Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» Физико-технологический институт Кафедра физических методов и приборов контроля качества

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Зав. кафедрой ФМПК д-р физ.-мат. наук, доцент С.В. Никифоров «Жу шаш 2024 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ МДМ-СТРУКТУР МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Пояснительная записка 11.04.04 08203607 ПЗ

Руководитель доцент, канд. физ.-мат. наук

Консультант

Нормоконтролер

Студент гр. ФтМ-220604

А.С. Вохминцев

И.А. Петренёв

Д.М. Спиридонов

И.А. Панявин

Екатеринбург 2024

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Институт <u>Физико-технологический</u> Кафедра <u>Физических методов и приборов контроля качества</u> Направление подготовки <u>11.04.04</u> Электроника и наноэлектроника Образовательная программа <u>11.04.04/33.01</u> Материалы микро- и наноэлектроники

УТВЕРЖДАЮ Зав. кафедрой « OB» OG 2024 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

студента <u>Панявина Илью Александровича</u> группы <u>ФтМ-220604</u> (фамилия, имя, отчество)

1. Тема выпускной квалификационной работы <u>Исследование электропроводимости МДМ-</u> структур методом импедансной спектроскопии

Утверждена распоряжением по институту ФТИ от «<u>14</u>» февраля 2024 г. № <u>33-05-05/01-29</u>

2. Руководитель _Вохминцев Александр Сергеевич, доцент, к.ф.-м.н., доцент

(Ф.И.О., должность, ученое звание, ученая степень)

3. Исходные данные κ paбore Dash C.S. Resistive switching and impedance characteristics of M/TiO_{2-x}/TiO₂/M nano-ionic memristor / C.S. Dash, S. Sahoo, S.R.S. Prabaharan // Solid State Ionics. - 2018. - Vol. 324. - P. 218-22

4. Перечень демонстрационных материалов пояснительная записка, презентация, раздаточный материал

5. Календарный план

	-			
N⁰	Наименование этапов	Срок выполнения	Отметка	
п/п	выполнения работы	этапов работы	о выполнении	
1.	1 раздел	03.06.2024-06.06.2024	BUTTONKEHO Travelle	
2.	2 раздел	07.06.2024-10.06.2024	BUIDONNEHO Rabyling	
3.	3 раздел	11.06.2024-14.06.2024	BUINDINKEHO TULLOFU	
4.	ВКР в целом	15.06.2024-17.06.2024	BUNONHEHO Varale	
Руков	водитель ААА	А.С. Вохминцев		
(подпись)		Ф.И.О,		
Задание принял к исполнению 03.06.2024		1 angles		
	(дата)		(подпись)	

6. Выпускная квалификационная работа закончена «<u>17</u>» <u>шош</u> 2024 г. считаю возможным допустить <u>Панявина Илью Александровича</u> к защите его выпускной квалификационной работы закончена в Государственной экзаменационной комиссии. Руководитель А.С. Вохминцев

(подпись) Ф.И.О. 7. Допустить <u>Панявина Илью Александровича</u> к защите выпускной квалификационной работы в Государственной экзаменационной комиссии (протокол заседания кафедры №<u>9/2</u> от «<u>30</u>» <u>Шая</u> 2024 г.).

Зав. кафедрой ____

(подпись)

<u>С.В. Никифоров</u> Ф.И.О.

ΡΕΦΕΡΑΤ

Пояснительная записка 46 с., 28 рис., 1 табл., 20 источников, 1 приложение.

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, МЕМРИСТИВНАЯ СТРУКТУРА, РЕЗИСТИВНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ, ЭКВИВАЛЕНТНАЯ СХЕМА, ДИОКСИД ТИТАНА, ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ

Объектом разработки является измерительная система на основе виртуального прибора в среде «LabVIEW» и оборудования «National Instruments. Объектом исследования являются структуры металл/диэлектрик/металл, в которых наблюдается явление резистивного переключения.

Цель работы – исследование мемристивных структур методом импедансной спектроскопии с использованием разработанной измерительной системы.

Методы исследования: оптическая микроскопия, импедансная спектроскопия.

В теоретической части представлен литературный обзор основы метода импедансной спектроскопии, его основных схем измерения и анализа, а также применение метода в исследовании мемристивных структур.

В практической части разработан виртуальный прибор «VI ImpSpec» на базе оборудования «National Instruments» по I-V методу измерения комплексного сопротивления. Проведена апробация виртуального прибора на RC-цепях и его применение в исследовании мемристивных структур на основе $Zr/ZrO_2/Au$, в ходе которых подтверждается предполагаемая структура эквивалентных схем из RC-цепей, а также наличие индуктивных составляющих в них.

СОДЕРЖАНИЕ

ЗАЛАНИЕ)
PEOEPAT	2
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАШЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	í í
ВВЕЛЕНИЕ	, 7
1 Метол импелансной спектроскопии как средство изучения явления	
резистивного переключения (литературный обзор)	R
1.1 Основы метода импедансной спектроскопии	,)
1.2 Основные схемы измерения	5
1.2.1 Мостовая схема 16	5
1.2.2 <i>I-V</i> метод 16	5
1.2.3 Мостовой метод автоматической балансировки 17	7
1.3 Интерпретация спектров импеданса 18	3
1.4 Исследование мемристоров методом импедансной спектроскопии 19)
1.5 Выводы	5
2 Разработка измерительного канала 26	5
2.1 Выбор схемы	5
2.2 Разработка виртуального прибора 27	7
2.3 Апробация	2
2.4 Выводы	1
3 Применение метода импедансной спектроскопии для изучения	
мемристивных структур	5
3.1 Измерение импедансных спектров 35	5
3.2 Исследование мемристивной Zr/ZrO ₂ /Au структуры	5
3.3 Выводы	l
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	2

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	. 43
ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное) Блок-схема виртуального прибора	
«VI ImpSpec» в среде «LabVIEW»	. 46

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей пояснительной записке применяют следующие сокращения и обозначения:

ВП – Виртуальный прибор

ВЧ – Высокочастотный

ИС – Импедансная спектроскопия

МДМ – Металл/диэлектрик/металл

НЧ – Низкочастотный

ППК – Поли-(*n*-ксилилен)

