

УДК 620.178.152.341 + 546.57+ 546.18+ 661.693+ 546.221

¹Погодін А.І., к.х.н., доц.; ^{1,2}Філеп М.Й., к.х.н., доц.; ¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.;
¹Шендер І.О., PhD, викл.; ^{2,3}Молнар-Бабіля Д.І. к.х.н., доц.;
¹Жукова Ю.П., к.х.н., ст.лаб.; ¹Біланіч В.С. к.ф.-м.н., доц.; ¹Кохан О.П., к.х.н., доц.

МІКРОТВЕРДІСТЬ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000,
м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

²Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, 90202,
м. Берегово, пл. Кошута, 6;

³Мукачівський державний університет, 89600, м. Мукачево, вул. Ужгородська 26;
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Суперіонні провідники володіють рядом важливих характеристик та застосувань, які роблять їх важливими в сфері матеріалознавства, наукових, технологічних та промислових галузях. В той же час при розробці та аналізі властивостей нових матеріалів для оптимізації їх складу і обробки матеріалу обов'язковими є відомості про мікротвердість. Це важливо для забезпечення стабільності та ефективності пристроїв у тривалий період часу. У даній роботі представлено дослідження мікротвердості монокристалічних зразків твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$). Для всіх досліджуваних зразків спостерігається зменшення значень мікротвердості H при зростанні навантаження P , що вказує на присутність прямого розмірного ефекту. Мікротвердість монокристалічних зразків також описано в межах PSR моделі, результати якої також вказують на наявність прямого розмірного ефекту. Розраховані в межах PSR (proportional specimen resistance) моделі значення власної твердості H_0 для твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$) становлять: 903.1 Н/мм² ($x=0$), 997.7 Н/мм² ($x=0.1$), 990.2 Н/мм² ($x=0.25$), 1019.9 Н/мм² ($x=0.33$), 1053.3 Н/мм² ($x=0.5$), 1097.8 Н/мм² ($x=0.75$), 1081.1 Н/мм² ($x=0.1$). Для оцінки впливу прямого розмірного ефекту використано закон Мейера. Для досліджуваних твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ значення індексу Мейера знаходяться у межах $n = 1.72 \div 1.86$, що вказує належність даних твердих розчинів до м'яких матеріалів.

Ключові слова: аргіродити; монокристали; мікротвердість; закон Мейера

Вступ

Суперіонні провідники володіють рядом важливих характеристик та застосувань, які роблять їх важливими в сфері матеріалознавства, наукових, технологічних та промислових галузях [1-3]. Суперіонні провідники мають широкий спектр застосувань, які охоплюють сфери від енергетики до електроніки та хімії, і продовжують привертати увагу науковців та інженерів у зв'язку з їхнім потенціалом для інновацій та вдосконалення технологій: у сфері енергетики, їхня висока іонна провідність робить їх перспективними для використання в твердотільних акумуляторах та паливних елементах, де важлива швидкість та ефективність іонного транспорту [3, 4].

У галузі електроніки суперіонні матеріали можуть знайти застосування в розробці нових іонно-провідних електронних пристроїв та сенсорів, розширюючи можливості сучасної технології [5, 6]. У сфері хімічних досліджень суперіонні провідники виступають як ключовий елемент для сучасних методів електросинтезу та каталізу, що відкриває нові перспективи у хімічних процесах. Їхні унікальні властивості і висока іонна провідність дозволяють впливати на електрохімічні реакції та сприяти створенню більш ефективних та стійких каталізаторів.. [7, 8].

Потенціал суперіонних провідників для інновацій та покращень технологій виявляється в широкому спектрі застосувань,

що робить їх важливим об'єктом вивчення та використання для різних дослідницьких та промислових цілей у великому спектрі технологічних та наукових областей, і їхні потенційні застосування продовжують вивчатися та розширюватися.

