

Міністерство освіти і науки України  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»



Серія  
**Фізика**

Series  
**Physics**

Випуск  
Issue **47**

**2020**

Журнал засновано у 1997 році та видається за рішенням  
Редакційно-видавничої ради Ужгородського національного  
університету

Ужгород – 2020

Ministry of Education and Science of Ukraine  
State University «Uzhhorod National University»



Серія  
**Фізика**

Series  
**Physics**

Випуск  
Issue **47**

**2020**

The journal was founded in 1997 and is published by  
the Publishing Council of Uzhhorod National University

Uzhhorod – 2020

DOI: 10.24144/2415-8038.2020.47

УДК 53 (08)

**Засновником журналу «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика» є ДВНЗ «Ужгородський національний університет», фізичний факультет та Закарпатське фізичне товариство**

Журнал включено в Перелік наукових фахових видань України.

Категорія: Б. Науки: фізико-математичні. Спеціальності: 104 – Фізика та астрономія, 105 – Прикладна фізика та наноматеріали (Наказ МОН від 11.07.2019 № 975)

### **Редакційна колегія:**

Професор, д.ф.-м.н. В. Різак (головний редактор), професор, д.ф.-м.н. П. Пуга (заступник головного редактора), доцент, к.ф.-м.н. Н. Попович (відповідальний секретар), професор, д.ф.-м.н., член-кор. НАН України Ю. Височанський, професори, д.ф.-м.н. В. Лазур, І. Небола, О. Сливка, І. Студеняк, І. Шафраньош, доценти, к.ф.-м.н. П. Гуранич, М. Карбованець (Ужгородський національний університет), професор, д.ф.-м.н., академік НАН України О. Шпеник (ІЕФ НАН України, м. Ужгород), професори, д.ф.-м.н. Ю. Баніс (Вільнюський університет), М. Зубек (Політехнічний університет, Гданськ, Польща), П. Копчанський (Інститут експериментальної фізики Словацької АН, м. Кошіце), О. Фегер (Інститут фізики, Кошіцький університет ім. Шафарика, Словаччина), В. Матолін (Карлів університет у Празі, Чехія), М. Краньчен (Університет Норд, Вараджін, Хорватія), А. Олеага (Університет країни Басків, м.Більбао, Іспанія), к.ф.-м.н. М. Вереш (Інститут фізики твердого тіла і оптики Вігнеровського фізичного дослідного центру Угорської академії наук, м. Будапешт), М. Гайфулін (Університет Лафборо, Велика Британія), Д. Орлов (Лундський університет, Швеція), Ю. Пігош (Токійський університет, Японія), В. Новосад (Аргонська національна лабораторія, США).

Відповідальний за випуск – к.ф.-м.н., доц. Попович Н.І.

Редакція – Буковецький В.І., Попович Н.І.

Тематика журналу «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика» охоплює: *фізику конденсованих систем, ядерну фізику, атомну та молекулярну фізику, теорію поля та фізику елементарних частинок, астрофізику, фізичну електроніку, прикладну фізику, фізико-технологічні проблеми забезпечення інформаційної безпеки, міждисциплінарну фізику та суміжні галузі науки, техніки, історії фізики, хроніку, персоналії та бібліографію.*

**Рекомендовано до друку Вченою Радою ДВНЗ «Ужгородський національний університет», протокол № 12 від 19 грудня 2019 р.**

### **Адреса редакції:**

Фізичний факультет УжНУ  
вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000  
Тел. (факс): (03122) 3-20-24  
e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com

Електронна версія: <http://fizyka-visnyk.uzhnu.edu.ua/>

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації Серія КВ № 7972, видане Державним комітетом телебачення і радіомовлення від 09.10.2003 року  
ISSN: 2415-8038

**DOI: 10.24144/2415-8038202047**

УДК 53 (08)

**The journal «Scientific Herald of Uzhhorod University. Series «Physics» is founded by Faculty of Physics, State University «Uzhhorod National University» and Transcarpathian Physical Society**

The journal is included in the List of Scientific Professional Species of Ukraine.  
Category: B. Branch of Sciences: Physics and Mathematics. Specialty: 104 – Physics and Astronomy,  
105 – Applied Physics and Nanomaterials  
(Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from July 11<sup>th</sup>, 2019 No. 975)

### **Editorial board:**

Professor Vasyl Rizak (Editor-in-Chief), Professor P. Puha (Deputy Editor-in-Chief), Associate Professor N. Popovich (Executive Secretary), Professors Yu. Vysochanskyi , V. Lazur , I. Nebola , O. Slyvka , I. Studeniak , I. Shafranyosh , Associate Professor P. Guranich, M. Karbovanets (Uzhhorod National University), Academician of Ukrainian National Academy of Science, Professor O. Shpenyk, (Institute of Electron Physics of Ukrainian National Academy of Science, Uzhhorod), Professors J. Banys (Vilnius University), M. Zubek (Gdańsk University of Technology, Poland), P. Kopchans'kyi (Institute of Experimental Physics of Slovak Academy of Science, Košice), V. Matolin (Charles University, Prague, Czech Republic), A. Feher (Pavol Jozef Šafárik in Košice, Slovak Republic), A. Oleaga (University of the Basque Country (UPV/EHU), Bilbao, Spain), M. Kranjčec (University North, Varaždin, Croatia), Associate Professor M. Veres (Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics of the H.A.S., Budapest, Hungary), Dr. M. Gaifullin (Loughborough University, United Kingdom), Prof. D. Orlov (Lund University, Sweden), PhD Yu. Pihosh (The University of Tokyo, Japan), Senior Scientist V. Novosad (Argonne National Laboratory, USA).