DC – Постоянный ток (drain current)

DUT – Тестируемое устройство (device under test)

LRS – Низкоомное состояние (low resistance state)

HRS – Высокоомное состояние (high resistance state)

введение

Импедансная спектроскопия (ИС) – это высокоэффективный метод измерения, который часто используется во многих областях науки и техники. Он относится к измерению комплексного импеданса в диапазоне частот и предоставляет возможности для разделения эффектов релаксации, точных измерений и измерений недоступных величин [1]. В материаловедении импедансная спектроскопия позволяет охарактеризовать комплексную проводимость. Спектры импеданса аккумуляторных элементов позволяют информацию неразрушающим способом и для разделения получить различных явлений, связанных с электролитом и электродами [2]. В области биомедицины это имеет решающее преимущество, поскольку предоставляет много информации неинвазивно и в течение длительных промежутков времени. Что касается датчиков, то можно добиться существенного повышения точности измерений и реализовать многофункциональные датчики, позволяющие измерять более одной измеряемой величины в одно и то же время и в одном и том же состоянии материала или устройства [1].

Комплексный импеданс материала ИЛИ системы предоставляет информацию о его составе, интерфейсах и геометрии и помогает отслеживать изменения его состояния. Он предоставляет больше информации, чем просто емкостные или индуктивные измерения, резистивные, поскольку одновременно учитывает как реальную, так и мнимую часть комплексного импеданса. Это обеспечивает возможность разделения эффектов, имеющих линейно независимые дисперсии и доминирующих в разных частотных диапазонах [1].

Важно отметить о долгом времени использования граничного условия импеданса для моделирования различных границ раздела металл-диэлектрик, которое определяет линейную зависимость между касательными, составляющими электрического и магнитного полей на границах раздела. Таким образом, структура значительно упрощается с приемлемой точностью [1].

1 Метод импедансной спектроскопии как средство изучения явления резистивного переключения (литературный обзор)

Импедансная спектроскопия относится к так называемым методам идентификации системы, при которых определяется частотно-зависимая передаточная функция системы. В импедансной спектроскопии комплексный импеданс материала или системы измеряется в диапазоне частот. Таким образом, как действительная, так и мнимая часть комплексного импеданса могут рассматриваться полезные источники информации, как где определенные явления доминируют в определенных диапазонах частот и, следовательно, могут быть охарактеризованы. В целом, действительная и мнимая части комплексного импеданса импеданс показывает различную частотную зависимость И, следовательно, является исчерпывающим источником информации. Вот почему можно извлечь разнообразную информацию, касающуюся электрических и электрохимических свойств исследуемой системы или материала [1].

Широкий диапазон частот помогает получить больше информации в данной рабочей точке *I-V* характеристики (рисунок 1(а), рисунок 1(б)).



Рисунок 1 – Принцип импедансной спектроскопии: (а) возбуждение с одной частотой в заданной рабочей точке; (б) пример возбуждения с изменяемой частотой с разверткой [1]

1.1 Основы метода импедансной спектроскопии

Импеданс по определению является комплексной величиной и реален только тогда, когда $\theta = 0$ и, следовательно, $Z(\omega) = Z'(\omega)$. В этом случае импеданс полностью не зависит от частоты. Когда обнаруживается, что Z'является переменной функцией частоты, используются соотношения Кронига–Крамерса (интегральное преобразование Гильберта), которые целостно связывают действительную и мнимую части друг с другом. Когда мы говорим о импедансе как о комплексной величине, то Z'' (и θ) не могут быть равны нулю на всех частотах, но должны изменяться в зависимости от частоты. Таким образом, только когда $Z(\omega) = Z'$, независимо от частоты, то есть $Z' = R, Z(\omega)$ является действительным числом [3].

Монохроматический сигнал [3, 4] описывается формулой:

$$u(t) = V_m \sin(wt), \tag{1}$$

где V_m – амплитудное значение монохроматического сигнала, $\omega = 2\pi f$, подается на ячейку, и измеряется результирующий установившийся ток [3]:

$$i(t) = I_m \sin(wt + \theta), \tag{2}$$

где I_m – амплитудное значение установившегося ток, θ – разность фаз между напряжением и током; она равна нулю при чисто резистивном поведении. Связь между свойствами системы и реакцией на периодическое возбуждение напряжением или током очень сложна во временной области. В общем случае требуется решение системы дифференциальных уравнений. Отклик емкостного и индуктивного элементов задаются уравнением (3) и уравнением (4) соответственно [3]:

$$i(t) = \left[\frac{du(t)}{dt}\right] \mathsf{C},\tag{3}$$

$$u(t) = \left[\frac{di(t)}{dt}\right]L.$$
(4)

Преобразования Фурье дают решение в математической обработке этой системы [3]. Вышеупомянутые дифференциальные уравнения могут быть преобразованы в уравнение (5) и уравнение (6):

$$I(j\omega) = C\omega j V(j\omega), \tag{5}$$

$$I(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{L\omega j},\tag{6}$$

где $j = \sqrt{-1}$, которая также часто обозначается в литературе как «*i*». Для случая синусоидального возбуждения, как указано выше, используются преобразования Фурье напряжения и тока $V(j\omega)$ и $I(j\omega)$ становятся $V_m\pi$ и $I_m\pi \cdot exp(\theta j)$ соответственно. Легко видеть, что в частотной области соотношения напряжения и тока могут быть преобразованы в форму, аналогичную закону Ома для постоянного тока:

$$I(j\,\omega) = \frac{V(j\omega)}{Z(j\omega)},\tag{7}$$

где для емкости комплексная величина $Z(j\omega)$ равна $1/(C\omega j)$, а для индуктивности $Z(j\omega) - (L\omega j)$. Комплексная величина $Z(j\omega)$ определяется как «функция полного сопротивления», а ее значение на определенной частоте является «полным сопротивлением» электрической цепи. Для простоты $Z(j\omega)$ обычно записывается просто как $Z(\omega)$. Из-за этого подобия закону Ома соотношения между комплексным током и напряжением импеданс схема с несколькими элементами рассчитывается по тем же правилам, что и с несколькими резисторами, что значительно упрощает расчеты [3].

