

ІМПЕДАНС-СПЕКТРОСКОПІЯ КАТІОННИХ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ГРУПИ Ag_2MeI_4 ($\text{Me}=\text{Hg}, \text{Cd}$)

І. Болеста¹, І. Карбовник¹, Г. Фафілек²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра радіофізики
вул. ген. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна

²Віденський технічний університет, Інститут хімічних технологій
Гетрайдемаркт 9/164, Відень, А-1060, Австрія

(Отримано 30 листопада 2005 р.; в остаточному вигляді — 6 липня 2006 р.)

Для широкого інтервалу температур експериментально отримано спектри повного імпедансу двох твердих електролітів, Ag_2HgI_4 та Ag_2CdI_4 , в діапазоні частот 10 Гц–1 МГц. Установлено, що експериментальні спектри імпедансу моделюються послідовним з'єднанням двох ланок. Низькочастотна ланка описує процеси в зернах суперіоніка, а високочастотна — процеси в міжзернових межах. Досліджено та проаналізовано температурні залежності омичних параметрів схем заміщення для обох сполук. Виявлено вплив мікрокристалічності структури на вид схеми заміщення досліджуваних зразків у високочастотній ділянці.

Ключові слова: імпеданс-спектроскопія, суперіонна провідність, омичні параметри.

PACS number(s): 05.70.Fh; 51.50.+v; 72.20.-i

І. ВСТУП

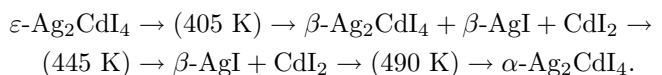
Суперіонні провідники (або тверді електроліти) належать до класу матеріалів, які мають аномально високі значення йонної провідності у твердій фазі при температурах, вищих від температури переходу в суперіонний стан T_k [1]. Класичним представником твердих електролітів є йодид срібла — AgI , для якого перехід зі стану з низькою провідністю у стан з високою провідністю реалізується при $T_k = 420\text{K}$. При цьому високе значення електропровідності зумовлюється різким збільшенням концентрації носіїв, що трактується як “плавлення” підґратки катіонів Ag^+ , та зростанням їх рухливості. Підґратка, утворена аніонами I^- , зберігається, забезпечуючи твердофазний стан суперіоніка при $T_k < T < T_{\text{пл}}$.

Багато катіонних твердих електролітів, тобто електролітів, у яких електропровідність зумовлюється рухом катіонів, можна вважати похідними від йодиду срібла AgI унаслідок катіонного та/або аніонного заміщення. Так, зокрема, часткове заміщення йонів Ag^+ катіонами двовалентних металів Me^{2+} ($\text{Me} = \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Sn}, \text{Pb}$ та ін.) приводить до формування сполук типу Ag_2MeI_4 , які часто розглядаються як модельні об'єкти при вивченні суперіонних фазових переходів [2].

Одним із найбільш типових та вивчених представників цього класу суперіоніків є тетраїодомеркурат срібла Ag_2HgI_4 . Низькотемпературна β -фаза Ag_2HgI_4 має тетрагональну сингонію ($a = 6.3194 \text{ \AA}$, $c = 12.606 \text{ \AA}$). Суперіонний фазовий перехід у кубічну α -фазу ($a = 6.3337 \text{ \AA}$) спостерігається при $T_k = 326 \text{ K}$ і супроводжується збільшенням провідності приблизно в 50 разів. Існує значна кількість робіт, присвячених вивченню цього переходу структурними, теплофізичними, електричними та оптичними методами [3–6]. Однак і сьогодні все ще не повністю з'ясовані механіз-

ми електричного транспорту, особливо при високих температурах.

Інший представник цього класу твердих електролітів — Ag_2CdI_4 — є менш вивченим. Низькотемпературна ε -фаза Ag_2CdI_4 також має тетрагональну сингонію ($a = 6.33 \text{ \AA}$, $c = 12.68 \text{ \AA}$). Однак, на відміну від різкого $\beta \rightarrow \alpha$ переходу в Ag_2HgI_4 , структурні та теплофізичні дослідження Ag_2CdI_4 вказують на існування складної послідовності переходів при підвищенні температури, які супроводжуються утворенням проміжних фаз [7]:



Варто звернути увагу, що послідовність та температури утворення проміжних фаз у режимі охолодження не збігаються із зазначеними вище. Такі послідовності перетворень, що супроводжуються зміною фазового складу, є, ймовірно, причиною складних температурних залежностей теплофізичних, електричних та оптичних властивостей Ag_2CdI_4 [8].

