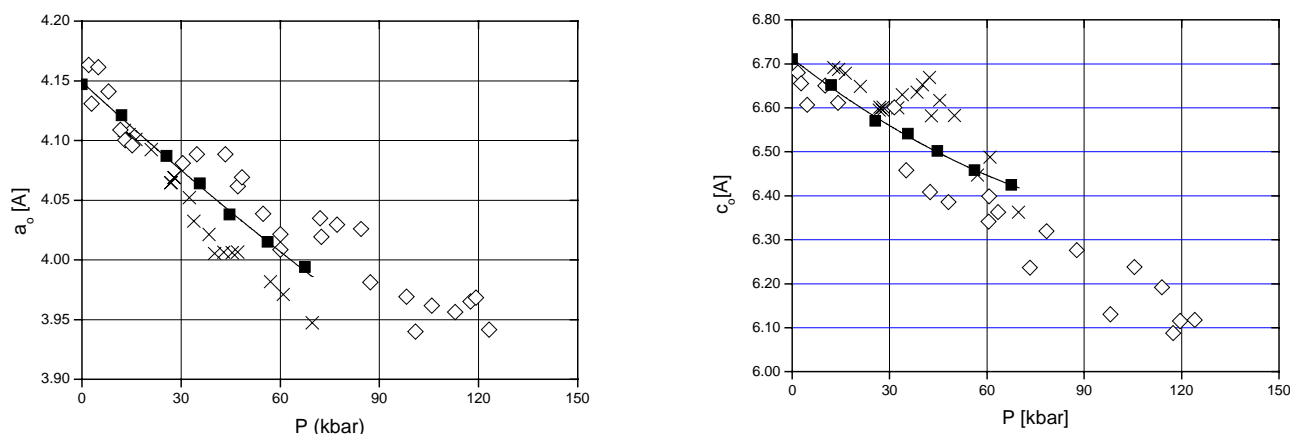
Warunki pomiaru w komorach typu LAC zwykle nie są w pełni hydrostatyczne - w takim przypadku efekty niehydrostatyczności objawiające się występowaniem naprężeń ścinających można osłabiać przez zmieszanie preparatu z substancją powodującą zmniejszenie naprężeń (np. wazelina) lub przez krótkie wygrzewanie w odpowiedniej temperaturze.

Rysunek 15 przedstawia jako przykład rezultaty badań ściśliwości heksagonalnego MnTe (typ struktury NiAs). Parametry sieciowe MnTe wyznaczone z wykorzystaniem prasy MAX80 na linii pomiarowej F2.1 (synchrotron DORIS III, Hasylab, DESY, Hamburg) [95] wykazują gładką zmienność w funkcji ciśnienia, co pozwala wykluczyć zjawiska nieliniowe, sugerowane dla tego materiału we wcześniejszych pracach na podstawie wyników uzyskanych w laboratoriach konwencjonalnych.

4. Rola synchrotronu w dyfrakcyjnych badaniach wysokociśnieniowych i przykłady zastosowań

Badania dyfrakcyjne pod wysokim ciśnieniem z wykorzystaniem wiązki synchrotronowej zostały zapoczątkowane w pracy [83] (odsyłacze do bardziej szczegółowych informacji nt. historii metody podane są w Tabeli 1) Rozwój różnych źródeł promieniowania elektromagnetycznego jest bardzo szybki. W szczególności postęp w konstrukcji źródeł synchrotronowych (opisany np. w pracy [96]) sprzyja poszerzeniu możliwości badań ciśnieniowych.

Promieniowanie synchrotronowe, emitowane stycznie do toru elektronów poruszających się z prędkością bliską prędkości światła w pierścieniu synchrotronu, charakteryzuje się ciągłym rozkładem widma w szerokim zakresie energetycznym i jest silnie skolimowane (wiązka ma małą rozbieżność). Stopień kolimacji silnie rośnie ze wzrostem energii elektronów - istotność tej cechy promieniowania zwiększa się razem z maksymalną wartością uzyskiwanego w komorze ciśnienia, ponieważ w najwyższych ciśnieniach przedmiotem badań są próbki nawet kilkumikronowe.



Rys. 15. Parametry sieci a i c dla MnTe (typ NiAs) wyznaczone: z wykorzystaniem źródła synchrotronowego (DORIS-III, Hamburg) [95] (■), i źródeł konwencjonalnych (×◇).

Dostępność promieniowania o wysokiej energii i fakt jego skolimowania odgrywają zasadniczą rolę w badaniach ciśnieniowych. Linie pomiarowe przeznaczone - wyłącznie lub w znacznej mierze - do badań ciśnieniowych istnieją w większości ośrodków synchrotronowych, w których energia elektronów wynosi przynajmniej ok. 3 GeV; wykazy takich linii można znaleźć np. w pracach [13, 16].

