

УДК 538.951, 531.7

PACS 61.43.Fs, 62.25.+g, 68.60.Bs, 81.07.-b

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.58-67

В.В. Біланич<sup>1</sup>, А.В. Бендак<sup>1</sup>, В.Ю. Ізай<sup>1</sup>, К.В. Скубенич<sup>1</sup>,  
В.І. Феделеш<sup>1</sup>, F. Lofaj<sup>2</sup>, І.П. Студеняк<sup>1</sup>, В.С. Біланич<sup>1</sup>, В.М. Різак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

<sup>2</sup>Institute of Materials Research of SAS, Kosice, Slovak Republic

e-mail: vvbilanych@gmail.com

## ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУПЕРІОННИХ КРИСТАЛІВ ТА ПЛІВОК $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ МЕТОДОМ МІКРО- ТА НАНОІНДЕНТУВАННЯ

Досліджено зміну твердості  $H$  та модуля Юнга  $E$  монокристалів та плівок  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  у залежності від глибини занурення індентора Берковича. Вимірювання  $H$  і  $E$  проводили при температурі 295 К у режимі гармонічної модуляції лінійно зростаючого навантаження на індентор. Зміни числових значень  $E$  і  $H$  досліджених монокристалів у залежності від глибини відбитку у нано- і мікро-областях проінтерпретовані у рамках моделі деформаційного градієнта. Виявлено зменшення мікротвердості плівок типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{BrI}$  при зростанні вмісту міді, яке обумовлене наносепарацією з утворенням електропровідних кластерів та дендритів.

**Ключові слова:** нано- і мікроіндентування, суперіонні матеріали,  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ , дислокації, твердість, розмірний ефект індентування, модель пластичності градієнта напруженості.

### Вступ

Завдяки високій іонній провідності кристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  представляють як практичний інтерес, зокрема, для твердотільної іоніки, так і науковий інтерес як матеріали з суперіонним та сегнетоеластичним фазовими переходами. [1-3]. При виготовленні нанокомпозитів та плівок на основі вказаних суперіонних кристалів важливою є інформація про їх фізичні параметри в субмікро- та нанооб'ємах і тонких шарах.

Відомо, що при зменшенні області зондування твердого тіла (<100 нм) його фізичні параметри будуть наближатися до гранично можливих теоретичних [4]. Ефективним методом вивчення таких явищ є мікро- та наноіндентування матеріалів під дією гармонічно модульованого навантаження [5].

Метою даної роботи було дослідження змін нанотвердості та модуля Юнга монокристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  та плівок від гли-

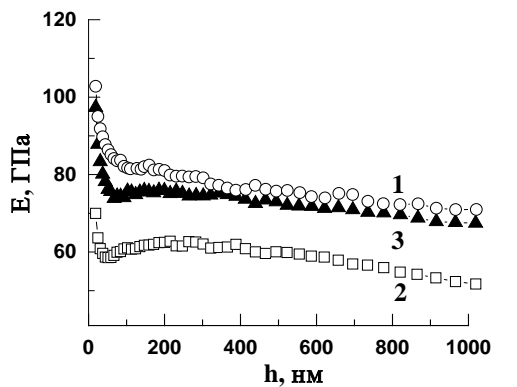
бини відбитку, а також змін твердості вказаних матеріалів з різним хімічним складом.

### Методика експерименту

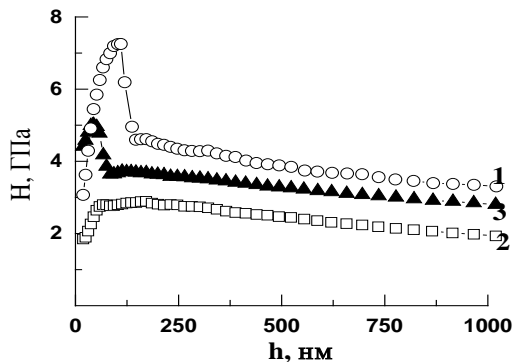
Для вимірювання нанотвердості були використані монокристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , вирощені методами Бріджмена-Стокбаргера (Б-С) та газотранспортних реакцій (ГТР), а також тонкі плівки на основі сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . Плівки отримували методом неактивного магнетронного розпилення. Для отримання плівок з різним вмістом міді, було використано систему, в якій скляна підкладка рухалася під час напилення по відношенню до двох нерухомих мішеней, в одній з яких була чиста мідь, в іншій – сполука  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . Таким чином, було отримано плівки товщиною  $d=1$  мкм, співвідношення хімічних елементів у яких неперервно змінювалося у певному концентраційному діапазоні. Хімічний склад плівок було визначено за допо-

могою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX).