Импеданс может быть определен не только для дискретных систем, но и для произвольных распределенных систем как преобразование Фурье дифференциального уравнения, определяющее характеристику напряжения, деленную на преобразование Фурье периодического возбуждения током:

$$Z(j\omega) = \frac{F\{v(t)\}}{F\{i(t)\}},\tag{8}$$

где оператор F_{ij}^{Ω} обозначает преобразование Фурье. Однако преобразование Фурье приводит дифференциальные уравнения к простой форме, подобной закону Ома, только в условиях линейности, причинности и стационарности системы; поэтому импеданс правильно определен только для систем, удовлетворяющих этим условиям [3].

Таким образом, ИС – это всего лишь специфическая ветвь дерева электрических измерений. Величина и направление плоского вектора в правой ортогональной системе осей могут быть выражены векторной суммой компонентов a и b вдоль осей, то есть комплексным числом Z = a + jb. Мнимое число, представленное в виде:

$$j = \sqrt{-1} = exp\left(\frac{j\pi}{2}\right) \tag{9}$$

указывает на поворот против часовой стрелки на $\pi/2$ относительно оси Ox. Таким образом, действительная часть Z, a – находится в направлении действительной оси Ox, а мнимая часть b – вдоль оси Oy. Импеданс, представленный в виде:

$$Z(j\omega) = Z' + Z'' \tag{10}$$

является векторной величиной и может быть нанесен на плоскость либо с прямоугольными, либо с полярными координатами, как показано на рисунке 2 [3].



Рисунок 2 – Значение импеданса Z, построенное в виде плоского вектора с использованием прямоугольных и полярных координат [3]

Здесь два значения прямоугольных координат заданы явно [3, 5]:

$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos(\theta), \tag{11}$$

$$Im(Z) = Z'' = |Z|\sin(\theta), \qquad (12)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z^{\prime\prime}}{Z^{\prime}} \right), \tag{13}$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}.$$
 (14)

где *θ* – фазовый угол.

Это определяет диаграмму Арганда, или комплексную плоскость, широко используемую как в математике, так и в электротехнике. В полярной форме *Z* теперь может быть записано как:

$$Z(j\omega) = |Z|\exp(j\theta), \qquad (15)$$

которое может быть преобразовано в прямоугольную форму с помощью соотношения Эйлера:

$$\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\sin(\theta). \tag{16}$$

Следует заметить, что первоначальные временные изменения приложенного напряжения и результирующего тока исчезли, а импеданс не зависит от времени (при условии, что сама система не зависит от времени).

В общем, Z зависит от частоты, как определено ранее. Традиционная ИС состоит из (в настоящее время часто автоматизированного) измерения Z как функции u или ω в широком диапазоне частот. Именно из результирующей структуры зависимости $Z(\omega)$ от ω -отклика можно получить информацию об электрических свойствах всей системы электрод-материал [3].

Для нелинейных систем, то есть большинства реальных систем из электродного материала, измерения либо во временной, либо в частотной области полезны и имеют смысл, как правило, только для сигналов такой величины, что общий отклик системы из электродного материала является электрически линейным. Это требует, чтобы отклик на сумму двух отдельных входных измерительных сигналов, подаваемых одновременно, был суммой откликов сигналов, подаваемых по отдельности. Следствием является то, что подача монохроматического сигнала, включающего sin(wt), приводит к отсутствию или, по крайней мере, к незначительной генерации гармоник на выходе, то есть компонентов с частотами v_n для n = 2, 3... Как твердые, так и жидкие электрохимические системы склонны к сильному нелинейному поведению, особенно в их межфазном отклике, когда приложенные напряжения или токи велики. Но до тех пор, пока амплитуда приложенной разности потенциалов V_m меньше теплового напряжения при 25 °С можно показать, дифференциальные уравнения, что основные

управляющие реакцией системы, становятся линейными с отличным приближением:

$$V_T = \frac{RT}{F} = \frac{kT}{e} \approx 25 \text{ MB},\tag{17}$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, e – заряд протона, R – газовая постоянная, F – фарадеевская постоянная. Таким образом, если приложенная амплитуда V_m заметно меньше, чем V_T , система будет реагировать линейно. В линейном режиме для определения $Z(\omega)$ не имеет значения, подается ли известное значение v(wt) и измеряется ток, или подается известное значение i(wt) и измеряется результирующее напряжение на элементе. Когда система нелинейна, эта взаимность больше не соблюдается [3].

Существует несколько других измеренных или производных величин, связанных с импедансом, которые часто играют важную роль в ИС. Одним из таких является адмиттанс [3, 4]:

$$Y = Z^{-1} = Y' + jY''.$$
 (18)

В ИС также принято выражать Z и Y в терминах резистивной и емкостной составляющих как

$$Z = Rs(\omega) - jXs(\omega) \tag{19}$$

$$Y = Gp(\omega) + jBp(\omega), \qquad (20)$$

где X_s – реактивное сопротивление, B_p – восприимчивость [3].

1.2 Основные схемы измерения

При измерении импеданса существует множество методов измерения, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Не существует ни одного метода, который включал бы все возможности измерения. Далее описаны три наиболее простых в реализации обычно используемых метода измерения импеданса, от низких частот до микроволновой области. Учитывая только точность измерений и простоту эксплуатации, мостовой метод автоматической балансировки является лучшим выбором для измерений на частоте до 110 МГц [6].

В таблице 1 приведено сравнение различных схем измерения импедансных спектров и их особенности.