У цій праці методом імпедансної спектроскопії вивчено електричні властивості суперіоніків Ag_2CdI_4 та Ag_2HgI_4 . Серед робіт, у яких застосовується імпеданс-спектроскопія як метод дослідження суперіоніків групи Ag_2MeI_4 , більшість присвячена сполучці Ag_2HgI_4 [9, 10]. Лише поодинокі праці стосуються спектрів імпедансу твердого електроліту Ag_2CdI_4 [11]. Стисло аналізуючи відомі результати, можна підсумувати, що вагомий вплив на електропровідність полікристалічних зразків обох сполук мають міжзернові межі, а також дифузійні процеси в подвійному шарі на межі розділу електрод–електроліт. Досить добре вивчено вплив різних чинників на температурну залежність електропровідності Ag_2HgI_4 , водночас значною мірою все ще недосліджені особливості змін

інших омичних параметрів матеріалів з температурою, особливо для сполуки Ag_2CdI_4 , яка є єдиною в системі $AgI-CdI_2$.

Мета цієї роботи полягає у вивченні температурних та частотних особливостей електричного транспорту суперіонних матеріалів Ag_2HgI_4 та Ag_2CdI_4 шляхом графоаналітичного аналізу отриманих експериментально спектрів повного імпедансу.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ, ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ

Суть методу імпедансної спектроскопії [12] полягає в реєстрації відгуку лінійного досліджуваного об'єкта — струму $I(t)$, що є реакцією на гармонічне збудження виду

$$U(t) = U_m \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

з частотою $f = \omega/2\pi$ та амплітудою U_m . При цьому фази прикладеної напруги та струму, що проходить у зразку, відрізнятимуться на величину фазового зсуву θ :

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta). \quad (2.2)$$

Повний імпеданс Z , згідно з означенням, це відношення напруги до струму,

$$Z = \frac{U}{I}, \quad (2.3)$$

і, у загальному випадку, є комплексною величиною, яку записують у вигляді

$$\dot{Z}(\omega) = Z' - jZ'', \quad (2.4)$$

де Z' — дійсний складник імпедансу, що визначає активний опір зразка, Z'' — уявний складник, що відповідає за реактивні (ємнісні) властивості системи, j — комплексна одиниця ($j^2 = -1$). Імпеданс-спектроскопія передбачає визначення параметрів досліджуваної системи шляхом теоретичного аналізу побудованого на комплексній площині (Z' , Z'') годографа величини Z . З цією метою вибирають еквівалентну електричну схему (схему заміщення), імпеданс якої у всьому частотному діапазоні досліджень максимально відповідає імпедансові об'єкта, що вивчається. Параметри цієї схеми уточнюються за допомогою методу найменших квадратів. Після закінчення ітераційного процесу підбору параметрів отримуємо завершеною модель, що дає змогу розглядати систему, яка вивчається, як сукупність дискретних елементів, певним чином з'єднаних між собою. Надалі цю модель використовуємо для якісного та кількісного опису процесів електричного транспорту, що відбуваються в досліджуваних матеріалах.

Сpektри повного імпедансу реєстрували за допомогою автоматизованої системи, побудованої на основі фазово-амплітудного імпеданс-аналізатора Schlumberger 1260. Для вимірювань досліджувані зразки

поміщали у двоелектродну комірку з неблокуючими (срібними) електродами, які формувалися шляхом нанесення термостійкої срібної пасти на протилежні грані. Амплітуда синусоїдального сигналу становила 0.1 В. Дослідженнями вольт-амперних характеристик (ВАХ) встановлено, що при такому значенні сигналу ВАХ систем залишаються лінійними, одночасно забезпечується достатня величина струму, що проходить через високоомні зразки в низькопровідній фазі.

Робочий діапазон частот у проведених вимірюваннях становив 10 Гц – 1 МГц, при цьому апаратна похибка у вимірюванні модуля імпедансу не перевищувала 1% від абсолютних значень, а максимальна апаратна похибка у вимірюванні фазового зсуву становила не більше 1 градуса [13]. Сpektри імпедансу записували в діапазонах температур 290–360 К для Ag_2HgI_4 та 290–450 К для Ag_2CdI_4 , які включають у себе температури фазових переходів у суперіонний стан. Для стабілізації заданої температури використовували температурний контролер Eurotherm 815S. Хід експерименту повністю контролював IBM-сумісний персональний комп'ютер через інтерфейс GPIB.

Для аналізу отриманих спектрів, їх моделювання та підбору параметрів еквівалентних схем застосували програмний пакет графоаналітичних обчислень ZView 2 [14].

