

IMPEDANČNA SPEKTROSKOPIJA

Damir Metelko, Stane Pejovnik
Kemijski inštitut, Ljubljana

Ključne besede: lastnosti materialov, lastnosti električne, področja frekvenčna, območja široka, spektroskopija impedančna, plasti tanke, elektrokemija, površine mejne, prevajanje električno, sistemi večfazni, transport elektronov, prehod elektronov, delci nabiti

Povzetek: Impedančna spektroskopija je postala ena od pomembnejših metod za preiskovanje strukture faznih mej (interfaces) in proučevanje elektrokemijskih reakcij na mejnih površinah. V tem prispevku so predstavljene osnove, potrebne za tiste inženirje, ki metode ne poznajo. Tehnika omogoča tudi proučevanje elementarnih procesov električnega prevajanja v večfaznih sistemih. Sistem vzbudimo z električnim signalom (tokovnim ali napetostnim) in opazujemo odziv. V odzivu so zajeti vsi mikroskopski procesi, ki potekajo v merjencu po vzbuditvi. To je lahko: transport elektronov; prehod elektronov na fazni meji na nabite in nevtralne atome, ki izvirajo iz preiskovanca ali okolice (oksidacije, redukcija); tok nabitih delcev v elektrolitu in podobni procesi. Posamezne procese lahko identificiramo s fenomenološkim pristopom ali z uporabo osnovnih fizikalnih in kemijskih principov.

Impedance Spectroscopy

Keywords: material properties, electrical properties, frequency domains, broad ranges, impedance spectroscopy, thin films, electrochemistry, interfaces, electrical conduction, polyphase systems, electron transport, electron transfer, charged particles

Abstract: The impedance spectroscopy has become an important method for investigation of interfacial electrical structures and electrochemical reactions. Additionally, the impedance technique is frequently used for studying fundamental processes of electrical conduction in polyphase systems. In this contribution the basics for those not acquainted with the method are given. The system under investigation is excited by a current or a voltage signal and the corresponding response is measured. The response includes all microscopic processes taking place in the system after the excitation, e.g. electron transport in bulk, electron transport across an interface - including the electrochemical charge transfer (oxidation, reduction), ion transport in electrolytes, and other related processes. Individual processes may be identified by using a phenomenological description or by applying basic physical and chemical principles.

1. Teoretične osnove

Osnovna pogoja, da lahko nek sistem preiskujemo z impedančno spektroskopijo sta, da sistem zadovoljuje principa linearnosti (odziv sistema na vsoto posameznih vzbujanj je enak vsoti odzivov na posamezna vzbujanja) in časovne nespremenljivosti (odziv sistema na poljubno vzbujalni signal se s časom ne spreminja).

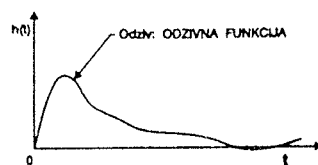
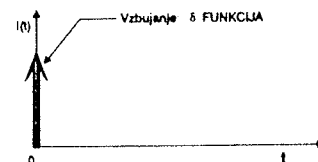
Če preiskovanec vzbudimo z delta funkcijo, se na to vzbujanje odzove z značilnim odzivom, ki ga imenujemo odzivna funkcija $h(t)$ (Slika 1a).

Ker lahko poljubno vzbujanje vedno predstavimo z vsoto posameznih delta funkcij različnih amplitud ob različnih časih, je (po principu linearnosti) tudi odziv preiskovanca vsota odzivov na posamezna vzbujanja z delta funkcijo skozi ves čas vzbujanja (sl. 1b).

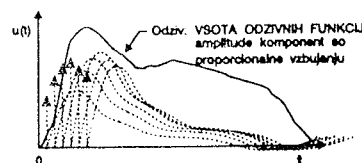
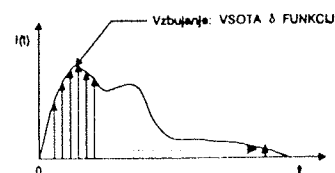
Vsoto odzivov predstavimo s konvolucijskim integralom $/1/$, ki povezuje odziv $i(t)$ in vzbujanje $u(t)$ prek odzivne funkcije (1). Ob poznavanju odzivne funkcije lahko torej vedno enolično določimo odziv sistema na poljubni vzbujalni signal. Odzivna funkcija popolnoma določa preiskovani sistem, zato jo ob karakterizaciji tega sistema poizkušamo določiti.

$$u(t) = \int_0^{\infty} i(t-\tau) \cdot h(\tau) d\tau \quad (1)$$

a)



b)



