

УДК 538.951,531.7
 PACS 71.70.Gm,61.43.Fs
 DOI 10.24144/2415-8038.2019.46.76-83

А.В. Бендак, К.В. Скубенич, А.І. Погодін, В.С. Біланич, І.П. Студеняк

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна,
 e-mail: studenyak@dr.com

Механічні властивості композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Досліджені механічні властивості полімерних композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Отримані концентраційні залежності мікротвердості композитів при різних масових співвідношеннях мікротвердого порошку та полімеру, а також залежності їхньої мікротвердості від глибини відбитку індентора Вікерса. Показано, що при збільшенні концентрації мікропорошку в композиті спостерігається кросовер механічної жорсткості “м’яка – жорстка структура”. На основі порівняння розрахованої та вимірної глибин відбитків визначені складові деформації композитів при мікроіндентуванні. Вивчено перерозподіл відносного внеску складових деформації при індентуванні досліджуваних матеріалів та встановлено механізми їхнього деформування. Досліджено вплив ізовалентного катіонного заміщення $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ на мікротвердість композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

Ключові слова: композити, тверді розчини, мікротвердість.

Вступ

Суперіонні провідники $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ належать до родини сполук зі структурою аргіродиту [1, 2]. Відомо, що електрична провідність кращих твердих суперіонних провідників близька до провідності електролітичних розчинів [3–7]. В кристалах $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ рухливими іонами є Cu^+ та Ag^+ , відповідно. У роботі [8] зазначається, що висока провідність спостерігається у високотемпературних кубічних фазах, для яких характерним є сильний безлад у рухомій іонній підгратці. Германієвмісні сполуки аргіродитів $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ займають особливе місце серед суперіонних провідників, оскільки у них кубічна фаза існує в широкому діапазоні температур [8]. Катіонне заміщення $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ в кристалах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ дає можливість підвищити співвідношення між іонною та електронною провідністю і виявити існування певної дифузної «межі» між ними [6, 7]. Такі особливості електрофізичних властивостей згаданих кристалів вказують

на актуальність та перспективність їх використання для створення нових електродних матеріалів, високоефективних джерел енергії, а також для реалізації наноелектронних пристроїв, керованих іонним рухом у матеріалі. Для реалізації можливостей практичного застосування суперіонних провідників необхідними є розробка технології та створення композитів і кераміки на їх основі, оскільки переважно вони є найбільш технологічними формами матеріалів, які використовуються в сучасному виробництві компонент для пристроїв різного функціонального призначення. Для технології утворення полімерних суперіонних композитів важливим фактором є встановлення концентрації між компонентами, при якій досягаються оптимальні електрофізичні параметри зразків разом з їх хорошою механічною та структурною стійкістю до деградації.

Метою даної роботи є дослідження механічних властивостей полімерних композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$, проведення порівняльного аналізу з аналогічними властивостями

монокристалів та дослідження змін структурної жорсткості утворених композитів у залежності від концентраційного співвідношення полімерної та мікрокристалічної компоненти.

Методика експерименту

Для виготовлення композитів були синтезовані сполуки $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ за методикою, описаною в роботі [9]. Мікропорошки з розміром зерна 20–50 мкм були отримані шляхом розтирання синтезованої полікристалічної шихти в агатовій ступці. Мікрокристалічні порошки перемішувалися з етиленвініл ацетатним (ЕВА) полімером, розчиненим у етилацетаті, у співвідношеннях: 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, 95:5 та 98:2 (мас.% $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$: мас.% ЕВА). Перемішування проводилося протягом 15 хв з використанням ультразвукового пристрою СЕ–7200А (44 кГц) для одержання гомогенних суспензій, які в подальшому висушували при температурі 333 К та пресували при тиску ~ 400 МПа. У результаті були отримані циліндричні зразки діаметром 8 мм і товщиною 3–4 мм з різними масовими концентраційними співвідношеннями порошку та полімеру (Рис.1).