Вимірювання  $E$  і  $H$  даних суперіонних матеріалів проводили за допомогою наноіндентометра моделі NHT-TTX з CSM Instruments при температурі 295 К. У процесі наноіндентування випробувальне навантаження  $F_1$  на індентор змінювали в діапазоні 0 - 100 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. У результаті зміна в часі результуючого навантаження на індентор описується виразом:



a.



б.

Рис. 1. Залежності модуля Юнга (а), твердості (б) кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  від глибини занурення індентора. 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).

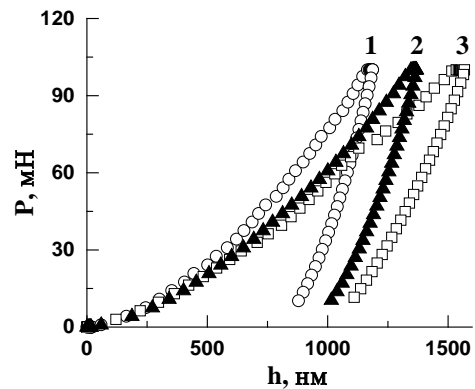
$$F = \frac{dF}{dt} \cdot t + F_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (1)$$

де  $\frac{dF}{dt} = 0.05$  мН/с;  $\omega = 2\pi f$ ;  $F_0 = 1$  мН;  $f = 20$  Гц.

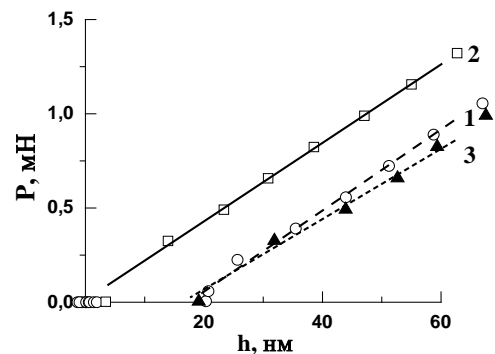
Вимірювання мікротвердості тонких плівок на основі сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  проводили з допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 при кімнатній температурі.

### Результати та їх обговорення

На рис. 1. (а, б) наведені залежності модуля Юнга  $E$  (indentation modulus) та твердості  $H$  (indentation hardness) кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  у широкому інтервалі змін глибини (displacement) занурення індентора. При наноіндентуванні виміряні числові значення  $E$  і  $H$  характеризують локальні механічні параметри зразка, які будуть залежати від величини області наноконтакту. Із рис. 1.а,б видно, що



a.



б.

Рис. 2. (а) - “P-h” – діаграми кристалів при навантаженні силою 100 мН протягом 10с, (б)- лінійна апроксимація початкової ділянки “P-h” діаграми.

найбільш значні зміни механічних параметрів досліджених кристалів проходять в інтервалі  $h=20$  нм-150 нм.

При  $h > 150$  нм  $E$  і  $H$  монотонно зменшуються. При зміні сили навантаження на індентор за формулою (1) у процесі неперервного індентування розмір області

наноконтакту  $R$  змінюється від атомного до мікроскопічного. Внаслідок цього проходить деформування кристалів на різних структурних рівнях.

Ефекти зміни механічних характеристик кристалів при зміні  $h$  (рис. 1), отже і зміні  $R$ , відображають розмірні ефекти у досліджених матеріалах [6]. Відомо, що при зменшенні області наноконтакту нижче 100 нм у твердих тілах відбувається зростання  $E$  і  $H$ , а також наближення співвідношення  $\sigma/E$  до теоретичної межі міцності ідеальної кристалічної ґратки ( $\sigma/E \approx 0.1$ ),  $\sigma$  – механічна напруга [5]. З рис 1.а, б видно що при  $h \leq 120$  нм спостерігається зростання  $E$  і  $H$  кристалів, а на залежності  $H(h)$  присутній максимум нанотвердості. Вказані особливості пов'язані з утворенням різних деформаційних зон у приконтактній області, міграцією структурних дефектів і, як наслідок, зміни механізмів деформування кристалу по мірі заглиблення індентора. Зокрема, під гострим індентором в досліджуваних матеріалах виникають такі області деформації, як: гідростатична зона, градієнтна зона, пружнопластична зона, пружна зона [7]. 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 2.а наведені “ $P-h$ ” діаграми наноіндентування кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  при прикладанні максимального навантаження  $P_m$  на індентор протягом 10с. За максимальними значеннями глибини відбитків  $h_{max}$  та величиною  $dP/dh$  на початковому етапі розвантаження індентора із “ $P-h$ ” діаграм були визначені числові значення твердості та модуля Юнга досліджених кристалів (таблиця). Як видно з таблиці,  $E$  і  $H$  кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (ГТР) майже у 2 і 1,5 рази відповідно перевищують ці параметри для кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (Б-С). Параметри  $E$  і  $H$  кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (ГТР), також є вищими від аналогічних параметрів кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (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'язана 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. 2б 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 [8],

