

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА
К ПРОГРАММАМ ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

**МЕТОД СПЕКТРОСКОПИИ ИМПЕДАНСА ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ**

Р.Б. Васильев

Москва 2011

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Теоретическая часть.....	5
1.1. Принципы спектроскопии импеданса.....	5
1.2. Метод эквивалентных схем.....	10
1.3. Искажения полуокружности на спектрах импеданса.....	14
1.4. Описание процессов диффузии.....	16
1.5. Пример анализа спектров импеданса.....	17
2. Практическая часть.....	22
2.1. Управление электрохимическим комплексом Solartron.....	23
2.2. Основные типы экспериментов	24
2.3. Проведение типичного эксперимента.....	32
2.4. Обработка данных. Графическое представление.....	33
2.5. Обработка данных. Моделирование и аппроксимация.....	39
Литература.....	50

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая разработка посвящена использованию метода спектроскопии импеданса при исследовании электрофизических свойств материалов. Спектроскопии импеданса с момента своего появления стала методом, играющим значительную роль в фундаментальных и прикладных аспектах материаловедения. Метод спектроскопии импеданса представляет достаточно мощный инструмент для получения информации о процессах транспорта носителей заряда и позволяет характеризовать системы, электрохимическое поведение которых обусловлено несколькими неразрывно связанными процессами, каждый из которых может протекать при различных скоростях либо по разным каналам. Метод спектроскопии импеданса подходит для исследования любого типа твердых и жидких материалов: ионных, смешанных, полупроводниковых и даже изоляторов. Особенно важен метод для изучения переноса зарядов в гетерогенных системах, включающих фазовые границы, электродные границы, элементы микроструктуры, такие как, например, кристаллиты и их границы. Другими методами получение информации о сложных процессах переноса заряда в ряде случаев невозможно. С помощью импеданс-спектроскопии можно исследовать поведение химических сенсоров, топливных элементов, процессы коррозии. В последние годы значение этого метода усилилось в связи с увеличением доступности коммерческих высококачественных приборов, позволяющих проводить автоматизированные измерения в диапазоне частот от миллигерц до мегагерц.

В разработке рассмотрены теоретические основы метода спектроскопии импеданса с акцентом на применение метода эквивалентных схем, приводится пример анализа спектров импеданса для реальных объектов. Практическая часть содержит описание проведения экспериментов на электрохимическом комплексе SOLARTRON, касающееся программного управления комплексом и обработки экспериментальных данных. Настоящая разработка должна дать представление о спектроскопии импеданса, особенностях и возможностях метода, начальные навыки в проведении экспериментов с использованием электрохимической системы SOLARTRON.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Принципы спектроскопии импеданса.

В основе метода спектроскопии импеданса лежит анализ электрического отклика системы (исследуемого материала) на приложенное к системе электрическое поле, которое вызывает перенос носителей заряда. Важным является то, что приложенное электрическое поле является некоторой определенной функцией времени (например, периодической). Электрический отклик системы будет обусловлен суперпозицией микроскопических процессов переноса заряда, приводящих в процессе измерений к измеряемому макроскопическому отклику материала (протекающий через систему ток) на приложенную разность потенциалов. Процессы переноса зарядов включают в себя транспорт электронов или ионов через объем проводников, перенос зарядов через границы раздела, процессы заряжения границ раздела и т.д. Кроме того, должны приниматься во внимание электрохимические реакции на границах раздела или в объеме. При этом поток заряженных частиц (ток) зависит от омического сопротивления объемных частей проводников, от сопротивления (в общем случае неомического) границ раздела и скорости перезаряжения на границах участков с разным типом носителей зарядов (например, электрод-электролит). Спектроскопия импеданса как раз и позволяет выделить элементарные процессы токопереноса в отличие, например, от измерений на постоянном токе, когда как правило измеряется суммарный ток и рассчитывается усредненная по всему образцу проводимость. Поэтому в первую очередь спектроскопия импеданса применяется для исследования процессов переноса заряда в сложных системах, особенно гетерогенных материалов.

Параметры, получаемые из спектров импеданса, обычно делятся на две категории: те, что принадлежат материалу, такие как проводимость, диэлектрическая проницаемость, подвижность зарядов, равновесные концентрации заряженных частиц и объемные скорости генерации-рекомбинации зарядов; а также те, которые характеризуют границы раздела – скорость абсорбции, емкость интерфейса, коэффициенты диффузии.

Если классифицировать эксперименты по спектроскопии импеданса по типу воздействия, которое в них используется, то выделяют 3 основных типа. Во-первых, в быстрых экспериментах может быть использована ступенчатая функция напряжения от времени [$V(t)=V_0$ при $t>0$ и $V(t)=0$ при $t<0$]. Такое

напряжение прикладывается в момент времени $t=0$, а в качестве отклика системы регистрируется ток, протекающий в системе, в зависимости от времени. Достоинствами такого подхода являются чрезвычайная простота эксперимента и то, что независимая переменная (приложенное напряжение) определяет скорость протекания реакции. Недостатки же заключаются в необходимости сложной математической обработке полученных данных (преобразования Лапласа, Фурье), а также в зависимости соотношения сигнал-шум от частоты, что приводит к невозможности корректного определения импеданса во всем диапазоне частот.

Второй способ проведения эксперимента заключается в приложении напряжения к образцу, которое имеет случайное распределение $v=v(t)$ (белый шум). Как и в предыдущем способе, экспериментальные данные требуют проведения преобразования Фурье для перехода к частотной зависимости импеданса. Главным преимуществом данного подхода является большая скорость сбора экспериментальных данных, поскольку приложенное воздействие не меняется со временем. Сложность же заключается в проблеме генерации действительно белого шума, а также в необходимости проведения Фурье-преобразования. Однако в связи с развитием компьютерной техники часто в роли генератора белого шума и пробора для последующей обработки полученных данных используется один и тот же микрокомпьютер. При этом используемая комбинация синусоидальных волн вместо идеального белого шума приводит к улучшению соотношения сигнал-шум и увеличению линейности отклика системы, что позволяет облегчить обработку экспериментальных данных.

Наконец, третий подход, являющийся стандартным и наиболее часто используемым, заключается в измерении импеданса посредством приложения тока или напряжения определенной частоты к исследуемому образцу и измерении фазового сдвига и амплитуды результирующего тока при данной частоте с последующим использованием метода эквивалентных схем и быстрого преобразования Фурье. Коммерчески доступные инструменты для проведения такого вида экспериментов дают возможность измерения импеданса как функции от частоты в диапазонах частот от миллигерц до мегагерц.

В качестве стимулирующего воздействия в методе спектроскопии импеданса используется синусоидальный сигнал напряжения $V=V_m \sin(\omega t)$, частота которого $\nu=\omega/2\pi$. В результате измеряется установившийся ток $i(t)=I_m \sin(\omega t+\phi)$. В данной формуле ϕ является сдвигом фаз между напряжением и током. При ϕ

$\varphi = 0$ поведение образца является чисто резистивным (за половину периода заряд полностью переносится через систему, совершенная работа расходуется на джоулев нагрев системы), при $\varphi = \pi/2$ – емкостным (заряд полностью запасается системой, энергия запасается в виде электростатической).

Соотношение между свойствами системы и откликом на периодическое воздействие очень сложное, если рассматривать его в зависимости от времени. В общем случае, необходимо найти решение системы дифференциальных уравнений.

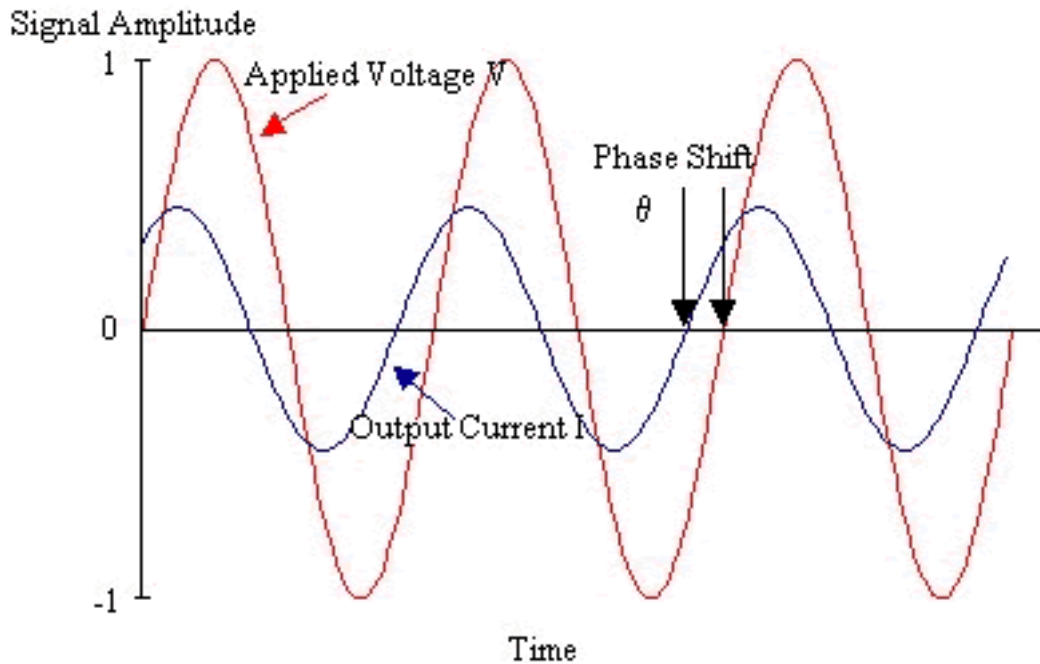


Рис. 1. Синусоидальные сигналы приложенного к системе сигнала (потенциала) и анализируемого отклика (тока).

Для упрощения обработки проводится анализ отклика системы при варьировании частоты, рассматривая только установившийся во времени сигнал. Математически это эквивалентно преобразованию Фурье, в результате чего независимой переменной становится частота, а не время. Следует отметить, что закон Ома для цепи переменного тока по форме совпадает с законом для постоянного тока, только требует введения комплексных переменных.

$$I(i\omega) = V(i\omega) / Z(i\omega).$$

Комплексная функция $Z(i\omega)$ является аналогом сопротивления для цепи переменного тока и называется функцией импеданса или просто импедансом электрической цепи. Для простоты обычно записывается $Z(\omega)$. В результате появления зависимости, аналогичной закону Ома, между комплексным током и напряжением, значительно упрощается обработка экспериментальных данных с использованием метода эквивалентных схем. Такое преобразование может быть

сделано не только для дискретной системы, но и для распределенной. Очень важным является факт, что преобразование Фурье приводит систему дифференциальных уравнений к виду, напоминающему закон Ома лишь при условии **линейности и стационарности отклика системы**. Поэтому импеданс корректно определен только для систем, удовлетворяющих этим условиям.

Как видно, импеданс является более общей характеристикой электрической сети, чем сопротивление, поскольку он принимает во внимание фазовый сдвиг. На комплексной плоскости функция $Z(i\omega)$ будет представлена вектором, имеющем длину $|Z(i\omega)|$, и координаты конца вектора Z' и Z'' , где

$$Z' = \operatorname{Re}(Z) = |Z(i\omega)| \cdot \cos(\varphi),$$

$$Z'' = \operatorname{Im}(Z) = |Z(i\omega)| \cdot \sin(\varphi).$$

φ – сдвиг фазы и соответствует углу между вектором Z и осью x ($\operatorname{Re}(Z)$).

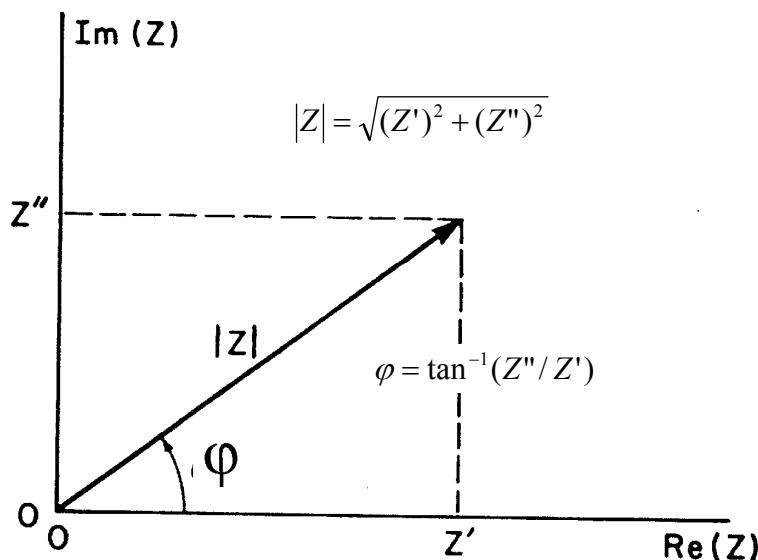


Рис. 2. Представление вектора импеданса на комплексной плоскости.

Как уже говорилось выше, импеданс является комплексной величиной. При $\varphi = 0$ мнимая часть равна нулю и поведение системы является чисто резистивным. В этом случае импеданс не зависит от частоты.

Существует также несколько других характеристик, производных от импеданса и иногда используемых в измерениях. Все они, в общем, называются иммитансами. Первый – адмиттанс, $Y = Z^{-1} = Y' + iY''$. В комплексной плоскости, где I, V, Z – комплексные, можно записать

$$I = YV.$$

Две другие характеристики, также используемые в экспериментах, определяются как модуль диэлектрического отклика $M = i\omega C_c Z = M' + iM''$ и

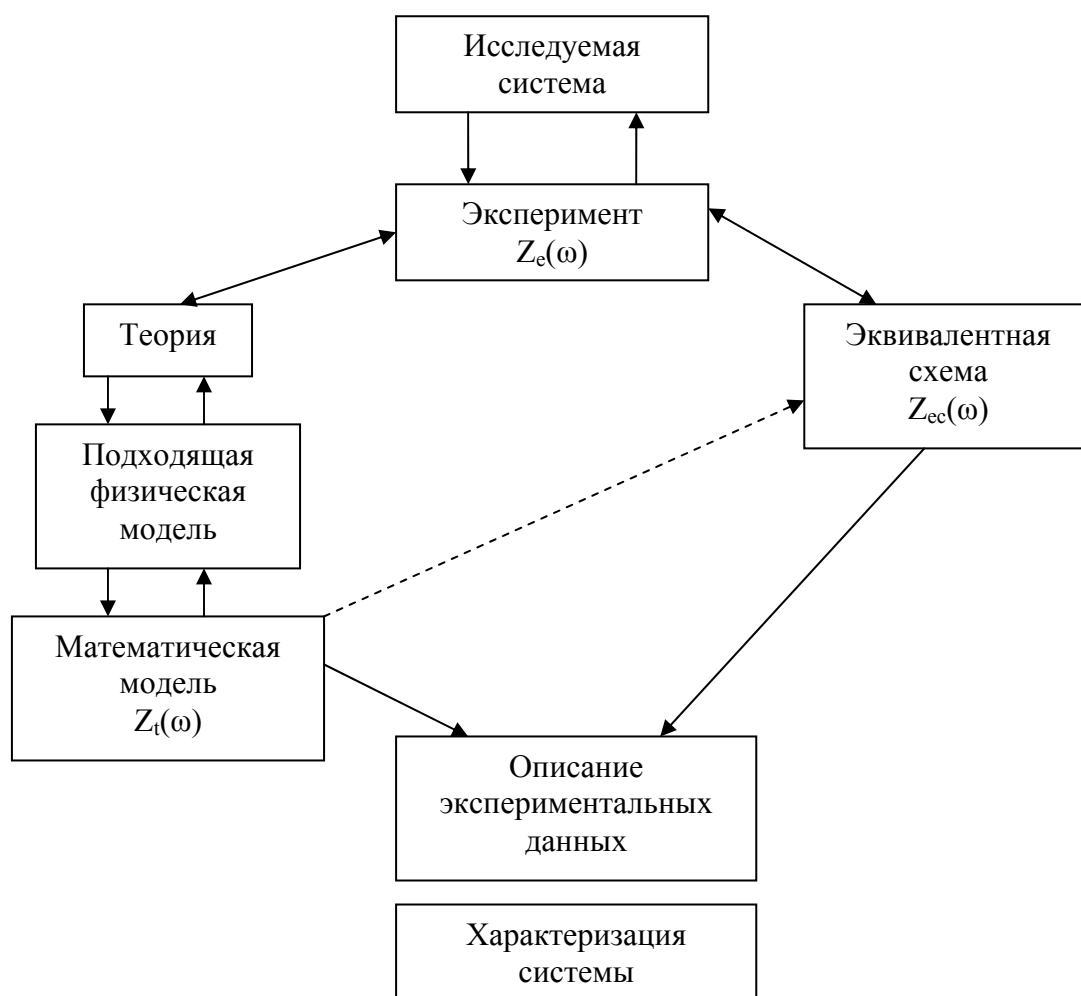
комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = M^{-1} = Y/(i\omega C_c) = \epsilon' - i\epsilon''$. В этих выражениях $C_c = \epsilon_0 A_c / l$ есть пустой ячейки для измерений с электродами площадью A_c и расстоянием между электродами l . Часто диэлектрическая проницаемость обозначается ϵ^* для того, чтобы подчеркнуть комплексный характер величины. Эти характеристики обычно используются для характеристики диэлектрических материалов и процессов, связанных с переориентацией и релаксацией диполей.

