

PACS: 62.20.Qp, 66.30.H-, 81.10.Fq

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

I.O. Шендер¹, М.Й. Філеп², О.П. Кохан¹, В.С. Біланич¹, А.І. Погодін¹,
Т.О. Малаховська¹

Вплив гетеровалентного заміщення P⁺⁵/Si⁺⁴ на мікротвердість монокристалів Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S₅I

¹Ужгородський національний університет, м. Ужгород, t.malakhovska@gmail.com;

²Закарпатський угорський університет ім. Ф. Ракоці II, м. Берегово, Україна

Залежність мікротвердості монокристалів Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S₅I (x = 0.25; 0.5; 0.75) від навантаження та складу досліджено методом Віккерса. Дослідження здійснені у широкому діапазоні прикладених навантажень 0.05...2 Н при кімнатній температурі. Встановлено, що збільшення навантаження на індентор призводить до нелінійного зниження значень мікротвердості для всіх досліджуваних кристалів. Спостережувані залежності вказують на прямий розмірний ефект індентування. Поведінка мікротвердості монокристалів Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S₅I була описана за допомогою моделі геометрично необхідних дислокацій. Визначено відповідні параметри використаної моделі. Також обговорено вплив іонних радіусів та електронегативності на зміну мікротвердості. За допомогою закону Мейера було підтверджено наявність прямого розмірного ефекту.

Ключові слова: аргіродити, монокристали, мікротвердість, гетеровалентне заміщення.

Подано до редакції 22.01.2025; прийнято до друку 18.06.2026, опубліковано 30.06.2026.

Вступ

Суперіонні провідники характеризуються унікальними іоннопровідними властивостями, роблячи їх незамінними для широкого спектру наукових і технологічних застосувань. Завдяки високій іонній провідності ці матеріали відкривають нові можливості для створення передових енергетичних систем, зокрема твердотільних акумуляторів, паливних елементів та інших пристроїв, де швидкість і надійність транспорту іонів відіграють ключову роль. Використання суперіонних провідників сприяє підвищенню ефективності та безпеки енергетичних технологій, зменшуючи ризики, пов'язані з витокami електролітів та деградацією електродних матеріалів [1-5].

Крім енергетичного сектору, суперіонні провідники активно досліджуються в галузях електросинтезу та каталізу, забезпечуючи нові підходи до оптимізації хімічних процесів. Їхня здатність до ефективного переносу іонів дозволяє

покращити селективність та швидкість реакцій, це відкриває перспективи для створення новітніх технологій у хімічній промисловості та матеріалознавстві. Завдяки високій іонній мобільності ці матеріали можуть також застосовуватися в сенсорних системах, функціональній електроніці та інших інноваційних напрямках [6].

Однак, для широкого впровадження суперіонних провідників у технологічні процеси необхідно забезпечити їх високу механічну стійкість. Здатність таких матеріалів витримувати механічні навантаження визначає їхню експлуатаційну надійність, довговічність та стабільність у реальних умовах використання. Оптимізація складу та структури суперіонних провідників є критичною для підвищення їхньої механічної міцності, що особливо важливо для застосувань у високотехнологічних галузях, включаючи твердоелектролітичні елементи живлення та компоненти мікроелектроніки.

Одним із ключових методів визначення механічних властивостей суперіонних провідників є

вимірювання мікротвердості, що дозволяє оцінити їхню стійкість до локальних деформацій та поверхневих пошкоджень на мікроскопічному рівні. Аналіз мікротвердості надає дослідникам детальну інформацію про поведінку матеріалу під навантаженням, що сприяє його вдосконаленню та адаптації до різних умов експлуатації. Висока мікротвердість запобігає механічним пошкодженням і деформаціям внаслідок впливу зовнішніх чинників, підвищуючи зносостійкість і довговічність матеріалу [7].

До перспективних суперіонних провідників належать тетрарні халькогеніди зі структурою аргіродиту [8-11], які мають високі значення іонної провідності. Згідно з даними [10, 11], іонна провідність тетрарних індивідуальних йодидів Ag_7SiS_5I , Ag_7GeS_5I та Ag_6PS_5I знаходиться на рівні 10^{-3} См/см, а при утворенні твердих розчинів спостерігається збільшення іонної провідності до 5.00×10^{-2} См/см ($Ag_7(Si_{1-x}Ge_x)S_5I$ [10]) та 2.9×10^{-2} См/см ($Ag_{6+x}(P_{1-x}Ge_x)S_5I$ [11]).

