

نویسندگان

عبدالحمید هاتفی مهر جردی^۱
 نفیسه هاشمیان کاخکی^۲
 سید مصطفی میر حسینی سر جمع^۳
 صدیقه صادق حسینی^۴

M_khaninoor@yahoo.com

استفاده از روش میکروسکوپی امپدانس روبشی در مطالعه نانو ساختارها



چکیده

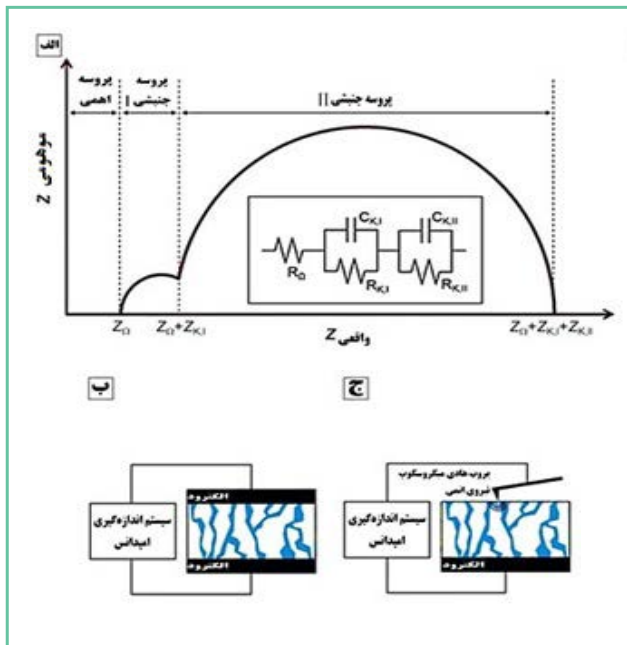
میکروسکوپ امپدانس روبشی^۶ تلفیقی از میکروسکوپ پروبی روبشی^۷ با پروب رسانا و طیف‌سنج امپدانس^۸ است. در میکروسکوپ پروبی روبشی، پروب به صورت نانومتری به سطح نمونه نزدیک و تصاویر توپوگرافی و سه بعدی با قدرت تفکیک اتمی از سطح نمونه تهیه می‌شود. به طور معمول در میکروسکوپ‌های پروبی روبشی زمانی که نیاز به ایجاد اختلاف پتانسیل بین سطح نمونه و پروب باشد، از جریان و ولتاژ مستقیم (dc) استفاده می‌شود اما در میکروسکوپ امپدانس روبشی به علت محاسبه امپدانس، از جریان متناوب (ac) استفاده می‌شود. به بیان دقیق‌تر، میکروسکوپ امپدانس روبشی، روشی براساس میکروسکوپی پروبی روبشی برای تهیه تصویر کمی از خواص جریان متناوب است.

واژه‌های کلیدی

میکروسکوپ پروبی روبشی، پروب رسانا، طیف‌سنجی امپدانس، تفکیک اتمی.

از زمان اختراع میکروسکوپ نیروی اتمی^۹ توسط بینینگ^{۱۰} و همکارانش [۲و۱]، تاکنون روش‌های متعددی بر مبنای میکروسکوپی پروبی روبشی به عنوان ابزار پایه در زیست‌شناسی و نانوزیست فناوری تکامل یافته‌اند. روش‌هایی نظیر میکروسکوپی امپدانس روبشی [۳]، میکروسکوپی الکتروشیمیایی روبشی^{۱۱} [۴]، و میکروسکوپی نیروی الکترواستاتیکی^{۱۲} [۶] امکان مطالعه رفتار الکتریکی مواد مختلف در مقیاس نانو به خصوص زیست‌ملکول‌ها در محیط فیزیولوژیکی اصلی را فراهم می‌سازند. در این مقاله، بر دستیابی به اطلاعات امپدانس در مقیاس نانو با استفاده از میکروسکوپی نیروی اتمی اشاره شده است. طیف‌نگاری امپدانس مبتنی بر روش AFM، با به‌کارگیری سوزن هادی AFM به عنوان الکتروود متحرک، اطلاعات امپدانس موضعی در مقیاس نانو را برای پدیده‌های الکتریکی، الکتروشیمیایی و دی‌الکتریک‌ها فراهم می‌سازد تا پاسخ جریان به صورت تابعی از زمان و فرکانس در شرایط کنترل‌شده آشکارسازی شود. در این جا اصول اندازه‌گیری امپدانس مبتنی بر روش AFM، به صورت مختصر بررسی و سپس مثال‌هایی از کاربردهای متنوع این روش در مواردی نظیر پیل‌های سوختی، باتری‌های یون - لیتیوم، زیست غشاهای نورفعال، پوشش‌های پلیمری و اکسیدهای نیمه‌هادی ذکر می‌شود.