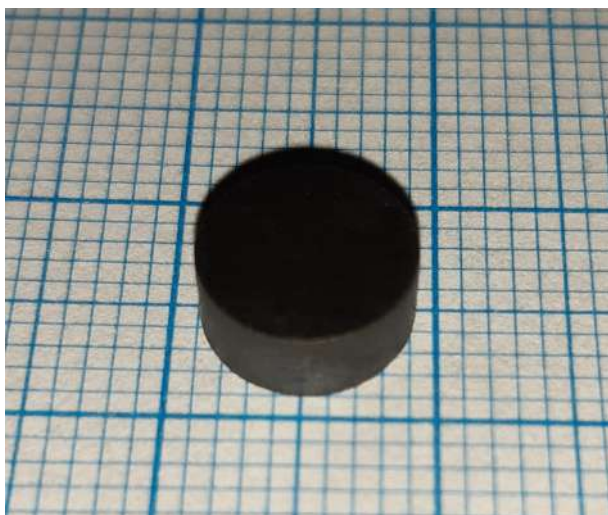


Рис. 1: Зображення зразка композиту на основі мікропорошку $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Для дослідження впливу ізовалентного катіонного заміщення $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ було виготовлено зразки на основі твердих розчинів

$(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) в масовому концентраційному співвідношенні 90 мас.% мікропорошку та 10 мас.% ЕВА.

Для дослідження мікротвердості було використано мікротвердометр ПМТ–3 з індентором Вікерса (правильна чотирикутна піраміда з кутом 136° при вершині). Діапазон навантажень на індентор становив 0.1–2 Н. Вимірювання проводилися при кімнатній температурі. Числові значення мікротвердості обчислювалися за формулою [10]:

$$H = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

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

Для визначення глибини та аналізу форми відбитку було використано інтерференційний мікроскоп МИИ-4. Для зручності вимірювань, поверхні композитів були відполіровані.

Результати та обговорення

На Рис. 2 наведено концентраційну залежність мікротвердості композитів при різних масових співвідношеннях мікропорошку $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та ЕВА. Встановлено, що при концентраціях мікропорошку, менших, ніж 60 мас.%, залежність $H(x)$ є прямолінійною, а мікротвердість композитів є низькою і становить ~ 0.1 ГПа (Рис. 2). Тобто, при таких концентраціях зерна мікропорошку вносять малий внесок у мікротвердість, а утворення мікротвердого відбитку відбувається за рахунок пластичної деформації полімеру між мікрокристалами. В області концентрацій мікропорошку 60–90 % спостерігається різке збільшення мікротвердості від 0.1 ГПа до 1.15 ГПа. Це свідчить про те, що зерна порошку починають дотикатися, а полімер заповнює проміжки між ними. При концентрації мікропорошку, яка складає 90 мас.%, мікротвердість досягає максимального значення і становить 1,15 ГПа. Останнє означає, що композит остаточно сформований при концентраційному співвідношенні 90:10 мас.% мікропорошку та полімеру, відповідно. При концентраціях полімеру 5 мас.% та 2 мас.%, числове значення мікротвердості не зміню-

ється. Таким чином, при концентрації мікропорошку, яка становить 90 мас.%, спостерігається кросовер механічної жорсткості “м’яка – жорстка структура”. За межами концентраційної області, для якої концентрація мікропорошку складає 60–90 мас.%, мікротвердість композитів практично не змінюється.

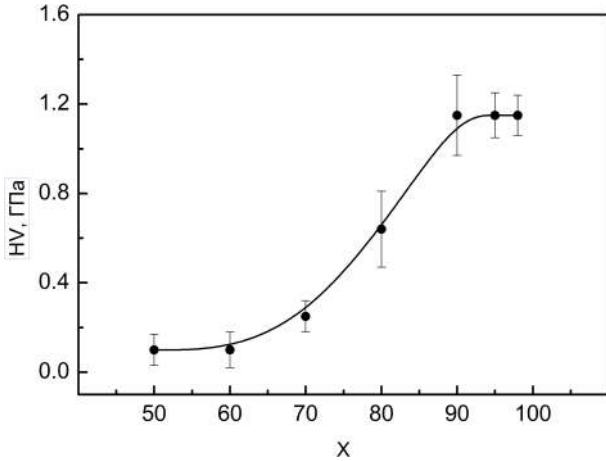


Рис. 2: Концентраційна залежність мікротвердості композитів $(\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I})_x(\text{EBA})_{1-x}$

На Рис. 3 наведено залежність мікротвердості H від глибини проникнення індентора h для монокристалу $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та композиту на його основі з концентраційним співвідношенням 90 мас.% мікропорошку та 10 мас.% полімеру. На вставці показано залежність мікротвердості ЕВА від глибини відбитку при навантаженнях 0.02–0.5 Н. Виявлено, що при збільшенні глибини відбитку, мікротвердість як кристалу, так і композиту нелінійно зменшується.