Спільний мотив кристалічної структури визначає близькі значення параметрів комірки сполук зі структурою аргіродиту, що вказує на можливість утворення твердих розчинів. Сполуки Ag_6PS_5I , Ag_7SiS_5I та Ag_7GeS_5I характеризуються однією просторовою групою - F-43m, Z=4 з подібними параметрами комірки: $a=10.4745 \text{ \AA}$ [11], 10.6543 \AA [10] та 10.7116 \AA [10] відповідно. Механічні параметри цих та подібних сполук у вигляді монокристалічних зразків вивчені мало та обмежуються кількома серіями твердих розчинів на основі галогенвмісних $Ag_7(Si_{1-x}Ge_x)S_5I$, $Ag_{6+x}(P_{1-x}Ge_x)S_5I$ та безгалогенідних сполук $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ та $Ag_{7+x}(P_{1-x}Si_x)S_6$. Мікротвердість цих фаз знаходиться в діапазоні 0.90–1.15 ГПа [12] та 0.64–0.88 [13,14] відповідно.

Метою цієї роботи є дослідження поведінки мікротвердості монокристалічних зразків твердих розчинів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75$) та її опис за допомогою геометрично необхідної моделі дислокацій (модель Нікса-Гао) та степеневого закону Мейєра.

I. Експериментальна частина

Тверді розчини складу $Ag_{6.25}P_{0.75}Si_{0.25}S_5I$, $Ag_{6.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_5I$ та $Ag_{6.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_5I$ масою 20 г кожний синтезували однотопратурним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах з попередньо синтезованих [15] тетрарних йодидів Ag_6PS_5I та Ag_7SiS_5I , взятих у відповідних стехіометричних співвідношеннях згідно методики [10,11]. Максимальна температура синтезу, при якій тверді розчини $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ витримували протягом 72 год складала 950 °С. Швидкість нагрівання до максимальної температури та охолодження до кімнатної становила 50 °С/год. З одержаних в результаті синтезу об'ємних полікристалічних сплавів методом спрямованої кристалізації з розплаву – розчину вирошено відповідні монокристали. Вирощування проводили у вакуумованих конічних кварцевих ампулах у

двобочній трубчатій вертикальній печі опору зі швидкістю переміщення фронту кристалізації 0.5 мм/год. Детально технологічний режим вирощування монокристалів $Ag_{6.25}P_{0.75}Si_{0.25}S_5I$, $Ag_{6.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_5I$ та $Ag_{6.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_5I$ описано у [15]. В результаті одержано монокристали темно-сірого кольору з металевим блиском діаметром 1.2 см та довжиною 3 – 4 см.

Мікротвердість монокристалів твердих розчинів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75$) досліджували за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 з використанням алмазного індентора Віккерса (правильна чотирикутна піраміда з кутом при вершині 136°) при кімнатній температурі. Навантаження на індентор знаходилися у діапазоні від 0.05 до 2 Н з часом індентування 10 с при кожному навантаженні. Слід відмітити, що при кожному навантаженні зроблено 5 вимірювань, відстань між якими була не менше ніж у три рази більшою за довжину діагоналі відбитку. Для проведення експериментальних досліджень виготовляли плоскопаралельні пластинки товщиною не менше 2 мм, які були відшліфовані та відполіровані до оптичної якості. Максимальна глибина відбитків індентора досліджуваних зразків становила від 8.4 до 9 мкм.

Залежну від навантаження мікротвердість за Віккерсом (Н) оцінювали за відомим співвідношенням (1) [16]:

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

де α - кут вершини піраміди Віккерса. P – навантаження, що діє на індентор, d - діагональ відбитку.

II. Результати

Результати проведених досліджень свідчать про наявність розмірного ефекту у досліджуваних монокристалах твердих розчинів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$. На це вказує немонотонне зменшення мікротвердості (Рис.1.) у процесі зростання навантаження на індентор [17].

Виникнення розмірного ефекту пов'язано з впливом пластичної деформації при невисоких навантаженнях (~0.05-0.5 Н), яка в кінцевому випадку призводить до виникнення дислокацій у монокристалах. На залежності мікротвердості від прикладеного навантаження на індентор (Рис.1.) виникнення розмірного ефекту проявляється у вигляді різкого зменшення мікротвердості. Зростання навантаження на індентор поступово нівелює цей вплив і мікротвердість починає наближатися до її істинного значення [18], відповідно на залежності мікротвердості H від прикладеного навантаження P (Рис.1.) мікротвердість починає змінюватися у невеликих межах (ділянки вище 0.5 Н).