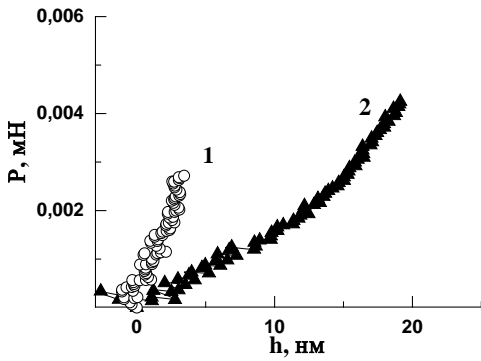
$$P = \frac{4}{3} \cdot E_R \cdot \sqrt{rh^3} \quad (2)$$

яка (в теорії механічного контакту ідеальних пружних тіл - теорії Герца) свідчить про чисто пружний характер деформації [9]. У формулі (2)  $E_R$  – приведений модуль Юнга  $1/E_R = (1 - \nu_s^2)/E_s + (1 - \nu_i^2)/E_i$ ,  $r$  – радіус при вершині індентора,  $\nu$  і  $E$  коефіцієнт Пуассона та модуль Юнга досліджуваного матеріалу (s) та індентора (i). На рис.3 наведені ділянки “ $P-h$ ” діаграм в області сил навантаження на індентор 0-5 мкН та результати їх апроксимації з допомогою формули (2). З рисунків видно, що у даній області  $P$  залежність  $P(h)$  добре апроксимується формулою Герца.

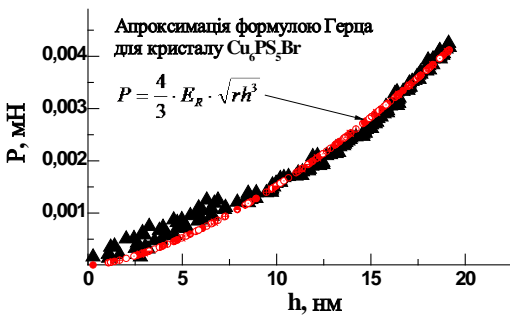
Можна допустити, що максимальна величина  $h$ , для якої виконується співвідношення (2) визначає товщину зони гідростатичного стиску. У багатьох кристалах у цій зоні під індентором проходять фазові переходи [10]. “Гладка” форма  $P=F(h)$  діаграм для досліджених кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  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

Механічні параметри кристалів Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I) за результатами наноіндентування

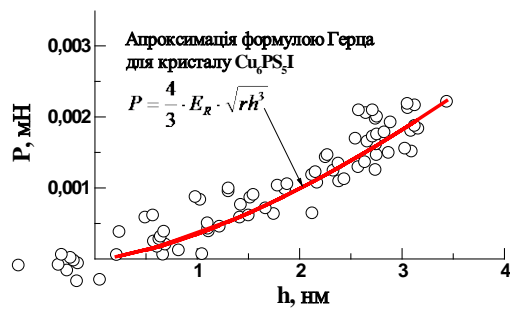
	склад	ІН, GPa 10 s	ІЕ, GPa 10 s	ІН, GPa 100 s	ІЕ, GPa 100 s	ІН, GPa h=250nm	ІЕ, GPa h=250nm	ІН <sub>max</sub> , GPa	h <sub>max</sub> , nm
1.	Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> I - ГТр	3,316	69,954	3,19	73,984	4,35	79,60	7.13	95
2.	Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> I - Брд	2,078	32,657	1,738	27,6	2,79	61,54	5.10	45
3.	Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br ГТр	2,421	56,475	1,905	47,771	3,57	75,14	2.81	64
4.	Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> I - плівка	2,226	75,406	2,045	74,689	1,36	45,38	-	-



a.



б.



в.

Рис. 3. “P-h” діаграми кристалів Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I ГТр (1) і Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br ГТр (2) у нанообласті (а) та їх апроксимація в моделі Герца (б, в).