اهمی، فرآیند جنبشی I و فرآیند جنبشی II است. $R_{K,II}$ ، R_{Ω} ، $R_{K,I}$ ، C_{Ω} ، $C_{K,I}$ ، $C_{K,II}$ به ترتیب مقاومتها و خازنهای درگیر فرآیند اهمی، فرآیند سینتیکی I و فرآیند سینتیکی II در مدار معادل هستند (شکل (۱-ج)).



شکل ۱: میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) مبتنی بر اندازه‌گیری‌های امپدانس. (الف) نمای نمونه‌ای از طیف امپدانس متداول. این طیف امپدانس دو کمان نیم‌دایره‌ای جدا از هم را نشان می‌دهد که هرکدام از آن‌ها را اغلب می‌توان به پدیده‌های فیزیکی ویژه (نظیر یک واکنش الکتروشیمیایی) یا اشکال ریزساختار (نظیر فصول مشترک یا مرزهای دانه‌ای) در ماده نسبت داد. شکل داخلی نشان‌دهنده مدار معادل طیف امپدانس است. (ب) اندازه‌گیری امپدانس دو الکتروود و (ج) اندازه‌گیری امپدانس مبتنی بر AFM را نشان می‌دهد. امپدانس بین یک پروب موضعی (نوک AFM) و الکتروود توده‌ای اندازه گرفته می‌شود. [۷]

اندازه‌گیری‌های امپدانس موضعی

به روشی کاملاً مشابه با اندازه‌گیری‌های امپدانس ماکروسکوپی، اندازه‌گیری‌های امپدانس مبتنی بر AFM می‌تواند به دور روش صورت گیرد. نوک AFM می‌تواند به‌عنوان پروب جریان میکروسکوپی مشابه با جریان ماکروسکوپی مورد استفاده قرار گیرد. این رویکرد به‌عنوان اندازه‌گیری امپدانس AFM تماسی (یا میکروسکوپی نانوامپدانس) در نظر گرفته می‌شود. در این مورد، یک ساز و کار متداول آشکارسازی نیرو به‌منظور ردیابی توپوگرافی سطح و آشکارسازی جریان به‌منظور اندازه‌گیری‌های امپدانس به کار گرفته می‌شود. نوک AFM می‌تواند به‌عنوان یک پروب متحرک ولتاژ با استفاده از آشکارسازی نیروی الکترواستاتیک به روش غیرتماسی (طیف‌نگاری امپدانس روبشی) به کار گرفته شود. در این مورد، سهم مقاومت تماس سطح با نوک نسبت به اندازه‌گیری‌های امپدانس به حداقل می‌رسد. در هر دو مورد خواصی که می‌تواند نشان داده شود، به‌صورت طیف‌های نقطه‌ای یا تصاویر است؛ زیرا میکروسکوپی غیرامپدانسی قابلیت نقشه‌برداری از امپدانس را در دو بعد با توان

اصول امپدانس

امپدانس یا مقاومت ظاهری الکتریکی، مقدار مقاومتی است که تحت یک اختلاف پتانسیل با فرکانس‌های مختلف در برابر جریان الکتریکی ظاهر می‌شود. امپدانس که با نماد Z نمایش داده می‌شود دارای دو جزء حقیقی^{۱۳} یا مقاومتی (Z' یا Z_{re}) و جزء موهومی^{۱۴} یا خازنی (Z'' یا Z_{im}) است که بنابر قانون اهم از نسبت ولتاژ به جریان به‌دست می‌آید.