Слід зазначити, що на відміну від монокристалу, мікротвердість композиту при $h > 6$ мкм не змінюється. Зменшення мікротвердості монокристалу при збільшенні глибини відбитку h може бути пояснене тим, що концентрація дислокацій в зоні мікроконтакту збільшується, що є наслідком руху існуючих та формування нових дислокацій [7]. При індентуванні композитів у інтервалі навантажень на індентор 0.05–0.5 Н, розміри відбитків були значно більшими у порівнянні з кристалами. Це означає, що вибрана полімерна матриця має значно меншу жорсткість у порівнянні з монокристалом.

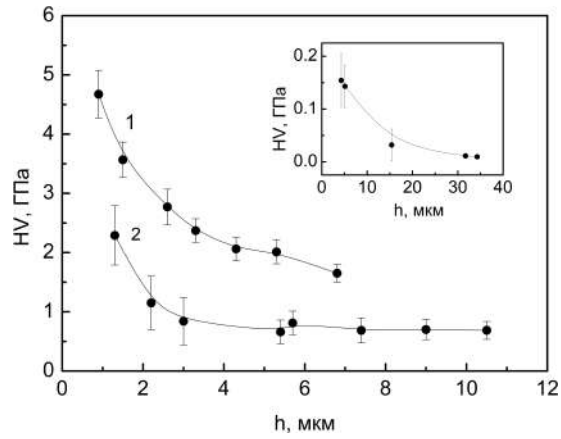


Рис. 3: Залежність мікротвердості H від глибини відбитку h для монокристалу $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ (1) та композиту на його основі з концентраційним співвідношенням 90 мас.% мікропорошку та 10 мас.% полімеру (2). На вставці показано залежність мікротвердості від глибини відбитку для ЕВА при навантаженнях 0.02–0.5 Н.

Загальна глибина відбитку може бути представлена сумою пружної, релаксаційної та пластичної складових [12]:

$$h = h_e + h_r + h_p \quad (2)$$

де h_e – пружна складова, $h_e = \frac{P}{k}$, k – жорсткість матеріалу під індентором, h_r – релаксаційна складова, $h_r = h_{r0} - h_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$, t – час навантаження на індентор ($h_{r0} = h_r$ при $h \rightarrow \infty$), τ – час релаксації; h_p – пластична складова, $h_p = (\frac{\Delta h_p}{\Delta t})t$, $\frac{\Delta h_p}{\Delta t}$ – швидкість росту пластичної деформації.

На Рис. 4 представлені зображення мікрівідбитків індентора у монокристалі $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, композиті на його основі з концентраційним співвідношенням 90 мас.% порошку і 10 мас.% полімеру та ЕВА при навантаженні 0.2 Н, а також їхні інтерференційні картини. Для індентора Вікерса відношення діагоналі відбитку d до його глибини h становить $d/h=7$. Різниця висот між двома інтерференційними максимумами (Рис. 4) становить 0.27 мкм. Таким чином, реальну глибину відбитку можна розрахувати як $h_i = n \cdot 0.27$ мкм, де n – число інтерференційних максимумів. Знаючи розраховане значення глибини відбитку $h_e = d/7$ та реальне $h_i = n \cdot 0.27$ мкм можна оцінити співвідношення між різними складовими загальної деформації зразків при формуванні відбитку індентора. При вимірюваннях мікротвердості час

прикладання навантаження становив 5 с і був недостатнім для утворення та спостереження відновлення відбитку за рахунок релаксаційної складової.

Як видно з Табл. 1, максимальне відносне значення h_p спостерігається в композиті. Тобто, монокристалічний мікропорошок та ЕВА полімер утворюють в основному пластичну суміш, яка малоздатна до еластичного відновлення. Максимальне відносне значення еластичної компоненти h_e спостерігається для полімеру (Табл. 1). Це, в свою чергу, свідчить про те, що ЕВА полімер є в основному пружним середовищем. Крім того, еластичне відновлення відбитку в ЕВА можна спостерігати на Рис. 4(f), на якому видно, що краї відбитку ввігнуті до його центру.