Масивні зразки твердих електролітів Ag_2HgI_4 та Ag_2CdI_4 отримували методом твердофазних хемічних реакцій [8]. З цією метою дрібнодисперсні суміші AgI та MeI_2 ($Me = Hg, Cd$), узяті у стехіометричному відношенні 2 : 1, перемішували та пресували в таблетки діаметром $d \approx 5$ мм і товщиною 1–2 мм під тиском $\approx 10^8$ Па. Відтак, отримані таким способом зразки відпалювали при $T \approx 350$ К протягом 240 годин. Для сполуки Ag_2CdI_4 , яка має перитектичний характер плавлення, температура відпалу не повинна перевищувати перитектичну ($T_{пр} \approx 380$ К). Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи підтвердили формування саме β - Ag_2HgI_4 та ε - Ag_2CdI_4 фаз, в Ag_2CdI_4 виявлено незначні сліди фаз йодидів срібла та кадмію.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень свідчать, що мікроструктура отриманих таким способом сполук є дрібнодисперсною сумішшю зерен суперіоніка та міжфазових меж, що їх розділяють. Ступінь розвитку міжфазових меж є більшим у Ag_2HgI_4 , що підтверджено вимірюваннями пористості зразків.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Сpektри повного імпедансу суперіоніка Ag_2HgI_4 зображено на рис. 1 а, б. Вигляд спектрів указує на те, що їх можна інтерпретувати суперпозицією двох півкіл, одне з яких описує процеси в об'ємі зерен суперіоніка, а інше — поведінку міжфазових меж (рис. 2). Як видно з рисунка, ці півкола перекриваються, причому центр одного з них, що описує об'ємні властивості

зерен, розташований нижче від дійсної осі, а максимуми знаходяться при частотах 358 та 53 кГц. Відповідна еквівалентна схема (вставка на рис. 2) містить дві ланки: паралельне з'єднання опору R_1 та ємності C_1 відповідає височастотному півколу та описує процеси в міжзернових межах, а паралельне з'єднання опору R_2 та елемента постійної фази (CPE) — низькочастотному й характеризує процеси в об'ємі зерен. Імпеданс елемента CPE, як відомо [12], обчислюється співвідношенням

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^N}, \quad (3.5)$$

де A — параметр, що характеризує ємнісні властивості елемента CPE, N — коефіцієнт, значення якого лежить від 0 до 1, він визначає кут між прямою, проведеною від початку координат до центра відповідного півкола (рис. 2).

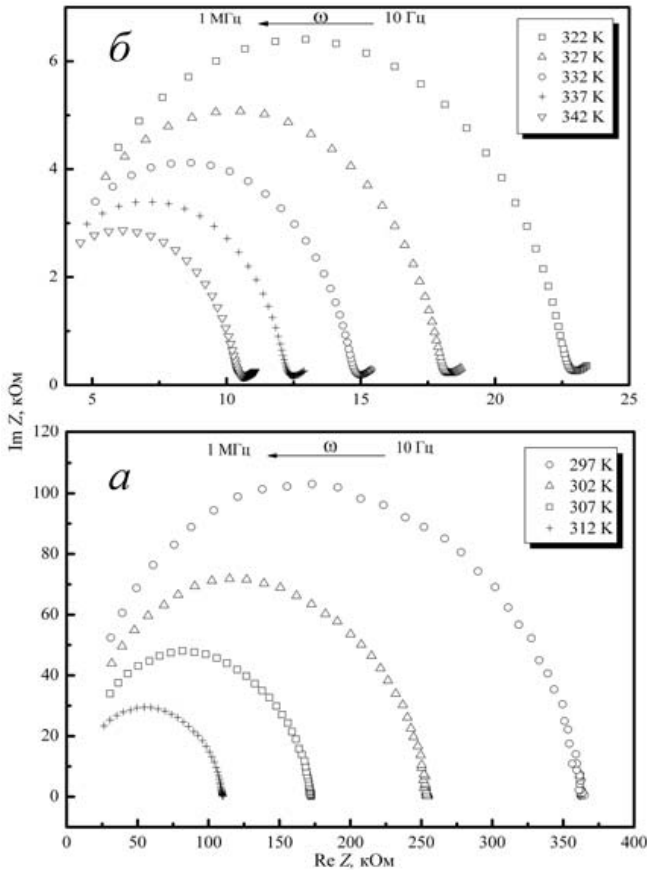


Рис. 1. Спектри повного імпедансу твердого електроліту Ag_2HgI_4 для різних температур (a — до температури фазового переходу; b — вище від температури фазового переходу).