امپدانس به‌صورت نسبتی از ولتاژ اعمالی اغتشاش‌کننده سینوسی (معادله (۱)) و پاسخ جریان حاصل از سیستم براساس معادله (۲)، مشخص می‌شود که در آن:

$V(t)$ و $I(t)$ به ترتیب پتانسیل و جریان در زمان t ، (V_0) و (I_0) بزرگی سیگنال‌های ولتاژ و جریان، (ω) فرکانس زاویه‌ای و (φ) زاویه فاز^{۱۵} (زاویه تأخیری بین ولتاژ اعمال شده و جریان حاصله) است.

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

با اندازه‌گیری امپدانس یک سیستم در دامنه‌ای از فرکانس‌ها، طیف امپدانس بدست می‌آید که این امر می‌تواند به روش‌های مختلفی نمایش داده شود. یکی از روش‌های نمایش، ترسیم نایکوئیست^{۱۶} است که در آن (Z_{im}) برحسب (Z_{re}) برای مقادیر مختلفی از (ω) رسم می‌شود. به‌وسیله مدل‌های رسم شده در ترسیم بُد^{۱۷} یعنی لگاریتم بزرگی^{۱۸} (Z_0) و زاویه فاز^{۱۹} (φ) امپدانس بر حسب لگاریتم فرکانس زاویه‌ای $(\log \omega)$ امکان تشخیص زمان‌های استراحت یک سیستم فراهم می‌شود. این زمان‌های استراحت می‌تواند مربوط به فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی متعددی شامل انتقال یون، انتقال بار و نفوذ باشد. نمایی از طیف امپدانس نوعی (به فرم نایکوئیست) که در شکل (۱-الف) ارائه شده، شامل چندین کمان نیم‌دایره‌ای شاخص است که به‌طور معمول هرکدام از آن‌ها می‌توانند به پدیده‌های فیزیکی مجزایی در ماده یا سیستم مورد مطالعه مربوط باشد. در اندازه‌گیری‌های امپدانس نوعی، یک اغتشاش ولتاژ سینوسی از طریق دو الکتروود متصل به نمونه اعمال می‌شود و پاسخ جریان سینوسی حاصل اندازه گرفته می‌شود (شکل (۱-ب)). به‌دلیل به‌کارگیری الکتروودهای توده‌ای^{۲۰} در اندازه‌گیری‌های متداول امپدانس، این روش نتایج میانگینی از سیستم ایجاد می‌کند. در ادامه مشاهده خواهید کرد، به دلیل توسعه سریع روش‌های پروبی روبشی، امکان تلفیق قابلیت‌های AFM با اندازه‌گیری امپدانس وجود دارد تا دست‌یابی به اندازه‌گیری‌های امپدانس سطوح با توان تفکیک بالا امکان‌پذیر شود. با گسترش قابل توجه مقاومت در نقطه تماس نوک AFM با نمونه، اطلاعاتی در مورد ویژگی‌های موضعی که با خطوط نیم‌کروی نشان داده شده، حاصل می‌شود. به ترتیب اجزاء حقیقی و موهومی امپدانس یک سیستم، Z_{re} و Z_{im} به ترتیب امپدانس درگیر فرآیند

دستیابی به تصاویر امیدانس الکترو شیمیایی با توان تفکیک فضایی را می‌دهد.

