

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Скубенич Катерина Василівна

УДК 537.311.322:620.168+549.372.2

**МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУПЕРІОННИХ ПРОВІДНИКІВ ЗІ
СТРУКТУРОЮ АРГІРОДИТУ ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі прикладної фізики державного вищого навчального закладу “Ужгородський національний університет” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент
Біланч Віталій Степанович,
доцент кафедри прикладної фізики,
ДВНЗ “Ужгородський національний університет”
МОН України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Гомоннай Олександр Васильович,
завідувач відділу матеріалів функціональної
електроніки,
Інститут електронної фізики НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор
Рубіш Василь Михайлович
завідувач Ужгородської лабораторії
матеріалів оптоелектроніки та фотоніки,
Інститут проблем реєстрації інформації НАН України

Захист відбудеться “12” травня 2021 р. о 10:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при державному вищому навчальному закладі “Ужгородський національний університет” Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54, ауд. 181.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ “Ужгородський національний університет” (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий “08” квітня 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



доктор фіз.–мат. наук,
проф. Грабар О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останні десятиріччя характеризуються стрімким розвитком створення нетрадиційних джерел енергії, що призводить до пошуку і дослідження нових перспективних матеріалів зі змішаною іонно-електронною провідністю на основі суперіонних провідників не тільки у кристалічній формі, але й у композитному, керамічному та скловидному станах.

Особливий інтерес для фундаментальних досліджень і прикладних розробок представляють суперіонні провідники зі структурою аргіродиту, в яких висока іонна провідність проявляється на фоні переважної електронної провідності і реалізується через незаповнені вакансії в катіонній підгратці та активується в температурній області суперіонного фазового переходу. Наявність іонної й електронної підсистем у таких суперіонних провідниках та їх взаємодія при накладенні зовнішніх полів та опроміненнь призводить до принципово нових ефектів, що істотно розширює область їх можливих практичних застосувань в якості електродних матеріалів, складових елементів аналогових інтеграторів, твердотільних паливних елементів, іоністорів, іоноселективних електродів, функціональних датчиків.

Параметри пристроїв на основі суперіонних провідників зі структурою аргіродиту багато в чому залежать від структурних особливостей даних матеріалів. Зокрема, на іонний транспорт впливає наявність в елементарній комірниці близьких кристалографічних позицій для переміщень рухомих іонів. Кількість таких позицій має бути значно більшою, ніж число іонів. Потенціальні бар'єри між позиціями повинні бути малі, а в кристалічній структурі для переміщення іонів повинна бути сітка каналів. Цілеспрямовану варіацію вказаних властивостей можна ефективно здійснювати шляхом ізовалентного заміщення в катіонній підгратці. Зокрема, різну ступінь розупорядкування можна реалізувати у кристалах твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$. Чутливими методами дослідження ефектів такого розупорядкування є методи вимірювання внутрішнього тертя, мікро- та наноіндентування. Ефективність цих методів обумовлена, з однієї сторони, тим, що багато аргіродитів є сегнетоеластиками і для них методи механічної спектроскопії є дуже результативними. З другої сторони, зовнішнє механічне поле активно впливає на різні структурні підсистеми, що дає можливість вивчати ефекти, які пов'язані як із рухливістю окремих атомів, структурних дефектів, так і колективні ефекти у катіонній підгратці, які проявляються у полі внутрішніх механічних напруг. Використання вказаних методів досліджень дає можливість вивчати структурні ефекти, які пов'язані з наявністю областей із різною структурною жорсткістю в керамічних

та композитних матеріалах. Методи мікро- та наноіндентування ефективно використовуються для досліджень структурних процесів в кристалах у сильних локальних механічних полях та під дією локального електромагнітного опромінення. На даний час достатньо широко вивчені електрофізичні, оптичні та структурні властивості суперіонних кристалів зі структурою аргіродиту. Механічні властивості кристалів аргіродитів вивчені недостатньо, а для твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ такі дослідження взагалі відсутні. У зв'язку з цим, вивчення механічних властивостей суперіонних провідників зі структурою аргіродиту та композитів на їх основі є актуальними як у фундаментальному, так і в прикладному аспектах. Такі дослідження дають можливість встановити фундаментальні закономірності та особливості механічних явищ у суперіонних матеріалах при переході від сполук до твердих розчинів, керамік та композитів. Встановлення механізмів структурної рухливості, ефектів дисипації механічної енергії дає можливість знайти ефективні способи цілеспрямованого впливу на параметри іонного транспорту в суперіонних матеріалах і, цим самим, оптимізувати їх технічні характеристики, важливі для практичного застосування в якості функціональних елементів пристроїв твердотільної іоніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі прикладної фізики ДВНЗ “Ужгородський національний університет” у рамках виконання таких держбюджетних тем: “Вплив катіонного заміщення та процеси розупорядкування в нових кристалічних, композитних та аморфних суперіонних провідниках” (№ держ. реєстрації 0116U004787, 2016-2018 рр.), “Розробка та дослідження нових композитних та керамічних матеріалів на основі мідє- та срібловмісних аргіродитів” № держ. реєстрації 0118U000171, 2018-2020 рр.). та “Нові композитні та керамічні суперіонні провідники на основі сполук зі структурою аргіродита: виготовлення, дослідження та застосування” (№ держ. реєстрації 0119U100233, 2019-2021 рр.).

Метою роботи було дослідження змін мікротвердості, нанотвердості, внутрішнього тертя та модуля зсуву Cu- та Ag-вмісних суперіонних провідників та композитів на їх основі у залежності від хімічного складу, а також впливу лазерного опромінення на механічні параметри кристалів.

Для реалізації поставленої мети передбачалося виконання таких **завдань**:

1. Одержання кристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), а також отримання на їх основі полімерних композитів і суперіонних матеріалів у вигляді керамік.

2. Дослідження механічних властивостей та розмірних ефектів у даних матеріалах методами мікро-, наноіндентування та їх аналіз в рамках градієнтної теорії пластичності.

3. Визначення концентраційних змін мікро- та нанотвердості у кристалах твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та композитах і кераміках на їх основі.

4. Дослідження внутрішнього тертя та модуля зсуву у скловидних срібловмісних матеріалах $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ в широкому інтервалі температур.

5. Дослідження температурних і частотних залежностей внутрішнього тертя, модуля зсуву, розмірних ефектів мікро- і наноіндентування монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(\text{I})$.

6. Дослідження впливу лазерного опромінення на мікротвердість суперіонних кристалів зі структурою аргіродиту у режимі “in situ”.

Об’єкт дослідження – суперіонні кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), тверді розчини $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та композити і кераміки на їх основі, скловидні суперіонні матеріали $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$.

Предмет дослідження – структурні та механічні властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та скловидних матеріалів $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$, полімерних композитів і керамік на їх основі.