При розробці та аналізі властивостей нових матеріалів дослідники використовують дані про мікротвердість для оптимізації складу і обробки матеріалу, щоб досягти бажаних механічних характеристик та їх більш повного аналізу. Це важливо для забезпечення стабільності та ефективності пристроїв у тривалий період часу. Отже, мікротвердість грає важливу роль в розумінні та виборі матеріалів для високоефективних технологій, сприяючи досягненню оптимальної комбінації міцності, стійкості та довговічності. У матеріалознавстві мікротвердість є ключовим показником для визначення міцності матеріалів на мікрорівні. Вимірювання мікротвердості надає інформацію про стійкість матеріалу до деформацій та подряпин. Це особливо важливо при виборі матеріалів для виробництва високоефективних пристроїв, таких як сенсори, лазери, мікроелектроніка тощо [9, 10].

У високоефективних пристроях, де важливо досягнення точності та стабільності роботи, матеріали повинні мати високу мікротвердість. Це допомагає уникнути деформацій та механічних пошкоджень, які можуть виникнути в результаті дії зовнішніх факторів. Знання мікротвердості також важливе при розробці нових матеріалів для високоефективних пристроїв, оскільки це дозволяє інженерам враховувати не лише хімічні властивості, але й механічні аспекти, сприяючи покращенню якості та довговічності пристроїв [11].

Для дослідження обрано монокристали твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$), що утворюються у системі Ag_7PS_6 - Ag_8GeS_6 [12]. Система Ag_7PS_6 - Ag_8GeS_6 характеризується формуванням твердих розчинів, що кристалізуються у трьох ПГ $P2_13$ ($x = 0.1$), $F-43m$ ($x = 0.25, 0.33$) та $Pna2_1$ ($0.5, 0.75$).

У даній роботі представлено вимірювання мікротвердості монокристаличних зразків твердих розчинів системи Ag_7PS_6 - Ag_8GeS_6 та встановлено

вплив гетеровалентного заміщення $P^{5+} \leftrightarrow Ge^{4+}$ на механічні властивості досліджуваних зразків.

Експериментальна частина

Синтез твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$) проведено з попередньо синтезованих тетрарних Ag_7PS_6 та Ag_8GeS_6 . Всі синтези проводили методом однотемпературного синтезу у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. Детально режими синтезу Ag_7PS_6 , Ag_8GeS_6 та твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75$) описано у [12, 13].

Одержані полікристалічні сплави ідентифікували методами диференційного термічного (ДТА, комбінована Pt/PtRh термопара) та рентгенівського фазового (РФА, дифрактометр ДРОН-4.07, CuK_{α} -випромінювання, Ni-фільтр, діапазон сканування кутів $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ із кроком $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$, 0.5 с експозиція) аналізів.

Вирощування монокристалів Ag_7PS_6 та Ag_8GeS_6 проводили методом спрямованої кристалізації з розплаву тоді як твердих розчинів складу $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75$) – спрямованою кристалізацією з розчину розплаву, що обумовлено характером фізико – хімічної взаємодії у системі Ag_7PS_6 - Ag_8GeS_6 [16]. Детальний опис режимів росту представлено у [12, 13].

За допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 з використанням алмазного індентора Вікерса (правильна чотирикутна піраміда з кутом при вершині 136°) при кімнатній температурі було проведено вимірювання мікротвердості на поверхні плоскопаралельних та попередньо полірованих монокристалів твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$). Для вимірювання мікротвердості H , час витримки кожного навантаження на індентор складав 10 с, до того ж при кожному навантаженні було здійснено щонайменше 5 індентувань. Дослідження мікротвердості проводилося в діапазоні навантажень на індентор від 0.05 до 2 Н.

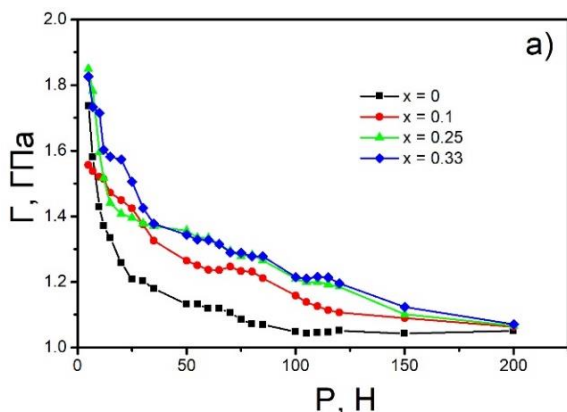
Залежність мікротвердості за Вікерсом (H) від навантаження оцінювали за відомим співвідношенням [14]:

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

де P – навантаження, що діє на індентор, d – діаметр (діагональ) відбитку, α – кут вершини Віккерса.

