

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

СКУБЕНИЧ КАТЕРИНА ВАСИЛІВНА

УДК 537.311.322:620.168+549.372.2

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

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_К.В. Скубенич

Науковий керівник:

Біланіч Віталій Степанович, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Ужгород – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Скубеніч 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 мікротвердості 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 невластим сегнетоеластиком. Сегнетоеластична фаза проявляється в інтервалі

температур між суперіонним  $T_{SI} = 195$  K і сегнетоеластичним  $T_{FE} = 268$  K фазовими переходами.

Досліджені температурні зміни  $Q^{-1}$  та  $G$  стекол в системі Ag-As-S в інтервалі 100-300 K на інфранизьких частотах. Встановлено, що концентраційна зміна параметрів дисипативного процесу у даній температурній області при  $x > 20$  ат.% має пороговий характер і може бути пов'язана зі зміною структурної одиниці, яка обумовлює дисипативний процес.

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.

## 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 microhardness 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 terum  $Q^{-1}$  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 an 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  $x > 20$  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.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Публікації у наукових фахових виданнях:

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., Скубеніч 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.

#### **Розділ у колективній монографії:**

1. Bilanych V.S., Skubenych K.V., Kranjčec M., Studenyak I.P. 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.

#### **Матеріали наукових конференцій:**

1. 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.

2. 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.

3. Skubenych K., Bilanych V., Studenyak I. 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.

4. Бендак А.В., Біланич В.В., Скубенич К.В., Студеняк І.П. 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.

5. Bendak A.V., Bilanych V.V., Skubenych K.V., Bilanych V.S., Studenyak I.P. 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.

6. Bendak A., Skubenych K., Pogodin A., Bilanych V., Studenyak I. 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.

7. Shender I., Skubenych K., Babilya M., Pogodin A., Bilanych V., Suslikov L., Studenyak I. 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.

8. 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.



## ЗМІСТ

	Ст.
АНОТАЦІЯ.....	2
ABSTRACT.....	4
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	6
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	12
ВСТУП.....	13
<b>РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ ТА СКЛОВИДНИХ СУПЕРІОННИХ СИСТЕМ.....</b>	<b>21</b>
1.1. Загальні характеристики суперіонних провідників.....	21
1.2. Фізичні властивості суперіонних провідників $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ).....	27
1.3. Ріст кристалів, фазові переходи та параметри кристалічної ґратки суперіонних провідників $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ).....	27
1.4. Термодинамічні властивості суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I},$ $\text{Br}$ ).....	36
1.5. Електропровідність суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ).....	39
1.6. Фізичні властивості скловидних суперіонних провідників системи $\text{Ag-As-X}$ ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ).....	41
1.7. Структура, фізико-хімічні та електрофізичні параметри скловидних сплавів у системі $\text{Ag-As-X}$ ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ).....	48
Висновки до розділу 1.....	51
<b>РОЗДІЛ 2. ОДЕРЖАННЯ КЕРАМІЧНИХ, ПОЛІМЕРНИХ ТА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ЗРАЗКІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ МЕХАНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ.....</b>	<b>53</b>
2.1. Одержання монокристалічних зразків $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) та $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ .....	53
2.2. Одержання полімерних композитів суперіонних матеріалів на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) та скловидних матеріалів $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ .....	60

2.3. Одержання суперіонних матеріалів у вигляді керамік на основі твердих розчинів .....	62
2.4. Методика вимірювання мікротвердості суперіонних матеріалів у широкому інтервалі навантажень на індентор.....	63
2.5. Методика вимірювань нанотвердості в імпульсному режимі та режимі гармонічної модуляції сили.....	66
2.6. Методика вимірювань внутрішнього тертя та модуля зсуву методом крутильних коливань.....	70
Висновки до розділу 2.....	76
<b>РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ЛОКАЛЬНОГО ДЕФОРМУВАННЯ СУПЕРІОННИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ЇХ МІКРОІНДЕНТУВАННІ.....</b>	<b>77</b>
3.1. Вплив ізовалентного заміщення на зміну мікротвердості суперіонних кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ .....	77
3.2. Розмірні ефекти мікроіндентування в твердих розчинах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та їх інтерпретація в моделі геометрично необхідних дислокацій.....	82
3.3. Механічні властивості полімерних композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ за результатами мікроіндентування.....	89
3.4. Механічні властивості суперіонної кераміки на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ .....	95
Висновки до розділу 3.....	98
<b>РОЗДІЛ 4. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТА КОМПОЗИТІВ У ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ. ВНУТРІШНЄ ТЕРТЯ, НАНОТВЕРДІСТЬ ТА ФОТОПЛАСТИЧНИЙ ЕФЕКТ У СУПЕРІОННИХ МАТЕРІАЛАХ.....</b>	<b>100</b>
4.1. Температурні залежності внутрішнього тертя і модуля зсуву монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .....	100
4.2. Внутрішнє тертя суперіонних композитів на основі монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ в полімерній матриці .....	105

4.3. Механічні властивості срібловмісних суперіонних композитів (Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	111
4.4. Нанотвердість та розмірні ефекти в кристалах Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br(I).....	118
4.5. Фотопластичний ефект в напівпровідникових кристалах A <sup>II</sup> B <sup>VI</sup> .....	129
4.6. Фотопластичний ефект в кристалах зі структурою аргіродиту.....	131
Висновки до розділу 4.....	139
ВИСНОВКИ.....	141
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	144
Додаток А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ.....	159

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

СПП – суперіонні провідники

ТЕ – твердий електроліт

ФП – фазовий перехід

$T_I$  – температура фазового переходу 1 роду

$T_{II}$  – температура фазового переходу 2 роду

$T_{SI}$  – температура суперіонного фазового переходу

$T_{FE}$  – температура сегнетоеластичного фазового переходу

ДТА – диференційний термічний аналіз

РФА – рентгенофазовий аналіз

СО – структурна одиниця

ФПЕ – фотопластичний ефект

ЕВА – етилен-вінілацетатний полімер

нм – нанометр

мкм – мікрометр

ГПа – гігапаскаль

## ВСТУП

**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 комірці 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 твердих розчинах  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ . 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 наступних **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  $\text{I} \rightarrow \text{Br}$ , 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  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  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  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  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  $T_{SI}$  обумовлено зростанням мобільності іонів Cu.

4. Досліджено лазерно-індуковані зміни механічних властивостей суперіонних кристалів  $\text{Ag}_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  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  $\text{Ag}^+$  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  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5$ , керамік і композитів на їх основі та стекол системи Ag-As-S. Досліджені в роботі кристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  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 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.

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 стекол системи  $\text{Ag-As-S}$ .

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

У **четвертому розділі** основну увагу приділено результатам 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  $\text{Ag}_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ .

## РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ ТА СКЛОВИДНИХ СУПЕРІОННИХ СИСТЕМ

### 1.1. Загальні характеристики суперіонних провідників

Суперіонні провідники (СП) - тверді електроліти (ТЕ), що характеризуються іонною природою хімічного зв'язку та які володіють високою електричною провідністю. Можливість суперіонної провідності залежить від структурних особливостей матеріалу. У вузлах кристалічної решітки іонних кристалів знаходяться заряджені іони, що утворюють дві підґратки – катіонну й аніонну, атоми в яких, здійснюючи коливальні рухи, переміщатися по кристалу не можуть. Кристали зі статистичним (неупорядкованим) розташуванням іонів по вузлах решітки володіють особливо високою іонною провідністю, коли кількість іонів виявляється менше кількості вузлів, тобто є вакансії, в наслідок чого багато вузлів виявляються вільними, що полегшує ймовірність переходу іона з одного вузла в інший. Відомо, що при нормальних умовах іонний транспорт у звичайних твердих тілах (кристалічних та аморфних) не дуже значний і при кімнатній температурі електрична провідність  $\sigma$  не перевищує  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [18].

За певних умов до СП можна віднести сполуки з електропровідністю вище  $10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>×см<sup>-1</sup> і низькими енергіями активації  $E_a < 0,4$  еВ [19-23]. Такі високі значення електропровідності обумовлені особливостями атомної будови цих матеріалів, а точніше, особливим характером розупорядкування однієї або декількох підґраток кристалу (іонних підсистем). Однак, аномально висока іонна провідність твердих електролітів спостерігається при температурах, суттєво нижчих, ніж їхня температура плавлення. Слід зазначити, що поняття “твердих електролітів” є ширшим за “суперіонні провідники”. Тверді електроліти – це будь-які тверді речовини, для яких іонна провідність перевищує електронну. На рис. 1.1 наведено провідності деяких ТЕ в порівнянні зі звичайними іонними кристалами й рідкими електролітами.

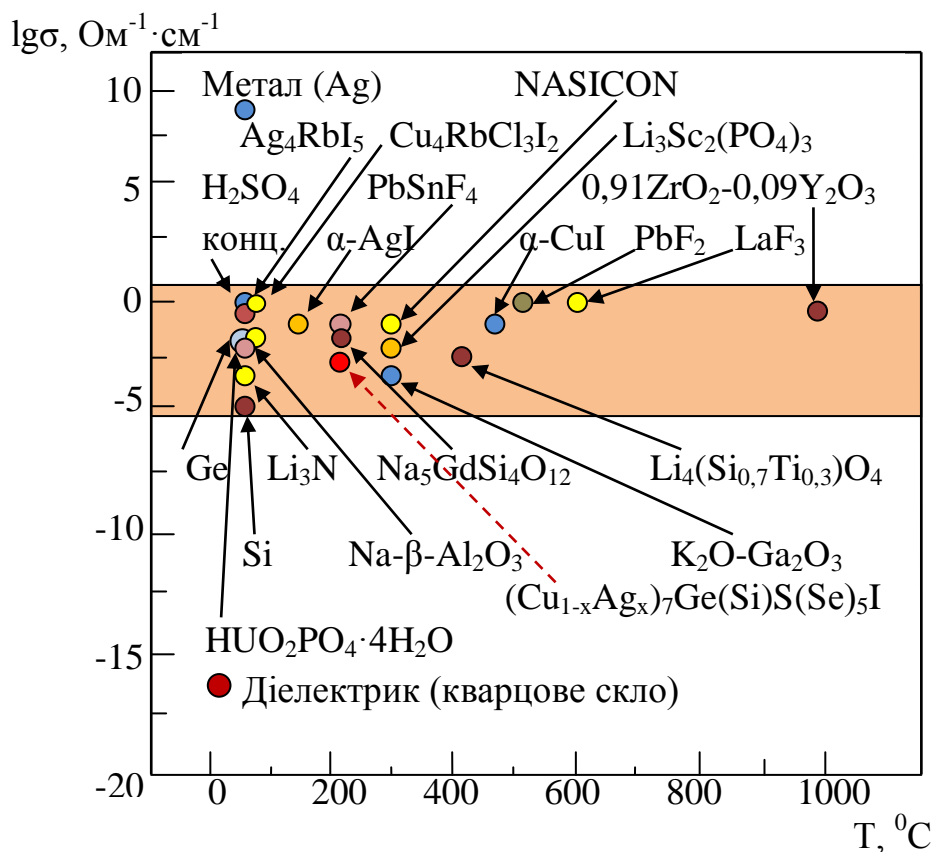


Рис. 1.1. Електропровідність найбільш характерних іонних провідників у порівнянні з рідкими електролітами, напівпровідниками, металами та діелектриками. Виділений сектор представляє важливу з точки зору практичного застосування область значень провідності [23].

Електропровідність найбільш ефективних ТЕ становить  $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (при кімнатній температурі), яка по порядку величини наближається до провідності розплавів і концентрованих розчинів рідких електролітів. Таким чином, як ТЕ розглядаються матеріали, що поєднують в собі властивості рідин (провідність, характерна для розплаву або розчину, іонна термо-ЕРС) і твердих тіл (механічна твердість кристалів) [23, 24]. Електропровідність досліджуваних нами суперіонних матеріалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  становить  $10^{-2} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (при кімнатній температурі) і, тому, вони є актуальними для практичного використання.

Не всяке тверде тіло має суперіонну провідність. Це багато в чому залежить від особливостей внутрішньої будови речовини. Якісний розгляд цієї

проблеми дозволяє сформулювати додаткові умови існування суперіонної провідності, які ґрунтуються на структурних особливостях матеріалу [25, 26]. Насамперед, щоб іони могли направлено рухатися в речовині, у його кристалічній структурі вільних, не зайнятих іншими атомами позицій повинно бути більше, ніж самих заряджених частинок, що створюють електричний струм. При цьому концентрація вільних іонів повинна бути суттєвою. Як правило, кристалічна гратка твердого тіла щільно упакована і немає таких вільних місць. Отже, щоб стати суперіонним провідником, кристал повинен бути недосконалим, тобто мати у своїй структурі точкові дефекти. Саме завдяки цим дефектам і відбувається переміщення іонів у речовині.

Щоб рухатися по точкових дефектах, іони повинні легко долати існуючі енергетичні бар'єри між вільними позиціями (висоту такого бар'єра називають енергією активації). Тому, величини таких енергетичних бар'єрів між сусідніми позиціями повинні бути невеликими в порівнянні з енергією теплових коливань, щоб їх можна було долати без якого-небудь зовнішнього впливу. Це, в свою чергу, приведе до росту електропровідності, а значить і до виникнення суперіонної провідності.

Для безперешкодного руху вільних іонів у кристалічній структурі речовини також повинні існувати зв'язані "канали провідності". В іншому випадку дифундування заряджених частинок у матеріалі буде можливе лише в межах однієї або декількох елементарних комірок, і ніякого електричного струму не виникне.

Перерахованим вище умовам задовільняють кристали, у структурі яких для атомів одного або декількох сортів відсутня періодичність їхнього просторового розташування, тобто, так званий, далекий порядок. Виявляється, що тільки в недосконалих кристалах можливе існування іонної та суперіонної провідності. Слід зазначити, що СП можуть існувати у двох фазах – діелектричній та суперіонній. При низьких температурах рухливість іонів є низькою і всі вони знаходяться у строго визначених позиціях. З підвищенням температури іони починають займати проміжні положення. Підгратка

мобільних катіонів розупорядковується при досягненні критичної температури, що відповідає суперіонному фазовому переходу (ФП). При цьому спостерігається руйнування об'ємної структури, створеної цим сортом іонів. У суперіонній фазі відбувається перерозподіл іонів по великому числу вузлів. В результаті другого ФП підгратка переходить в іншу кристалічну модифікацію, або залишається незмінною. Отже, суперіонну фазу, з точки зору структури можна характеризувати наявністю двох підграток – “рухомої” і “нерухомої”. Нерухома підгратка утворює міцну структуру, що характеризується значною жорсткістю, оскільки іони коливаються з великою амплітудою навколо положень рівноваги, при цьому не залишаючи їх і не даючи внеску в іонну провідність [27]. Структура, в якій є ряд кристалографічних позицій, що складають одно-, дво- і тривимірні сітки каналів, утворюється з нерухомих іонів одного або декількох сортів [22]. Отже, суперіонний стан – це особливий стан кристалічної речовини, що існує в деякому температурному проміжку, обмеженому зверху температурою плавлення або температурою ФП, коли кристал набуває впорядкованої структури [28].

Усі ТЕ можна розділити на кілька типів відповідно до величини іонної електропровідності та особливостей кристалічної будови. Перший тип утворюють кристали з розупорядкуванням по одній із кристалічних підграток при незмінності хімічного складу речовини (власне структурне розупорядкування). Прикладом такого типу матеріалів можуть служити сполуки на основі  $\text{AgI}$  [29], у яких розупорядкування проявляється у підгратці атомів  $\text{Ag}$ . Їхньою характерною рисою є існування певної, характерної для кожної речовини критичної температури, при якій відбувається стрибкоподібна зміна іонної електропровідності.

Найбільш яскравим представником ТЕ зі структурним розупорядкуванням є сполука  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , провідність якого здійснюється мобільними катіонами  $\text{Ag}^+$  і при кімнатній температурі становить  $0,35 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (ця величина більш ніж на 16 порядків перевищує іонну електропровідність  $\text{NaCl}$ ). Катіонами  $\text{Ag}^+$  провідність забезпечується і в сполуці



$\text{Ag}_3\text{SI}$ . На даний момент виявлена й вивчена значна кількість сполук із власним структурним розупорядкуванням, кристалічну структуру і провідність яких описано в багатьох працях (наприклад [19-20, 22, 30]), причому їх кількість безперервно зростає. Високу провідність даних сполук забезпечують різноманітні сорти іонів [29].

Електропровідність в ТЕ забезпечується також протонами та іншими одновалентними катіонами –  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  і двовалентними катіонами –  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Існують речовини з дірковим (в яких іонні вакансії забезпечують високу іонну провідність) типом провідності та бііонним типом провідності, в яких іони двох сортів одночасно виступають рухливими носіями. Типовим представником СІП такого роду є  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ , в якого крім електропровідності по катіонах срібла, спостерігається помітна провідність по іонах ртуті. Відомі також СІП, які, крім високої іонної провідності, одночасно проявляють сегнетоелектричні [31] та сегнетоеластичні [32] властивості, а також високотемпературну надпровідність [33-35].

Прикладний інтерес становлять суперіонні провідники з провідністю по іонам  $\text{Li}^+$  і  $\text{Na}^+$ , оскільки саме вони дають максимальний запас енергії, що гарантує їм майбутнє у виробництві мініатюрних батарей і тягових акумуляторів для електромобілів.

Ще один тип суперіонних матеріалів представляють речовини, висока іонна провідність яких обумовлена великою концентрацією гетеровалентних домішкових іонів, що активують розупорядковані структури. Наприклад, якщо в структуру  $\text{CaF}_2$  ввести додатково  $\text{LaF}_3$ , то іони  $\text{La}^{+3}$  вбудовуються в підгратку  $\text{Ca}^{+2}$ . Електропровідність нестехіометричної фази  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  при  $x = 0,3$  на 6 порядків перевищує  $\sigma$  чистої матриці  $\text{SrF}_2$  [36]. Описані вище системи є домішковими твердими електролітами або твердими електролітами із домішковим розупорядкуванням. Прикладами домішкових ТЕ можуть служити також тверді розчини типу  $\text{MO}_2\text{-M}'\text{O}_x$ , де  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}$ ;  $\text{M}' = \text{Y}, \text{Ca}$ . Їх іонна провідність, що забезпечується аніонами кисню, становить  $1\text{-}10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $1000\text{-}1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Серед натрійпровідних матеріалів слід відмітити тверді розчини

$\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  (NASICON) з провідністю порядку  $1 \times 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $300^\circ\text{C}$ .

До СІП належать також склоподібні матеріали, що володіють помітною іонною провідністю завдяки наявності електроактивних домішок [37]. У стеклах відсутній дальній порядок, тому тут не можна говорити про створення правильної системи “каналів провідності”, що характерно для кристалічних іонних провідників. Іонні оксидні стекла складаються з “скло утворювача” ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і т.п.) і “скло модифікатора” ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  і т.п.). Лужні катіони або катіони срібла, які розташовані у вільному просторі між атомами кисню, є слабозв’язаними з неупорядкованою сіткою й забезпечують високу електропровідність матеріалу.

Комплекси деяких ефірів із галогенідами лужних металів, такі, як  $\text{C}_{18}\text{M}^+\text{X}^-$  ( $\text{C}_{18}$  – дибензо-18-краун-6), проявляють електропровідність, обумовлену рухливістю аніону  $\text{X}^-$ , у той час як протиіон  $\text{M}^+$  міцно пов’язаний із лігандом [38]. Ці комплекси не набули застосування через порівняно низьку електропровідність. Чедвік [39] і Горецькі [40] показали, що можна досягти досить високої катіонної провідності в полімерних комплексах (або композитах), утворених солями лужних металів (таких, як  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  і  $\text{NaSCN}$ ) і поліетиленоксидом (ПЕО)  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  або поліпропіленоксидом (ППО)  $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n$ .

Вважається, що іонна провідність обумовлена рухливістю катіонів, що утворюють клатрати в спіралях макромолекул ПЕО або ППО, і “каналами провідності” є такі спіралі. Однак результати, отримані методами рентгенівського аналізу на монокристалах  $(\text{PEO})_4\text{-KSCN}$ , вказали на відсутність катіонів  $\text{K}^+$  та аніонів усередині спіралі ПЕО [41]. Полімерні ТЕ не обмежуються лише такими простими поліефірами, як ПЕО й ППО. Велика увага приділяється дослідженням поліфосфазенам  $(\text{—N=PCl}_2\text{—})_n$  і їх похідним, тому що вони мають дуже низьку температуру склування [42].

## 1.2. Фізичні властивості суперіонних провідників $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ )

Одним із найбільш яскравих представників СІП є родина аргіродитів (назва походить від мінералу аргіродита  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , твердість за шкалою Мооса – 2,5, питома вага – 6,3). Загальна формула аргіродитів записується у вигляді  $A_{(12-n-x)/m}^{m+} B^{n+} X_{6-x}^{2-} Y_x^{1-}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), де  $n$  та  $m$  – відповідно валентності катіонів  $A$  ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) та  $B$  ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ), тоді як аніонами служать  $X$  ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ) та  $Y$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) [44]. Суперіонні кристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) належать до цієї великої родини сполук зі структурою аргіродитів [44-46].

$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) характеризує висока іонна провідність та власна структурна неупорядкованість, викликана наявністю вакансії в катіонній підгратці міді. Вони є суперіонними провідниками та сегнетоеластиками [44-46]. Загальна провідність кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при температурі  $T = 300$  К складає  $1,2 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , причому переважає іонна компонента [33].

Суперіонний фазовий перехід першого роду проходить при температурі  $T_{SI} = (165-180)$  К, а сегнетоеластичний ФП другого роду проходить при температурі  $T_{FE} = (268 \pm 2)$  К [33].

Ці матеріали викликають до себе величезний інтерес не тільки в плані практичного застосування, але й при вивченні явищ упорядкування і розупорядкування, ФП та притаманних їм фізичних властивостей, пов'язаних із частковою заселеністю підгратки катіонами міді. Можливість хімічних взаємозаміщень в аргіродитах, а також синтез на їх основі твердих розчинів, дозволяють змінювати їх параметри в широких межах.

## 1.3. Ріст кристалів, фазові переходи та параметри кристалічної ґратки суперіонних провідників $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ )

Для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  рентгеноструктурні дослідження проводилися при 295 К та 420 К, які представлені в роботі [47], а результати розшифрування кристалічної структури наводяться в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Результати рентгеноструктурних досліджень кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у кубічній фазі (просторова група  $F\bar{4}3m$ ): постійна ґратки  $a$ , об'єм елементарної комірки  $V$ , розрахункова густина  $\rho_p$ , координати атомів  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , еквівалентне ізотропне зміщення  $U_{eq}$  та заселеність позицій  $P$  [47].

$a$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\rho_p$ , г/см <sup>3</sup>	Атом	Позиція	$x$ , Å	$y,z$ , Å	$U_{eq}$ , Å <sup>2</sup>	$P$ , %
295 K								
9,708	914,93	4,736	Cu(1)	24(g)	0,02362	0,25	0,045	62,4
			Cu(2)	48(h)	0,01914	0,30918	0,030	37,6
			Br(1)	4(a)	0	0	0,0217	98,9
			S(2)	4(c)	0,25	0,25	0,0188	98,9
			S(3)	16(e)	0,62183	0,62183	0,0112	100
			P(1)	4(b)	0,5	0,5	0,0074	100
420 K								
9,730	921,17	4,704	Cu(1)	24(g)	0,02329	0,25	0,062	69,5
			Cu(2)	48(h)	0,01798	0,31182	0,042	30,5
			Br(1)	4(a)	0	0	0,0301	98,0
			S(2)	4(c)	0,25	0,25	0,0233	98,0
			S(3)	16(e)	0,62161	0,62161	0,0143	100
			P(1)	4(b)	0,5	0,5	0,0092	100

Найменшу похибку при розрахунках отримано в моделі упорядкованого аніонного каркасу з такою заселеністю позицій за Викофом: 4(a) позиції заповнено атомами Br на 98%, 4(c) – атомами S на 98%, 4(b) – повністю заповнено атомами P, як і в [46]. Якщо змодельовати катіонну підґратку, то найкращий розв'язок отримано при умові, що для атомів Cu наявні дві позиції: 1) позиції 48(h), тетраедрично координовані атомами S та Br; 2) позиції 24(g), тригонально координовані атомами S. На відміну від моделі, запропонованої в [46], параметр заселеності для позицій 24(g) становить 70% при 420 K і зменшується при зменшенні температури. Кристалічну структуру  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

можна зобразити як таку, що складається з 4 тетраедрів  $SBr_4$ , на ребрах яких розміщені атоми Cu, та атомів S та P між ними (рис. 1.2 (a)).

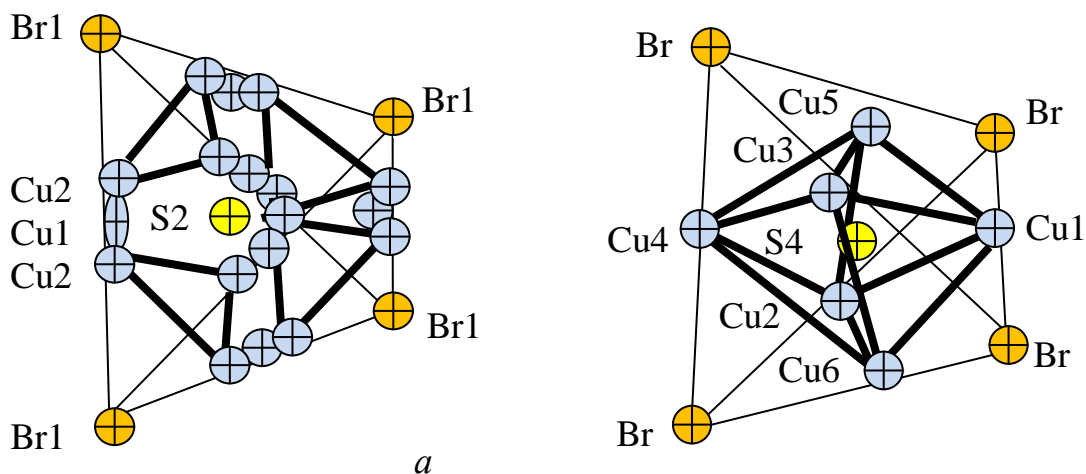


Рис. 1.2. Розміщення атомів міді в тетраедрі  $SBr_4$  в кубічній фазі при  $T=295\text{ K}$  (a) та моноклінній фазі при  $T=50\text{ K}$  (б) в кристалі  $Cu_6PS_5Br$  [47].

Атоми міді здійснюють інтенсивні теплові коливання, які сильно зростають при підвищенні температури, що забезпечує стрибковий механізм іонного транспорту, активованого осциляційним рухом атомів Br та S. Описане оточення атомів міді утворює тривимірний, дуже дефектний (тільки 33% катіонних позицій є заповненими) катіонний каркас (рис. 1.3).

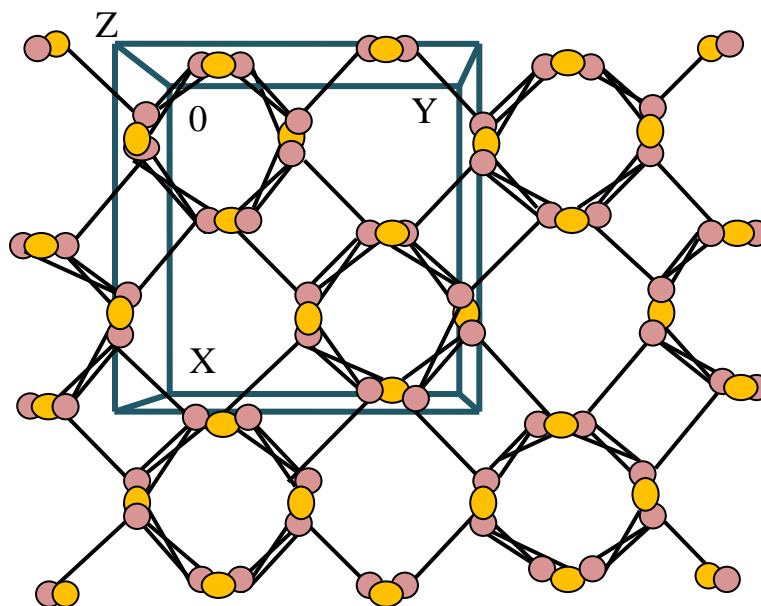


Рис. 1.3. Проекція  $Cu^+$  каркаса вздовж кристалографічного напрямку  $[001]$  в кубічній фазі кристала  $Cu_6PS_5Br$  [47].

Короткі відстані між позиціями для атомів Cu ( $0,8 \text{ \AA}$ ), що розміщені на тих же ребрах тетрадрів, забезпечують майже вільну міграцію іонів міді. Відстані між позиціями для атомів Cu ( $2,3 \text{ \AA}$ ), розташованих на сусідніх ребрах, та між позиціями атомів Cu ( $2,8 \text{ \AA}$ ), що знаходяться у двох різних тетраедрах, визначають енергію активації іонної провідності. На температурних залежностях параметрів ґратки (рис. 1.4) чітко простежуються їх зміни в області сегнетоеластичного ФП при  $T=T_{II}$ .

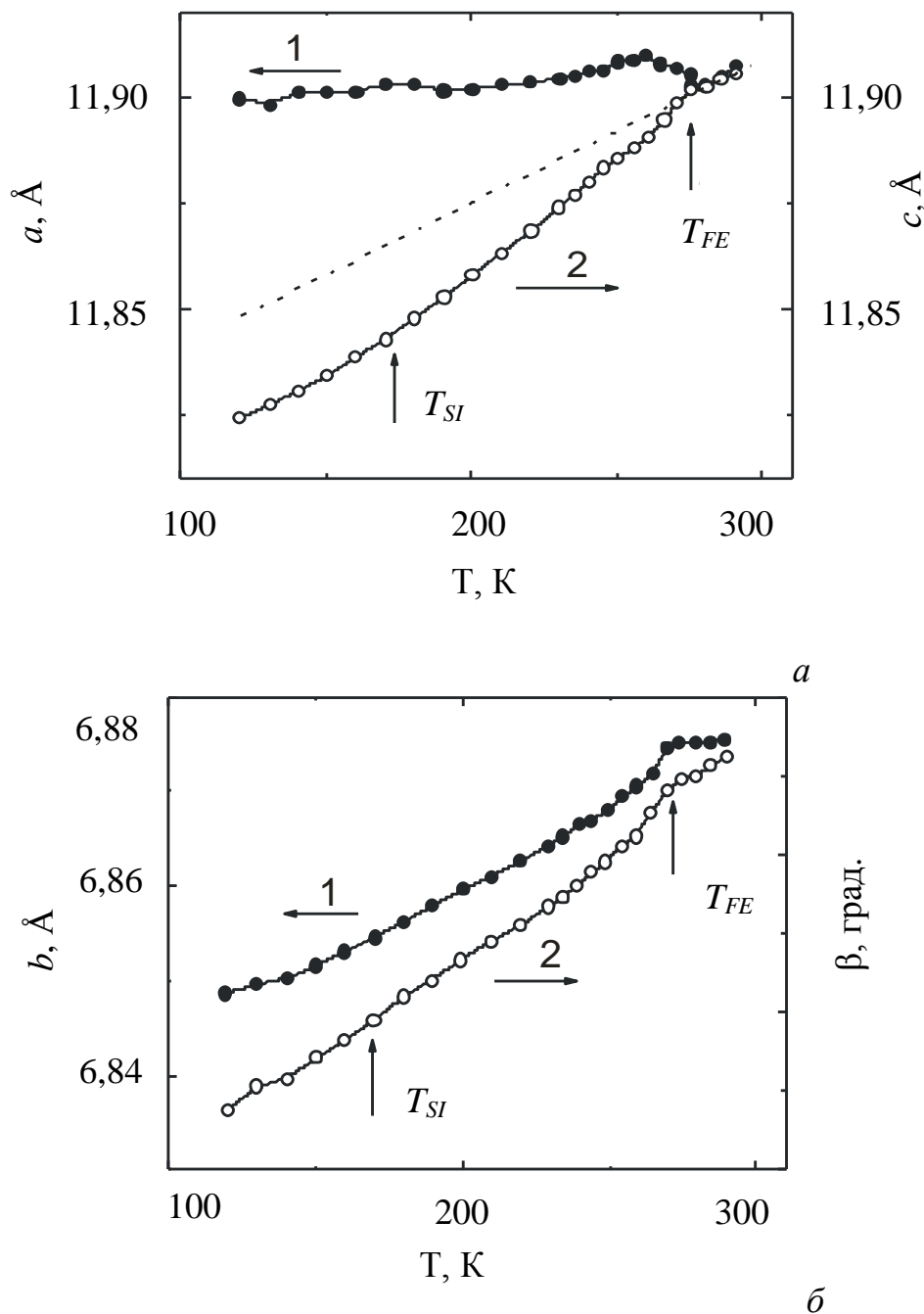


Рис. 1.4. Температурні залежності: а) постійних ґратки  $a$  та  $c$ ; б) постійної ґратки  $b$  та кута моноклінності  $\beta$  для кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [47].

Однак ніяких змін не виявлено при суперіонному ФП при  $T=T_I$ . Це свідчить про те, що при сегнетоеластичному ФП відбувається зміна симетрії від кубічної (просторова група  $F\bar{4}3m$ ) до моноклінної (просторова група  $Cc$ ), а суперіонний ФП є ізоструктурним перетворенням.

Розглянемо модель кристалічної структури в низькотемпературній фазі. Оскільки в монокристалах при  $T < T_{II}$  спостерігається сильне двійникування (розбиття кристала на домени), то розшифрування кристалічної структури проводиться за рентгеноструктурними даними (табл. 1.2), отриманими для порошку кристалу  $Cu_6PS_5Br$  при 50 К.

Таблиця 1.2

Результати рентгеноструктурних досліджень порошоків кристала  $Cu_6PS_5Br$  у моноклінній фазі (просторова група  $Cc$ ) при  $T=50$  К: постійні ґратки  $a, b, c$  та кут моноклінності  $\beta$ , координати атомів  $x, y, z$  та параметри зміщення  $B$  [46].

$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град	Атом	Позиція	$x$ , Å	$y$ , Å	$z$ , Å	$B$ , Å <sup>2</sup>
11,815	6,816	11,920	109,391	Cu(1)	4(a)	0,999	0,152	0,388	0,9
				Cu(5)	4(a)	0,701	0,915	0,888	0,9
				Cu(3)	4(a)	0,819	0,533	0,385	0,9
				Cu(4)	4(a)	0,770	0,766	0,119	0,9
				Cu(2)	4(a)	0,996	0,967	0,103	0,9
				Cu(6)	4(a)	0,984	0,478	0,613	0,9
				P	4(a)	0,747	0,753	0,624	0,3
				S(1)	4(a)	0,684	0,994	0,695	0,5
				S(2)	4(a)	0,693	0,504	0,184	0,5
				S(3)	4(a)	0,934	0,238	0,185	0,5
				S(5)	4(a)	0,691	0,751	0,440	0,5
				S(4)	4(a)	0,854	0,266	0,488	0,5
				Br	4(a)	0,000	0,715	0,371	0,8

За результатами рентгеноструктурних досліджень було встановлено, що структура складається з аніонного каркасу та впорядкованого катіонного каркасу, що є характерним для кристалів цієї родини (рис. 1.2 (б)). Позиції Cu(1), Cu(3) та Cu(5) тетраедрично координовані атомами S та Br, що відповідає позиції 48(h) для Cu в кубічній фазі. Позиції Cu(2), Cu(4) та Cu(6) тригонально координовані атомами S, що відповідає позиції 24(g) для Cu в кубічній фазі. Відстані між позиціями Cu в моноклінній фазі (понад 2,7 Å між сусідніми ребрами тетраедрів та між двома різними тетраедрами) виявилися порівнянними з найбільшими відстанями в кубічній фазі. Також, розглянемо кристалічну структуру кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , яка детально досліджувалася в роботах [48, 49].

Кристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при кімнатній температурі належать до кубічної симетрії (просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $a=9,794$  Å,  $z=4$ ), а жорсткий каркас  $[\text{PS}_5\text{I}]$  вміщує 24 іони міді, що розподілені серед 72 можливих позицій. Атоми міді розміщуються статистично на ребрах тетраедрів  $\text{SII}_4$ , займаючи при цьому такі позиції за Викофом як 24(g) та 48(h) з факторами заселення 0,465 та 0,254, відповідно. 24-кратна позиція Cu1 тригонально координована атомами сірки (одним S1 та двома S2) (рис. 1.5).

Відстані Cu1-S1 та Cu1-S2 відповідно рівні 2,22 Å та 2,28 Å і добре корелюють із значенням 2,28 Å, розрахованим для тригонально координованої міді в  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Однак, тригональна координація трохи деформована, завдяки чому позиція Cu1 зміщена від центру до позиції S1. 48-кратна позиція Cu2 тетраедрично координована атомами сірки та йоду (одним S1, одним I та двома S2) (рис. 1.5 (a)). Усереднена відстань Cu2-S1 рівна 2,34 Å і порівняна з відстанню 2,28 Å, яка характерна для халькопіриту  $\text{CuFeS}_2$  з ідеальною тетраедричною координацією. Атом міді зміщений від центра тетраедра до його грані, а це приводить до того, що відстань Cu-I рівна 2,82 Å. Внаслідок своєї розупорядкованості атоми міді розміщуються дуже близько один від одного (0,65 Å для Cu1-Cu2, 1,29 Å для Cu2-Cu2). Атоми фосфору оточені 4 атомами сірки (віддаль між ними складає 2,0578 Å), формуючи при цьому правильний тетраедр.



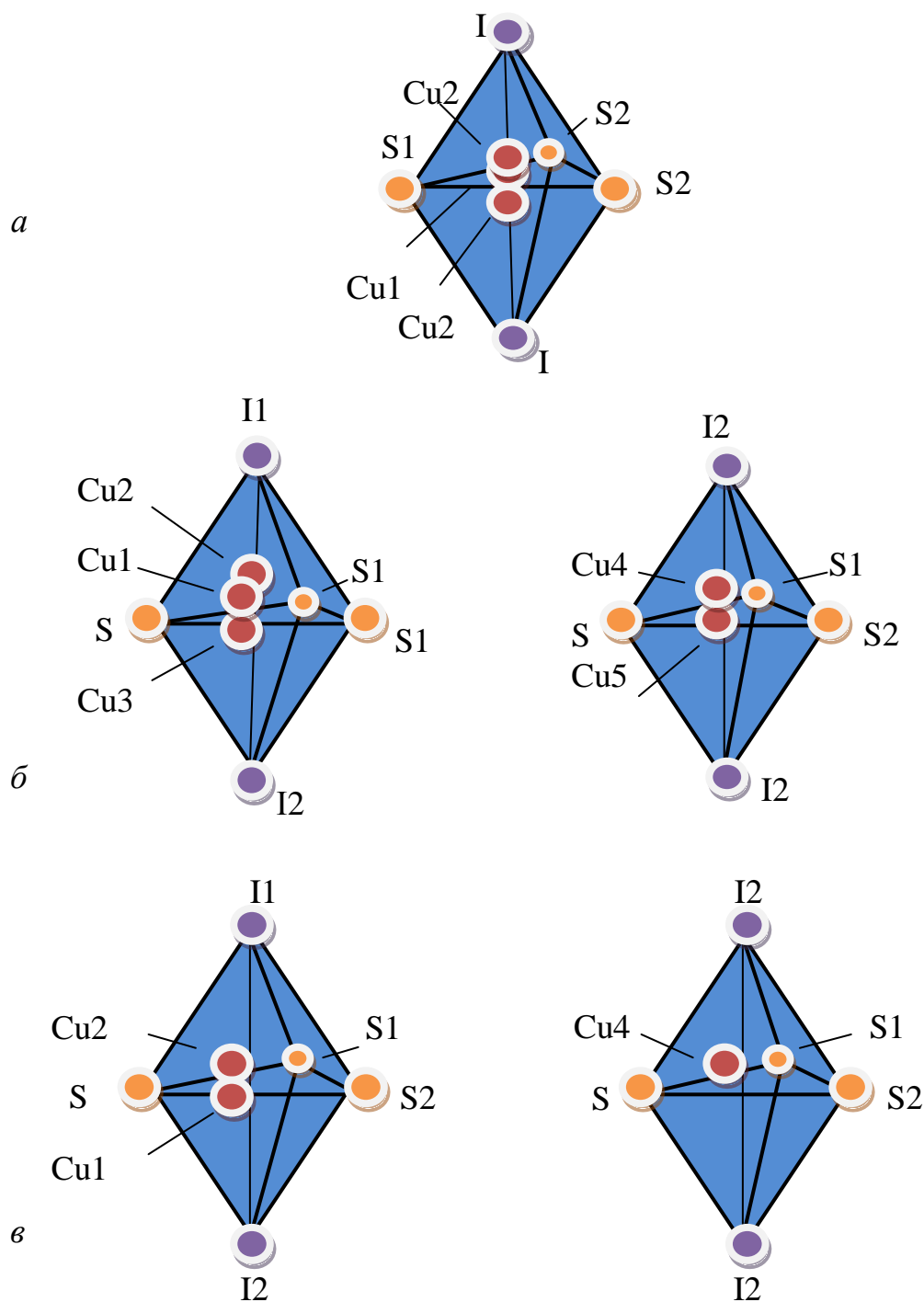


Рис. 1.5. Координація іонів  $\text{Cu}^+$ : а) у фазі  $F\bar{4}3m$  при  $T=295$  К, б) у фазі  $F\bar{4}3c$  при  $T=235$  К, в) у фазі  $F\bar{4}3c$  при  $T=165$  К. Після ФП у фазі  $F\bar{4}3c$  іони міді Cu1 переходять в Cu1 та Cu5, а Cu2 – в Cu2, Cu3 та Cu4 [48].

Результати рентгеноструктурних досліджень кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  у кубічних фазах наведено у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

Результати рентгеноструктурних досліджень кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  у кубічних фазах (просторові групи  $F\bar{4}3m$  та  $F\bar{4}3c$ ): постійна ґратки  $a$ , об'єм елементарної комірки  $V$ , розрахункова густина  $\rho_p$ , координати атомів  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , еквівалентне ізотропне зміщення  $U_{eq}$  та заселеність позицій  $P$  міді в кубічній фазі  $F\bar{4}3m$  (рис. 1.5(б)), а при 165 К - тільки три позиції (рис. 1.5 (в)) [48].

$a$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\rho_p$ , г/см <sup>3</sup>	Атом	Пози- ція	$x$ , Å	$y$ , Å	$z$ , Å	$U_{eq}$ , Å <sup>2</sup>	$P$ , %
295 К ( $F\bar{4}3m$ )									
9,794	939,5	4,88	Cu(1)	24(g)	0,25	0,25	0,97671	0,0371	46,5
			Cu(2)	48(h)	0,2034	0,2966	0,51951	0,0277	25,4
			I	4(a)	0	0	0	0,01515	100
			S(1)	4(d)	0,25	0,25	0,25	0,01502	100
			S(2)	16(e)	0,37869	0,37869	0,37869	0,01077	100
			P	4(b)	0	0	0,5	0,00734	100
165 К ( $F\bar{4}3c$ )									
19,503	7418,6	4,93	Cu(1)	96(h)	0,12872	0,12466	0,01264	0,0374	76,9
			Cu(2)	96(h)	0,10060	0,10003	0,01230	0,0159	20,5
			Cu(4)	96(h)	0,24032	0,14528	0,10406	0,02846	96,8
			I(1)	8(a)	0	0	0	0,01111	100
			I(2)	24(c)	0,25	0,25	0	0,00724	100
			S	32(e)	0,12639	0,12639	0,12639	0,00880	100
			S(1)	96(h)	0,31094	0,06238	0,05888	0,00648	100
			S(2)	32(e)	0,31096	0,18904	0,18904	0,00508	100
			P(1)	8(b)	0,25	0,25	0,25	0,0070	100
			P(2)	24(d)	0,25	0	0	0,0034	100

При підвищенні температури спостерігаються значні зміни у катіонній підґратці. Так, вище 420 К сумарна заселеність можливих позицій іонами міді

зменшується за рахунок того, що вони дифундують і займають нові позиції за Викофом – 16(e). Вище 500 К електронна густина іонів міді стає дуже розмитою, що свідчить про значний ріст розупорядкованості катіонної підгратки. За результатами низькотемпературних рентгеноструктурних досліджень в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при  $T_{\text{II}}=270\text{-}274$  К виявлено ФП із зміною симетрії від кубічної  $F\bar{4}3m$  до кубічної суперструктури  $F\bar{4}3c$  (при  $T=165$  К  $a'=19,5033$  Å,  $z=32$ ) [44], нижче якого спостерігаються процеси упорядкування іонів міді. Вказана зміна симетрії приводить до появи шести незалежних 96-кратних позицій для атомів міді з точковою симетрією  $C_1$  та двох різних тетраедричних координацій –  $\text{Cu}(\text{I1S1S1S})$  та  $\text{Cu}(\text{I2S1S2S})$ , які позначаються відповідно як  $\text{Cu}(\text{I1S}_3)$  та  $\text{Cu}(\text{I2S}_3)$ . При 235 К іони міді займають п'ять нееквівалентних позицій, які відповідають позиціям іонів міді в кубічній фазі  $F\bar{4}3m$  (рис. 1.5 (б)), а при 165 К – тільки три позиції (рис. 1.5 (в)). Позиція  $\text{Cu1}$  тетраедрично координована атомами сірки (S1, S1, S) з середньою відстанню  $\text{Cu1-S1}$  рівною 2,28 Å та  $\text{Cu1-S}$  – 2,22 Å. Крім того, позиція  $\text{Cu1}$  зміщена від центру трикутника сірки в напрямку позиції. Оточенням для позиції  $\text{Cu2}$  служить деформований тетраедр (I1, S1, S1, S) з середніми відстанями  $\text{Cu2-S1}$ ,  $\text{Cu2-S}$  та  $\text{Cu2-I1}$  рівними відповідно 2,36 Å, 2,33 Å та 2,79 Å. У порівнянні з кубічною фазою  $F\bar{4}3m$  згадана позиція зміщена від тетраедричної позиції в напрямку грані тетраедра SS1I1, що веде до збільшення відстані  $\text{Cu2-S1}$ . Ця тенденція не спостерігалася для позиції  $\text{Cu4}$ , хоча вона також тетраедрично координована (I2, S1, S1, S). У цьому випадку зміщення в напрямку грані тетраедра є незначним. За результатами розрахунків було отримано такі значення відстаней:  $\text{Cu4-S1}$  – 2,31 Å,  $\text{Cu4-S2}$  – 2,32 Å,  $\text{Cu4-S}$  – 2,29 Å та  $\text{Cu4-I}$  – 2,88 Å.