Тип схемы	Преимущества	Недостатки	Частотный диапазон измерений
Мостовая схема	Высокая точность; широкий частотный охват за счет использования различных типов мостов	Требуется ручная балансировка; узкий частотный охват с помощью одного прибора	DC — 300 МГц
<i>I-V</i> метод	Измерение с помощью заземленного устройства; подходит для проведения испытаний зондового типа	Диапазон рабочих частот ограничен трансформатором, используемым в датчике (в случае замены резистора трансформатором с малыми потерями)	10 кГц — 100 МГц
Мостовой метод автоматической балансировки	Широкий диапазон от НЧ до ВЧ; высокая точность в широком диапазоне измерения; измерение с помощью заземленного устройства	Ограничение по высоким частотам	10 кГц — 110 МГц

Таблица 1 – Сравнение характеристик типовых схем измерения импеданса [6]

1.2.1 Мостовая схема

Большинство точных методов измерения импеданса используют мостовую сеть переменного тока для измерения как действительной, так и мнимой составляющей тестируемого устройства. Мост обычно состоит из четырех плеч, источника возбуждения и балансного детектора D (рисунок 3) [7].



Рисунок 3 – Мостовая схема [6, 7]

Когда ток не проходит через детектор, значение неизвестного полного сопротивления (Z_x) может быть получено путем соотношения других элементов моста. Различные типы мостовых схем, использующих комбинации компонентов L, C и R в качестве мостовых элементов, используются для различных применений [6].

С помощью мостовой схемы можно измерить импеданс, используя относительно простые индикаторные приборы. Однако метод громоздок, поскольку для получения нулевого показания детектора D необходимо «сбалансировать» не только модуль, но и фазу импедансов [7].

1.2.2 *I-V* метод

Неизвестный импеданс (Z_x) может быть вычислен по измеренным значениям напряжения и тока. Ток рассчитывается с использованием измерения напряжения на точно известном резисторе низкого значения R. На практике вместо R часто используется трансформатор с малыми потерями, чтобы предотвратить эффекты, вызванные включением в цепь резистора низкого значения. Однако трансформатор ограничивает нижнюю границу применимого частотного диапазона [6].



Рисунок 4 – Схема І-И метода [5]

1.2.3 Мостовой метод автоматической балансировки

Ток I_x уравновешивается с током I_r , который протекает через резистор диапазона (R_r), с помощью *I-V*-преобразователя. Потенциал в нижней точке поддерживается на уровне 0 В (таким образом, это называется виртуальным заземлением). Полное сопротивление тестируемого устройства (DUT) рассчитывается с использованием напряжения, измеренного на высоком выводе (V_x) и на R_r (V_r) [6].



Рисунок 5 – Схема с мостовым методом автоматической балансировки [6]

На практике конфигурация моста автоматической балансировки отличается для каждого типа прибора. Как правило, для измерений в диапазоне низких частот, обычно ниже 100 кГц, использует простой операционный усилитель для своего преобразователя ток-напряжение [8]. Этот тип прибора имеет недостаток в точности на высоких частотах из-за ограничений производительности усилителя. Широкополосные измерители и анализаторы импеданса используют *I-V*преобразователь, состоящий из сложного нулевого детектора, фазового детектора, интегратора (петлевого фильтра) и векторного модулятора для обеспечения высокой точности в широком диапазоне частот свыше 1 Гц. Этот тип прибора может достигать максимальной частоты 110 МГц [6].

1.3 Интерпретация спектров импеданса

В процессе проектирования системы измерения импеданса следует уделить особое внимание нескольким аспектам: процедуры измерений, исследования происходящих физических и химических явлений, разработка подходящих моделей импеданса и извлечение информации с помощью методов оптимизации. Существуют различные подходы, которые можно рассмотреть для извлечения информации из спектров импеданса (рисунок 6).



Рисунок 6 – Общий подход к импедансной спектроскопии и для извлечения информации из спектров импеданса [1]

Физические методы интересны и позволяют глубоко проникнуть в суть материала или системы. Также были предложены математические методы, такие как интеллектуальный анализ данных, анализ основных компонентов [1].

физического моделирования необходимо понять физические и Для химические явления, происходящие внутри системы, и сформулировать необходимые уравнения модели, объединив описания частных явлений, например, Таким последовательно, параллельно или каскадно. образом, различные формулировки могут быть математически эквивалентны, но только некоторые из них обеспечивают содержательную модель и, следовательно, физически релевантны. Извлечение информации в данном случае осуществляется путем определения параметров модели, которые непосредственно связаны с соответствующими физическими явлениями. Если формулировка модели подходящая и извлечение параметра выполнено успешно, параметр модели предоставляет информацию об измеряемой величине и показывает физически ожидаемое поведение. В этом случае извлеченные параметры, определяющие величину измерения, непосредственно используются для расчета величины измерения [1].

Математические методы также возможны, но для создания необходимой основы для обработки сигналов и извлечения информации необходима большая база данных с соответствующими экспериментами. В этом случае необходимо разработать подходящие методы выделения признаков и классификации, чтобы различать различные классы, соответствующие состоянию системы. Для этой цели обучающие данные и экспериментальные данные должны быть репрезентативными для реального сценария и включать все соответствующие случаи, которые могут повлиять на результаты, такие как параметры окружающей среды, старение и последствия загрязнения [1].

1.4 Исследование мемристоров методом импедансной спектроскопии

Поскольку известно, что мемристоры работают, изменяя свое сопротивление при приложении внешнего электрического поля (потенциала

смещения), то в статье [9] была поставлена цель попытаться объяснить, как импедансный подход дополняет и/или подтверждает различные резистивные режимы, связанные с поведением мемристивного образца при переключении.

В качестве исследуемого образца использовался мемристор на основе Au/TiO_{2-x}/TiO₂/Au (рисунок 7). Для начала был измерен импедансный отклик мемристивного элемента Au/TiO_{2-x}/TiO₂/Au в равновесном состоянии (когда приложенное смещение равно нулю), чтобы понять соотношение Z'' и Z' в зависимости от приложенных частот от 1 МГц до 10 мГц [9].



Рисунок 7 – Трехмерная стековая структура мемристора на основе Au/TiO_{2-x}/TiO₂/Au [9]

В измерениях интересно отметить, что годограф в координатах Найквиста (рисунок 8) демонстрирует два четко разрешенных полукруглых контура частотной дисперсии.