Wykorzystanie promieniowania synchrotronowego dla celów dyfrakcji w wysokich ciśnieniach oznacza:

- i) Możliwość wyboru energii wiązki padającej, co pozwala na dobranie optymalnych warunków pomiaru z punktu widzenia badanego materiału.
- ii) Dostępność wysokich energii. W przypadku wyboru promieniowania wysokoenergetycznego (stosuje się najczęściej energię 30 keV lub wyższą), po pierwsze zwiększa się stopień kolimacji wiązki, a po drugie - obecne są na dyfraktogramie refleksy o małych wartościach d^c , co ma zasadnicze znaczenie w analizie strukturalnej. (Na dostępność wspomnianych refleksów ma też pewien wpływ konstrukcja komory ciśnieniowej). Tak więc możliwości badawcze w tej dziedzinie gwałtownie rosną wraz z rosnącą energią elektronów w pierścieniu synchrotronu, więc światowy poziom badań osiągnany jest w tych laboratoriach synchrotronowych, w których energia elektronu jest w zakresie 3 - 8 GeV.

Trendy rozwojowe stacji eksperymentalnych pokazują, że staje się coraz łatwiejszy dostęp do pomiarów kombinowanych (łączonych z innymi metodami pomiarowymi). Pomiaru takie prowadzone są na danej linii lub na liniach sąsiednich (zob. tabela w pracy [13]). Na przykład w labo-

ratoriach NSLS (USA) można łączyć pomiary dyfrakcyjne pod ciśnieniem z pomiarami spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii ramanowskiej i Brillouina, oraz absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (metody EXAFS i XANES). Wykorzystanie takich wspomagających możliwości jest niezwykle istotne w interpretacji wyników dyfrakcyjnych, m.in. ze względu na często spotykane trudności (mała liczba linii dyfrakcyjnych, niezbyt wysoka rozdzielczość, tekstura) mających swe źródło w małej ilości badanego materiału, występowaniu naprężeń ścinających, i gradientów ciśnienia i temperatury.

Komory ciśnieniowe służą nie tylko do prowadzeniu pomiarów dyfrakcyjnych *in situ* - można je stosować jako miniaturowe reaktory lub tygły do reakcji chemicznych i wzrostu kryształów.

Badania ciśnieniowe są pomocne w prognozowaniu występowania i własności strukturalnych i fizykochemicznych nowych materiałów, dzięki wzbogaceniu dostępnych danych o takie parametry jak wartość modułu ścisłości, anizotropię ścisłości, sekwencje przejść fazowych (zob. np. [53, 54]). Informacje o zachowaniu w ciśnieniu były i są pomocne w badaniach m.in. materiałów nadprzewodnikowych. Innym ważnym przykładem użyteczności dyfrakcji pod ciśnieniem jest analiza składu chemicznego jądra i płaszcza Ziemi oraz planet, a także procesów tam zachodzących, co stało się możliwe dzięki modelowaniu składu skał bazującym na eksperymentach ciśnieniowych. Przykłady systematycznych badań i monografii dla wybranych klas materiałów zostały zestawione w Tabeli 3 (pierwiastki, nadprzewodniki, lantanowce, minerały, nanokryształy i inne).

^c Pożądana jest dostępność wartości d z zakresu z dolną granicą nie wyższą niż ok. 1.5 Å. Istotność tego ograniczenia zależy m.in. od rozmiarów komórek elementarnych faz występujących w badanej próbce.

5. Podsumowanie

Badania dyfrakcyjne prowadzone w warunkach wysokiego ciśnienia prowadzą do zrozumienia i możliwości modyfikacji własności materiałów krystalicznych, a w konsekwencji m.in. do projektowania materiałów dla nowych technologii. W pracy przedstawiono zagadnienia związane z pomiarowymi technikami dyfrakcyjnymi stosowanymi w laboratoriach synchrotronowych. Opisano zasady działania komór ciśnieniowych i omówiono zalety synchrotronowych źródeł promieniowania rentgenowskiego w stosunku do źródeł klasycznych. Praca opatrzona jest bibliografią w dziedzinie ciśnieniowych technik dyfrakcyjnych i ich wybranych zastosowań.

Podziękowania:

Autor wyraża podziękowanie za częściowe finansowanie przez DESY i Unię Europejską badań w HasyLab w ramach kontraktu RII3-CT-2004-506008 (IA-SFS) has been granted, przez MAXlab i Unię Europejską badań w MAXlab w ramach projektu FP6 "Structuring the European Research Area" Programme (porzez Integrated Infrastructure Initiative "Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science").