Підтвердженням правильності розкладу імпедансу на два півкола є результати аналізу частотної залежності $Z''(f)$, моделювання якої дали змогу встановити положення характеристичних максимумів при $f_{max}^H = 358$ кГц та $f_{max}^L = 53$ кГц (рис. 3).

Моделюванням спектрів імпедансу при різних температурах ми отримали температурні залежності всіх омичних параметрів, якими визначається схема заміщення Ag_2HgI_4 , а також значення характеристичних частот (таблиця 1). Як видно з наведених даних, ці значення зростають із підвищенням температури.

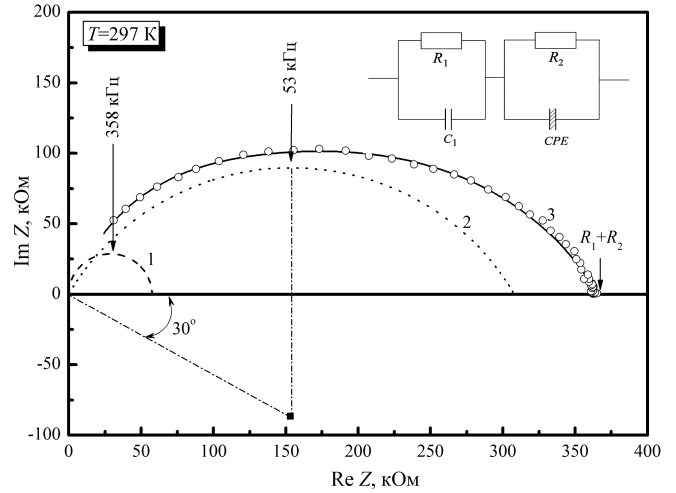


Рис. 2. Моделювання імпедансного спектра твердого електроліту Ag_2HgI_4 з використанням схеми заміщення, зображено на вставці. Точками показано експериментальні дані. Крива 3 є результатом додавання кривих 1 та 2.

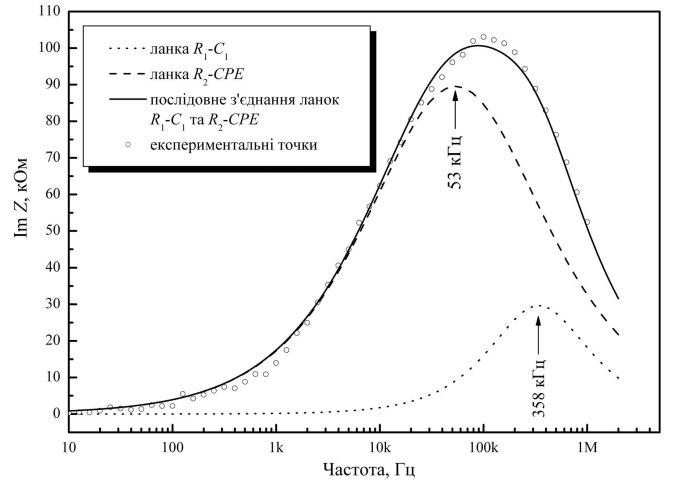


Рис. 3. Частотна залежність уявної складової імпедансу Ag_2HgI_4 : експериментальні дані та результати моделювання.

Зі значень повного опору зразка ($R_1 + R_2$), який визначається точкою перетину низькочастотної межі спектра з дійсною віссю (рис. 2), встановлено, що загальна провідність зразка зростає більш ніж у 20 разів зі зміною температури від 300 до 330 К (температура фазового переходу Ag_2HgI_4 в суперіонний стан становить 326 К [14]). Енергія активації йонної провідності становить, відповідно, 0.56 та 0.36 еВ у низькопровідній та суперіонній фазах.

При температурах, вищих за 320 К, у спектрах по-

близу низькочастотної межі з'являється особливість, яку можна трактувати як пряму лінію, нахилену під кутом 45 градусів до дійсної осі (рис. 1 б).

Для оцінки реальної величини ємності, на підставі отриманих у результаті моделювання значень параметра A , було використано співвідношення

$$C_2 = A (2\pi f_{\max}^L)^{N-1}, \quad (3.6)$$

яке є справедливим для схеми з паралельним з'єднанням опору та елемента сталої фази [16].

Похибки у визначенні R_2 , A та N у всьому експериментальному діапазоні температур не перевищують 5% від абсолютних значень. Відносна похибка у визначенні значень R_1 і C досягає 30% у ділянці низьких температур, таким чином, ці два параметри можна використати лише для приблизної оцінки.