Все соотношения между функциями иммитанса приведены в табл.1.

Таблица 1. Основные соотношения между функциями иммитанса.

	M	Z	Y	ϵ
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \epsilon$
ϵ	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ϵ

Общая схема метода приведена на диаграмме. Экспериментальные данные для заданной системы материал-электрод могут быть проанализированы с помощью точной математической модели, основанной на подходящей физической модели, которая может предсказывать импеданс системы $Z_t(\omega)$, или с помощью относительно эмпирического метода эквивалентных схем, который также может предсказывать импеданс $Z_{ec}(\omega)$. В обоих способах, методе эквивалентных схем, либо с помощью теоретической модели, все параметры системы могут быть установлены и сопоставлены с экспериментальными данными. Для этого обычно используется нелинейный метод наименьших квадратов.



1.2. Метод эквивалентных схем.

Детальная физическая модель всех процессов, которые могут происходить в исследуемой системе, часто не может быть легко и очевидно создана. Кроме того, она может оказаться слишком сложной для использования в качестве исходной для обработки экспериментальных данных. В таком случае обычно пытаются аппроксимировать импеданс исследуемого объекта $Z_e(\omega)$ импедансом $Z_{ec}(\omega)$ эквивалентной электрической цепи, состоящей из набора идеальных резисторов, конденсаторов, индуктивностей и иногда некоторых модельных элементов, характеризующих распределенные в объеме свойства системы (например, диффузию). В таких цепях сопротивление показывает пути, где осуществляется проводимость, и каждый такой резистор может учитывать либо объемную проводимость образца, либо химический процесс, протекающий на границе раздела. Аналогично, емкости обычно связаны с пространственным разделением зарядов в поляризованных областях и со специфической адсорбцией и процессами электроосаждения на электроде. Отдельно

рассматривается индуктивность, которая все-таки является геометрическим свойством системы, и не может быть отнесена к физико-химическим процессам, а, как правило, к паразитным наводкам подводных проводов. Стоит отметить, что резисторы, емкости и индуктивности всегда считаются объектами с точечными идеальными характеристиками. Реальные же элементы всегда имеют конечные размеры и некий объем, потому в реальной цепи, например, у каждого резистора есть некая емкость и наличие задержки отклика на изменение внешнего воздействия.

Физическая интерпретация элементов, описывающих распределенные свойства материалов, обычно более сложна. Однако они необходимы для описания и объяснения большинства спектров импеданса. Существуют два основных типа таких элементов обычно интересующих исследователей. Первый напрямую связан с нелокальными процессами, например, такими как диффузия, которая проявляется даже в сильно гомогенных материалах, физические свойства которых (например, подвижность заряженных частиц) одинаковы по всему объему. Другой тип, представителем которого является, например, элемент постоянной фазы, отвечает неоднородному распределению микроскопических свойств в материале. Так, граница твердый электрод – твердый электролит никогда не бывает абсолютно гладкой и однородной на микроскопическом уровне. В результате огромное количество дефектов на такой поверхности вносит свой вклад в импеданс системы. Сопротивление и емкость на границе электрод – электролит сильно зависят от положения электрода и неоднородны по его поверхности. В эксперименте же наблюдается среднее их значение.

Важное замечание, связанное с методом эквивалентных схем, заключается в том, что все расчеты проводятся для обыкновенных идеальных линейных элементов, постоянных во времени и имеющих точечный размер. Однако неизбежно все реальные объекты распределены в пространстве и их микроскопические характеристики также независимо распределены. При таких условиях идеальные элементы цепи могут быть неподходящими для описания реальных объектов. Так, очень часто оказывается, что $Z_e(\omega)$ не может быть аппроксимирован импедансом эквивалентной цепи, содержащей конечное число идеальных точечных элементов. Для описания экспериментальных данных в таких случаях вводятся искусственные элементы, способные охарактеризовать распределенные в пространстве характеристики системы (одним из таких элементов является элемент постоянной фазы CPE).

Но это не снимает главной проблемы метода эквивалентных схем в сравнении с составлением теоретической физической модели: какая из бесконечного количества аналогичных эквивалентных схем действительно описывает исследуемую систему? Цепи, содержащие три и более элементов, могут быть перекомпонованы различными способами с сохранением общего импеданса цепи. В таком случае ответ на этот вопрос не может быть дан только на основании данных ИС. Итоговое решение обычно базируется на интуиции экспериментатора либо проведении дополнительных измерений в различных условиях.

Результат эксперимента по импеданс-спектроскопии на комплексной плоскости представляет множество точек, отвечающих значению импеданса, измеренного при различных частотах – годографу импеданса. Графически годограф импеданса представляет собой комбинацию лучей и полуокружностей. На рисунке 3 приведены типичные годографы импеданса и адмиттанса, а также основные типы электрических схем, используемых при описании импеданс спектров. Цепь 3а часто присутствует (если не полностью соответствует) в результатах импеданс-спектроскопии для твердых и жидких объектов. Любая система электрод – материал в ячейке для измерений имеет геометрическую емкость $C_g = C_\infty = C_1$ и объемную проводимость $R_b = R_\infty = R_1$, соединенные параллельно. Эти элементы приводят к появлению временной константы $\tau_D = R_\infty C_\infty$, называемой диэлектрическим временем релаксации простого материала. Обычно, τ_D наименее интересная постоянная времени в ИС эксперименте. Часто она настолько мала ($< 10^{-7}$ с.) , что даже при самых высоких частотах ω_{\max} условие $\omega_{\max} \tau_D \ll 1$ выполняется, и лишь незначительный вклад кривой 2.b имеется на экспериментальном наборе данных. Следует, однако, отметить, что с понижением температуры значение τ_D растет, в результате возможно появление полуокружности, обусловленной объемом образца, на годографе импеданса. Однако, поскольку максимальная частота на годографе 2.b ω_p соответствует условию $\omega_p \tau_D = 1$, полная полуокружность может быть получена только при условии $\omega_{\max} \tau_D \gg 1$. Хотя сопротивление объемного образца часто не рассосредоточено, особенно для монокристаллов, в случаях, когда это не выполняется, на годографе импеданса появляется слегка придавленная полуокружность, центр которой смещен ниже оси x.

Кроме случаев $R_1 = R_\infty$ и $C_1 = C_\infty$, в экспериментальных данных часто обнаруживается картина, похожая на то, что в эквивалентной схеме присутствуют параллельно соединенные сопротивление и емкость R_1 и C_1 , связанные с гетерогенной электродной реакцией. В этом случае необходимо

определить $R_1=R_R$ и $C_1=C_R$, где, в простейших случаях, R_R – реакционное сопротивление, а C_R – емкость диффузного двойного слоя в области поляризации на границе электрода.

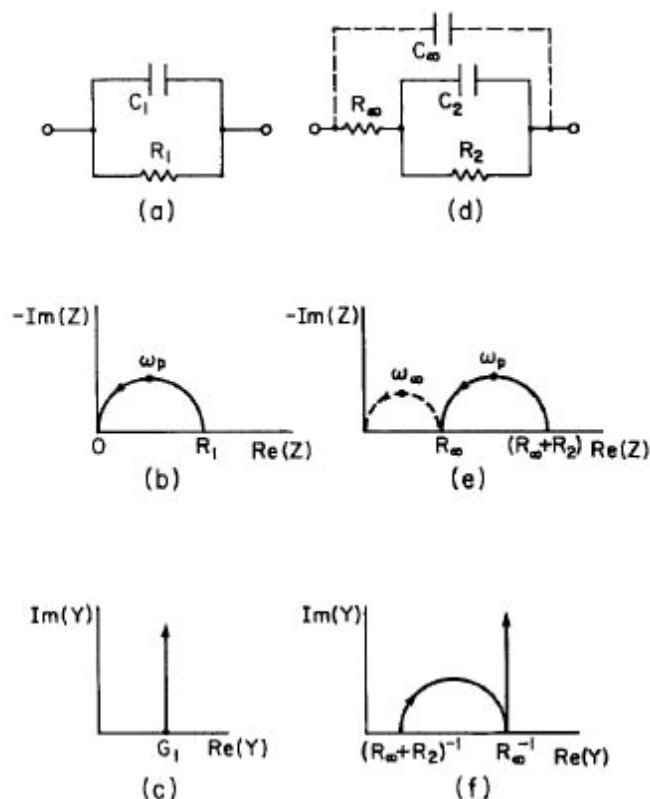


Рис. 3. Простейшие электрические цепи и годографы импеданса и адмиттанса, им соответствующие.

Цепь 3.d совмещает в себе показанные выше случаи $R_2=R_R$ и $C_2=C_R$. В результате на рисунках 3.e и 3.f хорошо видны две полуокружности, каждая из которых соответствует своему времени релаксации. Возможно также появление в эквивалентной схеме параллельно подключенных комбинаций емкостей и сопротивлений, обусловленное возможной специфической адсорбцией на электроде и появляющейся в результате задержке в отклике системы на внешнее воздействие.

На изображениях годографа импеданса в комплексной плоскости стрелки указывают на направление увеличения частоты при проведении эксперимента. Кроме того, поскольку результаты ИС часто содержат в себе результат влияние емкостей, но редко – индуктивностей, чаще осями для изображений годографа являются не $\text{Im}(Z)$ и $\text{Re}(Z)$, а $-\text{Im}(Z)$ и $\text{Re}(Z)$, поскольку в данной области чаще появляются экспериментальные точки. Аналогично можно ввести переменную $Z^*=Z'-iZ''$ вместо Z , тогда осью ординат станет $\text{Im}(Z^*)$ вместо $-\text{Im}(Z)$. Оба способа часто используются при обработке данных.

Адмиттанс цепи 3.а есть простая сумма адмиттансов элементов, ее составляющих.

$$Y_a = G_1 + i\omega C_1,$$

где $G_1 = 1/R_1$.

Аналогичным образом можно получить выражения для адмиттанса цепи 3.д.

$$Y_d = i\omega C_\infty + [1 + i\omega R_2 C_2] / [(R_2 + R_\infty) + i\omega C_2 R_2 R_\infty].$$

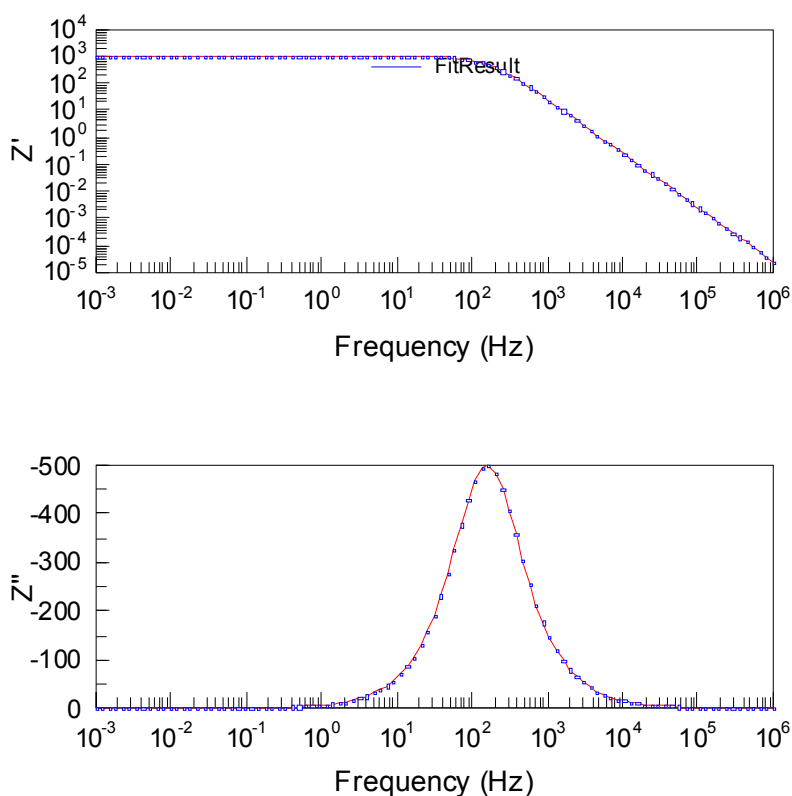


Рис. 4. Частотная зависимость действительной и мнимой компонент импеданса (представление Боде) для параллельной RC-цепочки .

Все изображения годографа на рисунке 3 содержат в себе частоту в качестве неявной переменной. Несмотря на то, что такие изображения очень информативны для понимания процессов, протекающих в системе, отсутствие частоты в качестве явной переменной является существенным препятствием для понимания частотных зависимостей некоторых свойств. Возможно представление экспериментальных данных в виде зависимости импеданса от частоты, так называемое представление Боде (рис.4), которое может быть построено для действительной и мнимой компонент импеданса. Также возможно представление в виде 3-мерных зависимостей (рис.5). Такое представление содержит и компоненты Z' и Z'' , и частоту, однако эти зависимости достаточно громоздки. Можно отметить, что представление на комплексной плоскости и представление Боде получаются как проекции трехмерного представления.