Slika 1: a) Vzbujanje z delta funkcijo in pripadajoča odzivna funkcija, b) Vzbujanje z vsoto delta funkcij in pripadajoči odziv kot vsota odzivnih funkcij

Enolična karakteristika sistema - odzivna funkcija - je torej rešitev integralske enačbe - konvolucijskega integrala. Integralske enačbe so v splošnem težko rešljive. Pri iskanju rešitve integralskih enačb konvolucijskega tipa si pomagamo z zelo učinkovito metodo reševanja: na konvolucijskem integralu izvršimo Fourierjevo transformacijo /2a/.

$$X(\omega) = \int_0^{\infty} x(t) e^{-j\omega t} dt \quad (2a)$$

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} X(\omega) e^{j\omega t} d\omega \quad / \quad (2b)$$

Fourierjeva transformacija /2a/ preslika neodvisno spremenljivko čas (t) v frekvenco (ω) - iz časovnega nas prestavi v frekvenčni prostor. Odziv sistema $u(t)$ preide v $U(\omega)$, vzbujanje $i(t)$ pa v $I(\omega)$. Fourierjevo transformiranko odzivne funkcije $h(t)$ imenujemo frekvenčni odziv sistema - $Z(\omega)$. Seveda so sedaj spremenljivke $I(\omega)$, $U(\omega)$ in $Z(\omega)$ kompleksne (tipa $a + jb$), medtem, ko je frekvenca ω realna (1). Po Fourierjevi transformaciji preide konvolucijski integral /1/ v produkt frekvenčnega odziva in vzbujanja /3/.

$$U(\omega) = Z(\omega) \cdot I(\omega) \quad (3)$$

Glede na to, da v časovnem prostoru sistem enolično definira odzivna funkcija, analogno tudi v frekvenčnem prostoru njena transformiranka - frekvenčni odziv - popolnoma karakterizira preiskovani sistem.

2. Določanje frekvenčnega odziva

$Z(\omega)$ je razmerje med odzivom in vzbujanjem v frekvenčnem prostoru. Eksperimentalna določitev frekvenčnega odziva je enostavnejša kot vzbujanje merjenca z delta funkcijo in snemanje odzivne funkcije.

Frekvenčni odziv ponavadi določimo tako, da merjenec vzbujamo z monokromatskim sinusnim napetostnim signalom ter opazujemo amplitudo in fazo tokovnega odziva. Kvocient med vzbujalno napetostjo in odzivnim tokom, podan pri točno določeni frekvenci, imenujemo impedanca. Če merimo impedanco prek določenega frekvenčnega območja, dobimo frekvenčni odziv sistema na tem območju.

Frekvenčni odziv je kompleksna veličina. Ponavadi ga grafično predstavimo v kompleksni ravnini - v t. im. Nyquistovem diagramu. Na realno os nanašamo realni del, na imaginarno os pa imaginarni del impedance. Vrh vektorja, ki povezuje koordinatno izhodišče z impedančno točko, opiše prek določenega frekvenčnega območja krivuljo, ki ji pravimo frekvenčni odziv.

Seveda določitev frekvenčnega odziva kljub temu ni tako enostavna. Realni sistemi (baterije, akumulatorji, tanki filmi ...) imajo v splošnem zelo omejeno območje linearnosti. Ponavadi je treba vzbujati realni sistem z napetostmi, ki imajo amplitudo od nekaj do nekaj deset

milivoltov. Če ima merjenec poleg vsega še napetost odprtih sponk (OCV), je treba tako vzbujalnemu signalu prišteti še OCV.

Pri nizkih amplitudah napetostnega vzbujanja so ustrezno nizke tudi amplitude tokovnih odzivov. V takih primerih sta tako tokovni kot napetostni signal v veliki meri prekrita z motnjami in šumom. Ko merjenec vzbujamo s periodičnim signalom /4/, ki ima amplitudo U_0 , ima odziv v splošnem obliko /5/

$$u(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (4)$$

$$i(t) = I_0 \sin(\omega t - \phi(\omega)) + \sum_n K_n \sin(n\omega - \phi_n) + S(t) \quad (5)$$

Prvi člen v /5/ predstavlja harmonični tokovni odziv z amplitudo I_0 in faznim premikom $\phi(\omega)$, v drugem je vsebovanih n višjih harmonikov osnovnega tokovnega odziva, ki imajo amplitude K_n in fazne premike ϕ_n , tretji člen ($S(t)$) pa predstavlja šum.