T , К	R_1 , кОм	C_1 , пФ	f_1 , МГц	R_2 , кОм	C_2 , пФ	f_2 , кГц	N
297	59.3	7.9	0.34	308.4	9.6	52.9	0.67
302	33.4	1.1	4.54	225.0	9.0	77.6	0.66
307	14.6	1.7	6.31	160.7	6.9	137.7	0.64
312	5.8	1.6	17.0	108.1	7.3	201.8	0.64
317	5.9	3.2	8.5	45.8	18.0	263.0	0.66
322	4.2	3.1	12.2	19.0	24.2	358.0	0.60
327	3.4	3.1	15.2	15.1	19.9	524.8	0.60
332	2.8	3.1	18.3	12,3	20.6	635.3	0.61
337	2.4	3.1	21.7	10.1	16.1	862.2	0.61
342	2.0	3.1	25.5	8.6	17.8	997.4	0.62
347	1.8	3.0	29.5	7.5	14.2	1530.1	0.62
352	1.7	2.9	33.8	6.6	12.8	1896.3	0.63
357	1.5	2.7	38.6	5.6	9.8	2910.3	0.64
362	1.4	2.6	44.0	4.8	8.6	3605.4	0.66
367	1.3	2.5	50.2	4.1	5.5	6854.5	0.68

Таблиця 1. Омічні параметри твердого електроліту Ag_2HgI_4 .

На рис. 4 зображено комплексні діаграми Найквіста, отримані для сполуки Ag_2CdI_4 . За своєю формою ці спектри, особливо при низьких температурах, є схожими до діаграм Ag_2HgI_4 . Проте, на відміну від сполуки Ag_2HgI_4 , еквівалентна схема, що описує імпедансні спектри в досліджуваному температурному діапазоні складається з послідовного з'єднання опору R_1 та паралельної ланки R_2-CPE (вставка на рис. 5). Інакше кажучи, об'ємні властивості зерен твердого електроліту Ag_2CdI_4 , як і у випадку Ag_2HgI_4 , описуються ланкою R_2-CPE , а міжзернові межі — тільки активним опором R_1 . Такий висновок підтверджується аналізом частотної залежності $Z''(f)$, у якій спостерігається один максимум. Аналогічно, як і в Ag_2HgI_4 , моделюванням спектрів імпедансу Ag_2CdI_4 при різних температурах отримано параметри еквівалентної схеми заміщення, значення яких наведено в таблиці 2.

Повний опір ($R_1 + R_2$) досліджуваного зразка твердого електроліту Ag_2CdI_4 зменшується від ≈ 1 МОм (при кімнатній температурі) до значень, менших за 10 кОм (при $T \approx 400$ К). Із цих даних випливає, що загальна електропровідність Ag_2CdI_4 у цьому температурному діапазоні зростає приблизно на два порядки.

Визначена на основі цих значень енергія активації йонної провідності для температурного діапазо-

ну 330–400 К становить 0.95 еВ. Аналогічно, як і у Ag_2HgI_4 , при температурах $T > 320$ К у спектрах Ag_2CdI_4 виразно починає проявлятися пряма, нахилена під кутом 45 градусів до дійсної осі. Із нагріванням зразка до температури фазового переходу в суперіонний стан, що лежить у межах 380... 400 К [15], ця компонента на комплексній площині стає домінуючою у всьому частотному діапазоні, що унеможливує визначення об'ємних параметрів матеріалу при $T > 390$ К.

T , К	R_1 , кОм	R_2 , кОм	C_2 , пФ	f_2 , кГц	N
332	3.0	1459.1	4.1	29.8	0.96
342	2.7	968.1	4.5	36.1	0.96
352	1.1	315.3	4.8	100.0	0.91
362	2.4	157.7	5.3	201.8	0.92
372	3.4	72.8	5.2	433.5	0.92
382	3.5	27.9	6.8	770.0	0.92
392	2.8	11.5	8.5	1652.0	0.88
402	2.1	5.3	10.5	2742.1	0.81

Таблиця 2. Омічні параметри твердого електроліту Ag_2CdI_4 .