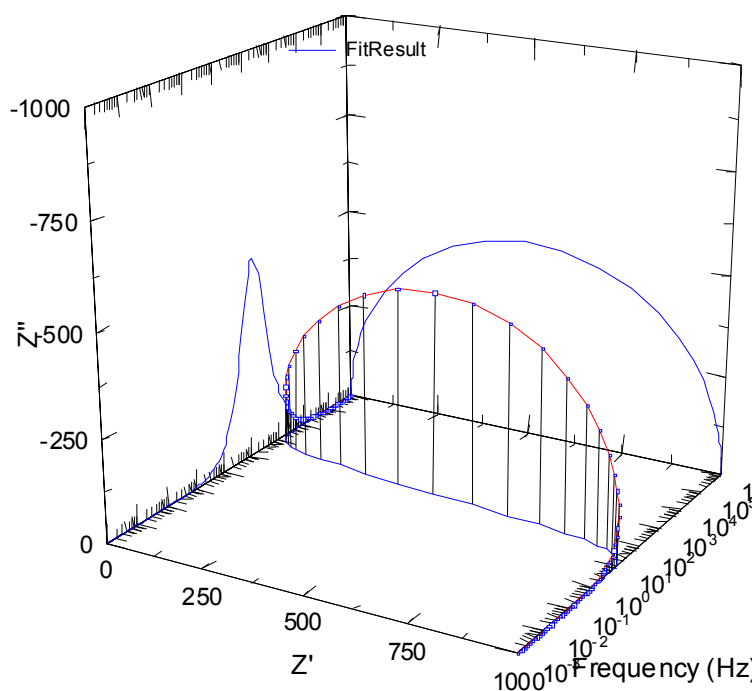


Рис. 5. Трехмерное представление импеданса для параллельной RC-цепочки .

1.3. Искажения полуокружности на спектре импеданса.

Анализ наиболее распространенного элемента на спектрах импеданса - полуокружности, которая отвечает параллельно соединенным резистору и конденсатору, обычно приводит к определению параметров R и C , что дает возможность количественно оценить проводимость, времена релаксации и контактную емкость. На практике, однако, часто оказывается, что экспериментальные данные редко оказываются завершенной полуокружностью с центром на действительной оси комплексной плоскости. Существует три основных типа искажения идеальной полуокружности на комплексной плоскости:

1. полуокружность не проходит через начало координат, что может быть обусловлено появлением других полуокружностей при более высоких частотах и/или наличием $R_{\infty} > 0$:

2. центр экспериментальной дуги часто смещен вниз относительно оси абсцисс системы координат комплексной плоскости, что может быть связано с наличием распределенных элементов в системе электрод – материал. Похожие смещения могут наблюдаться и в других типах отображения экспериментальных данных на комплексной плоскости (Y , M , ϵ). В таких случаях время релаксации τ не является дискретной величиной, а описывается

неким распределением около среднего значения τ_m . Угол, на который полуокружность опустилась под ось абсцисс, прямо связан с шириной распределения времен релаксации и является очень важным параметром при обработке экспериментальных данных.

3. Дуга может быть существенно искажена за счет других релаксационных процессов, среднее время релаксации которых существенно (на 2 и более порядка) отличается от характерного для данной полуокружности. Большое количество экспериментальных спектров содержит, кроме того, частично перекрывающиеся окружности, что также затрудняет обработку.

Идеализированный пример смещенной окружности, построенной в Z^* плоскости, изображен на рисунке 6.

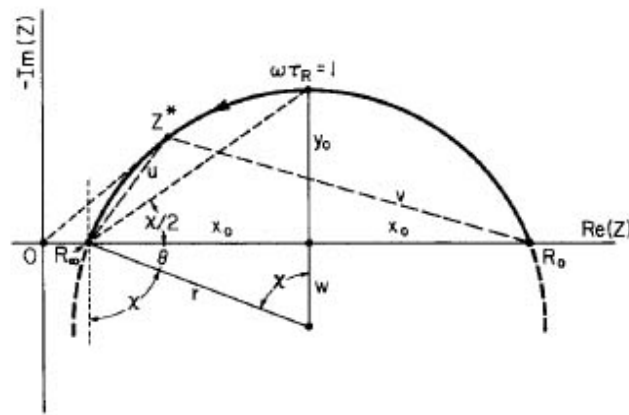


Рис. 6. Годограф импеданса со смещенным центром полуокружности

Для полного описания подобного годографа должны быть введены новые параметры. Это R_∞ , $R_R = R_0 - R_\infty$, τ_R и дробный показатель степени ψ_{ZC} . Тогда

$$Z - R_\infty = Z_{ZARC} = (R_0 - R_\infty) I_Z,$$

где

$$I_Z = [1 + (i\omega\tau_R)^{\psi_{ZC}}]^{-1} = [1 + (is)^{\psi_{ZC}}]^{-1}.$$

Здесь $s = \omega\tau_R$ называется нормализованной частотой, а I_Z – нормализованной безразмерной формой Z_{ZARC} . Также можно записать Z_{ZARC} импеданс как комбинацию сопротивления R_R , соединенного параллельно с элементом постоянной фазы с импедансом Z_{CPE} . Адмиттанс элемента постоянной фазы записывается следующим образом:

$$Y_{CPE} = Z_{CPE}^{-1} = A_0 (i\omega)^{\psi_{ZC}} = (i\omega\tau_R)^{\psi_{ZC}}.$$

Тогда можно записать

$$Z_{ZARC} = R_R / [1 + B_0 (i\omega)^{\psi_{ZC}}],$$

где $B_0 = \tau_R^{\psi_{ZC}} = R_R A_0$. Дробный показатель степени при этом удовлетворяет условию $0 \leq \psi_{ZC} \leq 1$.

Необходимо заметить, описание экспериментальных данных полуокружностью со смещенным центром позволяет достичь лучшего согласия эксперимента и аппроксимационной зависимости, однако физический смысл результатов в этом случае труднее интерпретировать.

1.4. Описание процессов диффузии.

Часто встречающимся явлением в процессах переноса заряда, особенно в случае ионных электрохимических систем, являются процессы диффузии. В экспериментах по исследованию твердых электролитов установление характеристик диффузионных процессов является важнейшей задачей, поскольку именно они определяют транспортные свойства потенциально практически используемого вещества. Описание диффузионных процессов в методе спектроскопии импеданса приводит к новым элементам, весьма специфичным и отличающимся от описанных выше. Они не могут быть представлены, как комбинация конечного числа простейших элементов (емкостных и резистивных) и требуют отдельного рассмотрения.

Применяя преобразование Лапласа к уравнению диффузии, можно получить, что

$$Z(j\omega) = (dE/dc)(\omega^{-0.5} - j\omega^{-0.5})/zF\sqrt{(2D)}$$

Нетрудно видеть, что импеданс пропорционален корню из частоты в данном случае, что соответствует прямой линии под углом 45 градусов на годографе импеданса.

В случае полубесконечной диффузии можно составить следующую эквивалентную схему (рис.7)

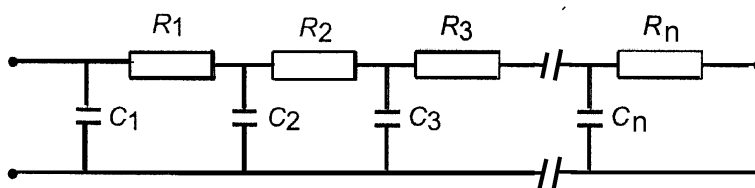


Рис. 7. Эквивалентная схема, моделирующая поведение системы в случае полубесконечного процесса диффузии или граничными условиями. Тогда в случае отражающей границы импеданс будет равен

$$Z(j\omega) = \frac{dE}{dc} \cdot \frac{1}{zF} \cdot \frac{\cosh l\sqrt{(j\omega/D)}}{\sqrt{(j\omega D)}}$$

Это случай может быть трактован как диффузионный слой конечной толщины.

Другой пример граничных условий заключается в постоянной концентрации или активности на интерфейсе. Тогда эквивалентная схема заканчивается резистором, а выражение для импеданса будет следующим

$$Z(j\omega) = \frac{dE}{dc} \cdot \frac{1}{zF} \cdot \frac{\tanh l\sqrt{(j\omega/D)}}{\sqrt{(j\omega D)}}$$

Годограф импеданса для этих случаев показан на рисунке 8 и отвечает конечному количеству реагентов.

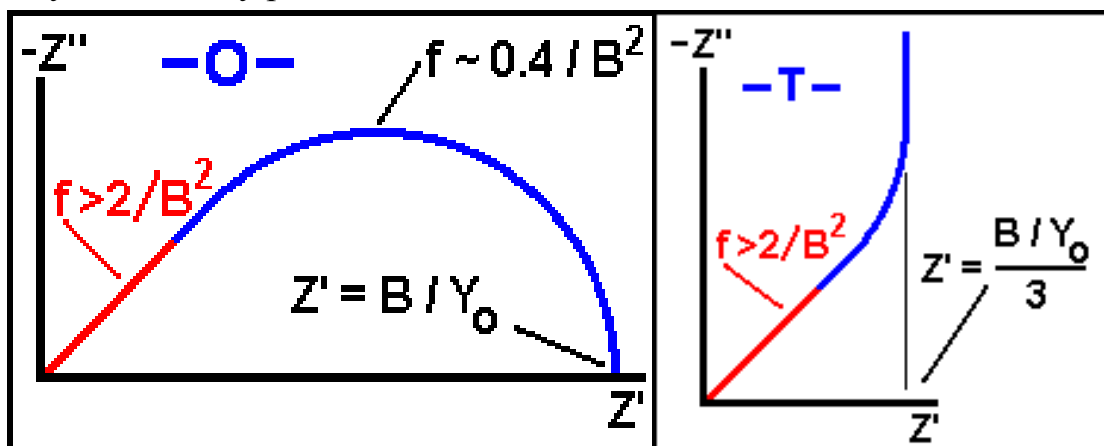


Рис. 8. Годограф импеданса для конечных граничных условий в случае прозрачной (лев) и отражающей (прав) границы

Здесь было сделано несколько важных предположений. Во-первых, значения концентраций и потенциалов приведены для равновесного устоявшегося состояния. Иными словами это означает отсутствие барьера на границе электрод – электролит, замедляющей массоперенос. Во-вторых, несмотря на то, что форма уравнения диффузии была взята для идеального случая, можно показать, что область применимости может быть расширена и на область неидеальных растворов, используя определение коэффициента диффузии.

1.5. Пример анализа спектров импеданса.

Рассмотрим несколько примеров, который проиллюстрирует описанные выше возможности метода импеданс спектроскопии. В качестве объекта для исследования был выбран нанокристаллический диоксид олова – широко используемый материал для газовых сенсоров. Примеры иллюстрируют возможность разделения компонент проводимости: проводимости материала и выделения вклада контактов, а также проводимости объема и границ зерен в нанокристаллическом материале. Примеры взяты из оригинальных статей:

1. R.B.Vasiliev, M.N.Rumyantseva, S.G.Dorofeev, Yu.M.Potashnikova, L.I.Ryabova, A.M.Gaskov. Crystallite size effect on the conductivity of the

ultradisperse ceramics of SnO_2 and In_2O_3 , *Mendeleev Commun.*, 2004, 14 (4), 167-169.

2. Р.Б.Васильев, С.Г.Дорофеев, М.Н.Румянцева, Л.И.Рябова, А.М.Гаськов. Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики SnO_2 с варьируемым размером кристаллита. *Физика и техника полупроводников*, 2006, 40(1), с.108-111.

Первые два примера иллюстрируют возможность выделения контактного сопротивления. Рассмотрим результаты исследования методом спектроскопии импеданса гидратированного диоксида олова. При комнатной температуре такой материал обладает протонной проводимостью. На рис.9 представлены спектры импеданса для образцов гидратированного диоксида олова, спрессованного в таблетки толщиной 2 (годограф 1) и 1 мм (годограф 2). В качестве контактов использовалось золотое напыление на параллельные плоскости таблетки.

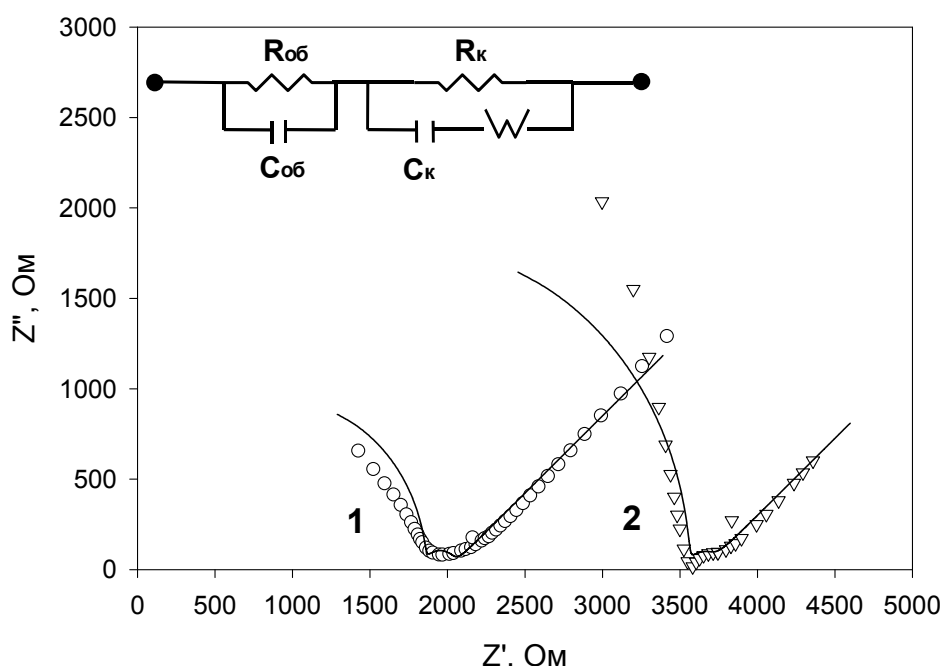


Рис. 9. Годографы импеданса для гидратированной керамики диоксида олова, зарегистрированные при комнатной температуре. На вставке – соответствующая эквивалентная схема

Можно выделить участки годографа импеданса: участок полуокружности большого радиуса, которая может быть продолжена в начало координат, вторая полуокружность малого радиуса (плохо различима) и луч, идущий под углом 45°. Соответствующая эквивалентная схема, показанная на вставке, включает две RC-цепочки (высокочастотную $R_{об}$, $C_{об}$ и низкочастотную R_k , C_k) и элемент Варбурга $Z=(1-j) \cdot W_a \cdot \omega^{-1/2}$, отвечающий диффузии протонов и проявляющийся в виде низкочастотного луча. Высокочастотная полуокружность может

соответствовать объему образца, низкочастотная полуокружность – контактам. В пользу такой интерпретации свидетельствует следующий факт: при увеличении толщины образцов изменяются параметры высокочастотной полуокружности (соответствующее сопротивление растет), а параметры низкочастотной полуокружности близки между собой. Соответственно диаметр высокочастотной полуокружности позволяет найти сопротивление материала, не включающее сопротивление контактов.

Другой пример получен для нанокристаллического диоксида олова после отжига. Размер нанокристаллитов для данного материала составлял ~ 3 нм. В этом случае наблюдается электронный тип проводимости, причем величина проводимости зависела от концентрации вакансий кислорода. Чем меньше вакансий, тем больше сопротивление. Исследуемый образец керамики с нанесенными контактами отжигался при температуре 300°C и через интервалы времени регистрировались спектры импеданса. Модификация спектров импеданса показана на рис.10.