شکل (۲) مجموعه‌ای از تصاویر AFM امیدانسی در فرکانس ثابت را از یک غشاء الکترولیت نافیونی نشان می‌دهد. تصاویر پاسخ امیدانس را از غشاء خشک با همان ناحیه از غشاء، هنگامی که مرطوب شده، مقایسه می‌کنند. سطح آب‌گیری الکترولیت نافیون به‌طور چشمگیری بر غلظت پروتون حلال‌پوشی شده ($H_3O^+ \cdot nH_2O$) و هدایت اثر می‌گذارد. این موضوع به سرعت از روی تصاویر AFM امیدانسی مشخص می‌شود، به طوری که تغییر شدیدی در پاسخ امیدانس مشاهده می‌شود. همچنین با تصاویر امیدانس نافیون در شکل (۲) می‌توان نواحی چند صد نانومتری آب‌دوست (مناطق روشن‌تر) و آب‌گریز (مناطق تیره‌تر) را شناسایی نمود. این نتایج بیانگر یک کاهش کلی در امیدانس و یک گسترش نواحی کم امیدانس با افزایش آب‌پوشی، در مقایسه با اطلاعات کنونی در مورد رفتار نافیون است.

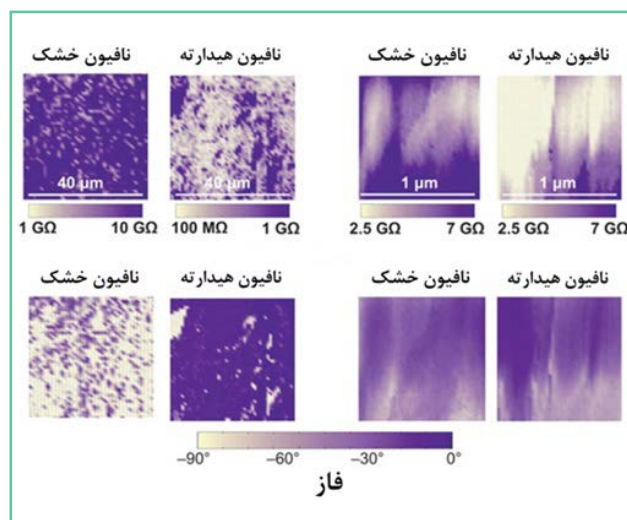
با پیشرفت روش، چندین گروه تحقیقاتی دیگر، هدایت پروتون در غشاهای نافیونی را با بکارگیری امیدانس (ac) و نیز نقشه‌برداری از جریان، در وضوح فضایی حتی بالاتر بررسی کردند. بوسیان و همکارانش گزارش کردند که کسر بزرگی از کانال‌های هدایت‌گر در یک غشای نافیون معمولی، به علت محدودیت قابلیت اتصال حوزه‌های آب‌دوست و عدم دسترسی به کاتالیزور، غیرفعال هستند [۱۰]. الکساندروف و همکارانش دریافتند که کسر بزرگی از درگاه‌های کانالی همان تعداد از پروتون‌ها در واحد زمان را عبور می‌دهند که وجود یک اندازه حفره و ساختار بهینه برای اتصال مؤثر شبکه کانال یونی پیشنهاد شد [۱۱]. آنها در کار بعدی خود، قابلیت اتصال مسیرهای آب‌دوست و رفتار دینامیک آنها را با استفاده از نقشه‌برداری هدایتی با تفکیک زمانی مورد بررسی قرار دادند [۱۲]. همچنین مطالعات نشان داد که توزیع هدایت یونی موضعی با رطوبت نسبی، با افزایش نمایی پیک و پهنا در نصف راه، از یک تابع گوسین پیروی می‌کند. در کار دیگری، تغییرات میکروسکوپی چشمگیری در شبکه‌های کانال یونی در حین مطالعات فرسودگی مشاهده و پیشنهاد جهت‌گیری مجدد کانال‌های یونی نزدیک به سطح غشا مطرح شد [۱۳]. در پژوهش دیگری به ارتباط بین نواحی با هدایت ناچیز و مقاومت انتقال جرم فصل مشترک پی برده شد و در راستای کمک به درک خواص انتقالی در غشاء برای مدیریت آب و بازدهی پیل سوختی رابطه مهمی برقرار گردید [۱۴]. کاربردها و بینش‌ها نسبت به طیف‌نگاری امیدانس AFM به‌وسیله توسعه اندازه‌گیری‌ها به محیط‌های کنترل‌شده، به‌ویژه در دماهای بالاتر می‌تواند افزایش بیشتری داشته باشد. هانسن^{۲۱} و همکاران [۱۵ و ۱۶] تصاویر توپوگرافی، تصاویر هدایت‌پذیری و طیف‌های امیدانس را روی میکروالکترودهای طلای رسوب‌گذاری شده بر سرامیک با ساختار بلورین زیرکونیوم دی‌اکسید پایدار شده به‌وسیله ایتريوم اکسید (YSZ) از دمای محیط تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آوردند.