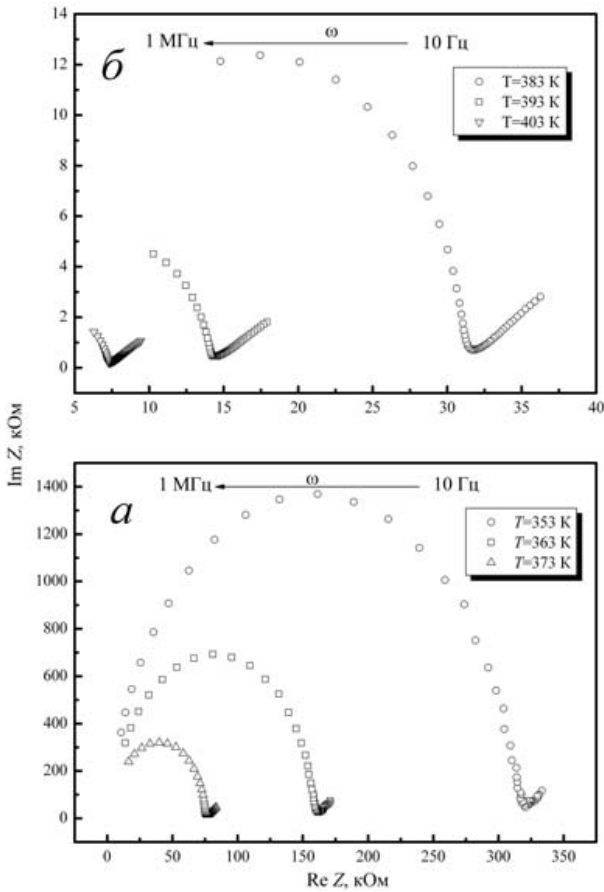


Рис. 4. Спектри повного імпедансу твердого електроліту Ag_2CdI_4 для різних температур: а) $T < 380$ К; б) $T > 380$ К.

Відносна похибка у визначенні R_2 , A та N не перевищує 10%, 4% та 1% відповідно. Похибка визначення параметра R_1 , з урахуванням того, що ці значення є порівняно невеликими за абсолютною величиною, є суттєвою.

IV. ОБГОВОРЕННЯ

Як впливає з наведених вище результатів, досліджувані суперіонні сполуки виявляють як подібні, так і відмінні властивості. Так, домінуючим складником діаграми Найквіста для обох сполук є півколо з центром, розташованим нижче від дійсної осі, якому в термінології еквівалентних схем відповідає паралельне з'єднання опору та елемента постійної фази. Вище зазначалося, що ця ланка описує процеси йонного транспорту в об'ємі мікрочастини зерен, а процеси в міжзернових межах описуються паралельним з'єднанням елементів R_1 і C_1 (для Ag_2HgI_4) та елементом R_1 (для Ag_2CdI_4). Об'ємна йонна провідність σ_i , що є оберненою до R_2 величиною (з урахуванням геометричного чинника), виявляє типову для цього класу матеріалів експоненційну залежність від температури. Стрибокподібну зміну σ_i спостерігаємо в температурній ділянці 317–322 К для Ag_2HgI_4 та ви-

ще 370 К для Ag_2CdI_4 , що відповідає температурам фазових переходів у стан з високою йонною провідністю в цих сполуках і добре узгоджується з результатами інших досліджень [2, 3, 8].

Об'ємні ємності C_2 для обох сполук є сумірними, спостерігаємо близький до експоненційного характеру їх зміни з температурою при $T < T_k$. Однак, значення показника N та його температурна залежність є суттєво відмінними: для Ag_2HgI_4 $N = 0.64 \pm 0.03$ і залишається майже сталим у всьому досліджуваному діапазоні температур. Це значення параметра є близьким до величини 0.5, яке властиве елементови Варбурга [12], що свідчить про значну ймовірність існування дифузійних процесів у зернах Ag_2HgI_4 . Для Ag_2CdI_4 показник N є близьким до одиниці при $T = 330$ – 340 К і зменшується зі підвищенням температури (таблиця 2). Така поведінка цього параметра свідчить, імовірно, про негомогенність Ag_2CdI_4 , ступінь якої зростає з підвищенням температури внаслідок утворення проміжних фаз [7].

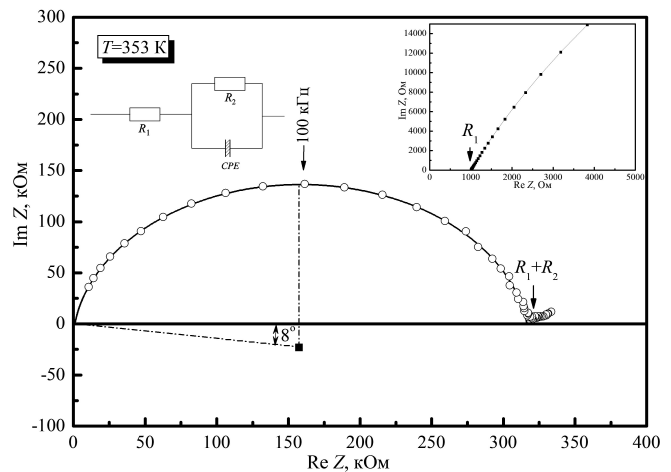


Рис. 5. Моделювання імпедансного спектра твердого електроліту Ag_2CdI_4 з використанням схеми заміщення, показаної на вставці зліва. Точки відображають експериментальні дані. На вставці справа показано височастотну межу апроксимованого спектра.