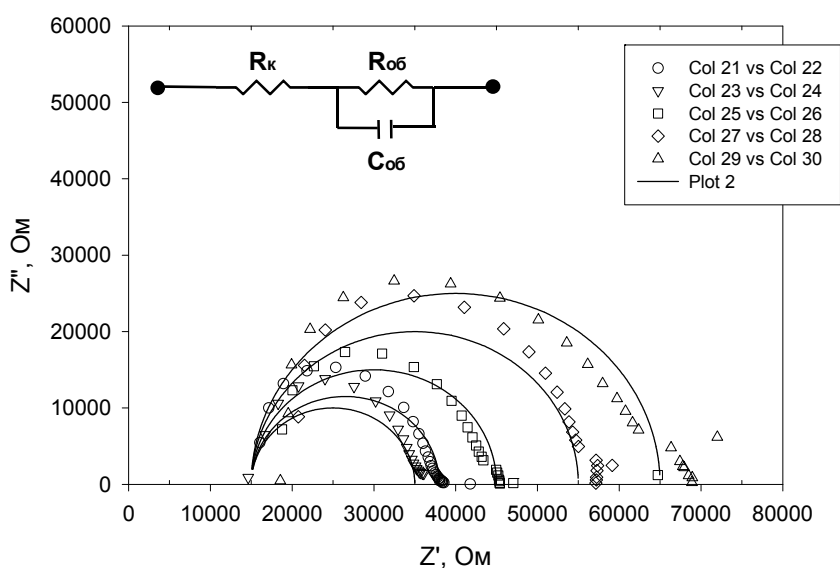


Рис. 10. Модификация годографов импеданса керамики диоксида олова с размером кристаллита 35 нм при отжиге в кислороде. На вставке – соответствующая эквивалентная

Спектр импеданса в данном случае представлял собой единичную полуокружность, смещенную вдоль действительной оси относительно начала координат. Эквивалентная схема включает RC-цепочку ($R_{об}$, $C_{об}$) с последовательным сопротивлением (R_k). При этом в процессе выдержки в кислороде последовательно соединенное сопротивление не изменяется, а сопротивление RC-цепочки увеличивается. Увеличение сопротивления

отвечает хемосорбции кислорода и/или уменьшению концентрации акцепторных вакансий кислорода в оксидной керамике. Такое поведение позволяет предложить следующую интерпретацию для элементов эквивалентной схемы: $R_{об}$ соответствует сопротивлению объема образца, R_k – контактному сопротивлению.

Следующий пример касается разделения вклада границ и объема кристаллитов в проводимость материала и является достаточно типичным при исследовании поликристаллических материалов. Исследовалась керамика нанокристаллического диоксида олова с размером нанокристаллитов ~ 35 нм. Это на порядок больше, чем в случае, рассмотренном выше. Согласно литературным данным толщина обедненного слоя в ультрадисперсной керамике SnO_2 при температурах от 25 до $400^\circ C$ варьируется в пределах от 3 до 20 нм. Для исследуемой керамики, таким образом, выполнялось условие $L_D < d/2$, где L_D – толщина обедненного слоя, d – размер нанокристаллита. Это давало возможность наблюдать вклад в проводимость, обусловленный объемом кристаллитов.

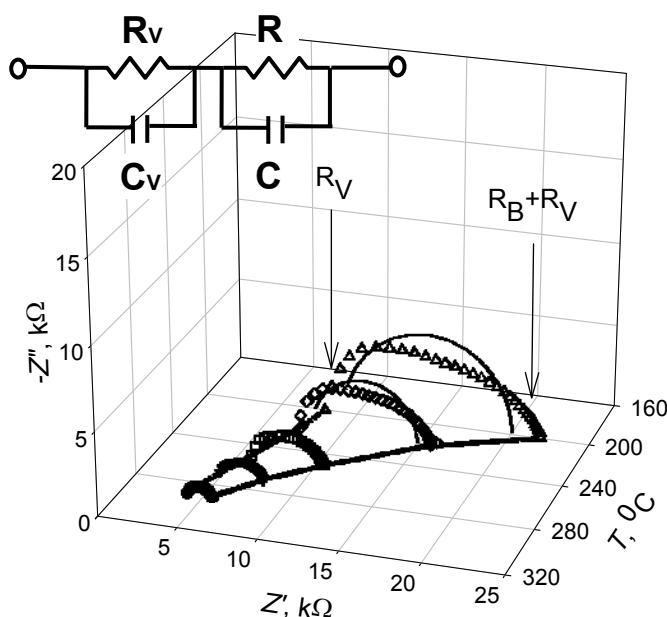


Рис. 11. Модификация годографов импеданса керамики диоксида олова с размером кристаллита 35 нм при охлаждении. На вставке – соответствующая эквивалентная схема

На рис.11 показана модификация спектров импеданса при охлаждении образца с 300 до $200^\circ C$. Для индивидуального спектра наблюдается полуокружность, сдвинутая вдоль действительной оси импеданса. При охлаждении увеличивается как диаметр полуокружности, так и величина смещения полуокружности. Используемая для аппроксимации эквивалентная схема включает низкочастотную (R_B , C_B) и высокочастотную (R_V , C_V) RC-

цепочки. Можно отметить, что введено предположение о наличие высокочастотной цепочки, хотя наблюдать вторую высокочастотную полуокружность не удается – не хватает частоты (верхняя граница по частоте у используемого прибора 1 МГц). Дополнительные эксперименты при другой температуре подтвердили это предположение (см. текст статей). Возникает вопрос, каким процессам отвечают эти цепочки. Для соотнесения использовалась температурная зависимость сопротивления элементов. Энергия активации E_A высокочастотного R_V составляет ~ 0.21 эВ. Эта энергия близка к энергии ионизации вакансий кислорода 0.15 эВ и отвечает проводимости объемного SnO₂. Величина E_A , определенная для низкочастотных значений R_B , составляет 0.80 eV. Это больше, чем величина активации объемной проводимости и характерно для барьерной проводимости. Таким образом, высокочастотное значение проводимости отвечает объему кристаллитов, низкочастотное – границам кристаллитов. Такая ситуация является типичной, при уменьшении частоты при регистрации спектра импеданса для поликристаллического материала сначала наблюдаются элементы, отвечающие объему, а затем границам зерен. Это связано с большей величиной емкости границ зерен по сравнению с объемом.

Данные примеры иллюстрируют важный для спектроскопии импеданса момент. Несмотря на то, что метод сам по себе является довольно мощным, соответствие элементов эквивалентных схем реальным физическим процессам сложных систем должно быть подвержено другими методами либо приемами. Можно, например, варьировать какие-либо из параметров системы. Только при условии адекватного с выбранной моделью поведения системы, трактовка результатов импеданса может считаться верной.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Управление электрохимическим комплексом Solartron.

Комплекс для электрохимических исследований Solartron включает 2 основных блока: потенциостат/гальваностат 1287 и частотный анализатор 1255В.



Исследования: транспорт носителей заряда, электрохимические процессы (включая электрохимический синтез)

Объекты: системы с электронной, ионной, смешанной, релаксационной проводимостью

Потенциостат/гальваностат 1287 служит для измерения/стабилизации тока/напряжения на постоянном токе, а также используется как один из блоков при работе на переменном токе. Возможности прибора:

Макс потенциал ± 14.5 В

Мин ток 10 пА (реально 10 нА)

Развертка потенциала 6 мВ/мин - 6000 В/мин

Режимы работы:

- Потенциостатический - $I(\text{time})$, $U = \text{const}$
- Потенциодинамический - сканирование U , измерение I
- Гальваностатический $U(\text{time})$, $I = \text{const}$
- Гальванодинамический - сканирование I , измерение U
- Циклические вольтамперограммы $I(U)$

Обработка результатов - CORRVIEW

Для работы на переменном токе (измерение частотного отклика) служит частотный анализатор 1255В, работающий в паре с потенциостатом/гальваностатом 1287.

Возможности прибора:

Частотный диапазон 10 мкГц – 1МГц (синусоидальный сигнал)

Max потенциал ± 46 В (постоянное смещение)

Амплитуда переменного сигнала 1-3000 мВ.

Управление прибором осуществляется в программе Zplot (файл zplot.exe).

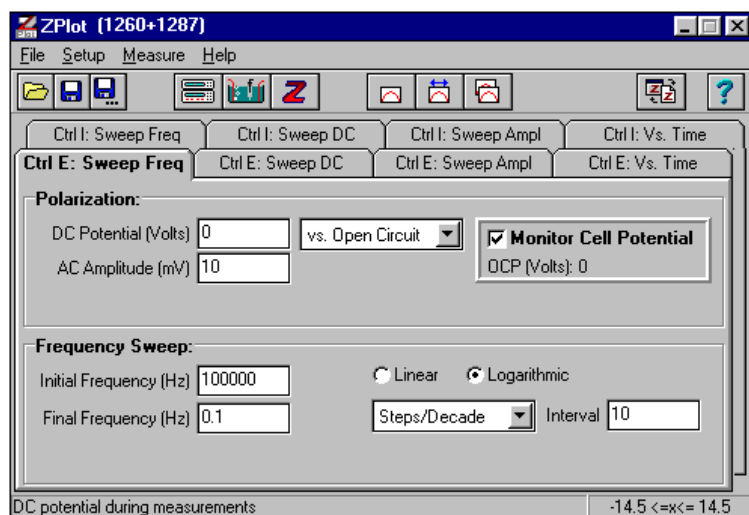
Предусмотрены следующие типы экспериментов:

- **Control E: Sweep Frequency** - Развертка частоты при стабилизации напряжения (частотная зависимость импеданса)
- **Control I: Sweep Frequency** - Развертка частоты при стабилизации тока (частотная зависимость импеданса)
- **Control E: Sweep DC Potential** – Развертка постоянного смещения при стабилизации напряжения (поляризационная зависимость импеданса)
- **Control I: Sweep DC Current** - Развертка постоянного смещения при стабилизации тока (поляризационная зависимость импеданса)
- **Control E: Sweep AC Amplitude** – Развертка амплитуды переменного сигнала при стабилизации напряжения
- **Control I: Sweep AC Amplitude** - Развертка амплитуды переменного сигнала при стабилизации тока
- **Control E: Vs. Time** - Зависимость импеданса от времени при стабилизации напряжения
- **Control I: Vs. Time** - Зависимость импеданса от времени при стабилизации напряжения

2.2. Основные типы экспериментов.

- **ЭКСПЕРИМЕНТ Control E: Sweep Frequency** - Развертка частоты при стабилизации напряжения (частотная зависимость импеданса)

Регистрация частотного спектра импеданса при стабилизации напряжения. Параметры эксперимента: потенциал постоянного смещения (DC), амплитуда переменного сигнала (AC), частотный диапазон сканирования, параметры регистрации сигнала.



Подменю **Polarization**.

OCP (Open Circuit Potential – потенциал разомкнутой цепи) отображает текущий потенциал разомкнутой цепи ячейки. Нажмите галочку на **Monitor Cell Potential** для включения и выключения отображения OCP.

В окне **DC Potential** можно ввести значение постоянного смещения, при котором будет производиться измерение. Если выбран **vs. Open Circuit**, то потенциостат затем автоматически будет измерять потенциал разомкнутой цепи и значение потенциала постоянного тока (DC Potential) будет добавляться к этому значению. Используйте **vs. Previous** чтобы использовался последний приложенный к ячейке потенциал

Для измерения импеданса при потенциале разомкнутой цепи, выберите **0 vs. Open Circuit**.

Для измерений при особых потенциалах, используйте **vs. Reference**.

В режиме Batch Measurement, для проведения эксперимента при том же потенциале, что и при предварительной обработке, используйте **0 vs. Previous**. Значение в окне **AC Amplitude** определяет амплитуду переменного сигнала (по потенциалу), используемого в эксперименте.

Подменю **Frequency Sweep**.

Frequency Sweep (развёртка по частоте):

Задается диапазон сканирования частоты. Развёртка начинается с частоты в окне **Initial Frequency** и заканчивается при частоте указанной в окне **Final Frequency**.

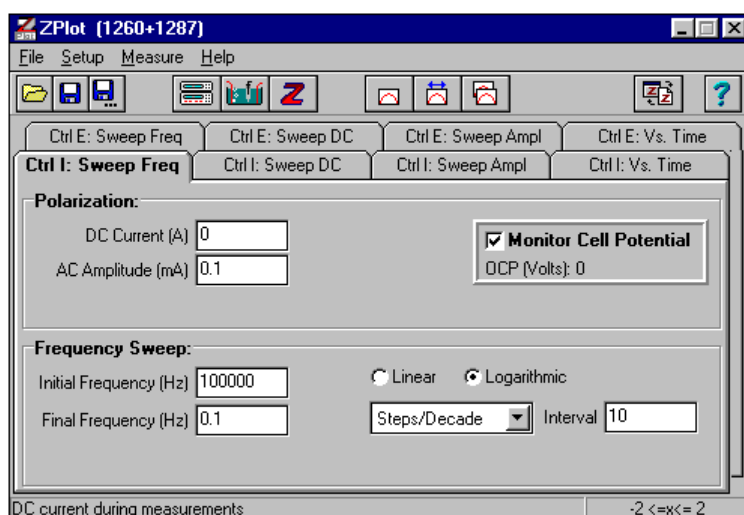
Развёртка по частоте может быть представлена в линейных (**Linear**) или логарифмических (**Logarithmic**) координатах.

Если выбрано **Linear**, то измерения будут проведены при частотах с равными интервалами между ними. Опция **Type** может быть выбрана как Hz/Step (герц/шаг) или Steps/Sweep (шагов/диапазон).

Если выбрано **Logarithmic**, частота будет представляться таким образом что экспериментальные точки будут равноудалены друг от друга на логарифмической оси Log(Frequency). Логарифмическое построение особенно полезно при сканировании нескольких порядков частоты. Опция **Type** может быть выбрана как Steps/Decade (шагов на декаду), Steps/Octave (шагов на октаву), Steps/Sweep (шагов на диапазон), или Ratio (задается отношение между предыдущим и следующим значением используемой частоты).

- **ЭКСПЕРИМЕНТ Control I: Sweep Frequency** - Развертка частоты при стабилизации тока (частотная зависимость импеданса)

Регистрация частотного спектра импеданса при стабилизации тока. Эксперимент аналогичен Control E: Sweep Frequency, только вместо напряжения задается ток в цепи - как постоянная составляющая сигнала, так и переменный сигнал. Параметры эксперимента: величина тока постоянного смещения (DC), амплитуда переменного сигнала (AC), частотный диапазон сканирования, параметры регистрации сигнала.



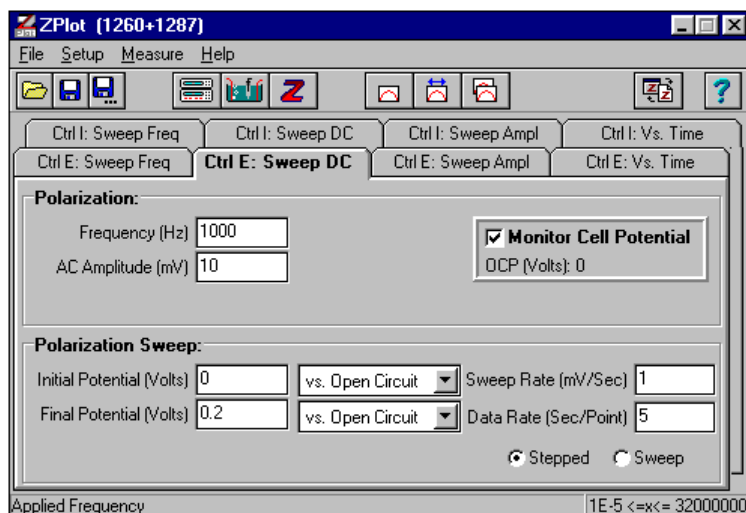
Значение в окне **DC Current** определяет величину силы приложенного постоянного тока в ходе всего эксперимента.