تفکیک زیر ۱۰۰ nm دارد. این قابلیت شگفت‌انگیز با چالش‌هایی همراه است: محدودیت‌های مربوط به سرعت در به‌دست آوردن طیف در هر نقطه و عدم قطعیت‌ها در ناحیه تماس سطح نمونه با نوک. با این وجود، در موارد متعددی، نتایج می‌تواند تفسیر شود تا اطلاعات نیمه کمی بدست آید.

● مثال‌های کاربردی در رابطه با میکروسکوپ امیدانس روبشی

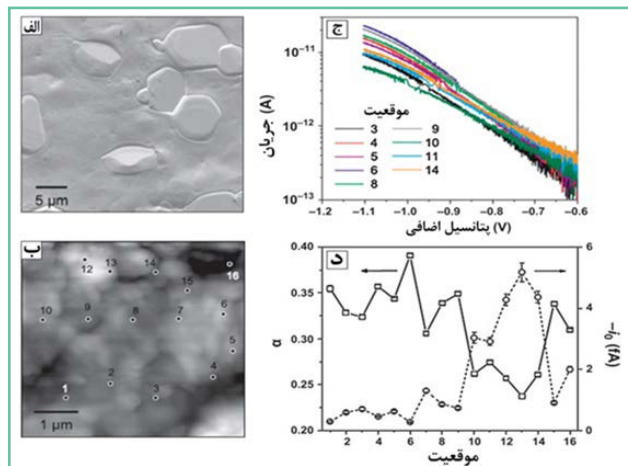
● پیل‌های سوختی

أهیره و همکارانش [۸] به کمک AFM امیدانسی از غشاء نافیونی تصویربرداری کردند تا مکان‌های آب‌گریز نسبت به حوزه‌های فعال یونی با وضوح فضایی زیر ۱۰۰ nm متمایز شوند. نافیون یک الکترولیت بسیار متداول در پیل‌های سوختی است. خواص هدایت ماکروسکوپی آن به شدت وابسته به توزیع کانال‌های هدایت‌کننده یونی آب‌دوست در درون یک بافت آب‌گریز است. اعمال یک نیروی محرکه جریان مستقیم به سوزن AFM با پوشش پلاتین، منجر به انجام یک واکنش فارادی انتقال بار از غشاء، ترکیب پروتون‌ها با اکسیژن هوا و تشکیل آب می‌شود. اساساً سوزن AFM با پوشش پلاتین در تماس با غشاء الکترولیت، نقش یک کاتد ریز و متحرک پیل سوختی را بازی می‌کند. انتقال سوزن AFM از سطح غشاء الکترولیت با ردیابی واکنش انتقال بار فارادی، اجازه



شکل ۲: تصاویر مدول امیدانس (ردیف بالا) و فاز امیدانس (ردیف پایین) از یک غشای الکترولیت نافیون. مجموعه‌های تصویری در سمت چپ، پاسخ امیدانس را در شرایط خشک (صفر درصد رطوبت نسبی) با شرایط رطوبت معمولی (۳۰ درصد رطوبت نسبی) برای ناحیه $40 \times 40 \mu m^2$ از غشاء نافیونی مقایسه می‌کنند. مجموعه‌های تصویری در سمت راست، پاسخ امیدانس را در شرایط خشک با شرایط رطوبت معمولی برای ناحیه $1 \times 1 \mu m^2$ از غشاء نافیونی مقایسه می‌کنند. تصاویر در فرکانس ۱ Hz با یک ولتاژ متناوب mV ۳۰ و مستقیم کاتدی ۰/۴ V بدست آمدند. همچنان‌که از تصاویر امیدانس مشخص می‌شود، سطح آب‌پوشی الکترولیت نافیونی تأثیر قابل توجهی بر غلظت H_3O^+ و هدایت یونی می‌گذارد. تغییر در تصاویر $1 \mu m^2$ واضح است، به‌طور مشابه به سبب نوسانات و تشکیل قوسی بین آب و نوک سوزن، بر محدودیت‌های روش می‌افزاید. [۹]