Таким чином, було встановлено, що ФП при  $T=T_{\text{II}}$  не приводить до значних змін в координації іонів міді. Однак, важливі зміни спостерігаються в підгратці міді. З підвищенням температури для іонів міді має місце тенденція до заселення двох позицій із різною координацією – тригональної  $\text{Cu1}$  та

тетраедричної  $\text{Cu}_4$ . Тенденція до заселення трикратно та чотирикратно координованих позицій Cu при пониженні температури відповідає моделі, запропонованій для опису оточення атомів міді у моноклінній фазі  $Cc$  кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [47]. У моноклінній фазі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  три атоми міді займають трикратні позиції, а інші три – чотирикратні позиції. Таке упорядкування атомів міді у випадку кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  може спостерігатися при ФП ( $T = T_{SI}$ ) із  $F\bar{4}3c$  в  $Cc$ .

Отже, за результатами рентгеноструктурних досліджень в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $X = \text{I}, \text{Br}$ ) встановлено існування в температурному інтервалі 77-300 К двох фазових переходів, один з яких при  $T = T_I$  відповідає суперіонному ФП, а інший при  $T = T_{II}$  – переходу між низькотемпературною і високотемпературною суперіонними фазами. В роботі [47] виявлено, що ФП при  $T = T_{II}$  в кристалі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  є сегнетоеластичним і супроводжується зміною симетрії  $F\bar{4}3m \rightarrow Cc$ , тоді як суперіонний ФП при  $T = T_I$  є ізоструктурним. Дещо інша ситуація має місце в кристалі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . Як з'ясувалося, у кристалі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  суперіонний ФП при  $T = T_I$  одночасно виступає суперіонним і сегнетоеластичним ФП, що супроводжується зміною симетрії  $F\bar{4}3c \rightarrow Cc$ , а при  $T = T_{II}$  відбувається структурний ФП від кубічної структури  $F\bar{4}3m$  до кубічної суперструктури  $F\bar{4}3c$  [48].

#### 1.4. Термодинамічні властивості суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $X = \text{I}, \text{Br}$ )

Діелектрична проникність кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $X = \text{I}, \text{Br}$ ) досліджувалася в роботах [50, 55, 56]. Температурні залежності дійсної  $\varepsilon'$  та уявної  $\varepsilon''$  частин діелектричної проникності кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , отримані при частоті  $5 \times 10^8$  Гц, що перевищує частоту максвелівської релаксації [50]. В області суперіонного ФП в інтервалі температур  $T_{SI} = 164\text{--}173$  К спостерігається стрибкоподібна поведінка на залежності  $\varepsilon'(T)$ , причому температурний гістерезис становить 3 К. Стрибкоподібне збільшення  $\varepsilon'$  при переході з несуперіонної фази в суперіонну пов'язане з розупорядкуванням катіонної підґратки міді та збільшенням вкладу в  $\varepsilon'$  міграційної поляризації. В області суперіонного ФП спостерігається також

аномалія на залежності  $\varepsilon''(T)$ , яка може бути пов'язана як з активними, так і з поляризаційними втратами (рис. 1.6).

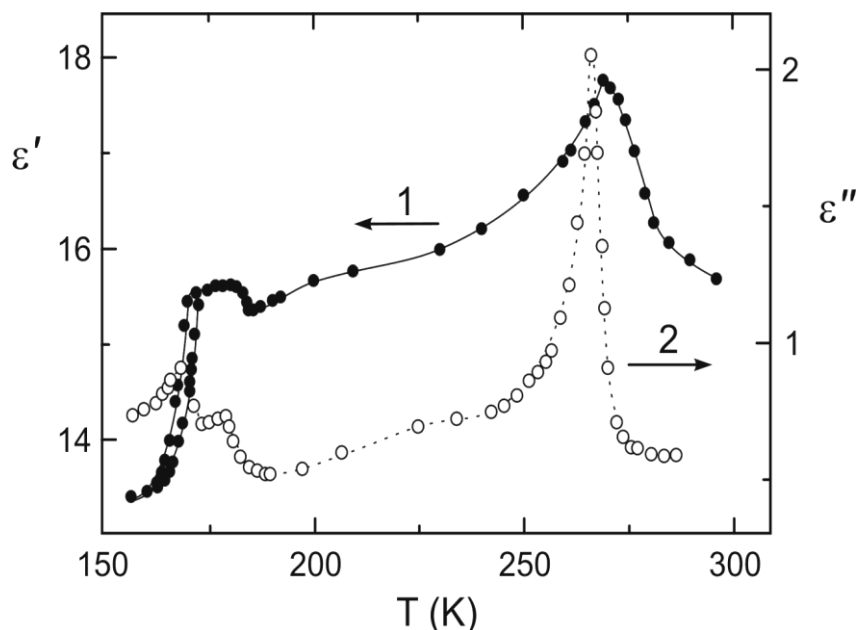


Рис. 1.6. Температурні залежності  $\varepsilon'$  (1) та  $\varepsilon''$  (2) кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , отримані при частоті  $5 \times 10^8$  Гц [50].

В області суперіонного ФП спостерігається також аномалія на залежності  $\varepsilon''(T)$ , яка може бути пов'язана як з активними, так і з поляризаційними втратами (рис. 1.6). В області ФП II-го роду при  $T = T_{FE}$  на залежностях  $\varepsilon'(T)$  та  $\varepsilon''(T)$  має місце особливість у вигляді максимуму.

Питома теплоємність  $C_p$  кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) досліджувалася в роботах [57-60]. За результатами досліджень питомої теплоємності було встановлено, що вище температури Дебая виконується правило Ньюмена-Коппа, а питома теплоємність має значення  $325 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ . Низька швидкість наростання питомої теплоємності з температурою при  $T > 200 \text{ K}$  є свідченням сильного ангармонізму коливань кристалічної ґратки. При температурах  $T < 100 \text{ K}$  спостерігається суттєва відмінність в значеннях питомої теплоємності в залежності від молекулярної маси сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) (рис. 1.7). Збільшення маси атома галогена при заміщенні  $\text{Br} \rightarrow \text{I}$  веде до зменшення температури Дебая.

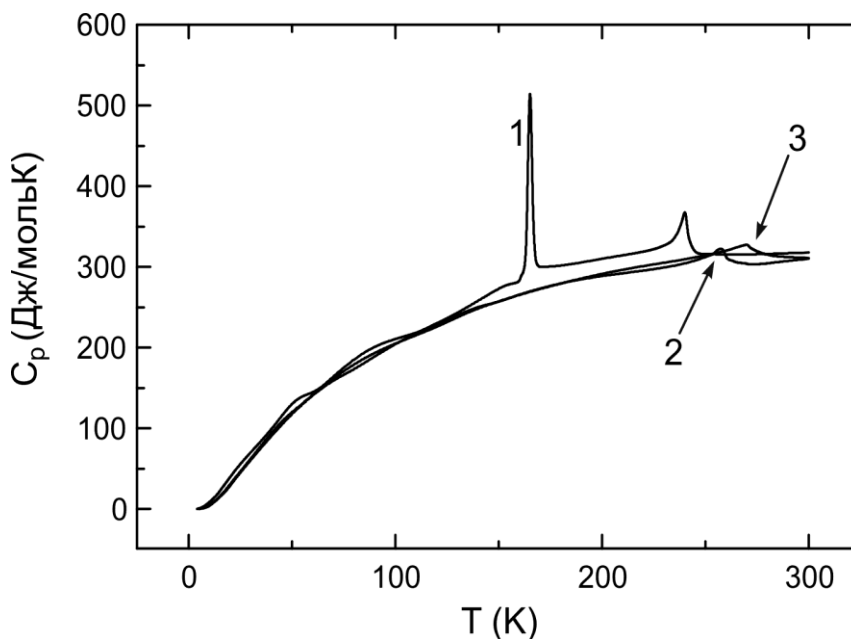


Рис. 1.7. Температурна залежність питомої теплоємності кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (1),  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (2) та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (3) [59].

При температурах  $T < 10$  К спостерігається аномальна квазілінійна поведінка питомої теплоємності на відміну від очікуваного закону Дебая  $T^3$ . При кімнатній температурі атоми міді здійснюють сильні ангармонічні коливання і можуть долати потенціальні бар'єри між сусідніми позиціями в кристалічній ґратці. Особливості на температурній залежності  $C_p$ , виявлені в області ФП при  $T = T_{FE}$ , є характерними для ФП II-го роду. Фазовий перехід трактується як неперервне деформування аніонної підґратки й упорядкування іонів міді при підвищенні температури. Майже однакові ентропії ФП свідчать про однакові кристалографічні зміни при згаданому переході в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ). За результатами сукупності експериментальних досліджень було встановлено, що у кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) в інтервалі температур 77–300 К реалізуються два ФП. Один з ФП при  $T = T_I$  є суперіонним, інший при  $T = T_{II}$  – переходом із низькотемпературної області суперіонної фази у високотемпературну.

Для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  температура суперіонного ФП I-го роду становить  $T_I = 165\text{--}175$  К, а температура ФП II-го роду –  $T_{II} = 269 \pm 2$  К. А у кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  суперіонний ФП I-го роду спостерігається при температурах  $T_I = 166\text{--}$

180 К, а ФП II-го роду – при  $T_H = 268 \pm 2$  К. ФП при  $T = T_H$  у кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  було ідентифіковано як сегнетоеластичний [33], тоді як для кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  було виявлено, що суперіонний ФП одночасно є сегнетоеластичним [47-49].

### 1.5. Електропровідність суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= I, Br)

Електричні дослідження кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X= I, Br) показали, що для них характерне високе значення електропровідності при кімнатній температурі, співрозмірне з провідністю кращих твердих електролітів [33, 50, 51]. Якщо врахувати те, що при кімнатній температурі електронна провідність становить близько 1% від повної, то іонна провідність  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  є досить високою (табл. 1.4). В інтервалі  $T = 140\text{--}295$  К на залежностях електропровідності  $\sigma(T)$   $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X = I, Br) спостерігається кілька ділянок із різними енергіями активації  $\Delta E_a$ .

Таблиця 1.4

Електропровідність та енергія активації у суперіонній фазі фосфоровмісних полікристалічних та монокристалічних аргіродитів [33].

Сполука	$\sigma_{300}, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$		$\Delta E_a, \text{еВ}$	
	полікристал	монокристал	полікристал	монокристал
<b><math>\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}</math></b>	$3,6 \times 10^{-6}$ [53]	$1,2 \times 10^{-5}$ [51]	0,33 [53]	0,40 [51]
<b><math>\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}</math></b>	$2,0 \times 10^{-4}$ [53]	$1,3 \times 10^{-3}$ [51]	0,41 [53]	0,22 [51]

З рис. 1.8 видно, що в області ФП II-го роду при  $T = T_{FE}$  для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X = I, Br) спостерігаються злами на залежностях  $\sigma(T)$ , що супроводжуються збільшенням енергії активації при пониженні температури. В області суперіонного ФП при  $T = T_{SI}$  в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Cl})$  спостерігається аномалія у вигляді невеликого максимуму.

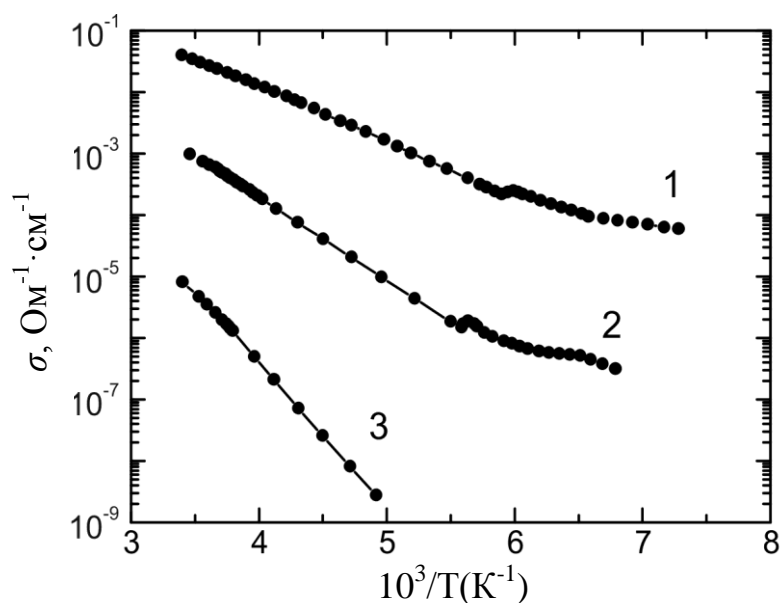


Рис. 1.8. Температурні залежності повної електропровідності  $\sigma$  кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (1),  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (2) та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (3) [51].

На рис. 1.9 наведено результати частотних досліджень електропровідності, за якими встановлено слабу дисперсію останньої в частотному діапазоні від  $10^2$  до  $10^8$  Гц, а при  $\nu > 10^8$  Гц спотсєрігається збільшення величини  $\sigma$ . Для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  виявлено більшу частотну дисперсію, ніж для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . Слід зазначити, що в області частот  $10^8$ – $10^9$  Гц електропровідність зростає на порядок.

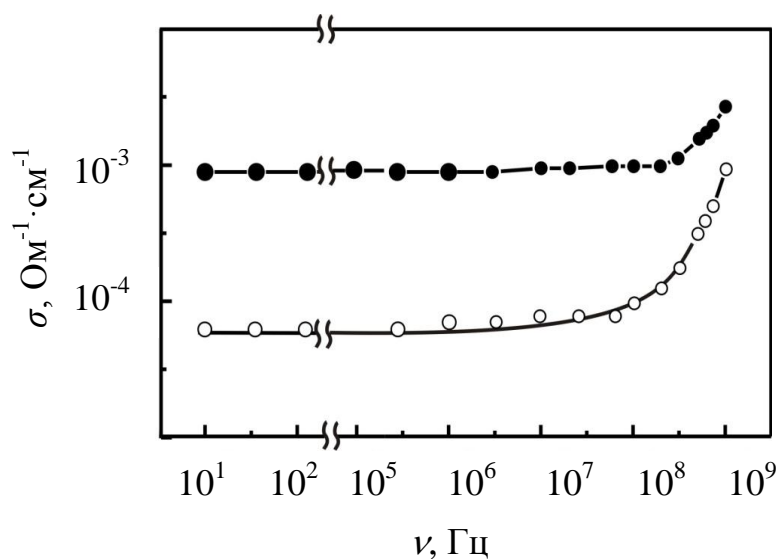


Рис. 1.9. Частотні залежності повної електропровідності  $\sigma$  кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (1) та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (2) при температурі 295 К [33].



## 1.6. Фізичні властивості скловидних суперіонних провідників системи Ag-As-X (X = S, Se)

В системах Ag-As-X (X = S, Se) закономірності склоутворення мають складний характер, так як зв'язані з одночасним впливом двох факторів: особливістю склоутворення в бінарних системах As-X і різною схильністю до склоутворення потрійних сполук типу Ag-As-X<sub>2</sub>. Зокрема, в системах Ag-As-S(Se) встановлені значні області неоднорідних стекол при високих концентраціях халькогена, що обумовлено структурно-хімічною несумісністю полярних тригональних срібловмісних структурних одиниць (CO) і неполярних лінійних структурних одиниць халькогену. Процеси фазоутворення визначають своєрідність концентраційних залежностей фізико-хімічних властивостей ліквуючих стекол [61-66].

Срібло є одним із небагатьох металів, які можна в значних кількостях ввести до складу халькогенідних стекол. Введення металів у матрицю халькогенідного скла (наприклад As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) проходить шляхом утворення селенідів відповідних металів та As<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>:



причому присутність селеніду метала в сплаві підтверджується рентгеноструктурним аналізом, а As<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> – термодинамічними дослідженнями. В халькогенідах металів, що утворюються, велика іонна складова хімічного зв'язку, через що вони не входять в ковалентно-зв'язану структуру скла, а утворюють власну фазу високого ступеня дисперсності [62-64].

Відомо [67, 68], що в склад бінарних стекол As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(Se<sub>3</sub>) можливо ввести значну кількість срібла (~30 ат.%). Склужанню в таких трьохкомпонентних системах сприяє формування складних CO, близьких по складу до потрійних сполук MeAsS(Se)<sub>2</sub>. Всі відомі потрійні сполуки в системі Ag-As-Se, як і бінарні Ag<sub>2</sub>Se, не є склоутворювачами в цій системі, проте як вказано в роботах [66, 68, 69], здатність всіх трьох компонентів до взаємодії й утворення складних структурних одиниць стимулює склоутворення в цій системі. Значна

відмінність в структурній будові склоутворення сплавів у системі Ag-As-Se відбивається на зміні від вмісту срібла таких параметрів як густина  $\rho$ , мікротвердість  $H$ , температура розм'якшення  $T_g$  [66, 67, 76]. Густина сплавів незалежно від того, в якій області знаходяться сплави, лінійно підвищується із зростанням вмісту срібла; від співвідношення миш'яку і сірки (селену) густина практично не залежить (рис. 1.10).

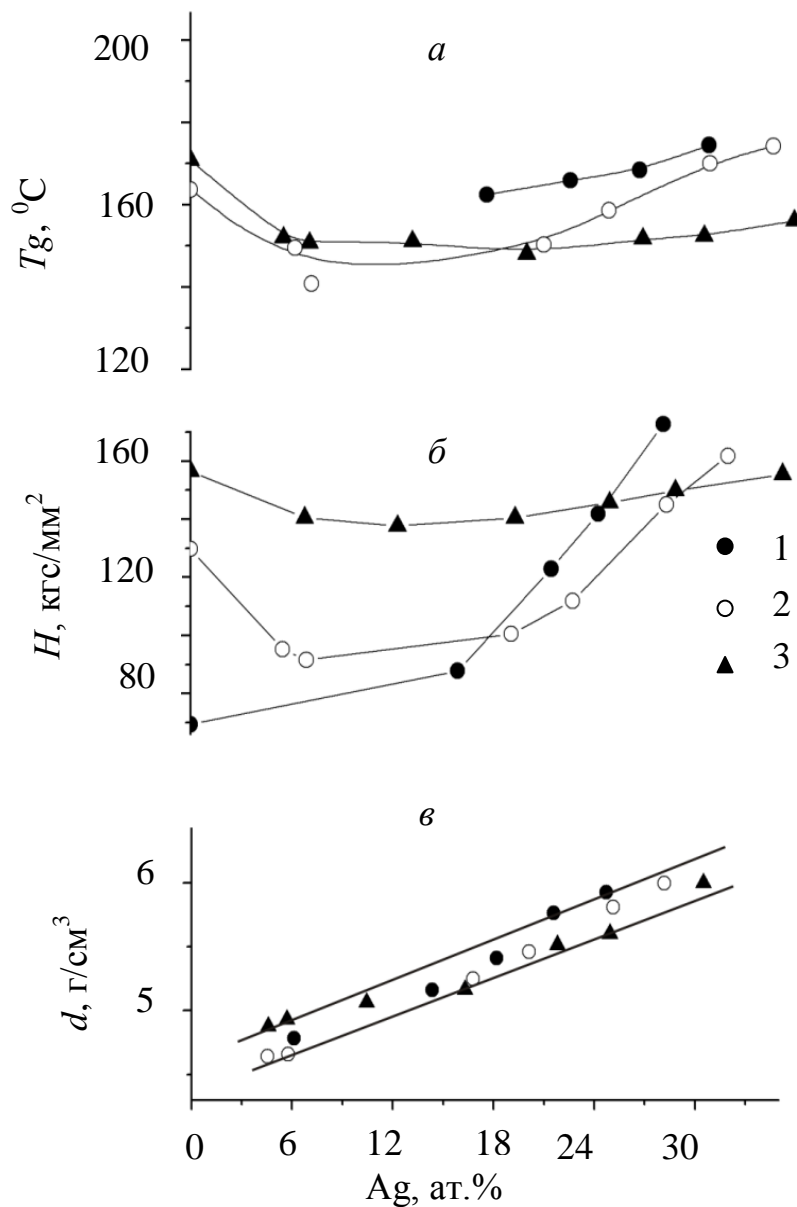


Рис. 1.10. Залежність температури склування (*a*), мікротвердості (*б*), густини (*в*) скловидних сплавів від вмісту срібла [61-63, 65]. Розрізи: 1 – Ag-AsSe<sub>1,5</sub>, 2 – Ag-AsS, 3 – Ag-AsSe.

Характер зміни мікротвердості і величини  $T_g$  при збільшенні вмісту срібла залежить як від співвідношення миш'яку і селену в сплавах, так і від того, в якій області склоутворення знаходяться сплави. У стекло складів  $Ag_xAsSe$  та  $Ag_xAsSe_{1,5}$  при введенні перших добавок срібла спостерігається зниження  $H$  та  $T_g$ . При підвищенні вмісту  $Ag$  (5-15 ат.%) ці величини практично не змінюються. Подальше збільшення вмісту срібла приводить тільки до незначного підвищення  $H$  та  $T_g$ . У стекло складу  $Ag_xAsSe_{0,8}$ , мікротвердість і  $T_g$  значно вищі, ніж у початкових селенідів миш'яку і підвищується із зростанням вмісту срібла. Стекла розрізів  $Ag_2S(Se)-AsS(Se)_{1,5}$  являють собою композицію полярних і неполярних тригональних структурних одиниць типу  $AsS(Se)_{3/2}$  і  $Ag^+S^-(Se^-)AsS(Se)_{3/2}$ . Сполука  $Ag_3AsSe_2$  представляє собою шаруватий кристал, в якому атоми миш'яку утворюють з атомами сірки (селену) тригональні піраміди. Іони срібла зшивають групи пірамід у подвійні шари, в середині шарів хімічний зв'язок іонно-ковалентний, між шарами – ван-дер-ваальсовий. Фізико-хімічні параметри стекло в системі  $Ag-As-S(Se)$  представлені в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5.

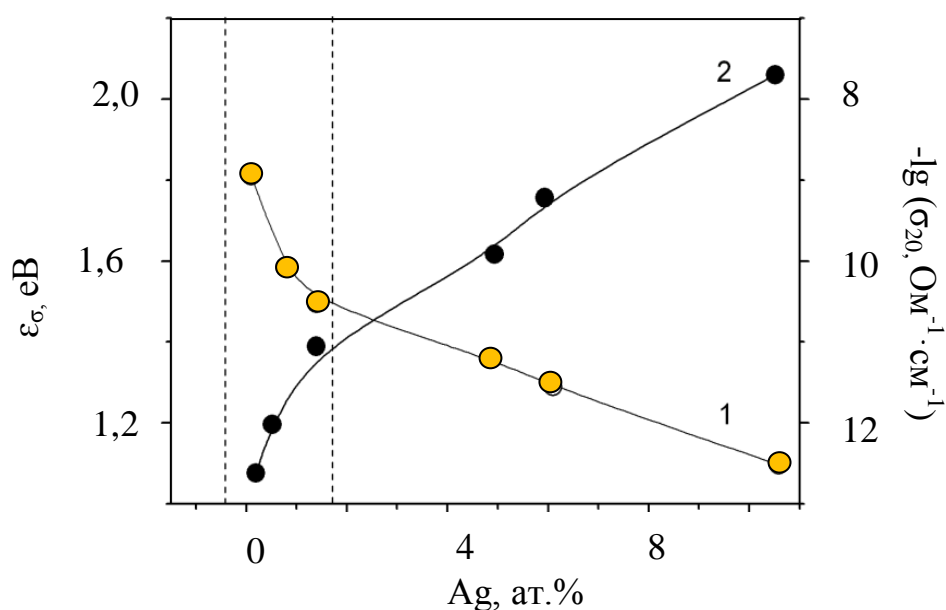
Фізико-хімічні параметри стекло в системі  $Ag-As-S(Se)$  [61].

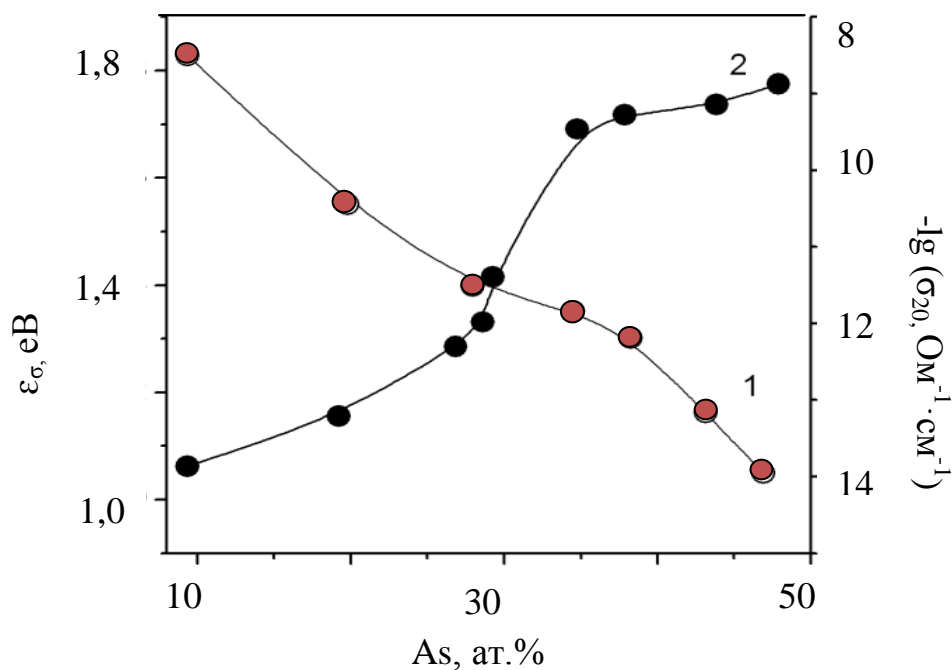
Склад	Вміст $Ag$ , ат. %	Густина, $г/см^3$	Мікро- твердість, $г/мм^2$	Термічні ефекти, $^{\circ}C$		
				$T_g$	$T_{кр}$	$T_{пл}$
$AsS_{1,5}$	0	3,18	134	185		
$AsS_{1,51}Ag_{0,012}$	0,5	3,20	131	166	230	415
$AsS_{1,64}Ag_{0,14}$	5	3,46	131	170	270	400
$AsS_{1,65}Ag_{0,29}$	10	3,73	130	165	230	422
$AsS_{1,74}Ag_{0,48}$	15	4,01	125	150	250	410
$AsS_{1,86}Ag_{0,71}$	20	4,13	119	152	220	422
$AgAsS_2$	25	4,63	116	152	215	425
$AsS_{2,18}Ag_{1,36}$	30	4,85	113	155	215	425

При плавленні в першу чергу руйнуються міжшарові зв'язки, після чого розплав приймає шарово-полімерну структуру, яка зберігається в скловидному стані.

Отже, структура стекол розрізів  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$  утворена ковалентною сіткою, яка поєднує структурні одиниці  $\text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$  і  $\text{S}^-(\text{Se}^-)\text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$ , іони срібла з'єднують шари, утворюючи диполі і квадруполі [77, 78]:  $\text{S}(\text{Se})_{3/2} \text{AsS}^-(\text{Se}^-) \text{Ag}^+$ ,  $\text{S}(\text{Se})_{2/2} \text{AsS}^-(\text{Se}^-) \text{Ag}^+$  та  $\text{Ag}^+ \text{S}^-(\text{Se}^-) \text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$ .

При цьому іони срібла безпосередньо мігрують з міжвузля одного диполя (квадруполь) в інший диполь (квадруполь) по міжвузловому (прямому або непрямому) механізму. Особливості скловидного стану обумовлюють ряд переваг скловидних електролітів у порівнянні з кристалічними, а саме хімічну стійкість, стабільність електрохімічних параметрів, технологічність і т.д. Тому в останні роки значно активізувався пошук нових скловидних речовин із високою іонною провідністю. Стеклам систем  $\text{Ag-As-X}$  властивий широкий спектр електричних властивостей. Серед них можуть бути отримані діелектрики, напівпровідники і тверді електроліти. Стекла систем  $\text{Ag-As-S}(\text{Se})$  можна розділити на три групи. Зокрема, це стекла з незначним вмістом срібла на основі трисульфідів і триселенідів миш'яку, для яких властивий "ефект малих добавок" (рис. 1.11).





б

Рис. 1.11. Залежність енергії активації електропровідності (1) і  $\lg \sigma_{20}$  (2) від концентрації срібла в стеклах по розрізу  $\text{Ag}_x\text{Se}-\text{AsSe}_{1,5}$  (а) і від вмісту миш'яку при постійній концентрації срібла 6 ат.%(б) [65].

Зниження енергії активації електропровідності при введенні малих добавок срібла пов'язане з утворенням іонів срібла і, як наслідок цього, від'ємного заряду на атомах халькогену, що значно підвищує концентрацію дефектних станів у псевдозабороненій зоні. Стекла з незначним вмістом срібла на основі нестехіометричних сполук миш'яку і халькогену, теж є напівпровідниками і характеризуються незалежністю параметрів електропровідності від вмісту металу і визначаються властивостями ковалентної матриці скла. Це однаково властиво як однорідним, так і неоднорідним стеклам. Стекла зі вмістом срібла 6-15 ат.% мають іонну провідність. Основними носіями заряду в них є іони срібла. Електропровідність іонопровідних стекол систем  $\text{Ag}-\text{As}-\text{S}(\text{Se})$  не залежить від природи халькогену, а підвищення концентрації срібла або миш'яку в сплавах приводить до зниження енергії активації електропровідності і, отже, зростання провідності. Вимірювання іонних чисел переносу в цих сплавах досягає  $1,0 \pm 0,1$ . В широкому інтервалі концентрацій срібла (від 8 до 35 ат.%) зміна параметрів

електропровідності значно менша, ніж в інших групах стекол. В системах Ag-As-S(Se) тип основних носіїв заряду в стеклах і потрійних сполуках однаковий. В системі Ag-As-Se фактором, який сприяє підвищенню іонної складової провідності в стеклах у порівнянні з  $\text{AgAsS(Se)}_2$  є значне розупорядкування структури стекол при статистичному розподілі значного числа складних і різнорідних структурних одиниць.

При малих концентраціях срібла електропровідність стекол систем Ag-As-S(Se) здійснюється за рахунок іонізації ковалентних зв'язків халькогенідної матриці. При високих концентраціях металу завдяки асоціації полярних структурних вузлів  $\text{Ag}^+\text{X}^-\text{AsX}_{3/2}$  і виникненню квазісольватаційного ефекту енергія зв'язку катіона срібла з полярною структурною одиницею суттєво знижується. Оцінка енергії електролітичної дисоціації структурного вузла у випадку протікання двох процесів проведена в роботах [79, 80]:

I -  $\text{AsX}_{3/2} + \text{Ag}^+\text{X}^-\text{AsX}_{3/2} \rightarrow \text{Ag}^+\text{AsX}_{3/2}$  (вихід катіонів в неполярне середовище);  
 II -  $2\text{Ag}^+\text{X}^-\text{AsX}_{3/2} \rightarrow \text{Ag}^+\text{X}^-\text{AsX}_{3/2} \text{ Ag}^+ + \text{X}^-\text{AsX}_{3/2}$  (вихід катіонів в полярне середовище).

Показано, що енергія електролітичної дисоціації полярного структурного вузла в середовищі з низькою діелектричною проникливістю (процес I), складає 2,6 еВ, і значно перевищує енергію розриву ковалентних зв'язків халькогенідної матриці скла. Тому, в сплавах із малим вмістом металу здійснюється електронна провідність. Енергія електролітичної дисоціації з виходом катіона в полярне середовище (процес II) складає 1,0 еВ, що відповідає енергії активації іонної провідності вказаних стекол.

В стеклах системи Ag-As-Se вплив малих добавок збагачених селеном проявляється при концентраціях 10-12 ат.%, які є достатніми для утворення неперервної фази, збагаченої сріблом. Вона визначає їх електричні та інші властивості в цілому. При цьому теж здійснюється перехід від електронної провідності до іонної з виділенням неперервної срібловмісної склофази [67].

Вивчення коефіцієнтів дифузії срібла [80] разом із значеннями об'ємів флукуаційних мікропорожнин, розрахованих із залежності електропровідності

від гідростатичного тиску свідчить про перевагу вакансійного або міжвузельного механізму міграції срібла. Отримані величини активаційних об'єктів (мікропорожнин) за порядком величини близькі до величини молярного об'єму мігруючого катіона срібла (5,0 та 4,7 см<sup>3</sup>/моль відповідно) і, міграція цих катіонів не вимагає істотного розширення порожнин в структурі скла.

Температурна залежність коефіцієнта дифузії має активаційний характер. Помітна дифузія срібла в багатокомпонентних ХСН означає, що дифундуюча домішка слабо зв'язана з матрицею скла. Дослідження дифузії у присутності електричного поля свідчать про те, що такі метали як Ag і Cu входять і мігрують в матриці скла у вигляді позитивних іонів, заряд яких близький до +1. Рухливість іонів срібла також має активаційний характер, причому енергія активації рухливості (~0,8 eV) близька до енергії активації дифузії.

Вивчення кінетики розчинення стекол Ag-As-Se показали [62, 63], що сплави, збагачені сріблом, є надзвичайно стійкими по відношенню до розчинів лугів, тоді як сплави, збіднені сріблом і ті, що містять в основному селеніди миш'яку, легко розчиняються в лугах. В роботі [63] картини травлення срібловмістних сплавів у розчині NaOH показали, що в результаті введення в стекла AsSe<sub>2,5</sub> та AsSe<sub>4</sub> срібло в концентраціях вище 8-10 ат.% початкова склоподібна матриця збіднена сріблом, а склофаза, що виділяється, збагачена останнім.

Слід зазначити, що різний характер і ступінь зміни структури і фізико-хімічних властивостей бінарних стекол систем As-S(Se) при введенні вже незначної концентрації срібла. Це пов'язано з тим, що скловидним сплавам систем Ag-As-S(Se) властива хімічна взаємодія між компонентами різної природи, що приводить до залежності властивостей сплавів як від складу, так і від порядку формування і типу структурних одиниць. Додатки халькогенідів металів до типових халькогенідних стекол As-S(Se) приводять до значної модифікації структури сітки. Халькогенідні іони розривають мостикові зв'язки з локалізацією негативного заряду на кінцевих атомах халькогена, які

переважно розташовуються навколо введених іонів метала. Це приводить до зміни ступеня зв'язаності склоподібного каркасу через появу в структурі скла менш направлених, чим ковалентні, зв'язків.

Зміни макроскопічних параметрів (густини, мікротвердості, температури склування, енергії активації, електропровідності) зі складом показують, що при інтерпретації експериментальних даних для стекол Ag-As-S(Se) необхідно враховувати підтвердження загального характеру [81] про макроскопічні характеристики сплавів, композитних матеріалів, що складаються з двох або більшого числа фаз, які сильно відрізняються фізичними властивостями, не можна судити по співвідношенню долі об'єму, який займають окремі компоненти: властивості системи в цілому виявляються дуже чутливими до геометричних і топологічних характеристик поверхонь розділу між різними фазами, а також від форми їх з'єднання в макроскопічне тіло [70, 72-74, 83].

### **1.7. Структура, фізико-хімічні та електрофізичні параметри скловидних сплавів у системі Ag-As-X (X = S, Se)**

Серед великої кількості халькогенідних скловидних напівпровідників найбільш всебічно досліджена система As-Se [67-70]. ІЧ-спектри та спектри КРС інтерпретуються на основі локальної симетрії станів атома As так що ІЧ- і комбінаційні моди в склі пов'язуються з коливаннями структурних груп  $\text{AsSe}_{3/2}$ . Встановлено, що спектри КРС стекол складаються з широкої інтенсивної смуги в області  $200\text{-}300\text{ см}^{-1}$  і слабкої лінії в області  $150\text{ см}^{-1}$ . Показано, що стекла системи  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  з  $0 < x < 0,4$  побудовані з кілець  $\text{Se}_8$ , ланцюжків  $\text{Se}_n$  і молекулярних структурних груп  $\text{AsSe}_3$  і  $\text{AsSe}_4$ . Дифракційні та рентгенографічні дослідження структури стекол  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  вказують на шарувату структуру, при цьому перпендикулярна до шарів кореляція існує на відстанях до  $20\text{ Å}$ , тобто охоплює приблизно чотири шари. В селенідних стеклах шарувата структура збільшується при зростанні вмісту миш'яку [71].

На основі експериментальних даних по дифракції електронів і рентгенівських променів методом Монте-Карло розраховані функції



радіального розподілу (ФРР) атомів стекол  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  при  $0 < x < 0,5$  [71, 72]. Показано, що в аморфному селені існує переважна кількість кілець  $\text{Se}_8$ , а при збільшенні вмісту As поступово починають виникати зв'язані ланцюжки і розгалужена неперервна сітка виникає при наближенні до складу стехіометричного триселеніду миш'яку, однак подальше збільшення вмісту миш'яку приводить до утворення атомних кілець, які залишаються зв'язаними з структурною сіткою. Значний об'єм інформації про локальну структуру халькогенідних стекол системи As – S(Se) отриманий методом EXAFS [74]. Аналіз радіальних структурних функцій для  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$  показав, що структура ближнього порядку в склоподібному триселеніді миш'яку подібна структурі кристалічного аналога, хоча суттєво змінюється при відпалі і спостерігається структурна релаксація. Результати дослідження розсіювання під малими кутами для класичних халькогенідних скловидних напівпровідників вказують на відсутність порожнини з ефективними радіусами від 3 до 50 Å в стеклах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  і на високу однорідність і значну ступінь “упаковки” в них [71].

В роботах [72, 73] пропонується структурна модель скловидних селенідів миш'яку, які теж в своїй основі мають шаруваті структурні мотиви, які відрізняються формою і характером розміщення зв'язків у них (з компланарним розміщенням зв'язків і складчастим мотивом зигзагоподібних стрічок і ланцюжків). Пропонується також кластерна модель для опису електронних властивостей халькогенідних стекол, зміст якої в тому, що в досліджуваній речовині виділяється структурний елемент – кластер, який чисельно досліджується в формалізмі теорії багаторазового розсіювання. Зміна локальної структури склоподібних халькогенідів при композиційному розупорядкуванні та їх легуванні в значній мірі визначається характером хімічної взаємодії домішки з атомами матриці скла, а також характером зв'язності структурної сітки скла. Утворюючи при цьому халькогеніди металів, хімічний зв'язок між атомами є іонним, не входять в ковалентно зв'язану структуру скла, а утворюють в складі скла кристалічні включення високої ступені дисперсності, які важко виявити мікрофазовим, рентгенографічним та

іншими методами аналізу [72, 73]. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання (КР) та ІЧ-відбивання скловидного  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$ , легованого Ag, показало на зміну форми і розташування фононних смуг, що свідчить про структурні зміни, які проходять в процесі легування сріблом. Підтверджено утворення включень в матриці скла, причому розмір розсіюючих частинок при введенні Ag досягає  $\sim 100$  нм. Методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджувались зміни в спектрі густини станів електронів валентної зони селенідів миш'яку, які вказують на той факт, що сумарний спектр срібла і  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$  не співпадає з спектром системи Ag- $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$ , причому ширина піку, який визначається наявністю срібла, значно розширюється. Варіація спектрів КР і ІЧ-відбивання скловидного  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$ , легованого сріблом, виражається в сильній зміні форми та розташуванні фононних смуг, що теж вказує на проходження в процесі легування структурних змін. Доведено утворення включень в матриці скла, при цьому розмір розсіюючих частинок при введенні срібла в  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$  досягає 5 - 10 нм [75].

В роботі [86] досліджено вплив домішки срібла на електрофізичні параметри стекол системи As-S(Se) в залежності від хімічного складу вихідних стекол, що містили Ag, температури і тиску. Склад стекол відповідав формулі  $\text{Ag}_y\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ , де  $10 \leq x \leq 50$ ,  $0 \leq y \leq 1$  в електричних полях  $10^2 - 10^3$  В/см, інтервалі температур 200 – 410 К та при тисках до 2500 атм. На рис. 1.12. представлено концентраційну залежність електропровідності та енергії активації в стеклах системи Ag-As-Se. Показано, що температурна залежність електропровідності  $\sigma$  характеризується енергією активації, яка знижується при збільшенні вмісту срібла; провідність при цьому значно зростає, однак вище деякої температури  $\sigma$  залишається нижчою ніж у вихідного складу. Для нелегованих стекол отримано додатній коефіцієнт відхилення зміни електропровідності з тиском.

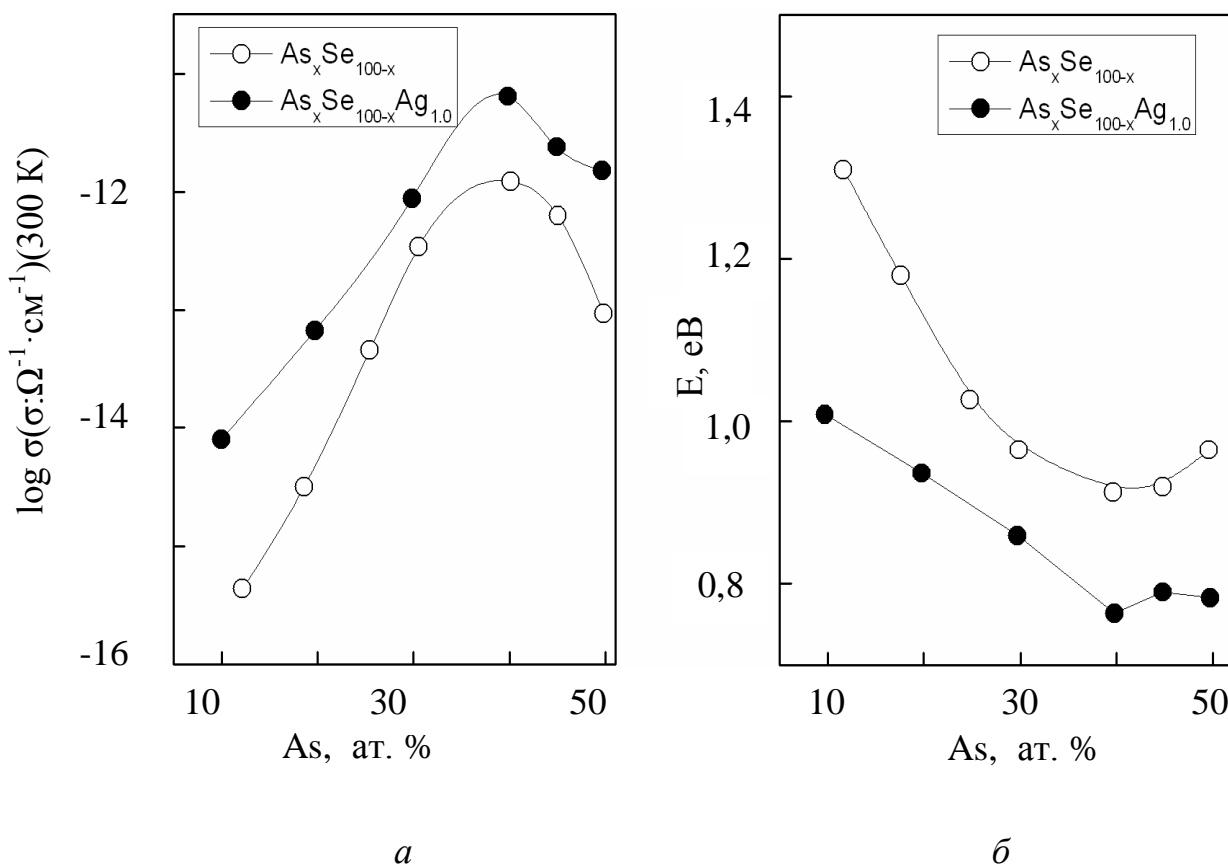


Рис. 1.12. Концентраційна залежність електропровідності (а) і енергії активації (б) в стеклах системи Ag-As-Se [77].

Для стекол із додаванням Ag при прикладенні тиску зафіксовано від'ємний коефіцієнт відносного зменшення  $\sigma$  з тиском, при цьому ефект відносного зменшення електропровідності виражений більш різко при нижчих температурах і зі значним вмістом срібла. Така поведінка пов'язується з тим, що в легованих зразках поряд з електронною присутня й іонна провідність. Це підтверджується кореляцією між функцією діелектричних втрат і електропровідністю. Показано, що в матриці стеклов системи As-S(Se) формуються особливі дефекти на основі  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ , що містять рухливі іони  $\text{Ag}^+$ , які приводять до порушення зв'язності основної матриці стеклов і зменшення електронного вкладу в провідність.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Проаналізовані фізичні властивості та загальні характеристики суперіонних провідників зі структурою аргіродиту.

2. Показано, що ефективність реалізації стрибкової іонної провідності у даних матеріалах у значній мірі визначається наявністю незаповнених вакансій у катіонній підгратці. Тому, важливим напрямком пошуку нових та ефективних суперіонних матеріалів для твердотільної іоніки є реалізація певного ступеня розупорядкування в катіонній підгратці. Методом цілеспрямованого регулювання такого ступеня розупорядкування є:

- отримання суперіонних кристалів при ізовалентних заміщеннях;
- виготовлення керамічних зразків із нано- та мікропорошків суперіонних матеріалів методом твердофазного спікання;
- виготовлення композитів суперіонних матеріалів у м'якій та жорсткій матриці.

## РОЗДІЛ 2. ОДЕРЖАННЯ КЕРАМІЧНИХ, ПОЛІМЕРНИХ ТА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ЗРАЗКІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ МЕХАНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ

У розділі 2 представлено 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  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ . 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.

### 2.1. Одержання монокристалічних зразків $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) та $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$

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. Структурні дослідження проводили методами диференційного термічного аналізу (ДТА) та рентгенофазового аналізу (РФА). Зокрема, для одержання монокристалів твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  синтез проводили з попередньо синтезованих тетрарних галогенхалькогенідів  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  [90]. Режим синтезу включав у себе ступінчате нагрівання зі швидкістю 100 K/год до 973 K та витримку при цій температурі протягом 24 годин, подальше підвищення температури зі швидкістю 50 K/год до значення на 50 K вище температури плавлення та витримку при цій температурі протягом 72 годин. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі. Технологічні умови вирощування монокристалів наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Технологічні умови вирощування монокристалів на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  [90].