напруга б 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 Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I) проходить також рух і утворення точкових дефектів. В подальшому пластична деформація має дислокаційний механізм. Зменшення твердості кристалів Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I) при зростанні глибини відбитку до мікрометричних розмірів можна проінтерпретувати в рамках моделі деформаційного градієнта (MSG) [11-14]. Згідно моделі MSG індентування супроводжується утворенням кругових петель геометрично необхідних дислокацій (GND [11]) с векторами Бюргерса, нормальними до плоскої поверхні кристалу [13]. Утворення таких дислокацій призводить до деформаційного зміцнення кристалу.

Згідно цієї моделі залежність Н(h) повинна описуватися формулою [15]:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (3)$$

де Н - твердість для заданої глибини відбитку h; H<sub>0</sub> – незалежна від h твердість, а h\* - характерна глибина відбитку.

Тоді (згідно MSG-моделі) Н<sup>2</sup> повинна лінійно залежати від h<sup>-1</sup>. Для перевірки виконання співвідношення (3) для кристалів Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I) експериментальні залежності Н(h) були побудовані в координатах “Н<sup>2</sup> – h<sup>-1</sup>” (рис. 4). З рис. 4 видно, що залежність Н(h) добре апроксимується формулою (3) в інтервалі h ≥ 600 nm. Тобто в цьому інтервалі (мікрообласть) реалізується дислокаційний механізм пластичної деформації (згідно моделі MSG). В перехідній 150 нм – 600 нм (від нано- до мікро-) області, імовірно, реалізується змішаний механізм пластичної деформації. Її утво-

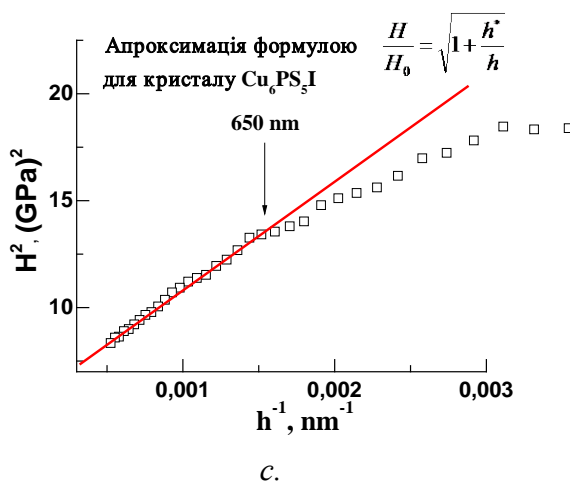
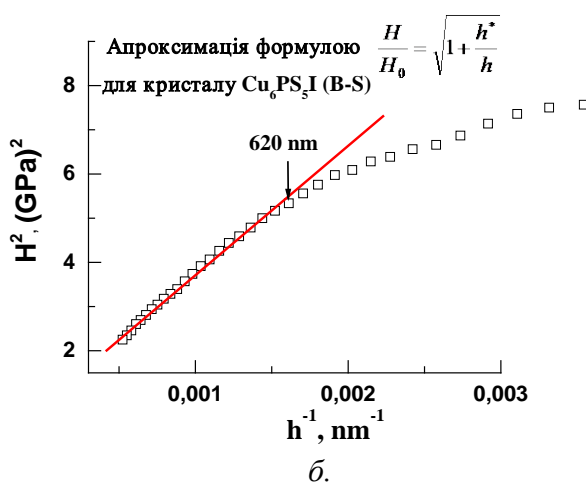
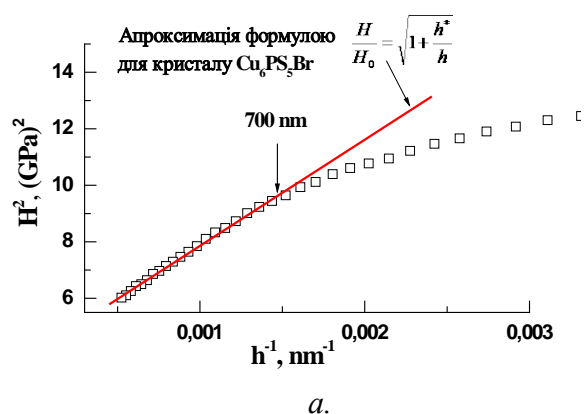


Рис. 4. Апроксимація розмірних ефектів ( $H=F(h)$ ) у моделі градієнтних деформацій у мікрообласті.

рення відбувається як за рахунок руху точкових дефектів так і дислокацій.