Результати

Для всіх монокристалів твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$) спостерігається зменшення значень мікротвердості H при зростанні прикладеного навантаження P (Рис.1). Це вказує на те, що для досліджуваних $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ спостерігається прямий розмірний ефект [15].



$xGe_x)S_6$ спостерігається прямий розмірний ефект [15].

При низьких значеннях навантажень $P < 0.25$ Н спостерігається різке зменшення H , що зумовлено пластичною деформацією та рухом дислокацій під незначним навантаженням на індентор [15]. При подальшому зростанні навантаження ($P > 1 - 1.5$ Н) значення мікротвердості стають незалежними від навантаження, що вказує на досягнення власної («справжньої») твердості.

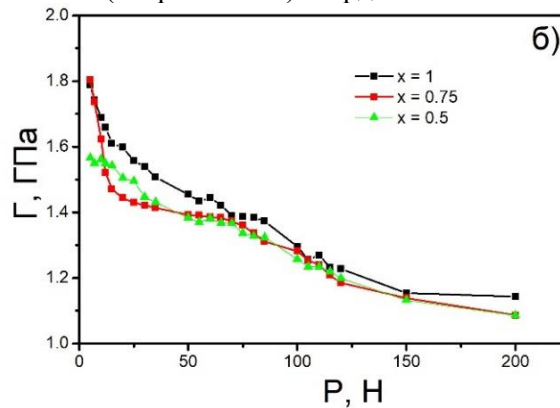


Рис. 1. Залежність мікротвердості монокристалів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$) від навантаження: а) зразки, що кристалізуються у кубичній сингонії та б) зразки, що кристалізуються у ромбічній сингонії.

Подальший аналіз мікротвердості монокристалів твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$) здійснено з використанням закону Мейєра [16], який використовують для оцінки прямого розмірного ефекту. Математичний вираз закону Мейєра:

$$P = A \times d^n \tag{1}$$

та його лінійна форма:

$$\log P = \log A + n \times \log d, \tag{2}$$

де P – прикладене навантаження на індентор, d – значення довжини діагоналей відбитка індентора, A – стала, що характеризує опір матеріалу впливу індентора та n – індекс Мейєра, що враховує впливу деформації на твердість матеріалу [16, 17]. У випадку $n = 2$, мікротвердість не залежить від прикладеного на індентор навантаження, в той час як значення $n \leq 2$ вказує на існування тенденції щодо прямого розмірного ефекту, тобто спостерігається зменшення мікротвердості зі збільшенням навантаження [18].

Значення n визначали з нахилу одержаної кривої (Рис.2).

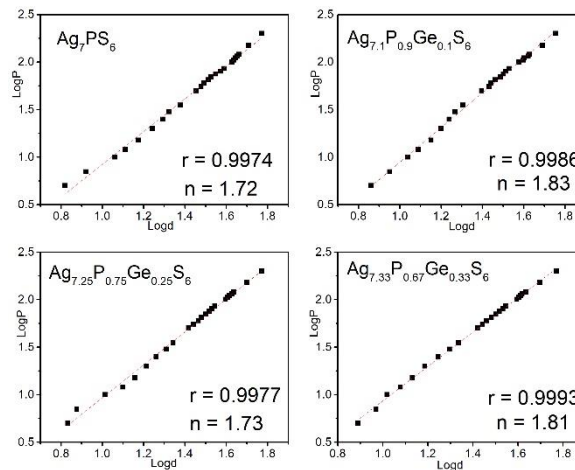


Рис. 2. Залежність логарифму P навантаження від логарифму довжини діагоналі відбитку індентора d за законом Мейєра для монокристалів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$, що кристалізуються у кубичній сингонії.