Склад	Температура зони розплаву, К	Температура зони відпалу, К	Час росту, год
$\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	1323	973	168
$(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{GeS}_5\text{I}$	1313	953	168
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_7\text{GeS}_5\text{I}$	1300	933	168
$(\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_7\text{GeS}_5\text{I}$	1285	903	168
$\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$	1273	873	168

Вирощування монокристалу складалося з формування зародку в нижній конусоподібній частині ампули методом збірної рекристалізації протягом 48 годин та нарощування кристалу на сформованій затравці. Оптимальна швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0,4 – 0,5 мм/год, швидкість охолодження до кімнатної температури – 5 К/год. Таким чином, були одержані монокристали на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  темно-сірого кольору з металевим блиском довжиною 30 – 40 мм і діаметром 10 – 15 мм (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Монокристал  $(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Аналогічно синтезували тетрарні галогенхалькогеніди  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  для отримання твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Компоненти у вакуумованих кварцових ампулах були взяті у стехіометричних співвідношеннях [91]. Під час синтезу, проводилось ступінчасте нагрівання

кварцових ампул зі швидкістю 100 К/год до 1023 К, далі ампули витримували при цій температурі 24 години, а потім температуру підвищували до значення на 50 К вище температури плавлення. Кварцові ампули витримували при цій температурі протягом 72 годин та здійснювали охолодження в режимі виключеної печі. Вирощування монокристалів на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  кристалізацією з розчину-розплаву проводили у вертикальній двозонній трубчатій печі з використанням кварцового контейнера спеціальної конфігурації [91]. У таблиці 2.2 представлені технологічні умови вирощування монокристалів.

Таблиця 2.2

Технологічні умови вирощування монокристалів на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  [90].

Склад	Температура зони розплаву, К	Температура зони відпалу, К	Час росту, год
$\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$	1470	1023	168
$(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{SiS}_5\text{I}$	1390	930	168
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_7\text{SiS}_5\text{I}$	1280	850	168
$(\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_7\text{SiS}_5\text{I}$	1220	780	168
$\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$	1230	800	168

Після гомогенізації розплаву були одержані монокристали на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  темно-сірого кольору з металевим блиском довжиною 30 – 40 мм і діаметром 10 – 15 мм. Методом РФА проведено дослідження порошків одержаних монокристалів [87] та встановлено, що сполуки та тверді розчини на їх основі кристалізуються в кубічній сингонії, просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $Z=4$ . За допомогою програми DICVOL 04 [88, 89] розраховано відповідні значення параметрів ґратки. Концентраційна залежність періоду ґратки підпорядковується правилу Вегарда та носить монотонний характер із додатнім відхиленням від лінійної, що пов'язано з розупорядкуванням (спотворенням) аніонної підґратки за рахунок різниці кристалохімічних радіусів  $\text{Ag}^+$  та  $\text{Cu}^+$  та зміни співвідношення заповненості еквівалентних позицій під час катіонного заміщення.

На рис. 2.2 наведено дифрактограми сполук  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та твердих розчинів на їх основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ , які були проіндексовані в гранецентрованій кубічній комірці  $F\bar{4}3m$ . Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  вказують на те, що в системі  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  –  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  утворюється неперервний ряд твердих розчинів.

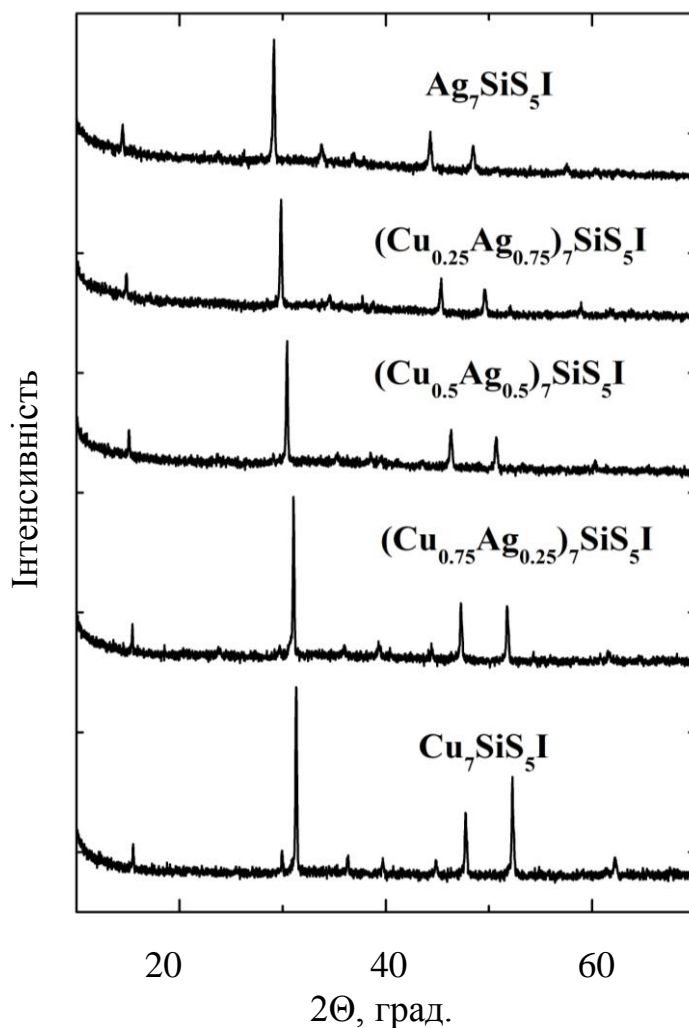


Рис. 2.2. Дифрактограми сполук твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

Режим синтезу та вирощування монокристалів як індивідуальних сполук  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , так і твердих розчинів на їх основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  методом спрямованої кристалізації із розплаву складався з декількох етапів [92]. На першому етапі проводився синтез  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ . При цьому температура підвищувалася до 873 К протягом 6 годин. Після цього здійснювалась 24-годинна витримка, що пов'язано з необхідністю повного



зв'язування селену (для тетрарних сполук  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ), а швидке підвищення температури може призвести до розгерметизації ампули. Далі відбувалося підвищення температури протягом доби до максимальних значень температури, що на 50 К вище температур плавлення та 24-годинна витримка, при якій відбувалася повна гомогенізація розплаву. Подальше пониження до температури гомогенізуючого відпалу, що складає  $2/3$  від температури плавлення (72 год) проходило зі швидкістю 100 К/год. Охолодження до кімнатної температури проводилось в режимі виключеної печі.

Методика вирощування монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  аналогічна до вищенаведених методик. Час вирощування індивідуальних сполук та твердих розчинів складав 150 год. Технологічні умови вирощування монокристалів наведені у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Технологічні умови вирощування монокристалів на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  [92].

Склад	Темпера- тура кристалі- зації, К	Темпера- тура плавлення, К	Темпера- тура зони розплаву, К	Темпера- тура зони відпалу, К
$\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1062	1062	1112	710
$(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1067	1083	1133	720
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1072	1094	1144	730
$(\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1085	1106	1156	735
$\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1113	1113	1163	745

Одержані зразки досліджували методами ДТА при швидкості нагрівання та охолодження 700 К/год та рентгенофазового аналізу (ДРОН 4-07, випромінювання  $\text{CuK}\alpha$ , швидкість сканування кута  $2\theta$  – 0,02 град., експозиція - 1 с). На рис. 2.3 наведено дифрактограми сполук  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  та

твердих розчинів на їх основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ . Аналіз дифрактограм монокристалів проводився з використанням програми EXPO 2014 [93, 94].

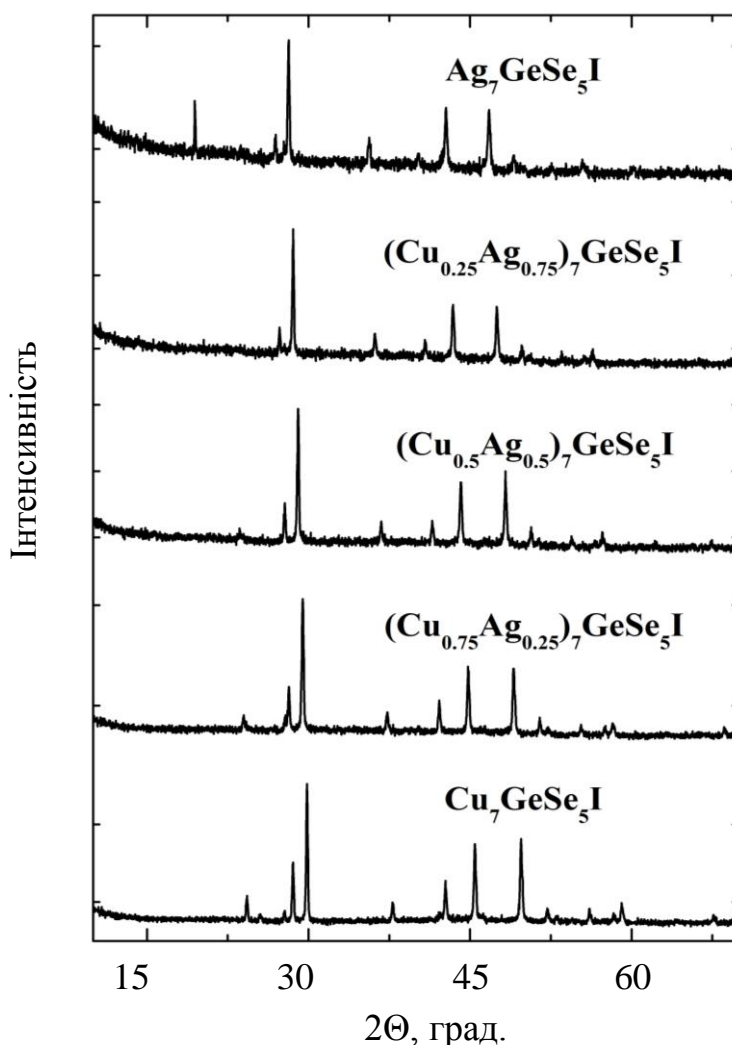


Рис. 2.3. Дифрактограми сполук твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ .

Технологія вирощування вказаних кристалів дає можливість отримувати якісні зразки розміром 4-5 мм для вимірювання мікротвердості. Для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  були виготовлені масивні зразки, що дало можливість крім мікро- і нанотвердості виміряти їх внутрішнє тертя  $Q^{-1}$  і модуль зсуву  $G$  у широкому інтервалі температур і частот. Монокристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) були вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера та методом газотранспортних реакцій.

Синтез сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) проводили у вакуумованих кварцових ампулах у двозонній трубчатій електричній печі опору. Регулювання та

контроль температури здійснювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари та терморегулятора РИФ-101 з програмним нагріванням та охолодженням. У якості вихідних речовин для синтезу використовували мідь електролітичну М-000; фосфор (Ос.Ч 9-3), сірку (Ос.Ч. 15-3); та попередньо синтезований купрум(I) йодид(бромід), які додатково очищали методом вакуумної дистиляції. Розраховану кількість вихідних речовин зважували на аналітичних терезах WA-21 із точністю до  $2 \times 10^{-7}$  кг, завантажували в кварцові ампули, відкачували до 0,13 Па і запаювали.

Режим синтезу включав у себе нагрівання зі швидкістю 50 К/год до 703 К та витримку при цій температурі протягом 24 год (для максимального зв'язування сірки і фосфору купрумом); потім проводилось нагрівання зі швидкістю 150 К/год до 1380 К (для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ )) та витримку при цій температурі 48 год. Охолодження до кімнатної температури проводили зі швидкістю 100 К/год. Ідентифікацію сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) проводили методами ДТА (Pt/Pt–Rh термопара), РФА (ДРОН-4-07,  $2\theta = 10 - 60^\circ$ ,  $\text{CuK}\alpha$  Ni-фільтр) та визначення густини. Для проведення ДТА розтерті в порошок зразки досліджуваних речовин масою 1,0-1,5 г завантажували в посудину Степанова, відкачували до 0,13 Па і запаювали. Як еталон використовували попередньо прожарений при температурі 1173 К оксид алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ДТА проводили за стандартною методикою [95, 96]. Датчиком температури була комбінована платина-платинородієва термопара, а реперами –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}$ . Ідентичність температурних умов зразку та еталону досягали розміщенням їх у гнізда масивного металевого блоку, заповненого оксидом алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Блок розміщували в електричній печі опору, нагрів якої здійснювали за допомогою програмованого регулятора температури РИФ-101. Точність реєстрації температурних ефектів становила  $\pm 5$  К.

Рентгенівський фазовий аналіз здійснювали по дифрактограмах, одержаних на дифрактометрі ДРОН-4.07 (випромінювання  $\text{CuK}\alpha$ , Ni - фільтр, швидкість сканування кута  $2\theta - 0,5 \div 1$  град./хв.) [87, 97-99]. Розрахунок параметрів комірки проводили за допомогою програми DICVOL 04 [88, 89, 90].

Співставлення результатів теоретично розрахованих та експериментальних дифрактограм проводили за допомогою програми Powder Cell [101]. Розрахунок фазового складу суміші здійснювали за допомогою програм Quanto та Expro – 2014 [94, 102].

## **2.2. Одержання полімерних композитів суперіонних матеріалів на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) та скловидних матеріалів $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$**

Композити стали актуальними у прикладному аспекті завдяки цілому ряду переваг над кристалічними матеріалами. Зазвичай отримують композити поєднанням двох або більше компонентів, що сильно відрізняються між собою, зокрема один компонент пластичний (зв'язувальна речовина, або матриця), а другий має високі характеристики міцності (зміцнювач).

Для одержання суперіонної компоненти композиту на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  використовували  $\text{Cu}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{P}$  та  $\text{CuI}$  і завантажували у кварцеву ампулу довжиною 160 мм та діаметром 20 мм. Ампулу відкачували до залишкового тиску  $10^{-2}$  Па і далі проводили синтез у такий спосіб: проводили нагрівання зі швидкістю 100 К/год до температури 450-500 К і витримували при ній протягом 24 годин; зі швидкістю 100 К/год температуру доводили до максимальної 750-800 К і витримували при ній протягом 5-6 діб; проводили охолодження до кімнатної температури зі швидкістю 100 К/год. Для одержання композитів використовувалися мікрокристалічні порошки синтезованих сполук із середнім діаметром частинок 50 мкм, що отримувалися шляхом розтирання в агатовій ступці. Композити утворювалися при змішуванні порошку з етилен-вінілацетатним полімером. Таблетки діаметром 8 мм та товщиною 0,2 - 2 мм пресувалися під тиском 150 МПа, висушувалися при кімнатній температурі протягом 15 годин, після чого на їх торцеві поверхні наносили електричні контакти. Аналогічним способом при використанні як носія  $\text{CuBr}$  одержані композити на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

Композити на основі тетрарних  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ , отримано шляхом змішування мікрокристалічних

порошків, синтезованих сполук із середнім діаметром частинок 10-50 мкм, з етилен-вінілацетатним полімером. Для отримання однорідної суміші порошок з етилен-вінілацетатним полімером перемішували протягом 10-15 хв, із використанням ультразвуку (50 Вт, 40 кГц), для одержання гомогенних суспензій, які в подальшому висушували при температурі 333 К. Пресування зразків проводили під тиском  $\sim 400$  МПа. В результаті були одержані циліндричні зразки діаметром 8 мм та товщиною 3,4 - 4 мм (рис. 2.4) із різним ваговим співвідношенням порошку та полімеру (50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, 95:5 та 98:2).

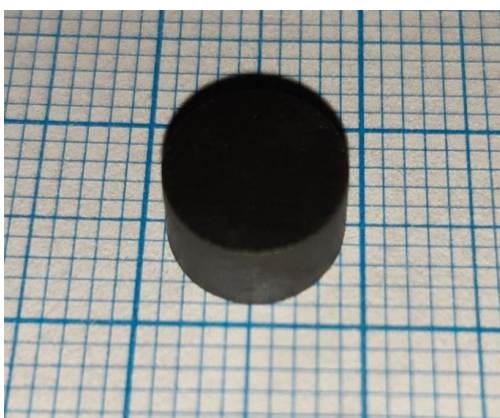


Рис. 2.4. Зображення композиту на основі складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Аналогічним способом при заміні  $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$  одержували композити на основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

Синтез стекол та композитів  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  проводився у вакуумованих ( $10^{-3} - 10^{-4}$  Тор) кварцових ампулах з особливо чистих елементарних компонент. Режим синтезу обирався, виходячи зі складу сплавів. На початку ампули нагрівали до 300-400 °C і витримували при цій температурі протягом 2-3 год. Далі температуру повільно піднімали до 550-600 °C. Витримка при цій температурі тривала 4-5 год. Потім температуру піднімали вище температури ліквідуса до завершення реакції між компонентами.

Були застосовані наступні варіанти режиму охолодження розплаву: занурення ампул в холодну воду або рідкий азот; охолодження на повітрі в

режимі виключеної печі або комбіноване: на початку повільне (до 700-750 °C), а потім різке, і знову повільне. Маса зразків складала 10-20 г (рис. 2.5).



Рис. 2.5. Ампули з одержаними стеклами та композитами  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  з  $x = 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$  (зліва направо).

Густина склоподібних матеріалів визначали при кімнатній температурі методом гідростатичного зважування в толуолі та визначали за формулою:

$$\rho = \frac{\rho_m \cdot m_A}{m_B - m_m}, \quad (2.1)$$

де  $\rho_m = 0,866 \text{ г/см}^3$  – густина толуолу,  $m_B$  – маса зразка в повітрі,  $m_m$  – маса зразка в толуолі. Похибка визначення густини складала 0,5%.

### 2.3. Одержання суперіонних матеріалів у вигляді керамік на основі твердих розчинів

Сплави системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  синтезували прямим однотемпературним методом із попередньо синтезованих тетраїонних  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Режим синтезу включав у себе ступінчате нагрівання зі швидкістю 100 K/год до 1023 K і витримку при цій температурі протягом 24 годин, подальше підвищення температури до 1470 K зі швидкістю 50 K/год та витримку при цій температурі протягом 72 годин. Температура відпалу складала 873 K, (витримка 120 годин). Охолодження зразків до кімнатної температури проводили в режимі виключеної печі.

З одержаних в результаті синтезу твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ , методом твердофазного спікання пресованих зразків були виготовлені керамічні матеріали відповідних складів. Нанокристалічні порошки отримано розмелюванням у планетарному кульовому млині PQ-N04 протягом 60 та 30 хвилин тоді як мікроекристалічні зразки одержані шляхом механічного диспергування в агатовій ступці. Одержані в результаті помолів порошки  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  досліджено з використанням методів XRD.

Пресування зразків проводили при тиску  $\sim 400$  МПа, відпал при температурі 973 К протягом 36 год. В результаті, були одержані полікристалічні диски керамік складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  діаметром 8 мм товщиною 3-4 мм. Для встановлення розміру кристалітів після відпалу, одержані керамічні зразки досліджували методом мікроструктурного аналізу за допомогою металографічного мікроскопу METAM-R1. На основі аналізу одержаних мікроструктур, встановлено, що кераміки, одержані спіканням нанопорошку, характеризуються більш однорідною мікроструктурою. Їх структура характеризується розподілом частинок у вужчому інтервалі на відміну від одержаних спіканням 10–50 мкм порошку. В результаті рекристалізації середній розмір кристалітів кераміки одержаної з 10–50 мкм порошку, складає  $\sim 12$  мкм; з нанопорошків, одержаних розмелюванням протягом 30 та 60 хвилин,  $\sim 5$  мкм та  $\sim 3$  мкм відповідно.

#### **2.4. Методика вимірювання мікротвердості суперіонних матеріалів у широкому інтервалі навантажень на індентор**

Останнім часом для дослідження механічних властивостей матеріалів використовують методи, які засновані на локальному навантаженні матеріалу без його руйнування. Ці методи є відносно простими і не вимагають особливих форм зразків. Методи дослідження матеріалів за допомогою локального навантаження прийнято умовно розділяти на макро-, мікро- і наноіндентування, орієнтуючись в основному на характерні розміри області дослідження (рис. 2.6). Межі між ними є досить умовними. При дослідженнях виділяють три

діапазони: макро ( $2 \text{ Н} \leq P \leq 30000 \text{ Н}$ ), мікро ( $P < 2 \text{ Н}$ ,  $h > 20 \text{ нм}$ ) і нано ( $h \leq 20 \text{ нм}$ ), де  $P$  - сила навантаження на індентор,  $h$  - глибина відбитка.

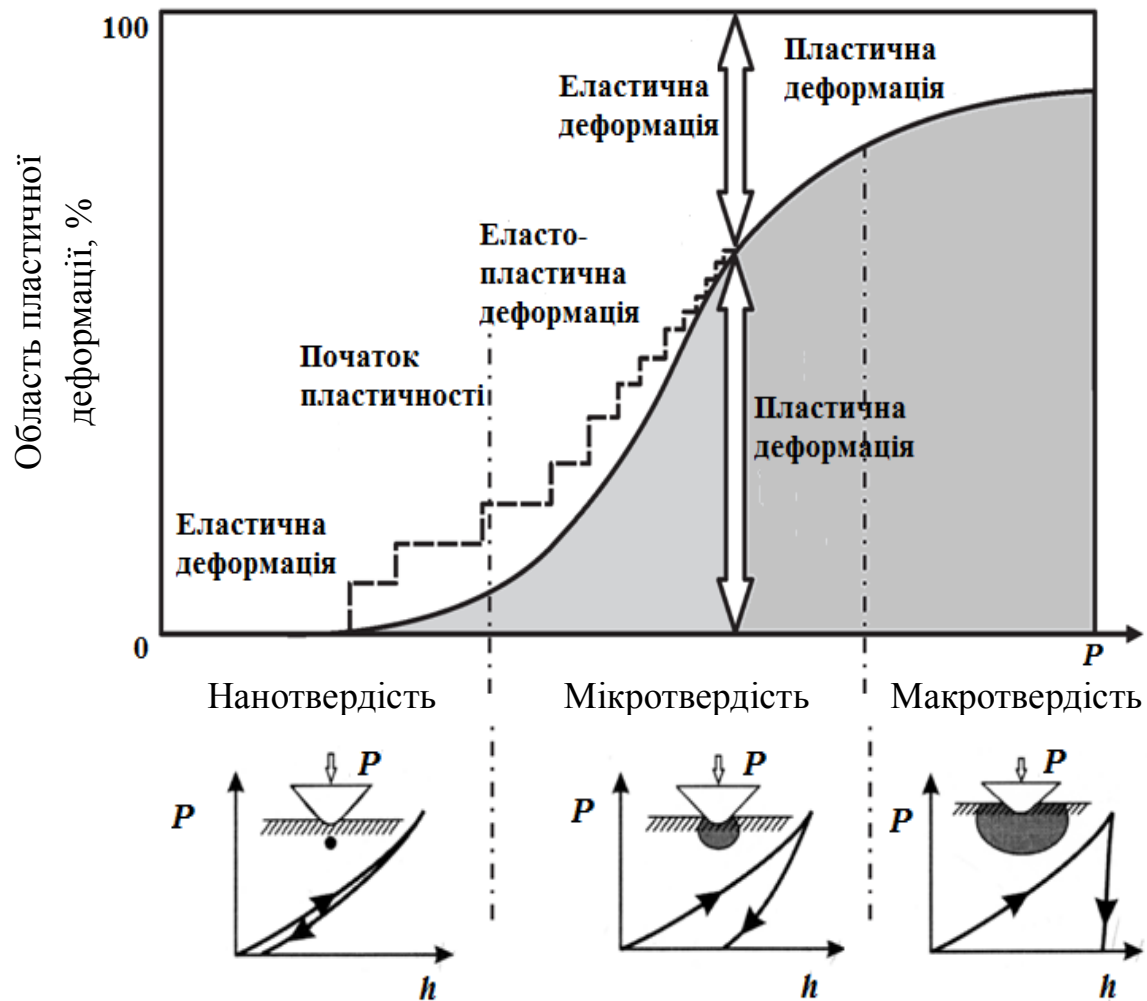


Рис. 2.6. Зображення зміни відносного вкладу величини пластичної деформації у формуванні відбитку в залежності від росту сили навантаження  $P$  і зміни відповідних стадій процесу занурення індентора в матеріал [103].

У випадку застосування цих методів індентування локальне навантаження на матеріал здійснюється шляхом вдавлювання у поверхню зразка індентора, який виготовлений із твердого матеріалу (зазвичай алмазної пірамідки – індентора Віккерса). При таких випробуваннях навколо відбитків, які залишаються після вдавлювання індентора Віккерса у досліджуваний зразок при певних навантаженнях, виникають тріщини різного характеру, зокрема



утворюються тріщини чотирьох типів: радіальні, медіальні, латеральні та півдискові (рис. 2.7).

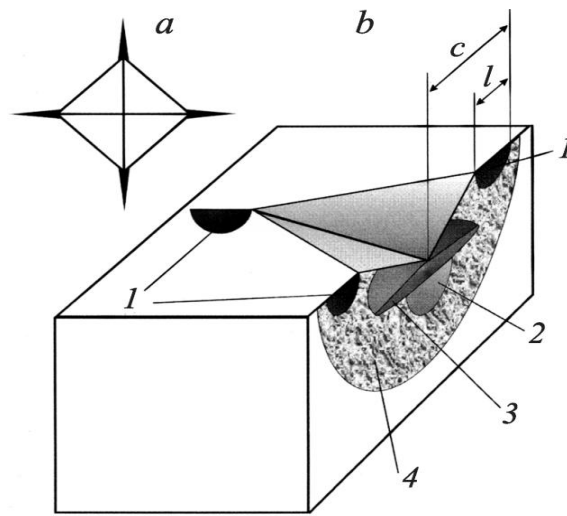


Рис. 2.7. Чотири типи можливих тріщин в області відбитку Віккерса: 1 – радіальні, 2 – медіальна, 3 – латеральна, 4 – півдискова; *a* - вид зверху, *b* - осьовий переріз відбитку, *l* – довжина радіальної тріщини, *c* – довжина тріщини, відрахована від центру відбитку [102].

Вимірювання мікротвердості  $H$  суперіонних кристалічних, композитних і керамічних зразків проводили при кімнатній температурі за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 з використанням індентора Віккерса - алмазної правильної чотирикутної піраміди з кутом при вершині  $136^\circ$ . Числові значення мікротвердості  $H$  визначали за формулою [104]:

$$H = \frac{P}{S} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2}, \quad (2.2)$$

де  $\alpha=136^\circ$ ,  $P$  – сила навантаження на індентор,  $d$  – діагональ відбитку.

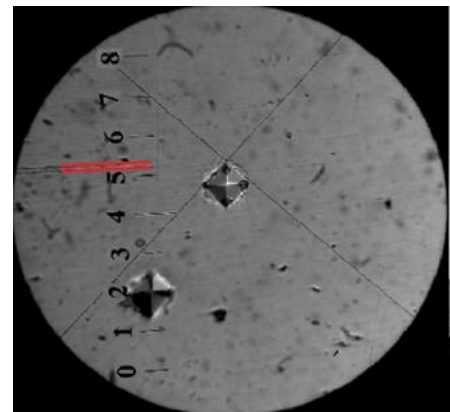
При дослідженні впливу лазерного опромінення на мікротвердість суперіонних кристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  використовували ПМТ-3 з системою введення лазерного променя безпосередньо в індентор Віккерса. Для вимірювання мікротвердості  $H$  даних матеріалів під час лазерного опромінення. Юстування системи, яке полягало в утворенні 4 лазерних

променів однакової інтенсивності, що виходили з бічних граней індентора. Тоді, при зануренні індентора в зразок, приконтатна область перебувала під рівномірним лазерним опроміненням. В цьому випадку індентування проходить в режимі “in situ” і може бути використано для дослідження будь-яких прозорих і непрозорих твердих тіл.

На рис. 2.8 (а,б) представлені зображення мікротвердоміра ПМТ-3 та вигляд відбитків індентора Віккерса. Ціна поділки шкали зображеної на рис. 2.8 (б) становить 30 мкм.



а



б

Рис. 2.8. Мікротвердомір ПМТ-3 (а) та вигляд відбитків індентора Віккерса (б).

## 2.5. Методика вимірювань нанотвердості в імпульсному режимі та режимі гармонічної модуляції сили

Наноіндентування - універсальний і ефективний метод дослідження фізико-механічних властивостей різноманітних матеріалів у нанообласті. Прилади, які реалізують процес наноіндентування називають наноіндентометрами або нанотестерами. Вони виконують велику кількість функцій. На рис. 2.9 зображені три способи представлення даних, отриманих методом наноіндентування.

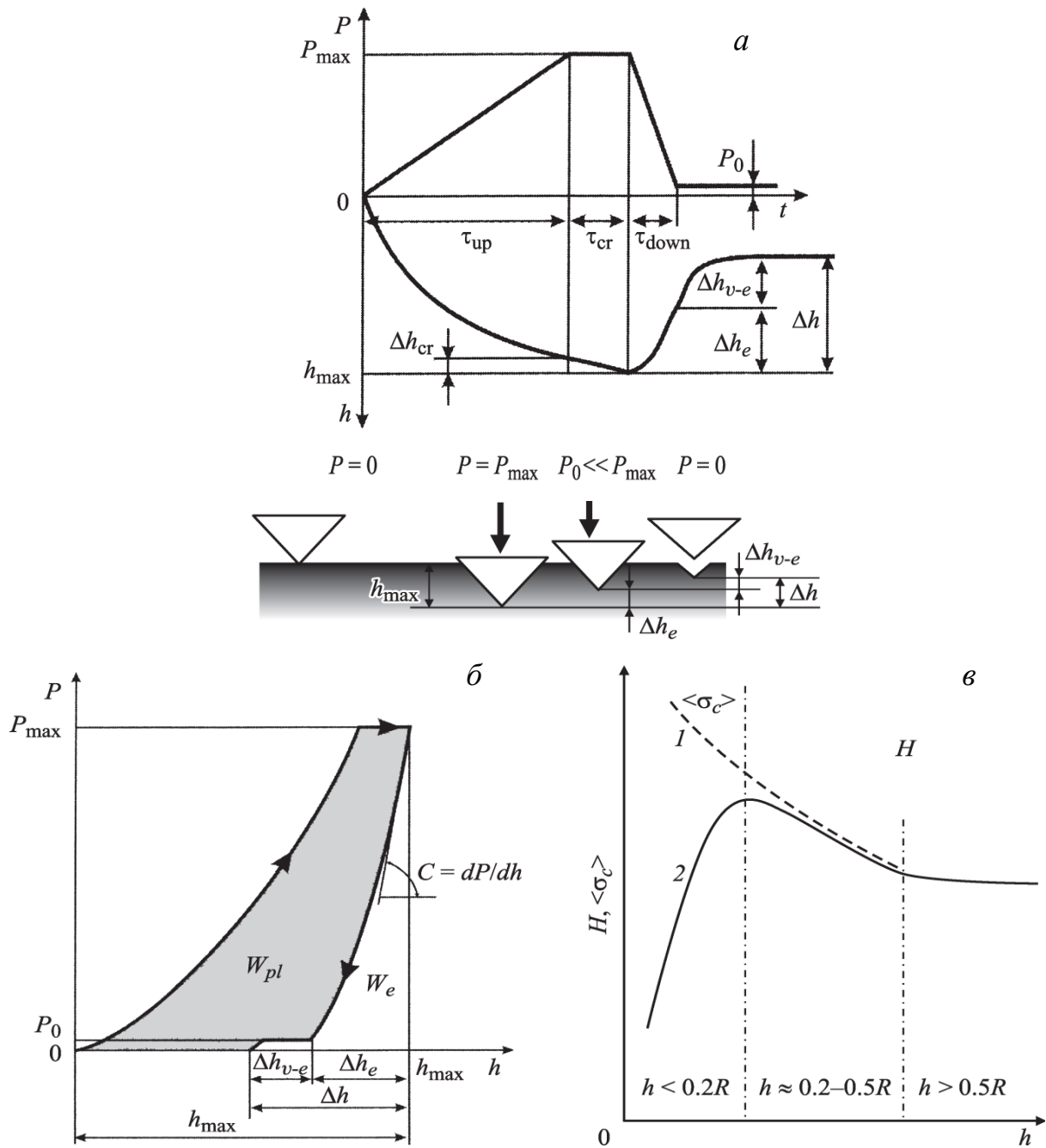


Рис. 2.9. Три способи представлення даних, отриманих методом наноіндентування: а - у вигляді кінетичних кривих, б - у вигляді “ $P$ - $h$ ” діаграми (сила-деформація), в - у вигляді залежності твердості по Мейеру  $H$  (середньої контактної напруги  $\langle \sigma_c \rangle$ ) від глибини відбитка [103].

$P_{max}$  – максимальна сила навантаження на індентор,  $P_0$  – невелика сила навантаження, яка необхідна для збереження контакту з відбитком при дослідженні вязкопружного відновлення його глибини після занурення,  $\tau_{up}$  –

тривалість активного занурення,  $\tau_{cr}$  – тривалість витримки під постійним навантаженням,  $\tau_{down}$  – тривалість стадії розвантаження,  $h_{max}$  – максимальна глибина відбитка,  $\Delta h_{cr}$  – приріст глибини відбитку в результаті ковзання,  $\Delta h_e$  – величина пружного відновлення,  $\Delta h_{v-e}$  – величина вязкопружного відновлення (післядії),  $\Delta h$  – загальне відновлення,  $W_e$  – енергія пружного відновлення,  $W_{pl}$  – енергія, яка поглинається і розсіюється зразком в одному циклі навантаження-розвантаження,  $C$  – пружна твердість матеріалу у відбитку,  $R$  – радіус заокруглення у вершині індентора [103].

Основний режим роботи наноіндентометрів (рис. 2.9 (а)) реалізується шляхом занурення індентора під дією заданого профілю прикладеної сили  $P(t)$  і одночасної реєстрації глибини занурення його в матеріал  $h(t)$ . Частіше використовують представлення результатів у координатах, які зображують у вигляді залежності  $P = f(h)$  (рис. 2.9 (б)), що є аналогом діаграми  $\sigma = f(\varepsilon)$  (напруження - відносна деформація) в звичайних макродослідженнях. У деяких випадках дані представляють у вигляді залежності середніх контактних напружень ( $\sigma_c$ ) від  $h(\sigma_c) = H$  в області великих  $P$  (рис. 2.9 (в)).

У техніці наноіндентування використовують індентори різної форми - у вигляді циліндра з плоским торцем, сфери, конуса, піраміди. Найбільш часто вживаним при наноіндентуванні є тригранний пірамідальний індентор Берковича, який дозволяє уникнути проблеми зведення чотирьох граней в одну точку.

В літературі описані декілька десятків методів визначення з “ $P-h$ ” діаграм різних величин, які характеризують досліджуваний матеріал (нанотвердість  $H$ , модуль Юнга  $E$ , контактна жорсткість  $S$ , енергія, яка поглинається в циклі навантаження-розвантаження  $W_{pl}$ , енергія пружного відновлення  $W_e$  та ін.). Одним із них є метод Олівера-Фарра (МОФ) [105, 106], який взятий за основу багатьма стандартами [107]. У цьому методі при розрахунку  $H$  і  $E$  використовується величина контактної площі, яка визначається по нахилу кривої розвантаження на “ $P-h$ ” діаграмі, тобто відношення макроскопічної межі плинності до модуля Юнга, при зменшенні

якого точність визначення контактної площі зменшується. При цьому навали матеріалу довкола відбитку призводять до збільшення реальної величини контактної площі відносно до розрахованої, а це в свою чергу збільшує величини  $H$  і  $E$ , тим більш сильно, чим менший коефіцієнт деформаційної міцності. Тому МОФ використовують лише при дослідженні жорстких матеріалів.

Ще одним методом дослідження механічних характеристик матеріалу є метод неперервного вимірювання жорсткості, який полягає в накладанні на повільно змінне досліджуване навантаження гармонічного коливання малої амплітуди  $F = F_0 \sin \omega_0 t$  і вимірювання за допомогою синхронного детектора амплітуди і фази зміщення індентора на частоті  $\omega_0$  (рис. 2.10).

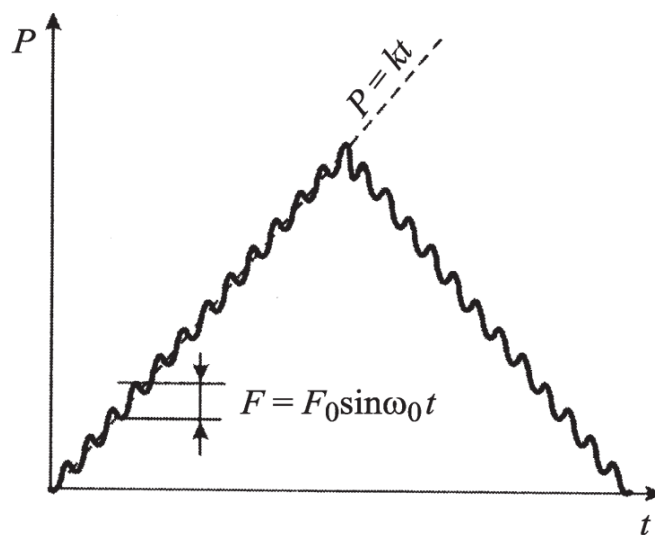


Рис. 2.10. Локальна механічна спектроскопія композита на основі полімеру, зміцненого вуглецевими волокнами (профіль навантаження, яке прикладається на індентор) [109].

Різна варіація  $\omega_0$  при дослідженнях дозволяє реалізувати механічну спектроскопію деформаційної структури під індентором і розрахувати її залежні від часу властивості (аналог внутрішнього тертя для нанооб'ємів) не тільки на пружній ділянці, але і вздовж всієї “ $P$ - $h$ ” діаграми [108, 109]. За допомогою цього методу можна визначити пружні й пластичні константи

матеріалу залежно від товщини досліджуваного шару, швидкості деформації та ін. (рис. 2.10).

Вимірювання нанотвердості  $H$  та модуля Юнга  $E$  суперіонних кристалів проводили при кімнатній температурі за допомогою наноіндентометра моделі G200. У процесі наноіндентування випробувальне навантаження  $F_1$  на індентор змінювалося в діапазоні 0 - 35 мН зі швидкістю 0,05 мН/с за лінійним законом. Одночасно до індентора прикладали гармонічно змінну силу  $F_2$  амплітудою 1 мН і частотою 20 Гц. Отже, зміну в часі результуючого навантаження на індентор можна описати за допомогою виразу:

$$F = dF/dt \times t + F_0 \times \sin(\omega t), \quad (2.3)$$

де  $dF/dt = 0,05$  мН/с;  $\omega = 2\pi f$ ;  $F_0 = 1$  мН;  $f = 20$  Гц.

## 2.6. Методика вимірювань внутрішнього тертя та модуля зсуву методом крутильних коливань

Для вимірювання внутрішнього тертя і модуля зсуву суперіонних кристалів, стекел та полімерних композитів була використана установка, що являє собою обернений крутильний маятник, і дозволяє проводити комплексні вимірювання в'язкопружних властивостей твердих тіл в режимі вільно затухаючих та вимушених коливань, а також квазістатичних та статичних навантажень. Реєстрація досліджуваних величин і обробка результатів експерименту здійснювалися за допомогою інтерфейсу на основі універсальної плати типу А-826PGL та комп'ютера. Плата містить в собі 16-канальний комутатор аналогових сигналів, підсилювач із змінним коефіцієнтом підсилення (1, 2, 4 або 8 разів), 16-розрядний АЦП послідовного наближення (максимальна частота дискретизації 100 кГц), два незалежні 12-розрядні ЦАП (час встановлення 0,6 мкс), 16 TTL-сумісних цифрових входів, 16 TTL-сумісних цифрових виходів, два незалежних 16-розрядних таймера. Зв'язок між платою та комп'ютером здійснюється через інтерфейс ISA шини. Маятникова система зібрана на масивній основі, закріпленій на металічних рейках, вмонтованих у стіну. Маятник 1 підвішений до спеціального важеля і

зрівноважується противагою 2. На нижньому кінці маятника жорстко закріплений цанговий затискач. Для виключення бокових коливань відносно закріпленого кінця маятника передбачена центруюча голка, яка входить в рубіновий підшипник, що знаходиться в центрі верхньої частини маятника (рис. 2.11).

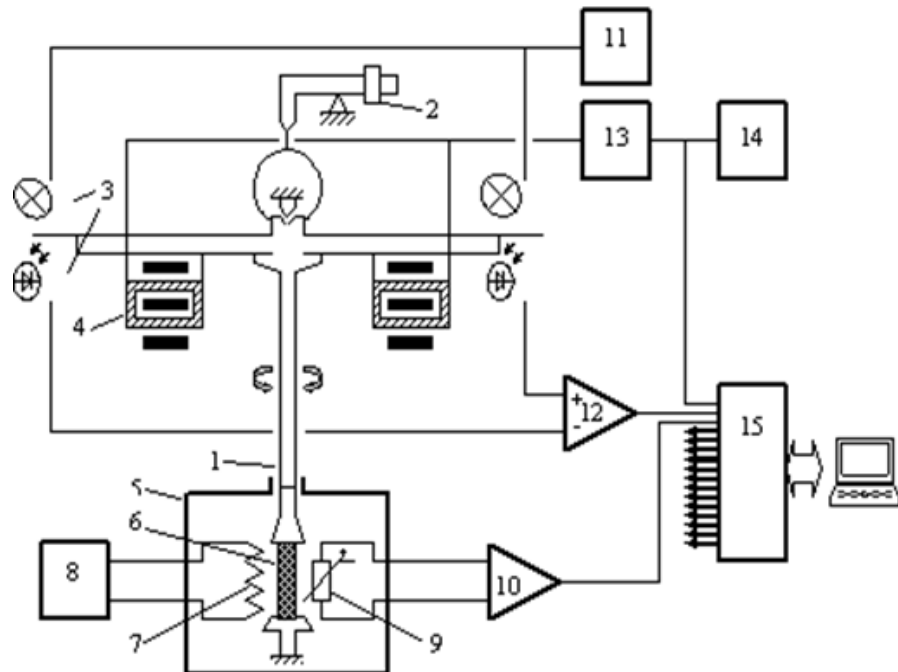


Рис. 2.11. Структурна схема процесу автоматизованого експерименту по дослідженню внутрішнього тертя твердих тіл: 1 – крутильний маятник, 2 – противага, 3 – фотоелектричні датчики, 4 – електромагнітна система спеціальної конструкції, 5 – термостатна камера, 6 – досліджуваний зразок, 7 – нагрівний елемент, 8 – терморегулятор (РИФ-101), 9 – металевий терморезистор, 10 – підсилювач, 11 – блок живлення, 12 – диференціальний підсилювач (У7-6), 13 – перетворювач “напруга-струм”, 14 – генератор сигналів, 15 – плата типу А-826PGL.

Деформація, що виникає в зразку, визначається за допомогою фотоелектричних датчиків 3. Для забезпечення скручуючої механічної напруги в зразку використовується електромагнітна система спеціальної конструкції 4. Камера термостату 5 дозволяє проводити вимірювання при залишковому тиску

в робочій зоні  $10^2 \div 10^3$  Па або використовувати будь-яке інше контрольоване газове середовище.

Досліджуваний зразок 6 у вигляді прямокутного бруска розміром  $2 \times 2 \times 20$  мм<sup>3</sup> закріплюється в цангових затискачах, один із яких є нерухомим, а інший жорстко закріплений зі скручуючою системою. Охолодження зразка до 77 К забезпечується за допомогою рідкого азоту, який заливається у простір між внутрішньою та зовнішньою стінками термостата. Для підвищення температури використовується ніхромний нагрівний елемент 7, намотаний на мідний циліндр. Зміна температури у вимірювальному об'ємі здійснюється терморегулятором 8 (РИФ-101). Датчиком температури служить платиновий терморезистор 9, а напруга пропорційна температурі знімається з вихода підсилювача 10 і подається на аналоговий вхід А2 плати 15. Блок живлення 11 служить для підтримання постійного струму розжарення мініатюрних лампочок фотодатчика 3. Сигнал, пропорційний деформації, з диференціально з'єднаних фотодіодів (ФД-7К) поступає на диференціальний підсилювач 12 (У7-6) і далі на вхід А1 плати. В описаній установці механічне переміщення крутильного маятника 1 перетворюється в електричну напругу пропорційну куту закручування.

Перетворювач “напруга-струм” 13 забезпечує в котушках струм, пропорційний напрузі, що видається функціональним генератором сигналів спеціальної форми 14. Сигнал із генератора подається також на вхід А0 плати. Для установки маятника в початкове положення використовується мініатюрний кроковий двигун. Електромагнітна система для навантажування зразка містить дві котушки прямокутної форми, які розміщені діаметрально протилежно відносно осі маятника і магнітну систему, що складається з двох постійних магнітів та кільцевих полюсових накінецьників із магнітом'якої сталі.

Описана установка дозволяє в діапазоні температур від 77 до 600 К, механічних напруг від 0 до  $10^7$  Па, амплітуд відносної деформації від  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  проводити слідуючі види досліджень:



1. В режимі вільно затухаючих коливань визначати температурно-частотні залежності внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  та модуля зсуву  $G$  ( $f = 1 \div 15$  Гц).
2. В режимі вимушених інфранизкочастотних коливань проводити запис петель механічного гістерезису ( $f = 10^{-3} \div 10^{-1}$  Гц).
3. В режимі статичних навантажень проводити дослідження матеріалу на повзучість (релаксація деформації  $\varepsilon(t)$ ); релаксацію механічної напруги  $\sigma(t)$ ; записувати термомеханічні криві  $\varepsilon(T)$  при  $\sigma(T) = \text{const}$  і  $\sigma(T)$  при  $\varepsilon(T) = \text{const}$ .
4. Проводити вимірювання в комбінованому режимі, тобто записувати петлі механічного гістерезису статично навантаженого зразка (комбінація режимів 2 і 3) або визначати  $Q^{-1}$  та  $G$  в режимі вільно затухаючих коливань статично навантаженого зразка (комбінація режимів 1 і 3).