Методи досліджень. В дисертаційній роботі були використані методи вимірювання мікротвердості суперіонних матеріалів у широкому інтервалі навантажень на індентор, а також під час лазерного опромінення у режимі “in situ”, вимірювання нанотвердості в імпульсному режимі та режимі гармонічної модуляції сили, а також метод вимірювань внутрішнього тертя та модуля зсуву методом крутильних коливань на інфранизьких частотах.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. Досліджені концентраційні залежності мікротвердості та розмірні ефекти при мікроіндентуванні суперіонних провідників зі структурою аргіродиту $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ і $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) та композитів і керамік на їх основі. Встановлено, що зниження більш ніж у 2 рази мікротвердості кристалів твердих розчинів при ізовалентному заміщенні катіонів $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ обумовлено зростанням іонного радіуса катіону при $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ заміщенні. Розмірні ефекти при індентуванні вказаних кристалів обумовлені рухом статистично розподілених і утворенням геометрично необхідних дислокацій у деформаційних зонах в області мікро- та наноконтакту. Визначені параметри моделі геометрично необхідних дислокацій в градієнтній теорії пластичності.

2. Вперше досліджені розмірні ефекти при наноіндентуванні суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(\text{I})$. Встановлено, що при заміні $\text{I} \rightarrow \text{Br}$ механічні параметри нанотвердості H і модуля Юнга E зменшуються на $\sim 12\%$. На основі аналізу СЕМ-зображень відбитків індентора показано підвищення пластичності

кристалів при заміні $I \rightarrow Br$, наявність площин ковзання та дислокаційного механізму їх пластичної деформації. При наноіндентуванні виявлено два етапи розмірного ефекту. Перший етап спостерігається у мікрообласті і пов'язаний з утворенням геометрично необхідних дислокацій. Другий етап проявляється у зростанні модуля Юнга та нанотвердості в ділянці 30 – 120 нм. При зменшенні розміру контактної зони кількість статистично розподілених дислокацій зменшується і тому нанотвердість та модуль Юнга кристалів зростають.

3. Вперше виявлені значні зміни внутрішнього тертя і модуля зсуву кристалу Cu_6PS_5Br в області суперіонного та сегнетоеластичного фазових переходів. Встановлено, що сегнетоеластична фаза даних кристалів проявляється в області температур від суперіонного (T_{SI}) до сегнетоеластичного (T_{FE}) фазових переходів. При пониженні температури в області сегнетоеластичного фазового переходу модуль зсуву G зменшується більше, ніж \sim у 3 рази. В інтервалі температур $T_{SI} - T_{FE}$ монокристали Cu_6PS_5Br є невластими сегнетоеластиками. В області суперіонного фазового переходу спостерігаються частотні залежності Q^{-1} і G , а зменшення модуля зсуву G при зростанні температури в області T_{SI} обумовлено зростанням мобільності іонів Cu .

4. Досліджено лазерно-індуковані зміни механічних властивостей суперіонних кристалів $Ag_7Ge(Si)S(Se)_5I$ в процесі опромінювання ($\lambda = 650$ нм, $P = 50$ мВт) методом мікроіндентування у режимі “in situ” та виявлено фотопластичний ефект, який супроводжується зменшенням мікротвердості під час опромінення більше, ніж у 3 рази у порівнянні з мікротвердістю неопромінених зразків. Виявлений фотопластичний ефект класифіковано як обернений фотопластичний ефект. Встановлено, що фотопластичний ефект у срібловмісних суперіонних кристалах зі структурою аргіродиту обумовлений активацією рухливості іонів Ag^+ під дією лазерного опромінення.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлений фотопластичний ефект у срібловмісних суперіонних кристалах демонструє можливість зміни структурної мобільності іонів срібла з допомогою електромагнітного випромінювання та вказує можливий напрямок підвищення технічних характеристик суперіонних матеріалів у пристроях твердотільної іоніки. Отримані результати розширюють наукове підґрунтя для розуміння впливу ізовалентного заміщення та структурного розупорядкування на фізичні властивості суперіонних кристалів $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Ge(Si)S(Se)_5$, керамік і композитів на їх основі та стекол системи $Ag-As-S$. Досліджені в роботі кристали Cu_6PS_5Br можуть становити інтерес для практичних застосувань, оскільки володіють

сегнетоеластичною доменною структурою, високою пластичністю і великою спонтанною деформацією у широкому інтервалі температур. Їх можна використовувати, як робочі елементи датчиків для вимірювання механічних величин, модуляторів, дефлекторів, пристроїв для управління оптичним випромінюванням. Отримані результати досліджень можуть бути використані для оптимізації технології вирощування кристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5$ та технології отримання композитів і керамік на їх основі.

Особистий внесок здобувача. Вибір напрямку та постановка основних задач дисертаційних досліджень належить науковому керівнику В.С. Біланичу. Спільно з науковим керівником сформульовано мету дисертаційної роботи, основні завдання та напрямки їх вирішення, а також обговорено всі отримані результати.

Результати, представлені в даній дисертаційній роботі та опубліковані у співавторстві, отримано дисертанткою за її безпосередньої участі. Авторка брала участь у підготовці зразків для досліджень, постановці задач, отриманні, інтерпретації та обговоренні результатів експериментальних досліджень. Кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) та тверді розчини $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$, а також отримані на їх основі полімерні композити і суперіонні матеріали у вигляді керамік для дослідження механічних властивостей одержані спільно з доц. О.П. Коханом та с.н.с. А.І. Погодіним.

Обробку всіх експериментальних результатів дисертантка виконала разом із науковим керівником. Авторці належать сформульовані основні принципи та висновки до роботи, що представлені до захисту.

Дисертантка є співавтором праць [1-17].

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційних досліджень були представлені у доповідях на наступних міжнародних та всеукраїнських наукових семінарах та конференціях:

- 4-му семінарі “Властивості сегнетоелектричних та суперіонних систем” (Ужгород, Україна, 2013);
- V українсько-польсько-литовському семінарі з фізики сегнетоелектриків (Ужгород, Україна, 2018);
- VIII Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Ужгород, Україна, 2018);
- Міжнародній конференції “Кластерні та наноструктуровані матеріали (CNM-5’2018)” (Ужгород, Україна, 2018);
- 8-му міжнародному семінарі “Властивості сегнетоелектричних та суперіонних систем” Ужгород, Україна, 2019);

- Міжнародній конференції “Кластерні та наноструктуровані матеріали (CNM-6’2020)” (Ужгород, Україна, 2020);
- 9-му міжнародному семінарі “Властивості сегнетоелектричних та суперіонних систем” (Ужгород, Україна, 2020).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 17 основних робіт: 8 статей у фахових журналах [1-8], розділ у колективній монографії [9] та 8 тез доповідей на конференціях [10-17].

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел із 146 найменувань, містить 66 рисунків та 13 таблиць. Загальний обсяг роботи становить 161 сторінку.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** представлено загальну характеристику дисертаційної роботи: обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та завдання роботи, описано об’єкт, предмет та методи досліджень, вказано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, показано особистий внесок здобувача, наведено інформацію про апробацію та публікацію результатів досліджень за темою дисертації.