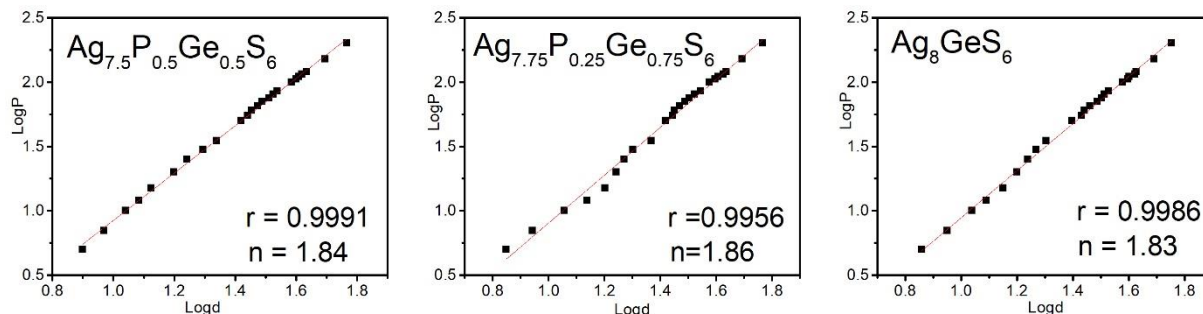


Рис. 3. Залежність логарифму Р навантаження від логарифму довжини діагоналі відбитку індентора d за законом Мейєра для монокристалів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$, що кристалізуються у ромбічній сингонії.

Для досліджуваних твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$) одержані значення індексу Мейєра знаходяться у межах $n = 1.72 \div 1.86$, що вказує на реалізацію у даних зразках прямого розмірного ефекту. Згідно класифікації [18], матеріали із значенням $n = 1 \div 1.6$ відносяться до твердих матеріалів, а $n > 1.6$ – до м'яких матеріалів. Таким чином, встановлено, що всі монокристали твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ належність до м'яких матеріалів.

Наявність прямого розмірного ефекту та встановлення значень власної («справжньої») твердості твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$) також визначено у рамках PSR (proportional specimen resistance) моделі [19], у якій навантаження на індентор P та розмір одержаного відбитку d пов'язані наступним співвідношенням:

$$P = a_1 \times d + \frac{P_{const}}{1.8544} \times d^2, \quad (3)$$

де a_1 та a_2 сталі, що враховують пружну та пластичну деформацію досліджуваного матеріалу, d – розмір відбитку індентора та

P_{const} – прикладене на індентор навантаження, при якому мікротвердість стає незалежною від навантаження.

Для визначення відповідних цифрових значень власної («справжньої») твердості здійснено побудову графіків залежності у координатах P/d – d (Рис.4, Рис.5).

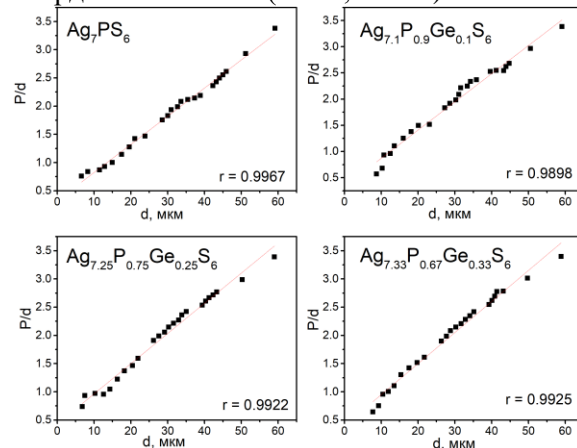


Рис. 4. Графік залежності P/d від d для монокристалів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$, що кристалізуються у кубічній сингонії.

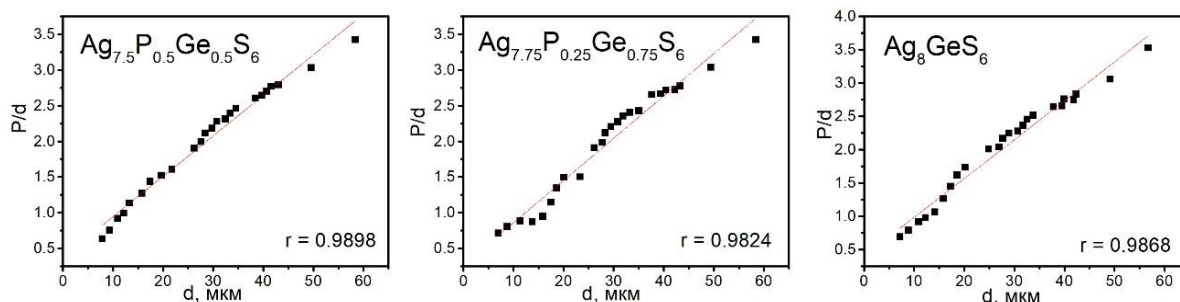


Рис. 5. Графік залежності P/d від d для монокристалів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$, що кристалізуються у ромбічній сингонії.