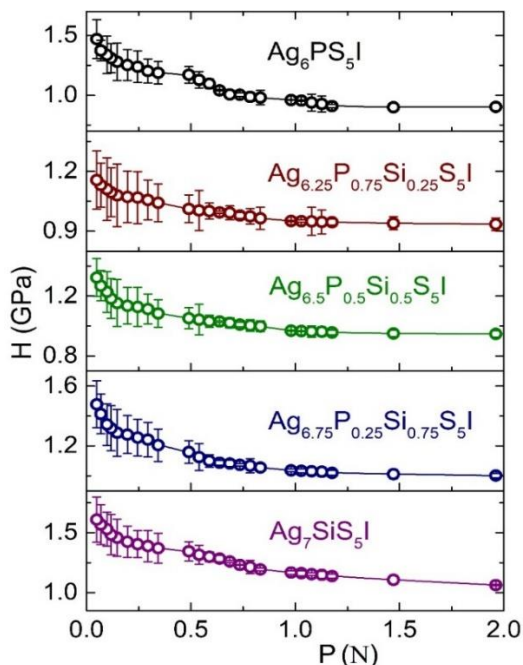


Рис.1. Залежність мікротвердості H від прикладеного навантаження P для монокристалів твердих розчинів складу $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$.

Встановлено, що гетеровалентне катіонне заміщення $P^{+5} \rightarrow Si^{+4}$ у досліджуваних монокристалах твердих розчинів у області високих навантажень (Рис.2.) призводить до монотонного нелінійного зростання значень мікротвердості. Для прикладу при навантаженні на індентор 1.5 Н значення мікротвердості зростають від 0.90 ГПа ($x = 0$) до 1.06 ГПа ($x = 1$). Така тенденція пов'язана з різними значеннями електронегативностей елементів ($\chi(P) = 2.19$; $\chi(Si) = 1.90$ and $\chi(S) = 2.58$ [19]), які формують структуроутворюючі поліедри $[PS_4]$ (Ag_6PS_5I), $[SiS_4]$ (Ag_7SiS_5I) та $[P(Si)S_4]$ ($Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$), а точніше з їх різницею $|\Delta\chi| (P-S) = 0.39$, $|\Delta\chi| (Si-S) = 0.68$) та різними розмірами іонних радіусів ($R_I(P^{+5}) = 0.038$ нм; $R_I(Si) = 0.040$ нм).

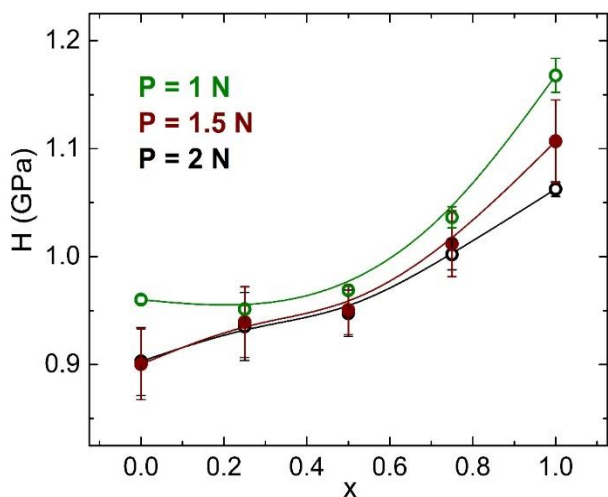


Рис.2. Концентраційна залежність мікротвердості H для монокристалів твердих розчинів складу $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ при різних навантаженнях.

Таким чином зростання різниці електронегативностей та різниці іонних радіусів у твердих розчинах $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ призводить до поступового зростання міцності хімічних зв'язків, що в свою чергу призводить до збільшення жорсткості відповідних структуроутворюючих поліедрів та в кінцевій мірі до спостережуваної на Рис. 2 тенденції. Слід відмітити, що аналогічний взаємозв'язок між змінами значень мікротвердості монокристалів та параметрами атомів/іонів (іонний радіус та електронегативність) спостерігається у випадку досліджень катіонного заміщення: $P^{+5} \rightarrow Ge^{+4}$ ($Ag_{6+x}(P_{1-x}Ge_x)S_5I$ [12], $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ [13]), $Si^{+4} \rightarrow Ge^{+4}$ ($Ag_7(Si_{1-x}Ge_x)S_5I$ [12]) та $P^{+5} \rightarrow Si^{+4}$ ($Ag_{7+x}(P_{1-x}Si_x)S_6$ [14]).