Editorial notes by PhD N.I. Popovich

The journal «Scientific Herald of Uzhhorod University. Series «Physics» covers the topics:

*condensed matter physics, nuclear physics, atomic and molecular physics, field theory and elementary-particle physics, astrophysics, physical electronics, applied physics, interdisciplinary physics and adjacent fields of physics, engineering, history of physics, chronicles, famous personalities and bibliography.*

**Recommended to publication by the Scientific Council of the SU «Uzhhorod National University», record No. 12 from December 19<sup>th</sup> 2019**

### **The address of editorial board:**

Faculty of Physics, Uzhhorod National University  
Voloshyn Str. 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine,  
Phone. (fax): (03122) 3-20-24  
e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com

Electronic version: <http://fizyka-visnyk.uzhnu.edu.ua/>

Certificate of State Registration of Printed Mass Media, Series KV № 7972, issued by the State Committee of Radio and TV, November 9<sup>th</sup>, 2003  
ISSN: 2415-8038

© SU «Uzhhorod National University», 2020

# Зміст

<i>В.К. Кириленко, М.О. Дуркот, М.М. Поп, Р.П. Пісак, В.М. Рубіш</i> Дослідження халькогенідних матеріалів для пристроїв пам'яті з довільним доступом на базі фазових переходів . . . . .	7
<i>І.О.Шендер, А.І. Погодін, С.М. Березнюк, М.Й. Філеп, О.П. Кохан, І.П.Студеняк</i> Вплив катіонного заміщення на електричну провідність суперіонної кераміки на основі мікрокристалічних порошків $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Si}_5\text{I}$ . . . . .	21
<i>І.Й. Росола, О.І. Чобаль, Л.І. Макар, В.М. Рубіш, В.М. Різак</i> Спектральна залежність температурного приросту показника заломлення стеклової системи As-S . . . . .	32
<i>М.Й. Філеп, А.І. Погодін, М.М. Лучинець, А.А. Козутич, Т.О. Малаховська, О.П. Кохан, М.Ю. Сабов, І.П.Студеняк</i> Термоелектричні параметри монокристалів зі структурою аргіродиту в системах $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{-Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{-Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . . . . .	44
<i>В. Бунда, С. Бунда, А. Фегер</i> Ріст, кристалічна структура та механізм фотопровідності монокристалів $\text{BiOCl}$ . . . . .	55
<i>Т.В. Ковалінська, І.А. Хомич, В.І. Сахно, Ю.В. Іванов, О.В. Мельниченко, В.В. Шлапацька</i> Радіаційні функціональні дослідження тонких полімерних плівок для кваліфікації на використання в критичному обладнанні ядерних об'єктів . . . . .	63
<i>В.О. Боровик, І.І. Шафраньош, О.О. Боровик</i> Двоступенева автоіонізація атомів стронцію та барію при збудженні електронним ударом . . . . .	74
<i>А.А. Малініна, І.І. Аксенюк, К.Б. Молнар</i> Оптичні характеристики газоразрядного випромінювача помаранчево-червоного спектрального діапазону . . . . .	82
<i>В.С. Вукстич, Л.Г. Романова, Т.А. Снігурська, О.В. Снігурський</i> Дисоціативна іонізація молекули треоніну низькоенергетичними електронами . . . . .	94
<i>Ш.Ш. Демеш, О.В. Васильєв, Е.Ю. Ремета</i> Опис процесу однократної іонізації складних молекул . . . . .	103
<i>В.Ю. Шпенник, М.І. Шафраньош, Ш.Б. Молнар, О.О. Шпенник, Ю.Ю. Свида, М.І. Суховія, І.І. Шафраньош</i> Люмінесценція нуклеотидної основи гуаніну при різних способах збудження . . . . .	112

# Content

<i>V.K. Kyrylenko, M.O. Durkot, M.M. Pop, R.P. Pisak, V.M. Rubish</i> Research of chalcogenide materials for memory devices with random access based on phase transitions . . . . .	7
<i>I.O. Shender, A.I. Pogodin, S.M. Bereznyuk, M.J. Filep, O.P. Kokhan, I.P. Studenyak</i> Influence of cation substitution on the electrical conductivity of superionic ceramics based on microcrystalline powders of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ . . . . .	21
<i>I. Rosola, O. Chobal, L. Makar, V. Rubish, V. Rizak</i> Spectral dependence of temperature increment of refractive index of As–S glasses . . . . .	32
<i>M.J. Filep, A.I. Pogodin, M.M. Luchynets, A.A. Kohutych, T.O. Malakhovska, O.P. Kokhan, M.Yu. Sabov, I.P. Studenyak</i> Thermoelectric parameters of single crystals with argyrodite structure in $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ and $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ systems . . . . .	44
<i>V. Bunda, S. Bunda, A. Feher</i> Grown, crystal structure and mechanism of photoconductivity of BiOCl single crystals . . . . .	55
<i>T.V. Kovalinska, I.A. Khomych, V.I. Sakhno, Yu.V. Ivanov, A.V. Melnichenko, V.V. Shlapatskaya</i> Radiation functional studies of thin polymer films for the qualification on usage in critical equipment of nuclear objects . . . . .	63
<i>V.O. Borovik, I.I. Shafranyosh, O.O. Borovik</i> Two-step autoionization of strontium and barium atoms excited by electron impact . . . . .	74
<i>A.O. Malinina, I.I. Aksenyuk, K.B. Molnar</i> Optical characteristics of a gas discharge radiator of orange-red spectral range . . . . .	82
<i>V.S. Vukstich, L.G. Romanova, T.A. Snegurskaya, A.V. Snegursky</i> Dissociative ionization of threonine molecule by low-energy electrons . . . . .	94
<i>Sh.Sh. Demes, O.V. Vasyliev, E.U. Remeta</i> Description of one-time ionization process of complex molecules . . . . .	103
<i>V. Shpenyk, M. Shafranyosh, Sh. Molnar, O. Shpenyk, Yu. Svyda, M. Sukhoviia, I. Shafranyosh</i> Luminescence of guanine molecules caused by different methods . . . . .	112

УДК 537.311.6 + 666.3-184 + 546.55/.59 + 546.28 + 546.221 + 546.151  
PACS 82.45.Xy, 84.37.+q, 66.30.H-  
DOI 10.24144/2415-8038.2020.47.21-31

І.О.Шендер, А.І. Погодін, С.М. Березнюк, М.Й. Філеп, О.П. Кохан,  
І.П.Студеняк

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

## ВПЛИВ КАТІОННОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ЕЛЕКТРИЧНУ ПРОВІДНІСТЬ СУПЕРІОННОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ МІКРОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$

Керамічні зразки на основі мікрокристалічних порошків  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  були виготовлені шляхом їх пресування при тиску  $\sim 400$  МПа та послідуєчого відпалу при температурі 973 К протягом 36 годин. Дослідження електропровідності керамік на основі твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  проводилися методом імпедансної спектроскопії в частотному діапазоні від 10 Гц до  $2 \times 10^6$  Гц та температурному інтервалі 292–383 К. Встановлено, що при збільшенні вмісту атомів срібла в керамічних зразках на основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  іонна компонента електричної провідності нелінійно збільшується, електронна – нелінійно зменшується, а їх відношення – нелінійно зростає і для  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  перевищує 3000.