Za dovolj natančno določitev impedance pri dani frekvenci moramo iz odzivnega signala izsejati motnje - drugi in tretji člen zgornje enačbe. Merilni postopek je prikazan na sliki 2. Dejansko gre za razvoj odzivnega signala v Fourierjevo vrsto pri vzbujalni frekvenci.

Na opisanem principu zgrajeni instrumenti pokrivajo frekvenčno območje meritve od 0.1 MHz pa do nekaj MHz z natančnostjo meritve pod 0.5%.

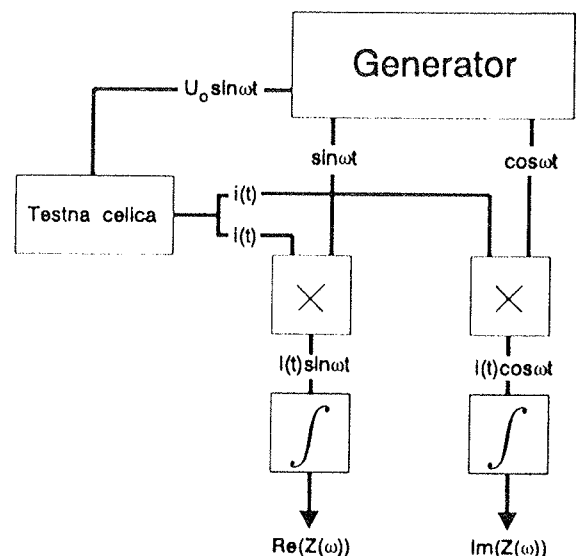


Fig. 2

Blokovna shema instrumenta za merjenje impedance: odzivni signal $i(t)$ množimo prvič z normirano vrednostjo vzbujalnega signala ($u(t)/U_0$) s faznim premikom 0 ($\sin \omega t$) in drugič s faznim premikom normiranega signala za $\pi/2$ ($\cos \omega t$). Dobljena produkta integriramo preko periode vzbujalnega signala, pri čemer odpadejo višje harmonske komponente, ostane samo osnovni harmonik, ki je popačen s šumom. Če integriramo preko več period vzbujalnega signala, se proporcionalno številu integracijskih period zmanjša tudi šum.

Dobra stran opisane merilne metode je velika neobčutljivost na motnje, sama meritev pa je dolgotrajna, saj merimo frekvenčni odziv po posameznih frekvencah. Meritev lahko skrajšamo tako, da vzbujamo merjenec z vsoto monokromatskih sinusnih signalov, vendar postane v tem primeru izločanje motenj težje.

Merjenec lahko vzbujamo tudi s poljubnim aperiodičnim signalom in merimo njegov odziv. Na vzbujalnem in na odzivnem signalu nato izvedemo Fourierjevo transformacijo ter tako dobimo frekvenčna spektra obeh signalov. Komponente frekvenčnega spektra obeh signalov, ki pripadajo enakim frekvencam, med seboj podelimo (izračunamo impedanco) in na ta način določimo frekvenčni odziv. Postopek imenujemo dekonvolucija, vse osnovne meritve pa izvedemo v časovnem prostoru.

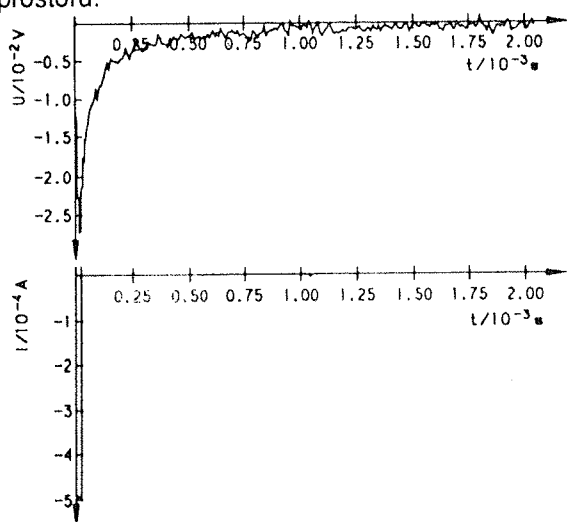


Fig. 3 Vzbujanje s tokovnim pulzom (I) in pripadajoči odziv (U)

Ponavadi vzbujamo merjenec s kratkim tokovnim pulzom in merimo napetostni odziv (slika 3) /2/.

Težav pri takem načinu določanja frekvenčnega odziva je več.