Паралельна R_1 – C_1 ланка, що моделює спектр повного імпедансу на вищих частотах для Ag_2HgI_4 , вироджується в елемент R_1 для Ag_2CdI_4 . Відповідні величини R_1 є сумірними для обох систем при тих самих температурах, і це свідчить про те, що вони прямо не пов'язані з суперіонними властивостями досліджуваного матеріалу, а характеризують опір міжзернових меж. Експоненційне зменшення цього опору з підвищенням температури пояснюється зменшенням енергетичних бар'єрів на міжзернових межах.

Нерегулярні температурні зміни ємності C_1 (таблиця 1) корелюють із подібними температурними залежностями відносного видовження Ag_2HgI_4 [5], що дає підстави пов'язати їх зі зміною розмірів міжзернових меж. Оскільки обидва досліджувані суперіоніки синтезовані методом керамічної технології, а

отже, мають полікристалічну структуру, аналогічна ємність повинна була б бути і в схемі заміщення Ag_2CdI_4 . Припускаючи, що значення цієї ємності є сумірними з апаратною похибкою установки, її внесок у комплексний спектр надійно зафіксувати неможливо. Фізичною причиною незначної ємності міжзернових меж у Ag_2CdI_4 може служити їхня менша розвиненість (порівнянно з Ag_2HgI_4), що підтверджується електронно-мікроскопічними дослідженнями (рис. 6 а, б) та прямими вимірюваннями пористості, яка в Ag_2HgI_4 є більшою, ніж у Ag_2CdI_4 . Розвинутість міжзернових меж, згідно з [17], можна оцінити фракційною розмірністю, яка становить для Ag_2CdI_4 і Ag_2HgI_4 відповідно 1.54 і 1.43, що також підтверджує зроблене вище припущення (докладний аналіз мікроструктури досліджуваних суперіоніків буде предметом окремої публікації).

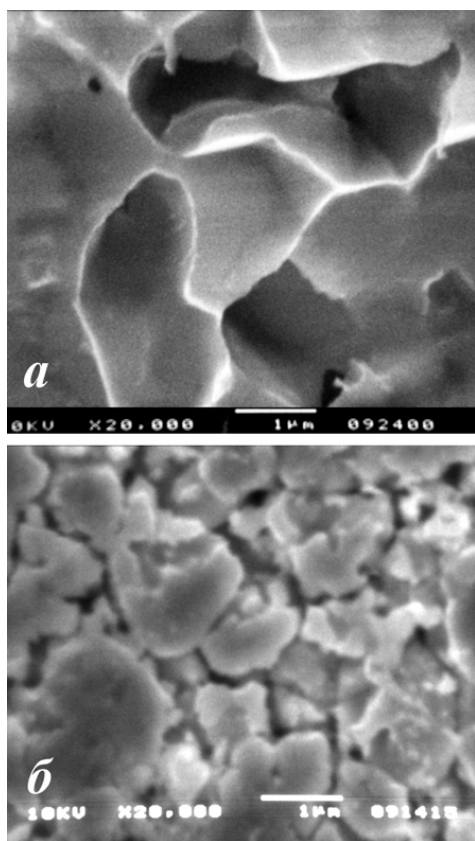


Рис. 6. Мікрофотографії пористої структури полікристалічних зразків (а – Ag_2HgI_4 ; б – Ag_2CdI_4).

Відзначимо також, що великі похибки вимірювання R_1 та C_1 , які описують міжзернові межі, можуть бути пов'язані з їх нестабільністю внаслідок розкладу Ag_2CdI_4 [2] та порушенням стехіометрії через випаровування йоду при нагріванні зразків.

Прямі лінії поблизу низькочастотної межі спектрів обох сполук зумовлюються дифузійною компонентою електропровідності, пов'язаною із процесами зарядопереносу на межі розділу електрод–електроліт. Це підтвержує той факт, що на спектрах обох сполук ця компонента проявляється при $T > 320$ К, тобто не залежить від фізичних процесів, що відбуваються в об'ємі досліджуваних суперіоніків. Домінування дифузійної компоненти у високотемпературній фазі свідчить про менші значення енергії активації дифузійного механізму провідності порівняно з енергією активації йонів Ag^+ у високотемпературних фазах Ag_2CdI_4 та Ag_2HgI_4 .