**Ключові слова:** тверді розчини, кераміка, електрична провідність, енергія активації, концентраційна залежність.

### Вступ

Керамічні матеріали набувають широкого застосування завдяки своїм унікальним властивостям (структурним, механічним, хімічним, функціональним і т.д.). Високі значення температури плавлення, модуля пружності, твердості та низьке теплове розширення керамічних матеріалів не обмежують область їх використання інженерними задачами, але й значно розширюють їх [1–4]. Наразі керамічні матеріали активно використовуються у медицині, біохімії, оптиці, термоелектриці, електроніці та електрохімії [5–9].

На сьогоднішній день значного розвитку отримали дослідження електрохімічних керамічних матеріалів, що пов'язано з вивченням та удосконаленням технологій електрохімічного зберігання енергії [10, 11]. Швидкий розвиток згаданих технологій спричи-

нений як розвитком альтернативних джерел енергії та електромобілів, так і зростанням кількості портативних електронних пристроїв [12–14].

У ролі електрохімічних накопичувачів енергії використовуються електрохімічні конденсатори (суперконденсатори), акумулятори та паливні елементи [11]. Найбільшого комерційного поширення набули Li-іонні акумулятори, що містять рідкий органічний електроліт [9, 15, 16]. Однак поєднання хімічно активного літію та легкозаймистої рідини знижує безпечність пристрою [15].

При використанні твердого електроліту замість рідкого вдається підвищити безпеку акумуляторів, а також спростити конструкцію самого акумулятора [14, 17–21]. Тверді електроліти, що можуть використовуватися у твердотільних акумуляторах, за походженням умовно поділяються на три групи: неор-

ганічні (кристалічні або скло-керамічні) речовини, органічні полімери та гібридні матеріали. У ролі функціональних твердотільних неорганічних матеріалів використовуються оксиди, фосфати та складні сульфідні [17–19].

Оскільки ефективність акумуляторів напряму залежить від властивостей робочого матеріалу, тому пошук та вдосконалення нових матеріалів є актуальним. Сульфурвмісні тверді електроліти, серед яких варто відзначити складні фосфорвісні сульфідні  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$ , привертають значну увагу завдяки високій іонній провідності, що забезпечується особливостями їх кристалічної структури [14, 18, 22–25]. Оскільки сульфурвмісні суперіонні сполуки з іонною провідністю по катіонам  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$  складно отримати у кристалічному стані [24], тому їх отримують у скло-керамічному вигляді [23, 24, 26, 27].

Перспективними суперіонними матеріалами вважаються сполуки родини аргіродиту [28–31], які характеризуються високими значеннями іонної провідності. Особливості їх кристалічної структури (тетраедрична щільна упаковка) та висока варіативність складів [32, 33] сприяють утворенню твердих розчинів на їх основі.

Метою даної роботи є одержання та електричні дослідження керамічних зразків на основі мікрокристалічних порошків твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ , а також вивчення впливу катіонного заміщення  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  на їх електричні параметри.

## Методика експерименту

Синтез  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  проводили з простих речовин: міді (99.999%), срібла (99.995%), силіцію (99.99997%), сірки (99.999%) та попередньо синтезованих бінарних купрум (I) йодиду та аргентум (I) йодиду, взятих у стехіометричних співвідношеннях, у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах. Бінарні купрум (I) йодид та аргентум (I) йодид були додатково очищені методами вакуумної дистиляції та спрямованої кристалізації, відповідно. Режим синтезу  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  включав у себе ступінчатий нагрів до 723 К з швидкістю 100

К/год (витримка 48 годин), подальше підвищення температури до 1470 К ( $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ) та 1230 К для  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  з швидкістю 50 К/год та витримку при цій температурі протягом 24 годин. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі.

Сплави системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  синтезували прямим однотемпературним методом з попередньо синтезованих тетрарних  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Режим синтезу включав у себе ступінчатий нагрів з швидкістю 100 К/год до 1023 К і витримку при цій температурі протягом 24 годин, подальше підвищення температури до 1470 К з швидкістю 50 К/год та витримку при цій температурі протягом 72 годин. Температура відпалу складала 873 К, витримка – 120 годин. Охолодження до кімнатної температури здійснювали в режимі виключеної печі.

Синтезовані сполуки твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) використовувалися для виготовлення керамічних зразків методом твердофазного спікання пресованих мікрокристалічних порошків відповідних складів. Мікрокристалічні порошки отримувалися шляхом розмелювання синтезованих сполук у агатовій ступці до розмірів  $\sim 10\text{--}50 \mu\text{m}$ . Пресування зразків проводилося при тиску  $\sim 400 \text{ МПа}$ , а відпал – при температурі 973 К протягом 36 годин. Керамічні зразки твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  були одержані у вигляді дисків діаметром 8 мм та товщиною 3–4 мм. Для встановлення розміру кристалітів після відпалу керамічні зразки досліджувалися методом мікроструктурного аналізу за допомогою металографічного мікроскопу METAM-R1. За результатами аналізу одержаних мікроструктур було побудовано гістограми розподілу розмірів кристалітів та встановлено, що керамічні зразки характеризуються достатньо однорідною мікроструктурою, яка описується розподілом кристалітів у достатньо вузькому інтервалі. Встановлено, що після рекристалізації середній розмір кристалітів для керамічних зразків, одержаних з мікрокристалічних порошків, складає  $\sim 12 \mu\text{m}$ .

Вимірювання електропровідності керамічних зразків на основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$



( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) проводилися методом імпедансної спектроскопії [34] в частотному 10 Гц –  $2 \times 10^6$  Гц та температурному 292–383 К діапазонах з використанням високочастотних LCR метрів: Keysight E4980A та AT-2818. Амплітуда змінного струму складала 10 мВ. Вимірювання проводилося двоелектродним методом на блокуючих (електронних) золотих контактах. Золоті контакти для вимірювань наносилися методом хімічного осадження з розчинів [35, 36].

## Результати та їх обговорення

Для всіх керамічних зразків на основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  спостерігається зростання загальної електричної провідності зі збільшенням частоти (рис. 1), що є характерним для матеріалів з іонною провідністю в твердому стані [37]. На основі одержаних результатів було побудовано концентраційну залежність загальної електричної провідності на частоті 100 кГц, з якої видно, що катіонне  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  заміщення приводить до монотонного нелінійного зростання загальної електропровідності (вставка до рис. 1).