Vzbujalni in odzivni signal imata zaradi zagotavljanja linearnosti nizke amplitude in sta zato zelo občutljiva na motnje. Motnje lahko učinkovito zmanjšamo z večkratnim vzbujanjem in snemanjem odziva, kar pa podaljša čas meritve.

Če vzbujamo merjenec s pravokotnim pulzom, postane določanje frekvenčnega odziva v poljubnih frekvencah nemogoče. Frekvenčni spekter pravokotnega pulza ima namreč obliko $\sin(x)/x$, kar pomeni, da nekatere komponente v frekvenčnem spektru niso zastopane, nekatere pa imajo zelo nizko amplitudo. Težavo lahko rešimo tako, da spreminjamo dolžino pulza, s katerim vzbujamo merjenec.

Z opisanim načinom določanja frekvenčnega odziva dosežemo natančnosti znotraj 10%, kar je dovolj za rutinska merjenja (3).

3. Identifikacija frekvenčnega odziva

Elektrotehnika obravnava tri osnovne elemente: upor, kondenzator in tuljavo. Tok in napetost na teh elementih povezujejo enačbe /6/ (upor R), /7/ (kondenzator C) in /8/ (tuljava L).

$$U(t) = R \cdot i(t) \quad (6)$$

$$u(t) = \frac{1}{C} \int_0^t i(\tau) d\tau \quad (7)$$

$$U(t) = L \cdot \frac{di(t)}{dt} \quad (8)$$

Enačbe /6/, /7/ in /8/ preslikamo v frekvenčni prostor (na njih naredimo Fourierjevo transformacijo) in dobimo njihove transformiranke /9/, /10/ in /11/

$$U(\omega) = R \cdot I(\omega) \quad (9)$$

$$U(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \cdot I(\omega) \quad (10)$$

$$U(\omega) = j\omega L \cdot I(\omega) \quad (11)$$

Frekvenčni odziv teh treh elementov (razmerje $U(\omega) / I(\omega)$) za osnovne tri elemente podajajo enačbe /12/, /13/ in /14/:

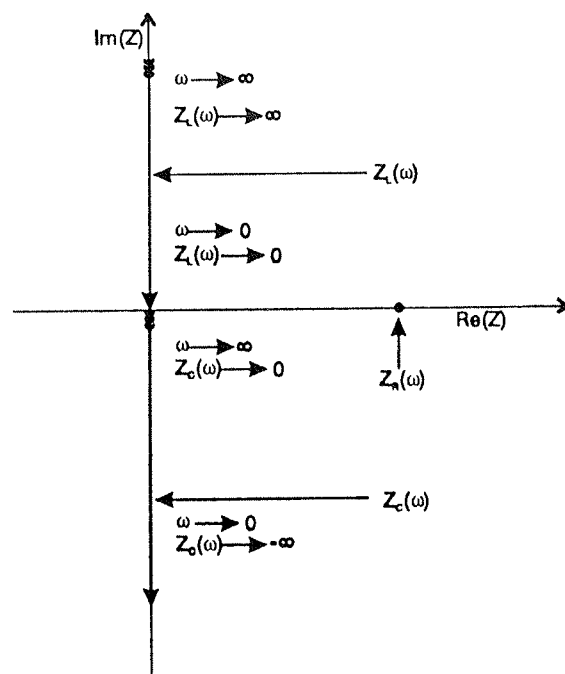


Fig. 4 Frekvenčni odzivi upora ($Z_R(\omega)$), kondenzatorja ($Z_C(\omega)$) in tuljave ($Z_L(\omega)$). Impedanca upora je neodvisna od frekvence in je tako točka na realni osi. Impedanca kondenzatorja je pri nizkih frekvencah visoka (skozi kondenzator enosmerna napetost ne poganja toka), z rastočo frekvenco pa pada. Kondenzator suče fazo za konstantnih $-\pi/2$. Tuljava ima pri nizkih frekvencah nizko impedanco (pri enosmernih razmerah je idealna tuljava kratki stik), ki s frekvenco narašča. Fazni zasuk tuljave je konstantnih $\pi/2$

$$Z_R(\omega) = Z_R = R \quad (12)$$

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (13)$$

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (14)$$

Frekvenčni odzivi posameznih elementov, narisani v Nyquistovem diagramu, so podani na sliki 4.