Рисунок 8 – Спектры импеданса мемристора на основе Au/TiO_{2-x}/TiO₂/Au при нулевом переходе, где на вставке 1 показана модель эквивалентной схемы, на вставке 2 показана типичная коническая форма проводящего канала, т.е. разрыв канала от анода при изменении приложенного смещения. Прибор подвергается циклической обработке в течение 5 циклов [9]

Это подтверждает наличие двух различных резистивных режимов, которые можно отнести к двухслойному титанированию TiO_{2-x} и TiO₂ [9].

Следует отметить, что частотная дисперсия хорошо распределена в пределах резистивной/емкостной характеристики объемного импеданса. Значения сопротивления (*Z'*) для контура 1 (57 кОм) и контура 2 (65 кОм) категорически указывают на относительные сопротивления нестехиометрического (TiO_{2-x}) и стехиометрического (TiO₂) соответственно. Эти значения выглядят убедительно, если принять во внимание относительное изменение сопротивления между TiO_{2-x} и TiO₂. Для дальнейшего изучения импедансного отклика при различных режимах переключения была прервана

развертка потенциала в точках проводящего канала, где происходит изменение сопротивления из-за завершения филаментарной проводимости, которая, предположительно, достигает анода, расширяя гальванический контакт между двумя металлическими (Au) электродами. Перед проведением измерений ИС мемристор выдерживается в таком состоянии в течение 30 мин [9].

При дальнейших измерениях оказалось наличие одного контура импеданса (рисунок 9). Это может говорить о завершении образования гальванического контакта с анодом, а именно о переключении в состояние низкого сопротивления. Единый контур импеданса однозначно указывает на наличие единого сопротивления переноса заряда *Rct* и межфазной емкости, соединенных параллельно. Это означает, что образование гальванического контакта проводящего канала, достигающей анода, как указано выше, является достоверным [9].

Также с помощью программы подгонки импеданса была получена эквивалентная модель цепи структуры, представленная на рисунках 8 и 9 (вставка 1) [9].

Затем, при подаче обратного напряжения в сторону нуля, спектр возвращается к состоянию с двумя четко разрешенными контурами импеданса, как показано на рисунке 8. Примечательно, что, несмотря на наличие двух разрешенных частотных контуров, наблюдается небольшое увеличение общего сопротивления при вычислении значения хорды (ось Z'). Причина может быть связана с существованием нарушенного равновесия по сравнению с первозданным состоянием (равновесием). Процесс повторяется при дальнейшем циклическом переключении, обеспечивая многократные запись/стирание [9].



Рисунок 9 – Спектры импеданса, полученные для мемристора Au/TiO_{2-x}/TiO₂/Au в низкоомном состоянии в течение 5 циклов. Вставка 1 – соответствующая эквивалентная схема. На вставке 2 показан полный рост типичного конического канала, соединяющего верхний и нижний Au-электроды [9]

Другим примером можно рассмотреть нанокомпозитные образцы типа М/НК/М на основе ППК-Аg, где ППК – это поли-(*n*-ксилилен) (рисунок 10) [10].



Рисунок 10 – Схематическое изображение мемристивной структуры на основе ППК-Аg на стеклянной подложке [10]

Импедансная спектроскопия структуры была выполнена с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500В в диапазоне частот от 20 Гц до 13 МГц с амплитудой переменного сигнала 50 мВ. Емкость структур измерялась на частоте f = 100 кГц [10].

При переключении мемристора на основе ППК-Ад из высокоомного состояния в низкоомное годограф меняется с полуокружности (что соответствует конденсаторной структуре) на вертикальную прямую (что соответствует проводнику). Аналогичные результаты были получены и для мемристоров на основе чистого ППК (рисунок 11) [10]. Годографы для мемристоров на основе ППК-Ад аппроксимируются простой *RC*-цепью с последовательно подключенным сопротивлением, которое выступает в роли сопротивления контактов. Стоит отметить, что центры полученных полуокружностей лежат ниже действительной оси, что может быть связано с наличием распределенных элементов в исследуемой системе [10].



Рисунок 11 – Годографы двух высокоомных и одного низкоомного резистивного состояния (на вставке) [10]

1.5 Выводы

В данной главе рассмотрены основы метода импедансной схемы спектроскопии, основные ee измерения, методы извлечение информации из спектров, а также обзор в научных работах мемристивных структур с помощью импедансной спектроскопии.

1) Основной принцип метода импедансной спектроскопии заключается в измерении комплексного сопротивления с помощью подачи на образец переменного сигнала в заданном диапазоне частот, и исследовании зависимости его мнимой части от действительной.

2) Основными методами измерения, которые также просты в реализации, являются мостовой метод, *I-V* метод и мостовой метод автоматической балансировки.

3) Отдельное внимание обращено на применение метода импедансной спектроскопии для исследования мемристивных структур. Основной метод заключается в составлении подходящих моделей импеданса и сравнении его с экспериментальным. Полученные зависимости открывают или подтверждают ряд свойств исследуемых структур, что делает данный метод необходимым.

2 Разработка измерительного канала

2.1 Выбор схемы

Было принято решение создать ВУ на базе оборудования National Instrument, а именно шасси NI PXIe-1078, осциллографа NI PXI-5124, генератора сигналов NI PXI-5422.

Согласно разделу 1.2 для использования мостовой схемы необходимо разработать дополнительный модуль моста, что не является проблемой, но требует дополнительного не унифицированного модуля. Также дополнительная ручная балансировка будет замедлять процесс измерения исходя из того, что сопротивления мемристивной структуры изменяется после каждого переключения.

Остальные два описанных метода измерения являются схожими, но с автоматической балансировкой необходим усилитель. На базе имеющегося оборудования National Instrument можно было бы использовать модуль NI PXI-4022, но из-за невысокого быстродействия и большой инерционности его использование не представляется возможным.

Исходя из вышесказанного была выбрана схема с *I-V* методом. Как указано выше, для генерации измерительного сигнала используется модуль PXI-5422, который позволяет проводить измерения в диапазоне частот до 80 МГц. На этапе разработке устройства была применена макетная плата, в которую устанавливался резистор с заданным номиналом для согласования с мемристивной структурой, а подключение к ней реализовывалось через порты BNC. Исходя из сопротивления резистора и измерения падения напряжения на нем рассчитывается ток, протекающий в цепи. После измерения падения напряжения на исследуемом образце рассчитывается его комплексное сопротивление на различных частотах. Исходя из такой последовательности расчёта данный метод получил название преобразования тока в напряжение.