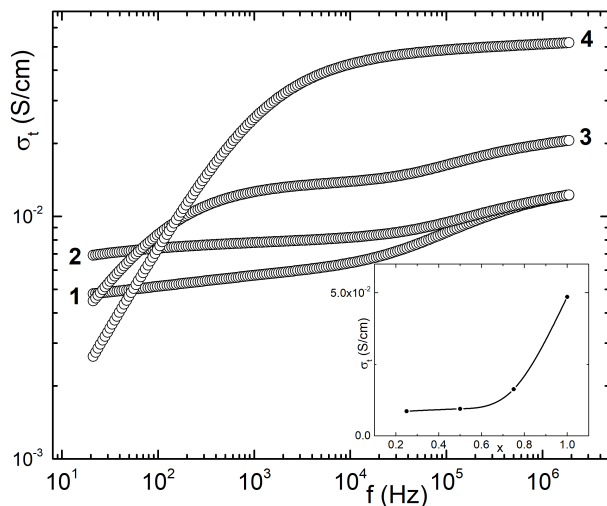


Рис. 1: Частотні залежності загальної електричної провідності при температурі 298 К для керамічних зразків на основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ :  $(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{SiS}_5\text{I}$  (1),  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{SiS}_5\text{I}$  (2),  $(\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{SiS}_5\text{I}$  (3) та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  (4). На вставці наведено концентраційну залежність загальної електричної провідності керамічних зразків  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  на частоті 100 кГц.

Для детальних досліджень частотної

поведінки загальної електропровідності, її розділення на іонну та електронну компоненти було використано стандартний підхід з використанням електродних еквівалентних схем [34, 37, 38] та їх аналіз на діаграмах Найквіста. Під час аналізу всіх зразків враховувалася паразитна індуктивність комірки ( $\sim 2 \times 10^{-8}$  Г).

За результатами проведеного аналізу імпедансних спектрів було вивчено температурну та концентраційну поведінку іонної та електронної компонент електропровідності керамічних зразків на основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів срібла іонна компонента електропровідності в процесі катіонного заміщення при переході  $(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{SiS}_5\text{I} \rightarrow (\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{SiS}_5\text{I} \rightarrow (\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{SiS}_5\text{I} \rightarrow \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  нелінійно зростає, тоді як значення електронної компоненти – нелінійно зменшується (рис. 2). Дуже важливою характеристикою суперіонних матеріалів є відношення іонної компоненти електропровідності до електронної, концентраційну залежність якого наведено на вставці до рис. 2.

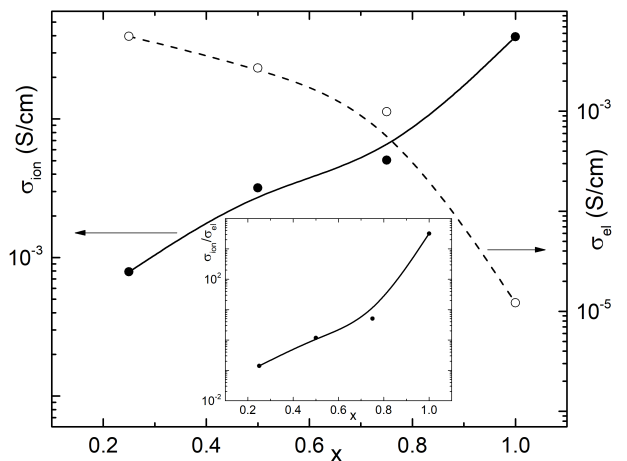


Рис. 2: Концентраційні залежності іонної та електронної компонент електричної провідності при температурі 298 К для керамічних зразків на основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ . На вставці наведено концентраційну залежність відношення іонної компоненти електричної провідності до електронної для керамічних зразків  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

Слід зазначити, що при заміщенні атомів міді атомами срібла у керамічних зразках на основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  співвідноше-

ння  $\sigma_{ion}/\sigma_{el}$  нелінійно зростає, причому для  $Ag_7Si_5I$  іонна компонента електропровідності більше, ніж у 3000 разів перевищує електронну.

На рис. 3 наведено температурні залежності іонної та електронної компонент електропровідності в арреніусівських координатах. Встановлено, що вони носять лінійний характер та описуються законом Арреніуса, що свідчить про термоактиваційний характер провідності. З їх допомогою було визначено енергії активації як іонної, так і електронної компонент електропровідності (рис. 4).

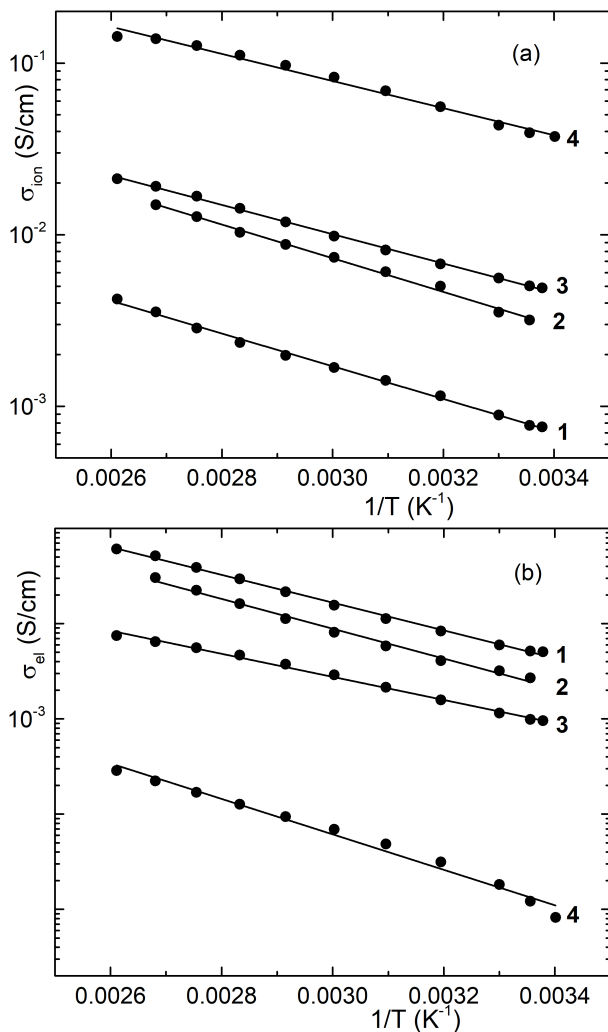


Рис. 3: Температурні залежності іонної (а) та електронної (б) компонент електричної провідності для керамічних зразків на основі  $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$ :  $(Cu_{0.75}Ag_{0.25})_7Si_5I$  (1),  $(Cu_{0.5}Ag_{0.5})_7Si_5I$  (2),  $(Cu_{0.25}Ag_{0.75})_7Si_5I$  (3) та  $Ag_7Si_5I$  (4).