Значение в окне **AC Amplitude** определяет среднеквадратическую амплитуду переменной составляющей сигнала.

Остальные параметры аналогичны эксперименту Control E: Sweep Frequency

- **ЭКСПЕРИМЕНТ Control E: Sweep DC Potential** - Развертка постоянного смещения при стабилизации напряжения (поляризационная зависимость импеданса)

Регистрация зависимости импеданса от величины приложенного постоянного потенциала при фиксированной частоте и амплитуде переменного сигнала. Параметры эксперимента: диапазон сканирования постоянного смещения, амплитуда и частота переменного сигнала, параметры регистрации сигнала.



Подменю **Polarization**.

В окне **Frequency** необходимо выбрать частоту переменного тока, которая будет использоваться в ходе эксперимента.

Значение **AC Amplitude** определяет амплитуду переменного сигнала (по потенциалу).

Подменю **Polarization Sweep** (Развертка поляризации).

Контролирует, как проходит развёртка поляризации. Развёртка начинается с потенциала в окне **Initial Potential** и заканчивается при потенциале, указанном в окне **Final Potential**. Если выбран **vs. Open Circuit**, то потенциостат затем автоматически будет измерять потенциал разомкнутой цепи и значение потенциала постоянного тока будет добавляться к этому значению. Используйте **vs. Previous** чтобы использовался последний приложенный к ячейке потенциал

Для измерения импеданса при потенциале разомкнутой цепи, выберите **0 vs. Open Circuit**.

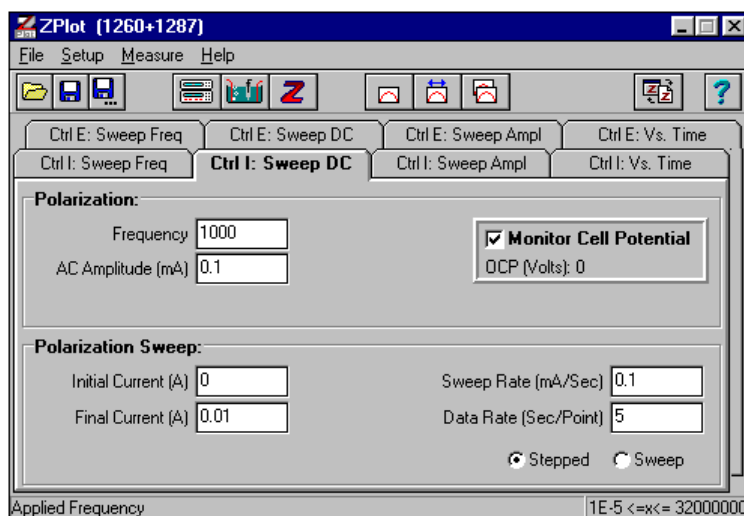
Для измерений при особых потенциалах, используйте **vs. Reference**.

Развёртка поляризации обычно представляется в линейных координатах (**Linear**).

Опция **Sweep rate** задает скорость развертки потенциала (мВ/с), **Data Rate** – скорость считывания значений (с/точку).

ЭКСПЕРИМЕНТ Control I: Sweep DC Current - Развертка постоянного смещения при стабилизации тока (поляризационная зависимость импеданса)

Регистрация зависимости импеданса от величины приложенного постоянного тока при фиксированной частоте и амплитуде переменного сигнала. Параметры эксперимента: диапазон сканирования постоянного тока, амплитуда (по току) и частота переменного сигнала, параметры регистрации сигнала.



Подменю **Polarization**.

В окне **Frequency** необходимо выбрать частоту переменного тока, которая будет использоваться в ходе эксперимента.

Значение **AC Amplitude** определяет амплитуду переменного сигнала (по току).

Подменю **Polarization Sweep** (развертка поляризации).

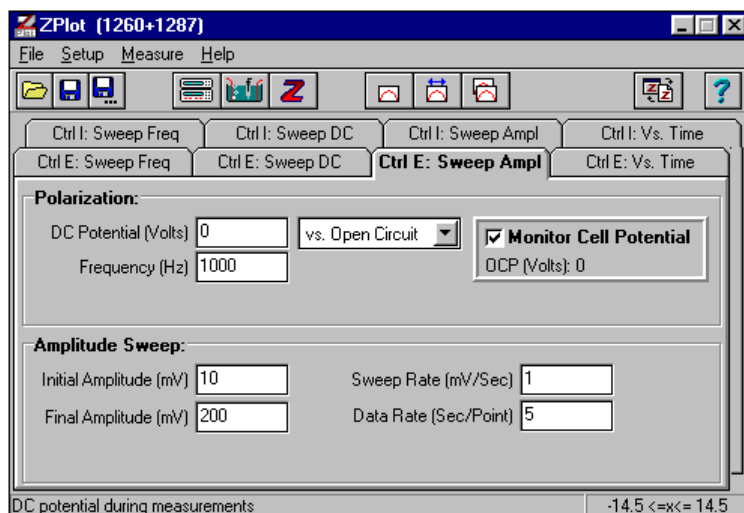
Контролирует, как проходит развёртка поляризации. Развёртка начинается с силы тока указанной в окне **Initial Current** и заканчивается при силе тока, указанной в окне **Final Current**.

Развёртка поляризации обычно представляется в линейных координатах (**Linear**).

Опция **Sweep rate** задает скорость развертки потенциала (мВ/с), **Data Rate** – скорость считывания значений (с/точку).

- ЭКСПЕРИМЕНТ **Control E: Sweep AC Amplitude** - Развертка амплитуды переменного сигнала при стабилизации напряжения

Регистрация зависимости импеданса от величины амплитуды (по потенциалу) переменного сигнала при фиксированной частоте и величине постоянного сигнала. Параметры эксперимента: диапазон сканирования амплитуды переменного сигнала, частота переменного сигнала, потенциал постоянного смещения, параметры регистрации сигнала.



Подменю **Polarization**.

В окне **Frequency** необходимо выбрать частоту переменного тока, которая будет использоваться в ходе эксперимента.

Значение **DC Potential** определяет величину постоянного смещения.

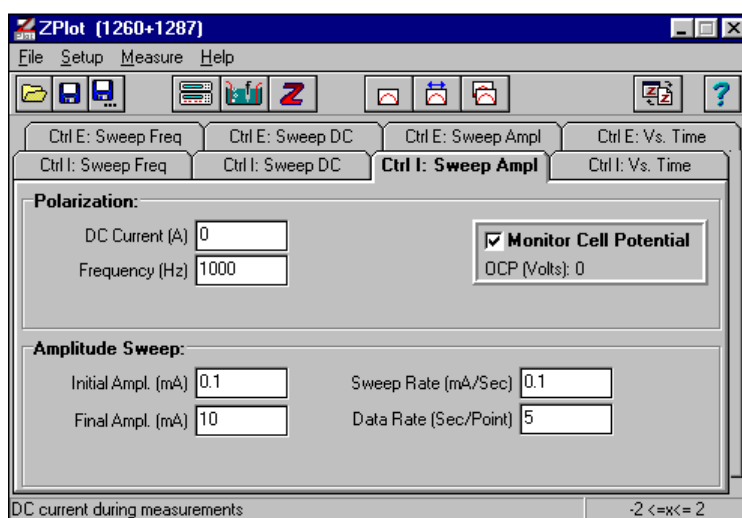
Подменю **Amplitude Sweep** (развертка по амплитуде).

Контролирует, как проходит развёртка по амплитуде. Развёртка начинается с амплитуды (в мВ) в окне **Initial Amplitude** и заканчивается при амплитуде, указанной в окне **Final Amplitude**.

Опция **Sweep rate** и **Data Rate** – как в эксперименте Control E: Sweep DC Potential.

- **ЭКСПЕРИМЕНТ Control I: Sweep AC Amplitude** - Развертка амплитуды переменного сигнала при стабилизации тока

Регистрация зависимости импеданса от величины амплитуды (по току) переменного сигнала при фиксированной частоте и величине постоянного сигнала. Параметры эксперимента: диапазон сканирования амплитуды переменного сигнала, частота переменного сигнала, ток постоянного смещения, параметры регистрации сигнала.



Подменю **Polarization**.

В окне **Frequency** необходимо выбрать частоту переменного тока, которая будет использоваться в ходе эксперимента.

Значение **DC Potential** определяет величину постоянного сигнала (по току).

Подменю **Amplitude Sweep** (развертка по амплитуде).

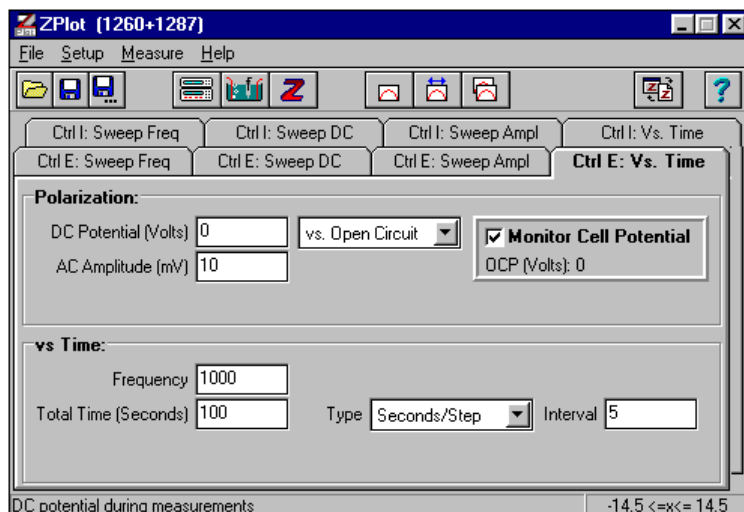
Контролирует, как проходит развёртка по амплитуде. Развёртка начинается с амплитуды (в мА) в окне **Initial Amplitude** и заканчивается при амплитуде, указанной в окне **Final Amplitude**.

Опция **Sweep rate** и **Data Rate** – как в эксперименте Control I: Sweep DC Current.

- **ЭКСПЕРИМЕНТ Control E: Vs. Time** - Зависимость импеданса от времени при стабилизации напряжения

Регистрация зависимости импеданса от времени при фиксированной амплитуде (по напряжению) и частоте переменного сигнала и величине постоянного сигнала (по напряжению). Параметры эксперимента: время эксперимента,

частота и амплитуда переменного сигнала, потенциал постоянного смещения, параметры регистрации сигнала.



Подменю **Polarization**.

Значение **DC Potential** определяет величину постоянного смещения (по напряжению), **AC Amplitude** – амплитуду переменного сигнала (по напряжению).

В окне **Frequency** необходимо выбрать частоту переменного сигнала, которая будет фиксироваться в ходе эксперимента.

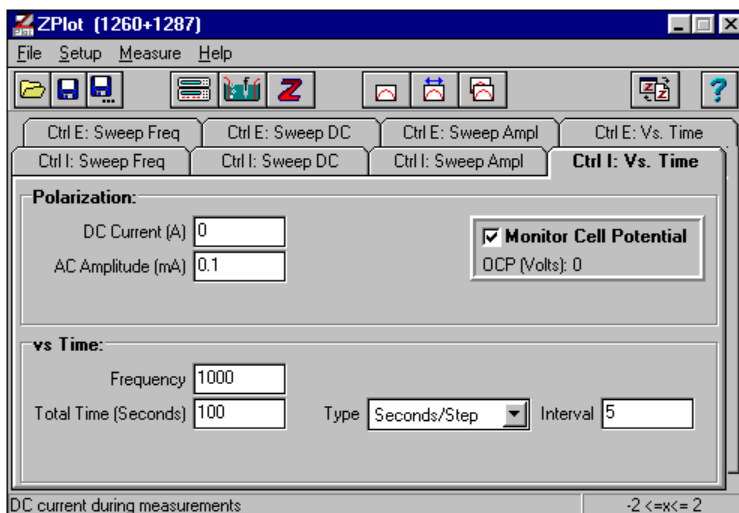
Подменю **Vs. Time**.

Total Time задает общее время эксперимента (время съемки).

Опция **Interval Type** может быть выбрана как **Seconds/Step** (сек/точка) либо как **Steps/Sweep** (точек/интервал).

- **ЭКПЕРИМЕНТ Control I: Vs. Time** - Зависимость импеданса от времени при стабилизации тока

Регистрация зависимости импеданса от времени при фиксированной амплитуде (по току) и частоте переменного сигнала и величине постоянного сигнала (по току). Параметры эксперимента: время эксперимента, частота и амплитуда переменного сигнала, величина постоянного сигнала, параметры регистрации сигнала.



Подменю **Polarization**.

Значение **DC Current** определяет величину постоянного тока, **AC Amplitude** – амплитуду переменного сигнала (по току).

В окне **Frequency** необходимо выбрать частоту переменного сигнала, которая будет фиксироваться в ходе эксперимента.

Подменю **Vs. Time**.

Total Time задает общее время эксперимента (время съемки).

Опция **Interval Type** может быть выбрана как **Seconds/Step** (сек/точка) либо как **Steps/Sweep** (точек/интервал).

2.3. Пример типичного эксперимента.

В качестве примера приведен эксперимент по регистрации частотной зависимости импеданса. Последовательность операций при измерении на импеданс-спектрометре Solartron:

1. Запустить программу Zplot
2. Выбрать тип эксперимента **Control E: Sweep Frequency**
3. Задать амплитуду переменного сигнала (типичное значение в диапазоне 50-100 мВ)
4. Задать, если нужно, постоянное смещение (для стандартных экспериментов без поляризации ячейки это не требуется)
5. Задать частотный диапазон (типичное значение 1-10⁶ Гц)
6. Записать годограф импеданса

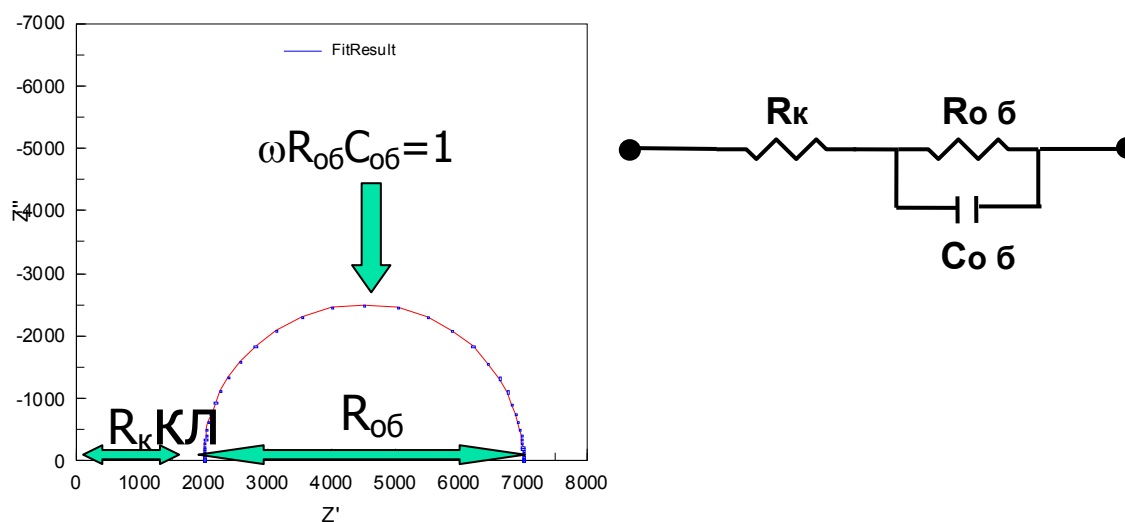


Рис. Годограф импеданса для схемы, включающей параллельную RC-цепочку.