2.2 Разработка виртуального прибора

Основная идея работы прибора заключается в измерении двумя циклами по схеме, изображенной на рисунке 12.



Рисунок 12 - Схема измерения в приборе «VI ImpSpec»

В одном из циклов измеряется падение напряжения и сдвиг фазы на резисторе относительно эталонного входного сигнала, а в другом – на мемристивной структуре. Структурная блок-схема с последовательностью шагов измерения представлена на рисунке 13.



Рисунок 13 – Структурная блок-схема работы прибора «VI ImpSpec»

Программа была написана в среде LabVIEW. Интерфейс ВП показан на рисунке 14.



Рисунок 14 – Интерфейс прибора «VI ImpSpec»

Для запуска измерения пользователю необходимо выбрать диапазон измеряемых частот, количество считываемых измерений на выбранном диапазоне, указать номинал последовательно подключённого к исследуемому образцу резистора и амплитуду измеряемого сигнала. Также нужно выбрать начальную конфигурацию измеряемой схемы. На интерфейс во время измерения выводятся значения частоты, на которой происходит измерения, напряжение на исследуемом образце или резисторе и фазовый сдвиг. В результате выполнения программы на экране отображается измеренный импедансный спектр.

Среда LabVIEW использует язык блочных диаграмм, ее структура для прибора изображена на в приложении А. В ней можно выделить 5 основных частей:

- 1) Выбор исходных данных измерения;
- 2) Формирование измерительного сигнала;
- 3) Измерение и формирование массива расчетных данных;
- 4) Проверка или сменная конфигурации измерительной схемы;
- 5) Расчет импеданса и построения графика.

После запуска программы, как описано выше, пользователю необходимо выбрать конфигурацию измерительной схемы. Так как программа состоит из двух циклов, то был предусмотрен выбор схемы в начале измерения. Первый цикл может быть измерением падения напряжение на последовательно включенном резисторе, а второй – измерением напряжения на образце, или наоборот. Также вместе с выбором конфигурации необходимо выбрать параметры измерения. Структура кода представлена на рисунке 15.



Рисунок 15 – Выбор конфигурации и параметров измерения

Далее исходя из выбранных параметров, происходит связь с генератором сигнала, в котором задается частота и амплитуда измерения. Данная часть в программе показана на рисунках 16 и 17.



Рисунок 16 – Формирование измерительного сигнала



Рисунок 17 – Поддержание параметров сформированного сигнала

Следующий шаг заключается в измерении амплитуды напряжения и фазового сдвига в соответствии с выбранной конфигурацией. Данные значения сохраняются в массив данных для дальнейшего расчета (рисунок 18).



Рисунок 18 – Измерение параметров для расчета импеданса

После того как измерения первого цикла заканчиваются, пользователю выводится сообщение для смены конфигурации (рисунок 19).



Рисунок 19 – Проверка смены и выполнения циклов измерения

Измерения повторяются аналогично первому циклу. Когда все данные собраны происходит пересчет измеренных значений для построения зависимости мнимой части от действительной, а также сохранение всех значений в текстовом файле. Данная часть программы показана на рисунке 20.



Рисунок 20 – Расчет импеданса и построения графика

2.3 Апробация

Работа виртуального прибора «VI ImpSpec» была протестирована на двух элементарных *RC*-цепях. Выбор именно такой цепи для проверки прибора исходит из наиболее вероятных конфигураций мемристивных структур на основе бинарных оксидов металлов, как описано в подразделе 1.4.

На рисунке 21 представлены расчетный и измеренный спектры импеданса для параллельной RC-цепи с $R_1 = 500$ кОм и $C_1 = 45.7$ пФ.



Рисунок 21 – Тестирование программы на *RC*-цепи. На вставке 1 изображена моделируемая схема, где *R*₁ = 500 кОм, *C*₁ = 45.7 пФ

Также для проверки была измерена схема (вставка 1 рисунка 21) с двумя включёнными последовательно *RC*-цепями, где R_1 , $R_2 = 500$ кОм, $C_1 = 3.14$ нФ, $C_2 = 80$ пФ. Результатами на рисунке 22.



Рисунок 22 – Тестирование программы с двумя включёнными последовательно *RC*-цепями. На вставке 1 изображена схема измерения, где *R*₁, *R*₂ = 500 кОм, *C*₁ = 3.14 нФ, C₂ = 80 пФ

2.4 Выводы

В данной главе подробно рассмотрена электрическая схема для измерения импеданса методом преобразования тока в напряжения *I-V*. Исходя из работы схемы разработан и протестирован виртуальный прибор «VI ImpSpec».

Основной принцип измерения по методу преобразования тока в напряжения *I-V* заключается в том, что подбирается резистор с номиналом, согласующийся с сопротивлением мемристивной структуры. Далее на основе номинала резистора и падения напряжения на нем рассчитывается ток в цепи, который позволяет рассчитать комплексное сопротивление исследуемого образца на разных частотах.

Программа была разработана в среде LabVIEW. Принцип работы программы заключается в запросе от пользователя параметров измерения и выбора конфигурации схемы, после чего происходит формирование подаваемого сигнала и измерение необходимых параметров. Измерение проходит в двух циклах, а именно с подключением осциллографа PXI-5124 к резистору в одном цикле и исследуемому образцу – в другом. После измерения двух циклов идет расчет параметров и построение спектра импеданса.

Исходя из информации из независимых источников [9–15] установлено, что исследуемые нами образцы имеют эквивалентные схемы, подобные *RC*-цепям. Поэтому для тестирования были выбраны схемы с одной параллельной *RC*-цепью и двумя последовательно включенными параллельными *RC*-цепями. Виртуальный прибор успешно измерил спектры импеданса заданных цепей.