У **першому розділі** описано фізичні властивості та структуру суперіонних матеріалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ і $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) та стекло системи Ag-As-S .

У **другому розділі** наведено методику вирощування кристалів суперіонних матеріалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), методику отримання композитів і керамік на їх основі, а також скловидних матеріалів $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$.

Для дослідження були вирощені кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) та тверді розчини $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ методом Бріджмена-Стокбаргера, а також кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) методом газотранспортних реакцій. Скловидні сплави $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ були отримані стандартною ампульною методикою. Дослідження одержаних кристалів проводили методами диференційного термічного та рентгенофазового аналізу.

Композити на основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) отримували шляхом змішування мікрокристалічних порошків із середнім розміром частинок 10-50 мкм з етилен-вінілацетатним полімером (ЕВА) в оптимальній пропорції 90 до 10 мас.%, відповідно. Для отримання якісних полімерних композитів приготувані суміші пресували під тиском 150 МПа і 400 МПа та висушували при кімнатній температурі.

Керамічні зразки на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ отримували пресуванням мікрокристалічних порошків аналогічного хімічного складу з розміром зерен 3-12 мкм. Пресування зразків здійснювали при тиску ~ 400 МПа з подальшим відпалом при температурі 973 К протягом 36 год. Одержані керамічні зразки досліджували методом мікроструктурного аналізу за допомогою металографічного мікроскопу METAM-R1.

В цьому розділі також наведені методи дослідження механічних властивостей суперіонних матеріалів зокрема: метод мікроіндентування при дослідженні розмірних ефектів твердості, метод наноіндентування в імпульсному режимі та режимі гармонічної модуляції сили та метод вимушених коливань для вимірювання внутрішнього тертя та модуля зсуву.

У **третьому розділі** наведені результати досліджень розмірних ефектів та концентраційних змін мікротвердості твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$, композитів та керамік на їх основі, а також представлена інтерпретація отриманих результатів в рамках градієнтної теорії пластичності з використанням моделі геометрично необхідних дислокацій. Індентування кристалів проводили в кристалографічному напрямку (001). Вимірювання мікротвердості вказаних монокристалів, композитів та керамік здійснювали в діапазоні навантажень на індентор Віккерса 0,02 – 2 Н. У результаті змін навантажень на індентор у досліджуваних матеріалах глибина занурення h змінювалася від 0,5 – 12 мкм у залежності від твердості зразків. При зростанні навантаження на індентор мікротвердість зменшувалась так, що на залежності H (h) спостерігалися дві ділянки з різною інтенсивністю змін твердості. Було встановлено, що мікротвердість твердих розчинів при ізовалентному заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$, зменшується \sim у 2 рази.

Інтерпретація розмірних ефектів твердості у даних монокристалах проведена у рамках градієнтної теорії пластичності. Розмірні ефекти мікротвердості в досліджених кристалах обумовлені пластичною деформацією за рахунок утворення та руху дислокацій двох видів. Перший вид – статистично розподілені дислокації, які утворюються в кристалах під час їх вирощування та механічної обробки. Рух цих дислокацій обумовлює пластичну деформацію кристалів в області значень $h < 3$ мкм. Другий вид – це геометрично необхідні дислокації, які утворюються тоді, коли для пластичної деформації статистично розподілених дислокацій не вистачає, а внутрішні механічні напруги перевищують межу пластичності. Вектор Бюргерса цих дислокацій є перпендикулярним до площини поверхні кристалу, у той час як для статистично розподілених дислокацій він може мати довільний напрямок. Для утворення

геометрично необхідних дислокацій у приконтатній області необхідно, щоб внутрішні механічні напруги в кристалі перевищили межу пластичності. Інтервал зміни h , який розділяє дві області розмірних ефектів визначається співвідношенням між густинами двох видів дислокацій в області мікроконтакту.

Виявлені розмірні ефекти мікротвердості були проапроксимовані в рамках градієнтної теорії пластичності на основі співвідношення між мікротвердістю і глибиною відбитка для монокристалічних матеріалів у моделі геометрично необхідних дислокацій. Залежність $H(h)$ було апроксимовано формулою:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}$$

Залежності $H(h)$ в координатах " $H^2 - h^{-1}$ " добре апроксимуються прямою лінією, що свідчить про пластичну деформацію кристалів за рахунок геометрично необхідних дислокацій (рис. 1 (а)). Утворення таких дислокацій також обумовлює появу площин ковзання в області мікроконтакту.

Пара значень H_G , h_G на початку прямолінійної ділянки вказує на початок домінування механізму пластичної деформації за рахунок утворення геометрично необхідних дислокацій. Це підтверджується наявністю площин ковзання на краю відбитку індентора Віккерса ((рис. 1 (а) вставка).

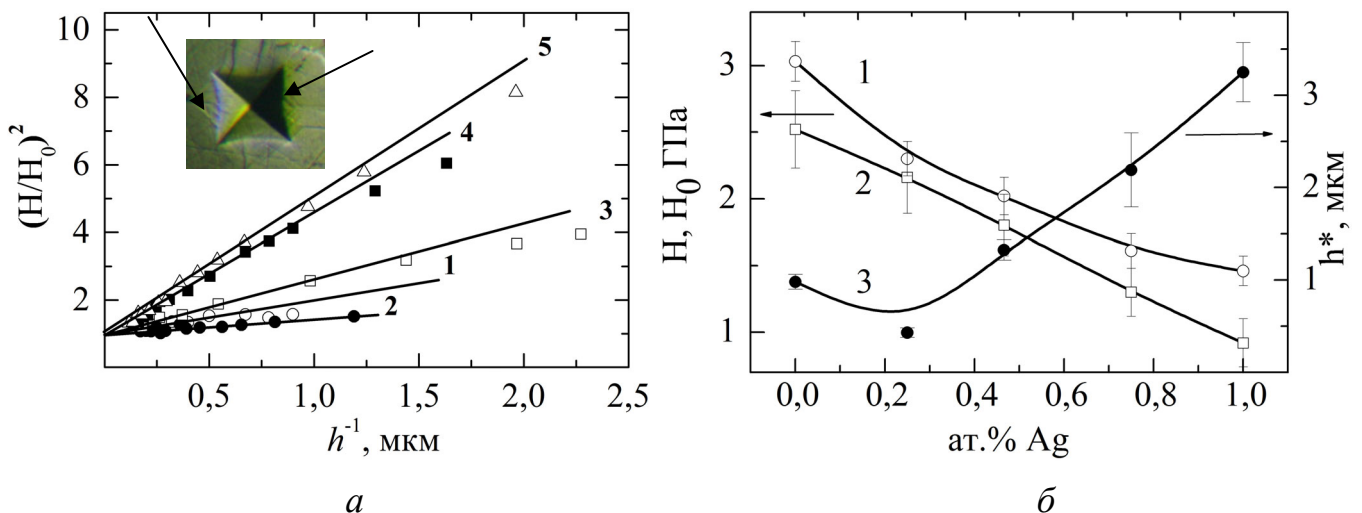


Рис. 1. Апроксимація розмірних ефектів твердості кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Si}_5\text{I}$ в градієнтній теорії пластичності: 1 - $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$, 2 - $(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{Si}_5\text{I}$, 3 - $(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_7\text{Si}_5\text{I}$, 4 - $(\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_7\text{Si}_5\text{I}$, 5 - $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ (а). Концентраційна залежність мікротвердості H (лінія 1) (при $P = 0,5$ Н) та параметрів моделі гранично необхідних дислокацій H_0 (лінія 2) і h^* (лінія 3) монокристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Si}_5\text{I}$ (б).