Всі залежності є лінійними, що вказує на існування прямого розмірного ефекту у даних керамічних зразках. Із визначеного за графіком значення нахилу кривої розраховано

відповідні цифрові значення мікротвердості незалежної від навантаження. Одержані значення власної твердості H_0 для твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33;$

0.5; 0.75; 1) становлять: 903.1 Н/мм² (x=0), 997.7 Н/мм² (x=0.1), 990.2 Н/мм² (x=0.25), 1019.9 Н/мм² (x=0.33), 1053.3 Н/мм² (x=0.5), 1097.8 Н/мм² (x=0.75), 1081.1 Н/мм² (x=0.1).

Таким чином встановлено, у монокристалічних зразках твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ (x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1) збільшення вмісту Ge у досліджуваних зразках приводить до зростання мікротвердості матеріалів.

Висновки

Досліджено мікротвердість монокристалічних зразків твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ (x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1). Зменшення значень мікротвердості H при зростанні навантаження P на індентор вказує на присутність прямого розмірного ефекту. Мікротвердість монокристалічних зразків $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ описано з використанням закону Мейєра та в межах моделі PSR. Згідно розрахованих значення індексу Мейєра (n = 1.72 ÷ 1.86), встановлено, що досліджувані матеріали відносяться до м'яких матеріалів. Встановлено, що збільшення вмісту Ge у досліджуваних зразках приводить до зростання мікротвердості матеріалів

Список використаних джерел

1. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. 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*. 1987, 23, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
2. Yamamoto O. Solid state ionics: a Japan perspective. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017, 18, 504–527. Doi: 10.1080/14686996.2017.1328955.
3. Ohno S., Banik A., Dewald G.F., Kraft M.A., Krauskopf T., Minafra N., Till P., Weiss M., Zeier W.G. Materials design of ionic conductors for solid state batteries. *Prog Energy*. 2020, 2, 022001. Doi: 10.1088/2516-1083/ab73dd.
4. Zhang Z., Shao Y., Lotsch B., Hu Y.S., Li H., Janek J., Nazar L.F., Nan C.W., Maier J., Armand M., Chen L. New horizons for inorganic solid state ion conductors. *Energy Environ. Sci*. 2018, 11, 1945–1976. Doi: 10.1039/C8EE01053F.
5. Zhang Z., Zhang L., Liu Y., Yu C., Yan X., Xu B., Wang L. Synthesis and characterization of argyrodite solid electrolytes for all-solid-state li-ion batteries. *J. Alloys Compd*. 2018, 747, 227–235. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.027.
6. Chen Y., Wen K., Chen T., Zhang X., Armand M., Chen S. Recent progress in all-solid-state lithium

batteries: The emerging strategies for advanced electrolytes and their interfaces. *Energy Storage Mater*. 2020, 31, 401–433. Doi: 10.1016/j.ensm.2020.05.019.

7. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L.K., Qi Y. Lithium-ionbatteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *J. Mater. Chem. A*. 2019, 7, 2942–2964. Doi: 10.1039/c8ta10513h.
8. Miao Y., Hynan P., Jouannevon A., Yokochi A. Current Li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies*. 2019, 12, 1074. Doi: 10.3390/en12061074.
9. Sekhar P.K., Moore Z., Aravamudhan S., Khosla A. A new low-temperature electrochemical hydrocarbon and NO_x sensor. *Sensors*. 2017, 17, 2759. Doi: 10.3390/s17122759.
10. 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, 22, 228–237. Doi: 10.1080/10426910601063410.
11. Lakshmpriya M., Babu D.R., Vizhi R.E. Vickers microhardness studies on solution-grown single crystals of potassium boro-succinate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2015, 73, 012091. Doi: 10.1088/1757-899x/73/1/012091.
12. Pogodin A.I., Filep M.J., Studenyak V.I., Symkanych O.I., Stercho I.P., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P. Influence of crystal structure disordering on ionic conductivity of $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ single crystals. *J. Alloys Compd*. 2022, 926, 166873. Doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166873
13. Pogodin A.I., Filep M.J., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P. Crystal growth and electrical conductivity of Ag_7PS_6 and Ag_8GeS_6 argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2022, 168, 110828. Doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110828.
14. Filho P.P., Mitchell M.R., Link R.E. Cavalcante T.D., de Albuquerque V.H., Tavares J.M. Brinell and Vickers hardness measurement using image processing and analysis techniques. *J. Test. Evaluation*. 2010, 38, 102220. Doi: 10.1520/jte102220.
15. Nabarro F.R.N., Shrivastava S., Luyckx S.B. The size effect in microindentation. *Philos. Mag*. 2006, 86, 4173–4180. Doi: 10.1080/14786430600577910
16. Chuah H.G., Ripin Z.M. Quantifying the surface roughness effect in microindentation using a proportional specimen resistance model. *J. Mater. Sci*. 2013, 48, 6293–6306. Doi: 10.1007/s10853-013-7429-z.
17. Gong J., Li Y. An energy-balance analysis for the size effect in low-load hardness testing. *J. Mater. Sci*. 2000, 35, 209–213. Doi: 10.1023/A:1004777607553.
18. Kathiravan P., Balakrishnan T., Srinath C., Ramamurthi K., Thamocharan S. Growth and characterization of α -nickel sulphate hexahydrate

single crystal. *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 2016, 2, 226–238. Doi: 10.1016/j.kijoms.2016.08.002.
19. Machaka R., Derry T.E., Sigalas I., Herrmann M. Analysis of the indentation size effect in the

microhardness measurements in B_6O . *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2011, 539252. Doi: 10.1155/2011/539252.

Стаття надійшла до редакції: 29.10.2024

MICROHARDNESS OF SINGLE CRYSTALS OF $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ SOLID SOLUTIONS

¹Pogodin A.I., ^{1,2}Filep M.J., ¹¹Malakhovska T.O., ¹Shender I.O., ^{2,3}Molnar-Babilya D.I.,
¹Zhukova Yu.P., ¹Bilanych V.S., ¹Kokhan O.P.

¹*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,*

²*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education, Kossuth Sq. 6, 90200, Beregovo, Ukraine*

³*Mukachevo State University, Uzhhorodska str. 23, 89600, Mukachevo, Ukraine*
artempogodin88@gmail.com

Superionic conductors have a number of important characteristics and applications that make them important in the field of materials science, technology and industry. At the same time, when developing and analyzing the properties of new materials to optimize their composition and material processing, information about microhardness is mandatory. This is important to ensure the stability and efficiency of devices over a long period of time. This paper presents a study of the microhardness of single-crystal samples of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.33, 0.5, 0.75, 1$) solid solutions. For all the studied samples, a decrease in the microhardness H is observed with an increase in the load P , indicating the presence of a direct size effect. The microhardness of single-crystal samples is also described within the PSR (proportional specimen resistance) model, the results of which also indicate the presence of a direct size effect. The values of the intrinsic hardness H_0 calculated within the PSR model for solid solutions of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.33, 0.5, 0.75, 1$) are as follows: 903.1 N/mm² ($x=0$), 997.7 N/mm² ($x=0.1$), 990.2 N/mm² ($x=0.25$), 1019.9 N/mm² ($x=0.33$), 1053.3 N/mm² ($x=0.5$), 1097.8 N/mm² ($x=0.75$), 1081.1 N/mm² ($x=1$). To assess the influence of the direct size effect, Meyer's law was used. For the studied solid solutions of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$, the values of the Meyer's index are in the range $n = 1.72 \div 1.86$, which indicates that these solid solutions belong to soft materials.

Keywords: argyrodites; single crystals; microhardness, Meyer's law.