При дослідженні внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  та модуля зсуву  $G$  в режимі вимушених коливань на екрані монітора записується петля механічного гістерезису, яка в координатах “напруга-деформація” для стекл має форму еліпса. Типова залежність  $\varepsilon(\sigma)$  для ізотропних матеріалів при  $\sigma_0 \sin \omega t$ , зображена на рис. 2.12.

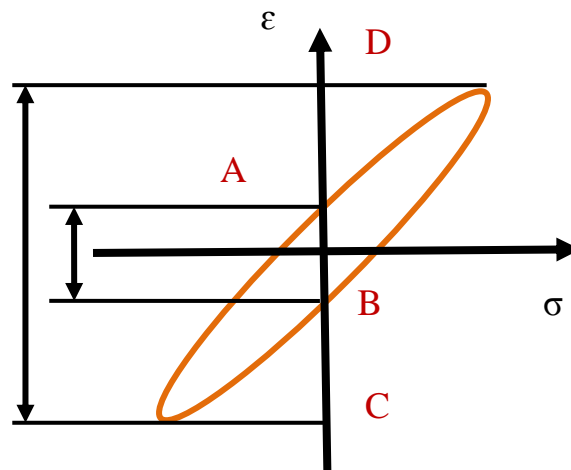


Рис. 2.12. Типова залежність  $\varepsilon(\sigma)$  для ізотропних матеріалів при  $\sigma_0 \sin \omega t$ .

Рівняння такого еліпса записується у вигляді:

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_0 \sin \omega t \\ \varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \end{cases}$$

В рамках одного періоду  $\sigma = 0$  при  $\omega t = 0$ , тоді  $\varepsilon_1 = -\varepsilon_0 \sin \delta$ ;  $\varepsilon = 0$  при  $\omega t - \delta = 0$ , тоді  $\omega t = \delta$  і  $\sigma = \sigma_0 \sin \delta$ . Таким чином,  $\sin \delta = \varepsilon_1 / \varepsilon_0$ . При малих кутах  $\delta$ ,  $\sin \delta \cong \operatorname{tg} \delta = Q^{-1}$ . Тому, при малих втратах внутрішнє тертя:

$$Q^{-1} = \varepsilon_1 / \varepsilon_0 = |AB| / |CD|, \quad (2.4)$$

де  $|AB|$  - довжина відрізка, який відтинає еліпс на осі деформацій при  $\sigma = 0$ ,  $|CD|$  - довжина відрізка, рівна подвійній максимальній амплітуді механічних коливань.

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \delta = \sin \delta / \sqrt{1 - \sin^2 \delta} = Q_{\text{exp}}^{-1} / \sqrt{1 - (Q_{\text{exp}}^{-1})^2} = AB / CD (\sqrt{1 - (AB / CD)^2})^{-1}, \quad (2.5)$$

Абсолютна величина модуля зсуву  $G$  при проведенні вимірювань в режимі вимушених коливань на інфранизьких частотах також визначалась з кривої механічного гістерезису.

Як відомо, повний кут  $\varphi$  при закручуванні бруска визначається виразом:

$$\varphi = \frac{M_{\text{кр}} \cdot l}{G j_P}, \quad (2.6)$$

де  $M_{\text{кр}}$  - крутильний момент.

Для зразків квадратного перерізу (які використовувались в вимірюваннях)  $j_P = 0,141 \cdot a^4$ . Тобто, одержимо:

$$G = \frac{M_{\text{кр}} \cdot l}{0,141 a^4 \varphi}, \quad (2.7)$$

Значення крутильної деформації зразка визначалось по величині відхилення від положення рівноваги світлового променя, відбитого від дзеркала, закріпленого на маятнику. Амплітуда деформації являє собою відношення  $x_m = \Delta l / l$ , де  $l$  - довжина зразка,  $\Delta l$  - максимальний зсув на поверхні зразка при закручуванні його на кут  $\varphi$ . Враховуючи, що при малих кутах  $\Delta l = \varphi a / 2$  та  $\varphi \cong \operatorname{tg} \varphi \cong 2L$ , одержимо:

$$x_m = \frac{l_m}{2L} \cdot \frac{a}{2l}, \quad (2.8)$$

де  $l_m$  - відхилення світлового променя по шкалі від положення рівноваги,  $L$  - відстань від дзеркала до шкали,  $a$  - сторона основи квадрата поперечного

перерізу. Кут відхилення світлового променя  $\varphi'$  (при малих  $\varphi'$ ):  $\varphi' \cong \operatorname{tg} \varphi' = B/A$ , де  $B$  – зміщення зайчика на світловій шкалі,  $A$  – відстань від дзеркала до шкали. Очевидно, що  $\varphi = \varphi'/2$ . Тобто:

$$\varphi = B/2A, \quad (2.9)$$

В усіх експериментах  $A = 5423$  мм. Таким чином:

$$G = \frac{M_{\text{кр.}} \cdot l \cdot 2 \cdot 5423}{0,141 \cdot a^4 \cdot B}, \quad (2.10)$$

Крутильний момент маятникової системи  $M_{\text{кр.}}$  прямо пропорційний струму  $I$ , що проходить через катушки:

$$M_{\text{кр.}} = k I, \quad (2.11)$$

Коефіцієнт  $k$  визначався експериментально за допомогою мехатрона і виявився рівним  $k = 9,3447 \cdot 10^{-4} [(\text{Н/м})/\text{А}]$ .

Тоді:

$$G = A' \frac{l}{a B}, \quad (2.12)$$

Оскільки  $Y_i/Y_0$ , де  $B_0, B_i$  – початкове і  $B$ , а  $Y_0, Y_i$  – початкове і дійсне значення напіввисоти еліпса по осі ординат, то дійсне значення модуля зсуву  $G_i$  визначається за формулою:

$$G_i = 1,437635 \cdot 10^{10} \frac{l Y_0 I_i}{a^4 B_0 Y_i}, [\text{Па}], \quad (2.13)$$

де  $G_i$  – дійсне значення модуля зсуву, а величини  $l, Y_0, a, B_0, Y_i$  задаються в міліметрах, струм котушок  $I_i$  – в міліамперах.

Автоматичний запис і обробка еліпса механічного гістерезису були проведені за допомогою програми, написаної на мові Turbo Pascal, яка виконує наступні функції:

1. За величиною напруги на вході А0 плати фіксує значення механічної напруги, що прикладається до зразка;
2. За величиною напруги на вході А1 плати (сигнал із диференціального підсилювача) фіксує величину механічної деформації, яка виникає в зразку;

3. Для кожного періода коливань генератора будує на екрані криву залежності деформації від напруги, яка являє собою петлю механічного гістерезису;
4. Для кожного записаного еліпса фіксує значення температури при якій проводився запис (температура пропорційна напрузі на вході А2 плати);
5. З параметрів кожного зафіксованого еліпса прораховує значення внутрішнього тертя і модуля зсуву зразка;
6. Одержаний набір даних записується у текстовий файл у форматі: температура - внутрішнє тертя - модуль зсуву.

Після закінчення експерименту проводилася математична обробка результатів досліджень та були побудовані графіки температурних залежностей внутрішнього тертя і модуля зсуву зразка.

## **ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2**

1. Описано методи одержання монокристалічних зразків  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) методом Бріджмена-Стокбаргера. Наведені деякі параметри вказаної технології вирощування монокристалів, а також описано методику аналізу параметрів вирощених монокристалів за допомогою методів диференційного термічного та рентгенофазового аналізів.
2. Описано метод отримання суперіонних полімерних композитів, композитів у скловидній матриці, а також методику виготовлення суперіонних керамічних зразків методом твердофазного спікання нано- та мікропорошків.
3. Представлені та проаналізовані методики дослідження механічних властивостей суперіонних матеріалів за допомогою вимірювання їх мікро- та нанотвердості у різних режимах, а також температурних залежностей внутрішнього тертя, модулю зсуву та запису петель механічного гістерезису.

### РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ЛОКАЛЬНОГО ДЕФОРМУВАННЯ СУПЕРІОННИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ЇХ МІКРОІНДЕНТУВАННІ

У цьому розділі представлені 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 у рамках градієнтної теорії пластичності з використанням моделі геометрично необхідних дислокацій. Завдяки високій іонній провідності суперіонні кристали та отримані на їх основі полімерні композити і кераміки представляють як практичний інтерес, зокрема, для твердотільної іоніки, так і науковий інтерес, як матеріали з суперіонним та сегнетоеластичним фазовими переходами. При отриманні композитів і керамік на основі твердих розчинів, важливою є інформація про їх фізичні параметри в субмікро- та нанооб'ємах, що дає можливість впливати на розміри мікрокристалів та співвідношення мікрокристалічної та полімерної матриці, а також оптимізувати технологію отримання даних матеріалів.

На сьогодні з літературних джерел відомо про електрофізичні, оптичні та структурні властивості суперіонних кристалів зі структурою аргіродиту, однак дуже мало інформації, щодо механічних властивостей кристалів аргіродитів, а для суперіонних кристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  така інформація взагалі відсутня і тому, вивчення механічних властивостей суперіонних провідників зі структурою аргіродиту та композитів на їх основі є актуальними як у фундаментальному, так і в прикладному аспектах.

#### 3.1. Вплив ізовалентного заміщення на зміну мікротвердості суперіонних кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$

Під час формування відбитка в області контакту з індентором утворюються різні області деформації, які визначають пружні, пластичні та релаксаційні компоненти деформації зразка [115], а розподіл деформації під індентором має складний характер [116]. Тому глибина відбитка може бути

представлена сумою компонентів, які визначаються різними механізмами деформації зразка під індентором:

$$h = h_e + h_r + h_p, \quad (3.1)$$

де  $h_e$  пружна складова,  $h_e = P/k$ ,  $k$  – жорсткість матеріалу під індентором,  $h_r$  – релаксаційна (відновлювальна) складова,  $h_r = h_{r0} - h_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$ ,  $t$  – час прикладання навантаження на відбиток ( $h_{r0} = h_r$  при  $h \rightarrow \infty$ ),  $\tau$  – час релаксації,  $h_p$  – пластична складова;  $h_p = \frac{\Delta h_p}{\Delta t} \cdot t$ ,  $\frac{\Delta h_p}{\Delta t}$  – швидкість в'язкої течії. Найбільш істотною складовою є  $h_p$ , оскільки формування відбитка під навантаженням у значній мірі обумовлено пластичною деформацією матеріалу. Для некристалічних матеріалів, стекол, аморфних плівок, суттєвою складовою є релаксаційна складова  $h_r(t) = h_1 \cdot \exp(-\frac{t}{\tau})$ . При індентуванні кристалів  $h_r$  є менш істотна.

Утворення області деформації пов'язане з міграцією структурних дефектів і, як наслідок, зміною механізмів деформації кристалу в міру заглиблення індентора. Зокрема, під гострим індентором у твердих тілах з'являються такі ділянки деформації, як: гідростатична, градієнтна, пружнопластична та пружна [114].

Інтерпретація розмірних ефектів твердості у досліджуваних монокристалах проведена у рамках градієнтної теорії пластичності [117-119]. Розмірні ефекти твердості у кристалах обумовлені пластичною деформацією за рахунок утворення та руху дислокацій двох видів. Перший вид – статистично розподілені дислокації, які утворюються у кристалах під час вирощування та їх механічної обробки. Рух цих дислокацій обумовлює пластичну деформацію кристалів. 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 кристала, в 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 твердості в досліджуваних монокристалах 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 [119]:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{\rho_G}{\rho_S}} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}, \quad (3.2)$$

де  $H$  - твердість для заданої глибини відбитка  $h$ ;  $H_0$  - гранична твердість кристалу при його пластичній деформації за рахунок геометрично необхідних дислокацій;  $h^*$  - кореляційний розмір в ансамблі геометрично необхідних дислокацій,  $\rho_G$  - густина гранично необхідних дислокацій,  $\rho_S$  - густина статистично розподілених дислокацій. Параметр  $h^*$  визначає межу між градієнтною та пластичною зонами в області мікроконтакту. Як і мікротвердість  $H$ , так і параметри моделі геометрично необхідних дислокацій  $H_0$  і  $h^*$  є чутливими до структурних особливостей та механізмів деформування кристалів.

З формули (3.2) видно, що  $H^2$  повинна лінійно залежати від  $h^{-1}$ . Нормовані залежності  $(H/H_0)^2$  від  $h^{-1}$ , коли  $h \rightarrow \infty$  повинні екстраполюватися до 1 (якщо  $h \rightarrow \infty$ , то  $H \rightarrow H_0$ ).

Аналізу концентраційної зміни мікротвердості суперіонних кристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  присвячені роботи [5, 8, 15]. Вимірювання мікротвердості  $H$  проводили при кімнатній температурі за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3, використовуючи індентор Віккерса. Індентування кристалів проводили в кристалографічному напрямку (001). Вимірювання мікротвердості вказаних монокристалів здійснювали в діапазоні навантажень на індентор Віккерса 0,02 – 2 Н. Числові значення мікротвердості  $H$  визначали за допомогою формули (2.2) [104].

На рис. 3.1 представлені концентраційні залежності мікротвердості  $H$  та параметрів моделі геометрично необхідних дислокацій  $H_0$  і  $h^*$  монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

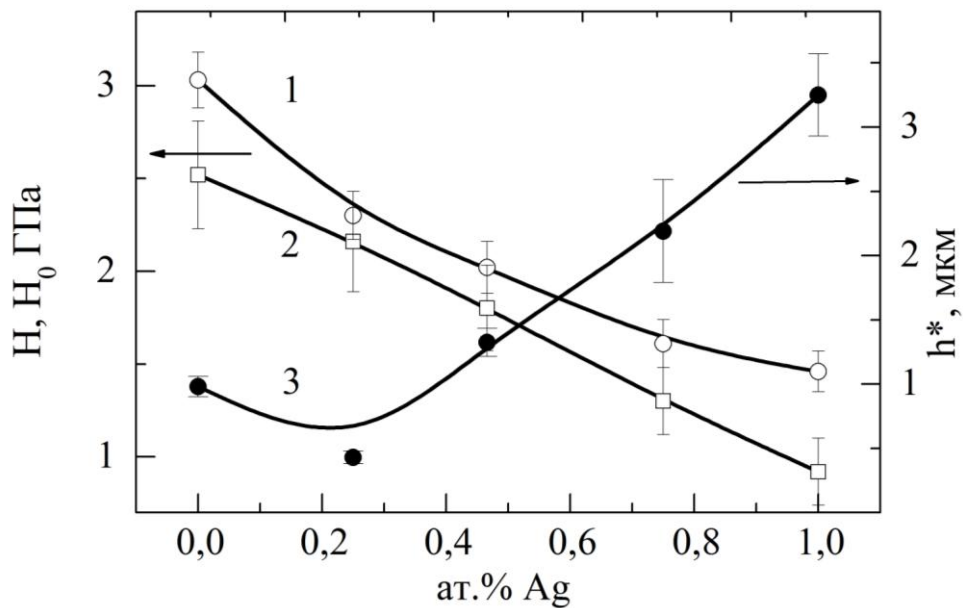


Рис. 3.1. Концентраційна залежність мікротвердості  $H$  (лінія 1) (при  $P = 0,5$  Н) та параметрів моделі геометрично необхідних дислокацій  $H_0$  (лінія 2) і  $h^*$  (лінія 3) монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

Концентраційні зміни параметрів твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  (рис. 3.1) 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) [110, 123].

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  $(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{SiS}_5\text{I}$



при  $x=0,25$  спостерігається мінімум співвідношення між іонною та електронною складовою провідності.

Параметр  $h^*$  пов'язаний із густиною статистично розподілених дислокацій  $\rho_s: h^* \sim (\rho_s)^{-1}$  [124]. Коли густина таких дислокацій збільшується, параметр  $h^*$  зменшується. Тобто, як видно з рис. 3.1 максимальна густина статистично розподілених дислокацій спостерігається - у кристалі  $(\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75})_7\text{SiS}_5\text{I}$ , а мінімальна – в кристалі  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Це означає, що з огляду на механічну жорсткість кристалічної структури, утворення гранично необхідних дислокацій у кристалах із Ag ( $x=0,25$ ) проходить при мінімальних глибинах, отже мінімальних механічних напругах під індентором.

На рис. 3.2 показані концентраційні залежності параметрів моделі гранично необхідних дислокацій  $H_0$  та  $h^*$  для монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ . Видно, що параметр  $h^*$  також має мінімальне значення при  $x=0,25$ . Звідси випливає, що в кристалі  $(\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_7\text{GeSe}_5\text{I}$  спостерігається максимальна густина статистично розподілених дислокацій, а мінімальна в кристалі  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ .

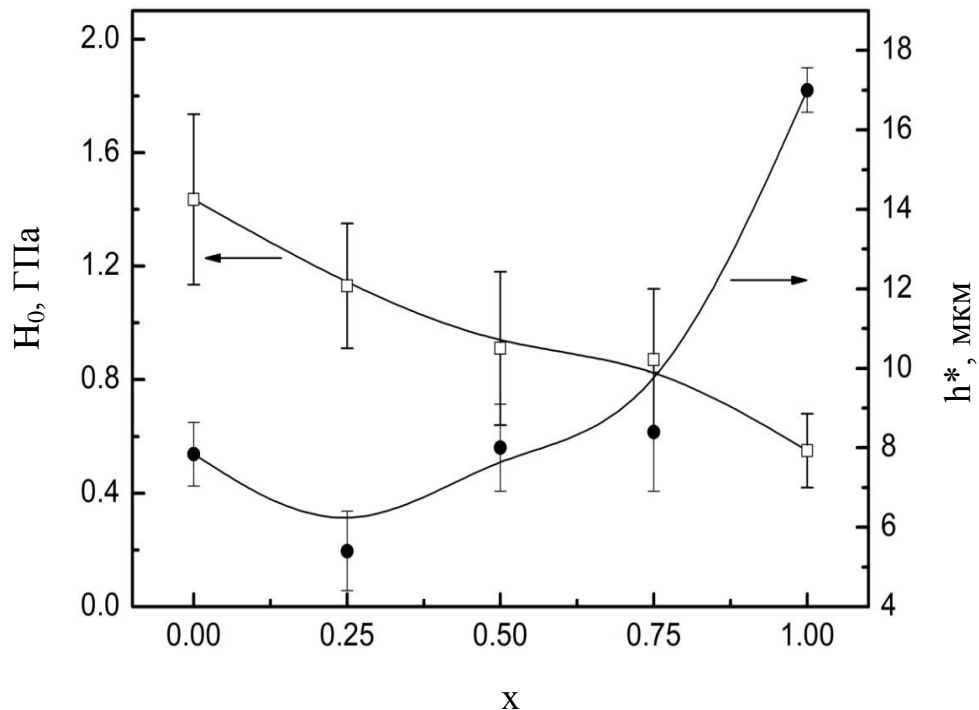


Рис. 3.2. Концентраційні залежності параметрів моделі гранично необхідних дислокацій  $H_0$  та  $h^*$  для монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ .

На рис. 3.3 представлена концентраційна залежність мікротвердості від вмісту срібла для монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

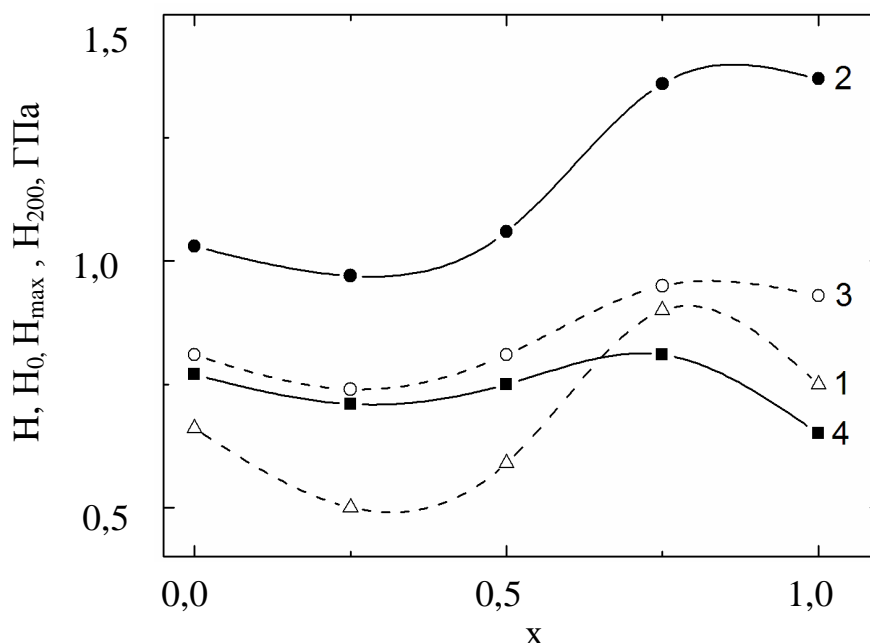


Рис. 3.3. Концентраційні залежності механічних властивостей монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ : (1) мікротвердість  $H$ , (2) максимальне значення мікротвердості  $H_{\max}$ , (3) мікротвердість  $H_{200}$  при силі навантаження  $P = 2$  Н, (4) твердість  $H_0$  на нескінченній глибині.

З рис. 3.3 видно, що зі збільшенням вмісту срібла мікротвердість кристалів трохи збільшується. Це може бути обумовлено тим, що при ізовалентному заміщенні  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$ , густина і жорсткість структури зростає. Крім того, збільшується об'єм елементарної комірки і жорсткість кристалічної ґратки.

### 3.2. Розмірні ефекти мікроіндентування в твердих розчинах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та їх інтерпретація в моделі геометрично необхідних дислокацій

Дослідження розмірних ефектів мікроіндентування в монокристалах проводилися в роботах [5, 8]. Для вимірювання мікротвердості використовувались тверді розчини  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ . Вимірювання мікротвердості досліджуваних монокристалів здійснювали в діапазоні

навантажень на індентор Віккерса 0,02 – 2 Н. На рис. 3.4 представлені отримані залежності мікротвердості  $H$  на глибині відбитка  $h$  для твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

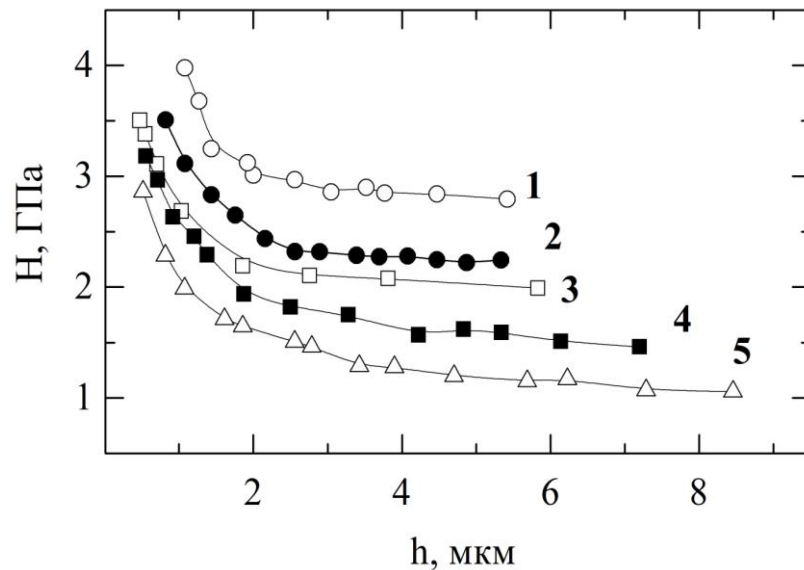


Рис. 3.4. Залежності мікротвердості  $H$  монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  від глибини відбитка  $h$ : лінія 1 -  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ , лінія 2 -  $(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{SiS}_5\text{I}$ , лінія 3 -  $(\text{Cu}_{0,50}\text{Ag}_{0,50})_7\text{SiS}_5\text{I}$ , лінія 4 -  $(\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_7\text{SiS}_5\text{I}$ , лінія 5 -  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

З рис. 3.4. видно, що зі збільшенням  $P$  і збільшенням глибини відбитка  $h$  мікротвердість  $H$  зменшується. Отже, спостерігається прямий розмірний ефект для твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ , із збільшення навантаження (глибини занурення індентора) величина мікротвердості  $H$  спочатку зменшується, а потім стабілізується, що є також характерним при використанні в якості індентора піраміди Віккерса [111, 112].

Також видно, що при збільшенні  $h > 3$  мкм мікротвердість кристалів залишається майже незмінною. Значення  $H$  у цьому інтервалі зміни  $h$  можна вважати інтегральною твердістю кристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  і, тому, їх можна використовувати як параметри цих матеріалів для порівнянь. Відносна похибка вимірювання у визначенні мікротвердості не перевищувала 10%.

Також були отримані аналогічні залежності мікротвердості  $H$  від глибини відбитка  $h$  для монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  (рис. 3.5).

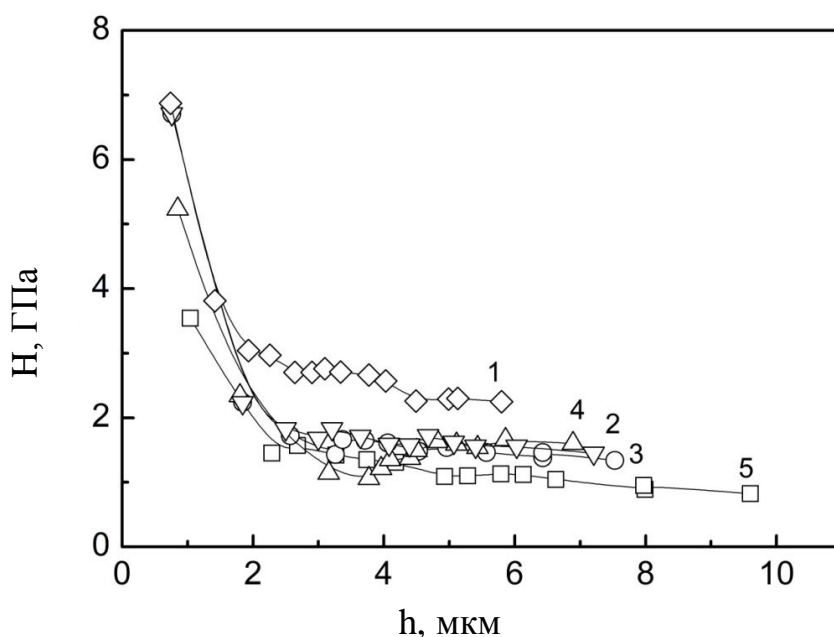
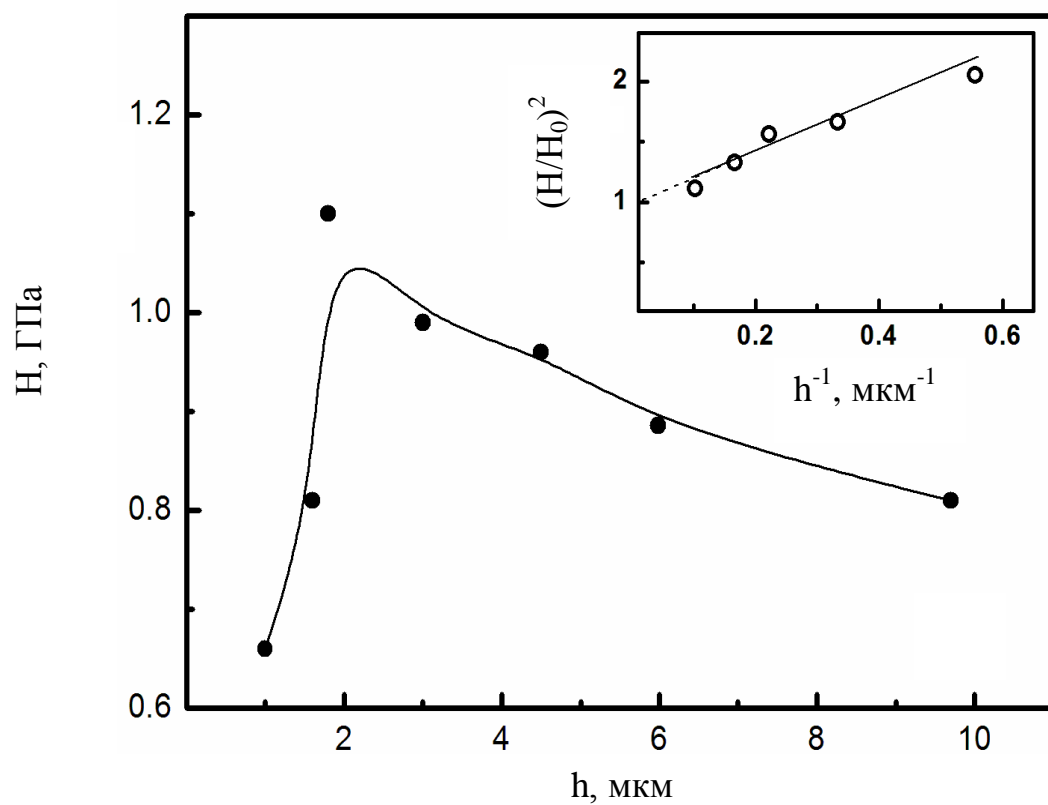


Рис. 3.5. Залежності мікротвердості  $H$  монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  від глибини відбитка  $h$ : лінія 1 -  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , лінія 2 -  $(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , лінія 3 -  $(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , лінія 4 -  $(\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , та лінія 5 -  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ .

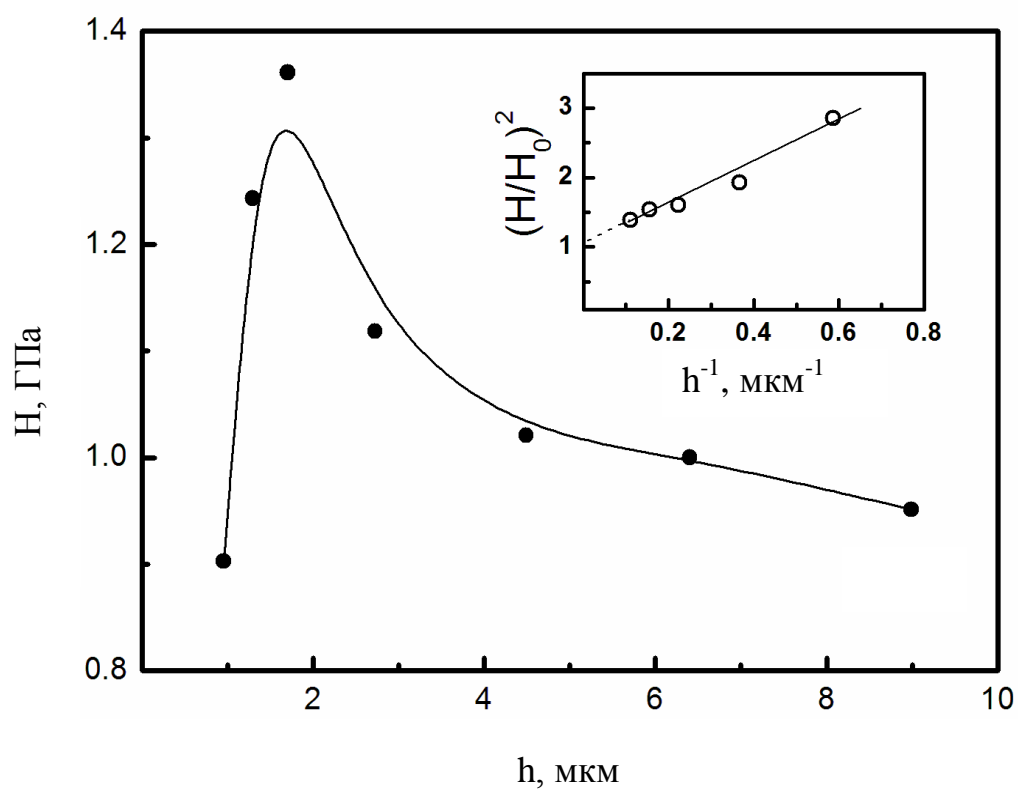
З рисунку видно, що зі збільшенням глибини занурення індентора мікротвердість  $H$  кристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  також спочатку зменшується, а потім стабілізується. При збільшенні  $h > 2$  мкм мікротвердість кристалів не змінюється і тому значення  $H$  у цьому інтервалі зміни  $h$  можна вважати інтегральною твердістю кристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ .

На рис. 3.6 показані залежності мікротвердості  $H$  від глибини занурення індентора  $h$  для твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ . Вставки зображують залежність  $H(h)$  твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , побудовані в координатах “ $(H/H_0)^2 - h^{-1}$ ” (лінія – це результат лінійного наближення). З рисунків видно, що на початковому етапі індентування в області малих  $h$  мікротвердість збільшується і досягає максимального значення  $H_{\max}$  при  $h = h_{\max}$ . Зростання  $H$  може бути викликане тим, що геометричний фактор відіграє значну роль при мікроіндентуванні на невеликих глибинах занурення індентора [113]. У цій області, вершина індентора - сферична поверхня з радіусом  $R$ . Можна вважати, що при  $h < h_{\max}$  відбувається індентування сферичним індентором і

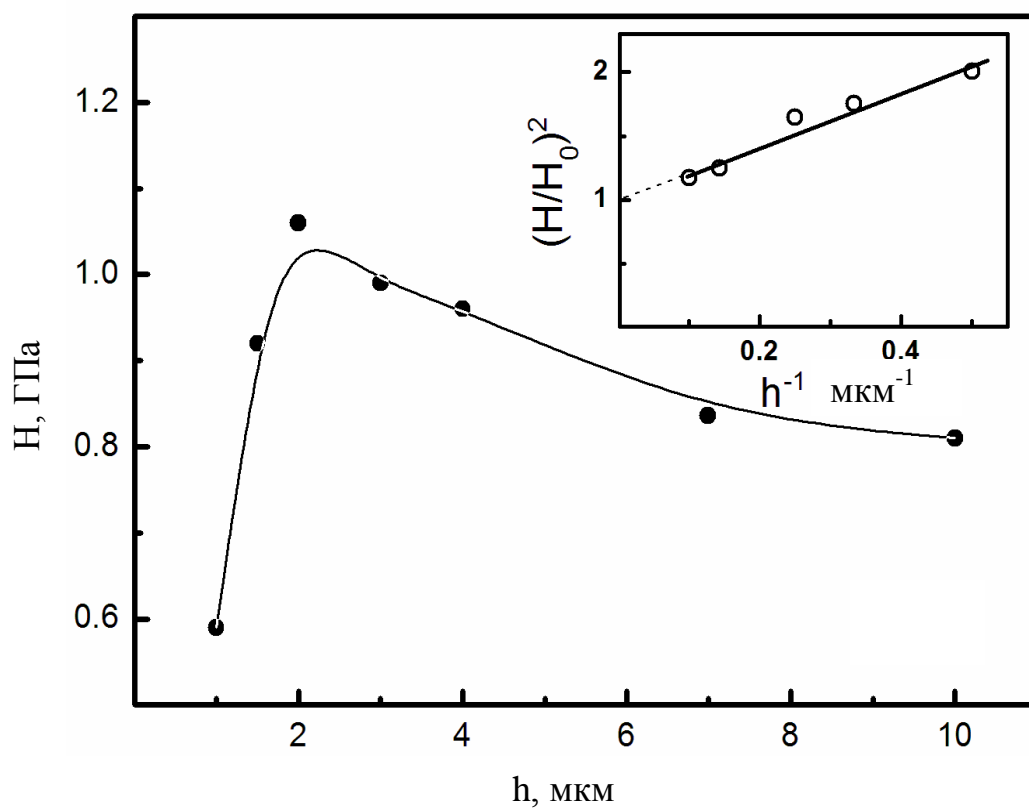
навантаження  $P$  локалізується на більшу (в порівнянні з гострою вершиною піраміди Віккерса) площу.



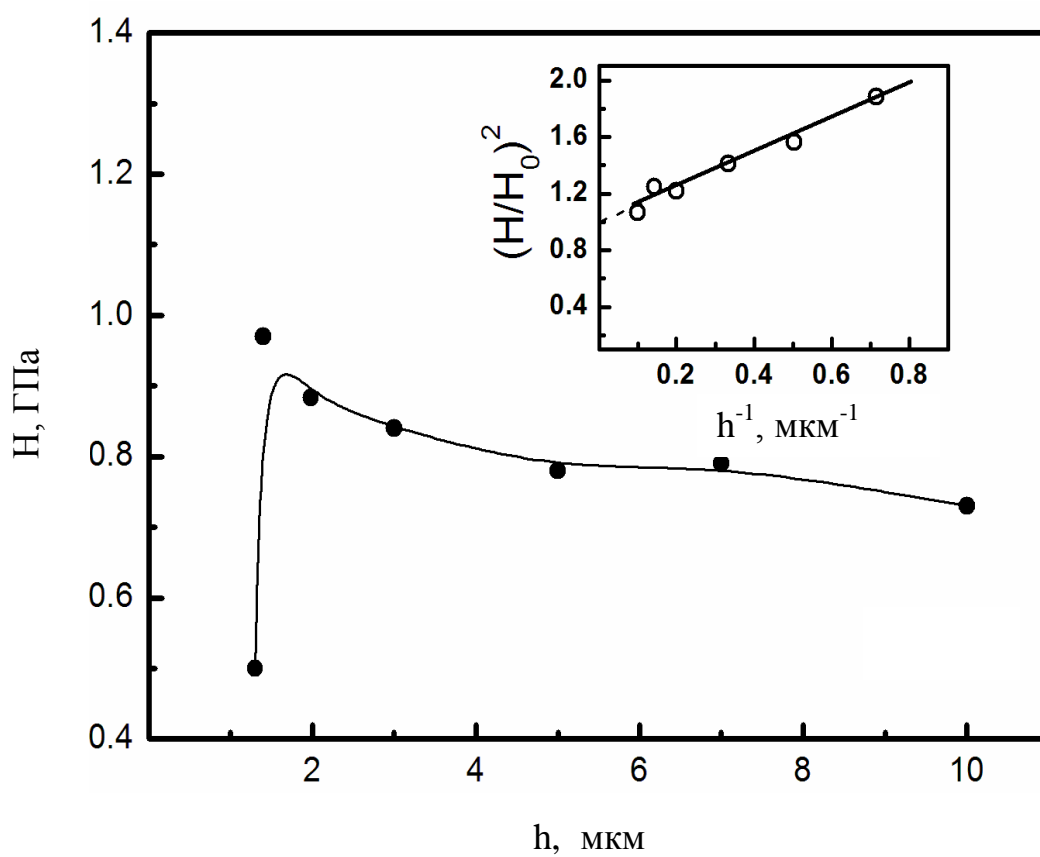
$a$



$b$



$\theta$



$\varphi$

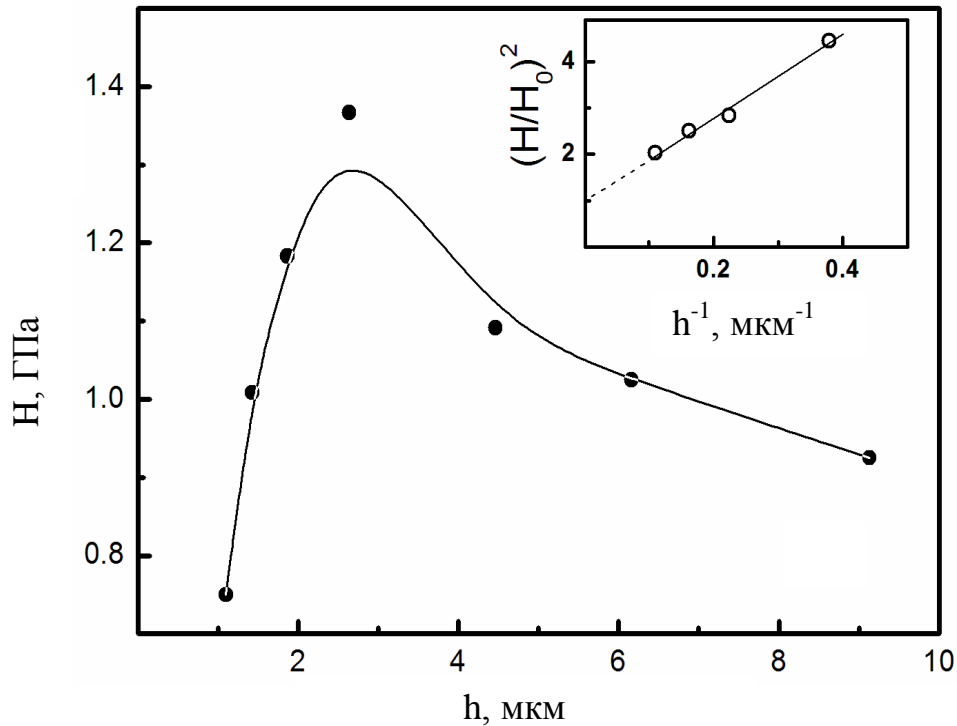


Рис. 3.6. Залежності мікротвердості  $H$  для монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  від глибини відбитка  $h$ : (а)  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , (б)  $(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{GeS}_5\text{I}$ , (в)  $(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_7\text{GeS}_5\text{I}$ , (г)  $(\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_7\text{GeS}_5\text{I}$  та (д)  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Деформація під індентором при  $h < h_{\max}$  буде переважно пружна і при знятті навантаження  $P$  відбиток буде в значній мірі пружно відновлюватися. Крім того, може проходити деформаційне зміцнення матеріалу під відбитком внаслідок руху та міграції точкових дефектів [114].

Для твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  експериментальні залежності  $H(h)$  були побудовані в координатах " $H^2 - h^{-1}$ ". Залежності  $H(h)$  в координатах " $H^2 - h^{-1}$ " добре апроксимуються прямою лінією, що свідчить про пластичну деформацію кристалів за рахунок гранично необхідних дислокацій (рис. 3.7 (а, б)). Утворення таких дислокацій також обумовлює появу площин ковзання в області мікроконтакту. Ці площини видно на фотозображенні відбитка (на вставці).

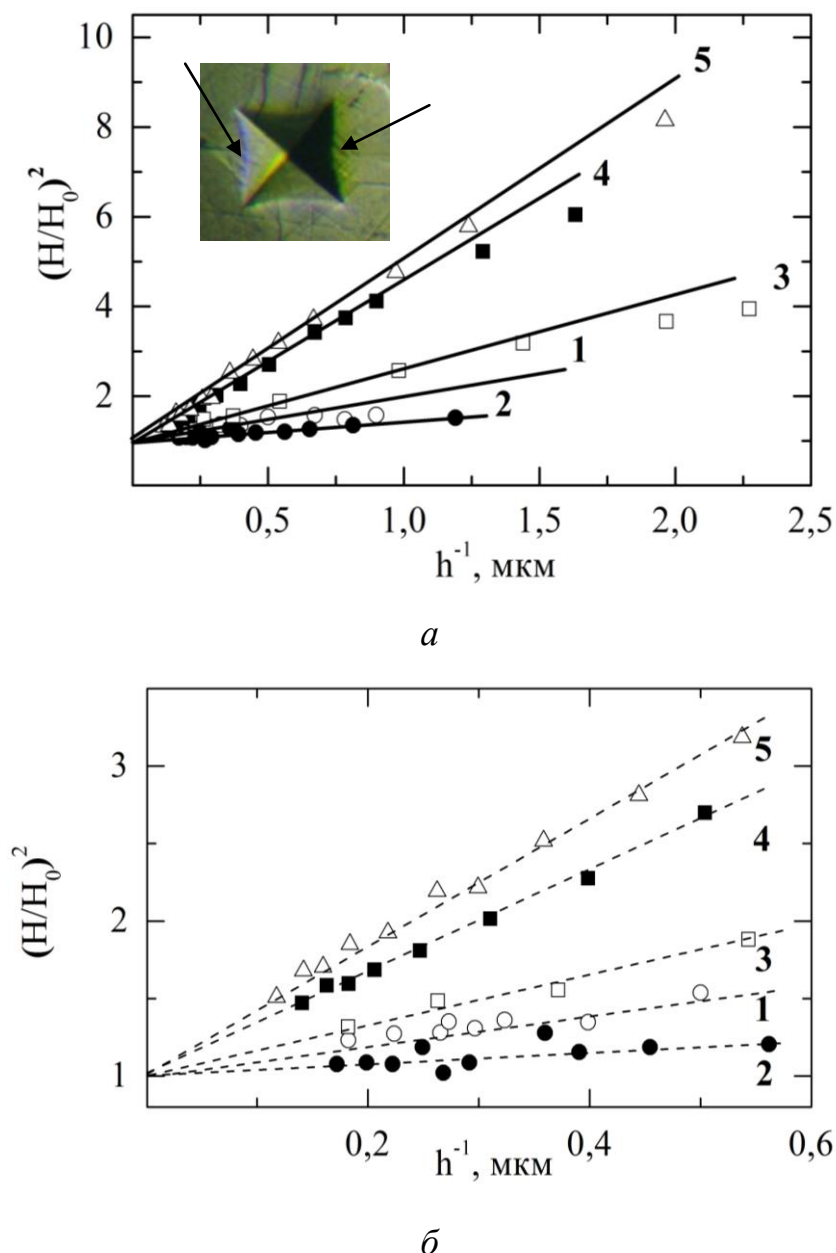


Рис. 3.7. Апроксимація розмірних ефектів мікротвердості кристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  в градієнтній теорії пластичності (а, б): 1 -  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ , 2 -  $(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{SiS}_5\text{I}$ , 3 -  $(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_7\text{SiS}_5\text{I}$ , 4 -  $(\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_7\text{SiS}_5\text{I}$ , 5 -  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

З лінійної апроксимації залежності  $H(h)$  по формулі  $H^2 = H_0^2 + \frac{H_0^2 \cdot h^*}{h}$  в області  $h > h_m$  була знайдена точка перетину вказаної прямої з віссю ординат  $H_0$ . Значення  $h^*$  було знайдено за значенням кута нахилу цієї прямолінійної ділянки  $H^2(h)$  до осі абсцис та з урахуванням  $H_0$ . Пара значень  $H_G$ ,  $h_G$  ( $H_G$ ,  $h_G$  – мікротвердість та глибина занурення відбитку при яких відбувається зміна



механізму пластичної деформації кристала (координати точки прямолінійної ділянки на залежності “ $H^2 - h^{-1}$ ”) 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. 3.7 (а) вставка). На рис. 3.8 представлені залежності  $(H/H_0)^2$  від  $h^{-1}$  для твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ . З рисунка видно, що вказані залежності також задовільно апроксимуються прямими лініями, тобто прямий розмірний ефект при індентуванні твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  має дислокаційний механізм пластичної деформації і також може бути пояснений в рамках градієнтної теорії пластичної [119].