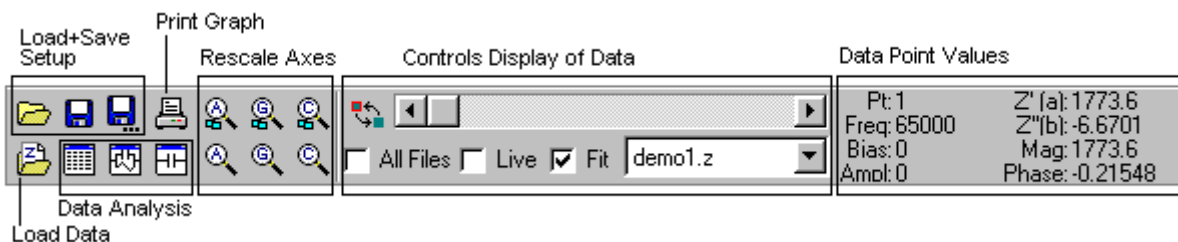
Полученный годограф импеданса анализируется в дальнейшем с использованием программы Zview. В качестве примера приведен годограф импеданса так называемого конденсатора с утечкой (достаточно часто встречающийся в практике случай). Данный годограф может быть описан простейшей эквивалентной схемой, включающей параллельную RC-цепочку (). Вид годографа импеданса для данной эквивалентной схемы на комплексной плоскости Z' - Z'' показан на рис.7. Как правило, на годографе проявляется только часть полуокружности. Из-за больших значений сопротивления в предельном случае проявляется луч (полуокружность бесконечно большого радиуса). На годографе показана также отсечка R_k , которая может быть отнесена к сопротивлению подводящих проводов и контактов. Аппроксимация параллельной RC-цепочкой позволяет получить значения емкости и проводимости слоя диэлектрика R_{o6} и C_{o6} . Для аппроксимации используется либо подпрограмма *equivalent circuits* (задается схема пользователя), либо *instant fit* (используется готовая схема из набора – для простейших случаев).

2.4. Обработка данных. Графическое представление.

Для обработки данных используется программа ZView (файл zview.exe).

Основные особенности программы, а также управление программой описаны ниже.

Toolbar (Панель инструментов)



Load+Save Setup: Установочные файлы (Setup files) Zview содержат информацию о графике, осях, данных.

Print Graph: Печать выделенного графика.

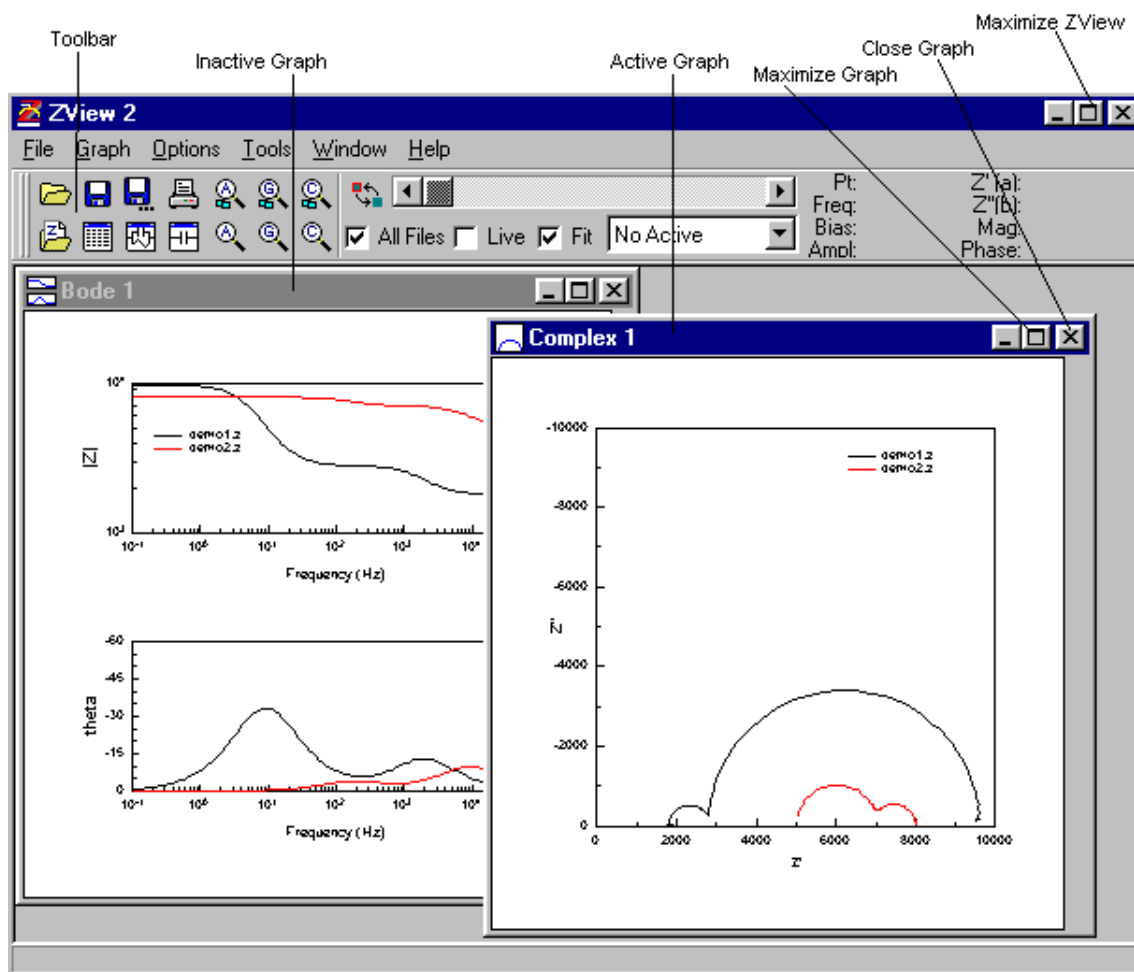
Rescale Axes: Средства для изменения масштаба осей графика.

Data Display: Управление изображением загруженных данных.

Load Data: Добавляет данные импеданса в график.

Data Analysis: Предоставляет различные способы анализа данных.

Data Point Values: Отображает значения в точке графика, в которой находится курсор.



При запуске должно отображаться два графика с названиями Complex #1 и Bode #1, расположенные рядом. В программе возможна работа с 2

представлениями данных: Complex plane – график в комплексных координатах и Bode plane – представление в частотном диапазоне. Главное окно имеет название ZView. Один из графиков, Complex #1 или Bode #1 подсвечен, другой остается серым. Подсвеченный график (окно) является активным окном.

Active Graph: Чтобы сделать окно активным, нажмите левой кнопкой мышки на название неактивного окна.

Move Graph: Нажав на название окна и не отпуская его, вы можете передвигать окно по экрану.

Maximize ZView: Развернуть главное окно программы ZView на весь экран.

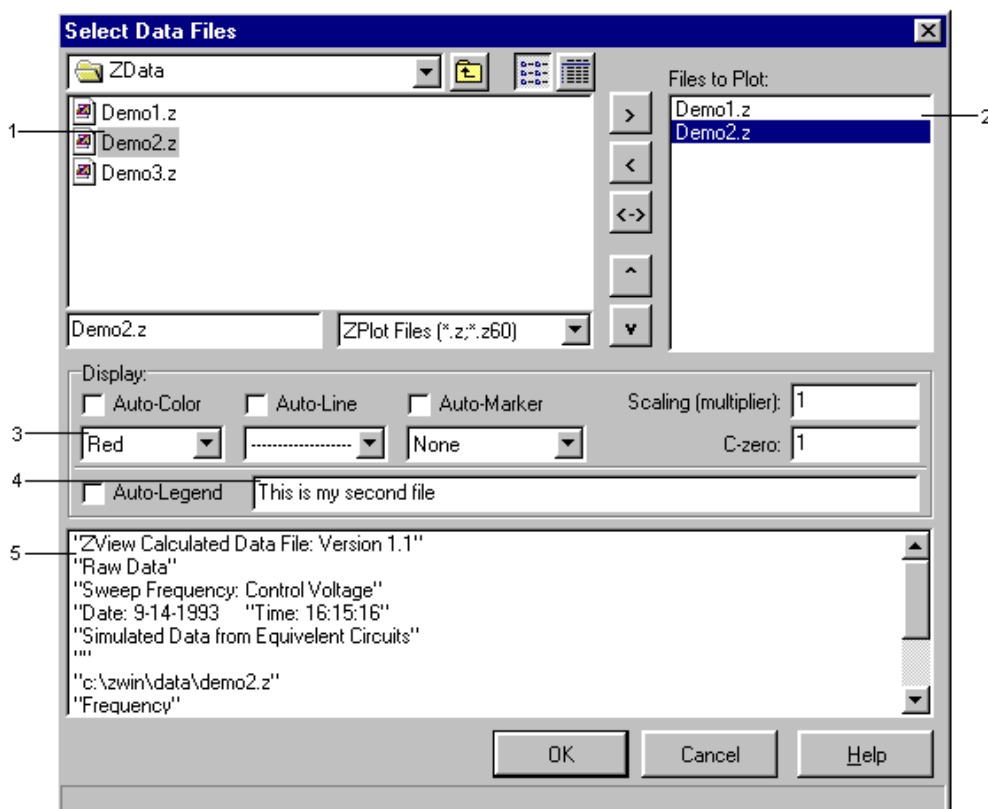
Maximize Graph: Развернуть окно выделенного графика на все главное окно программы.

Toolbar: Панель инструментов содержит иконки многих команд меню, панель управления графиком, а также значения точек.

Close Graph: Закрыть окно графика.

Создание нового графика.

Нажмите **Select File | New Setup**, чтобы закрыть все открытые окна. Нажмите **Select Graph | New Complex Plane**, чтобы открыть новый график типа complex plane. Таких графиков может быть несколько. Чтобы загрузить файл с данными, выберете в меню **Select File | Data Files....**

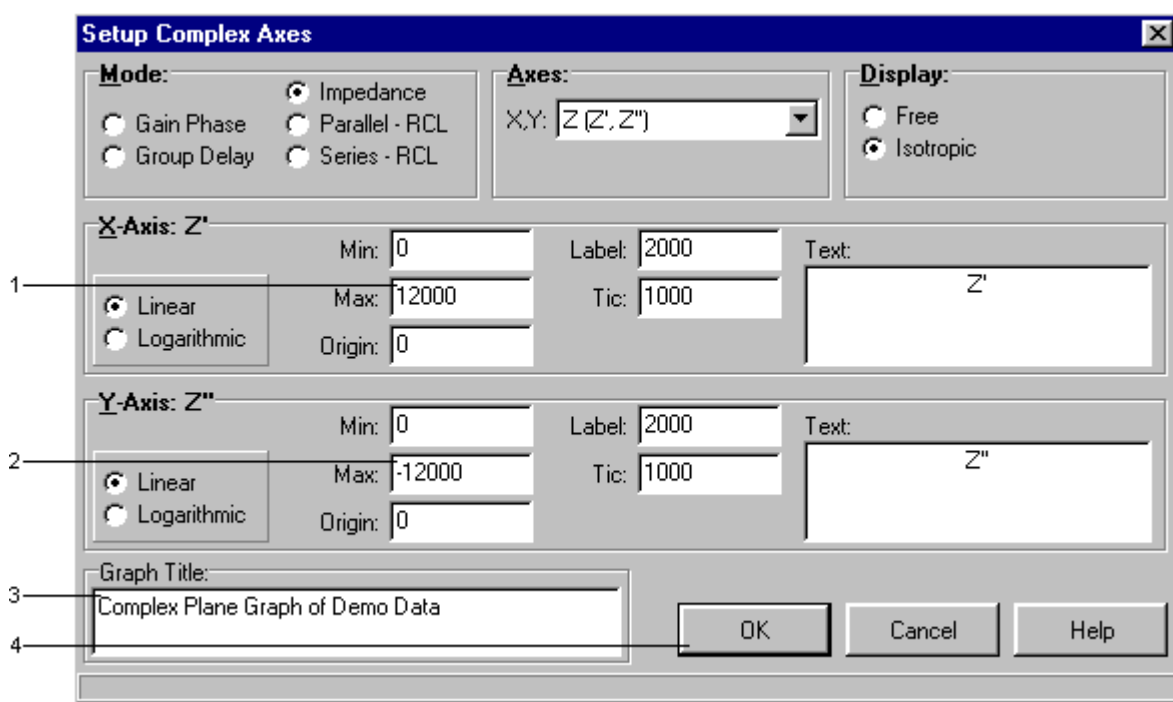


Пример создания нового графика.

1. Из директории \sa\zdata, выберите файл с расширением .z и нажмите на кнопку **Add button** (или двойной щелчок по имени файла). Эта процедура добавит файл в список 'Files to Plot' в правой части окна. В этом списке содержаться все файлы данных, которые вы хотите отобразить. В список может быть добавлено не более 20 файлов. Для удаления файла из списка 'Files to Plot', выделите файл в списке и нажмите **Remove**.
2. Выделите файл в списке 'Files to Plot'. Процедуры **Display**, **Scaling**, и **File Comments** применяются только к выделенному файлу в списке **Files to Plot**.
3. Нажмите на кнопку со стрелкой, направленной вниз в меню **Color** и выберите нужный цвет. Если выбрано Auto-Color, то ZView автоматически присвоит различные цвета каждому файлу.
4. Выберите Legend text для создания подписи. Если выбрано Auto-Legend, то программа автоматически создаст подписи для всех имен файлов.
5. Окно File Comments внизу этого меню отображает все комментарии по изменению файла данных.

Изменения в графиках

Поместите курсор в любое место графика Complex Plane и нажмите правую кнопку мыши. При этом выскочит 'pop-up' меню с опциями **Setup...**, **Text...**, **Print** и т.д. Заметьте, что некоторые пункты меню серые и поэтому неактивны. Выберите **Setup...**, при этом появится окно **Setup Complex Axes**:



Описание пронумерованных областей:

1. Максимальное значение оси X-Axis установлено как 12000.
2. Максимальное значение оси Y-Axis установлено как -12000.
3. Здесь можно ввести название графика. В данном случае: Complex Plane Graph of demo data.
4. Нажмите кнопку **ОК** чтобы выйти и сохранить настройки. Нажмите кнопку **Cancel**, чтобы выйти без сохранения изменений.

Сохранение графиков

Текущий настройки графика могут быть сохранены. Для этого выберите график, настройки которого вы желаете сохранить, и нажмите **File | Save Setup As...** (или соответствующую кнопку на панели инструментов) и введите имя сохраняемого графика. Для открытия сохраненного графика используйте команду **File | Open Setup...**. Заметьте, что сохраняются не файлы данных, а настройки графиков. При этом может быть выбран другой файл с данными и к нему применить сохраненные настройки. То есть настройки графиков своего рода шаблон, который может быть использован к любому файлу с данными.

При начале работы с ZView автоматически загружается последние используемые настройки графиков.