3 Применение метода импедансной спектроскопии для изучения мемристивных структур

3.1 Измерение импедансных спектров

Электрофизические свойства исследуемых структур изучались с помощью автоматизированного измерительного комплекса сбора и обработки данных Cascade Microtech MPS 150 [16]. Аппаратная часть комплекса состояла платформы PXI И модульных приборов ИЗ модульной разного осциллограф с функционального назначения: высоким разрешением, генератор сигналов произвольной формы, цифровой генератор-анализатор сигналов, цифровой мультиметр, программируемый источник питания, матричный коммутатор. При измерении импедансных спектров Zr-подложка заземлялась, а гармонический сигнал различной частоты и амплитуды (50-500 мВ) подавался на Аи-контакт (рисунок 23).



Рисунок 23 – Установка мемристивной структуры

3.2 Исследование мемристивной Zr/ZrO₂/Au структуры

Структура Zr/ZrO₂/Au с толщиной слоя ZrO₂ 1.7 мкм характеризуется большими значениями сопротивления в высокоомном состоянии при

постоянном сигнале в сравнении со структурой Ti/TiO₂/Au [17, 18]. Это накладывает ограничения на порядок измеряемых токов, что требует сравнимого сопротивления (> 10–100 МОм) последовательно подключённого резистора для согласования измерения. Возможности используемого измерительного оборудования не дали возможность зарегистрировать импеданс структуры Zr/ZrO₂/Au в состоянии с высоким сопротивлением.

Стоит отметить, что если в случае с тестированием программы резистор для согласования выбирался в рамках порядка изменения номинала, чем в *RC*-цепи, то для измерений мемристивных структур их сопротивления при постоянном сигнале были соизмеримы. Поэтому далее в приведенных графиках сопротивления резисторов согласования не уточнено.

На рисунке, показан импедансный спектр структуры в низкоомном состоянии с $R_{LRS} = 34$ Ом при постоянном сигнале с высокочастотным (> 400 кГц) плечом. Наличие такого плеча свидетельству о наличии, как минимум, двух ёмкостных составляющих в эквивалентной схеме.



Рисунок 24 – Годограф импеданса мемристивной Zr/ZrO₂/Au структуры в состоянии с сопротивлением структуры 34 Ом

Спектр со схожей интерпретацией эквивалентной схемы показан на рисунке 25 для резистивного состояния с R_{LRS} = 425 Ом. В данном случае наиболее точное описание экспериментальных данных реализуется эквивалентной схемой с двумя участками параллельных *RC*-цепей, где R_1 = 100 Ом и R_2 = 380 Ом (рисунок 25). При этом более высокочастотная ёмкостная составляющая является доминирующей в сравнении с низкочастотной.



Рисунок 25 – Годограф импеданса мемристивной Zr/ZrO₂/Au структуры в состоянии с сопротивлением структуры 430 Ом

На рисунке 26 приведён импедансный спектр для случая низкоомного состояния ($R_{LRS} = 150 \text{ Om}$), по своей форме близкий к спектру эквивалентной с последовательными *RC*-цепями. Сложная схемы структура спектра подтверждается расчётной зависимостью мнимой части комплексного сопротивления от действительной для простейшей параллельной RC-цепи с *R* = 150 Ом $C = 1 \text{ H}\Phi$. изображённой 26. И на рисунке

Другим свидетельством более сложной эквивалентной схемы замещения является наличие высокочастотного плеча на участке Re *Z* < 0. Оно может быть связано с процессом диффузии и переноса заряда во время синтеза мемристивной структуры [18].



Рисунок 26 – Годограф импеданса мемристивной Zr/ZrO₂/Au структуры в состоянии с сопротивлением структуры 150 Ом и расчетный спектр для простейшей параллельной *RC*-цепи с *R* = 150 Ом и *C* = 1 нФ

Кроме того, для рассматриваемой структуры был измерен спектр, характеризующиеся спиральным характером в высокочастотной (> 1 МГц) области, в низкоомном состоянии с $R_{LRS} = 2.2$ кОм (27). В научной литературе [12, 14, 18–21] подобный характер спектров импеданса связывается с тем, что в структуре присутствует также и индуктивная составляющая. Математическая модель и физическое обоснование наблюдаемого эффекта являются достаточно комплексными для рассмотрения в рамках данной работы с учётом сформулированной темы. Однако, накопленный материал может являться качественной основой для дальнейшего развития работы.



Рисунок 27 – Годограф (а) и спектр (б) импеданса мемристивной структуры Zr/ZrO₂/Au в состоянии с сопротивлением структуры 2.2 кОм

Еще один спектр, характеризующиеся спиральным характером, был измерен в низкоомном состоянии с $R_{LRS} = 31$ Ом ().



Рисунок 28 – Годограф (а) и спектр (б) импеданса мемристивной Zr/ZrO₂/Au структуры в состоянии с сопротивлением структуры 31 Ом

3.3 Выводы

Методом импедансной спектроскопии получены спектры мемристивных структур Zr/ZrO₂/Au в различных резистивных состояниях.

Для структуры Zr/ZrO₂/Au представлен ряд спектров для широкого диапазона состояний с низким сопротивлением. Показано, что при разном сопротивлении под воздействием постоянного сигнала наблюдается различная структура эквивалентных схем, наиболее качественно описывающих экспериментальные данные.

Так, наблюдая формирование плеч в траектории спектров можно предположить о последовательных или параллельных внутренних резистивноемкостных соединений в структуре в зависимости от направления образования плеча. Говоря о том, что плечо высокочастотной области формируется на участке Re Z < 0 или наблюдается спиралевидная траектория спектра импеданса, можно подтвердить наличие индуктивных составляющих в структурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения магистерской диссертации составлен литературный обзор о импедансной спектроскопии, разработан виртуальный прибор «VI ImpSpec» на базе оборудования National Instruments, а также исследованы мемристивные структуры на основе Ti/TiO₂/Au и Zr/ZrO₂/Au.