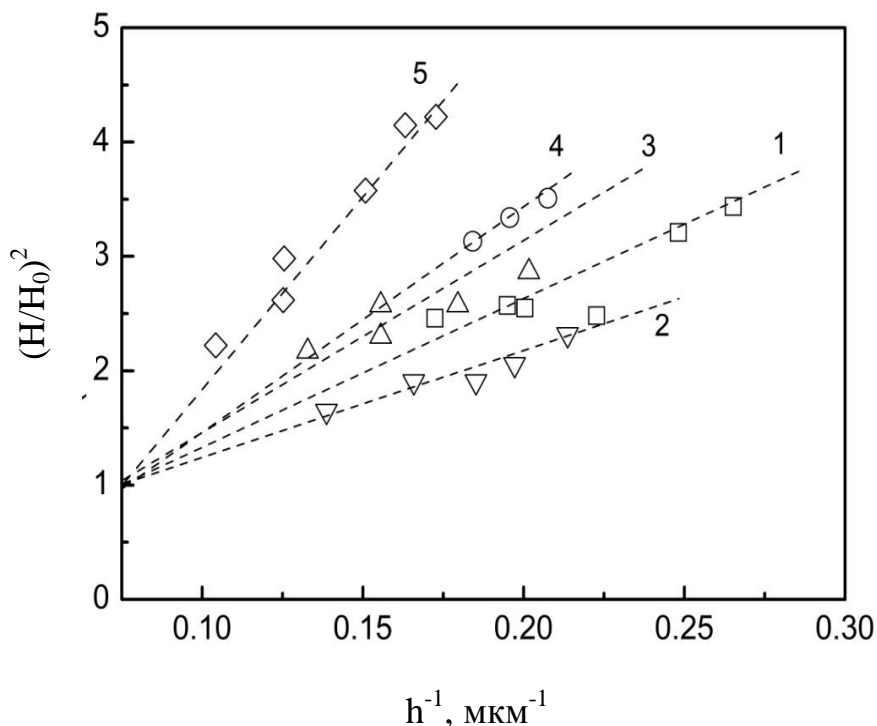


Рис. 3.8. Залежності  $(H/H_0)^2$  від  $h^{-1}$  для монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ : лінія 1 -  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , лінія 2 -  $(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , лінія 3 -  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , лінія 4 -  $(\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , та лінія 5 -  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ .

### 3.3. Механічні властивості полімерних композитів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ за результатами мікроіндентування

Дослідження механічних властивостей твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ , а також композитів на їх основі, проведення аналізу

порівняння між кристалами і композитами та пояснення впливу заміщення катіона на мікротвердість цих матеріалів проведені в роботі [7]. На основі мікропорошків кристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  були виготовлені композитні зразки з полімерною матрицею етилен-вінілацетату. Дослідження полімерних і композитних матеріалів показали, що їх механічні властивості, крім хімічного складу, залежать від об'єму зерен вихідних мікрокристалів. Оптимальне співвідношення мікрокристалічної та полімерної основ суперіонного композиту становлять 90 до 10 мас.%, відповідно. На рис. 3.9 представлена мікротвердість композитів із різною концентрацією мікропорошку  $(\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I})$  та етилен-вінілацетатного полімеру (ЕВА).

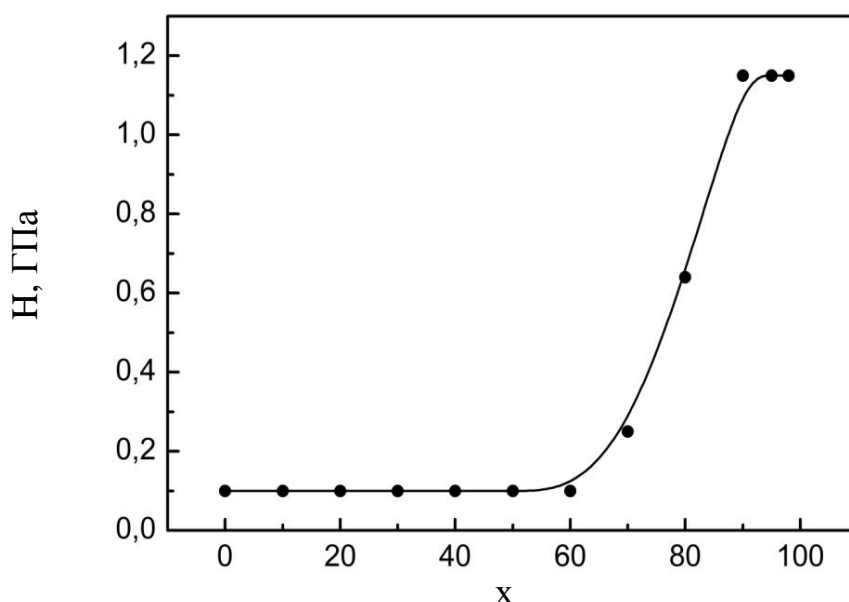


Рис. 3.9. Мікротвердість  $H$  композита із різною концентрацією мікропорошку  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  та етилен-вінілацетатного полімеру (ЕВА).

Як видно з рис. 3.9, до 60% мікропорошку  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  (відповідно 40% ЕВА) форма залежності мікротвердості є пряма лінія, яка дорівнює твердості ЕВА. Це означає, що зерна мікропорошку не впливають на мікротвердість в заданому композиційному діапазоні. В інтервалі 60-90% порошку спостерігається швидке зростання мікротвердості. Можна припустити, що при  $x = 60-90\%$  зерна мікропорошку наближаються один до одного та починають доторкатися між собою в заданому діапазоні  $x$ . При 90% мікропорошку та 10%

ЕВА мікротвердість композиту набуває максимального значення та дорівнює 1,2 ГПа. Тому, в подальшому всі композити отримували у співвідношенні 90% мікропорошку та 10% ЕВА. Це означає, що кожне зерно стикається з іншими, полімер займає лише проміжні значення об'єму між зернами. Тоді, для композитів 5% і 2% ЕВА значення мікротвердості композиту однакові.

На рис. 3.10 представлені залежності мікротвердості  $H$  від глибини проникнення індентора для монокристала  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  та композиту на його основі з концентраційним співвідношенням 90% мікропорошку та 10% етилен-вінілацетатного полімеру.

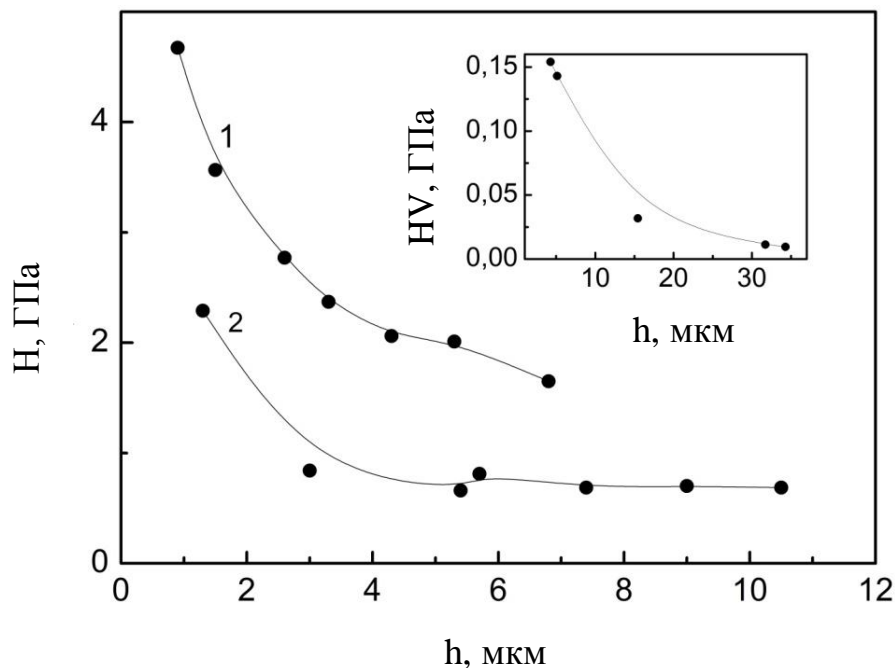


Рис. 3.10. Залежності мікротвердості  $H$  від глибини проникнення  $h$  для кристалів  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  (1) та композитів при концентраційному співвідношенні 90% мікропорошку та 10% ЕВА (2) з силою навантаження 0,01-2 Н. Вставка показує на залежність мікротвердості  $H$  етилен-вінілацетатного полімеру від глибини відбитка з силою навантаження 0,02-0,5 Н.

На відміну від монокристалу, залежність мікротвердості композита  $H(h)$  після досягнення глибини  $h > 6$  мкм стає майже прямолінійною. Зменшення мікротвердості зі збільшенням глибини проникнення індентора в монокристалі може бути представлено, як прямий розмірний ефект [110, 111, 117-121]. Зі

збільшенням глибини відбитку збільшується концентрація дислокацій у приконтатній зоні за рахунок руху існуючих та утворення нових дислокацій.

Вставка на рис. 3.10 показує залежність мікротвердості  $H$  від глибини відбитку для етилен-вінілацетатного полімеру. Слід зазначити, що цей відбиток виконували при менших навантаженнях (0,02-0,5 Н), і в той же час відбитки були набагато глибшими, ніж для монокристала та композиту. Це означає, що полімер дуже м'який порівняно з монокристалом.

Концентраційна залежність мікротвердості для монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  та композитів на їх основі представлена на рис. 3.11.

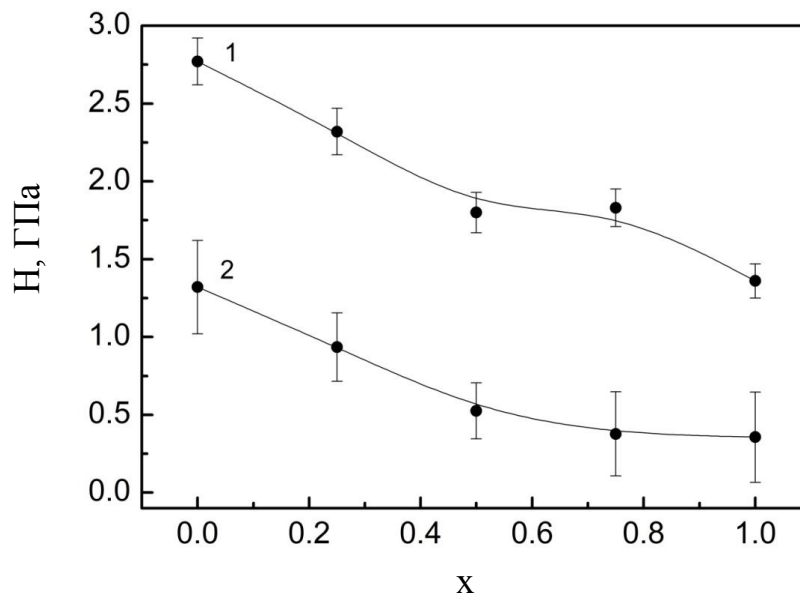


Рис. 3.11. Концентраційні залежності мікротвердості  $H$  для монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  (1) та композитів на їх основі (2).

Як видно з концентраційних залежностей мікротвердості  $H$  для  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  (1) та композитів (2) на їх основі (рис. 3.11), мікротвердість нелінійно зменшується при ізовалентному заміщенні катіона  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  (від 2,77 до 1,36 ГПа для монокристала та від 1,32 до 0,36 ГПа для композита). Таку поведінку твердості в монокристалі можна пояснити збільшенням параметра решітки та різницею іонних радіусів при заміщенні  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  [110]. Це призводить до збільшення об'єму елементарної комірки, а це в свою чергу призводить до зміни жорсткості кристалічної ґратки.

На рис. 3.12 представлені фотозображення відбитків у кристалі  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , композиті на основі пресованої суміші мікропорошку  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  та етилен-вінілацетатному полімері в концентраційному співвідношенні 90:10 при силі навантаження на індентор 0,2 Н та їх інтерференційні зображення. Геометрична форма піраміди Віккерса така, що відношення діагоналі відбитка  $d$  до її глибини  $h$  дорівнює  $d/h = 7$ .

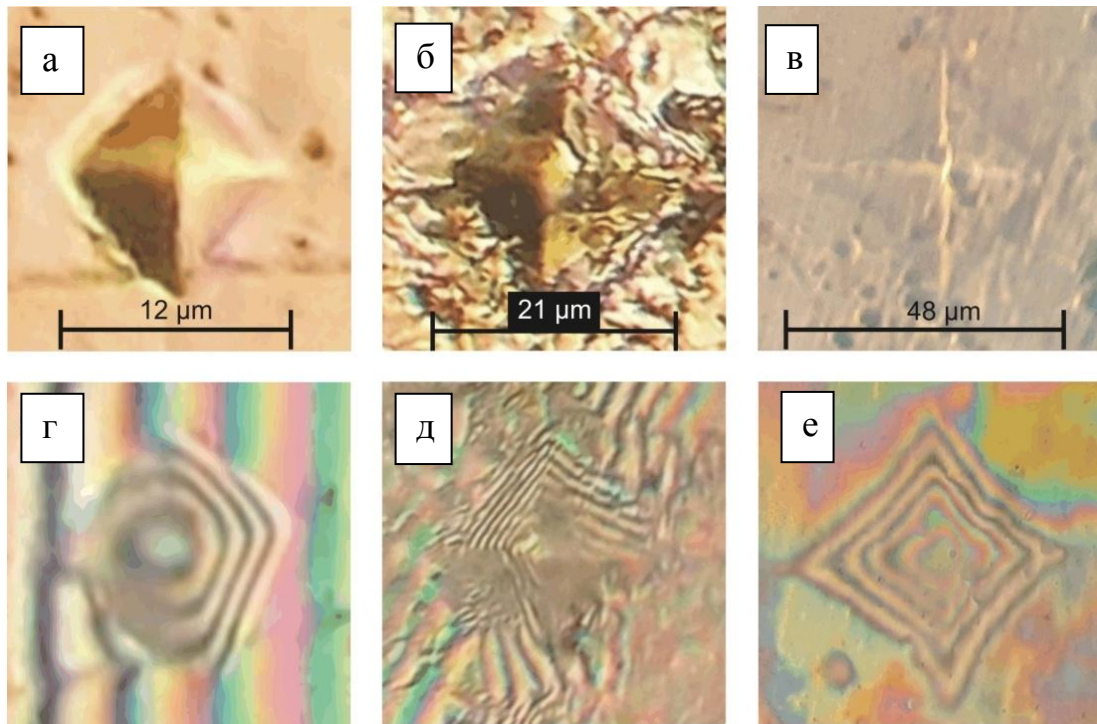


Рис. 3.12. Фотозображення відбитків індентора у кристалі  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  (а), композиті на основі пресованої суміші мікропорошку  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  та етилен-вінілацетатному полімері в концентраційному співвідношенні 90:10 (б) та етилен-вінілацетатному полімері (в) при силі навантаження на індентор 0,2 Н; (г), (д) та (е) - їх інтерференційні зображення.

Відстань між двома інтерференційними максимумами (рис. 3.12) становить 0,27 мкм. Отже, глибина відбитка може бути обчислена як  $h = n \times 0,27$ , де  $n$  - кількість інтерференційних мінімумів (максимумів). Знаючи розраховане значення глибини як  $d/7$ , експериментальне, ( $h = n \times 0,27$ ) ці значення можна порівняти та визначити відносний внесок пружної складової  $h_e$  та пластичної складової  $h_p$ .

Слід зазначити, що релаксаційна складова  $h_r$  є незначною, оскільки час дії навантаження на індентор складав 5 с, і його недостатньо для відновлення. Оскільки два інтерференційні максимуми в центрі відбитка (рис. 3.12 (б)) мають округлу форму, то радіус сферичності індентора дорівнює  $2 \times 0,27 = 0,54$  мкм. Як видно з таблиці 3.1, максимальне відносне значення  $h_p$  спостерігається для композита.

Таблиця 3.1

Розраховані та експериментальні значення глибини занурення індентора та відносний внесок  $h_e$  та  $h_p$  деформацій для монокристала  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , композита з концентраційним співвідношенням 90% порошку та 10% полімеру та етилен-вінілацетатного полімеру (ЕВА).

Матеріал	d, мкм	$h_{\text{розрах}}$ , мкм	$h_{\text{екс}}$ , мкм	$h_e$ , %	$h_p$ , %
Монокристал	12	1,7	1	41	59
Композит	21	3	2,2	27	73
Етилен-вінілацетатний полімер	48	6,9	1,35	80	20

Можна припустити, що композити з монокристалічного мікропорошку та ЕВА утворюють в основному пластичну суміш, яка не здатна до еластичного відновлення. Як показано на рис. 3.12 (б, д), форма відбитка в композиті є асиметричною. Цю особливість можна пояснити неоднорідністю композита. Різні частини відбитка (полімерна частина, монокристалічна частина) відновлюються по-різному. Кожне зерно мікропорошку по-різному орієнтоване. Сукупність цих фактів призводить до такої несиметричної форми відбитка.

Оскільки максимальне значення  $h_e$  спостерігається для полімеру, то свідчить про те, що етилен-вінілацетат у твердому стані є еластичним середовищем. Також еластичне відновлення можна безпосередньо побачити на рис. 3.12 (е), де краї відбитка ввігнуті до центру відбитка.

### 3.4. Механічні властивості суперіонної кераміки на основі твердих розчинів

Отримані результати досліджень концентраційних залежностей та розмірних ефектів мікротвердості керамічних зразків на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  [16]. Для досліджень були використані зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і висотою 4 мм. При отриманні керамічних зразків методом твердофазного спікання середній розмір мікрокристалів кераміки становив 3 мкм. Вимірювання мікротвердості вказаних зразків методом вдавлювання піраміди Віккерса проводили у діапазоні навантажень 0,02-2 Н. Глибина відбитків індентора становила 1-10 мкм (рис. 3.13).

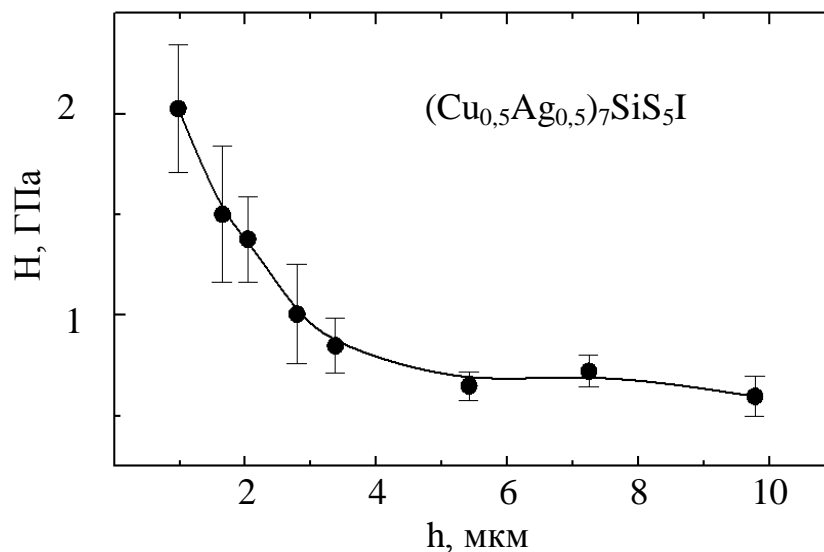


Рис. 3.13. Залежність мікротвердості  $H$  від глибини відбитка  $h$  для керамік  $(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

В області  $h < 3$  мкм відбувається сильна залежність мікротвердості від глибини відбитку (рис. 3.13). Це може бути обумовлено тим, що при зануренні індентора у керамічний зразок, відбиток формується не лише за рахунок пластичної деформації області мікрокристалу. Пластична деформація досліджених керамік під індентором може бути обумовлена також вкладом міжкристалічних областей, а також ущільненням матеріалу в область наявних пор, мікропустот.

Результати досліджень показали, що мікротвердість керамік, виготовлених на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ , суттєво менша

(~ 50%) від аналогічного параметра, визначеного для монокристалів відповідних складів. Однак тенденція зменшення мікротвердості при зменшенні вмісту Cu в процесі катіонного  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  заміщення в даних матеріалах зберігається як в монокристалах, так і в отриманих керамічних зразках. Виявлена концентраційна залежність мікротвердості вказаних керамік (рис. 3.14) може бути обумовлена аналогічною з монокристалами причиною: зростанням іонного радіуса катіона при ізовалентному заміщенні  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  [110].

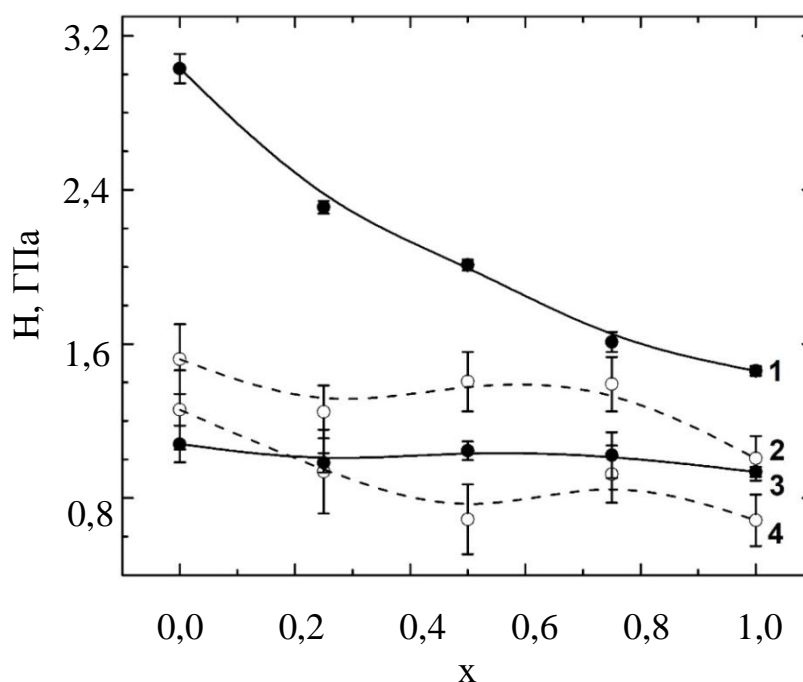


Рис. 3.14. Концентраційні залежності мікротвердості  $H$  для: лінія 1 – твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  та керамік (лінія 2 – 12 мкм, лінія 3 – 5 мкм, лінія 4 – 3 мкм) при навантаженні на індентор  $P = 0,5 \text{ Н}$ .

Як показали дослідження суперіонних керамік, їх мікротвердість залежить також від середнього розміру мінокристалів, з яких вони були сформовані методом твердофазного спікання спресованих нано- та мінокристалічних порошків. З рис. 3.14 видно, що при зростанні розміру мінокристалів від 3 мкм до 12 мкм мікротвердість керамік зростає. Це може бути пов'язано із тим, що розмір мікротріщин при індентуванні стає



співрозмірний із розміром кристалічних зерен, а в області мікроконтакту дефектність матеріалу зменшується. Тому відбувається зростання мікротвердості.

Також було досліджено, що густина керамічних зразків на 10-25% менша ніж густина монокристалів аналогічних хімічних складів (рис. 3.15). Це свідчить про наявність пористості і, як наслідок, вільного об'єму у керамічних зразках.

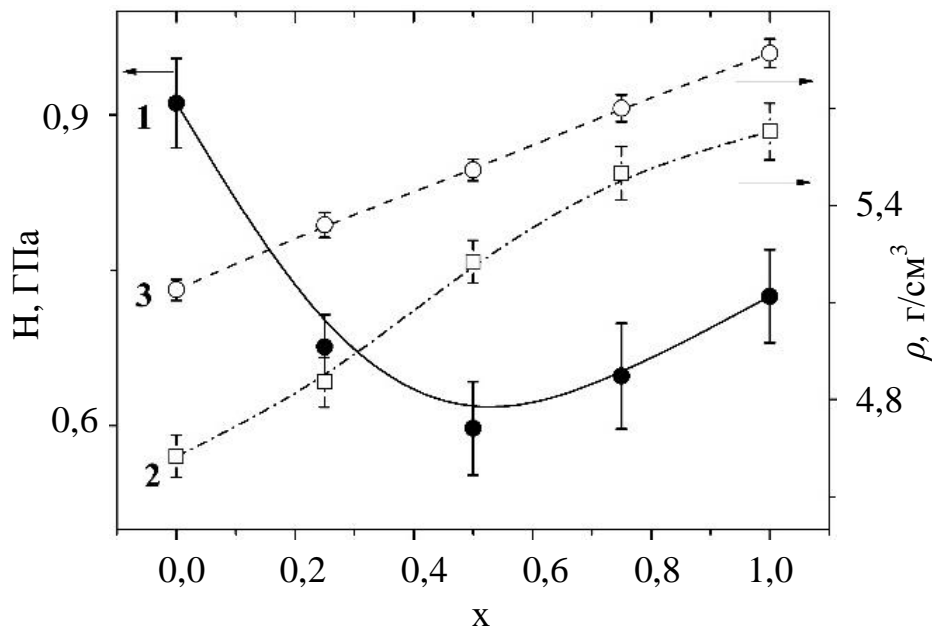


Рис. 3.15. Концентраційні залежності мікротвердості  $H$  (лінія 1) та густини для керамік (лінія 2), твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  (лінія 3).

Таким чином, розмірні ефекти при мікроіндентуванні керамічних зразків на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  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, а при великих навантаженнях на індентор при  $h > 4$  мкм, величина мікротвердості обумовлена механічною жорсткістю міжкристалічних областей. Встановлено, що тенденція зменшення

мікротвердості кераміки на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  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, і тому 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.

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Досліджені концентраційні залежності мікротвердості кристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  у залежності від глибини занурення індентора Віккерса. Встановлено, що зниження мікротвердості досліджених кристалів при ізовалентному заміщенні  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  може бути обумовлено зростанням іонного радіуса катіона. Виявлені розмірні ефекти індентування у даних кристалах, які проінтерпретовані у рамках градієнтної теорії пластичності. Показано, що дані ефекти обумовлені пластичною деформацією кристалів за рахунок утворення та руху дислокацій двох видів: статистично розподілених дислокацій та геометрично необхідних дислокацій із вектором Бюргерса, перпендикулярним до площини поверхні кристала. При апроксимації розмірних ефектів індентування у рамках моделі геометрично необхідних дислокацій визначені концентраційні залежності таких параметрів моделі як: гранична

мікротвердість кристала та кореляційний розмір в ансамблі геометрично необхідних дислокацій.

2. Досліджена зміна мікротвердості полімерних композитів твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  при ізовалентному заміщенні  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  та різному співвідношенні компонент композита. Показано, що механічні властивості композитів крім хімічного складу залежать від об'єму зерен вихідних мікрокристалів, а їх мікротвердість залишається незмінною якщо область локального мікроконтакту більша ніж розмір мікрокристалічного зерна.

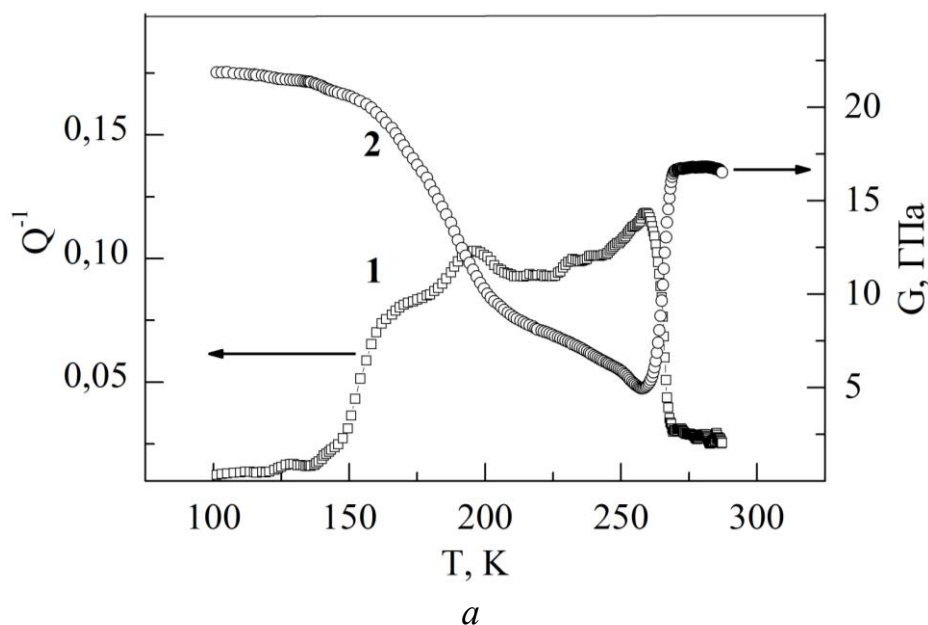
3. Досліджені концентраційні залежності мікротвердості суперіонної кераміки на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ , виготовлених методом пресування та подальшого твердофазного спікання. Встановлено, що при переході від монокристалічних до керамічних зразків абсолютні значення мікротвердості суттєво ( $\sim 2$  рази) зменшуються. При ізовалентному заміщенні  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  параметр пористості кераміки зменшується від 10,3 % до 0,6 %. Зменшення мікротвердості керамік при зростанні області мікроконтакту обумовлено здебільшого процесом руйнування керамічної структури та її ущільненням за рахунок пор.

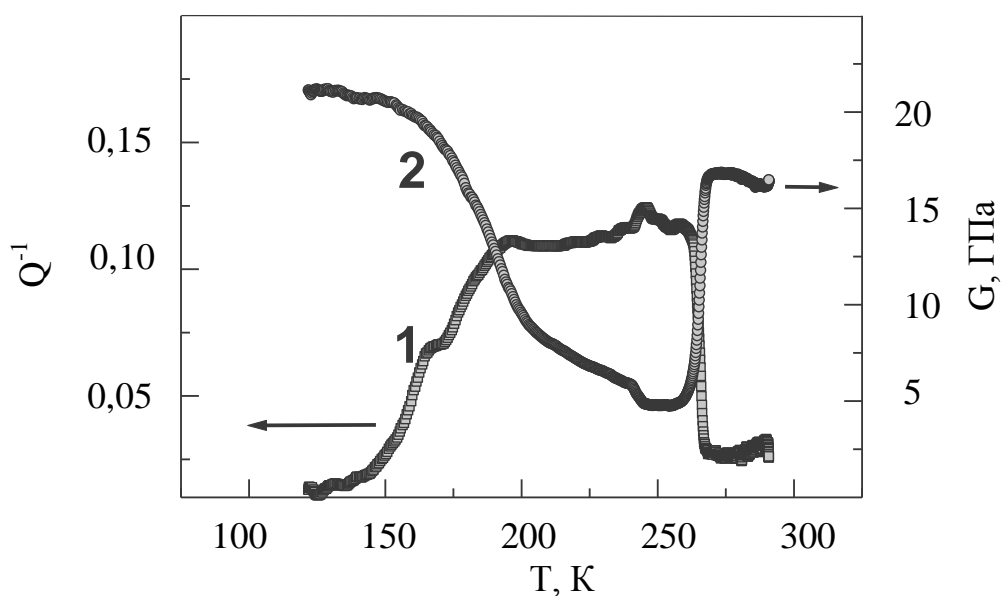
## РОЗДІЛ 4. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТА КОМПОЗИТІВ У ПОЛІМЕРНІЙ ТА СКЛЯНІЙ МАТРИЦІ. ВНУТРІШНЄ ТЕРТЯ, НАНОТВЕРДІСТЬ ТА ФОТОПЛАСТИЧНИЙ ЕФЕКТ У СУПЕРІОННИХ МАТЕРІАЛАХ

У даному 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  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(\text{I})$ , а також представлений виявлений фотопластичний ефект у суперіонних кристалах  $\text{Ag}_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  [1- 4, 6, 10-14].

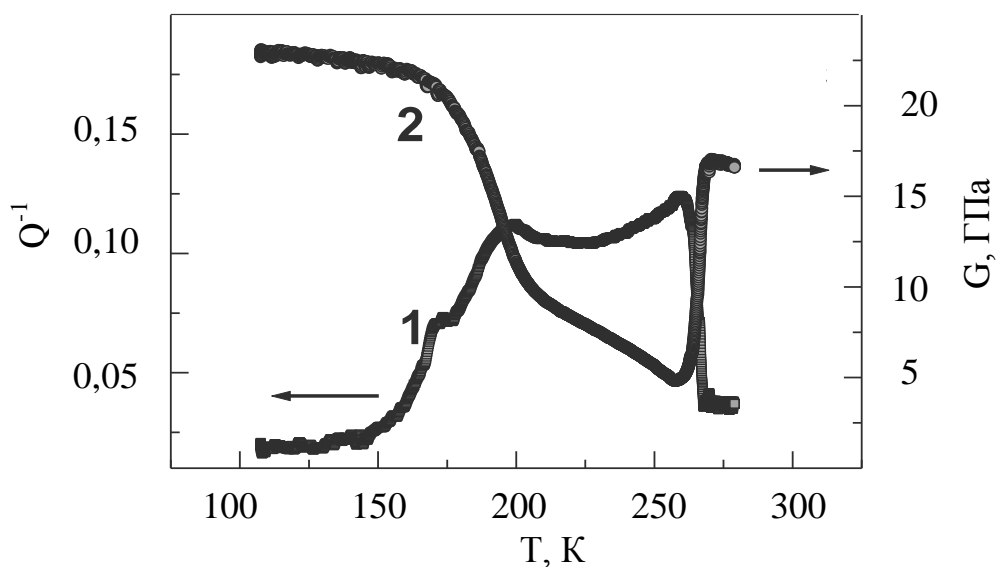
### 4.1. Температурні залежності внутрішнього тертя і модуля зсуву монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Дослідження внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  і модуля зсуву  $G$  на частотах 10 - 100 мГц проводили за допомогою автоматизованої системи на базі оберненого крутильного маятника [3, 10]. Залежності  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  вимірювали в процесі нагрівання зразків із постійною швидкістю зміни температури 35 К/год. На рис. 4.1 (а,б,в) представлені залежності  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  на інфранизьких частотах вимушених коливань.





б

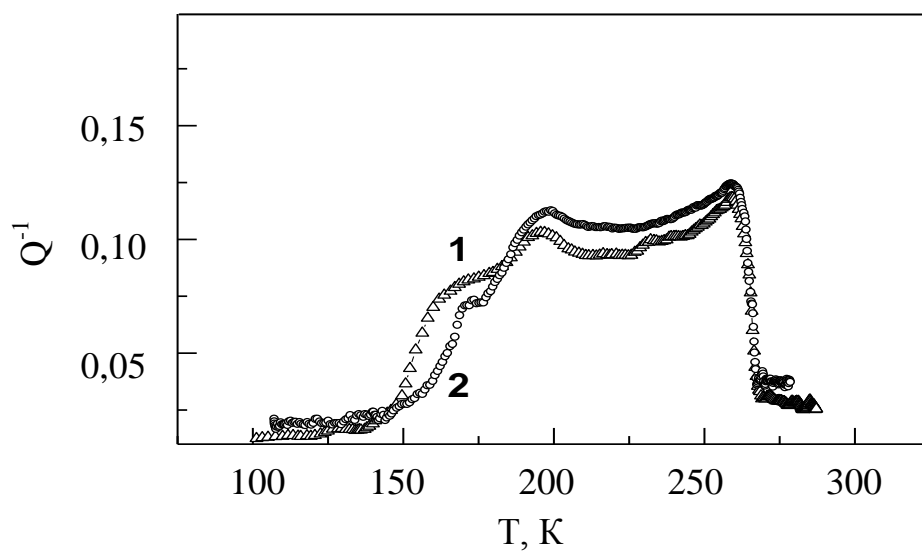


в

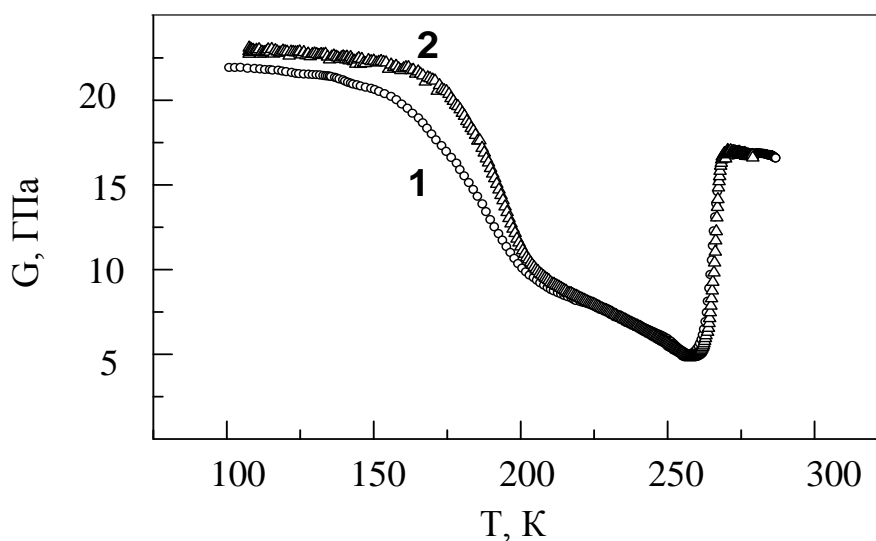
Рис. 4.1. Температурні залежності внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  (крива 1) і модуля зсуву  $G$  (крива 2) кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  на частотах коливань 10 мГц (а), 30 мГц (б), 100 мГц (в).

З рисунку видно, що на залежності  $Q^{-1}(T)$  спостерігаються максимуми внутрішнього тертя при  $T = 268$  К (відповідає сегнетоеластичному ФП) і 180 К (відповідає суперіонному ФП). Між цими максимумами величина внутрішнього тертя є високою і значно (в 10 разів) перевищує аналогічний параметр в області низьких ( $T < 150$  К) та високих ( $T > 265$  К) температур.

Підвищення частоти деформування із 10 мГц до 100 мГц призводить до зростання температури максимуму суперіонного ФП. При зміні частоти деформування температура сегнетоеластичного максимуму не змінюється (рис. 4.2 (а, б)).



*a*



*б*

Рис. 4.2. Температурні залежності  $Q^{-1}$  (а) і  $G$  (б) кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при різних частотах деформування: 1 – 10 мГц, 2 – 100 мГц.

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. 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  $\sim 5$  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  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (рис. 4.3). Виявлені ефекти температурних змін  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  корелюють із трансформацією петель механічного гістерезису кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ . З рисунку видно, що при температурі 172 К і 266 К петлі є майже еліптичними і мають вид характерний для більшості кристалів та ізотропних матеріалів. Площа петлі гістерезису пропорційна поглинутій зразком енергії, а кут нахилу до осі  $\sigma$  пропорційний модулю зсуву. Форма петель механічного гістерезису в інтервалі температур  $T_{SI} - T_{FE}$  показує, що 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. 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 невластним сегнетоеластиком. При сегнетоеластичному фазовому переході проходить зміна симетрії кристалу.

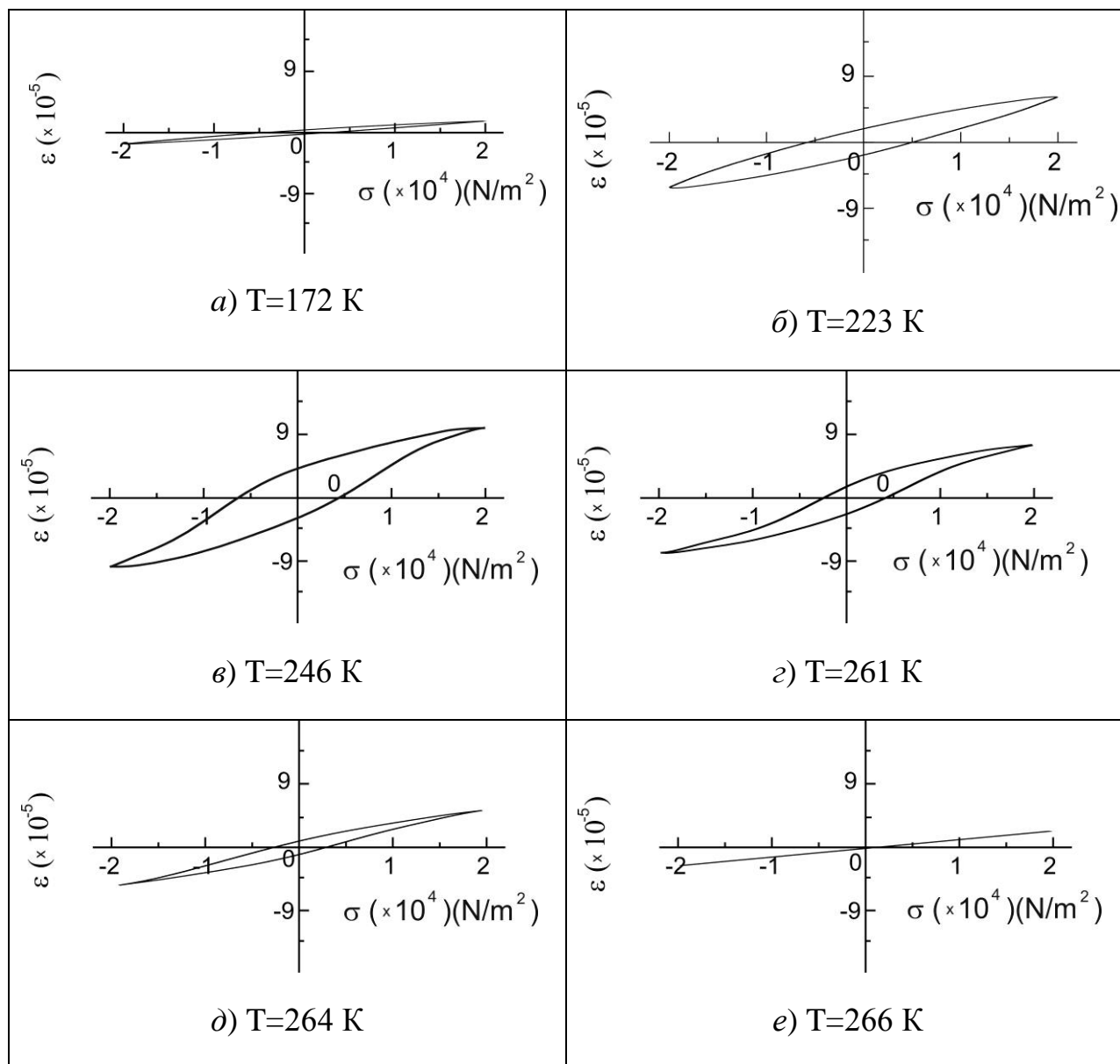


Рис. 4.3. Трансформація петлі механічного гістерезису кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  в інтервалах суперіонного та сегнетоеластичного переходів.

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 K відбувається розморожування рухливості іонів катіонної підґратки, у результаті чого кристал переходить в суперіонну фазу.

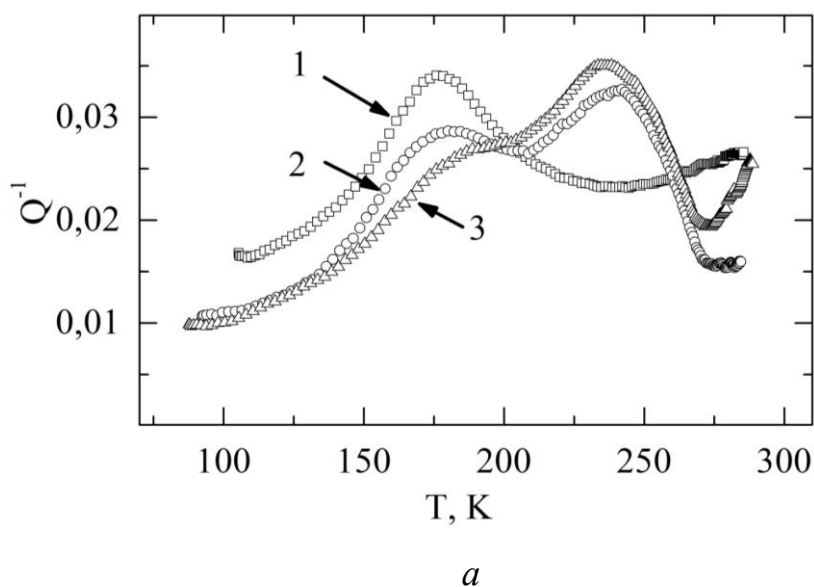


Значне зменшення модуля зсуву в області суперіонного фазового переходу обумовлено “плавленням” катіонної підгратки і, як наслідок, переміщенням іонів Cu з одного енергетично-еквівалентного положення в інше під дією гармонічного змінного зовнішнього механічного поля. Такі переміщення катіонів обумовлюють резонансне поглинання енергії зовнішнього механічного поля, у зв’язку з чим,  $Q^{-1}$  в області суперіонного фазового переходу різко зростає.

#### 4.2. Внутрішнє тертя суперіонних композитів на основі монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ в полімерній матриці

Результати вимірювань внутрішнього тертя в суперіонних композитах на основі монокристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  представлені в роботах [3, 10]. Для досліджень були вирізані та відшліфовані зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів із розмірами  $2 \times 2 \times 20 \text{ мм}^3$ .

Вимірювання проводились за допомогою автоматизованої системи на базі крутильного маятника. Результати досліджень температурних залежностей внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  і модуля зсуву  $G$  композитів  $(\text{ЕДП})_x(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{100-x}$  при різних концентраційних співвідношеннях показані на рис. 4.4 (а, б).