У результаті апроксимації залежностей $H(h)$ були визначені параметри моделі геометрично необхідних дислокацій: H_0 - гранична мікротвердість кристалу при його пластичній деформації за рахунок геометрично необхідних дислокацій;

h^* - кореляційний розмір в ансамблі геометрично необхідних дислокацій. Параметр h^* визначає межу між градієнтною та пластичною зонами в області мікроконтакту. Як мікротвердість H , так і параметри моделі геометрично необхідних дислокацій H_0 і h^* є чутливими до структурних особливостей та механізмів деформування кристалів. Концентраційні зміни параметрів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ (рис. 1 (б)) показують, що при ізовалентному заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ величини H і H_0 зменшуються при збільшенні вмісту Ag. Це корелює зі зниженням температури плавлення даних кристалів і може бути обумовлено зменшенням жорсткості кристалічної ґратки за рахунок збільшення об'єму елементарної комірки внаслідок зростання катіонного радіуса R_I при заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$, ($R_I(\text{Cu}^+) = 0,095$ нм, $R_I(\text{Ag}^+) = 0,151$ нм).

Концентраційна залежність h^* для досліджених кристалів має слабо виражений мінімум при $x = 0,25$. Зміна даного параметру корелює із величиною структурного розупорядкування та наявністю структурних дефектів різного типу у досліджених кристалах. Зокрема, мінімум h^* на концентраційній залежності $h^*(x)$ добре корелює із концентраційними залежностями електричних параметрів досліджуваних кристалів. У кристалі $(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($x = 0,25$) спостерігається мінімум співвідношення між іонною та електронною складовою провідності.

На основі мікропорошків кристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ були виготовлені композитні зразки з полімерною матрицею етилен-вінілацетату та керамічні зразки, отримані методом твердофазного спікання, які характеризуються більшою технологічністю у порівнянні з монокристалами при практичному використанні суперіонних матеріалів. Дослідження полімерних і композитних матеріалів показали, що їх механічні властивості, окрім хімічного складу, залежать від об'єму зерен вихідних мікрокристалів та міжкристалічних областей, пористості суперіонних керамік. Встановлено, що майже у всьому інтервалі змін $3 \text{ мкм} < h < 12 \text{ мкм}$, мікротвердість полімерних композитів залишається незмінною.

Оптимальне співвідношення мікрокристалічної та полімерної основ суперіонного композиту становлять 90 до 10 мас.%, відповідно. У залежності від хімічного складу мікрокристалічної компоненти мікротвердість композитів менша у 2-4 рази, ніж мікротвердість аналогічних кристалів.

Встановлено, що розмірні ефекти при мікроіндентуванні керамічних зразків на основі мікрокристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ обумовлені, в основному, двома факторами: 1) співвідношенням характерного розміру мікрокристалу та розміром мікровідбитку; 2) співвідношенням розміру мікрокристалу та величини

деформаційних зон в області мікроконтакту. Показано, що при $h < 3$ мкм механічні властивості кераміки обумовлені, в основному, структурною жорсткістю мікрокристалів. При великих навантаженнях на індентор при $h > 4$ мкм величина мікротвердості обумовлена механічною жорсткістю міжкристалічних областей. Встановлено, що тенденція зменшення мікротвердості кераміки на основі кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ при заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$, аналогічно, як і в монокристалах, обумовлене зростанням іонного радіуса катіона. Однак, у всьому інтервалі концентрацій абсолютні значення твердості керамічних зразків на $\sim 50\%$ менші, ніж для кристалів. Максимальне відносне зменшення мікротвердості при переході від кристалу до кераміки спостерігається в Cu-вмісних зразках, а мінімальне – в кераміках на основі кристалу $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Дана особливість корелює із визначеним параметром пористості, який для керамік на основі мікрокристалів $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ становить 10,3% і зменшується до 0,6 % для керамік на основі $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Таким чином, при отриманні суперіонної кераміки методом твердофазного спікання з подальшим високотемпературним відпалом найбільш ефективно проходить рекристалізація мікрокристалів із високим вмістом Ag, у зв'язку з чим пористість зменшується. Розмірні ефекти мікротвердості досліджених керамік в області $h < 3$ мкм обумовлені дислокаційним механізмом, а при $h > 5$ мкм пластична деформація кераміки в області мікроконтакту обумовлена, здебільшого, процесами руйнування керамічної структури та її ущільненням за рахунок пор.

У **четвертому розділі** наведені результати досліджень внутрішнього тертя і модуля зсуву монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та полімерних композитів на їх основі; скловидних суперіонних композитів $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ на інфранизьких частотах у широкому інтервалі температур; розмірні ефекти нанотвердості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(\text{I})$ при кімнатній температурі, а також представлений виявлений фотопластичний ефект у суперіонних кристалах $\text{Ag}_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$.

У результаті дослідження дисипації механічної енергії в кристалі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ виявлені характерні особливості температурних змін внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля зсуву G в області сегнетоеластичного та суперіонного фазових переходів (рис. 2 (а,б)). Встановлено, що при зростанні температури в області суперіонного фазового переходу в інтервалі 140-200 К проходить зменшення модуля зсуву G з дефектом модуля $\Delta G/G_0=0,45$. При зростанні температури в області 260-270 К модуль зсуву G стрибком змінюється від ~ 5 ГПа до 17 ГПа (збільшується \sim в 3,5 рази). В інтервалі температур 140-260 К спектр внутрішнього тертя має складну структуру. Зростання Q^{-1} від 0,020 (за межами інтервалу) до 0,120 (в середині інтервалу) свідчить про значне поглинання енергії зовнішнього механічного поля.

В інтервалі температур 100-270 К були записані петлі механічного гістерезису, на яких відображаються особливості фазових переходів у даному кристалі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$. Як показала форма петель механічного гістерезису, в інтервалі температур $T_{SI}-T_{FE}$ у даному кристалі існують сегнетоеластичні домени, а тонка структура спектру Q^{-1} пов'язана з переключенням доменів під дією гармонічного змінного зовнішнього механічного поля. Таким чином, в області температур $T > 268$ К кристал $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ перебуває в параеластичній фазі, а при $T > 195$ К в суперіонній фазі. В інтервалі температур $T_{SI} - T_{FE}$ проявляються ефекти сегнетоеластичних доменів, тобто кристал $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ перебуває в сегнетоеластичній фазі.