В литературном обзоре показано, что основной принцип метода импедансной спектроскопии заключается в измерении и анализе полного сопротивления в заданном диапазоне частот переменного сигнала. Существуют различные схемы измерения, которые отличаются точностью, диапазоном частот, настройкой. Также показано, что импедансная спектроскопия является важным методом исследования мемристивных структур, которая позволяет изучать их характеристические свойства.

Принцип работы используемой схемы *I-V* метода для измерения импедансного спектра заключается в вычислении тока в цепи, на основе чего проводится расчет полного сопротивления исследуемого образца по закону Ома.

Исходя из выбранной схемы разработан виртуальный прибор «VI ImpSpec». Принцип работы программы заключается в измерении параметров для расчета мнимой и действительной составляющих полного сопротивления. Измерение проходит в двух циклах, а именно в измерении падения напряжения и сдвига фаз на резисторе в одном цикле и падении напряжения на исследуемом образце – в другом.

С использованием виртуального прибора «VI ImpSpec» получены спектры импеданса мемристивных структур Zr/ZrO₂/Au. Для структуры Zr/ZrO₂/Au измерен ряд спектров во множестве низкоомных резистивных состояний. Предложены эквивалентные схемы замещения структуры для представленных спектров с различными конфигурациями *R*-, *C*- и *L*-элементов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Kanoun O. Impedance Spectroscopy / O. Kanoun. – Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2018. – 204 p.

2 Импедансная спектроскопия: теория и применение : учеб. пособие / [Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова ; под общ. ред. Е. С. Буяновой] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд.-во Урал. ун-та, 2017. — 156 с.

3 Barsoukov E. Electrical Structure of Biological Cells and Tissues: impedance spectroscopy, stereology, and singular perturbation theory / E. Barsoukov, J.R. Macdonald. – John Wiley & Sons, Inc., 2018. – 540 p.

4 Импедансная спектроскопия электрохимических систем: задачи и упражнения [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / В.В. Пантелеева ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2024. – 5,11 Мб ; 129 с.

5 Дьяконов В.П. Измерительные приборы и массовые электронные измерения / В.П. Дьяконов В., А.А. Афонский. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2022. – 540 с.

6 The Impedance Measurement Handbook. A Guide to Measurement Technology and Techniques. – Agilent Technologies Co. Ltd., 2006. – 140 p.

7 Burnik U. Measuring impedance using an open-source instrumentation platform / U. Burnik, D. Krizaj, Z. Topcagic, M. Meza // The International Journal of Electrical Engineering & Education. – 2018. – Vol. 55. – №. 2. – P. 168–185.

8 Faktorová D. Implementation of the impedance spectroscopy using a modern microcontroller / D. Faktorová, M. Kuba, S. Pavlíková, P. Fabo // Procedia Structural Integrity. – 2023. – Vol. 43. – P. 288–293.

9 Dash C.S. Resistive switching and impedance characteristics of $M/TiO_{2-x}/TiO_2/M$ nano-ionic memristor / C.S. Dash, S. Sahoo, S.R.S. Prabaharan // Solid State Ionics. – 2018. – Vol. 324. – P. 218–225.

10 Мацукатова А.Н. Эффекты резистивного переключения в структурах на основе поли-п-ксилилена с наночастицами : автореф. дис. канд. хим. наук : 16.03.2023 / Мацукатова Анна Николаева. – Москва., 2023. – 23 с.

11 Gabbitas A. Resistive switching study on diffusive memristors using electrochemical impedance spectroscopy / A Gabbitas, D.P. Pattnaik, Z. Zhou,
P. Borisov //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2023. – Vol. 56. – №. 30. –
P. 305102.

12 Bou A. Impedance spectroscopy dynamics of biological neural elements: from memristors to neurons and synapses / A. Bou, J. Bisquert // The Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – Vol. 125. – №. 35. – P. 9934–9949.

13 Manouras V. Technology agnostic frequency characterization methodology for memristors / V. Manouras, S. Stathopoulos, A. Serb, T. Prodromakis // Scientific Reports. -2021. - Vol. 11. - No. 1. - P. 20599.

14 Berruet M. Physical model for the current-voltage hysteresis and impedance of halide perovskite memristors / M. Berruet, J. C. Pérez-Martínez, B. Romero, C. Gonzales, M. Al-abdullah, A. Guerrero, J. Bisquert //ACS Energy Letters. -2022. -Vol. 7. $-N_{\odot}$. 3. -P. 1214–1222.

15. Bisquert J. Hysteresis in memristors produces conduction inductance and conduction capacitance effects / J. Bisquert, J. B. Roldán, E. Miranda // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26. – P. 13804–13813.

16 Gryaznov A.O. Automatized complex for measuring the electrical properties of MIM structures / A. O. Gryaznov, I. B. Dorosheva, A. S. Vokhmintsev, R. V. Kamalov and I. A. Weinstein // International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). – 2016. – P. 1–4

16 Vokhmintsev A. Quantum conductors formation and resistive switching memory effects in zirconia nanotubes / Vokhmintsev, I. Petrenyov, R. Kamalov, I.A. Weinstein // Nanotechnology. – 2022. – Vol. 33. – P.075208.

17 Dorosheva I. B. Oxide layer thickness effects on the resistance switching characteristics of Ti/TiO₂-NT/Au structure // I.B. Dorosheva, A.S. Vokhmintsev, R.V. Kamalov, A.O. Gryaznov, I.A. Weinstein // Ural Symposium on Biomedical

Engineering, Radioelectronics and Information Technology, USBEREIT 2018. – 2018. – P. 279–282.

18 He Y. Theoretical analysis of relative diffusion impedance in finite layer: Spiral-shaped Nyquist plots in electrochemical impedance spectroscopy / Y. He //AIP Advances. – 2022. – Vol. 12. – P.115203.

19 Cao C.N. On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady-state — I. One state variable besides electrode potential / C.N. Cao // Electrochimica Acta. – 1990. – Vol. 35. – P. 831–836.

20 Ghahremanirad E. Inductive loop in the impedance response of perovskite solar cells explained by surface polarization model / E. Ghahremanirad, A. Bou, S. Olyaee, J. Bisquert // The journal of physical chemistry letters. – 2017. – Vol. 8. – P. 1402–1406.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)