Печать графиков

Прежде чем начать печать, убедитесь что вы выбрали нужный принтер. Для этого нажмите **File | Printer Setup...**. Если вы хотите добавить другой принтер, обратитесь к руководству по ОС Windows. Замечание: ZView запоминает выбранный Вами принтер вне зависимости от того, какой принтер по умолчанию выбран в Windows. Для печати графика, нажмите правую кнопку мыши и из pop-up меню выберите Print (или же нажмите соответствующую кнопку на панели инструментов).

Другие виды графиков

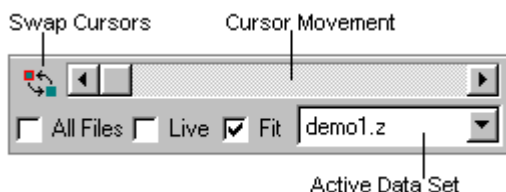
3D Graph: Этот тип позволяет строить трехмерные графики для построения частотной зависимости реальной и мнимой составляющей импеданса. Для создания такого графика нажмите **Graph | New 3-D**.

Multigraph: При выборе этой опции **Graph | MultiGraph**, появляется пустой лист, на который Вы можете поместить другие графики с тем, чтобы

они при печати отображались на одном листе в желаемом Вами порядке. Для настройки используйте pop-up меню и выберите **Setup...**

Выбор набора данных для анализа.

На рисунке изображена центральная область панели инструментов. Здесь можно выбрать необходимый файл данных, а также подмножество данных из этого файла.



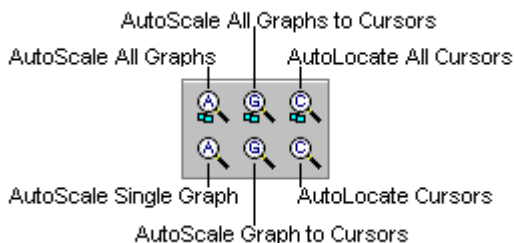
Выберите из списка **Active Data Set** необходимый файл. Теперь анализу будет подвергаться только этот файл. Заметьте, что существуют два вида курсора, что позволяет анализировать весь набор данных или только ее часть.

Как правило при выборе файла в **Active Data Set** другие файлы не отображаются, облегчая анализ текущих данных. Опции **All Files**, **Live**, и **Fit** позволяют выбрать какие типы данных отображаются на графиках. Опция **Live** необходима для отображения получаемых в данный момент данных, а **Fit** для отображения результатов аппроксимации эквивалентной схемой.

Выбор подмножества данных

Курсором можно выделить подмножество данных из файла. Кнопка **Swap Cursors** служит для выбора текущего курсора, слайдер **Cursor Movement** задает движение курсора. В панели инструментов также отображается значение точки, выделенной курсором.

Методы автоматического изменения масштаба.



Ниже приводятся описания функций изменения масштаба.

AutoScale All Graphs: Изменяет масштаб всех графиков таким образом, чтобы были видны все экспериментальные точки.

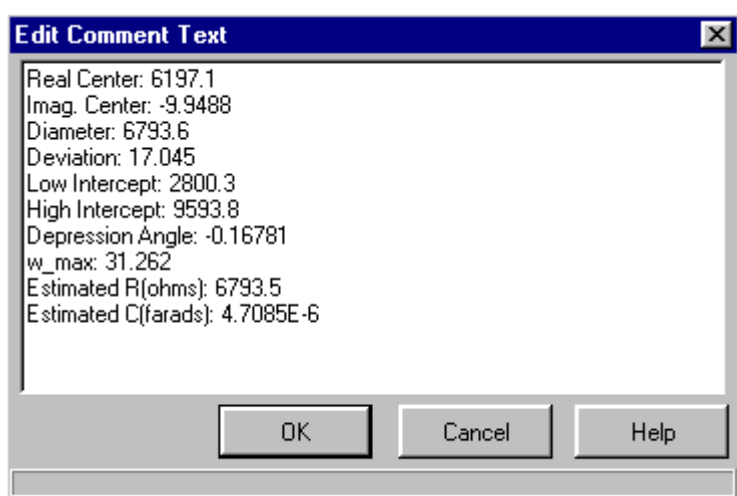
- AutoScale All Graph to Cursors:** Масштабирует все графики таким образом, чтобы были видны все экспериментальные точки, находящиеся между курсорами.
- AutoLocate All Cursors:** Передвигает курсоры таким образом, чтобы они все были в пределах границ графиков.
- AutoScale Single Graph:** Изменяет масштаб выбранного графика таким образом, чтобы были видны все экспериментальные точки.
- AutoScale Graph to Cursors:** Масштабирует выбранный график таким образом, чтобы были видны все экспериментальные точки, находящиеся между курсорами.
- AutoLocate Cursors:** Передвигает курсоры таким образом, чтобы они все были в пределах границы графика.

2.5. Обработка данных. Моделирование и аппроксимация.

Аппроксимация единичной полуокружностью (Circle Fit)

Значение аппроксимационных величин вычисляются в предположении, что данные представляют собой единичную RC-цепочку.

Выделите Complex graph. Установите требуемый файл в Active Data Set и передвиньте курсор на любой из концов большого полукруга. Нажмите правую клавишу и в выпавшем pop-up меню выберите **Fit Circle...**, при этом набор экспериментальных данных опишется полуокружностью, а также появится комментарий с результатами вычислений.



Центр полуокружности описывается параметрами **Real Center** (ось x) и **Imaginary Center** (ось y).

Deviation представляет собой среднее расстояние между экспериментальными данными и аппроксимацией и представляют собой ошибку диаметра.

Intercepts представляет собой точку пересечения полукруга и оси x.

Depression Angle (в градусах) показывает угол между осью x и линией, нарисованной между нижней точкой пересечения и центром полуокружности.

w_max частота в радианах в секунду вершины полукруга.

Estimated R это разность между **High Intercept** и **Low Intercept** полукруга.

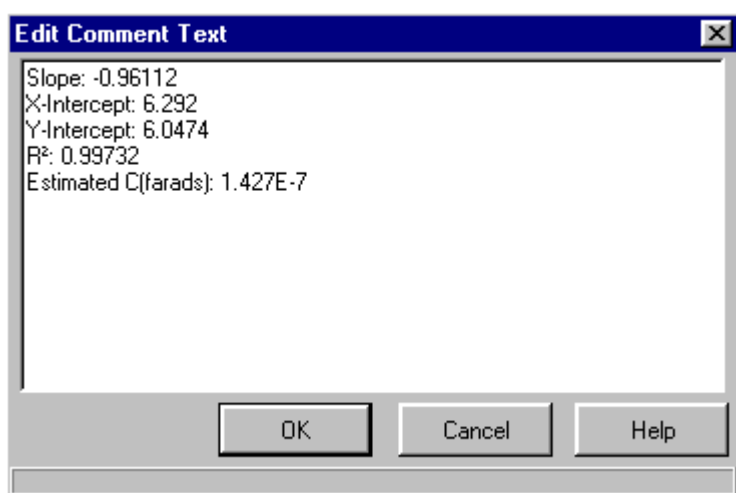
Estimated C рассчитывается с использованием зависимости $w_{max}=1/(RC)$ и зависит от точности определения **w_max**.

Линейная аппроксимация

Другим обычным анализом является построение линейной регрессии на графике частотной зависимости (Bode plot) с последующим поиском точки пересечения, которое и является емкостным сопротивлением. Этот метод пригоден только если последовательное сопротивление равно нулю. Поэтому прежде чем проводить этот анализ, необходимо найти последовательное сопротивление.

Выберите **Tools | Component Calculations...** В колонке **Subtraction**, выберите **Series R**. В графе **Component Value**, введите полученное ранее значение **Low Intercept** наименьшей полуокружности. Теперь нажмите кнопку **OK** чтобы произвести вычисления. На Complex graph данные сместятся влево, тем самым исключая значения сопротивления раствора из итоговой кривой. Переключитесь на график Бодэ и используйте функцию **AutoScale** если необходимо. В идеальном варианте реальные значения (Z') должны в точности равны нулю при высоких частотах. Но поскольку это экспериментальные данные, ошибки измерения могут привести к отрицательным результатам. Используя курсор, выберите высокочастотную линейную область на графике Bode plot ($|Z|$). Замечание: Чем ближе угол к -90, тем лучшие получаются результаты.

Из pop-up меню графика Бode выберите **Fit Top Graph (Fit Bottom Graph)**.



В идеале параметр **Slope** (наклон) должно быть -1, но это бывает редко.

X и **Y Intercepts** - это точки, где $\text{Log}(|Z|)$ и $\text{Log}(\text{Freq})$ равны 0 ($|Z|$ и $\text{Freq} = 1$). **R²** представляет собой среднеквадратичное отклонение.

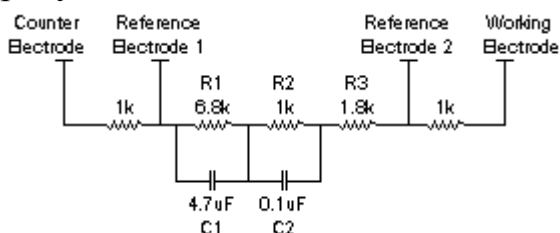
Estimated C высчитывается по формуле $|Z|=1/ C$, где $|Z|$ есть Y-отсечка ($\text{Log}(w)=0$).

Моделирование цепи (Circuit Modeling)

Спектры импеданса обычно моделируются с использованием эквивалентной электрической цепи (т.н. метод эквивалентных схем), имеющей сходный спектр. Элементы цепи (резисторы, конденсаторы, индукторы и т.д.) и некоторые другие компоненты, не имеющие электрических аналогов (элементы постоянной фазы, импеданс Варбурга и др.), подгоняются под физические характеристики измеряемой ячейки. Надо отметить, что обычно существует несколько эквивалентных схем, имеющих идентичные спектры импеданса и выбор в этих случаях осуществляется из физической "разумности". Необходимо полагаться на знания об измеряемой вами физической системе. Также полезно проверить, дает ли модель разумные значения параметров элементов цепи. Очевидно, что образец тонкослойного покрытия с площадью электродов 1 см^2 с толщиной диэлектрического слоя 10 мкм не может иметь емкость в 10 фарад, что будет противоречить оценкам из формулы для плоского конденсатора. Однако, если моделируется диффузионный импеданс, такой результат может вполне быть правдоподобным. Полезно также проверить как ведет себя ячейка при разных условиях эксперимента. Меняются ли получаемые значения, полученные с помощью метода эквивалентных схем так, как это должно быть? Например, как меняется емкость при изменении потенциала или значения pH в случае электрохимических измерений? Как резюме можно сказать, что если

наблюдаемые изменения не имеют под собой физической основы, то, возможно, вы используете неправильную модель.

Что значит эквивалентная схема. Это набор элементов цепи, соединенных определенным образом. Элементом будет некий компонент, имеющий элементарное (т.е. которое не может быть представлено в виде комбинации других элементов) и четко определенное частотное поведение импеданса, соединение может быть параллельным и последовательным. Пример эквивалентной схема, составленной из резисторов и конденсаторов показан на рисунке.

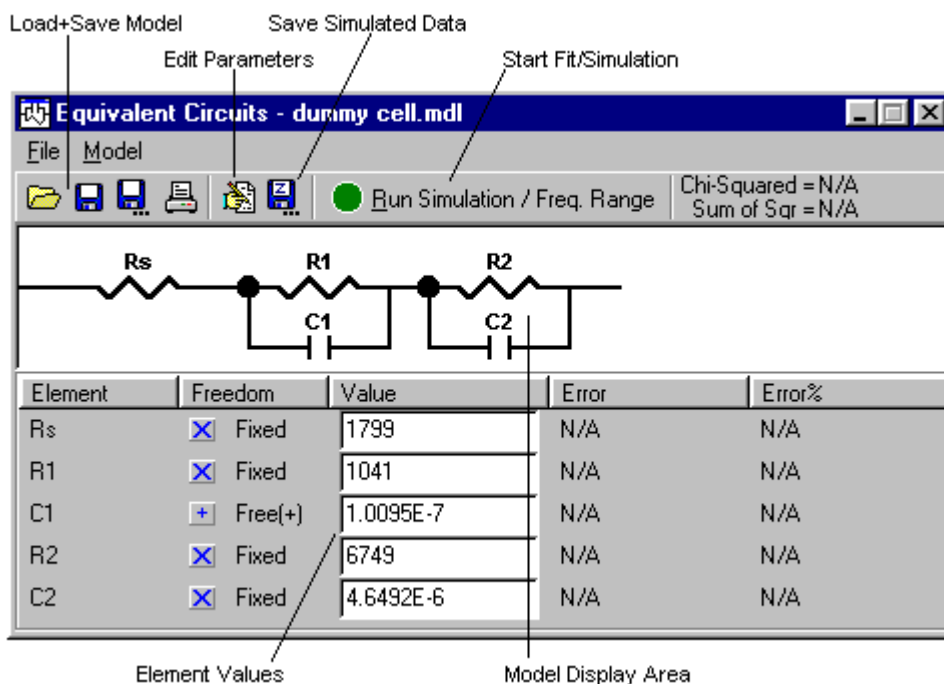


Моделирование Equivalent Circuit дает хорошие результаты, только если выбрана правильная модель. ZView не может выбрать модель за вас. Но программа может определить наиболее подходящие переменные, основываясь на вашей модели.

Симулирование данных (Simulating Data)

В ZView присутствует три различных метода моделирования: **Simulating Data**, **Fitting Data** и **Instant Fit**. При симуляции, пользователь вводит значения для каждой компоненты модели (R, C, и т.д.) и ZView рассчитывает спектр импеданса по этой модели. При аппроксимации (**fitting**), ZView меняет значения компонентов схемы с тем чтобы выходные значения максимально соотносились с экспериментальными данными. **Instant Fit** представляет собой предварительную аппроксимацию, когда некоторая малая часть экспериментальных данных подгоняется под простую модель. Полученные таким образом результаты используются как стартовые значения для других методов.

Симуляция особенно полезна когда вы используете новую модель. Обычно взаимосвязь между значениями компонент и получаемым спектром не вполне очевидна. Изменение значений компонент может привести к непредсказуемым результатам. Воспользовавшись симуляцией, вы можете научиться «чувствовать» вашу модель.



Выберите **Tools | Equivalent Circuits...** (или нажмите на соответствующую кнопку на панели задач). Появится чистый лист и элементы для построения схемы. Присутствует также ряд стандартных моделей. Для начала мы будем использовать их, а затем составим свою собственную.

В меню **Equivalent Circuits** выберите **File | Open Model...** и выберите файл, содержащий эквивалентную схему (например, *Tutor3 R-C.mdl* из директории C:\SAI\ZModels\). На примере эквивалентной схемы *Tutor3 R-C.mdl* рассмотрим, как работает симуляция.

Нажмите на кнопку **Run**. После нескольких секунд компьютер подаст сигнал, извещающий, что расчеты окончены. Убедитесь, что стоит галочка возле **Fit** на панели инструментов ZView.

Из меню **Equivalent Circuits** выберите **Model | Save Data As...** и введите имя *Tutor3 R-C, sim1.z*. Рассчитанный спектр теперь сохранен в этом файле. Измените значение второго параметра (R1) на 10000, повторите симуляцию, и сохраните полученные данные в файле *Tutor3 R-C, sim2.z*. Теперь измените значение C1 на 1e-5, сделайте симуляцию и сохраните результаты в файле *Tutor3 R-C, sim3.z*.