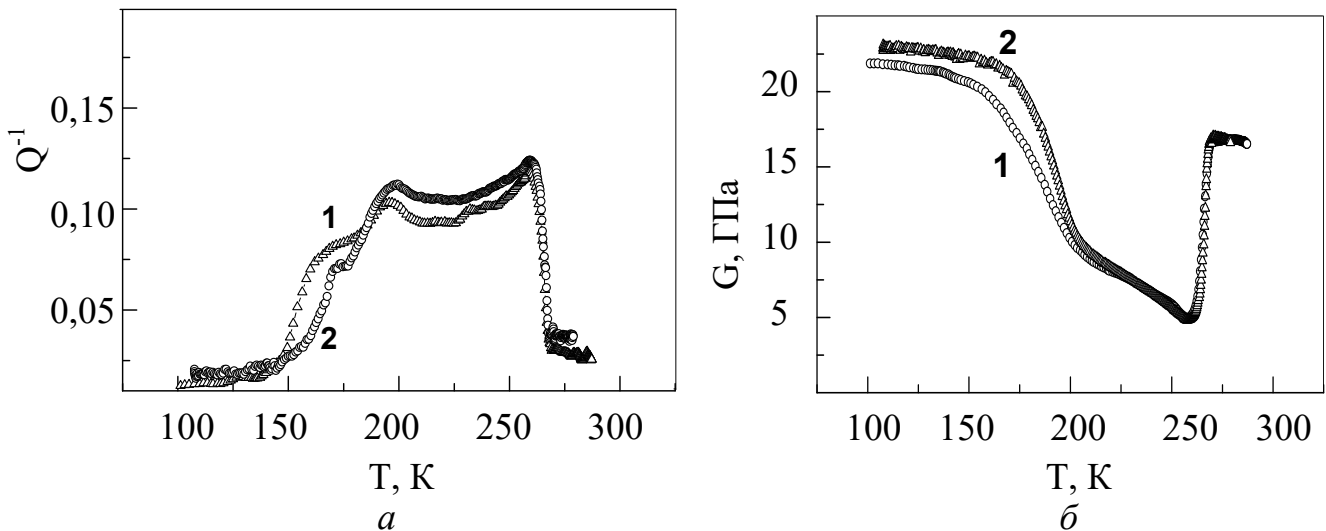


Рис. 2. Температурні залежності Q^{-1} (а) і G (б) кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ при різних частотах деформування: 1 – 10 мГц, 2 – 100 мГц. На вставках показані петлі механічного гістерезису кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ при різних температурах.

Зміна частоти зовнішнього механічного поля при дослідженнях Q^{-1} і G показує, що в області суперіонного фазового переходу спостерігається дисперсія механічних властивостей кристалів, а в області сегнетоеластичного фазового переходу вона відсутня. Характер аномалії на залежності $G(T)$ в області сегнетоеластичного фазового переходу вказує на те, що кристал $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ є невласним сегнетоеластиком. При сегнетоеластичному фазовому переході проходить зміна симетрії кристалу. У високотемпературній параеластичній фазі кристал $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ має гранецентровану кубічну сингонію, а в менш симетричній фазі – моноклінну. При зростанні температури в області 140-190 К відбувається розморожування рухливості іонів катіонної підґратки, у результаті чого кристал переходить в суперіонну фазу. Значне зменшення модуля зсуву в області суперіонного фазового переходу обумовлено “плавленням” катіонної підґратки і, як наслідок, переміщенням іонів Cu з одного енергетично-еквівалентного положення в інше під дією гармонічного змінного зовнішнього

механічного поля. Такі переміщення катіонів обумовлюють резонансне поглинання енергії зовнішнього механічного поля, у зв'язку з чим Q^{-1} в області суперіонного фазового переходу різко зростає.

Дослідження температурних залежностей Q^{-1} і G композитів $(\text{ЕДП})_x(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{1-x}$ при різних концентраційних співвідношеннях виявили, що в чистому полімері (ЕДП – клей епоксидний двухкомпонентний універсальний) в інтервалі температур 150-200 К на залежності $Q^{-1}(T)$ спостерігається максимум внутрішнього тертя ($T_m = 177$ К), який супроводжується зменшенням модуля зсуву на величину $\Delta G/G_0 = 0,1$. Показано, що даний дисипативний процес є β -процесом механічної релаксації. При зростанні концентрації суперіонної компоненти $(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})$ у полімерному композиті в спектрі внутрішнього тертя присутні два максимуми при температурах 177 К та 236 К, відповідно. Встановлено, що перший дисипативний процес в області $T_m = 177$ К є ефектом полімерної підсистеми, а в області $T_m = 236$ К – суперіонної складової. При зростанні концентрації мікропорошків $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ у композиті амплітуда дисипативного процесу в інтервалі температур 220-250 К зростає. Максимумам Q^{-1} відповідають ефекти зміни модуля зсуву на залежності $G(T)$ даних композитів. Зокрема, плавне зменшення модуля зсуву в інтервалі температур 140-190 К обумовлено розморожуванням локальної рухливості у полімерній матриці, а інтенсивне зростання G в інтервалі температур 265-275 К є ефектом суперіонної компоненти і обумовлено підвищенням G мікрокристалічних включень у результаті сегнетоеластичного фазового переходу.

При дослідженні внутрішнього тертя у скловидних композитах $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ виявлено дисипативний процес із максимумом в інтервалі температур 225-237 К у залежності від хімічного складу композита. Зміна параметрів даного дисипативного процесу носить пороговий характер. При $x=20$ ат.% проходить зміна структурної одиниці, яка обумовлює процес дисипації механічної енергії в інтервалі температур 150-250 К. Показано, що така зміна параметрів дисипативного процесу може бути пов'язана з тим, що при зростанні вмісту Ag проходить порушення стехіометрії – зростання кількості надлишкових атомів S та часткове руйнування структурних угруповань AsS_3 .

Досліджені механічні властивості у кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(\text{I})$ методом наноіндентування в режимі гармонічної модуляції сили та імпульсному режимі. Наноіндентування здійснювалося на природній грані монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(\text{I})$ вирощених методом газотранспортних реакцій в напрямку (001). Показано, що при ізовалентному заміщенні $\text{Br} \rightarrow \text{I}$ нанотвердість H зростає від 3,4 ГПа до 3,7 ГПа, а модуль Юнга E – з 80,5 ГПа до 90,3 ГПа. Проаналізовані розмірні ефекти

при наноіндентуванні в області 20-800 нм. Встановлено, що наноефекти (різке зростання нанотвердості H) проявляються в області $h < 120$ нм, а заглиблення індентора у цій області супроводжується пружно-пластичною деформацією. Показано, що механізм пластичної деформації кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ і $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ визначається утворенням в них геометрично необхідних дислокацій при $h < 700$ нм і $h < 620$ нм, відповідно. Підтвердження вказаного механізму видно на зображенні внутрішньої частини відбитку індентора Берковича, зробленого за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) (рис. 3(а)). На зображенні чітко спостерігаються лінії площин ковзання на внутрішній поверхні відбитку (рис. 3(а) вставка).