References

1. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors Ag_7XY_5Z ($X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I$)-synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics*. 1987, 23, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
2. Yamamoto O. Solid state ionics: a Japan perspective. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017, 18, 504–527. Doi: 10.1080/14686996.2017.1328955.
3. Ohno S., Banik A., Dewald G.F., Kraft M.A., Krauskopf T., Minafra N., Till P., Weiss M., Zeier W.G. Materials design of ionic conductors for solid state batteries. *Prog Energy*. 2020, 2, 022001. Doi: 10.1088/2516-1083/ab73dd.
4. Zhang Z., Shao Y., Lotsch B., Hu Y.S., Li H., Janek J., Nazar L.F., Nan C.W., Maier J., Armand M., Chen L. New horizons for inorganic solid state ion conductors. *Energy Environ. Sc.* 2018, 11, 1945–1976. Doi: 10.1039/C8EE01053F.
5. Zhang Z., Zhang L., Liu Y., Yu C., Yan X., Xu B., Wang L. Synthesis and characterization of argyrodite solid electrolytes for all-solid-state li-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2018. 747. 227–235. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.027.

6. Chen Y., Wen K., Chen T., Zhang X., Armand M., Chen S. Recent progress in all-solid-state lithium batteries: The emerging strategies for advanced electrolytes and their interfaces. *Energy Storage Mater.* 2020, 31, 401–433. Doi: 10.1016/j.ensm.2020.05.019.
7. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L.K., Qi Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *J. Mater. Chem. A.* 2019, 7, 2942–2964. Doi: 10.1039/c8ta10513h.
8. Miao Y., Hynan P., Jouannevon A., Yokochi A. Current Li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies.* 2019, 12, 1074. Doi: 10.3390/en12061074.
9. Sekhar P.K., Moore Z., Aravamudhan S., Khosla A. A new low-temperature electrochemical hydrocarbon and NO_x sensor. *Sensors.* 2017, 17, 2759. Doi: 10.3390/s17122759.
10. 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, 22, 228–237. Doi: 10.1080/10426910601063410.
11. Lakshmi Priya M., Babu D.R., Vizhi R.E. Vickers microhardness studies on solution-grown single crystals of potassium boro-succinate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2015, 73, 012091. Doi: 10.1088/1757-899x/73/1/012091.
12. Pogodin A.I., Filep M.J., Studenyak V.I., Symkanych O.I., Stercho I.P., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P. Influence of crystal structure disordering on ionic conductivity of Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S₆ single crystals. *J. Alloys Compd.* 2022, 926, 166873. Doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166873
13. Pogodin A.I., Filep M.J., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P. Crystal growth and electrical conductivity of Ag₇PS₆ and Ag₈GeS₆ argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2022, 168, 110828. Doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110828.
14. Filho P.P., Mitchell M.R., Link R.E., Cavalcante T.D., de Albuquerque V.H., Tavares J.M. Brinell and Vickers hardness measurement using image processing and analysis techniques. *J. Test. Evaluation.* 2010, 38, 102220. Doi: 10.1520/jte102220.
15. Nabarro F.R.N., Shrivastava S., Luyckx S.B. The size effect in microindentation. *Philos. Mag.* 2006, 86, 4173–4180. Doi: 10.1080/14786430600577910
16. Chuah H.G., Ripin Z.M. Quantifying the surface roughness effect in microindentation using a proportional specimen resistance model. *J. Mater. Sci.* 2013, 48, 6293–6306. Doi: 10.1007/s10853-013-7429-z.
17. Gong J., Li Y. An energy-balance analysis for the size effect in low-load hardness testing. *J. Mater. Sci.* 2000, 35, 209–213. Doi: 10.1023/A:1004777607553.
18. Kathiravan P., Balakrishnan T., Srinath C., Ramamurthi K., Thamocharan S. Growth and characterization of α-nickel sulphate hexahydrate single crystal. *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 2016, 2, 226–238. Doi: 10.1016/j.kijoms.2016.08.002.
19. Machaka R., Derry T.E., Sigalas I., Herrmann M. Analysis of the indentation size effect in the microhardness measurements in B₆O. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2011, 539252. Doi: 10.1155/2011/539252.