### Плівки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$

На рис.5 наведені залежності  $H$  і  $E$  для плівки  $\text{Cu}_{6.43}\text{P}_{1.15}\text{S}_{4.64}\text{I}_{0.83}$ . З рис.5 видно, що залежності  $H(h)$  і  $E(h)$  для плівки суттєво відрізняються від аналогічних

залежностей для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  (рис. 1а, б). В інтервалі  $h=20\text{nm}-150\text{nm}$

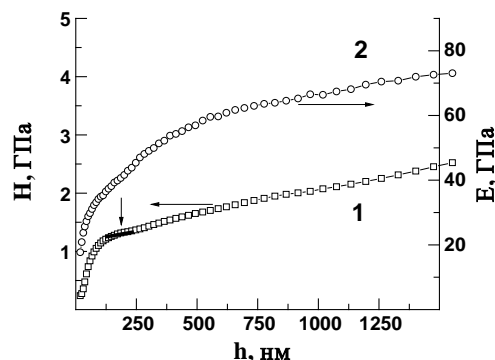


Рис. 5. Залежності твердості (1.) і модуля Юнга (2.) плівки  $\text{Cu}_{6.43}\text{P}_{1.15}\text{S}_{4.64}\text{I}_{0.83}$  від глибини занурення індентора.

спостерігається сильне зростання параметрів  $H$  і  $E$ . В подальшому ( $h \geq 150$  nm) ці параметри зростають менш інтенсивно. Для пояснення залежностей  $H(h)$  і  $E(h)$  можна використати модель м'якої тонкої плівки на жорсткій підкладці. У такій конфігурації пружна підкладка більше впливає на контактну жорсткість (а, отже, і на модуль Юнга), ніж на нанотвердість [8]. Під час зростання навантаження на індентор, деформаційні зони у області наноконтакту поширюються вглибину плівки і через деякий час можуть досягнути підкладки. Тоді числові значення  $H$  і  $E$  будуть визначатися механічними властивостями плівки і підкладки. Було показано, що у м'яких плівках на залежності  $H(h)$  можна виділити область числових значень нанотвердості, які характеризують механічні властивості плівок [16]. З рис. 5 видно, що такі значення  $H$  знаходяться в інтервалі 150 - 250 nm. Швидке зростання параметрів  $H$  і  $E$  в інтервалі  $h=20\text{nm}-150\text{nm}$ , очевидно, пов'язане з поетапним утворення деформаційних зон під індентором [7]. В інтервалі 150 -250 nm проходить зростання величини та просування зон локальних деформацій в глибину плівки. У цій області  $H(h) \approx \text{const}$  і виконується умова  $h \leq 0.25 d$ , тобто вимірне значення  $H$  є параметром плівки.

На відміну від кристалів, при зростанні  $h \geq 250$  nm для плівки  $\text{Cu}_{6.43}\text{P}_{1.15}\text{S}_{4.64}\text{I}_{0.83}$  спостерігається зростан-

ня залежності  $H(h)$ , що свідчить про досягання деформаційними зонами підкладки.

Отже, при  $h \geq 250$  нм пружна підкладка вносить значний вклад у жорсткість системи “плівка-підкладка” при взаємодії з індентором.

На рис. 6. наведена концентраційна зміна мікротвердості плівок на основі сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{BrI}$ . З рисунка видно, що зростання вмісту міді в даному інтервалі призводить до зменшення твердості плівок майже в 2 рази. При цьому провідність вказаних плівок суттєво зростає. Як відомо, сильна іонна провідність вказаних плівок обумовлена утворенням каналів провідності внаслідок виникнення дендритних, кластерних структур міді при зростанні її

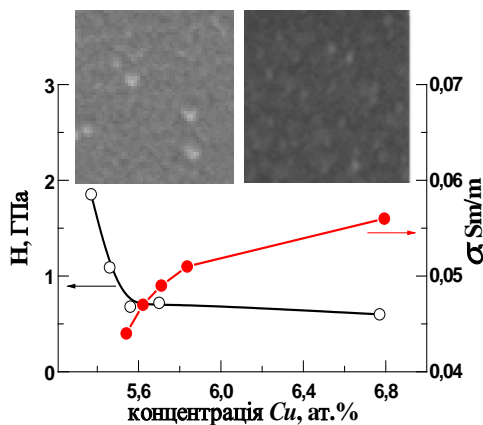


Рис. 6. Концентраційна залежність мікротвердості та електричної провідності тонких плівок на основі сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{BrI}$ . На вставках показані АСМ-зображення структури плівок при мінімальній та максимальній концентраціях міді.