زیادی در شناخت و مطالعه باتری‌ها در اندازه‌های زیر میکرون از خود نشان می‌دهد. به‌عنوان مثال، از AFM هادی برای نشان دادن امکان تثبیت ژل V_2O_5 در یک غشاء متخلخل (اندازه حفرات حدود 200nm) به‌عنوان ماده کاتدی جدید با ظرفیت افزایش یافته، استفاده شده است [۱۸]. همچنین از سوزن‌های AFM هادی به‌عنوان میکروالکتروود برای بررسی رفتار حرکتی یون‌های Li^+ هنگام عمل شارژ/تخلیه به‌صورت درجا^{۲۳} و نیز مشاهده تغییرات مورفولوژی سطح استفاده شده است [۱۹]. چندین گروه تحقیقاتی روش‌های امپدانس AFM را برای تحقیق در مورد هدایت یونی موضعی در لایه‌های الکتrolیتی پلیمری شامل لیتیم تریفلات^{۲۴} حل شده در لایه‌های پلی‌اتیلن اکسید به‌کار بردند (شکل ۴).



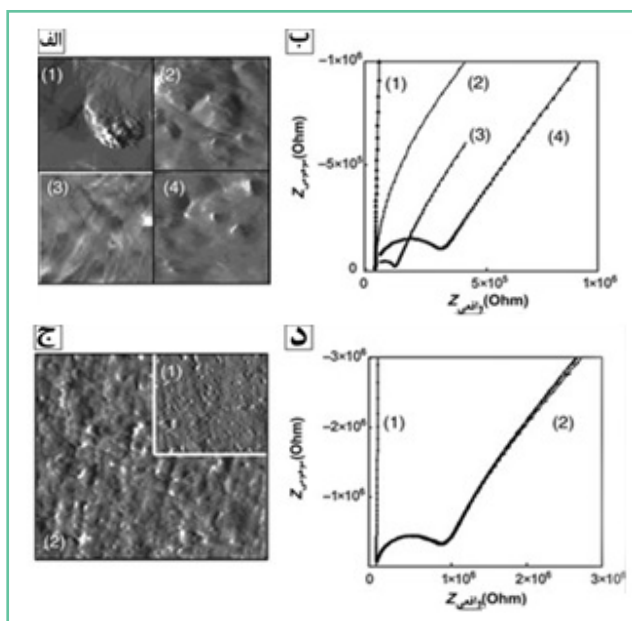
شکل ۳: طیف‌نگاری امپدانس (ac) موضعی برای بررسی سرعت احیای اکسیژن در سیستم Pt/CsHSO₄. (الف) میکروگراف الکترونی روبشی از سطح Pt/CsHSO₄ که پس از آزمایش الکتروشیمیایی تهیه شده است. (ب) روبش توپوگرافی سطح CsHSO₄ چند بلوری که در دمای تقریبی 150°C در هوای نمناک (حدود 0.3% اتمسفر آب) بدست آمده است. (ج) منحنی نیمه لگاریتمی ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (شاخه کاتدی) با سرعت پیمایش 25mV/s برای انتخابی از سطح Pt/CsHSO₄ که در شکل (ب) نشان داده شده است. (د) ضریب تبادل، α و جریان تبادل، i_0 ، به‌صورت تابعی از موقعیت مکانی رسم شده است. کمیتها از برازش ناحیه خطی هر منحنی در (الف) با معادله تافل استخراج شده‌اند. در برخی از موارد، نوارهای خطی i_0 برای α کوچکتر از علائم مربوط به نقاط هستند. تغییرات فضایی عمده در سرعت احیای اکسیژن توسط α و i_0 ، نشان از تأثیر ویژگی‌های سطح در مقیاس نانو از الکتروولت چند بلوری بر سرعت‌های واکنش الکتروشیمیایی در سیستم Pt/CsHSO₄ دارد [۱۷].