Розглянемо детальніше мікротвердість монокристалів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ у області невисоких значень навантаження на індентор, тобто у області де відбувається пластична деформація (Рис. 1.). Розмірний ефект може свідчити про підвищену кількість та активність дислокацій у матеріалі, що впливає на його механічні властивості. Таким чином вищі значення мікротвердості при невисоких значеннях (Рис.1) навантаження пояснюються збільшеною щільністю дислокацій у зоні пластичної деформації. Це явище було детально описано Ніксом і Гао, які запропонували концепцію геометрично необхідних дислокацій, що пояснює розмірний ефект через розподіл дислокацій у матеріалі під час індентування [21,22] (2, 3):

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (2)$$

$$H^2 = H_0^2 + \frac{H_0^2 \cdot h^*}{h} \quad (3)$$

де H і h – виміряна мікротвердість і глибина занурення індентора, H_0 – істинна мікротвердість (пов'язана з властивістю матеріалу, тільки з присутністю статистично розміщених дислокацій та відсутністю геометрично необхідних дислокацій), а h^* – кореляційний розмір, пов'язаний з геометрією індентора, модулем пружного зсуву та властивістю механічного загартування досліджуваного матеріалу [22].

Встановлено, що на діаграмах Нікса-Гао (Рис.3.а-с), залежностях у координатах H^2 від (h^{-1}) для всіх твердих розчинів спостерігається лінійна ділянка, яка вказує на наявність пластичної деформації.

Таким чином, аналіз побудованих залежностей (Рис.3.а-с) у координатах H^2 від (h^{-1}) для всіх твердих розчинів дозволив встановити параметри моделі Нікса і Гао (Табл.1.): істинну мікротвердість H_0 встановлено у результаті перетину лінійної ділянки з віссю ординат, значення кореляційного розміру h^* - тангенс кута лінійної ділянки по відношенню до осі абсцис з врахуванням значення істинної мікротвердості, значення параметрів $H_{Гнд}$ та $h_{Гнд}$ відповідають областям на залежностях (Рис.3.а-с), де починає спостерігатися відхилення від їх лінійності. Слід відмітити що значення $H_{Гнд}$ відповідає мікротвердості матеріалу, при досягненні якої починає проявлятися

значний внесок геометрично необхідних дислокацій у пластичну деформацію у процесі інденування матеріалу, а $h_{ГНД}$ – це мінімальна глибина відбитка індентора, необхідна для початку активного утворення геометрично необхідних дислокацій [21].

Таблиця 1.

Параметри концепції геометрично необхідних дислокацій (ГНД) для монокристалів твердих розчинів складу $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$.

| x | h^* (мкм) | H_0 (ГПа) | $h_{ГНД}$ (мкм) | $H_{ГНД}$ (ГПа) |
|----------------------------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| Ag_6PS_5I | 0.14 | 0.81 | 4.87 | 1.04 |
| $Ag_{6.25}P_{0.75}Si_{0.25}S_5I$ | 0.42 | 0.82 | 4.55 | 1.01 |
| $Ag_{6.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_5I$ | 0.27 | 0.78 | 4.59 | 1.05 |
| $Ag_{6.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_5I$ | 0.18 | 0.76 | 4.32 | 1.14 |
| Ag_7Si_5I | 0.12 | 0.75 | 3.76 | 1.34 |

На коректність використання моделі Нікса–Гао для монокристалічних зразків твердих розчинів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ вказує перетин лінеаризованих ділянок (у координатах $(H/H_0)^2$ від h^{-1}) з віссю ординат у одній точці зі значенням 1 (Рис.3.d). Така умова повинна виконуватися у зв'язку з тим, що збільшення значення глибини відбитку h призводить до наближення значення вимірної мікротвердості H до значення істинної мікротвердості H_0 , тобто якщо $h \rightarrow \infty$, то $H \rightarrow H_0$.