концентрації. Вказане явище в аморфних матеріалах може бути пов'язане з наносепарацією при утворенні плівкових структур. На вкладких рис. 6 показані скани по-

верхні плівок з крайніми концентраціями міді. Видно, що структура плівок із меншою твердістю характеризується наявністю на її поверхні кластерних утворень. Тобто, в структурі плівки можна виділити жорсткі кластери і відносно м'яку міжкластерну область. При зануренні індентора у таку плівку відбуватиметься переважно відносний зсув кластерів, як жорстких сфер, у м'якому середовищі. Твердість плівки буде визначатися переважно жорсткістю міжкластерної області.

### Висновки

Методом наноіндентування у режимі неперервно зростаючої та гармонічно модульованої сили навантаження на індентор визначені числові значення твердості та модуля Юнга монокристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{BrI}$ . Виявлені розмірні ефекти, які спостерігаються у нано- та мікрообластях. Виявлена суттєва зміна механічних параметрів кристалів при переході у нанообласть. Показано, що у нанообласті деформація кристалів має переважно пружний характер і може бути проінтерпретована в теорії механічного контакту ідеальних пружних тіл - теорії Герца. Пластична деформація кристалів у мікрообласті має дислокаційний механізм. Розмірні ефекти у цій області можуть бути пояснені у рамках моделі деформаційного градієнта і обумовлені утворенням під час індентування кругових петель геометрично необхідних дислокацій с векторами Бюргерса, перпендикулярними до плоскої поверхні кристалу.

Зменшення мікротвердості плівок типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{BrI}$  при зростанні вмісту міді обумовлене наносепарацією з утворенням електропровідних кластерів та дендритів.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Студеняк І.П., Краньчец М. Процеси розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. – Ужгород: Говерла, 2007. – 208 с.
2. Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. 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) // Mat. Res. Bull. – 1976. – Vol.11, №9. – P. 1115-1124.
3. Студеняк І.П., Вайткус Р.А., Дьордй В.С., Кеженіс А.П., Микучєніс А.П., Панько В.В., Ковач Д.Ш., Стефанович В.А., Орлюкас А.С., Бо-

- рець А.Н., Сливка В.Ю. Фазовые переходы в монокристаллах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  // Физ. тверд. тела. – 1986. – Т. 28, №3. – С. 2555-2557.
4. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и пленках. // ФТТ. – 2008. – Т.50, №12. – С. 2113-2142.
  5. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. – Москва: Машиностроение, 2009, 312 с.
  6. Milman Yu.V., Golubenko A.A., Dub S.N. Indentation size effect in nanohardness. // Acta Materialia. – 2011. – 59. – P. 7480–7487.
  7. Giannakopoulos A.E., Suresh S. Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation. // Scripta mater. – 1999. – V. 40, N 10, – P. 1191-1198.
  8. Tsui T.Y., Pharr G.M. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. // J. Mater. Res. – 1999. – 14. – P. 292-301.
  9. Mason J. K., Lund A. C., Schuh C. A. Determining the activation energy and volume for the onset of plasticity during nanoindentation. // Physical review B 73. – 2006. – P. 054102:1-14.
  10. Min Lai, Xiaodong Zhang and Fengzhou Fang. Nanoindentation-induced phase transformation and structural deformation of monocrystalline germanium: a molecular dynamics simulation investigation. // Nanoscale Research Letters. – 2013. – V. 8, – P. 353:1-9.
  11. Ashby M. F. The deformation of plastically non-homogeneous materials. // Philos. Mag. – 1970. – V. 21. – P. 399–424.
  12. Gao, H., Huang, Y., Nix, W. D., Hutchinson J. W. Mechanism Based Strain Gradient Plasticity – I. Theory. // J. Mech. Phys. Solids – 1999. – 47. – P. 1239–1263.
  13. Nix W. D., Gao H., Indentation Size Effects in Crystalline Materials: A Law for Strain Gradient Plasticity, J. Mech. Phys. Solids – 1998. – V. 46, (N3). – P. 411–425.
  14. Matthew R. Begley and John W. Hutchinson. The mechanics of size-dependent indentation. // J. Mech. Phys. Solids. – 1998. – V. 35, No. 9. – P. 2049–2068.
  15. Zong Z., Lou J., Adewoye O. O., Elmustafa A. A., Hammad F., Soboyejo W. O. Indentation Size Effects in the Nano and Microhardness of FCC Single Crystal Metals. // Materials and Manufacturing Processes – 2007. – V. 22. – P. 228–237.
  16. Биланич В.С., Лофай Ф., Флашбарт К., Сач К., Кузьма В.В., Ризак В.М. Наноиндентирование аморфных пленок системы Ge-As-Se. // Физика твердого тела – 2014. – Т. 56, вып. 6. – С. 1118–1122.
  17. Studenyak I., Rybak S., Bendak A., Izai V., Guranich P., Kúš P., Mikula M. Structural disordering studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited by magnetron sputtering. // EPJ Web of Conferences – 2017. – V. 133. – P. 02002:1-3.
  18. Studenyak I.P., Bendak A.V., Izai V.Yu., Guranich P.P., Kúš P., Mikula M., Grančič B., Zahoran M., Greguš J., Vincze A., Roch T., Plecenik T. Electrical and optical parameters of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited using magnetron sputtering. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics – 2016. – V. 9, N 1. – P. 79-83.