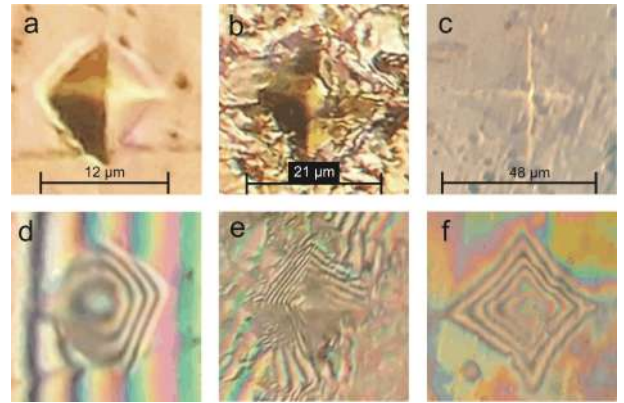


Рис. 4: Зображення відбитків індентора Вікерса монокристалу $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ (a), композиту на його основі з концентраційним співвідношенням 90 мас.% мікропорошку $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та 10 мас.% ЕВА (b) та ЕВА (c) при навантаженні 0.2 Н. (d), (e) і (f) – їхні інтерференційні картини, відповідно.

Матеріал	d , мкм	h_e , мкм	h_i , мкм	h_e , %	h_p , %	H , ГПа	h_p/h_e
Монокристал	12	1.7	1	41	59	2.04 ± 0.2	1.4
Композит	21	3	2.2	27	73	0.69 ± 0.2	2.7
ЕВА	48	6.9	1.35	80	20	0.011 ± 0.005	0.25

Табл. 1: Мікротвердість та складові деформації монокристалу $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, композиту на його основі з концентраційним співвідношенням 90 мас.% мікропорошку і 10 мас.% полімеру, а також ЕВА.

Співвідношення $h_p/h_e=2.7$ для досліджених композитів свідчить про слабе в'язкопружне відновлення відбитку і переважно пластичний характер деформування. При зростанні навантаження на індентор в інтервалі 0.1–2 Н мікротвердість кристалу $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ монотонно зменшується. Вказане явище можна описати утворенням під індентором кругових петель дислокацій з векторами Бюргерса, перпендикулярними до плоскої поверхні кристалу. Даний дислокаційний механізм може бути проінтерпретований в моделі градієнту пластичної деформації [13]. Співвідношення $h_p/h_e=1.45$ близьке до одиниці і свідчить про пружно-пластичний механізм формування відбитку під індентором. Мікротвердість полімеру суттєво (на 2 порядки) менша ніж кристалу і сильно залежить від величини навантаження на індентор, а співвідношення $h_p/h_e=0.25$ свідчить про сильне в'язкопружне відновлення відбитку і переважно пружний характер деформування.

На Рис. 5 наведено залежність

мікротвердості композитів на основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ з концентраційним співвідношенням 90:10 мас.% мікропорошку та полімеру при заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$. Встановлено, що при ізовалентному катіонному заміщенні спостерігається нелінійне зменшення мікротвердості H досліджуваних полімерних композитів.

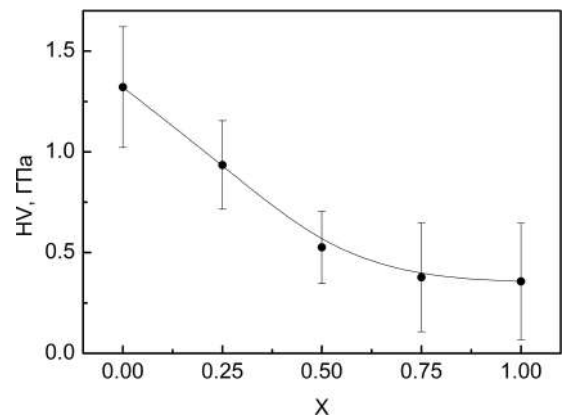


Рис. 5: Концентраційна залежність мікротвердості H композитів на основі мікропорошку $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ при ізовалентному катіонному заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$.

Така залежність може бути обумовлена зменшенням міротвердості кристалів да-них твердих розчинів за рахунок зростання параметру ґратки монокристалу [9] та різниці іонних радіусів ($R_i(\text{Cu}^+)=0.096$ нм, $R_i(\text{Ag}^+)=0.126$ нм) [14].