Literatura:

- ¹ S. Lee, H. Mori, T. Masui, Y. Eltsev, A. Yamamoto, S. Tajima, Growth, "Structure analysis and anisotropic superconducting properties of MgB₂ single crystals", *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 2255-2258.
- ² S. Lee, "Crystal growth of MgB₂", *Physica C* **385** (2003) 31-41.
- ³ P.W. Bridgman, *The Physics of High Pressure*, (Bell, London 1952).
- ⁴ R.M. Hazen, L.W. Finger, *Comparative Crystal Chemistry* (Wiley, Chichester 1982).
- ⁵ A. Jayaraman, "Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations", *Rev. Mod. Phys.* **55** (1983) 65-108.
- ⁶ A. Jayaraman, "Ultrahigh pressures", *Rev. Sci. Instrum.* **57** (1986) 1013-1031.
- ⁷ K. Brister, "X-ray diffraction and absorption at extreme pressures", *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 1629-1647.
- ⁸ J.S. Schilling, "The use of high pressure in basic and materials science", *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 553-568.
- ⁹ H.-K. Mao, R.J. Hemley, "New windows on the Earth's deep interior", w: *Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of The Earth's Deep Interior*, Reviews in Mineralogy, vol. 37, R.J. Hemley, H.-K. Mao (Eds.), (Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1998), str. 1-32.
- ¹⁰ R. Chidambaram, S.M. Sharma, "Materials response to high pressures", *Bull. Mater. Sci. (India)* **22** (1999) 153.

Tabela 3. Bibliografia zastosowań wysokociśnieniowych technik dyfrakcyjnych do wybranych klas materiałów i niektórych ich własności.

Własności strukturalne pierwiastków	[21, 48]
Własności strukturalne metali	[97]
Własności strukturalne lantanowców i aktynowców	[98, 99]
Własności strukturalne związków aktynowców	[100]
Własności strukturalne ciekłych metali	[101]
Uzyskanie wodoru metalicznego	[102]
Przejścia fazowe i inne własności materiałów półprzewodnikowych	[21, 103-107]
Własności materiałów półprzewodnikowych	[8, 108]
Własności strukturalne materiałów nanokrystalicznych	[109-111]
Obserwacja przejścia metal - półprzewodnik	[112]
Synteza i własności materiałów azotkowych	[113, 114]
Perowskity	[115]
Synteza, diagramy fazowe, technologia wybranych wielokładnikowych tlenków miedzi	[55, 116-119]
Struktura warstwowych tlenków miedzi	[120]
Własności materiałów spinelowych	[77]
Dyfrakcja dla materiałów nieuporządkowanych	[75]
Materiały nieuporządkowane	[121]
Materiały biologiczne	[41]
Amorfizacja minerałów	[122]
Amorfizacja zeolitów	[123, 124]
Kwazikryształy	[125]
Synteza i własności materiałów wysokiej twardości	[56, 57, 126, 127]
Monitorowanie aktywności biologicznej bakterii w niskich ciśnieniach	[128]
Moduł ściśliwości różnych materiałów tlenkowych i in.	[4]
Żelazo w jądrze kuli ziemskiej	[129]
Własności fullerenów	[130]

- ¹¹ J.R. Ferraro, E. Van Valkenburg, "Origins of the diamond anvil cell", *Spectrosc.* **14** (1999) 19-23.
- ¹² G.J. Piermarini, "High pressure X-ray crystallography with the diamond cell at NIST/NBS", *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **106** (2001) 889-920.
- ¹³ W. Paszkowicz, "High-pressure powder X-ray diffraction at the turn of the century", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **198** (2002) 142-182.
- ¹⁴ <http://www.htracyhall.org/HTracyHall/papers.html>.
- ¹⁵ R.M. Hazen, *The Diamond Makers* (Cambridge Univ. Press, New York 1999).
- ¹⁶ S.M. Clark, "Thirty years of energy-dispersive powder diffraction", *Crystallogr. Rev.* **8** (2002) 57-92.
- ¹⁷ R.J. Hemley, N.W. Ashcroft, "The revealing role of pressure in the condensed matter sciences", *Phys. Today* **51/8** (1998) 26-32.
- ¹⁸ *High Pressure Techniques in Chemistry and Physics: A Practical Approach*, W.B. Holzapfel, N.S. Isaacs (Eds.), (Oxford Univ. Press, Oxford 1997).
- ¹⁹ M.I. Eremets, *High Pressure Experimental Methods* (Oxford University Press, Oxford 1997).
- ²⁰ *Frontiers of High Pressure Research*, H. Hochheimer, B. Kuchta, P.K. Dorhout, J.L. Yarger (Eds.), NATO Science Series (Kluwer, Dordrecht 2001).
- ²¹ W.B. Holzapfel, "Physics of solids under strong compression", *Rep. Prog. Phys.* **59** (1996) 29-90.

