

Warszawa, 26 września 2018

mgr Adam Grzelak  
Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych  
Centrum Nowych Technologii  
Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pod tytułem:

**Crystal structure and selected physical properties of AgO, AgF<sub>2</sub> and AgCl<sub>x</sub> phases under high pressure**

Tytuł w języku polskim:

**Struktura krystaliczna i wybrane właściwości fizyczne AgO, AgF<sub>2</sub> oraz faz AgCl<sub>x</sub> pod wysokim ciśnieniem**

Promotor: prof. dr hab. Wojciech Grochala

Niniejsza praca opisuje wysokociśnieniowe badania trzech układów zawierających srebro: tlenku srebra(I,III) AgO, fluorku srebra(II) AgF<sub>2</sub> oraz układu srebro-chlor Ag-Cl<sub>2</sub>. AgO wchodzi w skład ogniw srebrowo-cynkowych i jest ważnym przedstawicielem stosunkowo wąskiej grupy związków dwuskładnikowych o mieszanej walencyjności. AgF<sub>2</sub> jest z kolei prototypowym związkiem srebra(II), przy czym związek ten jak i jego pochodne – fluorosrebrany(II) – są obecnie badane jako potencjalne prekursorzy nowego typu nadprzewodników wysokotemperaturowych. Zarówno AgO, jak i AgF<sub>2</sub> zanalizowano w niniejszej pracy za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej pod wysokim ciśnieniem. Interpretacja danych eksperymentalnych została uzupełniona wynikami obliczeń teoretycznych wykonanych przez dr hab. Marianę Derzsi. Obliczenia te okazały się kluczowe dla rozwiązania wysokociśnieniowych struktur krystalicznych obu związków i umożliwiły zrozumienie ich właściwości fizycznych w tych warunkach. Poddane działaniu wysokiego ciśnienia AgO i AgF<sub>2</sub> były również przedmiotem badań z użyciem spektroskopii ramanowskiej, a wyniki tych eksperymentów, przedstawione w rozprawie doktorskiej mgr. Jakuba Gawraczyńskiego, stanowią potwierdzenie wniosków zaprezentowanych w niniejszej pracy. Ponadto podjęto próby pomiarów oporności AgF<sub>2</sub> w funkcji ciśnienia i temperatury. Układ Ag-Cl<sub>2</sub> zbadano z użyciem spektroskopii ramanowskiej.

Na podstawie otrzymanych wyników scharakteryzowano dwie nowe struktury wysokociśnieniowe AgO. W zakresie ciśnienia 16,1-19,7 GPa zachodzi przejście fazowe pierwszego rodzaju, które prowadzi do struktury o liczbie koordynacyjnej atomów srebra(I) zwiększonej do 8, w stosunku do 2 pod ciśnieniem atmosferycznym. Kolejne przejście fazowe,

tym razem drugiego rodzaju, wykryto pod ciśnieniem ok. 40 GPa – wiąże się ono ze zwiększeniem symetrii, ale bez zasadniczych zmian strukturalnych. Nietrywialna zależność przerwy energetycznej AgO od ciśnienia wskazuje na stosunkowo złożone oddziaływanie wielu czynników wpływających na barierę energetyczną przeniesienia ładunku między stanami walencyjnymi srebra.

W niniejszej pracy opisano również struktury krystaliczne  $\text{AgF}_2$  w zakresie ciśnienia od 5 do ok. 40 GPa. W wyniku stosunkowo niewielkiej reorganizacji atomów w podsięci metalu pod ciśnieniem ok. 7 GPa  $\text{AgF}_2$  przyjmuje strukturę pozbawioną środka symetrii. Struktura tak powstałej odmiany polimorficznej jest bardzo podobna do warstwowej struktury  $\text{AgF}_2$  pod ciśnieniem atmosferycznym, ale przemieszczenie atomów Ag prowadzi do zaniku środka symetrii, co najprawdopodobniej wiąże się z nowymi (i intensywnie poszukiwanymi współcześnie) właściwościami fizycznymi, takimi jak multiferroizm. Pod ciśnieniem ok. 15 GPa kolejne przejście fazowe (pierwszego rodzaju) prowadzi do centrosymetrycznej odmiany polimorficznej o unikatowej, nanorurkowej strukturze, która charakteryzuje się silnie anizotropową ściśliwością oraz wyjątkowo krótkimi odległościami między atomami srebra. Jest to pierwszy przypadek struktury typu nanorurki w przypadku fluorku metalu. Chociaż struktury obu wysokociśnieniowych odmian  $\text{AgF}_2$  nie zostały dotychczas zaobserwowane w innych związkach, można dowiedzieć, że są one *de facto* związane ze znanymi typami strukturalnymi fluorków metali przejściowych poprzez deformację podsięci anionów wywołaną działaniem efektu Jahna-Tellera. Opisano także nieudaną próbę pomiaru oporności elektrycznej  $\text{AgF}_2$  w funkcji ciśnienia i temperatury.