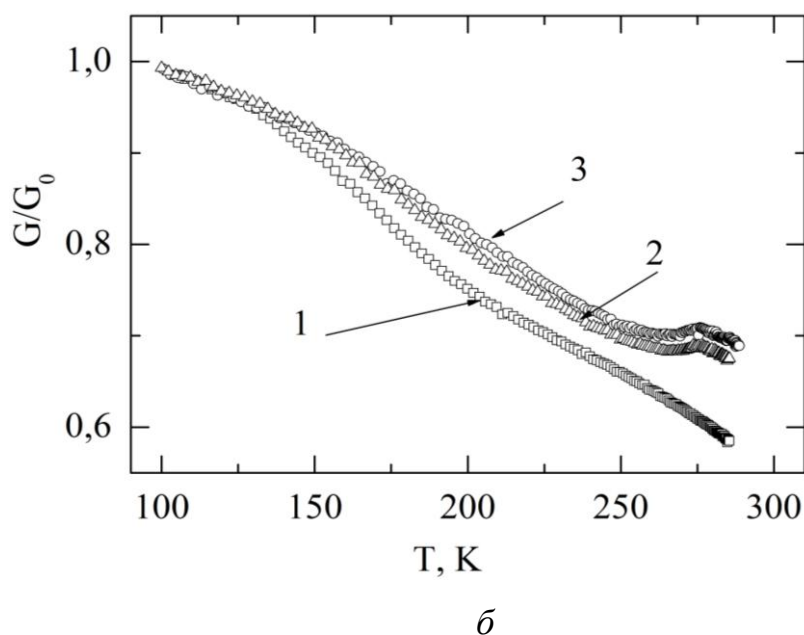


Рис. 4.4. Температурні залежності внутрішнього тертя  $Q^{-1}(T)$  (а) і нормованого модуля зсуву  $G/G_0$  (б) для  $(\text{ЕДП})_x(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{100-x}$  композиту при  $x = 100$  (крива 1), 15 (крива 2), 10 (крива 3) на частоті 10 мГц.

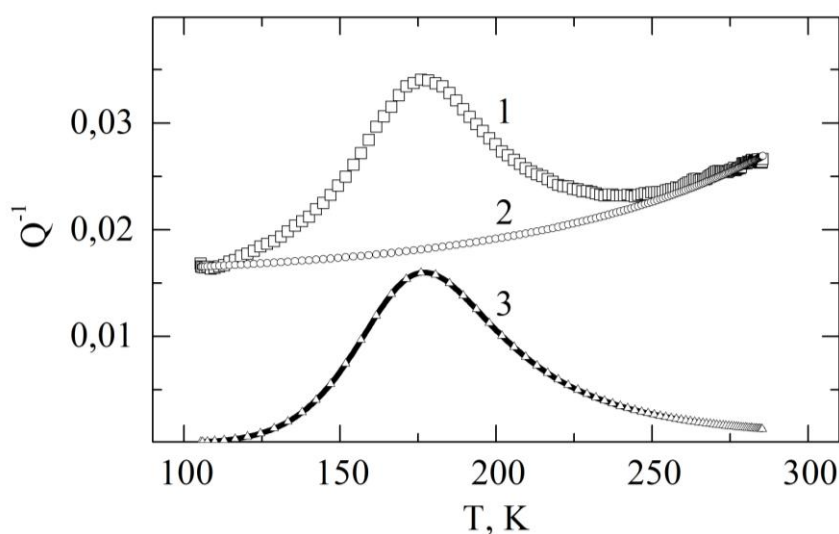
Вимірювання залежностей  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  полімеру (ЕДП – клей епоксидний двухкомпонентний універсальний) показали наявність максимуму внутрішнього тертя на залежності  $Q^{-1}(T)$  (рис. 4.4 (а) крива 1) в інтервалі 150 К – 200 К, який супроводжується інтенсивним зменшенням модуля зсуву на величину  $\Delta G/G_0 = 0,1$  рис. 4.4 (б) крива 1), де  $G_0 = G_{100}$  – значення модуля зсуву при температурі  $T = 100$  К. За межами цього температурного інтервалу проходить лінійне зменшення модуля зсуву  $G$  при збільшенні температури.

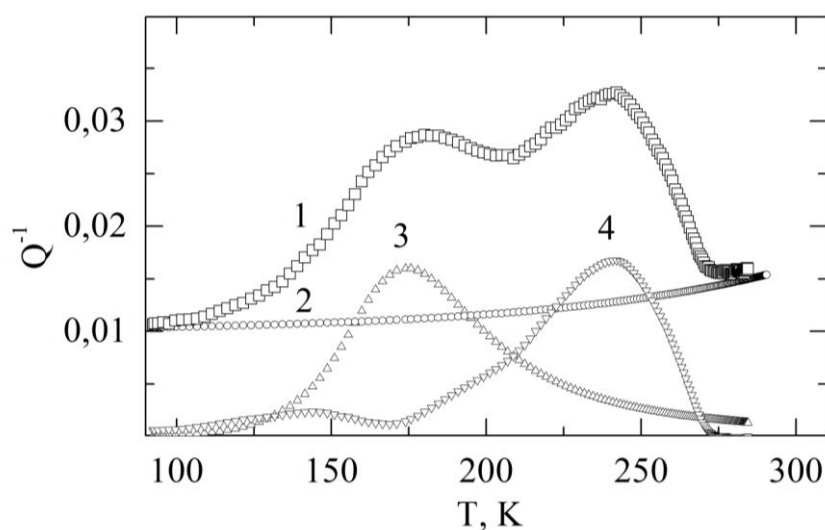
Виходячи з класифікації релаксійних процесів у полімерах можна вважати, що максимуми внутрішнього тертя при  $T_m = 177$  К обумовлений  $\beta$ -процесом механічної релаксації [132, 133].

При зростанні концентрації суперіонної компоненти ( $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ) у полімерному композиті у спектрі внутрішнього тертя присутні два максимуми при температурах 177 К та 236 К, відповідно. Можна стверджувати, що перший дисипативний процес в області  $T_m = 177$  К є ефектом полімерної підсистеми, а другий в області  $T_m = 236$  К – ефектом суперіонної складової. При зростанні концентрації мікропорошків  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у композиті амплітуда дисипативного

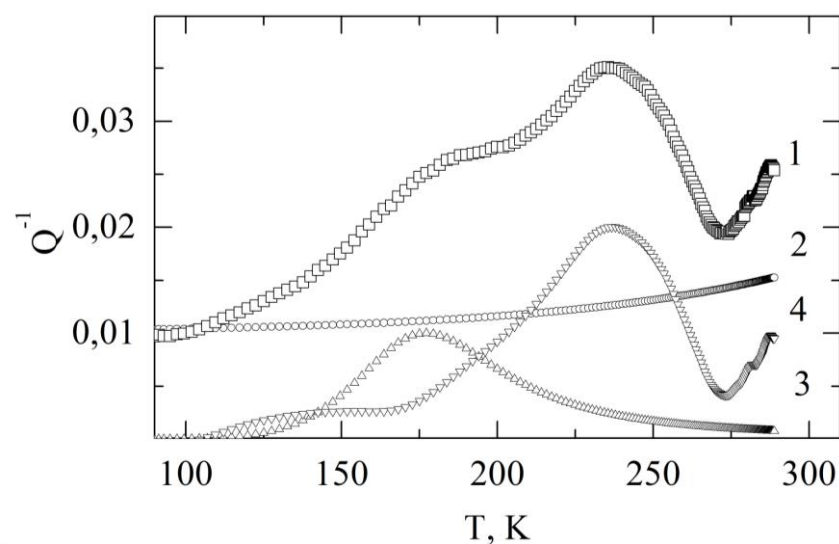
процесу в інтервалі температур 220-250 К зростає. Максимумам  $Q^{-1}$  відповідають ефекти зміни модуля зсуву на залежностях  $G(T)$  даних композитів. Зокрема, плавне зменшення модуля зсуву в інтервалі температур 140-190 К обумовлено розморожуванням локальної рухливості у полімерній матриці ( $\beta$ -процес механічної релаксації), 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.

Для розділення ефектів полімерної матриці  $Q_p^{-1}(T)$  і суперіонної матриці  $Q_{SI}^{-1}(T)$  в спектрі внутрішнього тертя композита, а також визначення величини фонових механічних втрат  $Q_f^{-1}(T)$ , була проведена математична апроксимація експериментальних залежностей  $Q^{-1}(T)$ . В результаті такої апроксимації були отримані три компоненти (рис. 4.5), при цьому:  $Q^{-1}(T) = Q_f^{-1}(T) + Q_p^{-1}(T) + Q_{SI}^{-1}(T)$ . Для апроксимації фонових механічних втрат були взяті відповідні залежності  $Q^{-1}(T)$  в інтервалах температур  $T < 120$  К і  $T > 250$  К для полімера ЕДП та  $T < 120$  К і  $T > 270$  К для композита. Позитивні результати були отримані при апроксимації  $Q_f^{-1}(T)$  поліномом 4 степені:  $Q^{-1}(T) = Q_0^{-1} + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4 \cdot T^4$ .





б



в

Рис. 4.5. Температурні залежності окремих складових внутрішнього тертя  $Q^{-1}(T)$  композитів  $(\text{ЕДП})_x(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{100-x}$  при  $x = 100\%$  (а),  $x = 15$  (б),  $x = 10$  (в) при частоті 10 мГц: крива 1- експериментальна залежність  $Q^{-1}(T)$ , крива 2 - фонові механічні втрати внутрішнього тертя  $Q_f^{-1}(T)$ , крива 3 - внутрішнього тертя  $Q_p^{-1}(T)$ , крива 4 - внутрішнього тертя суперіонної компоненти  $Q_{SI}^{-1}(T)$ .

Також, результати апроксимації залежностей фонових механічних втрат поліномом 4 степені:  $Q^{-1}(T) = Q_0^{-1} + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4 \cdot T^4$  приведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Результати апроксимації залежностей  $Q_f^{-1}(T)$  поліномом

$$Q^{-1}(T) = Q_0^{-1} + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4 \cdot T^4$$

Склад	$Q_0^{-1}$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
(ЕДП) <sub>100</sub>	0,018	$-5,36 \cdot 10^{-5}$	$5,89 \cdot 10^{-7}$	$-2,46 \cdot 10^{-9}$	$5,04 \cdot 10^{-12}$
(ЕДП) <sub>15</sub> (Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br) <sub>85</sub>	0,011	$-2,21 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-7}$	$-1,07 \cdot 10^{-9}$	$2,21 \cdot 10^{-12}$
(ЕДП) <sub>10</sub> (Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br) <sub>90</sub>	0,012	$-1,87 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-7}$	$-9,71 \cdot 10^{-10}$	$2,10 \cdot 10^{-12}$

Для визначення компоненти  $Q_p^{-1}(T)$  спочатку була проведена апроксимація максимуму внутрішнього тертя полімера ЕДП. Форма максимуму внутрішнього тертя і відповідний стрибок модуля зсуву на температурних залежностях  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  (рис. 4.4) досліджуваних матеріалів в інтервалі температур 150 – 200 К характерні для змін механічних властивостей полімерів та стекол при релаксаційних процесах [95].

Для визначення полімерної складової  $Q_p^{-1}(T)$  була використана експериментальна залежність  $Q^{-1}(T)$  для ЕДП і формула  $Q_p^{-1}(T) = Q^{-1}(T) - Q_f^{-1}(T)$ . Апроксимація максимуму  $Q_p^{-1}(T)$  проводилася в наближенні дебаївського типу релаксації [96]. При цьому була використана залежність [95, 96]:

$$Q_p^{-1}(T) = Q_m^{-1} \frac{2\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4.1)$$

де  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\nu$  - частота деформування зразка,  $Q_p^{-1}(T)$  - поточне значення внутрішнього тертя,  $Q_m^{-1}$  - максимальне значення внутрішнього тертя,  $\tau$  - час релаксації.

Враховуючи залежність  $\tau(T)$  при термічній активації рухливості кінетичної частинки:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (4.2)$$

( $U$  – енергія активації,  $k$  – постійна Больцмана,  $T$  – температура,  $\tau_0$  – передекспоненціальний коефіцієнт), отримаємо формулу розрахунку залежності  $Q_p^{-1}(T)$  в області максимуму:

$$Q_p^{-1}(T) = Q_m^{-1} \frac{2 \exp \frac{U(T_m - T)}{k T_m T}}{1 + \exp \frac{2U(T_m - T)}{k T_m T}}, \quad (4.3)$$

Для цієї моделі математичного моделювання розрахована залежність  $Q_p^{-1}(T)$  (рис. 4.5 (а), крива 3, суцільна лінія) добре узгоджувалась з аналогічною експериментальною залежністю. Знайдений параметр апроксимації  $U = 12,5$  кДж/моль. Амплітуда максимуму  $Q_m^{-1} = 0,016$  і температура піку внутрішнього тертя  $T_m = 177$  К визначалися із результатів дослідження.

Для визначення суперіонної складової внутрішнього тертя  $Q_{sl}^{-1}(T)$  використовували формулу  $Q_{sl}^{-1}(T) = Q^{-1}(T) - (Q_p^{-1}(T) + Q_f^{-1}(T))$ . Для зразків при  $x=10\%$  та  $x=15\%$  відповідну  $Q_p^{-1}(T)$  визначали окремо за формулою (4.3). Результати такої апроксимації та окремі складові внутрішнього тертя показані на рис. 4.5.

Таким чином, із залежностей  $Q^{-1}(T)$ ,  $Q_p^{-1}(T)$ ,  $Q_{sl}^{-1}(T)$  були визначені площі ( $S$ ) під піками внутрішнього тертя та їх півширина ( $\Delta T$ ). Якщо проаналізувати числові значення  $S$  (у відносних одиницях – в.о.), то можна побачити, що відносний вклад  $\gamma = S_{cr}/S_c$  кристалічної компоненти в композиті при переході від зразка  $x=15\%$  до зразка  $x=10\%$  збільшується від 0,5 до 0,7 ( $S_{cr} = S$  для піку  $Q_{sl}^{-1}(T)$ , а  $S_c = S$  для загального внутрішнього тертя  $Q^{-1}(T) - Q_f^{-1}(T)$ ).

Математичне моделювання та аналіз температурних залежностей внутрішнього тертя досліджуваних суперіонних композитів показали такі особливості:

1) дисипація механічної енергії в досліджуваних матеріалах зумовлена як фазовими переходами в суперіонній кристалічній фазі, так і процесом релаксації в полімерній матриці;

2) розсіювання механічної енергії в композитах в інтервалі температур 150 - 200 К пов'язане з полімерною матрицею і обумовлене локальним розморожуванням рухливості окремих структурних сегментів;

3) максимум внутрішнього тертя композита в інтервалі 220 – 270 К є ефектом кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  і обумовлений його сегнетоеластичним фазовим переходом.

Знайдені параметри внутрішнього тертя досліджуваних композитів  $(\text{ЕДП})_x(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{100-x}$  приведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2.

Параметри внутрішнього тертя композитів  $(\text{ЕДП})_x(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{100-x}$

$(\text{ЕДП})_{100}$	ЕДП	Кристалічна компонента $(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})$	Композит
S, в.о.	1,09	—	—
$T_m$ , К	177	—	—
$\Delta T$ , К	56	—	—
$Q_m^{-1}$	0,016	—	—
$(\text{ЕДП})_{15}(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{85}$			
S, в.о.	1,08	1,07	2,15
$T_m$ , К	177	242	242
$\Delta T$ , К	54	48	108
$Q_m^{-1}$	0,016	0,017	0,019
$(\text{ЕДП})_{10}(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{90}$			
S, в.о.	0,68	1,44	2,12
$T_m$ , К	177	236	234
$\Delta T$ , К	57	58	94
$Q_m^{-1}$	0,011	0,021	0,023

#### 4.3. Механічні властивості срібловмісних суперіонних композитів $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$

Дослідження внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  і модуля зсуву  $G$  у срібловмісних суперіонних композитах  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  наведені в роботах [1, 2]. Для визначення числових значень  $Q^{-1}$  і  $G$  записувалися петлі механічного гістерезису в координатах “ $\varepsilon - M_t$ ”, де  $\varepsilon$  - відносна деформація,  $M_t$  - крутильний

момент. Всі петлі гістерезису мали форму еліпса (рис. 4.6) і були записані при максимальній амплітуді відносної деформації  $\varepsilon_{\max}=2\times 10^{-5}$ .

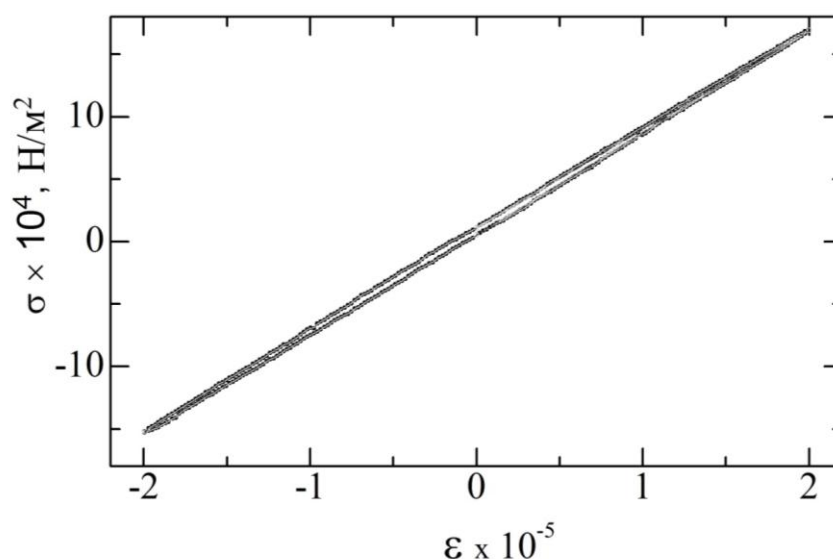


Рис. 4.6. Вид петлі механічного гістерезису для скловидного  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{13,3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{86,7}$ .

Вибір такого значення  $\varepsilon_{\max}$  обумовлений тим, що при цій деформації внутрішнє тертя халькогенідних стекол системи As-S не залежить від величини  $\varepsilon_{\max}$  (зокрема в інтервалі  $\varepsilon_{\max}=1-5\times 10^{-5}$ ) у досліджуваному діапазоні температур і при записі петель гістерезису в зразку не виникають пластичні деформації [133]. На рис. 4.7 наведені температурні залежності внутрішнього тертя і модуля зсуву стекол  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ . Видно, що на залежностях  $Q^{-1}(T)$  спостерігаються максимуми внутрішнього тертя різної величини, висота яких залежить від хімічного складу скла і частоти деформування. У склі  $\text{As}_2\text{S}_3$  такі максимуми відсутні і величина внутрішнього тертя в інтервалі температур 100 – 300 К практично не змінюється. При зростанні частоти деформування температури цих максимумів підвищуються [134]. У температурній області максимумів  $Q^{-1}$  спостерігається зменшення модуля зсуву зразків на величину  $\Delta G$ . Висота максимуму  $Q_m^{-1}$ , температура максимуму  $T_m$ , їх напівширина  $\Delta T_{1/2}$  залежать від хімічного складу. Для визначення  $T_m$  і  $Q_m^{-1}$  максимуми внутрішнього тертя досліджених зразків апроксимували поліномом 4 степеня. Похибка визначення температури  $T_m$  становила 2 К.



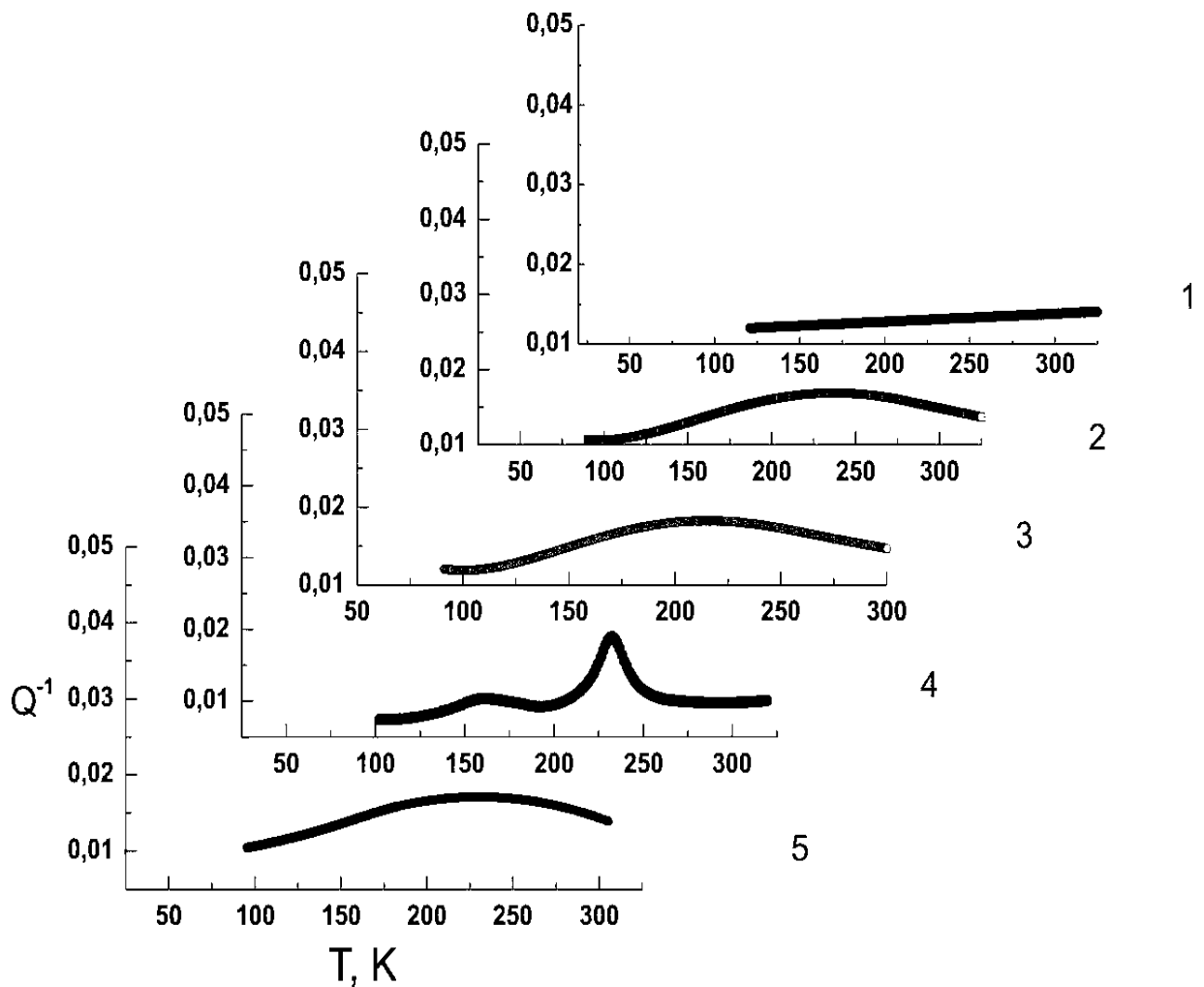


Рис. 4.7. Температурні залежності внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  стекол системи  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-As}_2\text{S}_3$  на частоті деформування 10 мГц: 1 -  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 2 -  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{6,7}(\text{As}_2\text{S}_3)_{93,3}$ , 3 -  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{13,3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{86,7}$ , 4 -  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{20}(\text{As}_2\text{S}_3)_{80}$ , 5 -  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{26,7}(\text{As}_2\text{S}_3)_{73,3}$ .

При зростанні температури за межами максимумів внутрішнього тертя відбувається лінійне зменшення модуля зсуву зразків. В температурній області максимумів  $Q^{-1}(T)$  відбувається перехід від однієї лінійної залежності  $G(T) = G_0 - \frac{dG}{dT} \cdot \Delta T$  до іншої зі зміною параметрів  $G_0$  і  $\frac{dG}{dT}$ . Лінійне зменшення  $G$  є закономірним: внаслідок ефекту теплового розширення скла пружність його структурного каркасу зменшується. В температурній області максимумів внутрішнього тертя спостерігається “стрибок вниз” модуля зсуву на величину

$\Delta G$ . Методика визначення  $\Delta G$  та характеристичних температур показана на рис. 4.8.

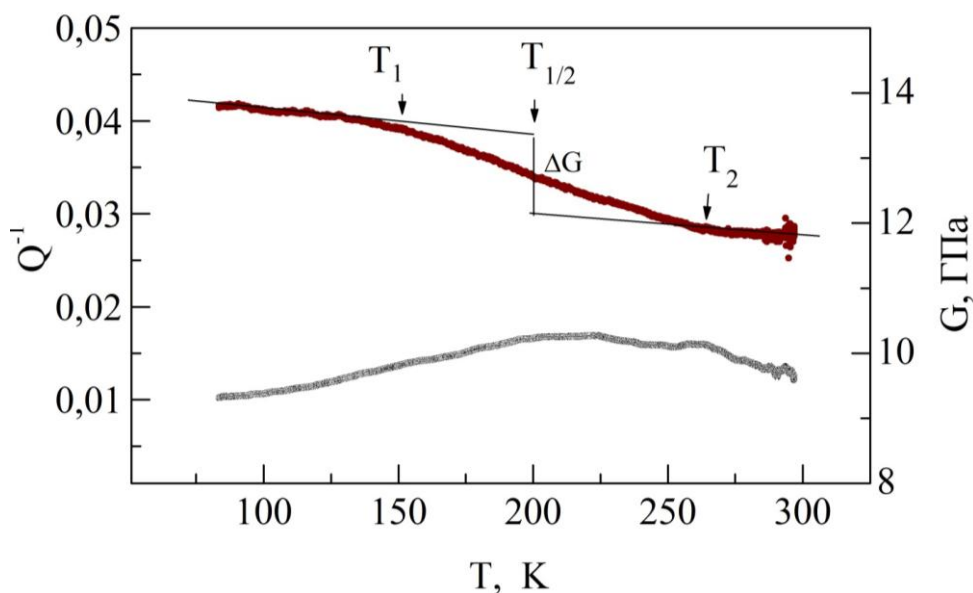


Рис. 4.8. Температурні залежності внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  і модуля зсуву  $G$  скловидного  $(Ag_3AsS_3)_{26,7}(As_2S_3)_{73,3}$  на частоті деформування 50 мГц.

Були визначені температури початку ( $T_1$ ) і кінця ( $T_2$ ) стрибка, а також точка перегину ( $T_{1/2}$ ). Шляхом апроксимації залежностей  $G(T)$  до температури  $T_{1/2}$  знаходили зміну модуля зсуву  $\Delta G$  при цій температурі. Зменшення модуля зсуву у досліджених матеріалах на величину  $\Delta G$  в області максимуму внутрішнього тертя, а також підвищення  $T_m$  при зростанні частоти вказують на те, що дані особливості мають релаксаційну природу [135].

По аналогії з халькогенідними стеклами  $As_xS(Se)_{100-x}$  [132] можна припустити, що в  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$  в інтервалі температур 100 – 300 К термічно активується низькотемпературний процес механічної релаксації, обумовлений релаксацією структури в областях локального розупорядкування.

З рис. 4.9 видно, що стрибки модуля  $\Delta G$  з'являються вже при невеликому вмісті  $Ag_3AsS_3$  в склоподібному  $As_2S_3$ .

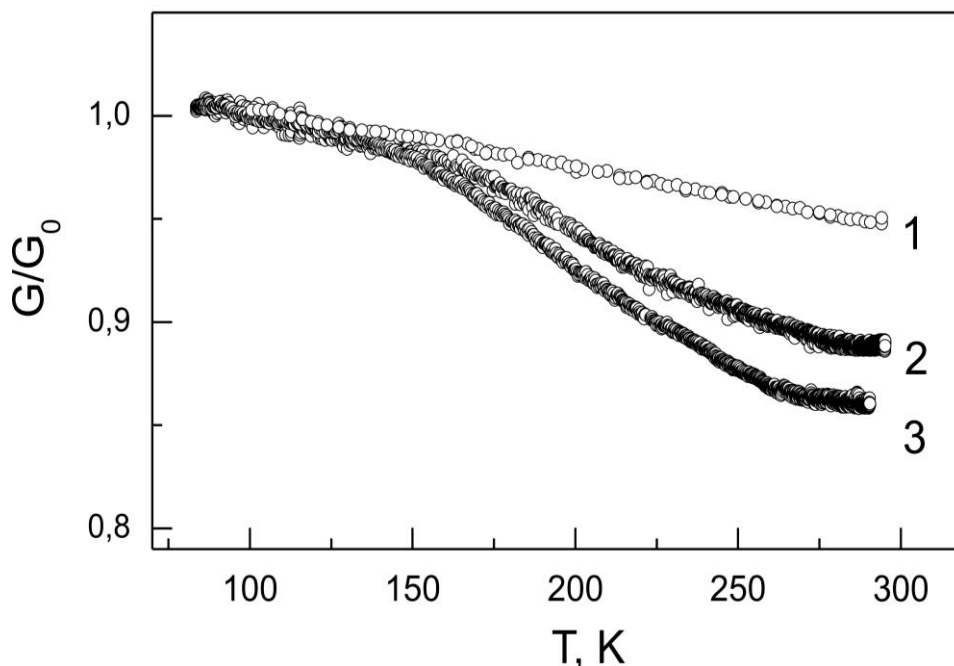


Рис. 4.9. Температурні залежності нормованого значення модуля зсуву стекол  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ : крива 1 -  $\text{As}_2\text{S}_3$ , крива 2 -  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{6,7}(\text{As}_2\text{S}_3)_{93,3}$ , крива 3 -  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{26,7}(\text{As}_2\text{S}_3)_{73,3}$  на частоті 10 мГц.

Термічна активація даного дисипативного процесу при  $x=5$  спостерігається при температурі 140 К, а при  $x = 20$  - при 162 К. При переході від скловидного  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{6,7}(\text{As}_2\text{S}_3)_{93,3}$  до  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{26,7}(\text{As}_2\text{S}_3)_{73,3}$  стрибок модуля  $\Delta G$  зростає від 0,41 ГПа до 1,28 ГПа (при  $f = 50$  мГц).

При збільшенні вмісту  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  в склоподібних композитах  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  значення параметрів  $\Delta G$  і  $\Delta T_{1/2}$  підвищуються.

В області  $x = 13 - 20$  ат.%  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  спостерігається сильне зростання параметрів  $\Delta G$  і  $\Delta T_{1/2}$ . Це може бути обумовлено різкою зміною у співвідношенні структурних елементів у стеклах  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  у цьому інтервалі концентрацій. Дослідження зміни модуля зсуву скла  $\text{As}_2\text{S}_3$  в інтервалі температур 100–300 К вказує на відсутність будь-яких особливостей на залежності  $G(T)$ : модуль зсуву  $\text{As}_2\text{S}_3$  лінійно зменшується

Таким чином, можна припустити, що стрибки модуля ( $\Delta G$ ) у склоподібних матеріалах  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  обумовлені появою в них структурних елементів, відсутніх у стехіометричній сполуці  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Такими

елементами можуть бути атоми Ag і атоми надлишкової S (у порівнянні з стехіометричною сполукою  $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Параметри релаксаційного процесу в суперіонних матеріалах  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  представлені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Параметри релаксаційного процесу в суперіонних матеріалах

$(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ .

<b>(f=50 мГц)</b> <b>Склад</b>	<b><math>T_1</math>, К</b>	<b><math>T_2</math>, К</b>	<b><math>\Delta G</math>, ГПа</b>	<b><math>T_{1/2}</math>, К</b>	<b><math>\Delta T_{1/2}</math>, К</b>	<b><math>T_m</math>, К</b>	<b><math>Q^{-1} \cdot 10^3</math></b>
$(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{26,7}(\text{As}_2\text{S}_3)_{73,3}$	132	263	1,28	183	66	225	17
$(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{20}(\text{As}_2\text{S}_3)_{80}$	148	269	1,13	206	60	165 ( $T_{m1}$ ) 245 ( $T_{m2}$ )	12 ( $T_{m1}$ ) 18 ( $T_{m2}$ )
$(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{13,3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{86,7}$	171	256	0,47	215	43	239	18
$(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{6,7}(\text{As}_2\text{S}_3)_{93,3}$	172	241	0,41	207	35	237	17

<b>(f=10 мГц)</b> <b>Склад</b>	<b><math>T_1</math>, К</b>	<b><math>T_2</math>, К</b>	<b><math>\Delta G</math>, ГПа</b>	<b><math>T_{1/2}</math>, К</b>	<b><math>\Delta T_{1/2}</math>, К</b>	<b><math>T_m</math>, К</b>	<b><math>Q^{-1} \cdot 10^3</math></b>
$(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{26,7}(\text{As}_2\text{S}_3)_{73,3}$	147	261	1,02	196	57	216	15
$(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{20}(\text{As}_2\text{S}_3)_{80}$	161	267	0,9	208	53	160 ( $T_{m1}$ ) 232 ( $T_{m2}$ )	9 ( $T_{m1}$ ) 15 ( $T_{m2}$ )
$(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{13,3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{86,7}$	167	260	0,75	210	47	215	15
$(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{6,7}(\text{As}_2\text{S}_3)_{93,3}$	179	269	0,5	231	45	235	12

З рис. 4.7 видно, що аналогічні концентраційні зміни спостерігаються і на залежностях  $Q^{-1}(T)$ . У стехіометричній сполуці  $\text{As}_2\text{S}_3$  в інтервалі температур 100 - 300 К зміна внутрішнього тертя має вигляд слабо зростаючих фонових механічних втрат - при зростанні температури  $Q^{-1}$  майже не змінюється. При додаванні  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  на залежностях  $Q^{-1}(T)$  спостерігаються максимуми механічних втрат при температурі  $T_m$  і висотою  $Q_m^{-1}$ , тоді, як у склі  $\text{As}_2\text{S}_3$  такий

максимум відсутній. Залежність висоти максимуму внутрішнього тертя від концентрації показана на рис. 4.10 (крива 2).

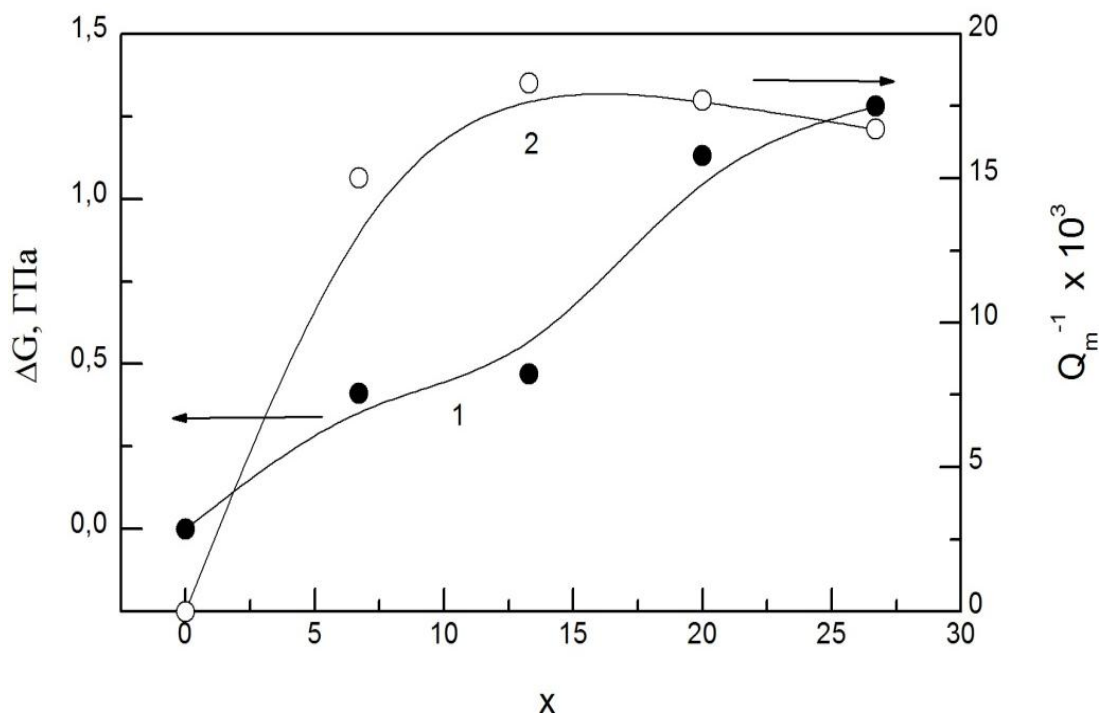


Рис. 4.10. Концентраційні залежності стрибка модуля зсуву  $\Delta G$  і величини максимуму внутрішнього тертя  $Q_m^{-1}$  суперіонних стекол  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ .

Поява такого максимуму на залежності  $Q^{-1}(T)$  обумовлена резонансним поглинанням енергії зовнішнього механічного поля певними структурними одиницями (кінетичними частками), рухливість яких термічно активується в даному температурному діапазоні. Умовою виникнення максимуму на залежності  $Q^{-1}(T)$  є  $\omega\tau = 1$  ( $\omega = 2\pi f$ ,  $\omega$  - циклічна частота,  $f$  - частота деформування зразка). Час релаксації  $\tau$  таких частинок змінюється в залежності від температури за законом:  $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$ , де  $\tau_0$  і  $U$  - параметри релаксаційного процесу (граничний час релаксації і енергія активації, відповідно),  $k$  - постійна Больцмана.

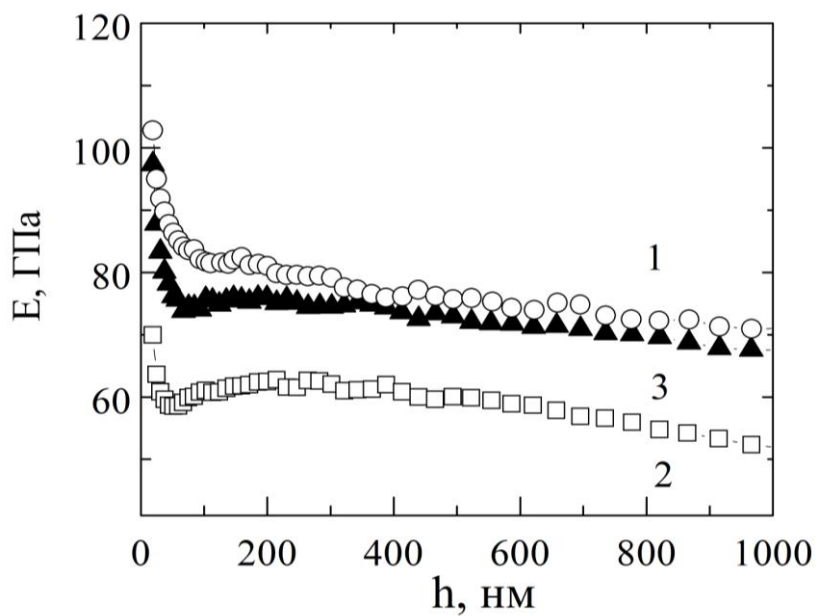
Раніше було показано, що аналогічні процеси поглинання енергії зовнішнього механічного поля, виявлені в халькогенідних стеклах, обумовлені наявністю в їх структурі атомів із ненасиченими зв'язками [133, 136]. У досліджених матеріалах  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$  додавання суперіонного

провідника  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  до структури  $\text{As}_2\text{S}_3$  призводить до порушення його стехіометрії і появи надлишкових атомів сірки, а також часткового руйнування структурних блоків  $\text{AsS}_{3/2}$ . Можна припустити, що в області концентрацій  $x = 7 - 13$  процеси релаксації обумовлені локальним розморожуванням рухливості структури поблизу атомів сірки з обірваними зв'язками. При  $x = 20 - 27$  в області  $T_m$  відбувається термічна активація рухливості структури в околі атомів срібла. Наявність зміни структурної одиниці, яка обумовлює дисипацію механічної енергії в досліджуваному температурному діапазоні в області концентрацій  $x = 7-13$  ат.%  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  корелює з дослідженнями електропровідності та теплових властивостей даних суперіонних стекл.

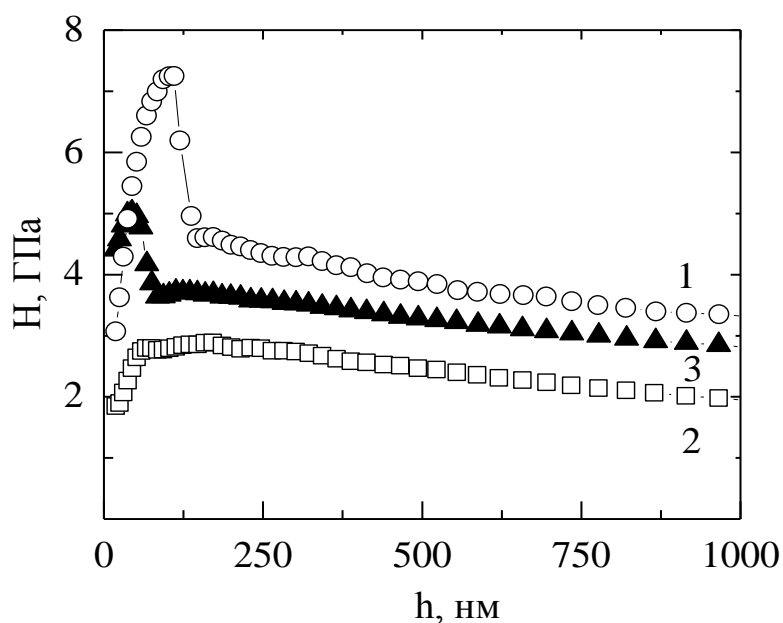
Таким чином, при дослідженні внутрішнього тертя у скловидних композитах  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  у залежності від хімічного складу виявлено дисипативний процес із максимумом в інтервалі температур 225-237 К. Зміна параметрів даного дисипативного процесу носить пороговий 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, часткове руйнування структурних блоків  $\text{AsS}_3$ .

#### 4.4. Нанотвердість та розмірні ефекти в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$

В роботах [4, 6] наведені результати досліджень механічних властивостей кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  методом наноіндентування в режимі гармонічної модуляції сили та імпульсному режимі. Наноіндентування проводили на природній грані монокристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ , вирощених методом газотранспортних реакцій (ГТР), в напрямку (001). На рис. 4.11 (а, б) наведені залежності модуля Юнга  $E$  та нанотвердості  $H$  кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  у широкому інтервалі змін глибини занурення індентора.



*a*



*б*

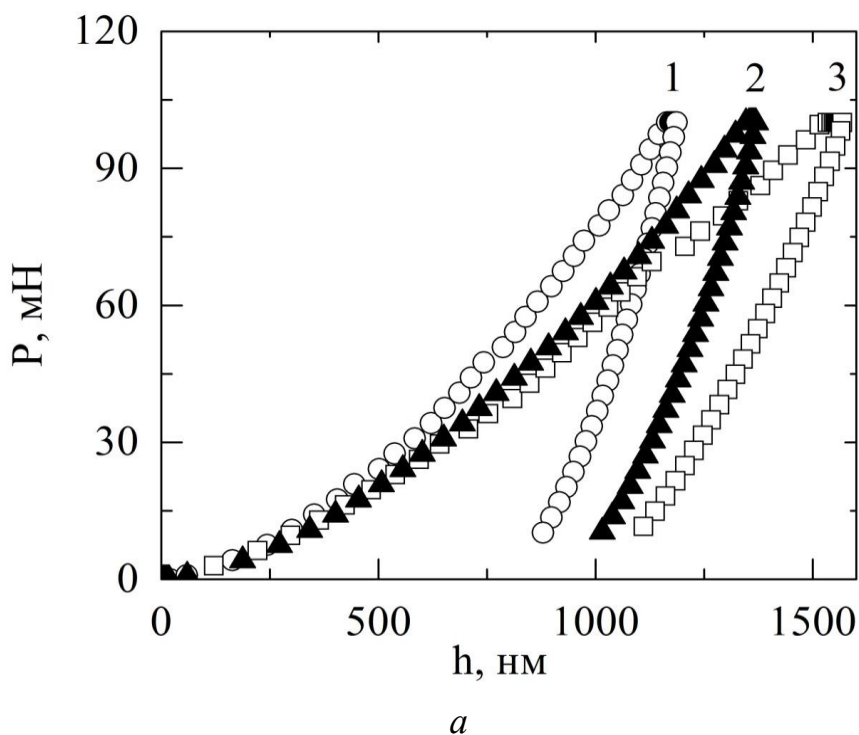
Рис. 4.11. Залежності модуля Юнга  $E$  (*a*) та нанотвердості  $H$  (*б*) кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  від глибини занурення індентора  $h$ . 1-  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (ГТР), 2 -  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (Б-С), 3 -  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (ГТР).

При наноіндентуванні виміряні числові значення  $E$  і  $H$  характеризують локальні механічні параметри зразка, які залежать від величини області наноконтакту. Із рис. 4.11 (*a, б*) видно, що найбільш значні зміни механічних

параметрів досліджених кристалів проходять в інтервалі  $h = 20 - 150$  нм. При  $h \geq 150$  нм  $E$  і  $H$  монотонно зменшуються.

При зміні сили навантаження на індентор за формулою (2.3) у процесі неперервного індентування розмір області наноконтакту  $R$  змінюється від атомного до мікроскопічного. При зростанні сили  $P$  навантаження на індентор та його заглиблення ці зони поширюються в глибину досліджуваного зразка, їх об'єми зростають. Вклад окремих механізмів у загальний процес формування відбитка змінюється, що призводить до зміни параметрів  $E$  і  $H$ .

На рис. 4.12 (а) наведені “ $P-h$ ” діаграми, отримані при наноіндентуванні кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  при прикладанні максимального навантаження  $P_m$  на індентор протягом 10 с. За максимальними значеннями глибини відбитків  $h_{max}$  та величиною  $dP/dh$  на початковому етапі розвантаження індентора із “ $P-h$ ” діаграм були визначені числові значення нанотвердості та модуля Юнга досліджених кристалів, які показані в таблиці 4.4.