- ²² J.S. Schilling, "The use of high pressure in basic, materials, and life sciences", *Hyperfine Interact.* **128** (2000) 3-27.
- ²³ C. Balny, "What lies in the future of high-pressure bioscience?", *Biochim. Biophys. Acta* **1764** (2006) 632-639.
- ²⁴ L.W. Finger, "Minerals at high pressure", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **97** (1995) 55-82.
- ²⁵ K. Takemura, "Evaluation of the hydrostaticity of a helium-pressure medium with powder X-ray diffraction techniques", *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 662-668.
- ²⁶ D.Y. Pushcharovsky, "Recent contributions and modern perspectives in XRD studies of minerals", *Croat. Chem. Acta* **73** (2000) 869-886.
- ²⁷ E. Soignard, A.R. Oganov, "Theory of minerals at high and ultrahigh pressures: Structure, properties, dynamics and phase transitions", w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (Eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), str. 199-216.,
- ²⁸ E. Ito, "Sintered diamond multi anvil apparatus and its application to mineral physics", *J. Miner. Petrol. Sci.* **101** (2006) 118-121.
- ²⁹ R.J. Angel, N.L. Ross, "Equations of state of mantle minerals from high-pressure diffraction", *Phys. Chem. Earth* **22** (1997) 119-123.
- ³⁰ *High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry*, R.M. Hazen, R.T. Downs (Eds.), Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 41 (The Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 2000).
- ³¹ *Synchrotron Radiation: Earth, Environmental and Material Sciences Applications*, G.S. Henderson, D.R. Baker (Eds), Short Course Series, vol. 30, R. Raeside (Series Editor), (Mineralogical Association of Canada, Ontario, 2002), *Chem. Geol.* **194** (2003) 349-350.
- ³² S. Mitra, *Basics for Planetology and Geo-Material Science. High Pressure Geochemistry & Mineral Physics*, Developments in Geochemistry, vol. 9 (Elsevier Science, Amsterdam 2004).
- ³³ *New Developments in High-Pressure Mineral Physics and Applications to the Earth's Interior*, D.C. Rubie, T.S. Duffy, E. Ohtani (Eds.), (Elsevier 2005).
- ³⁴ R.C. Liebermann, B.S. Li, "Ultrahigh-pressure mineralogy: physics and chemistry of the Earth's deep interior", w: *Reviews in Mineralogy*, vol. 37, R.J. Hemley, H.-K. Mao (Eds.), (Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1998), str. 459-492.
- ³⁵ R.C. Liebermann, "Elasticity of deep Earth materials at high pressures and temperatures", w: *Earth's Deep Interior: Mineral Physics and Tomography from the Atomic to the Global Scale*, Geophysical Monograph 117, (American Geophysical Union, 2000), str. 181-199.
- ³⁶ T.S. Duffy, "Synchrotron facilities and the study of the Earth's deep interior", *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 1811-1859.
- ³⁷ G. Fiquet, "Mineral phases of the Earth's mantle", *Z. Kristallogr.* **216** (2001) 248-271.
- ³⁸ D. Valencia, R.J. O'Connell, D. Sasselov, "Internal structure of massive terrestrial planets", *Icarus* **181** (2006) 545-554.
- ³⁹ P.C.F. McMillan, "Crystallography and solid state chemistry at high pressure", w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (Eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), str. 367-392.
- ⁴⁰ M.I. McMahon, "Structures from powders and poor-quality single crystals at high pressure", *J. Synchrotr. Radiat.* **12** (2005) 549-553.
- ⁴¹ R. Fourme, E. Girard, R. Kahn, A.-C. Dhaussy, M. Mezouar, N. Colloc'h, I. Ascone, "High-pressure macromolecular crystallography (HPMX): Status and prospects", *Biochim. Biophys. Acta* **1764** (2006) 384-390.