Розглянемо вплив катіонного гетеровалентного заміщення $P^{+5} \rightarrow Si^{+4}$ на зміну параметрів моделі ГНД (табл.1., Рис. 4) для монокристалів твердих розчинів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$. Встановлено, що значення параметра

h^* у процесі катіонного $P^{+5} \rightarrow Si^{+4}$ змінюється нелінійно та немонотонно, що пов'язано з наявністю максимуму при $x = 0.25$ (табл.1). Слід відмітити, що значення кореляційного параметру h^* для всіх складів твердих розчинів є вищим у порівнянні з вихідними сполуками Ag_6PS_5I та Ag_7Si_5I (табл.1). Це вказує на те, що у твердих розчинах при $x = 0.25, 0.5$ та 0.75 присутня більша кількість статистично розміщених дислокацій, що вказує на їх вищу дефектність у порівнянні з вихідними тетраарними галогенхалькогенідами. Отже гетеровалентне катіонне заміщення $P^{+5} \rightarrow Si^{+4}$ призводить до нелінійного зменшення значень $h_{ГНД}$ та відповідно зростання $H_{ГНД}$ (з незначним мінімумом для твердого розчину з $x = 0.25$) (табл.1), що вказує на зростаючий вплив геометрично необхідних дислокацій у процесі інденування на зміну значень мікротвердості.

Для подальшого аналізу мікротвердості та впливу розмірного ефекту для монокристалів твердих розчинів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ було використано степеневий закон Мейера $P = A \times d^n$ [23]. Для визначення значень степеню n було використано лінійну форму закону Мейера, в якій значення n визначаються з нахилу отриманої кривої (Рис. 4) [23]:

$$\log P = \log A + n \times \log d, \quad (4)$$

де P – прикладене навантаження на індентор, d – діагональ відбитка, A – константа, що характеризує опір матеріалу початковому удару індентора, n – індекс Мейера, міра впливу деформації на твердість матеріалу [23].

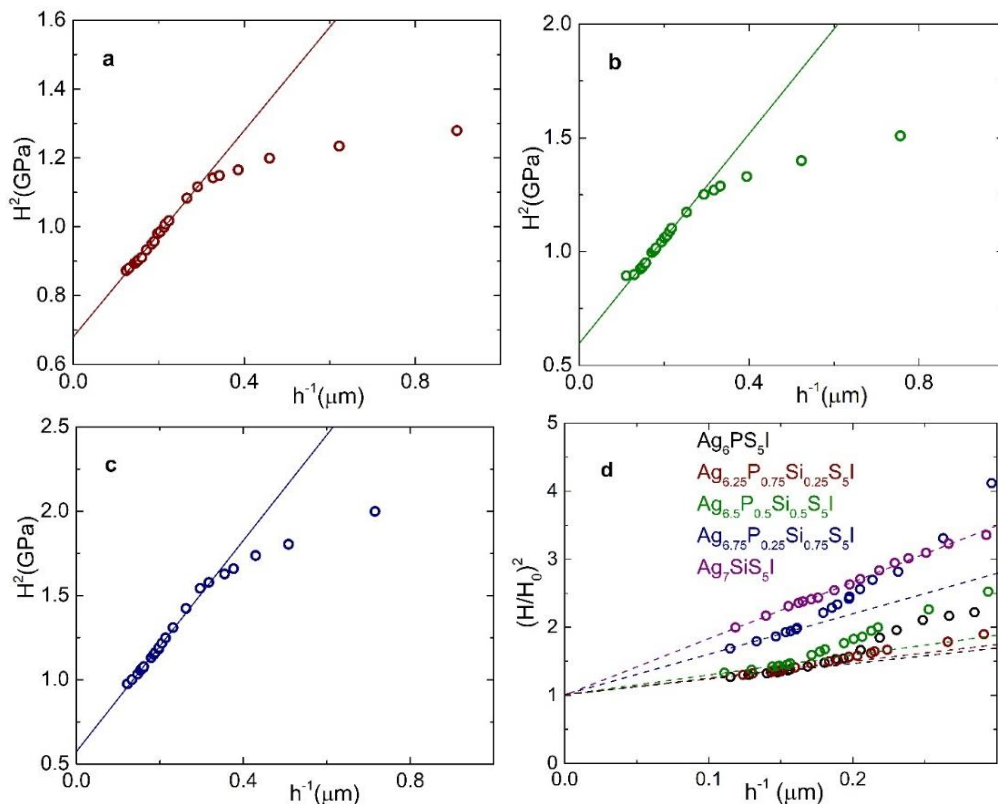


Рис.3. Діаграми Нікса–Гао H^2 від (h^{-1}) монокристалів $Ag_{6.25}P_{0.75}Si_{0.25}S_5I$ (a), $Ag_{6.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_5I$ (b) та $Ag_{6.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_5I$ (c); залежності $(H/H_0)^2$ від h^{-1} для монокристалів твердих розчинів всіх складів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ (d).