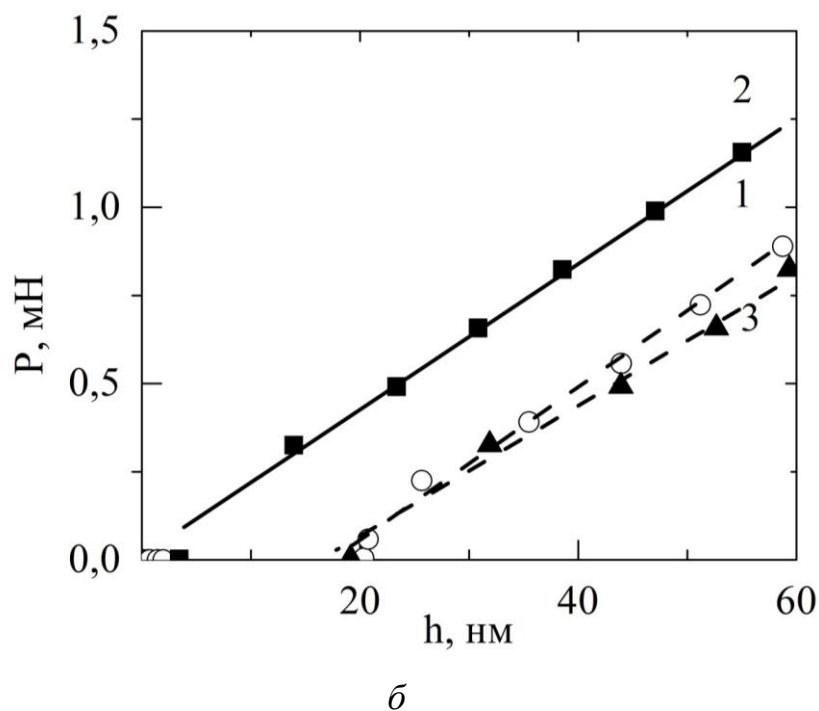


Рис. 4.12. “ $P$ - $h$ ” діаграми кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  при навантаженні силою  $P = 100$  мН протягом 10 с (а), лінійна апроксимація початкової ділянки “ $P$ - $h$ ” діаграми (б). 1-  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (ГТР), 2 -  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (Б-С), 3 -  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (ГТР)

Таблиця 4.4.

Механічні параметри кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  за результатами наноіндентування.

склад	$H$ , ГПа 10 с	$E$ , ГПа 10 с	$H$ , ГПа 100 с	$E$ , ГПа 100 с	$H$ , ГПа $h=250$ нм	$E$ , ГПа $h=250$ нм	$H_{\text{max}}$ , ГПа	$h_{\text{max}}$ , нм
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (ГТР)	3,316	69,954	3,19	73,984	4,35	79,60	7,13	95
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (Б-С)	2,078	32,657	1,738	27,6	2,79	61,54	5,10	45
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (ГТР)	2,421	56,475	1,905	47,771	3,57	75,14	2,81	64

Як видно з таблиці 4.4,  $E$  і  $H$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (ГТР) майже в 2 і 1,5 рази відповідно перевищують ці параметри для кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (Б-С). Параметри  $E$  і  $H$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (ГТР), також є вищими від аналогічних параметрів

кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (ГТР). Відмінність параметрів  $E$  і  $H$  кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (ГТР) і (Б-С), очевидно, можна пояснити технологічним фактором – значно меншою дефектністю (ГТР) – кристалів у порівнянні з (Б-С) - кристалами. Зменшення механічних характеристик  $E$  і  $H$  у (ГТР) – кристалах при заміщенні  $\text{I} \rightarrow \text{Br}$  може бути пов’язане із зменшенням іонного радіуса галогену, що при аналогічній структурі елементарної комірки збільшує її вільний об’єм. Це приводить до зменшення жорсткості кристалічної структури. На рис. 4.12 (б) наведені ділянки “ $P$ - $h$ ” діаграми для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  у нанообласті. З рисунка видно, що залежність  $P=F(h)$  у цій області добре апроксимується прямими лініями, що свідчить про переважання пружного механізму деформування кристалів.

На початковому етапі прикладання сили (0-5 мкН) залежність  $P=F(h)$  може бути проапроксимована формулою [59],

$$P = \frac{4}{3} \cdot E_R \cdot \sqrt{r} h^3, \quad (4.4)$$

яка (в теорії механічного контакту ідеальних пружних тіл - теорії Герца) свідчить про чисто пружний характер деформації [139]. У формулі (4.4)  $E_R$  – приведений модуль Юнга  $\frac{1}{E_R} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$ ,  $r$  – радіус при вершині індентора,  $\nu$  і  $E$  коефіцієнт Пуассона та модуль Юнга досліджуваного матеріалу ( $s$ ) та індентора ( $i$ ).

На рис. 4.13 наведені ділянки “ $P$ - $h$ ” діаграм в області сил навантаження на індентор 0-5 мкН та результати їх апроксимації за допомогою формули (4.4). З рисунків видно, що у даній області залежність  $P(h)$  добре апроксимується формулою Герца.

Можна допустити, що максимальна величина  $h$ , для якої виконується співвідношення (4.4) визначає товщину зони гідростатичного стискування. У багатьох кристалах у цій зоні під індентором проходять фазові переходи [141].

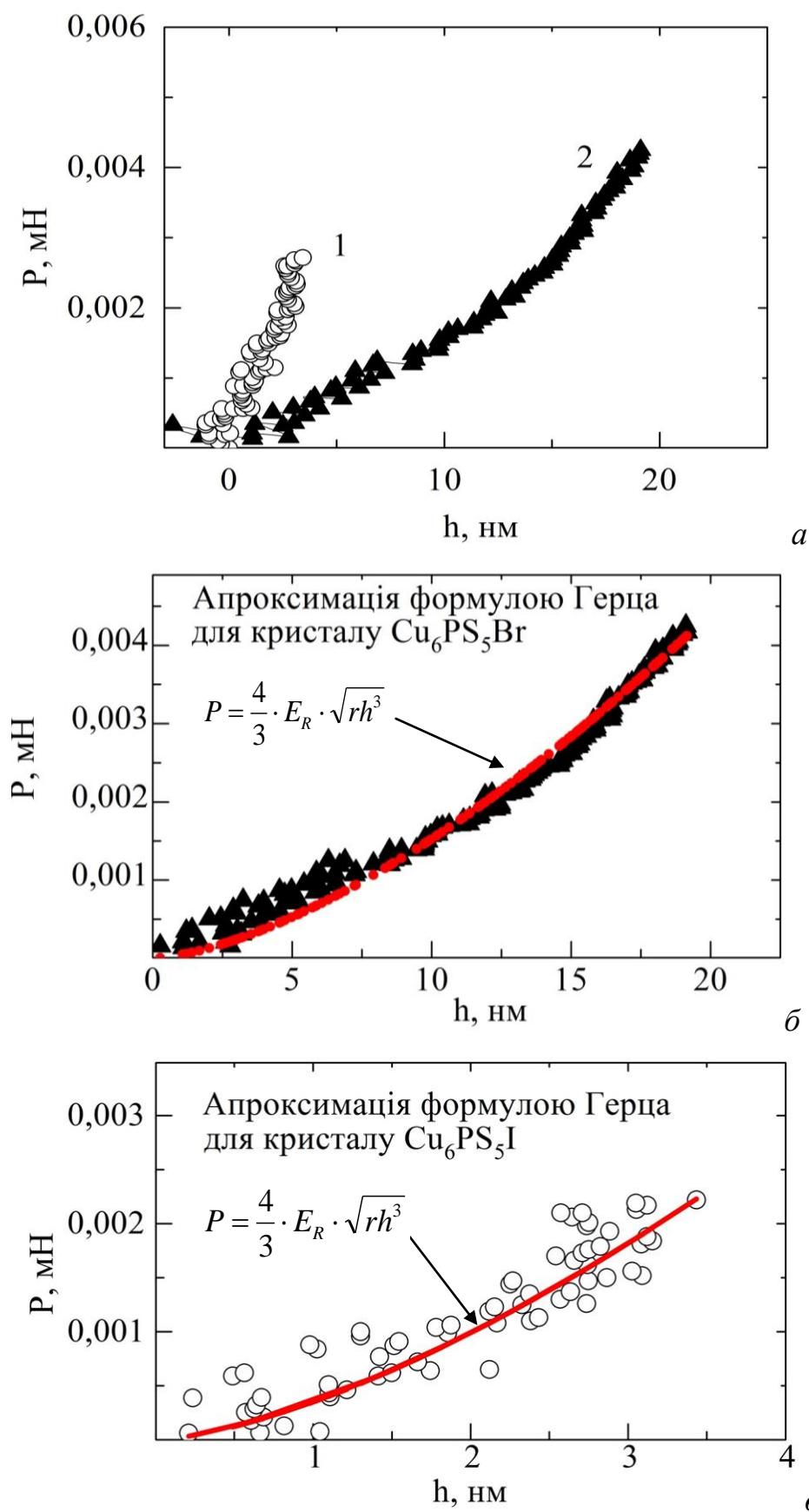


Рис. 4.13. “ $P$ - $h$ ” діаграми кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (ГТР) крива - 1 і  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (ГТР) крива - 2 у нанобласті (*a*) та їх апроксимація формулою Герца (*б*, *в*).

“Гладка” форма  $P=F(h)$  діаграм для досліджених кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  свідчить про відсутність у них ФП при індентуванні з силою  $P = 100$  мН.

При  $h \geq 150$  нм спостерігається зменшення  $E$  і  $H$  кристалів при зростанні  $h$ . Дане явище вказує на те, що основним механізмом деформування кристалів при  $h \geq 150$  нм є пластична деформація, а механічна напруга  $\sigma$  перевищує межу міцності матеріалу. Механізмом формування пластичної деформації є рух існуючих та утворення в області наноконтакту нових протяжних дефектів, зокрема дислокацій. Імовірно, на початковому етапі пластичного деформування кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  проходить також рух і утворення точкових дефектів. Надалі пластична деформація має дислокаційний механізм. Зменшення твердості кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  при зростанні глибини відбитка до мікрометричних розмірів можна проінтерпретувати в рамках градієнтної теорії пластичності [140, 142]. Згідно цієї теорії індентування кристалів супроводжується утворенням кругових петель геометрично необхідних дислокацій [140] з векторами Бюргерса, нормальними до плоскої поверхні кристала [136]. Утворення таких дислокацій призводить до деформаційного зміцнення кристала.

Встановлено, що при ізовалентному заміщенні  $\text{Br} \rightarrow \text{I}$  нанотвердість  $H$  зростає від 3,4 ГПа до 3,7 ГПа, модуль Юнга  $E$  підвищується від 80,5 ГПа до 90,3 ГПа (рис. 4.15). Проаналізовані розмірні ефекти при наноіндентуванні в області 20-800 нм. Встановлено, що наноефекти (різке зростання твердості  $H$ ) 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 у них геометрично необхідних дислокацій при  $h < 700$  нм і  $h < 620$  нм відповідно. Підтвердження вказаного механізму видно на зображенні внутрішньої частини відбитка індентора Берковича, зробленого за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ). На зображенні чітко спостерігаються лінії площин ковзання на внутрішній поверхні відбитка.

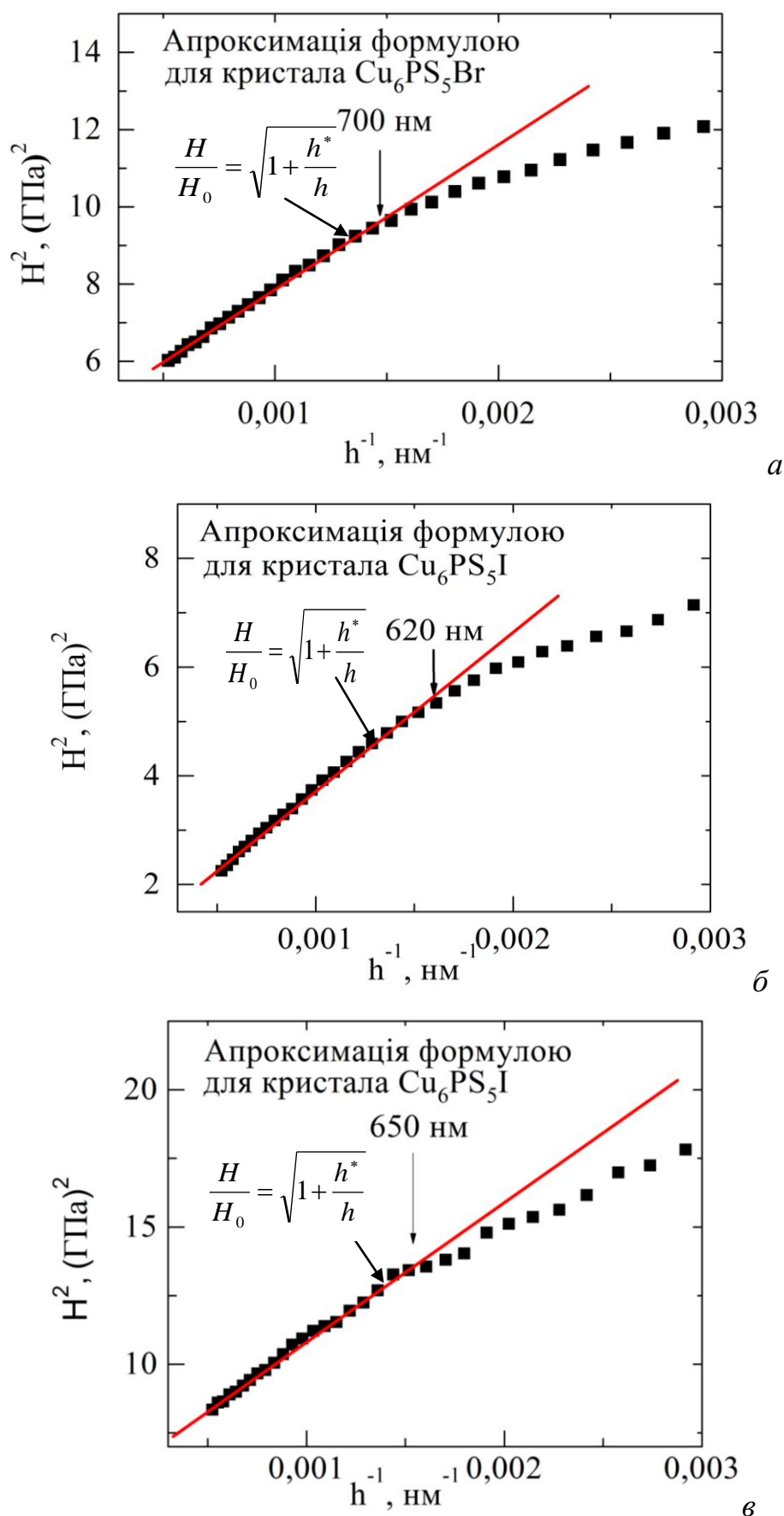


Рис. 4.14. Апроксимація розмірних ефектів ( $H=F(h)$ ) в моделі градієнтних деформацій у мікрообласті.

На рис. 4.15 представлені числові значення нанотвердості  $H$  та модуля Юнга  $E$  кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  і  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , вимірювання проводились в різних точках поверхні (природної грані росту кристала (111)). З рис. 4.15 видно, що при заміні  $\text{I} \rightarrow \text{Br}$  механічні параметри ( $H$  і  $E$ ) зменшуються на  $\sim 12\%$ .

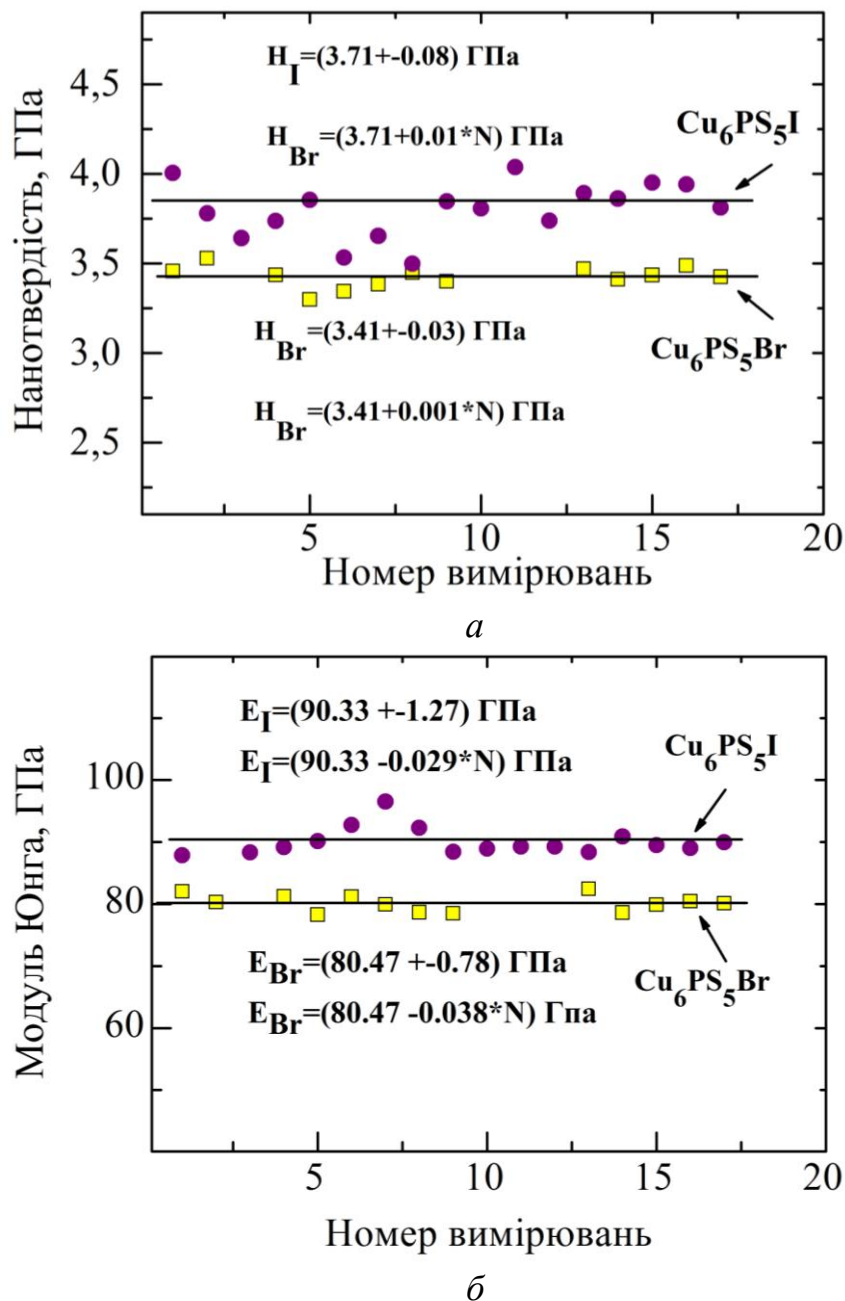
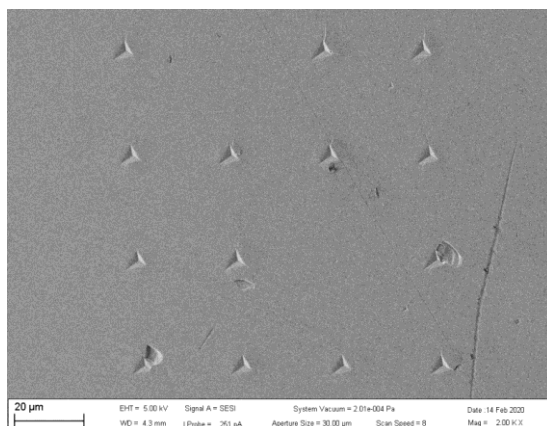


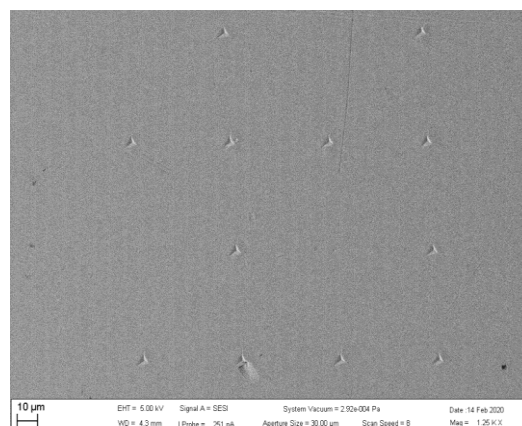
Рис. 4.15. Значення нанотвердості  $H$  (а) та модуля Юнга  $E$  (б) кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  і  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

На рис. 4.16. представлені СЕМ-зображення відбитків індентора Берковича в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ . Зокрема зображення були отримані при наноіндентуванні кристалів із силою навантаження на індентор у діапазоні від

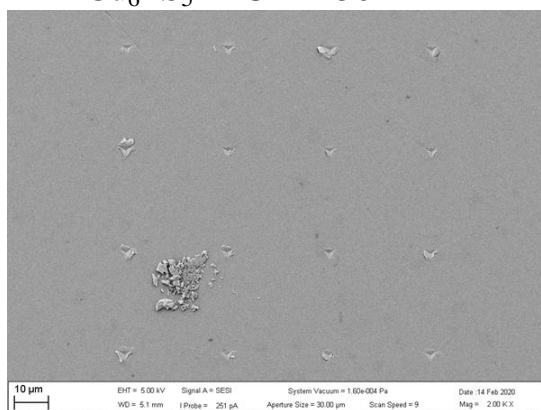
20-50 мН. Як видно з рисунків у масштабі 100 нм спостерігаються певні лінії на бічній грані відбитка.



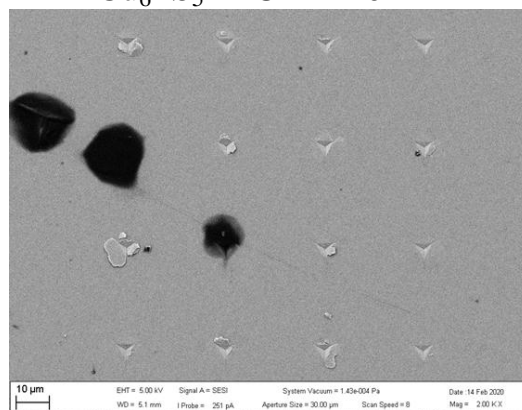
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br-CEM-50 мН}$



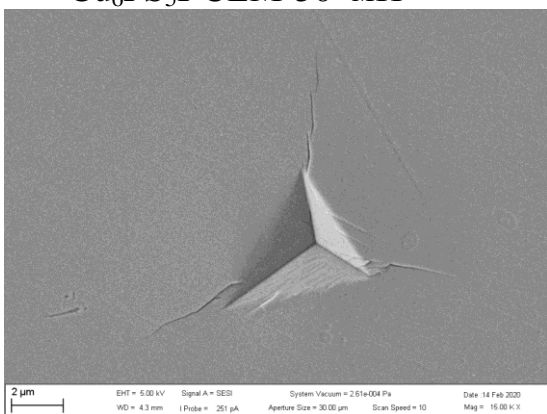
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br-CEM-20 мН}$



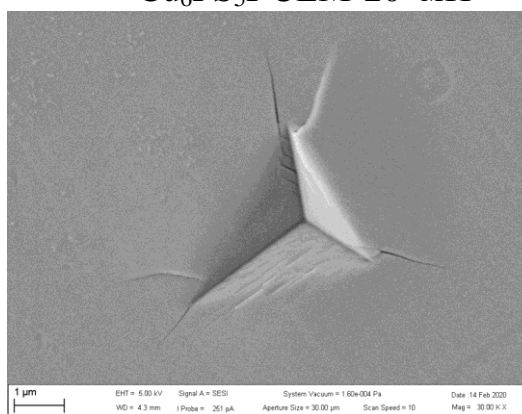
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I-CEM-50 мН}$



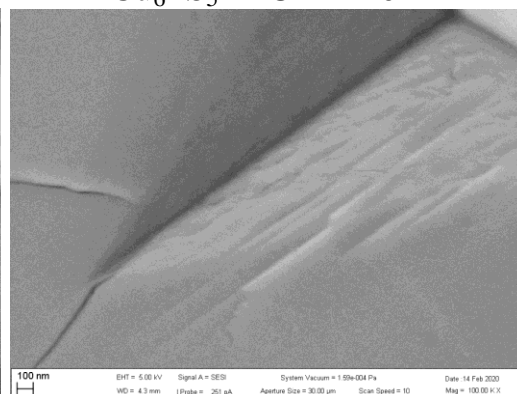
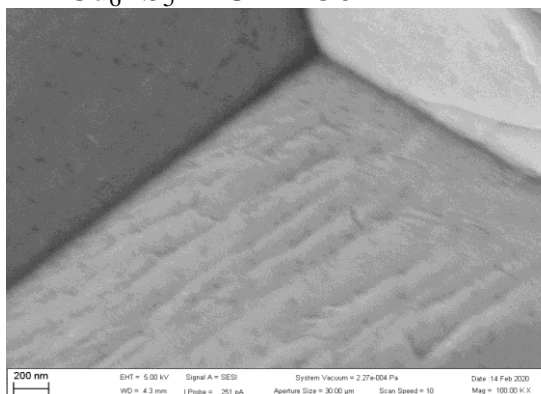
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I-CEM-20 мН}$



$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br-CEM-50 мН}$



$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br-CEM-20 мН}$



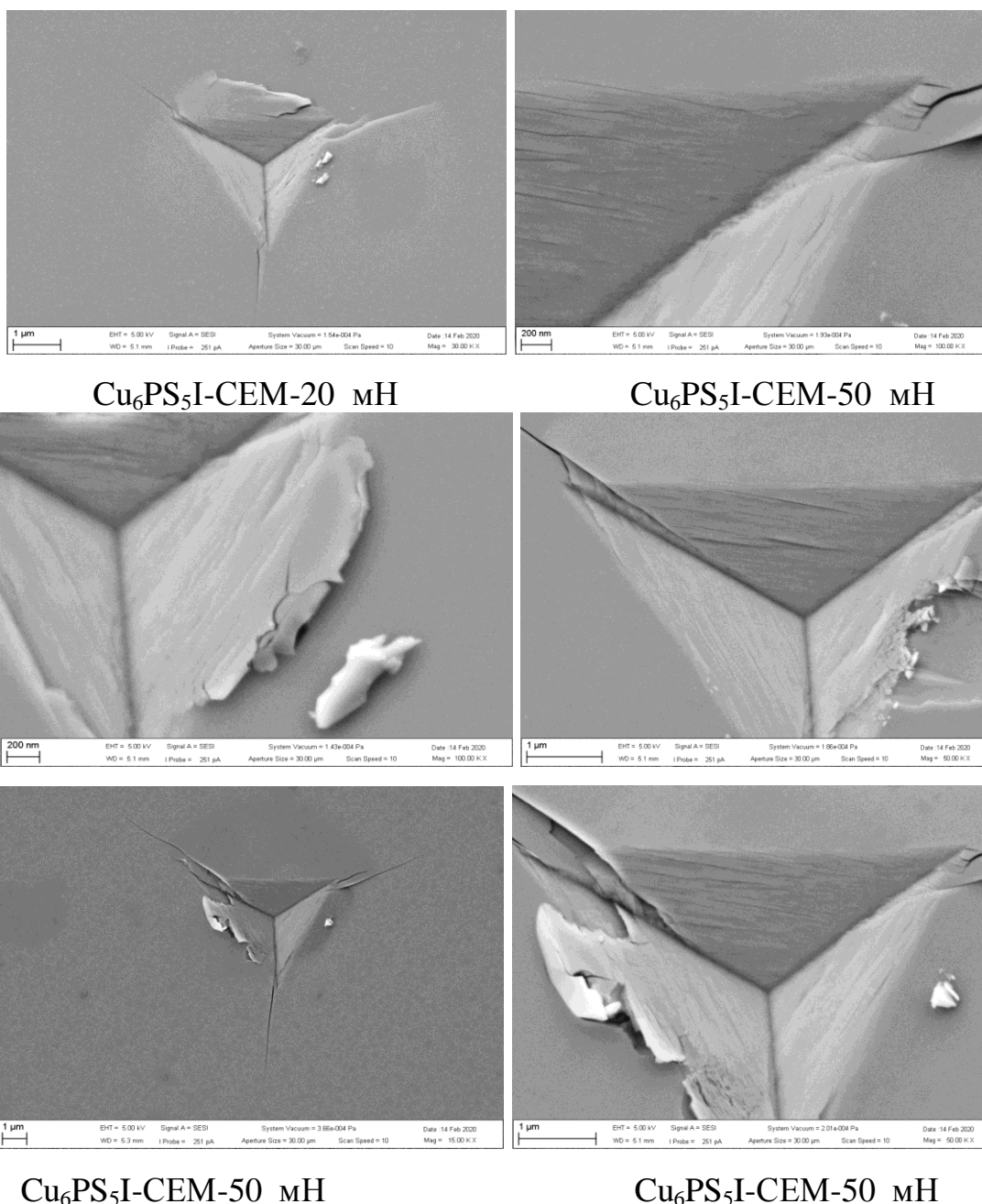


Рис. 4.16. СЕМ-зображення відбитків індентора Берковича в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ .

Лінії, представлені на зображеннях можуть утворюватися при ковзанні дислокацій, як сходинок площин ковзання. Це підтверджує дислокаційний механізм пластичної деформації даних кристалів. Аналогічні зображення відбитків у кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  і  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (та їх порівняння) вказують, що кристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  є більш пластичними.



#### 4.5. Фотопластичний ефект у напівпровідникових кристалах $A^{II}B^{VI}$

Фотопластичний ефект (ФПЕ) був експериментально виявлений на кристалах сульфїду кадмію в 1968 році Осипьяном і Савченко [144]. ФПЕ є характерною властивістю широкого класу напівпровідникових матеріалів і спостерігається у всіх з'єднаннях групи  $A^{II}B^{VI}$  (ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe), а також GaAs і в Si [145]. При дослідженні спектральної залежності ФПЕ було встановлено, що в кристалах, які не піддавались спеціальному легуванню в процесі росту, максимальне значення ефекту припадає на спектральну область, яка відповідає власному краю поглинання.

Як уже зазначалось, ФПЕ спостерігається практично у всіх напівпровідникових матеріалах групи  $A^{II}B^{VI}$ , включаючи і полікристалічні зразки. Найбільш ефективно збудження ФПЕ світлом, яке викликане міжзонними переходами. ФПЕ дуже схожий за своєю природою до фотохімічних реакцій у напівпровідниках. Його прояв пов'язаний із характером електричних полів поблизу дислокацій різного типу.

Механізми фотопластичного ефекту в напівпровідникових кристалах  $A^{II}B^{VI}$  досліджувались в роботах [144, 145, 146]. Зокрема було виявлено, що на стадії пластичної деформації кристала, коли він опромінювався видимим світлом, спостерігалось сильне збільшення жорсткості: механічна напруга, яка потрібна для продовження пластичної деформації кристала, різко збільшувалась до визначеного значення, після якого наступало насичення і кристал продовжував деформуватися уже при більшій напрузі.

При виключенні джерела світла навантаження швидко спадало і наступна частина кривої “напруга-деформація” мала вигляд такої як і без опромінення. Сплески напруги при опроміненні кристала можна було спостерігати на продовженні всього інтервалу пластичної деформації зразка [144].

Зазвичай ФПЕ спостерігається при деформуванні зразків одновісним стиском, але збільшення жорсткості при опроміненні спостерігається і при

інших способах деформування: кручення, вигин і т.д., якщо присутня пластична деформація [145].

На рис. 4.17 зображена частина діаграми стиску, де наведений прямий фотопластичний ефект для кристала CdS, при  $T=75^{\circ}\text{C}$ .

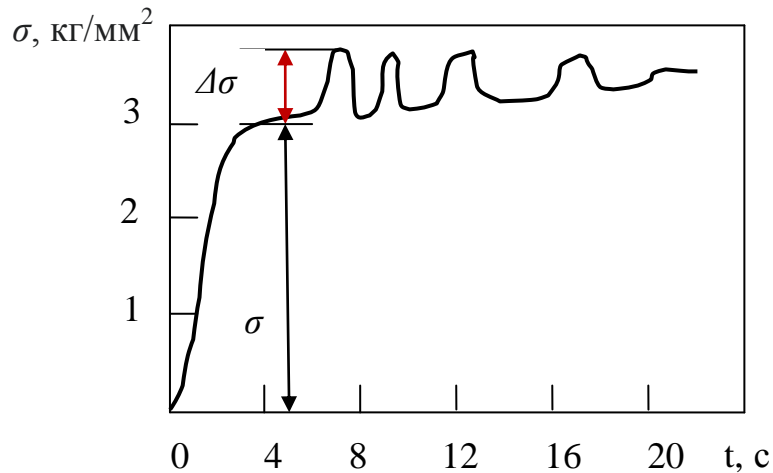


Рис. 4.17. Прямий фотопластичний ефект у кристалі CdS, при  $T=75^{\circ}\text{C}$  [144].

Механізм фотопластичного ефекту в кристалах пояснювався тим, що дірки утворені фотонами, які утворюються при опроміненні, захоплюються на локальні центри і цим самим змінюють заряджений стан, роблячи їх більш ефективними перешкодами для рухомих дислокацій. Фотопластичний ефект виникає при ковзанні в базисній площині, де дислокації з великою імовірністю є зарядженими і не виникає при призматичному ковзанні [146].

Дослідженню оберненого фотопластичного ефекту присвячена робота [146]. Зокрема було виявлено, що при опроміненні монокристала CdS, пластично деформованого так, що ковзання проходить в призматичній площині, світло призводить до суттєвого зменшення жорсткості. Таким чином, спостерігається обернений фотопластичний ефект. Це відбувається тоді, коли в момент опромінення механічна напруга, яка необхідна для подальшої пластичної течії кристала, швидко зменшується до визначеного значення, після якого настає насичення і кристал продовжує деформуватися уже при значно меншій нарузі.

На рис. 4.18. зображена частина діаграми стиску, де представлений обернений фотопластичний ефект для кристала CdS.

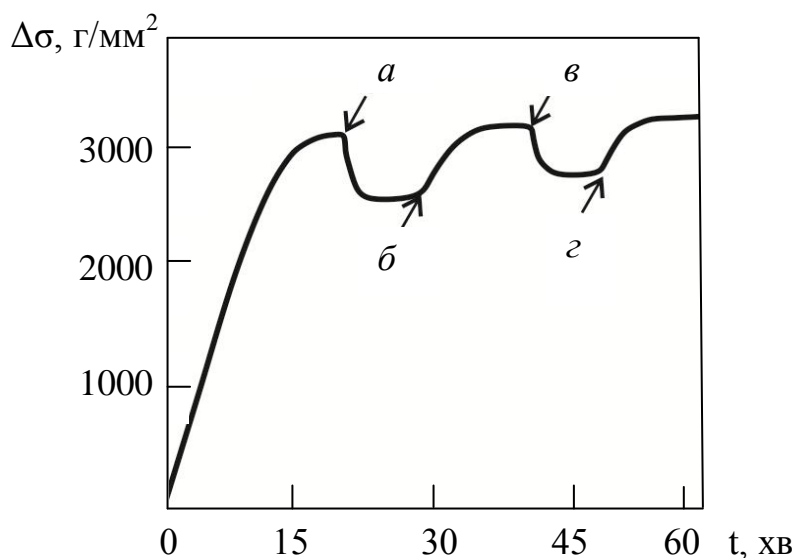


Рис. 4.18. Обернений фотопластичний ефект у кристалі CdS при  $T=25^{\circ}\text{C}$ , а, в – кристал опромінюється видимим світлом, б, з – кристал не опромінюється [146].

В області пластичної деформації зразка в точці а кристал опромінюється видимим світлом ( $5350 \text{ \AA}$ ), в стадії насичення в точці б не опромінюється і т.д.

#### 4.6. Фотопластичний ефект в кристалах зі структурою аргіродиту

Для дослідження впливу лазерного опромінення на мікротвердість, використовувались тверді розчини  $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ , вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера [90, 91, 92]. Методика вирощування досліджуваних кристалів описана в розділі 2. Для проведення досліджень використовувався ПМТ-3 з системою введення лазерного променя безпосередньо в індентор. Досліджування проводились при кімнатній температурі. Юстування системи полягало в утворенні 4 лазерних променів однакової інтенсивності, які виходили з бічних граней індентора. Тоді при зануренні індентора в зразок приконтатна область перебувала під рівномірним лазерним опроміненням. В цьому випадку індентування проходило в режимі “in situ”. На рис. 4.19 та 4.20

схематично зображено процес опромінення кристала під час мікроіндентування.

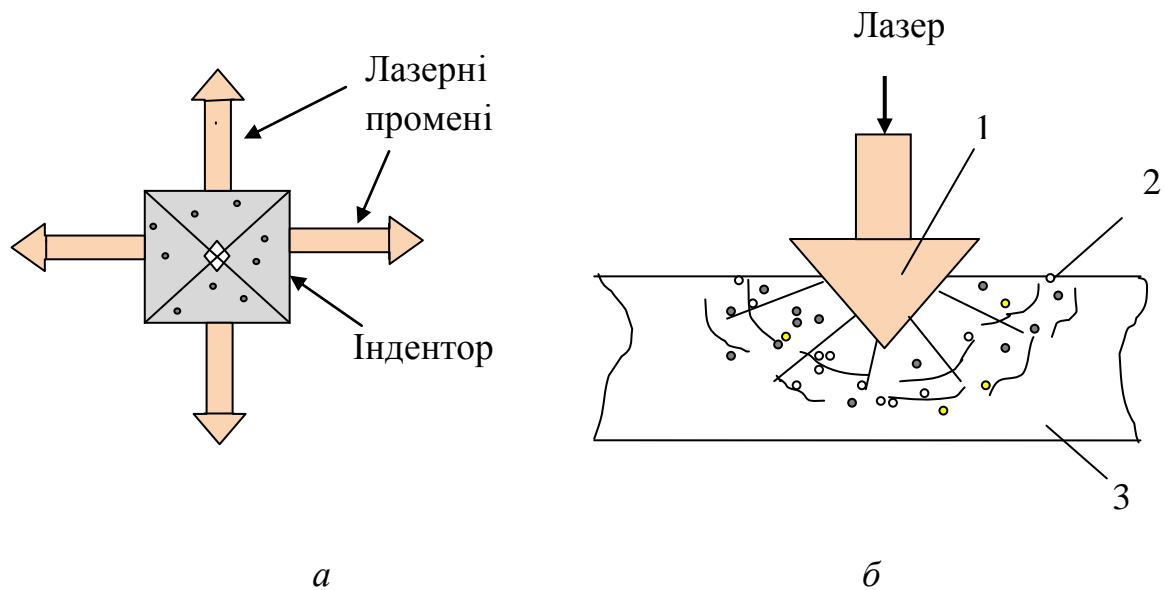


Рис. 4.19. Схематичне зображення процесу опромінення досліджуваного зразка під час мікроіндентування: (а) – вид зверху; (б) – вид збоку, де 1– індентор Віккерса, 2 – опромінена область, 3 – дослідний зразок.

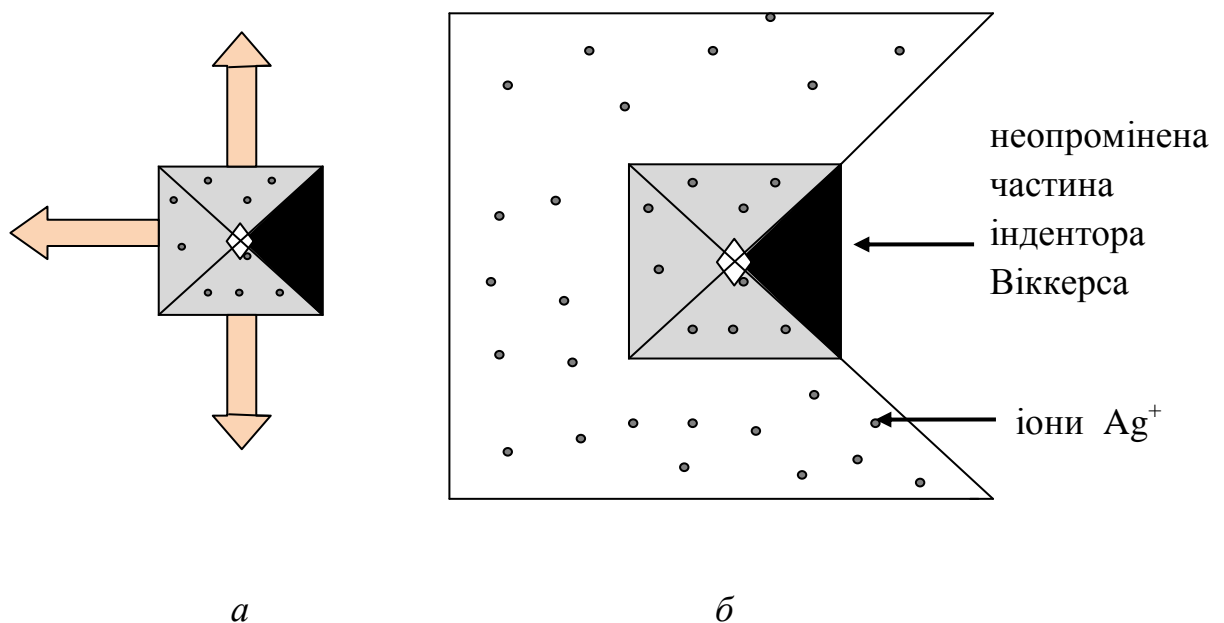


Рис. 4.20. Схематичне зображення процесу опромінення досліджуваного зразка під час мікроіндентування з неопроміненою частиною індентора Віккерса: (а) – вид зверху; (б) – поверхня досліджуваного зразка при зростанні мобільності іонів  $\text{Ag}^+$  під дією лазерного опромінення.

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 у суперіонних кристалах зі вмістом Ag проходять лазерно-індуковані зміни твердості. Зокрема, для кристала  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  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 1500-3600 с мікротвердість майже не змінюється. Найбільш інтенсивно мікротвердість зменшується на початковому етапі опромінення. При лазерному опроміненні протягом 50 с мікротвердість кристала змінюється від 1,6 ГПа до 1,2 ГПа.

На рис. 4.21 представлені зображення відбитків індентора Віккерса на поверхні монокристала  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ .

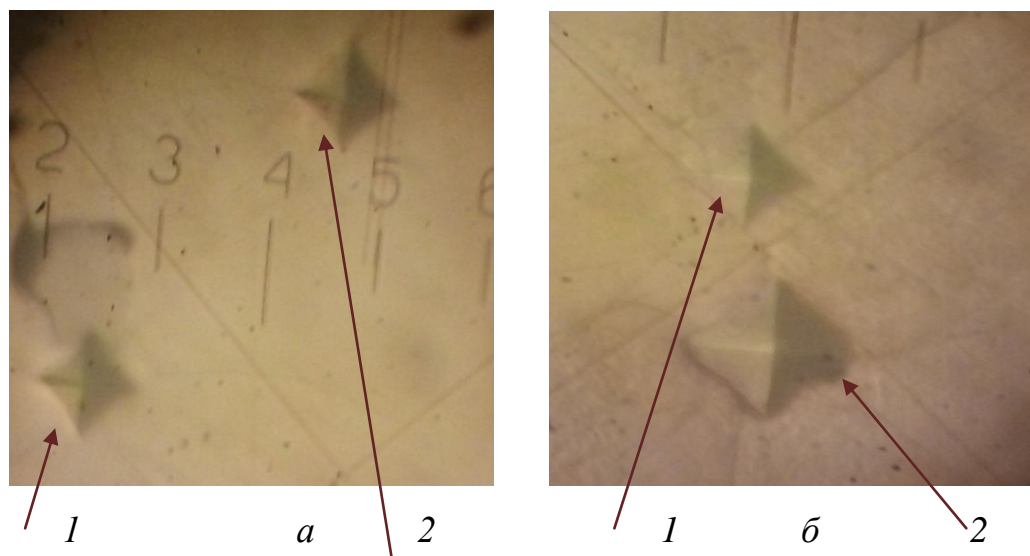


Рис. 4.21. Зображення відбитків індентора Віккерса на поверхні монокристала  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  при дослідженні фотопластичного ефекту: (а): 1 - відбиток отриманий без опромінення лазером, 2 - відбиток отриманий при опроміненні лазером і утворений протягом часу  $t = 10$  с, сила навантаження  $P = 0,5$  Н; (б): 1 - відбиток отриманий без опромінення лазером, 2 - відбиток отриманий при опроміненні лазером і утворений протягом часу  $t = 1420$  с, сила навантаження  $P = 0,5$  Н.

При вимірюванні мікротвердості кристала, під час занурення в нього індентора Віккерса, зразок опромінювався лазером із довжиною хвилі  $\lambda=650$  нм при навантаженні на індентор  $P = 0,5$  Н.

На рис. 4.22 представлено відбитки індентора Віккерса на поверхні монокристала  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  отримані при опроміненні лазером ( $\lambda = 650$  нм), протягом часу  $t = 10$  с та  $t = 100$  с при силі навантаження  $P = 0,5$  Н.

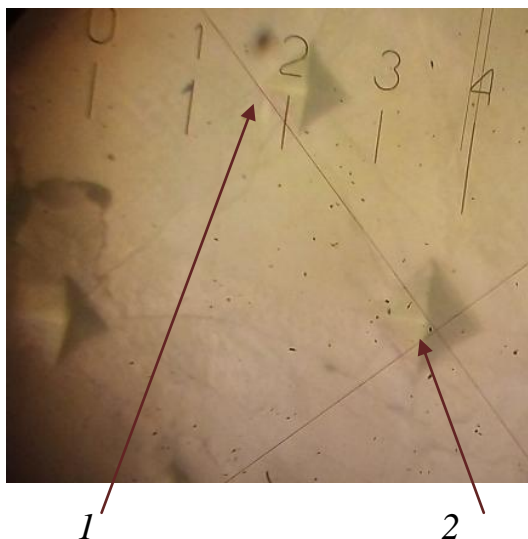


Рис. 4.22. Зображення відбитків індентора Віккерса на поверхні монокристала  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  при дослідженні фотопластичного ефекту: 1 - відбиток отриманий при опроміненні лазером, утворений протягом часу  $t = 10$  с, 2 - відбиток отриманий при опроміненні лазером, утворений протягом часу  $t = 100$  с, сила навантаження  $P = 0,5$  Н.

На рис. 4.23 представлені залежності мікротвердості монокристала  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  від часу витримки індентора під дією лазерного опромінення (1) і без опромінення (2). З рис. видно, що без опромінення при зростанні часу витримки навантаження на індентор мікротвердість дещо зменшується. Це може бути обумовлено накопиченням пластичної деформації у результаті дії зовнішньої сили протягом тривалого часу. При аналогічних вимірюваннях мікротвердості кристала  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  у режимі “in situ”, проходять гігантські зміни твердості кристала: його мікротвердість зменшується у 3 рази при опроміненні протягом 3600 с.