- ⁴² J.W. Allen, M. Aronson, G.S. Boebinger, C.L. Broholm, S.L. Cooper, J.E. Crow, P.C. Hammel, G. Lande, "Future probes in materials science", *Physica B* **318** (2002) 12-23.
- ⁴³ I.N. Goncharenko, "Magnetic properties of crystals and their studies at high-pressure conditions", w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (Eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), str. 321-340.
- ⁴⁴ G. Srajer, L.H. Lewis, S.D. Bader, A.J. Epstein, C.S. Fadley, E.E. Fullerton, A. Hoffmann, J.B. Kortright, K.M. Krishnan, S.A. Majetich, T.S. Rahman, C.A. Ross, M.B. Salamon, I.K. Schuller, T.C. Schulthess, J.Z. Sun, "Advances in nanomagnetism via X-ray techniques", *J. Magn. Magn. Mater.* **307** (2006) 1-31.
- ⁴⁵ M. Sakata, T. Itsubo, E. Nishibori, Y. Moritomo, N. Kojima, Y. Ohishi, M. Takata, "Charge density study under high pressure", *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 1973-1976.
- ⁴⁶ E.Yu. Tonkov, *High-Pressure Phase Transformations, A Handbook*, vol. 1-3 (Gordon and Breach, Philadelphia 1992-1996).
- ⁴⁷ E.Yu. Tonkov, Ch. Holland, *Compounds and Alloys Under High Pressure: A Handbook* (Gordon and Breach, Philadelphia 1998).
- ⁴⁸ E.Yu. Tonkov, G. Ponyatovsky, *Phase Transformations of Elements under Pressure* (Gordon and Breach, Philadelphia 2004).
- ⁴⁹ P.E. Tomaszewski, *Golden Book of Phase Transitions*, Phase transitions database PTDB-2002, manuskrypt (2002).
- ⁵⁰ J.V. Badding, "High-pressure synthesis, characterization, and tuning of solid state materials", *Ann. Rev. Mater. Sci.* **28** (1998) 631-652.
- ⁵¹ P.F. McMillan, "High pressure synthesis of solids", *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **4** (1999) 171-178.
- ⁵² G. Demazeau, "High pressures: Recent trends in materials science", *High Press Res.* **18** (2000) 203-212.
- ⁵³ M. Azuma, K. Takata, T. Saito, I. Yamada, Y. Shimakawa, M. Takano, "Recent progress in search for new functional oxides by high-pressure synthesis", *Rev. High Press. Sci. Technol.* **15** (2005) 292-302.,
- ⁵⁴ R. Boehler, "Diamond cells and new materials", *Mater. Today* **8** (11) (2005) 34-42.
- ⁵⁵ E. Takayama-Muromachi, "High-pressure synthesis of homologous series of high T_c superconductors", *Chem. Mater.* **10** (1998) 2686-2698.
- ⁵⁶ J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon, "Synthesis and design of superhard materials", *Ann. Rev. Mater. Res.* **31** (2001) 1-23.
- ⁵⁷ V.L. Solozhenko, "Synthesis of superhard phases: *In situ* studies", w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (Eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), str. 411-428.
- ⁵⁸ L. Sun, F. Banhart, A.V. Krashenninikov, J.A. Rodríguez-Manzo, M. Terrones, P.M. Ajayan, "Carbon nanotubes as high-pressure cylinders and nanoextruders", *Science* **312** (2006) 1199, (zob. też komentarze: D.J. Palmer, "Collapsing nanotubes put the squeeze on", *Mater. Today* **9** (2006) 10; P. Ball, "Nanotubes have a new squeeze", *Nature Physics*, 1 June 2006.)
- ⁵⁹ B.C. Giessen, G.E. Gordon, "X-ray diffraction: New high-speed technique based on X-ray spectrography", *Science* **159** (1968) 973-975.
- ⁶⁰ B.C. Giessen, G.E. Gordon, "Recent developments in spectrometric powder diffractometry", *Norelco Reporter* **17** (1970) 19.
- ⁶¹ B. Buras, J. Chwaszczewska, S. Szarras, Z. Szmíd, *Fixed Angle Scattering (FAS) method for X-ray Crystal. Structure Analysis*. INR Report No. **894/II/PS**, (Institute of Nuclear Research, Swierk, Poland 1968), str. 1-10.
- ⁶² K. Nakano, Y. Akahama, H. Kawamura, "X-ray diffraction study of Be to megabar pressure", *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 10569-10573.