Стаття надійшла до редакції 15.05.2017

В.В. Биланич<sup>1</sup>, А.В. Бендак<sup>1</sup>, В.Ю. Изай<sup>1</sup>, К.В. Скубенич<sup>1</sup>,  
В.И. Феделеш<sup>1</sup>, F. Lofaj<sup>2</sup>, И.П. Студеняк<sup>1</sup>, В.С. Биланич<sup>1</sup>, В.М. Ризак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

<sup>2</sup>Institute of Materials Research of SAS, Kosice, Slovak Republic

e-mail: vvbilanych@gmail.com

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I) МЕТОДОМ МИКРО- И НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

Исследовано изменение твердости  $H$  и модуля Юнга  $E$  монокристаллов и пленок Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I) в зависимости от глубины погружения индентора. Измерение  $H$  и  $E$  проводили при температуре 295 К в режиме гармоничной модуляции линейно возрастающей нагрузки на индентор. Изменения числовых значений  $E$  и  $H$  исследований монокристаллов в зависимости от глубины отпечатка в нано- и микрообластях проинтерпретированы в рамках модели деформационного градиента. Обнаружено уменьшение микротвердости пленок типа Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I) при росте содержания меди, которое обусловлено наносепарацией с образованием электропроводящих кластеров и дендритов.

**Ключевые слова:** нано- и микроиндентирование, суперионные материалы, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I), дислокации, твердость, размерный эффект индентирования, модель пластичности градиента напряженности.

PACS 61.43.Fs, 62.25.+g, 68.60.Bs, 81.07.-b

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.58-67

V.V. Bilanych<sup>1</sup>, A.V. Bendak<sup>1</sup>, V.Yu. Izai<sup>1</sup>, K.V. Skubenych<sup>1</sup>,  
V.I. Fedelesh<sup>1</sup>, F. Lofaj<sup>2</sup>, I.P. Studenyak<sup>1</sup>, V.S. Bilanych<sup>1</sup>, V.M. Rizak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

<sup>2</sup>Institute of Materials Research of SAS, 04001, Kosice, Watsonova 47, Slovakia

e-mail: vvbilanych@gmail.com

## INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF SUPERIONIC CRYSTALS AND FILMS Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I) BY MICRO- AND NANOINDENTATION METHOD

**Purpose.** The purpose of this work is the investigation of mechanical characteristics of superionic crystals Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I) and Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I-based thin films deposited and to determine of indentation size effects.

**Methods.** The measurements of hardness  $H$  and Young's modulus  $E$  were performed using a CSM Instruments NHT-TTX nanohardness meter at a temperature of 293 K. The measurements of mikrohardness were performed using a PMT-3 mikrohardness meter with Vickers pyramid.

**Results.** The nanohardness and Young's modulus of Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br(I) crystals and films were measured by nanoindentation method with harmonic modulation force. In dependences  $H(h)$  and  $E(h)$  reveal features that indicate a significant change in mechanical characteristics of crystals in the nanoregion. Obtained dependences have



been approximated in the framework of strain gradient plasticity theory. The mechanical parameters of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  films have been studied depending on the penetration depth of indenter during nanoindentation. The effect of the influence substrate on the interaction between a film and indenter in nanocontact region is shown.

**Conclusions.** It is shown that deformation of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  crystals in a nano-region is mostly elastic and can be interpreted in Hertz's theory. The plastic deformation of crystals in the micro-region has a dislocation mechanism. The dimensional effects are explained within the framework of strain gradient plasticity theories. Dimensional effects are due to the formation during the indentation of circular loops of geometrically necessary dislocations with Burgers vectors perpendicular to the plane surface of the crystal. The reduction in the microhardness of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin with increasing copper content is due to structure.

**Keywords:** nano- and micro-indentation, superionic materials,  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ , dislocations; hardness; indentation size effects, Stress-Gradient Plasticity Model.