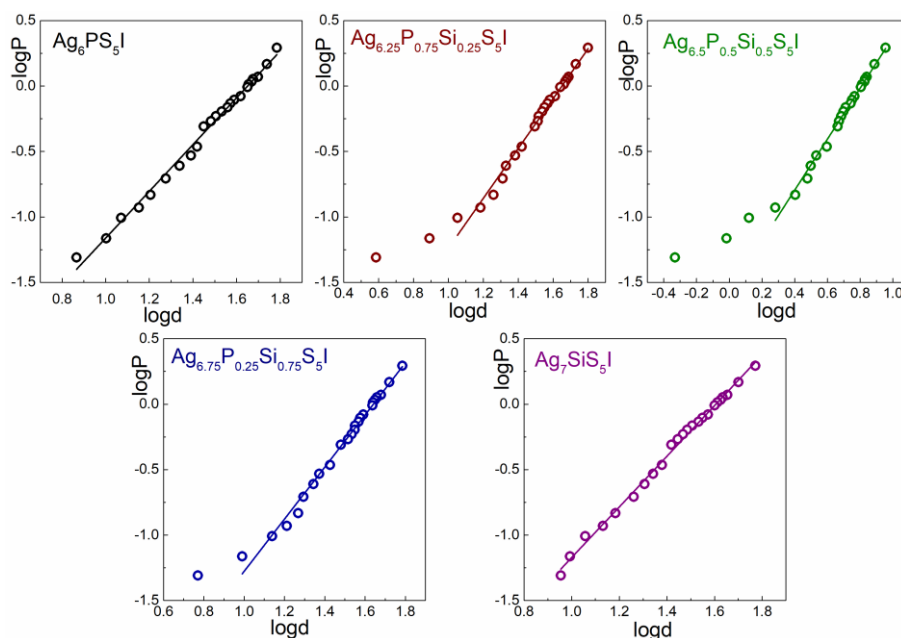


Рис.4. Залежності $\log P$ від $\log d$ згідно із законом Мейєра для монокристалів твердих розчинів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$.

Індекс Мейєра n використовується для оцінки впливу нормального розміру, що може приймати три значення: $n = 2$, мікротвердість не залежить від навантаження, прикладеного до індентора, значення $n > 2$ вказують на існування тенденції до оборотного розмірного ефекту (виміряна мікротвердість збільшується зі збільшенням навантаження вдавлювання) та $n < 2$ - вказує на існування тенденції до нормального розмірного ефекту (виміряна мікротвердість збільшується зі зменшенням розміру вдавлювання) [24,25].

Отримані значення індексу Мейєра для монокристалів твердих розчинів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ знаходяться в діапазоні $n = 1.79$ ($x = 0$) ÷ 1.94 ($x = 1$), що свідчить про реалізацію ефекту прямого розмірного ефекту в цих зразках. Згідно з класифікацією, представленою в [24,25], матеріали зі значенням $n = 1$ ÷ 1.6 класифікуються як тверді матеріали, а $n > 1.6$ – як м'які матеріали. Отримані результати свідчать про те, що досліджувані монокристали належать до м'яких матеріалів.

Висновки

Дослідження мікротвердості методом Віккерса було проведено на монокристалах твердих розчинів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75$). Вплив розмірного ефекту спостерігався у всьому діапазоні навантаження (від 0.05 до 2 Н), що проявлялося в немонотонному зменшенні мікротвердості зі збільшенням навантаження на індентор. Залежність мікротвердості монокристалів твердих розчинів $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ від глибини відбитка інтерпретувалася в рамках моделі геометрично необхідних дислокацій (теорія Нікса та Гао). Визначено параметри цієї моделі. Композиційна залежність параметрів моделі геометрично

необхідних дислокацій є нелінійною. Гетеровалентне катіонне заміщення $P^{+5} \rightarrow Si^{+4}$ призводить до нелінійного зменшення значень $h_{ГНД}$ та, відповідно, збільшення $H_{ГНД}$, що свідчить про зростання впливу геометрично необхідних дислокацій у процесі вдавлювання на зміну значень мікротвердості. Зміни мікротвердості пов'язані з різницею електронегативностей та іонних радіусів фосфору та кремнію, що призводить до збільшення міцності хімічних зв'язків та жорсткості структурних полієдрів. Застосування закону Мейєра показало, що індекс Мейєра (n) для досліджуваних зразків знаходиться в діапазоні від 1.79 до 1.94, що підтверджує наявність прямого розмірного ефекту та класифікує ці матеріали як м'які.

Подяка: Автори також дякують Збройним Силам України за забезпечення безпеки під час виконання цієї роботи. Ця робота стала можливою лише завдяки стійкості та мужності Української армії.