- ⁶³ J.S. Loveday, M.I. McMahon, R.J. Nelmes, "The effect of diffraction by the diamonds of a diamond-anvil cell on single-crystal sample intensities", *J. Appl. Crystallogr.* **23** (1990) 392-396.
- ⁶⁴ L.C. Ming, M.H. Manghnani, J. Balogh, S.B. Qadri, E.F. Skelton, J.C. Jamieson, "Gold as a reliable internal pressure calibrant at high temperatures", *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 4390-4397.
- ⁶⁵ J.M. Brown, "The NaCl pressure standard", *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 5801-5808.
- ⁶⁶ R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett, S. Block, "Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence", *Science* **176** (1972) 284-285.
- ⁶⁷ G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, "Calibration of the pressure dependence of the *R1* ruby fluorescence line to 195 kbar", *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 2774-2780.
- ⁶⁸ A.D. Chijioke, W.J. Nellis, A. Soldatov, I.F. Silvera, "The ruby pressure standard to 150 GPa", *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 114905-9.
- ⁶⁹ J.C. Jamieson, A.W. Lawson, N.D. Nachtrieb, "New device for obtaining X-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure", *Rev. Sci. Instrum.* **30** (1959) 1016-1019.
- ⁷⁰ C.E. Weir, E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg, E.N. Bunting, "Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres", *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **63** (1959) 55-62.
- ⁷¹ A. Van Valkenburg, "Visual observations of high pressure transitions", *Rev. Sci. Instrum.* **33** (1962) 1462-1462.
- ⁷² R. Boehler, "Temperatures in the Earth's core from melting-point measurements of iron at high static pressures", *Nature* **363** (1993) 534-536.
- ⁷³ <http://www.htracyhall.org/HTracyHall/papers.html>
- ⁷⁴ T. Yamanaka, T. Fukuda, T. Hattori, H. Sumiya, "New diamond anvil cell for single-crystal analysis", *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 1458-1462.
- ⁷⁵ A. Di Cicco, R. Gunnella, R. Marassi, M. Minicucci, R. Natali, G. Pratesi, E. Principi, S. Stizza, "Disordered matter under extreme conditions: X-ray diffraction, electron spectroscopy and electroresistance measurements", *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 4155-4165.
- ⁷⁶ R.J. Nelmes, M.I. McMahon, "High-pressure powder diffraction on synchrotron sources", *J. Synchrotr. Radiat.* **1** (1994) 69-73.
- ⁷⁷ L. Gerward, J.Z. Jiang, J. Staun Olsen, J.M. Recio, A. Waskowska, "X-ray diffraction at high pressure and high or low temperature, using synchrotron radiation. Selected applications in studies of spinel structures", *J. Alloys Compds* **401** (2005) 11-17.
- ⁷⁸ A.K. Singh, "X-ray diffraction from solids under nonhydrostatic compression - some recent studies", *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 1589-1596.
- ⁷⁹ O. Shimomura, "Synchrotron radiation study using large-volume presses", w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (Eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), str. 131-138.
- ⁸⁰ I.L. Spain, D.J. Dunstan, "The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use", *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **22** (1989) 923-933.
- ⁸¹ J. Dunstan, I.L. Spain, "The technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction", *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **22** (1989) 913-923.
- ⁸² M.A. Baublitz, Jr., V. Arnold, A.L. Ruoff, "Energy dispersive X-ray diffraction from high pressure polycrystalline specimens using synchrotron radiation", *Rev. Sci. Instrum.* **52** (1981) 1616-1624.