PACS NUMBER: 61.43.Fs, 62.25.+g, 68.60.Bs, 81.07.-b

## REFERENCES

1. Studenyak, I.P., Kranjčec, M. (2007), "Disordering processes in superionic conductors with a structure of argyrodite." [Protsey rozuporiadkuvannia v superionnykh providnykakh zi strukturoiu arhirodytu.] – Goverla, Uzhhorod, 208 p.
2. Kuhs, W. F., Nitsche, R., Scheunemann, K. (1976), "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)." // Mat. Res. Bull., 11 (9), pp. 1115-1124.
3. Studenyak, I.P., Vaitkus, R.A., Djordjay, V.S., Kezhenis, A.P., Mikuchenis, A.P., Panjko, V.V., Kovach, D.S., Stefanovych, V.A., Orlyukas, A.S., Borets, A.N., Slivka, V.Yu. (1986), "Phase transitions in single crystals  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ " [Fazovye perekhody v monocrystallakh  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ] Phys. of solid state [Fizika tverdoho tela], 28 (3), pp. 2555-2557.
4. Golovin, Yu.I. (2008), "Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers and films." [Nanoindentirovanie i mechanicheskie svojstva tverdych tel v submikroobjomach, tonkich pripoverchnostnykh slojakh i pljonkach] Phys. of solid state [Fizika tverdoho tela], 50 (12), pp. 2113-2142.
5. Golovin, Yu.I. (2009), "Nanoindentation and its capabilities." [Nanoindentirovanie i ego vozmozhnosti], Mech. Engineering, Moscow, 312 p.
6. Milman, Yu.V., Golubenko, A.A., Dub, S.N. (2011), "Indentation size effect in nanohrdness." Acta Materialia, 59, pp. 7480–7487.
7. Giannakopoulos, A.E., Suresh, S. (1999), "Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation." Scripta mater., 40 (10), pp. 1191-1198.
8. Tsui, T.Y., Pharr, G.M. (1999), "Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates." J. Mater. Res., 14, pp. 292-301.
9. Mason, J. K., Lund, A. C., Schuh, C. A. (2006), "Determining the activation energy and volume for the onset of plasticity during nanoindentation." Physical review B, 73, pp. 054102:1-14.
10. Min Lai, Xiaodong Zhang, Fengzhou Fang. (2013), "Nanoindentation-induced phase transformation and structural deformation of monocrystalline germanium: a molecular dynamics simulation investigation." Nanoscale Research Letters, 8, pp. 353:1-9.
11. Ashby, M. F. (1970), "The deformation of plastically non-homogeneous materials." Philos. Mag., 21, pp. 399–424.
12. Gao, H., Huang, Y., Nix, W. D., Hutchinson J. W. (1999), "Mechanism Based Strain Gradient Plasticity – I. Theory." J. Mech. Phys. Solids, 47, pp. 1239–1263.
13. Nix, W. D., Gao, H. (1998), "Indentation Size Effects in Crystalline Materials: A

- Law for Strain Gradient Plasticity,” *J. Mech. Phys. Solids*, 46 (3), pp. 411–425.
14. Matthew, R. Begley, John, W. Hutchinson. (1998), “The mechanics of size-dependent indentation.” *J. Mech. Phys. Solids.*, 35 (9), pp. 2049-2068.
  15. Zong, Z., Lou, J., Adewoye, O. O., Elmustafa, A. A., Hammad, F., Soboyejo, W. O. (2007), “Indentation Size Effects in the Nano and Microhardness of FCC Single Crystal Metals.” *Materials and Manufacturing Processes*, 22, pp. 228–237.
  16. Bilanych, V.S., Lofaj, F., Flachbart, K., Csach, K., Kuzma, V.V., Rizak, V.M. (2014), “Nanoindentation of amorphous films of the Ge-As-Se system.” [Nanoindentirovaniye amorfnykh plienok sistemy Ge-As-Se] *Phys. of solid state* [Fizika tverdoho tela], 56 (6), pp. 1118-1122.
  17. Ihor Studenyak, Stefan Rybak, Andrii Bendak, Vitalii Izai, Pavlo Guranich, Peter Kúš, Marian Mikula. (2017), “Structural disordering studies of Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I-based thin films deposited by magnetron sputtering.” *EPJ Web of Conferences*, 133, pp. 02002:1-3.
  18. Studenyak, I.P., Bendak, A.V., Izai, V.Yu., Guranich, P.P., Kúš, P., Mikula, M., Grančič, B., Zahoran, M., Greguš, J., Vincze, A., Roch, T., Plecenik, T. (2016), “Electrical and optical parameters of Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I-based thin films deposited using magnetron sputtering.” *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 19 (1), pp. 79-83.