На концентраційній залежності енергії активації іонної компоненти електропро-

відності при збільшенні вмісту атомів срібла в керамічних зразках на основі твердих розчинів  $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$  виявлено нелінійне зменшення енергії активації з максимумом для  $(Cu_{0.5}Ag_{0.5})_7Si_5I$  (значення енергії активації в максимумі складає  $E_{a(ion)}=0.389$  eV). При цьому енергія активації електронної компоненти електропровідності у процесі катіонного  $Cu^+ \leftrightarrow Ag^+$  заміщення нелінійно збільшується з мінімумом для  $(Cu_{0.25}Ag_{0.75})_7Si_5I$  (значення енергії активації в мінімумі складає  $E_{a(el)}=0.481$  eV).

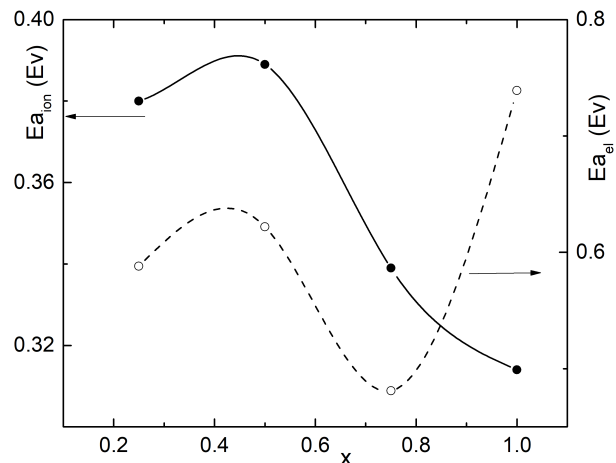


Рис. 4: Концентраційні залежності енергії активації іонної та електронної компонент електричної провідності для керамічних зразків на основі  $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$ .

Слід зазначити, що керамічні зразки, виготовлені на основі твердих розчинів  $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$ , характеризуються складною та розупорядкованою мікро- та макрокристалічною структурою. Це, в першу чергу, пов'язано з різними розмірами кристалітів, характером їх розподілу та складним процесом рекристалізації під час відпалу зразків. Процес рекристалізації включає в себе укрупнення кристалітів за рахунок процесів твердофазної дифузії, причому він супроводжується виникненням мікроструктурних неоднорідностей, які сприяють виникненню мікро- та макродефектів. Це додатково приводить до появи внутрішніх напруг керамічного матеріалу. До цього слід також додати процеси композиційного розупорядкування кристалічної ґратки твердих розчинів  $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$ , викликані катіонним заміщенням  $Cu^+ \leftrightarrow Ag^+$ . Поєднання вищезгаданих особливостей зумовлює відповідні

зміни не тільки загальної електропровідності, але й іонної та електронної компонент.

## Висновки

Синтезовано сполуки твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  та виготовлено на їх основі керамічні зразки шляхом пресування та спікання мікрокристалічних порошоків. За результатами мікроструктурного аналізу встановлено, що внаслідок рекристалізації середній розмір кристалітів для керамічних зразків складає  $\sim 12 \mu\text{m}$ . На отриманих керамічних зразках проведено вимірювання загальної електричної провідності методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот від 10 Гц до 2 МГц та інтервалі температур 292–383 К. Виявлено, що катіонне  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  заміщення приводить до монотонного нелінійного зростання загальної електропровідності керамічних зразків на

основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

На основі частотних залежностей загальної електричної провідності були побудовані діаграми Найквіста, які в подальшому аналізувалися за допомогою електродних еквівалентних схем. З використанням цього підходу було розділено загальну електричну провідність на іонну та електронну компоненти. Встановлено, що збільшення вмісту атомів срібла в керамічних зразках на основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  веде до нелінійного збільшення іонної компоненти, нелінійного зменшення електронної компоненти та нелінійного зростання відношення іонної компоненти до електронної.

Показано, що температурні залежності іонної та електронної компонент загальної електропровідності керамічних зразків на основі  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  описуються законом Арреніуса, що підтверджує термоактивний характер електричної провідності.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Bengisu M. Engineering Ceramics. Part 6. Applications of Ceramic Materials. In: Engineering Ceramics. / M. Bengisu. – Berlin, Heidelberg: Engineering Materials. Springer, 2001. P. 407–445.
- [2] Katz R.N. 12 Overview of Ceramic Materials, Design, and Application. Mechanical Engineers' Handbook. Volume I. Materials and Engineering Mechanics. Part 1. Materials. / R.N. Katz. – John Wiley & Sons, 2015.
- [3] Matizanhuka W.R. Advanced ceramics — the new frontier in modern-day technology: Part I. / W.R. Matizanhuka // J. S. Afr. Inst. Min. Metall. – 2018. Vol. 118. – P. 757–764.
- [4] Kambale K.R. Effect of grain size on the properties of ceramics / K.R. Kambale, A. Mahajan, S.P. Butee // Metal Powder Report. – 2019. – Vol. 74. P. 130–136.
- [5] Vallet-Regí M. Ceramics for medical applications. / M. Vallet-Regí // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2001. P. 97–108.
- [6] Xiao Z. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. / Z. Xiao, S. Yu, Y. Li, S. Ruan, L.B. Kong, Q. Huang, Z. Huang, K. Zhou, H. Su, Z. Yao, W. Que, Y. Liu, T. Zhang, J. Wang, P. Liu, D. Shen, M. Allix, J. Zhang, D. Tang // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2020. – Vol. 139. – №100518.
- [7] Zhang R.-Z. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties. / R.-Z. Zhang, M.J. Reece // J. Mater. Chem. A. – 2019. – Vol. 7. – P. 22148–22162.
- [8] Hao X. A review on the dielectric materials for high energy-storage application. / X. Hao // J. Adv. Dielectr. – 2013. – Vol. 3. – № 1330001.