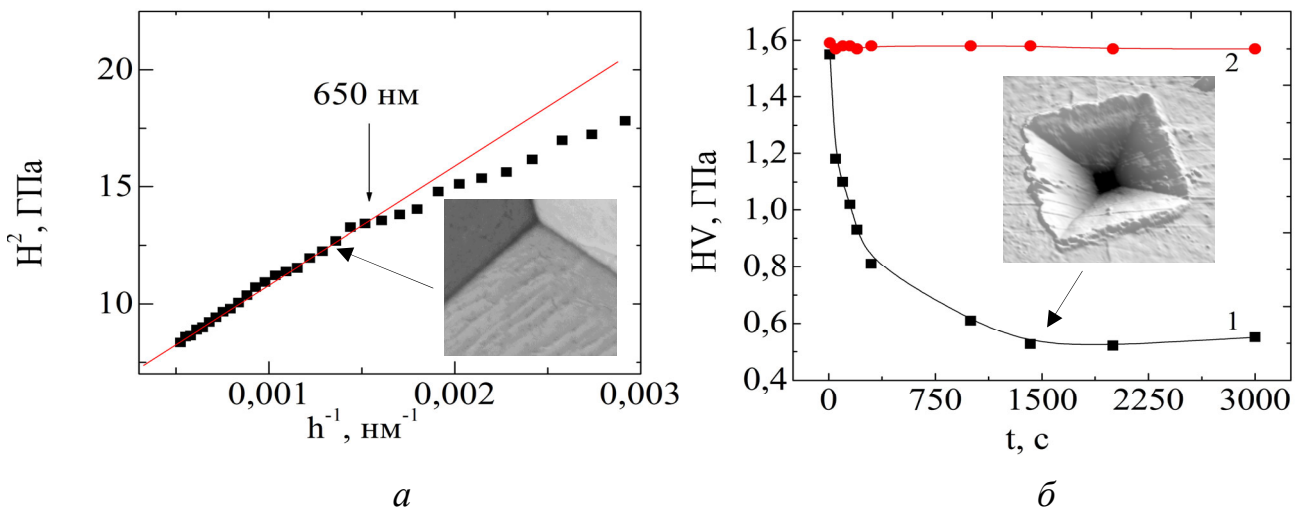


Рис. 3. Апроксимація розмірних ефектів ($H=F(h)$) в моделі геометрично необхідних дислокацій (а). Залежність мікротвердості HV монокристалу $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ від часу опромінення лазером: крива 1 - при опроміненні лазером, крива 2 - без опромінення лазером (б). На вставці АСМ-зображення відбитку.

Проведено дослідження впливу лазерного опромінення на мікротвердість суперіонних кристалів $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$. Дослідження мікротвердості були проведені безпосередньо під час опромінення контактної області лазером ($\lambda = 650$ нм, $P = 50$ мВт) через прозорий індентор Віккерса. Для дослідження впливу часу опромінення на мікротвердість час витримки індентора під навантаженням без лазерного опромінення і з опроміненням змінювали в інтервалі від 5 с до 3600 с. Встановлено, що Ag-вмісних суперіонних кристалах проходять лазерно-індуковані зміни твердості. Зокрема, для кристалу $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ мікротвердість зменшується нелінійно від 1,57 ГПа до 0,53 ГПа при зміні часу опромінення в інтервалі 5-1400 с. При подальшому зростанні часу опромінення від 1500 до 3600 с мікротвердість майже не змінюється (рис. 3(б)). Найбільш інтенсивно мікротвердість зменшується на початковому етапі опромінення.

Порівняння вказаного ефекту в суперіонних кристалах з відомим фотопластичним ефектом у напівпровідникових кристалах типу ZnS, ZnSe, CdS, CdSe та ін. можна стверджувати, що виявлений лазерно-індукований ефект зменшення твердості є фотопластичним ефектом в суперіонних кристалах. Згідно прийнятої класифікації виявлений фотопластичний ефект є оберненим фотопластичним ефектом. Аналогічні дослідження мікротвердості суперіонних кристалів зі вмістом Cu при лазерному опроміненні показали, що в Cu-вмісних суперіонних провідниках лазерно-індуковані зміни мікротвердості не спостерігаються. Таким чином, вперше у суперіонних кристалах виявлено фотопластичний ефект. Фотопластичний ефект в Ag-вмісних суперіонних кристалах є оберненим фотопластичним ефектом.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вивчено концентраційні залежності та розмірні ефекти мікротвердості суперіонних провідників зі структурою аргіродиту $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ і $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), а також композитів і керамік на їх основі. Встановлено, що при ізовалентному заміщенні катіону $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ мікротвердість указаних монокристалів монотонно зменшується \sim у 2 рази. Зменшення твердості кристалів обумовлено зростанням іонного радіуса при $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ заміщенні. Розмірні ефекти інденування монокристалів добре апроксимуються в градієнтній теорії пластичності. Утворення відбитку під індентором пов'язане, в основному, з дислокаційним механізмом, а суттєві зміни мікротвердості кристалів у широкому діапазоні навантажень на індентор обумовлені утворенням геометрично необхідних дислокацій в області інденування. Визначено параметри дислокаційної моделі для досліджених монокристалів.

2. Досліджено мікротвердість та її концентраційні зміни у полімерних композитах твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$. Встановлено, що в області малих навантажень на індентор твердість композитів обумовлена механічними властивостями мікрокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$, а при великих навантаженнях – механічними властивостями полімерної матриці. Твердість композитів мікрокристалів у полімерній матриці \sim у 2 рази менша, ніж мікротвердість аналогічних монокристалів.

3. Досліджено концентраційні залежності та розмірні ефекти мікротвердості в керамічних зразках на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$, отриманих методом твердофазного спікання. Встановлено, що мікротвердість кераміки суттєво менша ($\sim 50\%$) від мікротвердості аналогічних кристалів. При зростанні розміру вихідних мікрокристалів мікротвердість отриманої кераміки зростає.

4. У результаті дослідження нанотвердості та розмірних ефектів у кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ показано, що при переході до нанообласті ($h < 120$ нм) відбувається збільшення нанотвердості H та модуля Юнга E , яке обумовлено зменшенням дефектності кристалу у приконтактній області. При аніонному заміщенні $\text{I} \rightarrow \text{Br}$ механічні параметри (H і E) зменшуються на $\sim 12\%$. На основі аналізу СЕМ-зображень відбитків виявлено підвищення пластичності кристалів, наявність площин ковзання та підтверджено дислокаційний механізм пластичної деформації за рахунок геометрично необхідних дислокацій.