V. ВИСНОВКИ

Досліджено спектри повного імпедансу твердих електролітів Ag_2CdI_4 та Ag_2HgI_4 в температурних діапазонах, що включають температури фазових переходів у суперіонний стан. Показано, що експериментально отримані спектри моделюються еквівалентними схемами, які складаються з паралельних ланок R_1-C_1 та R_2-CPE (для Ag_2HgI_4) та опоры R_1 і ланки R_2-CPE (для Ag_2CdI_4). Запропоновані схеми заміщення відображають реальну структуру досліджуваних матеріалів: ланки R_2-CPE відповідають за процеси в об'ємі зерен, а процеси в міжзернових межах описуються відповідно ланкою R_1-C_1 та опором R_1 .

Визначено параметри елементів еквівалентних схем, проаналізовано їх температурні залежності, встановлено енергії активації провідності обох матеріалів у низькопровідній та суперіонній фазах.

Показано, що характер температурних залежностей об'ємних властивостей Ag_2CdI_4 та Ag_2HgI_4 є подібним і, в цілому, характерним для суперіонних сполук цього класу. Виявлено відмінності у високочастотній ділянці спектрів імпедансу: відсутність ємності C_1 у схемі заміщення Ag_2CdI_4 пов'язується з меншою розвинутістю міжфазових меж у цьому матеріалі порівняно з Ag_2HgI_4 .

Установлено, що при $T > 320$ К в досліджуваних матеріалах переважає дифузійний перенос заряду.

- [1] R. C. Agrawal, R. K. Gupta, J. Mater. Sci. **34**, 1131 (1999).
 [2] S. Hull, D. A. Keen, P. Berastegui, J. Phys.: Cond. Matt. **14**, 13579 (2002).
 [3] S. Hull, D. A. Keen, J. Phys.: Cond. Matt. **12**, 3751 (2000).
 [4] R. Sudharsanan, B. Babuji, S. Radhakrishna, J. Mater. Sci. Lett. **4**, 830 (1985).
 [5] M. Lumsden, M. Steinitz, E. J. McAluff, J. Appl. Phys. **77**, 6039 (1995).
 [6] L. Benguigui, R. Weil, Phys. Rev. B **16**, 2569 (1977).
 [7] S. Hull, Rep. Prog. Phys. **67**, 1233 (2004).

- [8] I. Bolesta, I. Karbovnyk, O. Futey, S. Velgosh, *Radiat. Eff. & Deffects In Sol.* **158**, 157 (2003).
- [9] B. E. Mellander, M. Friesel, *Phys. Rev. B* **35**, 7902 (1987).
- [10] K. Brodersen, H. Gohr, J. Schrenk, *Z. Naturforsch.* **47b**, 17 (1992).
- [11] R. B. Beeken, J. C. Faludi, W. M. Schreier, J. M. Tritz, *Solid State Ion.* **154**, 719 (2002).
- [12] *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, edited by J. R. Macdonald (Wiley Inter-Science, New York, 1987).
- [13] J. R. Dygas, G. Fafilek, M. W. Breiter, *Bullet. Chem. Comm.* **27**, 488 (1994).
- [14] <http://scribner.com/products/zplot>.
- [15] I. Karbovnyk, *Ferroelectrics* **15**, 317 (2005).
- [16] C. H. Hsu, F. Mansfeld, *Corrosion* **57**, 747 (2001).
- [17] С. В. Карпов, В. В. Слабко *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов* (Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2003).

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF Ag_2MeI_4 ($\text{Me}=\text{Hg}, \text{Cd}$) SOLID ELECTROLYTES

I. Bolesta¹, I. Karbovnyk¹, G. Fafilek²

¹ *Ivan Franko National University of Lviv, Radiophysics Department
107 gen. Tarnavskoho St., Lviv, UA-79017, Ukraine
e-mail: karbovnyk@electronics.wups.lviv.ua*

² *Vienna University of Technology, Institute of Chemical Technologies and Analytics
Getreidemarkt 9/164, Vienna, A-1060, Austria*

Impedance spectra of Ag_2HgI_4 and Ag_2CdI_4 ternary superionic compounds have been experimentally measured in a wide frequency/temperature range. Low- and high-frequency ionic transport mechanisms have been clearly identified via equivalent circuit analysis. Temperature behaviors of the ohmic parameters are discussed for both compounds. Equivalent circuit type at higher frequencies is defined by the microcrystalline structure of the investigated materials.