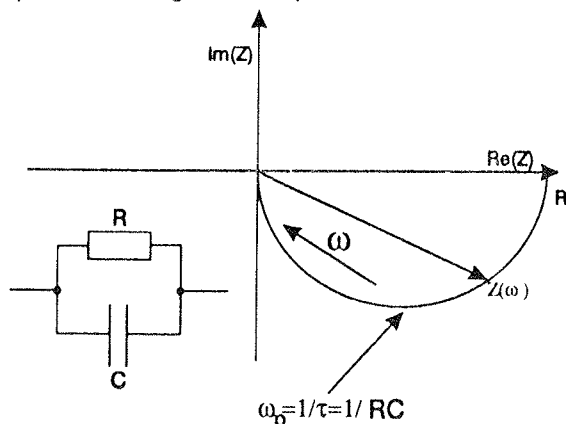


Fig. 5 Vzporedna vezava upora in kondenzatorja in pripadajoči frekvenčni odziv.

Z različnimi vezavami opisanih treh elementov je mogoče ponazoriti poljuben frekvenčni odziv. Če je imaginarni del izmerjenega frekvenčnega odziva pretežno pozitiven, pravimo, da ima merjenec induktivni karakter, če pa je v večini negativen, pravimo, da je karakter merjenca kapacitiven.

V kemiji imajo realni merjenci ponavadi kapacitivni karakter, kar kaže na to, da v neki obliki akumulirajo naboj.

4. Primer identifikacije: vzporedna vezava upora in kondenzatorja

Če sestavljamo posamezne elemente z znanimi frekvenčnimi odzivi (npr. Z_1 in Z_2), izračunamo skupni frekvenčni odziv po enačbi /15/ za zaporedno in enačbi /16/ za vzporedno vezavo dveh elementov.

$$Z_1(\omega) \text{ zap. } Z_2(\omega) = Z_1(\omega) + Z_2(\omega) \quad (15)$$

$$Z_1(\omega) \text{ vzp. } Z_2(\omega) = \frac{Z_1(\omega) \cdot Z_2(\omega)}{Z_1(\omega) + Z_2(\omega)} \quad (16)$$

V primeru vzporedne vezave R in C dobimo frekvenčni odziv /17/

$$Z(\omega) = \frac{R}{1+j\omega\tau}; \quad \tau=RC \quad (17)$$

Frekvenčni odziv vzporedne vezave upora in kondenzatorja, predstavljen v Nyquistovem diagramu, vidimo na sliki 5.

Rezultat je polkrog v kompleksni ravnini. Če imamo več zaporedno vezanih paralelnih RC elementov, dobimo v kompleksni ravnini več polkrogov - ločili smo posamezne elemente vezja.

Če poznamo ali predpostavljamo posamezne procese, ki akumulirajo naboj v realnem merjencu, lahko pripišemo izmerjenemu frekvenčnemu odzivu določeno električno vezje - nadomestno shemo - in z impedančno spektroskopijo določimo elemente nadomestne sheme. Na ta način smo določili in ločili tudi fizikalne (kemijske) procese, ki smo jih predvideli v nadomestni shemi.

5. Zaključek

Impedančna spektroskopija je edina metoda, ki pokaže električne lastnosti materialov v širokem frekvenčnem območju. Komercialni merilni sistemi pokrivajo frekvence med mHz in nekaj MHz, so pa relativno dragi. Če se zadovoljimo z nižjo točnostjo, lahko s pomočjo spominskega osciloskopa in PC računalnika, ocenimo frekvenčni odziv merjenca na nekaj % natančno ob bistveno nižji vrednosti aparaturne opreme.

Posebna težava impedančne spektroskopije je interpretacija meritve. Procese v merjencu moramo dobro poznati, da lahko s pomočjo impedančne spektroskopije pridobimo o njem dodatne informacije. Opisana metoda je zato predvsem dopolnilna metoda pri določanju električnih lastnosti materialov, ki pa lahko ob pravilni uporabi in skrbni interpretaciji veliko pove o procesih, ki se dogajajo v materialu.

Literatura:

1. W. McC. Siebert, Circuits, Signals and Systems, MIT Press, Cambridge, 1986.
2. D. Metelko, Magistrsko delo, Fakulteta za elektrotehniko in računalništvo, Ljubljana, 1990.
3. D. Metelko, J. Jamnik, S. Pejovnik, J. Appl. Electrochem. 22 (1992) 638-643.

mag. Damir Metelko, dipl. ing. el.
prof. dr. Stane Pejovnik, dipl. ing. kem.
Kemijski inštitut, Ljubljana, Hajdrihova 19
tel. + 386 61 123 20 61
fax. + 386 61 125 70 69

Prispelo (Arrived): 10.06. 94

Sprejeto (Accepted): 15.06.94