Шендер І.О. – доктор філософії, доцент кафедри технології машинобудування;
Філеп М.Й. – кандидат хімічних наук, старший дослідник, доцент кафедри біології та хімії;
Кохан О.П. – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії;
Біланіч В.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедри прикладної фізики та квантової електроніки;
Погодін А.І. – кандидат хімічних наук, старший дослідник, доцент кафедри неорганічної хімії;
Малаховська Т.О. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, старший науковий співробітник.

- [1] A. Machin, C. Morant, F. Márquez, Batteries, *Advancements and Challenges in Solid-State Battery Technology: An In-Depth Review of Solid Electrolytes and Anode Innovations* 10(1), 29 (2024); <https://doi.org/10.3390/batteries10010029>.
- [2] Z. Moradi, A. Lanjan, R. Tyagi, S. Srinivasan, *Journal of Energy Storage, Review on current state, challenges, and potential solutions in solid-state batteries research* 73, 109048 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109048>.
- [3] C. Li, Z. Wang, Z. He, Y. Li, J. Mao, K. Dai, C. Yan, J. Zheng, *Sustainable Materials and Technologies, An advance review of solid-state battery: challenges, progress and prospects* 29, e00297 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00297>.
- [4] J. Sung, J. Heo, D.-H. Kim, S. Jo, Y.-C. Ha, D. Kim, S. Ahn, J.-W. Park, *Materials Chemistry Frontiers, Recent advances in all-solid-state batteries for commercialization* 8, 1861 (2024); <https://doi.org/10.1039/D3QM01171B>.
- [5] Z. Zhang, W.Q. Han, *Nano-Micro Letters, From Liquid to Solid-State Lithium Metal Batteries: Fundamental Issues and Recent Developments* 16, 24 (2024); <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01234-y>.
- [6] Z. Zhang, L. Zhang, Y. Liu, C. Yu, X. Yan, B. Xu, L. Wang, *Journal of Alloys and Compounds, Synthesis and characterization of argyrodite solid electrolytes for all-solid-state li-ion batteries* 747, 227 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.027>.
- [7] T. Tao, Z. Zheng, Y. Gao, B. Yu, Y. Fan, Y. Chen, S. Huang, S. Lu, *Energy Materials, Understanding the role of interfaces in solid-state lithium-sulfur batteries* 2, 200036 (2022); <https://doi.org/10.20517/energymater.2022.46>.
- [8] M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes, *Solid State Ionics, New silver superionic conductors Ag_7XY_5Z ($X = Si, Ge, Sn$; $Y = S, Se$; $Z = Cl, Br, I$)-synthesis and electrical studies* 23 (1-2), 21 (1987); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90077-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90077-4).
- [9] R.B. Beeken, J.J. Garbe, J.M. Gillis, N.R. Petersen, B.W. Podoll, M.R. Stoneman, *Journal of Physics and Chemistry of Solids, Electrical conductivities of the Ag_6PS_5X and the Cu_6PSe_5X ($X=Br, I$) argyrodites* 66 (5), 882 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.10.010>.
- [10] A.I. Pogodin, I.P. Studenyak, I.A. Shender, M.M. Pop, M.J. Filep, T.O. Malakhovska, O.P.Kokhan, P. Kopčanský, T.Y. Babuka, *Journal of Materials Science, Crystal structure, ion transport and optical properties of new high-conductivity $Ag_7(Si_{1-x}Ge_x)S_5I$ solid solutions* 57, 6706 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07059-1>.
- [11] I.P. Studenyak, A.I. Pogodin, M.J. Filep, O.I. Symkanych, T.Y. Babuka, O.P. Kokhan, P. Kúš, *Journal of Alloys and Compounds, Influence of heterovalent cationic substitution on electrical properties of $Ag_{6+x}(P_{1-x}Ge_x)S_5I$ solid solutions* 873, 159784 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159784>.
- [12] I.O. Shender, A.I. Pogodin, M.J. Filep, T.O. Malakhovska, O.P. Kokhan, V.S. Bilanych, K.V. Skubenykh, O.I. Symkanych, V.Yu. Izai, L.M. Suslikov, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, Influence of cation $Si^{4+} \leftrightarrow Ge^{4+}$ and $P^{5+} \leftrightarrow Ge^{4+}$ substitution on the mechanical parameters of single crystals $Ag_7(Si_{1-x}Ge_x)S_5I$ and $Ag_{6+x}(P_{1-x}Ge_x)S_5I$* 26(4), 408 (2023); <https://doi.org/10.15407/spqeo26.04.408>.
- [13] I.O. Shender, A.I. Pogodin, M.J. Filep, T.O. Malakhovska, O.P. Kokhan, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, Microhardness of single-crystal samples of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ solid solutions* . 27 (2), 169 (2024); <https://doi.org/10.15407/spqeo27.02.169>.
- [14] I.O. Shender, A.I. Pogodin, M.J. Filep, T.O. Malakhovska, O.P. Kokhan, L.M. Suslikov, V.S. Bilanych, R. Mariychuk, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, The effect of heterovalent P^{5+} - Si^{4+} substitution on the microhardness of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Si_x)S_6$ single crystals* 28 (1), 26 (2024); <https://doi.org/10.15407/spqeo28.01.026>.
- [15] A.I. Pogodin, M.M. Pop, I.O. Shender, M.J. Filep, T.O. Malakhovska, O.P. Kokhan, K.V. Skubenykh, V. Izai, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, Ellipsometric study of $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ single crystals*. 28 (2), 215 (2025); <https://doi.org/10.15407/spqeo28.02.215>.
- [16] P.P. Filho, M.R. Mitchell, R.E. Link, T.D. Cavalcante, V.H. de Albuquerque, J.M.R.C Tavares, *Journal of Testing and Evaluation, Brinell and Vickers hardness measurement using image processing and analysis techniques* 38(1), 102220 (2010); <https://doi.org/10.1520/jte102220>.
- [17] F.R. Nabarro, S. Shrivastava, S.B. Luyckx, *Philosophical Magazine, The size effect in microindentation* 86 (25-26), 4173 (2006); <https://doi.org/10.1080/14786430600577910>.
- [18] J. Benet Charles, F.D. Gnanam, *Journal of Materials Science Letters, Vickers micromechanical indentation of $NaSb_2F_7$ and $Na_3Sb_4F_{15}$ single crystals* 9(2), 165 (1990); <https://doi.org/10.1007/bf00727704>.
- [19] L.C. Allen, *Journal of the American Chemical Society, Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms* 111(25), 9003 (1989); <https://doi.org/10.1021/ja00207a003>.
- [20] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides* 32, 751 (1976); <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [21] W.D. Nix, H. Gao, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity* 46(3), 411 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(97\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(97)00086-0).
- [22] P. Song, K. Yabuuchi, P. Spaetig, *Acta Materialia, Insights into hardening, plastically deformed zone and geometrically necessary dislocations of two ion-irradiated FeCrAl(Zr)-ODS ferritic steels: A combined experimental and simulation study* 234, 117991 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117991>.