- ⁸³ B. Buras, J.S. Olsen, L. Gerward, G. Will, E. Hinze, "X-ray energy-dispersive diffractometry using synchrotron radiation", *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1977) 431-438.
- ⁸⁴ S.M. Sharma, Y.M. Gupta, "Theoretical analysis of *R*-line shifts of ruby subjected to different deformation conditions", *Phys. Rev. B* **43** (1991) 879-893.
- ⁸⁵ D. Andrault, G. Fiquet, "Synchrotron radiation and laser heating in a diamond anvil cell", *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 1283-1288.
- ⁸⁶ C.-S. Yoo, J. Akella, H. Cynn, M. Nikol, "Direct elementary reactions of boron and nitrogen at high pressures and temperatures", *Phys. Rev. B* **56** (1997) 140-146.
- ⁸⁷ W.A. Bassett, "The birth and development of laser heating in diamond anvil cells", *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 1270-1272.
- ⁸⁸ T. Watanuki, O. Shimomura, T. Yagi, T. Kondo, M. Isshiki, "Construction of laser-heated diamond anvil cell system for *in situ* X-ray diffraction study at SPring-8", *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 1289-1292.
- ⁸⁹ I.F. Silvera, "The double-diamond anvil cell, the poor-man's megabar pressure cell", *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 4609-4611.
- ⁹⁰ R.J. Angel, "Some practical aspects of studying equations of state and structural phase transitions at high pressure", w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (Eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), str. 21-36.
- ⁹¹ *High-Pressure Shock Compression of Solids*, vols. 1-8 (Springer Verlag, New York).
- ⁹² A.K. Verma, P. Modak, R.S. Rao, B.K. Godwal, "Role of ab initio calculations in high pressure-high temperature studies and material properties", *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 2222-2229.
- ⁹³ J. Zhao, G. Hearne, M. Maaza, M.K. Nieuwoudt, J.D. Comins, "Multi-aperture gasket for experiments at high pressure in a diamond-anvil cell", *Rev. Sci. Instrum.* **71** (2000) 4509-4511.
- ⁹⁴ Ch. Lathe, H.J. Müller, F.R. Schilling, H.J. Reichmann, J. Lauterjung, "HARWI-II: A new high pressure beamline equipped with a large-volume press, MAX200x, *Synchr. Radiat. Nat. Sci.* **5** (1-2) (2006) 111-114.
- ⁹⁵ W. Paszkowicz, E. Dynowska, T. Peun, "High pressure-high temperature diffraction study of MnTe using synchrotron radiation", *Acta Phys. Polon. A* **91** (1997) 939-944.
- ⁹⁶ G.K. Shenoy, "Impact of next-generation synchrotron radiation sources on materials research", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **199** (2003) 1-9.
- ⁹⁷ M.I. McMahon, R.J. Nelmes, "High-pressure structures and phase transformations in elemental metals", *Chem. Soc. Rev.* **35** (2006) 943-963.
- ⁹⁸ U. Benedict, W.B. Holzapfel, "High pressure studies - structural aspects", w: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 17, K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.H. Lander, G.R. Choppin (Eds.), (North Holland, Amsterdam 1993), str. 245-300.
- ⁹⁹ W.B. Holzapfel, "Structural systematics of 4*f* and 5*f* elements under pressure", *J. Alloys Compds* **223** (1995) 170-173.
- ¹⁰⁰ U. Benedict, C. Dufour, S. Heathman, T. Le Bihan, J.S. Olsen, L. Gerward, R.G. Haire, Y.K. Vohra, G. Gu, "Diffraction study of actinides under pressure", *High Press. Res.* **14** (1996) 393-404.
- ¹⁰¹ K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai, O. Shimomura, T. Kikegawa, "Measurements of x-ray diffraction for liquid metals under high pressure", *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 2425-2428.
- ¹⁰² A.K. Wróblewski, "Metaliczny wodór i tajemnice neutrina", *Wiedza i Życie* **1** (1997) <http://archiwum.wiz.pl/1997/97011400.asp>.
- ¹⁰³ K.J. Chang, "High pressure phases of semiconductors", w: *Quantum Theory of Real Materials*, J.R. Chelikowsky, S.G.