Podjęto również wstępne próby syntezy nowych chlorków srebra pod wysokim ciśnieniem. Próbki  $\text{Ag}+\text{Cl}_2$  oraz  $\text{AgCl}+\text{Cl}_2$  zostały skompresowane i ogrzane z użyciem lasera podczerwonego, a otrzymane układy zbadane za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Chociaż wyniki tych eksperymentów nie pozwalają na wyciągnięcie definitywnych wniosków, pojawienie się nowych pasm w widmach ramanowskich oraz zmiana koloru próbki wywołana ogrzewaniem laserowym pod wysokim ciśnieniem sugerują powstawanie nowych, nieznanych dotychczas związków srebra i chloru.

In this work, high-pressure studies on three silver-containing chemical systems – silver(I,III) oxide AgO, silver(II) fluoride AgF<sub>2</sub> and Ag-Cl<sub>2</sub> system – are reported. AgO is an important constituent of silver oxide batteries and an example of a relatively small class of mixed-valence binary compounds. AgF<sub>2</sub> is a prototypical compound of silver(II) and a parent compound of fluoroargentates(II), which have for some time been investigated as possible precursors towards a novel class of high-temperature superconductors. Both AgO and AgF<sub>2</sub> were studied by means of X-ray diffraction under high pressure, and the discussion of experimental results is complemented by theoretical calculations performed by Dr Mariana Derzsi PhD DSc, which proved crucial in determining their crystal structures and have provided insight into their physical properties at those conditions. Compressed AgO and AgF<sub>2</sub> were also investigated by Jakub Gawraczyński using Raman spectroscopy, and his results corroborated the findings of this work, as discussed in his doctoral thesis. In addition, electrical resistance of AgF<sub>2</sub> was measured as a function of pressure and temperature. The Ag-Cl<sub>2</sub> system was studied mostly by means of Raman spectroscopy.

Based on the obtained results, two new high-pressure structures of AgO were characterized. A first-order phase transition between 16.1 and 19.7 GPa leads to a structure with increased coordination number of Ag(I) compared to that found at ambient pressure, i.e. from 2 to 8. Another, second-order phase transition at ca. 40 GPa is associated with an increase of symmetry, but without any major structural change. A non-trivial pressure dependence of band gap of AgO hints at a complex interplay of several factors which determine the energy barrier for inter-valence charge transfer.

Crystal structures of AgF<sub>2</sub> in the pressure range up to ca. 40 GPa are also described. At ca. 7 GPa, AgF<sub>2</sub> transforms into a non-centrosymmetric structure via a slight rearrangement of metal sublattice. The new polymorph retains the layered structure of ambient-pressure AgF<sub>2</sub>, but the slight displacement of Ag atoms and concomitant disappearance of inversion center can be expected to lead to very different (and desirable) physical properties, such as multiferroicity. At ca. 15 GPa, a first-order phase transition leads to a unique centrosymmetric nanotubular polymorph, which exhibits strongly anisotropic compressibility and unusually short Ag-Ag distances. This is the first instance of a nanotubular structure reported for a metal fluoride. Though structures of both high-pressure polymorphs of AgF<sub>2</sub> are unprecedented, it can be shown that they are in fact related to known polytypes of transition metal difluorides via Jahn-Teller effect-driven distortions of anionic sublattice. In addition, an unsuccessful attempt at measuring electrical resistance of AgF<sub>2</sub> as a function of pressure is reported.

Preliminary attempts at synthesizing new chlorides of silver at high pressure were also undertaken. Samples of  $\text{Ag}+\text{Cl}_2$  and  $\text{AgCl}+\text{Cl}_2$  were compressed and heated with infrared laser, and the resulting systems were studied using Raman spectroscopy. Though the results of these experiments do not allow drawing any definite conclusions, appearance of new Raman bands and a change of color induced by heating the sample at high pressure suggests possible formation of new, hitherto unknown compounds of silver and chlorine.