Висновки

Визначені числові значення міротвердості композитів на основі мікрочасток твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$, внесених у полімерну матрицю етилен-вініл ацетату. Встановлено, що при зростанні масової час-

тки мікрочасток до 90 мас.% у досліджуваних композитах спостерігається кросвер механічної жорсткості “м’яка – жорстка структура”. Показано, що при формуванні полімерних суперіонних композитів з різними масовими концентраціями компонент відбувається зміна механізмів деформування при їх мікроіндентуванні – пружного у ЕВА, пластичного у композитах, пружно-пластичного у суперіонних кристалах. При ізовалентному $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ заміщенні відбувається монотонне зменшення міротвердості композитів, яке обумовлене аналогічним зменшенням міротвердості їх мікрочасточкової компоненти.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Kuhs W.F. The argyrodites — a new family of the tetrahedrally close-packed structures / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // Mater. Res. Bull. — 1979. — V. 14. — P. 241 – 248.
- [2] Nilges T. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure - property relations of high temperature ion conductors / T. Nilges, A. Pfitzner // Z. Kristallogr. — 2005. — V. 220. — P. 281 – 294.
- [3] Laqibi M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($X = \text{Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I}$) — synthesis and electrical studies / M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes // Solid State Ionics — 1987. — V. 23. — P. 21 – 26
- [4] Zerouale A. Electrical properties of $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ / A. Zerouale, B. Cros, B. Deroide, M. Ribes // Solid State Ionics — 1988. V. 28-30 — P. 1317 – 1318.
- [5] Belin R. Ion dynamics in the argyrodite compound $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$: non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra / R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes // Solid State Ionics — 2001. — V. 143 — P. 445 – 455.
- [6] Studenyak I.P. Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ advanced superionic conductor / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, V.V. Bilanchuk, O.P. Kokhan, A.F. Orliukas, E. Kazakevicius, A. Kezionis, T. Salkus // J. Phys. Chem. Solids — 2009. Vol. — 70. — P. 1478 – 1481.
- [7] Studenyak I.P. Impedance studies and electrical conductivity of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5$ mixed crystals / I.P. Studenyak, A.I. Pogodin, M.M. Luchynets, V.I. Studenyak, O.P. Kokhan, P. Kúš // Journal of Alloys and Compounds — 2019.
- [8] Albert S. Disorder in $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, a superionic conductor: temperature dependent anharmonic structural study / S. Albert, S. Pillet, C. Lecomte, A. Pradel, M. Ribes // Acta Crystallographica. Section B, Structural Science — 2008. V. 64 — P. 1 – 11.
- [9] 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, P. Kúš // Scientific Herald of Uzhhorod University: Ser. Physics — 2019. — V. 45 — P. 7 – 13.

- [10] Filho, P. Brinell and vickers hardness measurement using image processing and analysis techniques / P. Filho, T. Cavalcante, V. de Albuquerque, J. Tavares // Journal of Testing and Evaluation — 2010. V. 38(1) — P. 88–94.
- [11] Nabarro, F. R. N. The size effect in microindentation / F. R. N. Nabarro, S. Shrivastava, S. B. Luyckx // Phil. Magazine — 2006. — V. 86 — P. 4173–4180.
- [12] Trunov, M.L. Nanoindentation study of the time-dependent mechanical behavior of materials / M.L. Trunov, V.S. Bilanych, S.N. Dub // Tech. Phys. — 2007 — V. 52 — P. 1298–1305
- [13] Bilanych, V.V. Studying the mechanical properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ mixed crystals by using the 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 & Optoelectronics. — 2018 — V. 21(3) — P. 273–276
- [14] House J.E. Inorganic chemistry (second edition) / J.E. House. — Elsevier, 2013. — 210p.

Стаття надійшла до редакції 18.11.2019

А.В. Бендак, К.В. Скубенич, А.И. Погодин, В.С. Биланич, И.П. Студеняк

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Украина,
e-mail: studenyak@dr.com

Механические свойства композитов на основе твёрдых растворов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Исследованы механические свойства полимерных композитов на основе твёрдых растворов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Получены концентрационные зависимости микротвёрдости композитов при разных массовых соотношениях микрокристаллического порошка и полимера, а также зависимости их микротвёрдости от глубины отпечатка индентора Викерса. Показано, что при увеличении концентрации микропорошка в композите наблюдается кроссовер механической жесткости "мягкая-жесткая структура" при 90 мас.% микропорошка. На основе сравнения рассчитанной и измеренной глубин отпечатков определены составляющие деформации композитов при микроиндентировании. Исследовано влияние изовалентного катионного замещения $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ на микротвёрдость композитов на основе твёрдых растворов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

Ключевые слова: композиты, твердые растворы, микротвёрдость.

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

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshyna Str., 54, Ukraine, e-mail: studenyak@dr.com

Mechanical properties of composites based on $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ mixed crystals

Purpose. The purpose of the present work is to investigate a mechanical properties of composites based on polymer matrix and superionic compounds $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$, to perform a comparative analysis with similar properties of

a single crystals and to study changes of structural rigidity, which depend on concentration ratio of polymer and microcrystalline components.