- [23] H.G. Chuah, Z.M. Ripin, Journal of Materials Science, *Quantifying the surface roughness effect in microindentation using a proportional specimen resistance model* 48, 6293 (2013); <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7429-z>.
- [24] V. Saraswati, Bulletin of Materials Science, *Microhardness measurement in nonmetallic materials* 9, 287 (1987); <https://doi.org/10.1007/BF02743978>.
- [25] P. Kathiravan, T. Balakrishnan, C. Srinath, K. Ramamurthi, S. Thamocharan, Karbala International Journal of Modern Science, *Growth and characterization of α -nickel sulphate hexahydrate single crystal* 2(4), 226 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2016.08.002>.

I.O. Shender¹, M.J. Filep², O.P. Kokhan¹, V.S. Bilanych¹, A.I. Pogodin¹,
T.O. Malakhovska¹

The Role of Heterovalent P^{+5}/Si^{+4} Substitution on the Microhardness of $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ Single Crystals

¹*Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine, t.malakhovska@gmail.com*

²*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian University, Beregovo, Ukraine*

The dependence of the microhardness of $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75$) single crystals on load and composition was investigated using the Vickers method. The investigation was performed in wide range of the applied loads 0.05...2 N at room temperature. It has been established that an increase in the load on the indenter leads to a nonlinear decrease in the microhardness values for all studied crystals. Observed dependences indicates a normal indentation size effect. The behavior of microhardness of $Ag_{6+x}(P_{1-x}Si_x)S_5I$ single crystals were described using the geometrically necessary dislocations model. The corresponding parameters of the used model were determined. The influence of ionic radii and electronegativity on microhardness change were discussed. Using Meyer's law, the occurrence of a normal indentation size effect has been confirmed.

Keywords: argyrodite, single crystal, microhardness, heterovalent substitution.