- Louie (Eds.), (Kluwer Academic, Norwell, MA 1996), str. 363-376.
- ¹⁰⁴ M.I. McMahon, R.J. Nelmes, "New structural systematics in the II-VI, III-V, and group-IV semiconductors at high pressure", *phys. stat. sol. (b)* **198** (1996) 389-402.
- ¹⁰⁵ R.J. Nelmes, M.I. McMahon, "Structural transitions in the III-V and II-VI and group-IV Semiconductors under pressure", in: *High Pressure Semiconductor Physics*, Semiconductors and Semimetals, vol. 54, T. Suski, W. Paul (Eds.), (Academic Press, New York 1998), str. 145-245.
- ¹⁰⁶ G.J. Ackland, "Theory of high pressure phases of group-IV and III-V semiconductors", *phys. stat. sol. (b)* **223** (2001) 361-368.
- ¹⁰⁷ G.J. Ackland, "High-pressure phases of group IV and III-V semiconductors", *Rep. Prog. Phys.* **64** (2001) 483-516.
- ¹⁰⁸ J.S. Schilling, "What high pressure studies have taught us about high-temperature superconductivity", w: *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, (Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, June 10-15, 2001, Pingree Park Campus, Colorado State Univ.), H.D. Hochheimer, B. Kuchta, P.K. Dorhout, J.L. Yarger (Eds.), (Kluwer Academic Publ., Boston, 2001) p. 345.
- ¹⁰⁹ C.-C. Chen, A.B. Herhold, C.S. Johnson, A.P. Alivisatos, "Size dependence of structural metastability in semiconductor nanocrystals", *Science* **276** (1997) 398-401.
- ¹¹⁰ A.B. Herhold, C.C. Chen, C.S. Johnson, S.H. Tolbert, A.P. Alivisatos, "Structural transformations and metastability in semiconductor nanocrystals", *Phase Transit.* **68** (1999) 1-25.
- ¹¹¹ B. Palosz, S. Gierlotka, S. Stelmach, R. Pielaszek, P. Zinn, M. Winzenick, U. Bismayer, H. Boysen, "High-pressure high-temperature in situ diffraction studies of nanocrystalline ceramic materials at HASYLAB", *J. Alloys Compds* **286** (1999) 184-194.
- ¹¹² H. Sankaran, S.M. Sharma, S.K. Sikka, "Observation of the volume discontinuity in the insulator-to-metal transition in CsI in X-ray diffraction experiments", *Phys. Rev. B* **33** (1986) 3543-3544.
- ¹¹³ A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine, J.E. Lowther, W.-Y. Ching, I. Tanaka, "Recent advances in new hard high-pressure nitrides", *Adv. Mater.* **18** (2006) 2933-2948.
- ¹¹⁴ K. Horvath-Bordon, R. Riedel, A. Zerr, P.F. McMillan, G. Auffermann, Y. Prots, W. Bronger, R. Kniep, P. Kroll, "High-pressure chemistry of nitride-based materials", *Chem. Soc. Rev.* **35** (2006) 987-1014.
- ¹¹⁵ F. Rodriguez, "Correlation between the structure and optical properties of perovskites at high pressure", w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (Eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), str. 341-352.
- ¹¹⁶ J. Karpinski, G.I. Meijer, H. Schwer, R. Molinski, E. Kopnin, K. Conder, M. Angst, J. Jun, S. Kazakov, A. Wisniewski, R. Puzniak, J. Hofer, V. Alyoshin, A. Sin, "High-pressure synthesis, crystal growth, phase diagrams, structural and magnetic properties of $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$, $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+d}$ and quasi-one-dimensional cuprates", *Supercond. Sci. Technol.* **12** (1999) R153-R181.
- ¹¹⁷ A.W. Webb, E.F. Skelton, S.B. Qadri, E.R. Carpenter Jr., M.S. Osofsky, R.J. Soulen, V. LeTourneau, "High pressure-high temperature synthesis of new Cu-based oxides", *Physica C* **162** (1989) 899-900.
- ¹¹⁸ M. Marezio, J. Chenavas, "The effect of pressure on superconducting copper mixed oxides", *J. Solid State Chem.* **121** (1996) 24-32.
- ¹¹⁹ H. Yamauchi, M. Karppinen, "Application of high-pressure techniques: Stabilization and oxidation-state control of novel superconductive and related multi-layered copper oxides", *Supercond. Sci. Technol.* **13** (2000) R33-R52.
- ¹²⁰ N.C. Hyatt, J.A. Hriljac, Y. Miyazaki, I. Gameson, P.P. Edwards, A.P. Jephcoat, "Structure-compressibility relationships in layered cuprate materials", *Phys. Rev. B* **65** (2002) 014507.
- ¹²¹ J.B. Parise, S.M. Antao, C.D. Martin, W. Crichton, "Diffraction studies of order-disorder at high pressures and temperatures", *Powder Diffrac.* **20** (2005) 80-86.
- ¹²² P. Richet, P. Gillet, "Pressure-induced amorphization of minerals: A review.", *Eur. J. Miner.* **9** (1997) 907-933.
- ¹²³ G.N. Greaves, F. Meneau, A. Sapelkin, L.M. Colyer, I. Ap Gwynn, S. Wade, G. Sankar, "The rheology of collapsing zeolites amorphized by temperature and pressure", *Nature Mater.* **2** (2003) 622-629.
- ¹²⁴ G.N. Greaves, "Compressibility, pressure induced amorphisation, and thermal collapse of zeolites", w: *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, (Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, June 10-15, 2001, Pingree Park Campus, Colorado State Univ.), H.D. Hochheimer, B. Kuchta, P.K. Dorhout, J.L. Yarger (Eds.), (Kluwer Academic, Boston, 2001), str. 53-71.
- ¹²⁵ G. Krauss, W. Steurer, "Why study quasicrystals at high pressure?", w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (Eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), str. 521-526.
- ¹²⁶ P.F. McMillan, "High pressure synthesis of solid state materials", *Mater. Res. Soc. Symp. (Solid-State Chemistry of Inorganic Materials)* **453** (1997) 141-146.
- ¹²⁷ V.L. Solozhenko, E. Gregoryanz, "Synthesis of superhard materials", *Materials Today* **8** (Nov. 2005) 44-51.
- ¹²⁸ P.M. Oger, I. Daniel, A. Picard, "Development of a low-pressure diamond anvil cell and analytical tools to monitor microbial activities in situ under controlled *P* and *T*", *Biochim. Biophys. Acta* **1764** (2006) 434-442.
- ¹²⁹ Y. Ma, M. Somayazulu, G. Shen, H-K. Mao, J. Shu, R.J. Hemley, "In situ X-ray diffraction studies of iron to Earth-core conditions", *Phys. Earth Planet. Interiors (New Developments in High-pressure Minerals Physics and Applications to the Earth's Interior)*, ed.: D.C. Rubie, T.S. Duffy, E. Ohtani, Elsevier, Amsterdam, 2005) **143-144** (2004) 455-467.
- ¹³⁰ B. Sundqvist, "Fullerenes under high pressures", *Adv. Phys.* **48** (1999) 1-134.