5. Досліджено температурні і частотні залежності внутрішнього тертя Q^{-1} та модуля зсуву G монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$. Виявлено значні зміни Q^{-1} і G в області фазових переходів. Встановлено, що сегнетоеластична фаза для монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ проявляється в області температур між суперіонним (T_{SI}) та сегнетоеластичним (T_{FE}) фазовими переходами. Тонка структура спектру Q^{-1} у сегнетоеластичній фазі може бути обумовлена переорієнтацією доменної структури під дією гармонічного змінного зовнішнього механічного поля. При пониженні температури в області сегнетоеластичного фазового переходу не спостерігається частотної залежності Q^{-1} і G , а модуль зсуву G зменшується більше, ніж у 3 рази. В інтервалі температур $T_{SI} - T_{FE}$ монокристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ є невластими сегнетоеластиками. В області суперіонного фазового переходу спостерігаються частотні залежності Q^{-1} і G , а зменшення модуля зсуву G при зростанні температури в області T_{SI} може бути обумовлено зростанням мобільності катіонів.

6. Досліджені температурні зміни Q^{-1} і G у скловидних композитах $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$. В інтервалі 150-200 К виявлено процес дисипації механічної енергії, який супроводжується зменшенням модуля зсуву та максимумом на залежності $Q^{-1}(T)$. Концентраційна зміна параметрів даного дисипативного процесу має пороговий характер і при $x > 20$ ат.% проходить зміна структурної одиниці, яка обумовлює дисипативний процес.

7. У режимі “in situ” методом мікроіндентування у суперіонних кристалах $(\text{Ag})_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ виявлено фотопластичний ефект, який супроводжується зменшенням мікротвердості під час лазерного опромінення більше, ніж у 3 рази у порівнянні з їх мікротвердістю без опромінення. Виявлений фотопластичний ефект класифіковано як обернений фотопластичний ефект. Показано, що фотопластичний ефект у срібловмісних суперіонних кристалах зі структурою аргіродиту пов'язаний із наявністю в них атомів Ag та обумовлений активацією рухливості іонів Ag^+ під дією лазерного опромінення.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Bilanych V.S., Internal friction in silver-containing $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ superionic glasses / V.S. Bilanych, R.Yu. Buchuk, K.V. Skubenych, I.I. Makauz, I.P. Studenyak // *Physics of the Solid State* 2012. – Vol.54, №12. – P. 2118-2121.
2. Bilanych V.S., Relaxation Processes in Silver Containing Superionic Composites in the System $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-As}_2\text{S}_3$ / V.S. Bilanych, R.Y. Buchuk, K.V. Skubenych, I.I. Makauz, I.P. Studenyak // *Physics and Chemistry of Solid State* 2012. – Vol. 13, №3. – P. 625-631.
3. Bilanych V.S., Internal Friction in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ Superionic Crystals and Related Composites / V.S. Bilanich, R.Yu. Buchuk, A.E. Petrachenkov, K.V. Skubenych and I.P. Studenyak // *Physics of the Solid State* 2014. – Vol. 56, №4. – P. 739-745.
4. Біланич В.В., Дослідження механічних властивостей суперіонних кристалів та плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ методом мікро- та наноіндентування / Біланич В.В., Бендак А.В., Ізай В.Ю., Скубенич К.В., Феделеш В.І., Lofaj F., Студеняк І.П., Біланич В.С., Різак В.М. // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика* 2017. – №41. – С. 59-68.
5. Bilanych V.V., Studying the mechanical properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ mixed crystals by micro-indentation method / V.V. Bilanych, A.V. Bendak, K.V. Skubenych, A.I. Pogodin, V.S. Bilanych, I.P.Studenyak // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronic* 2018. – Vol. 21, №3. – P. 273-276.
6. Bilanych V.V., Mechanical properties of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ superionic crystals and thin films / V.V. Bilanych, A.V. Bendak, K.V. Skubenych, F. Lofaj, I.P. Studenyak, V.S. Bilanych, V.M. Rizak // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2019. – Vol. 22, №13. – P. 47-52.
7. Bendak A.V., Influence of cation substitution on mechanical properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ mixed crystals and composites on their base / A.V. Bendak, K.V. Skubenych, A.I. Pogodin, V.S. Bilanych, M. Kranjčec, I.P. Studenyak // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2020. – Vol. 23, № 1. – P. 37-40.
8. Bilanych V.S., The effect of isovalent cation substitution on mechanical properties of $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})_7\text{SiS}_5\text{I}$ superionic mixed single crystals / V.S. Bilanych, K.V. Skubenych, M.I. Babilya, A.I. Pogodin, I.P. Studenyak // *Ukrainian Journal of Physics* 2020. – Vol. 65, № 5. – P. 453-457.
9. V.S. Bilanych, K.V. Skubenych, M. Kranjčec, I.P. Studenyak. Mechanical properties of superionic crystals, glasses and composites // In: Copper and Silver Containing Superionic Conductors: Preparation, Structure and Physical

Properties: monograph / Ed. by Ihor Studenyak and Vladimir Lisý. – Košice: Technická univerzita v Košiciach, 2020. – P. 187-240.

10. Скубенич К.В., Лукачина М.М., Гавріш М.М., Біланич В.С., Бучук Р.Ю., Студеняк І.П. Дослідження релаксаційних процесів в суперіонних кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ і композитах на їх основі методом внутрішнього тертя. *4-й семінар “Властивості сегнетоелектричних та суперіонних систем”*, Ужгород, Україна, 28 жовтня 2013, с. 14-15.

11. Скубенич К.В., Хома Т.І., Свищо Т.М., Кушніренко О.О., Біланич В.С., Бучук Р.Ю., Студеняк І.П. Релаксаційні процеси в срібловмісних суперіонних стеклах $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$. *4-й семінар “Властивості сегнетоелектричних та суперіонних систем”*, Ужгород, Україна, 28 жовтня 2013, с. 40-41.

12. K. Skubenych, V. Bilanych, I. Studenyak. Temperature behaviour of mechanical properties in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ crystal at phase transitions. *Proc. V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics*, Uzhhorod, Ukraine, 18-20 September 2018, p. 90.

13. А.В. Бендак, В.В. Біланич, К.В. Скубенич, І.П. Студеняк. Механічні властивості кристалів та плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(\text{I})$. *VIII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників*, Ужгород, Україна, 2–4 жовтня 2018, с. 309.

14. A.V. Bendak, V.V. Bilanych, K.V. Skubenych, V.S. Bilanych, I.P. Studenyak. Investigations of mechanical properties in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films. *Int. Meeting “Clusters and nanostructured materials”*, Uzhgorod, Ukraine, 22–26 October 2018, p. 94.

15. A. Bendak, K. Skubenych, A. Pogodin, V. Bilanych, I. Studenyak Influence of isovalent cation substitution on mechanical properties in $(\text{CuI}_x\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ superionic conductors. *VIII International seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”* Uzhhorod, Ukraine, 29-30 October, 2019, p.61-62.

16. I. Shender, K. Skubenych, M. Babilya, A. Pogodin, V. Bilanych, L. Suslikov, I. Studenyak Investigations of mechanical properties of ceramics based on $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ solid solutions. *IX International seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”* Uzhhorod, Ukraine, 27 October 2020, p. 93-94.