- [9] Arinicheva Y. Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage (10 - Ceramics for electrochemical storage) / Y. Arinicheva, M. Wolff, S. Lobe, C. Dellen, D. Fattakhova-Rohlfing, O. Guillon, D. Bohm, F. Zoller, R. Schmuch, J. Li, M. Winter, E. Adamczyk, V. Pralong // Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials. – 2020. – P. 549–709.
- [10] Gogotsi Y. True performance metrics in electrochemical energy storage / Y. Gogotsi, P. Simon // Science. – 2011. Vol.334. – P. 917–918.
- [11] Fernaldo Pires V. Power converter interfaces for electrochemical energy storage systems – A review / V. Fernaldo Pires, E. Romero-Cadaval, D.Vinnikov, I. Roasto, J.F. Martins // Energy Conversion and Management. – 2014. – Vol. 86. – P. 453–475.
- [12] Li H. Flexible Sodium-Ion Based Energy Storage Devices: Recent Progress and Challenges / H. Li, X. Zhang, Z. Zhao, Z. Hu, X. Liu, G. Yu // Energy Storage Materials. – 2020. – Vol.26. – P. 83–104.
- [13] Nykvist B. Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles / B. Nykvist, M. Nilsson // Nature Clim Change. – 2015.– Vol.5. – P. 329–332.
- [14] Wu Z. Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review / Z. Wu, Z. Xie, A. Yoshida, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, G. Guan // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – Vol.109. – P. 367–385.
- [15] Wen J. A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions / J. Wen, Y. Yu, C. Chen // Mater. Express. – 2012. – Vol. 2. – P.197–212.
- [16] Goodenough J.B. The Li-ion rechargeable battery: a perspective / J.B. Goodenough, K.-S. Park // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol.135. – P. 1167–1176.
- [17] Janek J. A solid future for battery development / J. Janek, W. Zeier // Nat Energy. – 2016. – Vol.1.– № 16141.
- [18] Fergus J.W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries / J.W. Fergus // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol.195. – P. 4554–4569.
- [19] Zhang Z. A ceramic/polymer composite solid electrolyte for sodium batteries / Z. Zhang, Q. Zhang, C. Ren, F. Luo, Q. Ma, Y.-S. Hu, Z. Zhou, H. Li, X. H., L. Chen // J. Mater. Chem. A. – 2016. – Vol. 4. – P. 15823–15828.
- [20] Wang Y. Design principles for solid-state lithium superionic conductors / Y. Wang, W. Richards, S. Ong, L.J. Miara, J.C. Kim, Y. Mo, G. Ceder // Nature Mater. – 2015. – Vol.14. – P. 1026–1031.
- [21] Cao C. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries / C. Cao, Z.-B. Li, X.-L. Wang, X.-B. Zhao, W.-Q Han // Front. Energy Res. – 2014. – Vol.2.– № 25.
- [22] Lian P.-J. The inorganic sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium secondary batteries / P.-J. Lian, B.-S. Zhao, L.-Q. Zhang, N. Xu, M.-T. Wu, X.-P. Gao // J. Mater. Chem. A. – 2019. –Vol. 7. – P. 20540–20557.
- [23] Park K.H. Solution-Derived Glass-Ceramic  $\text{NaI} \times \text{Na}_3\text{SbS}_4$  Superionic Conductors for All-Solid-State Na-Ion Batteries / K.H. Park, D.H. Kim, H. Kwak, S.H. Jung, H.-J. Lee, A. Banerjee, J.H. Lee, Y.S. Jung // J. Mater. Chem. A. – 2018. – Vol.6. – P. 17192–17200.
- [24] Tatsumisago M. Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes for All-Solid-State Lithium and Sodium Batteries / M. Tatsumisago, A. Hayashi // J. Appl. Glass Sci. – 2014. – Vol. 5. – P. 226–235.

- [25] Ma Q. Room temperature demonstration of a sodium superionic conductor with grain conductivity in excess of  $0.01 \text{ S cm}^{-1}$  and its primary applications in symmetric battery cells / Q. Ma, C.-L. Tsai, X.-K. Wei, M. Heggen, F. Tietz, J.T.S. Irvine // *J. Mater. Chem. A.* – 2019. – Vol.7. – P. 7766–7776.
- [26] Hayashi A. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries / A. Hayashi, K. Noi, A.i Sakuda, M. Tatsumisago // *Nature Communications.* – 2012. – Vol. 3. – № 856.
- [27] Xu R.C. Preparation of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  glass-ceramic electrolyte by dissolution-evaporation method for all-solid-state lithium ion batteries / R.C. Xu, X.H. Xia, Z.J. Yao, X.L. Wang, C.D. Gu, J.P. Tu // *Electrochimica Acta.* – 2016. – Vol.219. – P. 235–240.
- [28] Jung W.D. Superionic Halogen-Rich Li-Argyrodites Using In Situ Nanocrystal Nucleation and Rapid Crystal Growth / W. D. Jung, J.-S. Kim, S. Choi, S. Kim, M. Jeon, H.-G. Jung, K. Y. Chung, J.-H. Lee, B.-K. Kim, J.-H. Lee, H. Kim // *Nano Lett.* – 2020. – Vol.20. – P. 2303–2309.
- [29] Zhou L. New Family of Argyrodite Thioantimonate Lithium Superionic Conductors / L. Zhou, A. Assoud, Q. Zhang, X. Wu, L.F. Nazar // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – Vol.141. – P. 19002–19013.
- [30] Wang H. A lithium argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  electrolyte with improved bulk and interfacial conductivity / H. Wang, C. Yu, S. Ganapathy, E.R.H. van Eck, L. van Eijck, M. Wagemaker // *Journal of Power Sources.* – 2019. – Vol. 412. – P. 29–36.
- [31] Deiseroth H.-J.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility / H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiß, M. Schlosser // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol.47. – P. 755–758.
- [32] 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. – Vol. 14. – P. 241–248.
- [33] Nilges T. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors / T. Nilges, A.Pfitzner // *Z. Kristallogr.* – 2005. – Vol. 220. – P. 281–294.
- [34] Orazem M.E. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* / M.E. Orazem, B. Tribollet. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. – 525 p.
- [35] Studenyak I.P. Electrical properties of copper- and silver-containing superionic  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  mixed crystals with argyrodite structure / I.P. Studenyak, A.I.Pogodin, V.I.Studenyak, V.Yu.Izai, M.J.Filep, O.P.Kokhan, M.Kranjčec, P.Kůš // *Solid State Ionics.* – 2020. – Vol.345. – № 115183.
- [36] Studenyak I.P. Impedance studies and electrical conductivity of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  mixed crystals / I.P. Studenyak, A.I. Pogodin, M.M. Luchynets, V.I. Studenyak, O.P. Kokhan, P. Kůš // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2020. – Vol.817. – № 152792.
- [37] Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин.– С. Петербург: Изд-во Петербургского у-та, т.1, 2000. – 616 с.
- [38] Huggins R.A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review / R.A. Huggins // *Ionics.* – 2002. – Vol. 8. – P. 300–313.