Из меню программы ZView, выберите **File | Data Files...** и выделите три только что созданных нами файла. В том же меню Data File можно выбрать Auto-Color и Auto-Legend чтобы было легко различать графики.

Заметьте, что *sim2.z* и *sim3.z* на графике Complex Plane выглядят практически идентичными. На графике Бode они выглядят очень похожими, но сдвинуты друг относительно друга по оси частот. Поскольку в Complex Plane не отображаются частоты, то заметить изменения только по одному графику

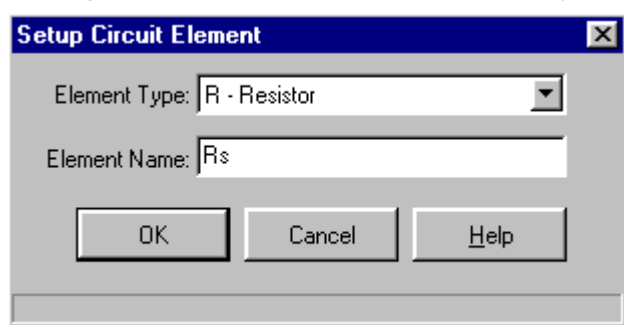
затруднительно. Необходимо отметить, что эта модель очень проста, содержит всего 5 элемента 2 типов. Однако очень важно понять поведение простых комбинаций, поскольку сложные ячейки, как правило, можно собрать из нескольких простых.

Аппроксимация данных (Fitting Data)

Аппроксимация данных позволяет получить значения параметров для заданной эквивалентной схемы и данного набора данных – частотной зависимости импеданса. Сейчас мы построим эквивалентную схему, используемую ранее для симуляции.

Модель представляет собой последовательность прямых и параллельных соединений элементов. Из меню Equivalent Circuits выберите **File | New Model** чтобы очистить поле.

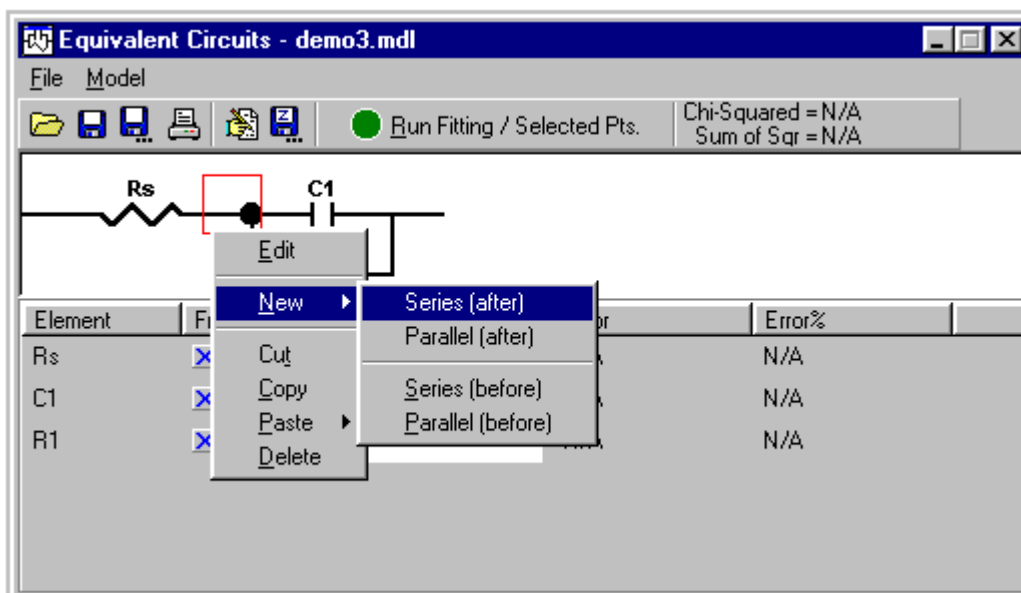
Нажмите правой кнопкой мыши внутри окна и из выпавшего меню выберите **New | Series (after)**. Появится следующее окно:



Измените параметр Element Name на Rs и нажмите кнопку **OK**. Rs представляет собой последовательное сопротивление (Series Resistance), что в реальной ячейке может означать например сопротивление раствора или сопротивление подводящих проводов.

Теперь необходимо добавить параллельную RC цепочку справа от элемента Rs. На элементе Rs нажмите правую кнопку мыши и из выпавшего меню выберите **New | Series (after)**. Нажмите кнопку **OK** чтобы добавить новый элемент. Теперь опять нажмите правой кнопкой мыши на новом элементе R1, выберите **New | Parallel (after)**, смените element type на Capacitor, и нажмите кнопку **OK**.

Series (after) добавляет новый элемент справа от уже существующего элемента. Parallel (after) добавляет новый элемент снизу уже существующего элемента. Аналогично, 'before' помещает новый элемент слева или сверху уже существующего элемента. Чтобы добавить вторую пару RC, нажмите на точку перед существующей пары RC и выберите **New | Series (after)**.



Создайте новый элемент Capacitor, а затем закончите модель, добавив сопротивление параллельно новому Capacitor.

Если вы случайно ввели элемент неправильно, просто удалите этот элемент, нажав на него и выбрав **Delete** в выпавшем меню. Параметры Element Type (или Name) можно изменить, нажав на элемент, а затем выбрав **Edit**.

Теперь у нас есть модель, но нет значений элементов собранной схемы. Equivalent Circuit fitting основывается на методе последовательного приближения и поэтому должны быть введены некоторые начальные значения для элементов. Моделирующая программа подбирает эти начальные значения, основываясь на экспериментальных данных, находя максимально близкое сходство между экспериментальными данными и данными получаемые с помощью смоделированной ячейки.

Предварительная аппроксимация (Instant Fit)

Один из способов подобрать начальные значения - это использовать результаты методов Fit Circle и Fit Linear, описанных ранее в разделах **Аппроксимация единичной полуокружностью** и **Линейная аппроксимация**. Это хорошо работает на простых RC элементах, но с более сложными конструкциями, использующими например элемент постоянной фазы или элемент Варбурга могут возникнуть трудности. Поэтому мы будем воспользуемся методом Instant Fit

Мы будем использовать несколько другой файл с данными для примера работы. В главном меню ZView выберите **File | Data Files...**, удалите файлы *demo1.z* и *demo2.z* и выберите файл *demo3.z*.

Этот файл схож с *demo1.z* который мы использовали ранее, но с отсутствующей низкочастотной частью спектра. Это аналогично ситуации,

когда вы не смогли провести измерения на низких частотах из-за нехватки времени или больших шумов.

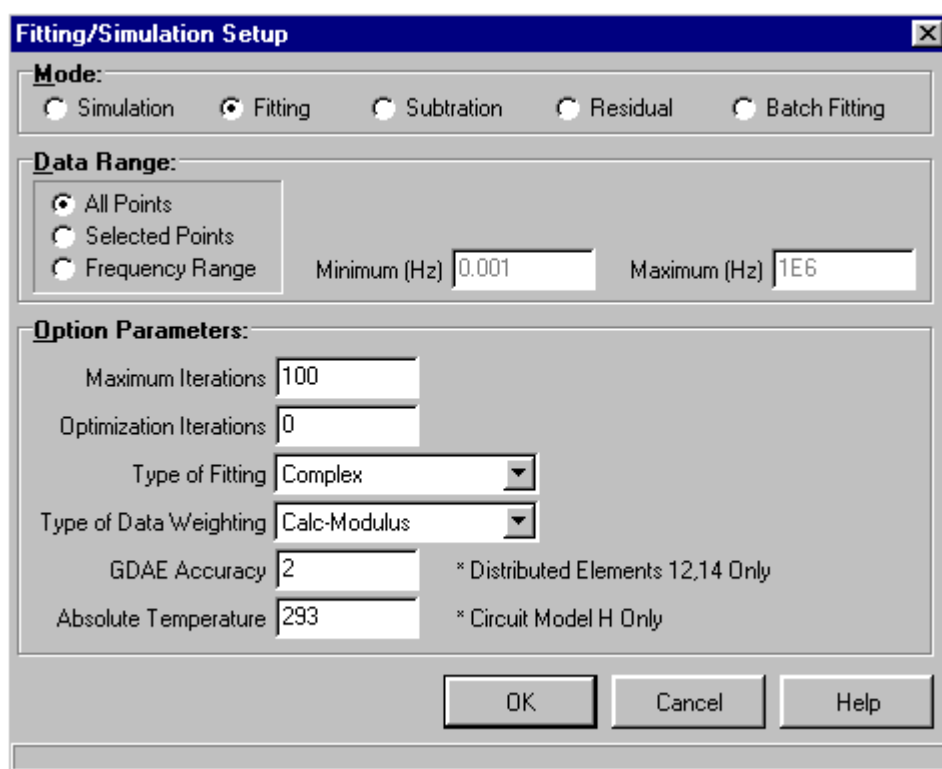
Выберите *demo3.z* в качестве active data set, и установите курсоры на каждый конец высокочастотного полукруга (примерно 65000 и 600 Hz).

Из главного меню ZView, выберите **Tools | Instant Fit...** (или нажмите соответствующую иконку) и затем нажмите на кнопку **Rs (C-Rp)**. После нескольких секунд, на экране появятся значения для Rs, C и Rp. Нажмите на значение Rs value, удерживая нажатой кнопку мыши перенесите значение в окно Equivalent Circuits, затем отпустите клавишу мыши.

Element	Value	Error	Error%
Rs	1799	1.8556	0.10315
C	1.0046E-7	6.6996E-10	0.66689
Rp	1038	5.4668	0.52667

Element	Freedom	Value	Error	Error%
Rs	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0	N/A	N/A
C1	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0	N/A	N/A
R1	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0	N/A	N/A
C2	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0	N/A	N/A
R2	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	0	N/A	N/A

Повторите эту операцию, перенеся значение C в C1, а Rp в R1. Теперь переместите курсоры на самый конец большого (низкие частоты) полукруга и повторите операцию **Instant Fit**. Полученное значение Rs использовать не надо, а значения C и Rp переместите в C2 и R2 соответственно. Закройте окно **Instant Fit** чтобы не загромождать графики. Нажмите на Run Simulation в окне Equivalent Circuits, при этом на экране отобразятся результаты сумуляции. Они должны быть похожи на экспериментальные данные. (Проводить симуляцию можно в больших пределах по частоте, чем исходные данные). Теперь выберите **Model | Edit Fit Parameters** (или нажмите соответствующую иконку) чтобы посмотреть на параметры аппроксимации (fit/simulation setup).



Установите параметр **Mode** на **Fitting**. Режим **Subtraction** вычитает спектр используемой модели из измеренного экспериментально спектра. Режим **Residuals** рассчитывает относительную ошибку между экспериментальными и расчетными данными.

Установите **Data Range** на **All Points**. Таким образом, все точки анализируемого файла данных будут использоваться для симуляции или аппроксимации.

При выборе **Selected Points** для анализа будут использоваться только точки между курсорами. Это полезно, если вы хотите аппроксимировать упрощенную модель для выделенного участка кривой.

При аппроксимации, **Frequency Range** позволяет пользователю определить минимум и максимум частот, которые будут анализироваться. При симуляции, получаемый спектр будет находится в пределах значений заданных в **Frequency Range**. При этом можно задать область шире, чем при которой были проведены измерения.

Как правило, менять что-то в **Optional Parameters** нет необходимости.

Нажмите кнопку **OK** чтобы сохранить изменения.

Теперь вернитесь в меню **Equivalent Circuits**.

Каждый из элементов имеет настройки **Freedom**. Нажмите на каждый из элементов чтобы поменять их на '+, Free'. Это означает что будут найдены наиболее подходящие значения для каждого элемента, но эти значения будут

положительны. Если же будут выбраны ‘ \pm , Free’, то значения могут быть как положительны, так и отрицательны. Чтобы избежать неправдоподобных результатов, используйте ‘ \pm , Free’ только если вы знаете, что значения могут быть отрицательны. ‘X, Fixed’ значит, что значения элементов меняться не будут.

В данный момент у нас очень простая модель с хорошими начальными значениями. Если у вас более сложная модель, где надо одновременно уточнять 6 и более значений или начальные значения очень плохи, возможно, понадобится зафиксировать некоторые из элементов, для того чтобы не сразу находить все значения элементов. В общем случае, фиксируйте те начальные значения, которым вы больше всего доверяете, а после можно разблокировать все значения.

Нажмите на **Run Fit / All Data Points** чтобы начать аппроксимацию, при этом появится окошко, отображающая ход процесса. После окончания процесса, аппроксимационная кривая наложится на график. Если этого не произошло, отметьте галочкой опцию **Fit** на панели инструментов.

Получившуюся аппроксимацию можно сохранить в файле данных. Для этого выберите **Model | Save Data As...**. Чтобы сохранить модель, выберите **File | Save Model As...** в меню Equivalent Circuits. Модель может быть напечатана или скопирована в буфер данных. Схему можно также объединить с другими графиками посредством операции MultiGraph.

Некоторые полезные советы:

Совет 1: После аппроксимации данных, нажмите **Mode | Edit Fit Parameters** и поменяйте настройки на **Simulate** вдоль широкого спектра частот. Таким образом вы можете увидеть как бы прошел эксперимент, если бы измерения были проведены в большем интервале частот.

Совет 2: Сохраняйте параметры аппроксимации как можно чаще. Если после изменения некоторых параметров аппроксимация плохо работает, вы всегда быстро можете вернуться к предыдущим настройкам.

Совет 3: Попробуйте проаппроксимировать набор данных, которую мы использовали (*demo1.z*), простой схемой цепи. Заметьте, что значения компонент различны, но они аппроксимируют данные неплохо, так что кажется что модель правильная. Это говорит о том, что вы должны что-то знать о системе, которую исследуете. Не используйте модель просто потому, что она хорошо сходится с данными.

Совет 4: Когда круговая аппроксимация в Complex graph работает хорошо, но центр полукруга находится значительно ниже оси X, то аппроксимация с использованием параллельной RC цепочки будет работать плохо. Вместо этого установите элемент постоянной фазы Constant Phase Element вместо конденсатора Capacitor. Такая RC цепочка обычно называется элементом Кола (Cole). Однако надо отметить, что физическая интерпретация полученных параметров будет затруднительна. Поэтому использование элемента постоянной фазы не всегда оправдано, несмотря на лучшее согласие при аппроксимации, и надо всегда представлять, чего вы хотите добиться.

ЛИТЕРАТУРА

1. *IMPEDANCE SPECTROSCOPY* ПОД РЕДАКЦИЕЙ J.R.MACDONALD, JOHN WILEY&SONS, 1982
2. *ИОНИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА*, ИВАНОВ-ШИЦ А.К., МУРИН И.В., Т.1, ИЗД.СПБГУ, 2000
3. *ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ*, Е.А.УКШЕ, Н.Г.БУКУН, НАУКА, 1977
4. *ЭЛЕКТРОХИМ. ЦЕПИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА*, Б.М.ГРАФОВ, Е.А.УКШЕ, НАУКА,
5. *ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС*, З.Б.СТОЙНОВ, Б.М.ГРАФОВ И ДР., НАУКА, 1991
6. *ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ*, Ф.ЭММЕ, ИЗД.ХИМИЯ,. М., 1967
7. *IDENTIFICATION OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES BY FRA*, C.GABRIELLI, TECHNICAL REPORT 004/83, WWW.SOLARTRON.COM