17. Bilanych V.S., Skubenych K.V., Babilya M.I., Pogodin A.I., Studenyak I.P. Indentation size effects and mechanical properties of superionic mixed crystals with isovalent cation substitution. *International Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-6)”* Uzhgorod, Ukraine, 5-9 October 2020, p. 196-197.

АНОТАЦІЯ

Скубенич К.В. Механічні властивості суперіонних провідників зі структурою аргіродиту та композитів на їх основі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Державний вищий навчальний заклад “Ужгородський національний університет”, Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2021.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню механічних властивостей суперіонних кристалів зі структурою аргіродиту $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$, композитів і керамік методами мікро- і наноіндентування, внутрішнього тертя, аналізу СЕМ-зображень, а також впливу лазерного опромінення у режимі “in situ”.

Встановлено, що при ізовалентному заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ мікротвердість кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ зменшується \sim у 2 рази. Розмірні ефекти твердості проінтерпретовані в рамках моделі геометрично необхідних дислокацій. Досліджена зміна мікротвердості композитів і керамік на основі цих кристалів при різних концентраційних співвідношеннях.

Досліджені розмірні ефекти наноіндентування монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(\text{I})$. Встановлено, що у нанообласті ($h < 120$ нм) відбувається інтенсивне зростання їх нанотвердості H та модуля Юнга E . При заміщенні $\text{Br} \rightarrow \text{I}$ нанотвердість H і модуль Юнга E збільшуються \sim на 12%. Досліджені СЕМ-зображення відбитків індентора Берковича у даних монокристалах та встановлена наявність слідів площин ковзання.

Досліджені температурні зміни внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля зсуву G кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, а також записані петлі механічного гістерезису в інтервалі температур 100-300 К. Встановлено, що кристал $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ є невласним сегнетоеластиком. Сегнетоеластична фаза проявляється в інтервалі температур між суперіонним $T_{SI} = 195$ К і сегнетоеластичним $T_{FE} = 268$ К фазовими переходами.

Вперше у суперіонних кристалах виявлений фотопластичний ефект оберненого типу. Встановлено, що гігантські лазерно-індуковані зміни мікротвердості спостерігаються лише в Ag-вмісних суперіонних кристалах.

Ключові слова: суперіонні провідники, механічні властивості, нанотвердість, мікротвердість, модуль зсуву, внутрішнє тертя, сегнетоеластик, фотопластичний ефект.

АННОТАЦИЯ

Скубенич К.В. Механические свойства суперионных проводников со структурой аргиродита и композитов на их основе. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет» Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2021.

Диссертационная работа посвящена исследованию механических свойств суперионных кристаллов со структурой аргиродиту $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), твердых растворов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$, композитов и керамик методами микро- и наноиндентирования, внутреннего трения, анализа СЭМ-изображений, а также воздействия лазерного облучения в режиме “in situ”.

Установлено, что при изовалентном замещении $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ микротвердость кристаллов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ уменьшается \sim в 2 раза. Размерные эффекты твердости проинтерпретированы в рамках модели геометрически необходимых дислокаций. Исследовано изменение микротвердости композитов и керамик на основе этих кристаллов при различных концентрационных соотношениях.

Исследованы размерные эффекты наноиндентирования монокристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(\text{I})$. Установлено, что в нанобласти ($h < 120$ нм) происходит интенсивный рост их нанотвердости H и модуля Юнга E . При замещении $\text{Br} \rightarrow \text{I}$ нанотвердость H и модуль Юнга E увеличиваются \sim на 12%. Исследованы СЭМ-изображения отпечатков индентора Берковича в данных монокристаллах и установлено наличие следов плоскостей скольжения.

Исследованы температурные изменения внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G кристалла $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, а также записаны петли механического гистерезиса в интервале температур 100-300 К. Установлено, что кристалл $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ является несобственным сегнетоэластиком. Сегнетоэластическая фаза проявляется в интервале температур между суперионным $T_{SI} = 195$ К и сегнетоэластичным $T_{FE} = 268$ К фазовыми переходами.

Впервые в суперионных кристаллах обнаружен отрицательный фотопластический эффект. Установлено, что гигантские лазерно-индуцированные изменения микротвердости наблюдаются лишь в Ag-содержащих суперионных кристаллах.

Ключевые слова: твердые электролиты, механические свойства, нанотвердость, микротвердость, модуль сдвига, внутреннее трение, сегнетоэластик, фотопластический эффект.

ABSTRACT

Skubenych K.V. Mechanical properties of superionic conductors with argyrodite structure and composites on their basis. – Manuscript.

Thesis for Candidate of Science (Physics and Mathematics) degree, speciality 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics. – Uzhhorod National University, Uzhhorod, 2021.

The thesis is devoted to the study of mechanical properties of the following substances with argyrodite structure: $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) superionic crystals, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ solid solutions, composites and ceramics by methods of micro- and nanoindentation, internal friction, analysis of SEM-images, as well as the influence of laser irradiation in the “in situ” mode.

It was established that the microhardness of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ crystals decreases \sim by 2 times during $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ isovalent substitution. Dimensional hardness effects are interpreted within the framework of geometrically necessary dislocations model. The change of microhardness within composites and ceramics on the basis of these crystals is investigated at different concentration ratios.

The nanoindentation size effects of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (I) single crystals are investigated. It was established that an intensive growth of their nanohardness H and Young's modulus E occurs in the nanoregion ($h < 120 \text{ nm}$). During $\text{Br} \rightarrow \text{I}$ substitution the nanohardness H and Young's modulus E increase \sim by 12%. SEM-images of Berkovich's indenter imprints in these single crystals are investigated and the presence of the traces of sliding planes is determined.

Temperature changes of the internal term Q^{-1} and the shear modulus G of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ crystal are investigated, and mechanical hysteresis loops are recorded in the temperature range 100-300 K. It is established that $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ crystal is a non-own ferroelastic. The ferroelastic phase is manifested in the temperature range between superionic $T_{SI} = 195 \text{ K}$ and ferroelastic $T_{FE} = 268 \text{ K}$ phase transitions.

The temperature changes of Q^{-1} and G of glasses in the Ag-As-S system in the range of 100-300 K at infra-low frequencies were studied. It was found that the concentration change of the dissipative process parameters in a given temperature range at $x > 20 \text{ at.}\%$ has a threshold character and can be associated with a change in the structural unit that causes the dissipative process.

For the first time a photoplastic effect of inverse type was detected in superionic crystals. It is established that giant laser-induced changes of microhardness are observed only in Ag-containing superionic crystals.

Key words: superionic conductors, mechanical properties, nanohardness, microhardness, shear modulus, internal friction, ferroelastic, photoplastic effect.

Підписано до друку 2.04.2021 р. Формат 60x90/16.
Папір офсетний. Ум. друк. арк. 0,9.
Наклад 100. Зам. 0937.

Видано та віддруковано в ТОВ “Поліграфцентр “Ліра”:
88000, м. Ужгород, вул. Митрака, 25

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ЗТ №24 від 7 листопада 2005 року.