Стаття надійшла до редакції 7.05.2020

И.О.Шендер, А.И. Погодин, С.М. Березнюк, М.И. Филеп, А.П. Кохан,  
И.П.Студеняк

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

## ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$

Керамические образцы на основе микрокристаллических порошков  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  были изготовлены путем их прессования при давлении  $\sim 400$  МПа и последующего отжига при температуре 973 К в течение 36 часов. Исследование электропроводности керамик на основе твердых растворов  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  проводилось методом импедансной спектроскопии в частотном диапазоне от 10 Гц до  $2 \times 10^6$  Гц и температурном интервале 292–383 К. Установлено, что при увеличении содержания атомов серебра в керамических образцах на основе  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  ионная компонента электрической проводимости нелинейно увеличивается, электронная – нелинейно уменьшается, а их отношение – нелинейно возрастает и для  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  превышает 3000.  
**Ключевые слова:** твердые растворы, керамика, электрическая проводимость, энергия активации, концентрационная зависимость.

I.O. Shender, A.I. Pogodin, S.M. Bereznyuk, M.J. Filep, O.P. Kokhan, I.P.  
Studeniyak

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

## INFLUENCE OF CATION SUBSTITUTION ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SUPERIONIC CERAMICS BASED ON MICROCRYSTALLINE POWDERS OF $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$

**Purpose.** The purpose of this research was to prepare the superionic ceramics, to study the frequency and temperature dependences of electrical conductivity as well as to investigate the compositional behavior of the total electrical conductivity, the ionic and electronic components of the electrical conductivity, and their activation energies for ceramics based on  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  solid solutions.

**Methods.** For preparing the ceramic samples the compounds based on  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  and  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) solid solutions were synthesized. Then, the microcrystalline powders were obtained by grinding

the synthesized compounds in an agate mortar to a sizes of  $\sim 10\text{--}50\ \mu\text{m}$ . Pressing of the samples was performed at a pressure of  $\sim 400\ \text{MPa}$ , and annealing was carried out at a temperature of  $973\ \text{K}$  during 36 hours. Ceramic samples based on  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  solid solutions were obtained in the form of disks with a diameter of 8 mm and a thickness of 3–4 mm. Investigations of the electrical conductivity of ceramics based on  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) was performed by the method of impedance spectroscopy, in frequency ( $10\ \text{Hz} - 2 \times 10^6\ \text{Hz}$ ) and temperature ( $292 - 383\text{K}$ ) ranges using the high-precision LCR meter Keysight E4980A and AT-2818. Measurement was carried out by a two-electrode method on blocking gold contacts, which were applied by chemical precipitation from solutions.

**Results.** The frequency dependences of the total electrical conductivity showed an increase of conductivity with increasing frequency for all ceramic samples. It has been established that with increasing Ag content in ceramics based on  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ , the total electrical conductivity is growing non-linearly at 100 kHz. Nyquist diagrams were constructed and their detailed analysis was carried out using an electrodes-equivalent circuit. Using the Nyquist diagrams and the electrodes-equivalent circuit, the contributions of the ionic and electronic components to the total electrical conductivity were separated. It is shown that with silver content increase the ionic conductivity nonlinearly increases while the electronic conductivity nonlinearly decreases. The analysis of the compositional dependence of the ratio of the ionic conductivity to the electronic one showed that due to the cation substitution of  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  the ratio nonlinearly increases.

**Conclusions.** Superionic ceramics based on  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  were prepared. Measurements of electrical conductivity of ceramic samples by means of impedance spectroscopy in the frequency range from 10 Hz to  $2 \times 10^6\ \text{Hz}$  and in the temperature range 292 - 383 K were carried out. Frequency dependencies of total electrical conductivity were obtained. The influence of the cation substitution of  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$  on the total electrical conductivity, on the electronic and ionic components of the conductivity of ceramics based on  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  was studied on the basis of compositional dependences.

**Keywords:** solid solutions, ceramic, electrical conductivity, activation, compositional dependence.

## REFERENCES

- [1] Bengisu M. (2001), «Engineering Ceramics. Part 6. Applications of Ceramic Materials. In: Engineering Ceramics», Berlin, Heidelberg: Engineering Materials. Springer, P. 407-445.
- [2] Katz R.N. (2015), «12 Overview of Ceramic Materials, Design, and Application. Mechanical Engineers' Handbook. Volume I. Materials and Engineering Mechanics. Part 1. Materials», John Wiley & Sons.
- [3] Matizamhuka W.R. (2018), «Advanced ceramics — the new frontier in modern-day technology: Part I», J. S. Afr. Inst. Min. Metall., Vol. 118., P. 757–764.
- [4] Kambale K.R., Mahajan A., Butee S.P. (2019), «Effect of grain size on the properties of ceramics», Metal Powder Report, Vol. 74., P. 130–136.
- [5] Vallet-Regí M. (2001), «Ceramics for medical applications», J. Chem. Soc., Dalton Trans., P. 97–108.
- [6] Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D. (2020), «Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review» Materials Science and Engineering: R: Reports, Vol. 139., №100518.
- [7] Zhang R.-Z., Reece M.J. (2019), «Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties», J. Mater. Chem. A., Vol. 7., P. 22148–22162.
- [8] Hao X. (2013), «A review on the dielectric materials for high energy-storage application» J. Adv. Dielectr., Vol. 3., № 1330001.