لویی و همکارانش آنالیز سرعت احیای اکسیژن در فصل مشترک Pt/CsHSO₄ را در مقیاس نانو و دمای 150°C در محیط مرطوب با استفاده از امپدانس مبتنی بر AFM و ولتامتری چرخه‌ای انجام دادند [۱۷]. با استفاده از نتایج آن، احیای اکسیژن در فصل مشترک Pt/CsHSO₄ بدون اثرات میانگین فضایی مورد بررسی قرار گرفت که بدین ترتیب امکان جداسازی چندین فرآیندی که در اندازه‌گیری‌های ماکرومقیاس متداول از پیچیدگی زیادی برخوردار بودند، فراهم گردید (شکل ۳). مشخصه‌های جریان - ولتاژ فصل مشترک Pt/CsHSO₄ در نقاط متعدد سطح الکتروولت نشان‌دهنده وابستگی سرعت احیای اکسیژن با تغییرات مکانی است. ضرایب تبادل برای انتقال بار از 0.1 تا 0.6 تغییر کرد و جریان‌های تبادل با گستره 5 درجه بزرگی استخراج شد. تغییر اساسی در این عوامل با تغییرات مکانی، نشان‌دهنده ناهمگنی در مقیاس نانو در سطح و تأثیر آن روی سرعت‌های واکنش الکتروشیمیایی در سیستم Pt/CsHSO₄ است.

مثال‌های فوق نشان می‌دهند که چگونه امپدانس مبتنی بر AFM، امکان مطالعات نیمه‌کمی و گسترده از واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصول مشترک در مقیاس نانو را فراهم می‌سازد.

● باتری‌های یون لیتیم

نوک سوزن AFM هادی به‌عنوان میکروالکتروود، قابلیت



شکل ۴: اندازه‌گیری‌های امپدانس با استفاده از AFM روی لایه‌های الکتrolیتی پلیمری. (الف) تصاویر AFM از لایه‌های الکتrolیتی پلیمری شامل لیتیم تریفلات حل شده در لایه‌های پلی‌اتیلن اکسید (PEO) در چهار موقعیت متفاوت در نمونه. (ب) نمودارهای امپدانس متناظر برای تصاویر قبلی. (ج) تصاویر AFM از یک غشاء پلی‌کربنات با پوشش PEO. نمودار ضمیمه گوشه راست، تصویری مقایسه‌ای از غشاء بدون پوشش است. (د) نمودارهای امپدانس متناظر با تصاویر (ج). منحنی‌های ۲ مربوط به چهار نقطه در تصویر (ج) است. اندازه‌گیری‌های امپدانس موضعی (ac)، ناهمگنی در هدایت^{۲۵} را نشان می‌دهد که می‌تواند به درجه تبلور و توزیع ناهمگن نمک هادی در طی رشد لایه مربوط باشد. ناحیه روبش برای تمام تصاویر (الف) $3/8 \times 3/8\ \mu\text{m}^2$ و تصویر (ب) $6/8 \times 6/8\ \mu\text{m}^2$ است [۱۹].

با استخراج اندازه‌گیری‌های امپدانس در مقیاس نانو، به‌طور واضح نواحی دارای هدایت یونی بالا و پایین متمایز می‌شوند. اخیراً نشان داده شده است که همبستگی بین توپوگرافی و فعالیت الکتروشیمیایی بیانگر یک سری عواملی است که منجر به ناهمگنی‌های فضایی شامل ضخامت مواد فعال باتری و موانع واکنش یون لیتیم نظیر فصل مشترک الکتروولت جامد^{۲۶} می‌شود (شکل ۵).