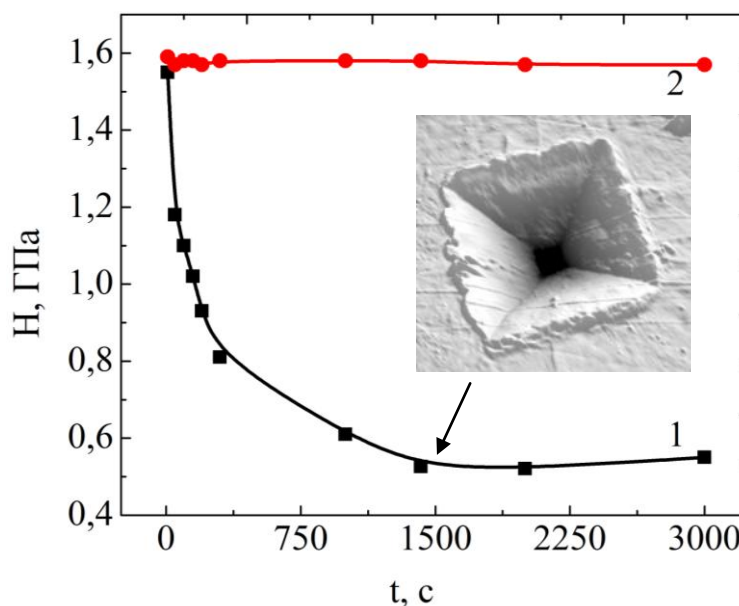


Рис. 4.23. Залежність мікротвердості  $H$  монокристала  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  від часу опромінення його лазером: 1 - опромінення лазером, 2 - без опромінення лазером.

Порівняння вказаного ефекту в суперіонних кристалах із відомим фотопластичним ефектом у напівпровідникових кристалах типу  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  та ін. можна стверджувати, що виявлений лазерно-індукований ефект зменшення мікротвердості є фотопластичним ефектом у суперіонних кристалах.

Згідно прийнятої класифікації виявлений фотопластичний ефект є оберненим фотопластичним ефектом. Даний фотопластичний ефект полягає у зменшенні межі пластичності вказаних кристалів при лазерному опроміненні. Причиною оберненого фотопластичного ефекту у кристалах  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  можна вважати різке зростання мобільності іонів  $\text{Ag}^+$  під дією лазерного опромінення.

З рис. 4.24 видно, що на поверхні монокристала  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  під час лазерного опромінення відбувається виділення срібла в опроміненій області та зменшення жорсткості кристала в результаті оберненого фотопластичного ефекту.

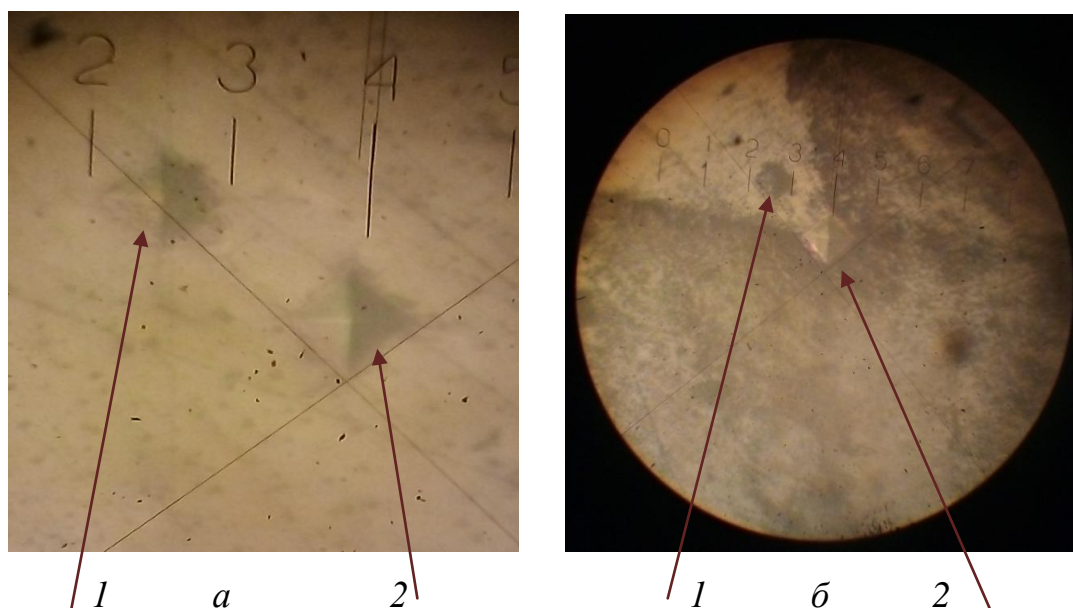


Рис. 4.24. Зображення відбитків індентора Віккерса на поверхні монокристала  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  при дослідженні фотопластичного ефекту: *а*: 1 - відбиток отриманий без опромінення лазером, 2 - відбиток отриманий при опроміненні лазером утворений протягом часу  $t = 10$  с, сила навантаження  $P = 0,5$  Н; *б*: 1 - відбиток отриманий без опромінення лазером, 2 - відбиток отриманий при опроміненні лазером утворений протягом часу  $t = 3600$  с, сила навантаження  $P=0,5$  Н.

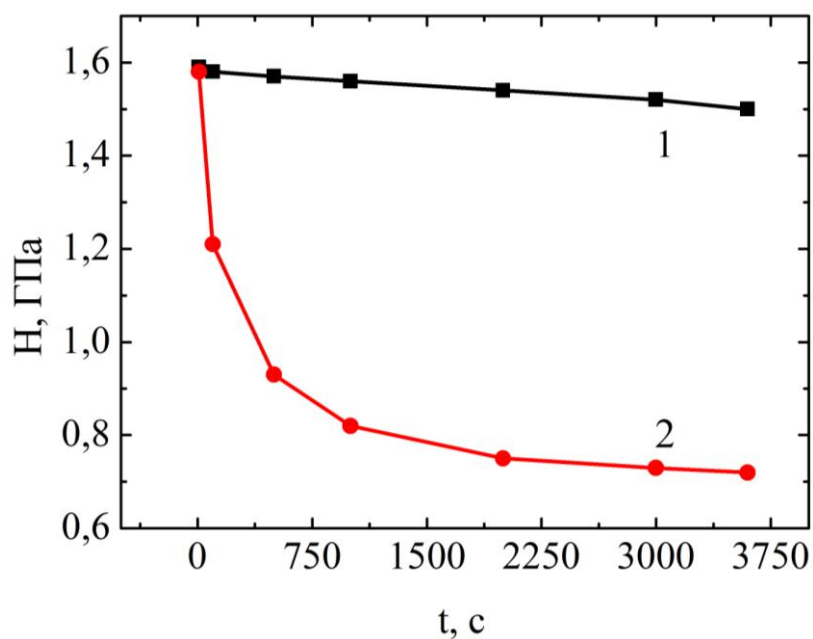


Рис. 4.25. Залежність мікротвердості  $H$  монокристала  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  від часу опромінення його лазером: 1 - без опромінення лазером, 2 - опромінення лазером.



Аналогічні дослідження впливу лазерного опромінення на мікротвердість були проведені для монокристала  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  (рис. 4.26 *а, б, в, г*).

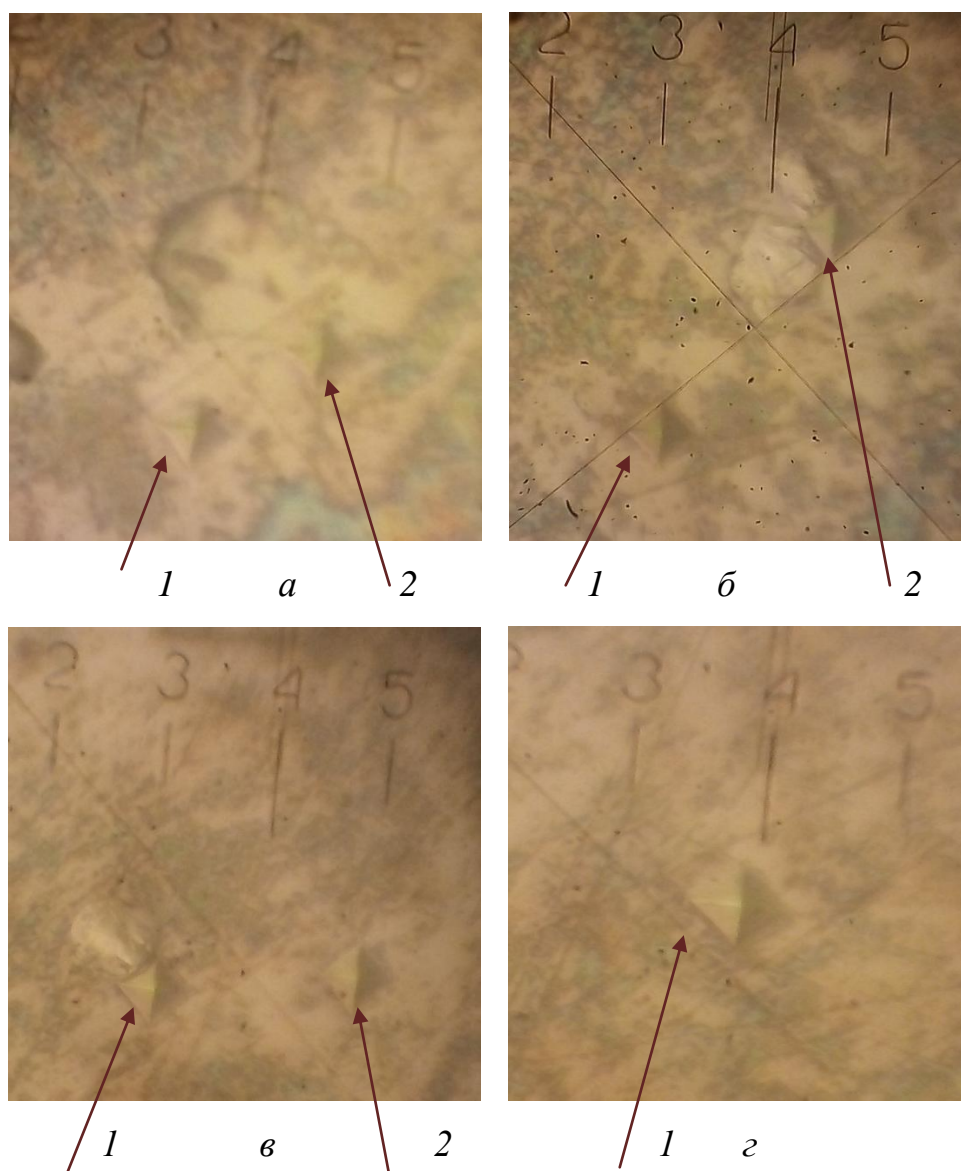


Рис. 4.26. Зображення відбитків індентора Віккерса на поверхні монокристала  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  при дослідженні фотопластичного ефекту: (*а*): 1 - відбиток отриманий при опроміненні лазером, 2 - відбиток отриманий без опромінення лазером, утворений протягом часу  $t = 10$  с, сила навантаження  $P = 0,5$  Н; (*б*): 1 - відбиток отриманий при опроміненні лазером, 2 - відбиток отриманий без опромінення лазером, утворений протягом часу  $t = 100$  с, сила навантаження  $P = 0,5$  Н; (*в*): 1 - відбиток отриманий при опроміненні лазером, 2 - відбиток отриманий без опромінення лазером, утворений протягом часу  $t = 300$  с, сила навантаження  $P = 0,5$  Н; (*г*): 1 - відбиток отриманий при опроміненні лазером, утворений протягом часу  $t = 3000$  с, сила навантаження  $P = 0,5$  Н.

На рис. 4.23 представлені залежності мікротвердості монокристала  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  від часу витримки індентора без опромінення (1) і під дією лазерного опромінення (2).

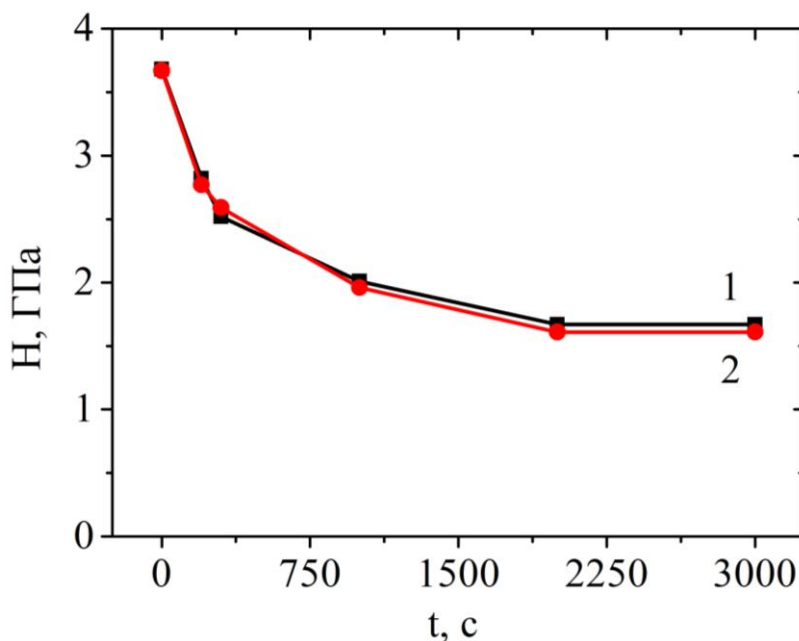


Рис. 4.27. Залежність мікротвердості  $H$  монокристала  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  від часу опромінення його лазером: 1 - без опромінення лазером, 2 - опромінення лазером.

Аналогічні дослідження мікротвердості суперіонних кристалів зі вмістом  $\text{Cu}$  при лазерному опроміненні показали, що в  $\text{Cu}$ -вмісних суперіонних провідниках лазерно-індуковані зміни мікротвердості не спостерігаються. Таким чином, лазерно-індуковані зміни мікротвердості суперіонних кристалів пов'язані із наявністю в них атомів  $\text{Ag}$ . Аналогічні вимірювання лазерно-індукованих змін мікротвердості монокристала  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  підтвердили їх наявність і при опроміненні зеленим лазером ( $\lambda = 532$  нм). Таким чином:

1. Вперше у суперіонних кристалах виявлено фотопластичний ефект;
2. Виявлений фотопластичний ефект є оберненим фотопластичним ефектом і проявляється в  $\text{Ag}$ -вмісних суперіонних кристалах;

3. Фотопластичний ефект у срібловмісних суперіонних матеріалах зі структурою аргіродиту пов'язаний із наявністю в них атомів Ag і може бути обумовлений активацією іонів  $\text{Ag}^+$  під дією лазерного опромінення.

#### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Дослідження внутрішнього тертя монокристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  показали, що найбільші зміни його механічних параметрів проходять в інтервалі температур 150 – 265 К. При температурах 150 – 230 К (суперіонна фаза) проявляється дисперсія модуля зсуву та внутрішнього тертя, тоді як в інтервалі 230 – 264 К (сегнетоеластична фаза) залежності  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  не залежать від частоти. В інтервалі 150–265 К спектр внутрішнього тертя має два максимуми, які відповідають суперіонному та сегнетоеластичному ФП.

2. В області 236 – 264 К на інфранизких частотах спостерігаються сегнетоеластичні петлі механічного гістерезису, а в інтервалі температур 172 – 224 К – еліптичні петлі механічного гістерезису. Виявлено, що при температурах  $T < 172$  К петля гістерезису має вид еліпса з малим значенням механічних втрат, що вказує на відсутність сегнетоеластичної доменної структури при температурі  $T < 172$  К.

3. В результаті вимірювання внутрішнього тертя і модуля зсуву скловидних матеріалів у системі  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$  виявлено процес резонансного поглинання механічної енергії суперіонними провідниками у матриці скла. Експериментально показано, що параметри даного процесу механічної релаксації залежать від хімічного складу зразків і мають особливість у області концентрації 20 ат. %  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ . Їх зміна у даній області має пороговий характер і може бути пов'язана зі зміною структурної одиниці, яка обумовлює процес дисипації механічної енергії в інтервалі температур 170 – 250 К. Показано, що в області концентрацій  $x = 7\text{--}13$  ат. %  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  процеси дисипації можуть бути обумовлені локальним розморожуванням рухливості структури в околі атомів сірки з обірваними зв'язками. При  $x = 20\text{--}27$  ат. %  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  причиною

виникнення максимумів внутрішнього тертя і стрибкоподібного зменшення модуля зсуву може бути термічна активація рухливості структури в околі атомів срібла.

4. Виявлено, що при рості концентрації суперіонного провідника в полімерних композитах спостерігаються закономірні зміни його модуля зсуву. В інтервалі температур  $T < T_{SI}$  і  $T > T_{FE}$  зменшення модуля зсуву є лінійним, тоді як в інтервалі 150 – 275 К залежність  $G/G_0 = F(T)$  носить складний характер та корелює з аналогічними змінами модуля зсуву монокристала  $Cu_6PS_5Br$ .

5. Виявлено обернений фотопластичний ефект у суперіонних кристалах зі структурою аргіродиту  $Ag_7Ge(Si)S(Se)_5I$  з вмістом Ag, який полягає у зменшенні мікротвердості вказаних кристалів при лазерному опроміненні. Величина змін мікротвердості залежить від часу лазерного опромінення.

7. Виявлено, що на поверхні монокристалів  $Ag_7Ge(Si)S(Se)_5I$  під час лазерного опромінення відбувається виділення срібла в опроміненій області.

8. Причиною оберненого фотопластичного ефекту у Ag-вмісних кристалах зі структурою аргіродиту можна вважати різке зростання мобільності іонів  $Ag^+$  під дією лазерного опромінення.

## ВИСНОВКИ

Викладені в дисертаційній роботі результати досліджень механічних властивостей суперіонних провідників зі структурою аргіродиту  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ), а також отриманих на їх основі полімерних композитів і керамік, дозволили виявити та одержати інформацію про ряд нових фізичних явищ та процесів, що відбуваються в досліджуваних матеріалах. До основних результатів та висновків дисертаційної роботи, одержаних уперше, можна віднести:

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 катіона  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  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 індентування 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 індентування. 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  $\text{Ag}^+$  під дією лазерного опромінення.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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., Скубеніч 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. Bilanych V.S., Skubenych K.V., Kranjčec M., Studenyak I.P. 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. Skubenych K., Bilanych V., Studenyak I. 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. Бендак А.В., Біланич В.В., Скубенич К.В., Студеняк І.П. 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. Bendak A.V., Bilanych V.V., Skubenych K.V., Bilanych V.S., Studenyak I.P. 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. Bendak A., Skubenych K., Pogodin A., Bilanych V., Studenyak I. 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. Shender I., Skubenych K., Babilya M., Pogodin A., Bilanych V., Suslikov L., Studenyak I. 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.
18. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов / А. Лидьярд. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 224 с.
19. Укше Е.А. Твердые электролиты / Е.А. Укше, Н.Г. Букурн. – М.: Наука, 1977. – 175 с.
20. Чеботин В.Н. Электрохимия твёрдых электролитов / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
21. Физика суперионных проводников. Под ред. Саламона М.Б. – Рига: Зинатне, 1982. – 315 с.
22. Атовмян Л.О. Твердые электролиты. Проблемы кристаллохимии суперионных проводников / Л.О. Атовмян, Е.А. Укше. – М.: Физическая химия, 1983. – 116 с.
23. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: в 2 т./ А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. - Изд-во СПбГУ, 2000. – Т.1. – 616 с.
24. Linford R.G. Physical technique for study of solid electrolites / R.G. Linford, S. Hackwood // *Chem. Rev.* – 1981. – Vol. 81, № 4. – P. 327–364.
25. Van Gool W. Fast Ion Transport in Solids: Solid State Batteries and Devices / Ed Van Gool W // Amsterdam: North-Holland /American Elsevier, 1973. – P. 201.

26. Armstrong R.D. Some factors responsible for high ionic conductivity in simple solid compounds / R.D. Armstrong, R.S. Bulmer, T. Dickinson // *Ibid.* – 1973. – P. 219-228.
27. Billi F. Theory of density profiles in  $\alpha$ -AgI-type superionic compounds / F. Billi, H.E. Roman, W. Dieterich // *Solid State Ionics.* – 1988. – Vol. 28-30. – P. 58-62.
28. Aniya M. Theoretical background of the liquid-like model of superionic conductors / M. Aniya, M. Kobayashi, H. Okazaki // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1990. – Vol. 59, №11. – P. 4029-4034.
29. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты / Ю.Я. Гуревич // *Вестник АН СССР.* – 1980. – № 3. – С. 92-99.
30. Schulz H. Crystal structures of fast ion conductors / H. Schulz // *Annual Review of Materials Science.* – 1982. – Vol.12. – P. 351-376.
31. Воронкова В.И. Сегнетоэлектрики – суперионные проводники / В.И. Воронкова, В.К. Яновский // *Неорганические материалы.* – 1988. – Т. 24, № 12. – С. 2062-2066.
32. Baranov A.I. Phase transitions and proton conductivity in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)$  crystals / A.I. Baranov, I.P. Makarova, L.A. Muradyan, A.V. Tregubchenko, L.A. Shuvalov, V.I. Simonov V.I. // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1987. – Vol. 32, № 3. – P. 400-407.
33. Студеняк І.П. Ефекти розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита / І.П. Студеняк. – Ужгород: Говерла, 2007. – 200 с.
34. Rakitin A.I. Superionic behaviour of high-temperature superconductors / A.I. Rakitin, M. Kobayashi, A.P. Litvinchuk // *Physical Review B.* – 1997. – Vol. 55, №1. – P. 89-92.
35. Rakitin A.I. Local lattice instability and ionic transport in high-temperature superconductors / A.I. Rakitin, M. Kobayashi, A.P. Litvinchuk // *Journal of Superconductivity.* – 1997. – Vol.10, №4. – P.427-429.
36. Ivanov-Schitz A.K. Specific features of ion transport in nonstoichiometric  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  phases (R=La-Lu, Y) with the fluorite-type structure / A.K. Ivanov-Schitz, N.I. Sorokin, B.P. Sobolev, P.P. Fedorov // *Solid State Ionics.* – 1989. – Vol. 31. – P. 253-268.

37. Varsamis C.P. Structure of fast-ion-conducting AgI-doped borate glasses in bulk and thin film forms / C.P. Varsamis, E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 60, № 6. – P. 3885 -3898.
38. Owens B.B. Identifying Defects in Li-Ion Cells Using Ultrasound Acoustic Measurements/ B.B. Owens // *J Electrochem Society*. –1970. – Vol. 117. – P. 1576.
39. Wright P.V. An anomalous transition to a lower activation energy for dc electrical conduction above the glass-transition temperature / P.V. Wright // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1976. – Vol. 14. – P. 955-957.
40. Armand M. Polymer solid electrolytes - an overview / M. Armand // *Solid State Ionics*. – 1983. – Vol. 9–10. – P. 745-754.
41. Hibma T. Phase diagram of the partly filled 2D-hexagonal sublattice of conduction ions in compounds based on  $\text{AgCrS}_2$  / T. Hibma, P. Brüesch, S. Strässler // *Solid State Ionics*. – 1981. – Vol. 5. – P. 481-484.
42. Blonsky P.M. Complex formation and ionic conductivity of polyphosphazene solid electrolytes / P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P. Austin, H.R. Allcock // *Solid State Ionics*. – 1986. – Vol. 18-19 . – P. 258-264.
43. Nilges T. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors / T. Nilges, A. Pfitzner // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2005. – Vol. 220. – P. 281–294.
44. Kuhs W.F. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // *Mat. Res. Bull.* – 1979. – Vol. 14, № 2. – P. 241-248.
45. Kuhs W.F. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal=Cl, Br, I) / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // *Mat. Res. Bull.* – 1976. – Vol.11, №9. – P.1115-1124.
46. Kuhs W. The crystal structure of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , a new superionic conductor / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // *Acta Cryst.* – 1978. – Vol. B 34. – P.64–70.
47. Haznar A. X-ray study of the superionic phase transition in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  / A. Haznar, A. Pietraszko, I.P. Studenyak // *Solid State Ionics*. –1999. – Vol. 119. – P. 31-36.

48. Gagor A. Diffusion paths formation for  $\text{Cu}^+$  ions in superionic  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  single crystals studied in terms of structural phase transition / A. Gagor, A. Pietraszko, D. Kaynts // J. Solid State Chem. – 2005. – Vol. 178. – P. 3366-3375.
49. Gagor A. Structural phase transitions and their influence on  $\text{Cu}^+$  mobility in superionic ferroelastic  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  single crystals / A. Gagor, A. Pietraszko, M. Drozd, M. Polomska, D. Kaynts // Mat. Sci., Poland. – 2005. – Vol. 24. – P. 237-243.
50. Студеняк И.П. Фазовые переходы в монокристаллах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  / И.П. Студеняк, Р.А. Вайткус, В.С. Дьордяй, А.П. Кеженис, А.П. Микученис, В.В. Панько, Д.Ш. Ковач, В.А. Стефанович, А.С. Орлюкас, А.Н. Борец, В.Ю. Сливка // Физ. тверд. тела. – 1986. – Т.28, №3. – С. 2555-2557.
51. Панько В.В. Влияние условий получения на свойства кристаллов  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  / В.В. Панько, И.П. Студеняк, В.С. Дьордяй, Д.Ш. Ковач, А.Н. Борец, Ю.В. Ворошилов // Неорг. материалы. – 1988. – Т.24, №1. – С. 120-123.
52. Beeken R.B. Electrical conductivities of the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$  and the  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) argyrodites / R.B. Beeken, J.J. Garbe, J.M. Gillis, N.R. Petersen, B.W. Podoll, M.R. Stoneman // J. Phys. Chem. Solids. – 2005. – Vol.66. – P. 882-886.
53. Beeken R.B. Cation mobility in the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) argyrodites / R.B. Beeken, J.J. Garbe, N.R. Petersen // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1261–1264.
54. Beeken R.B. Electrical properties of  $\text{Ag}_6\text{PSe}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) argyrodites / R.B. Beeken, J.J. Garbe, N.R. Petersen, M.R. Stoneman // J. Phys. Chem. Solids. – 2004. – Vol. 65. – P. 1011–1014.
55. Студеняк И.П. Температурные изменения диэлектрических и оптических свойств в области фазовых переходов в супериониках-сегнетоэластиках  $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{Hal}$  / И.П. Студеняк, Д.Ш. Ковач, А.С. Орлюкас, Е.Т. Ковач // Изв. АН: сер.физ. – 1992. – Т.56, №10. – С.86-93.
56. Сливка А.Г. Влияние температуры и гидростатического давления на диэлектрические и рефрактометрические параметры суперионного кристалла  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  / А.Г. Сливка, И.П. Студеняк, Д.Ш. Ковач, Е.И. Герзанич, А.Н. Борец // УФЖ. – 1985. – Т. 30. – С. 1212-1215.

57. Fiechter S. Vapour growth of argyrodite-type ionic conductors  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  / S. Fiechter, J. Eckstein, R. Nitsche // *J. Cryst. Growth.* – 1983. – Vol. 61, № 2. – P. 275–283.
58. Fiechter S. Surface morphology and growth mechanisms of argyrodite-type  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  crystals / S. Fiechter, J. Eckstein, W. Enkevort, J. Binsma // *Cryst. Res. Technol.* – 1983. – Vol. 18, № 7. – P. 881–887.
59. Fiechter S. Thermochemical data of argyrodite-type ionic conductors:  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal= Cl, Br, I) / S. Fiechter, E. Gmelin // *Thermochimica Acta.* – 1985. – Vol. 85. – P. 155–158.
60. Fiechter S. Thermochemical data and phase transition of argyrodite-type ionic conductors  $\text{Me}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  and  $\text{Me}_7\text{PS}_6$  (Me= Cu, Ag; Hal= Cl, Br, I) / S. Fiechter, E. Gmelin // *Thermochimica Acta.* – 1985. – Vol. 87. – P. 319–334.
61. Patel P. Ag – As – Se glasse / P. Patel, N. Kreidl // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1975. – Vol. 58, № 5-6. – P. 263-268.
62. Борисова З.У. Особенности стеклообразования в системе серебро-мышьяк-селен / З.У. Борисова, Т.С. Рыкова // *Физ. и хим. стекла.* – 1977. – Т.3, № 6. – С. 585-589.
63. Казакова Е.А. Стеклообразование в системе мышьяк-сера-серебро / Е.А. Казакова, З.У. Борисова // *Физ. и хим. стекла.* – 1980. – Т.6, №4. – С. 389-394.
64. Поторий М.В. Получение и исследование физико-химических свойств тройных селенидов, образующихся в системах  $\text{Me-B}^5\text{-Se}$ : Автореф. дис. канд. хим. наук. – Львов, 1980. – 31 с.
65. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла / З.У. Борисова. – Изд-во Ленинградского ун-та, 1983. – 344 с.
66. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах / Г.З. Виноградова. – М., Наука, 1984. – 176 с.
67. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 556 с.
68. Popescu M.A. Non-Crystalline Chalcogenides / M.A. Popescu. – Kluwer Academic Publishers, 2000. – 377 p.

69. Захаров В.П. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии / В.П. Захаров, В.С. Герасименко. – К.: Наукова думка, 1976. – 280 с.
70. Lukovsky G. Intermediate range order in amorphous solids / G. Lukovsky, F. Galeener // J. Non-Cryst. Solids. – 1980. – Vol. 35-36, № 2. – P. 1209-1214.
71. Боровский И.Б. EXAFS – спектроскопия – новый метод структурных исследований / И.Б. Боровский, Р.В. Ведринский, В.Л. Крайзман, В.П. Савченко // УФН. – 1986. – Т.149, № 2. – С. 275-324.
72. Mastelaro V. Structure of the Ag – As- Se chalcogenide glasses: the  $As_5Se-Ag_2-Se$  line / V. Mastelaro, S. Benazeth, H. Dexpert, A. Ibanez, R. Ollitrault-Fiecher // J. Non-Gryst. Solids. –1992. – Vol. 151, № 1-2. – P. 1-12.
73. Борисова З.У. Серебросодержащие халькогенидные стекла как твердые электролиты / З.У. Борисова, А.В. Богданов, Е.А. Казакова, Т.С. Рыкова, И.А. Соколов // Физ. и хим. стекла. – 1982. – Т.8, № 5. – С. 578- 581.
74. Жабрев В.А. Исследование диффузии и электропроводности в халькогенидных стеклах, содержащих серебро / В.А. Жабрев, Е.А. Казакова // Физ. и хим. стекла. – 1982. – Т.8, №1. – С. 51- 55.
75. Itoh M. Electronic structures of Ag (Cu) – As – Se glasses / M. Itoh // J. Non-Gryst. Solids. – 1997. – Vol. 210, № 2-3. – P.178-186.
76. Kozicki M. Mass transport in chalcogenide electrolyte films-materials and applications / M. Kozicki, M. Mitkova // J. Non-Gryst. Solids. – 2006. – Vol. 352, № 6-7. – P. 567-577.
77. Arai K. Electrical properties of silver doped As–Se glasses /K. Arai, T. Kuwahata, H. Namikawa, S. Saito // Jap. J. Appl. Phys. – 1972. – Vol. 11, № 8. – P.1080 - 1089.
78. Коломиец Б.Т. Влияние примесей на электрические и оптические свойства стеклообразного селенида мышьяка / Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедева, Н.А. Рогачев // ФТП. – 1974. – Т. 9, № 3. – С. 545-549.
79. Shimakawa K. Influence of silver additive on electronic and ionic natures in amirphous  $As_2Se_3$  / K. Shimakawa, S. Nitta, M. Mori // Phys. Rev. B. – 1978. – Vol. 18, № 8. – P. 4348 -4354.

80. Kaga H. Ultrasonic Properties of Pure and Ag-Doped Amorphous Chalcogenides ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) / H. Kaga, S. Kashida, S. Umehara // J. of Phys. Soc. J. – 1978. – Vol. 44, №4. – P. 1208-1215.
81. Венгер Е.Ф. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение / Е.Ф. Венгер, А.А. Мельничук, А.В. Стронский. – Киев.: Академперіодика, 2007. – 283 с.
82. Борисова З.У. Серебросодержащие халькогенидные стекла. Стеклообразные твердые электролиты / З.У. Борисова, А.В. Богданова, Е.А. Казакова, Т.О. Рыкова, И.А. Соколов // В кн.: Стеклообразное состояние. – Л., Наука, 1983. – С. 202-204.
83. Tomova R. Ion-selective membranes based on chalcogenide glasses / R. Tomova, R. Stoycheva-Topolova, A. Buroff // J. of Optoelektronics and Advanced Materials. – 2005. – Vol.7, №3. – P. 1399-1406.
84. Сарсембинов Ш.Ш. Физические основы модификации электронных свойств некристаллических полупроводников / Ш.Ш. Сарсембинов, О.Ю. Приходько, С.Я. Максимова. – Алматы. Изд-во “Казак университеті”, 2005. – 341 с.
85. Ivanov-Schits A.K. Specific features of ionic transport in nonstoichiometric fluorite-type  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R}=\text{La-Lu}$ , Y, Sc) phases / A.K. Ivanov-Schits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev // Solid State Ionics. – 1990. – Vol. 37, № 2-3. – P.125-137.
86. Miyatani S. Ionic Conductivity in Silver Chalcogenides / S. Miyatani // J. of Phys. Soc. J. – 1981. – Vol. 50, №10. – P. 3415 – 3418.
87. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии / Л.М. Ковба. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
88. Louër D. Indexing with the successive dichotomy method, DICVOL04 / Louër D. // Materials Structure. – 2004, Vol. 11(2) . – P. 79.
89. Louër D. Powder pattern indexing and the dichotomy algorithm / Louër D. // Z. Kristallogr. Suppl. – 2007. – Vol. 5, № 26. – P. 191-196.
90. Пат. 120661 Україна МПК C30B 9/00, C30B 13/00, C30B 13/04 (2006.01). Спосіб вирощування твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину / А.І., Погодін, О.П. Кохан, А.М.



- Соломон, В.Ю. Ізай, І.П. Студеняк; заявник і власник патенту ДВНЗ “УжНУ”. – № u201705597, заявл. 06.06.17; опубл. 10.11.17, Бюл. №21.
91. Пат. 131035 Україна МПК С30В 9/00 С30В 13/00 С30В 13/04 (2006.01). Спосіб вирощування твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину / А.І. Погодін, О.П. Кохан, М.Й. Філеп, І.П. Студеняк; заявник і власник патенту ДВНЗ “УжНУ”. – № u201805688, заявл. 22.05.18; опубл. 10.01.19, Бюл. №1.
92. Пат. 141400 Україна МПК С30В9/00, С30В13/00, С30В13/04 (2006.01) Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину/ А.І. Погодін, О.П. Кохан, А.М. Соломон, В.Ю. Ізай, І.П. Студеняк; заявник і власник патенту ДВНЗ “УжНУ”. – № u201908815, заявл. 22.07.19; опубл. 10.04.20, Бюл. №7.
93. McCusker L.B. Rietveld refinement guidelines/ L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi // J. Appl. Crystallogr. – 1999. Vol. 32, P. 36-50.
94. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data / A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo та ін. // J. Appl. Crystallogr. – 2013. – Vol. 46. – P. 1231–1235.
95. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – Москва: Наука, 1969. – 395 с.
96. Берг Л.Г. Практическое руководство по термографи / Л.Г. Берг, Н.П. Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г. Цуринов. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1967. – 219 с.
97. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – Москва: Изд-во физ.-мат. лит, 1961. – 863 с.
98. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников / Я.С. Уманский. – Москва: Металлургия, 1969. – 496 с.
99. Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм; пер. с англ. / Г. Липсон, Г. Стипл. – М.: Мир, 1972. – 384 с.

100. Structure determination from powder diffraction data / W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher. – OUP, 2006. – 358 p.
101. Kraus W. Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Crystallogr. –1996. – Vol. 29, Part 3.– P. 301-303.
102. EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution / A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli та ін. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – № 32. – С. 339–340.
103. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках / Ю.И. Головин // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 12. – С. 2113-2142.
104. ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 Металлы и сплавы. Измерения твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения. – 2007.
105. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater Res. – 1992. – Vol. 7,- № 6. – P. 1564 -1583.
106. Oliver W.C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater Res. – 2004, Vol.19, № 1. – P. 3-20.
107. ISO group TC 164/SC 3/WG1 and ASTM E28.06.11. ISO/DIS 14577 - 1, 2 and 3.
108. Basu S. On the determination of spherical nanoindentation stress–strain curves / S. Basu, A. Moseson, M. Barsoum // J. Mater. Res. – 2006. –Vol. 21.– P. 2628 – 2637.
109. Asif S.A. Quantitative imaging of nanoscale mechanical properties using hybrid nanoindentation and force modulation / S.A. Asif, K.J. Wahl, R.J. Colton, O.L. Warren // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90. – P. 1192.
110. Погодін А.І. Синтез, вирощування та структурні дослідження монокристалів  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та твердих розчинів на їх основі / А.І. Погодін, М.Й. Філеп, М.М. Лучинець, О.О. Ямковий, О.П. Кохан, І.П. Студеняк //

Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2018. – № 43. – С. 9-14.

111. Nabarro F.R.N. The size effect in microindentation / F.R.N. Nabarro, S. Shrivastava, S.B. Luyckx // *Phil. Magazine*. – 2006. – Vol. 86, № 25-26. – P. 4173-4180.

112. Мощенок В. И. Размерный эффект в значениях твердости материалов / В. И. Мощенок, И. В. Дощечкина, А. А. Ляпин // *Вестн. ХНАДУ*. – 2008. – № 41. – С. 71-76.

113. Lofaj F. The effects of tip sharpness and coating thickness on nanoindentation measurements in hard coatings on softer substrates by FEM/ F. Lofaj, D. Nemeth // *Thin Solid Films*. – 2017. – Vol. 644. – P. 173-181.

114. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности / Ю.И. Головин. – М.: Машиностроение, 2009. – 312 с.

115. Трунов М.Л. Исследование времязависимого механического поведения материалов при испытаниях на нанотвердость / М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб // *ЖТФ*. – 2007. – Т.77, № 10. – С. 56- 63.

116. Johnson K.J. Contact mechanics / K.J. Johnson. – Cambridge: Univ. Press. – 1985. – 510 p.

117. Ashby M.F. The deformation of plastically non-homogeneous materials / M.F. Ashby // *Philos. Mag*. – 1970. – Vol. 21. – P. 399-424.

118. Gao H. Mechanism Based Strain Gradient Plasticity - I. Theory / H. Gao, Y. Huang, W.D. Nix, J.W. Hutchinson // *J. Mech. Phys. Solids*. – 1999. – Vol. 47. – P. 1239-1263.

119. Nix W.D. Indentation Size Effects in Crystalline Materials: A Law for Strain Gradient Plasticity/ W.D. Nix, H. Gao // *J. Mech. Phys. Solids*. – 1998. – Vol. 46, № 3. – P. 411-425.

120. Begley M.R. The mechanics of size-dependent indentation / M.R. Begley, J.W. Hutchinson // *J. Mech. Phys. Solids*. – 1998. – Vol. 35, № 9. – P. 2049-2068.

121. Zong Z. Indentation Size Effects in the Nano- and Microhardness of FCC Single Crystal Metals / Z. Zong, J. Lou, O.O. Adewoye, A.A. Elmustafa, F. Hammad, W.O. Soboyejo // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 434. – P. 178–187.
122. Brown L.M. Transition from laminar to rotational motion in plasticity / L.M. Brown // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. – 1997. – Vol. 355, № 1731. – P. 1979-1990.
123. Бугаенко Л.Г. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации / Л.Г. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко // *Вестник Моск. Ун-та, сер.2. Химия*, 2008. – Т. 49, № 6. – С. 363-384.
124. Lubenets S.V. Micromechanical properties of single crystals and polycrystals of pure  $\alpha$ -titanium: anisotropy of microhardness, size effect, effect of the temperature (77–300 K) / S.V. Lubenets, A.V. Rusakova, L.S. Fomenko, V.A. Moskalenko // *Low Temperature Physics*. – 2018. – Vol. 44. – P. 73 – 80.
125. Pogodin A.I. Synthesis, growth and structural properties of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  solid solutions / A.I. Pogodin, M.M. Luchynets, M.Y. Filep, O.P. Kokhan I.P. Studenyak // *Uzhhorod National University: Ser. Physics*. – 2019. – P. 7–13.
126. House J.E. *Inorganic Chemistry*. 2nd Edition / J.E. House. – Academic Press., Elsevier, 2012. – 848 p.
127. Orazem Mark E. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* / Mark E. Orazem, B. Tribollet. - John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. New Jersey, 2008. – P. 518.
128. Studenyak I.P. Structural and impedance studies of copper-enriched  $(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{SiS}_5\text{I}$ -based ceramics / I.P. Studenyak, A.I. Pogodin, I.A. Shender, S.M. Bereznyuk, M.J. Filep, O.P. Kokhan, P. Kopcansky // *Semicond Phys Quantum Electron Optoelectron*. – 2020. – Vol. 23, №3. – P. 260-266.
129. Studenyak I.P. Preparation and electrical conductivity of  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{SiS}_5\text{I}$ -based superionic ceramics / I.P. Studenyak, A.I. Pogodin, I.A. Shender, S.M. Bereznyuk, M.J. Filep, O.P. Kokhan, P. Kúš // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 854, №157131.
130. Studenyak I.P. Electrical properties of copper- and silver-containing superionic  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  mixed crystals with argyrodite structure / I.P. Studenyak, A.I.

Pogodin, V.I. Studenyak, V.Yu. Izai, M.J. Filep, O.P. Kokhan, M. Kranjčec, P. Kúš // Solid State Ionics. – 2020. – Vol. 345, №115183.

131. Huggins R.A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review/ R.A. Huggins // Kiel, Germany. – 2002. – P. 300-313.

132. Bartenev G.M. Relaxation Processes in Glassy Systems / G.M. Bartenev, D.S. Sanditov. – Novosibirsk: Nauka, 1986.

133. Биланич В.С. Высокотемпературный релаксационный переход в халькогенидах мышьяка / В.С. Биланич, А.А. Горват // Физ. и хим. стекла. – 1998. – Т. 24, №6. – С. 825-829.

134. V.S. Bilanych. Internal friction in superionic materials of  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$  system / V.S. Bilanych, R.Y. Buchuk, I.I. Makauz, I.P. Studenyak // *3<sup>rd</sup> Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems"* 26-27.XI.2010, Ukraine, Uzhgorod, p. 40.

135. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / ред. В.С. Постников // Каунаський політехнічний інститут, Каунас, 1974. – 364 с.

136. Биланич В.С. Внутреннее трение в стеклообразных полупроводниках системы Ge–As–Se / В.С. Биланич, В.Б. Онищак, И.И. Макауз, В.М. Ризак // Физика твердого тела. – 2010. – Т.52 (9) . – С. 1698-1706.

137. Андреев И.В. Высокотемпературное внутреннее трение бесщелочных боратных стекол / И.В. Андреев, Ю.С. Балашов, В.А. Ломовской // Физ. и хим. стекла. – 1984. – Т.10, №3. – С. 296-300.

138. Physical Acoustics: Principles and Methods, Ed. By W. P. Mason, Vol. 3, Part A: The Effect of Imperfections (Academic, London, 1966; Mir, Moscow, 1969).

139. Скрицкий В.Л. Температурные зависимости упругих свойств в суперионных монокристаллах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  / В.Л. Скрицкий, В.Д. Валявичюс, В.И. Самуленис, И.П. Студеняк, Д.Ш. Ковач, В.В. Панько // ФТТ. – 1989. – Т.31, №7. – С. 234-236.

140. Studenyak I.P. Fundamental optical absorption edge and exciton-phonon interaction in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  superionic ferroelastic / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, Gy. S.

Kovacs, V.V. Panko, Yu.M. Azhnyuk, I.D. Desnica, O.M. Borets, Yu.V. Voroshilov // *Materials Science and Engineering: B.* – 1998. – Vol. 52, №2. – P. 202-207.

141. Студеняк И.П. Край поглощения и фазовые переходы в суперионных кристаллах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal= Br, I) / И.П. Студеняк, Д.Ш. Ковач, В.В. Панько, Е.Т. Ковач, А.Н. Борец // *Физ. тверд. тела.* – 1984. – Т. 26, № 9. – С. 2598–2602.

142. V.S. Bilanych. Internal friction of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystals /V.S. Bilanych, N.D. Baisa, V.M. Rizak, I.M. Rizak, and V.M. Holovey // *Physics of the Solid State* . – 2003. – Vol. 45. – P. 82-86.

143. Гриднев С.А. Сегнетоэластики-новый класс кристаллических твердых тел/ С.А. Гриднев // *Сорос. образ. ж.* – 2000. – Т.6, №8. – С.100-107.

144. Осипьян Ю.А. Экспериментальное наблюдение влияния света на пластическую деформацию сульфида кадмия / Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко // *Письма в ЖЭТФ.* – 1968. – Т. 7, №4. – С. 130-134.

145. Мдиванян Б.Э. О корреляции фотопластического и фотовольтаического эффектов в монокристаллах  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$  / Б.Э. Мдиванян, Ю.А. Осипьян, М.Ш. Шихсаидов // *ФТТ.* – 1988. – Т. 30, № 5. – С. 1311-1318.

146. Осипьян Ю.А. Отрицательный фотопластический эффект в сульфиде кадмия / Ю.А. Осипьян, М.Ш. Шихсаидов // *ФТТ.* – 1973. – Т.15, №12. – С. 3711-3712.

**Додаток А**

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

**ТА ВІДОМОСТІ ПРО**

**АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ 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. Bilanych V.S., Skubenych K.V., Kranjčec M., Studenyak I.P. 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.

### АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.

2. 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.

3. Skubenych K., Bilanych V., Studenyak I. 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.

4. Бендак А.В., Біланич В.В., Скубенич К.В., Студеняк І.П. 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.

5. Bendak A.V., Bilanych V.V., Skubenych K.V., Bilanych V.S., Studenyak I.P.



- 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.
6. Bendak A., Skubenych K., Pogodin A., Bilanych V., Studenyak I. 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.
  7. Shender I., Skubenych K., Babilya M., Pogodin A., Bilanych V., Suslikov L., Studenyak I. 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.
  8. 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.