- [9] Arinicheva Y., Wolff M., Lobe S., Dellen C., Fattakhova-Rohlfing D., Guillon O., Bohm D., Zolle rF., Schmuch R., Li J., Winter M., Adamczyk E., Pralong V.(2020), «Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage (10 - Ceramics for electrochemical storage)», Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials, P. 549–709.
- [10] Gogotsi Y., Simon P. (2011), «True performance metrics in electrochemical energy storage», *Science*, Vol.334., P. 917–918.
- [11] Fernao Pires V., Romero-Cadaval E., Vinnikov D., Roasto I., Martins J.F. (2014), « Power converter interfaces for electrochemical energy storage systems – A review», *Energy Conversion and Management.*, Vol. 86., P. 453–475.
- [12] Li H., Zhang X., Zhao Z., Hu Z., Liu X., Yu G. (2020), «Flexible Sodium-Ion Based Energy Storage Devices: Recent Progress and Challenges», *Energy Storage Materials*, Vol.26., P. 83–104.
- [13] Nykvist B., Nilsson M. (2015), « Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles», *Nature Clim Change*, Vol.5., P. 329–332.
- [14] Wu Z., Xie Z., Yoshida A., Wang Z., Hao X., Abudula A., Guan G. (2019), «Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, Vol.109., P. 367–385.
- [15] Wen J., Yu Y., Chen C. (2012), «A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions», *Mater. Express.*, Vol. 2., P.197–212.
- [16] Goodenough J.B., Park K.-S. (2013), «The Li-ion rechargeable battery: a perspective», *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.135., P. 1167–1176.
- [17] Janek J., Zeier W. (2016), «A solid future for battery development», *Nat Energy.*, Vol.1., № 16141.
- [18] Fergus J.W.(2010), «Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, Vol.195., P. 4554–4569.
- [19] Zhang Z. A., Zhang Q., Ren C., Luo F., Ma Q., Hu Y.-S., Zhou Z., Li H., Chen X. H. L. (2016), «A ceramic/polymer composite solid electrolyte for sodium batteries», *J. Mater. Chem. A.*, Vol. 4., P. 15823–15828.
- [20] Wang Y., Richards W., Ong S., Miara L.J., Kim J.C., Mo Y., Ceder G. (2015), «Design principles for solid-state lithium superionic conductors», *Nature Mater.*, Vol.14., P. 1026–1031.
- [21] Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q. (2014), «Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries», *Front. Energy Res.*, Vol.2., № 25.
- [22] Lian P.-J., Zhao B.-S., Zhang L.-Q., Xu N., Wu M.-T., Gao X.-P. (2019), «The inorganic sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium secondary batteries», *J. Mater. Chem. A.*, Vol. 7., P. 20540–20557.
- [23] Park K.H., Kim D.H., Kwak H., Jung S.H., Lee H.-J., Banerjee A., Lee J.H., Jung Y.S. (2018), «Solution-Derived Glass-Ceramic  $\text{NaI} \times \text{Na}_3\text{SbS}_4$  Superionic Conductors for All-Solid-State Na-Ion Batteries», *J. Mater. Chem. A.*, Vol.6., P. 17192–17200.
- [24] Tatsumisago M., Hayashi A. (2014), «Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes for All-Solid-State Lithium and Sodium Batteries», *nt. J. Appl. Glass Sci.*, Vol. 5., P. 226–235.



- [25] Ma Q., Tsai C.-L., Wei X.-K., Heggen M., Tietz F., Irvine J.T.S. (2019), «Room temperature demonstration of a sodium superionic conductor with grain conductivity in excess of  $0.01 \text{ S cm}^{-1}$  and its primary applications in symmetric battery cells», *J. Mater. Chem. A.*, Vol.7., P. 7766–7776.
- [26] Hayashi A., Noi K., Sakuda A.i, Tatsumisago M. (2012), «Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries», *Nature Communications.*, Vol. 3., № 856.
- [27] Xu R.C., Xia X.H., Yao Z.J., Wang X.L., Gu C.D., Tu J.P. (2016), «Preparation of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  glass-ceramic electrolyte by dissolution-evaporation method for all-solid-state lithium ion batteries», *Electrochimica Acta.*, Vol.219., P. 235–240.
- [28] Jung W.D., Kim J.-S., Choi S., Kim S., Jeon M., Jung H.-G., Chung K. Y., Lee J.-H., Kim B.-K., Lee J.-H., Kim H. (2020), «Superionic Halogen-Rich Li-Argyrodites Using In Situ Nanocrystal Nucleation and Rapid Crystal Growth», *Nano Lett.*, Vol.20., P. 2303–2309.
- [29] Zhou L., Assoud A., Zhang Q., Wu X., Nazar L.F. (2019), «New Family of Argyrodite Thioantimonate Lithium Superionic Conductors», *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.141., P. 19002–19013.
- [30] Wang H., Yu C., Ganapathy S., E.R.H. van Eck, L. van Eijck, Wagemaker M. (2019), «A lithium argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  electrolyte with improved bulk and interfacial conductivity», *Journal of Power Sources.*, Vol. 412., P. 29–36.
- [31] Deiseroth H.-J., Kong S.-T., Eckert H., Vannahme J., Reiner C., T. Zaiß, Schlosser M. (2008), « $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility», *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.47., P. 755–758.
- [32] Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. (1979), «The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures», *Mater. Res. Bull.*, Vol. 14, P. 241–248.
- [33] Nilges T., Pfitzner A. (2005), «A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors», *Z. Kristallogr.*, Vol. 220., P. 281–294.
- [34] Orazem M.E., Tribollet B. (2008), «Electrochemical Impedance Spectroscopy», New Jersey, John Wiley & Sons, 525 p.
- [35] Studenyak I.P., Pogodin A.I., Studenyak V.I., Izai V.Yu., Filep M.J., Kokhan O.P., Kranjčec M., Kúš P. (2020), «Electrical properties of copper- and silver-containing superionic  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  mixed crystals with argyrodite structure», *Solid State Ionics.*, Vol.345., № 115183.
- [36] Studenyak I.P., Pogodin A.I., Luchynets M.M., Studenyak V.I., Kokhan O.P., Kúš P. (2020), «Impedance studies and electrical conductivity of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$  mixed crystals», *Journal of Alloys and Compounds.*, Vol.817., № 152792.
- [37] Ivanov-Schitz A.K., Murin I.V. (2000), «Solid State Ionics»[«Ionika tverdogo tela»], S.-Petersburg, Univ. Press, V.1., 616 p.
- [38] Huggins R.A. (2002), «Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review», *Ionics.*, Vol. 8., P. 300–313.