Methods. The composites were prepared by pressing a mixture of micropowder and polymer. Investigations of their mechanical properties were performed using microindentation test. An indentation was performed by Vickers indenter. For imprints analysis interferential microscope MII-4 was used.

Results. The dependence of microhardness versus concentration ratio of micropowder and polymer has been analyzed. The relative contributions of elastic and plastic deformation components for $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ single crystal, composite based on it, and ethylene-vinyl acetate polymer have been calculated and compared. The decreasing of composites' microhardness at $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ isovalent cation substitution has been revealed.

Conclusions. The microhardness numerical values of composites based on polymer and superionic micropowder were calculated. It has been founded, that at concentration of microcrystals increase up to 90 wt.%, the mechanical rigidity crossover "soft-rigid structure" is observed. It has been shown, that with different component concentration the deformation mechanism changes: elastic in polymer, plastic in composites and elasto-plastic in superionic crystals. The microhardness of composites at $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ cation substitution, decreases.

Keywords: composites, mixed crystals, microhardness.

REFERENCES

- [1] Kuhs, W.F. (1979), "The argyrodites — a new family of the tetrahedrally close-packed structures", *Mater. Res. Bull.* V.14, pp.241 – 248.
- [2] Nilges, T., Pfitzner, A. (2005), "A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure - property relations of high temperature ion conductors", *Z. Kristallogr.* V.220, pp.281 – 294.
- [3] Laqibi, M., Cros, B., Peytavin, S., Ribes, M. (1987), "New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)- synthesis and electrical studies", *Solid State Ionics* V.23, pp.21 – 26
- [4] Zerouale, A., Cros, B., Deroide, B., Ribes, M. (1988), "Electrical properties of $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ", *Solid State Ionics* V.28-30, pp.1317 – 1318.
- [5] Belin, R., Zerouale, A., Pradel, A., Ribes, M. (2001), "Ion dynamics in the argyrodite compound $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$: non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra", *Solid State Ionics*, V.143, pp.445 – 455.
- [6] Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V.V., Kokhan, O.P., Orliukas, A.F., Kazakevicius, E., Kezionis, A., Salkus, T. (2009), "Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ advanced superionic conductor", *J. Phys. Chem. Solids* V.70, pp.1478 – 1481.
- [7] Studenyak, I.P., Pogodin, A.I., Luchynets, M.M., Studenyak, V.I., Kokhan, O.P., Kúš, P. (2020), "Impedance studies and electrical conductivity of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5$ mixed crystals", *Journal of Alloys and Compounds* V.817
- [8] Albert, S., Pillet, S., Lecomte, C., Pradel, A., Ribes, M. (2008), "Disorder in $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, a superionic conductor: temperature dependent anharmonic structural study", *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science* V.64, pp.1 – 11.
- [9] Pogodin, A.I., Luchynets, M.M., Filep, M.Y., Kokhan, O.P., Studenyak, I.P., Kúš, P. (2019), "Synthesis, growth and structural properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ solid solutions" [Syntez, vyroshchuvannya ta strukturni vlastyivosti tverdyh rozchyniv $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$], *Scientific Herald of Uzhhorod University: Ser. Physics [Nauk. Visn. Uzhgorod. Univ. Ser. Phys.]*, V.45, pp.7 – 13.

- [10] Filho, P., Cavalcante, T., de Albuquerque, V., Tavares, J. (2010), "Brinell and vickers hardness measurement using image processing and analysis techniques", *Journal of Testing and Evaluation* V.38(1), pp.88 – 94.
- [11] Nabarro, F. R. N., Shrivastava, S., Luyckx, S. B. (2006), "The size effect in microindentation", *Phil. Magazine* V.86, pp.4173 – 4180.
- [12] Trunov, M.L., Bilanych, V.S., Dub, S.N. (2007), "Nanoindentation study of the time-dependent mechanical behavior of materials", *Tech. Phys.* V.52, pp.1298 – 1305
- [13] Bilanych, V.V., Bendak, A.V., Skubenych, K.V., Pogodin, A.I., Bilanych, V.S., Studenyak, I.P. (2018), "Studying the mechanical properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ mixed crystals by using the micro-indentation method", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* V.21(3), pp.273 – 276
- [14] House, J.E. (2013), *Inorganic chemistry* (second edition), Elsevier, 210p.

©Ужгородський національний університет