در شکل (۵)، نیمرخ عرضی ایجاد شده از خطوط زرد نشان‌دهنده افت جریان اطراف قسمت برآمده از نظر توپوگرافی

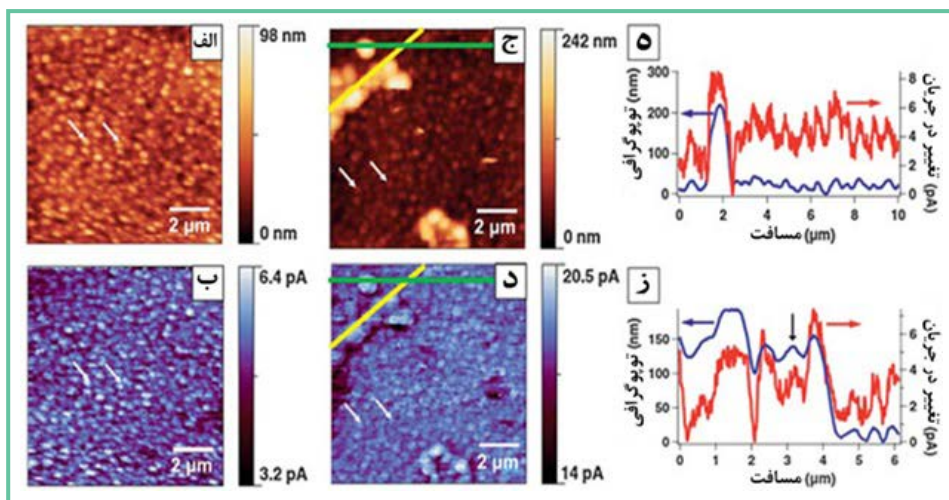
لایه می‌تواند حتی الکتروود زیرین را مسدود کند و برای الکتروود دسترسی به الکتروولیت را از بین ببرد. این اندازه‌گیری، تصویری در مقیاس نانو از تجزیه کاتالیستی الکتروولیت فراهم ساخت، به طوری که تشکیل فصل مشترک الکتروولیت جامد در نواحی اطراف الکتروود مشاهده شد که در هنگام واکنش با لیتیوم به سرعت رشد می‌کند.

● سیستم‌های انرژی بر پایه زیستی و پلاریزاسیون دی‌الکترونیک

تأمین انرژی از محیط زیست، توسط گروه‌های تحقیقاتی فعال در زمینه الکترونیک مولکولی، مشتمل بر الکترون فعال شده با نور، پیل‌های خورشیدی، حسگرهای شیمیایی و الکترونیک نوری در حال بررسی و توسعه هستند. با استفاده از روش امیدانس با اجزاء حقیقی و موهومی، خواص پیچیده‌ای مشابه ظرفیت خازنی، تابع دی‌الکترونیک و مقاومت الکتریکی به دست می‌آید. در مورد ترکیبات آلی و زیست‌ملکول‌ها، این مورد منجر به دستیابی به اطلاعاتی راجع به پلاریزاسیون مولکولی می‌شود. چالش‌های فراوانی در ردیابی فضایی پلاریزاسیون موضعی مولکولی وجود دارد. در مطالعات تک‌لایه‌ای، به دلیل کوچک بودن سیگنال‌ها در حدود آتوفاراد^{۲۷}، اهمیت ظرفیت خازنی دستگاهی بیشتر می‌شود. محققان با تلفیقی از پایدارسازی پیچشی^{۲۸} برای کنترل نیرو، و راهبرد جبران ظرفیت خازنی سرگردان^{۲۹}، توانستند بر این چالش‌ها غلبه کنند. با این کار، حساسیت را می‌توان تا ۵ درجه بزرگی^{۳۰} بهبود بخشید. هنگامی که با تحریک به وسیله نور تلفیق می‌شود، امکان اندازه‌گیری‌های جریان فوتونی^{۳۱} و آنالیز کمی قطبش‌پذیری تک‌لایه مولکولی در حالت برانگیخته را فراهم می‌سازد. اندازه‌گیری‌ها روی پروتئین‌های مهندسی شده فعال نوری^{۳۲} چیده شده^{۳۳} بر بسترهای الکتروودی هنگام تحریک نوری انجام گرفت. پروتئین‌های

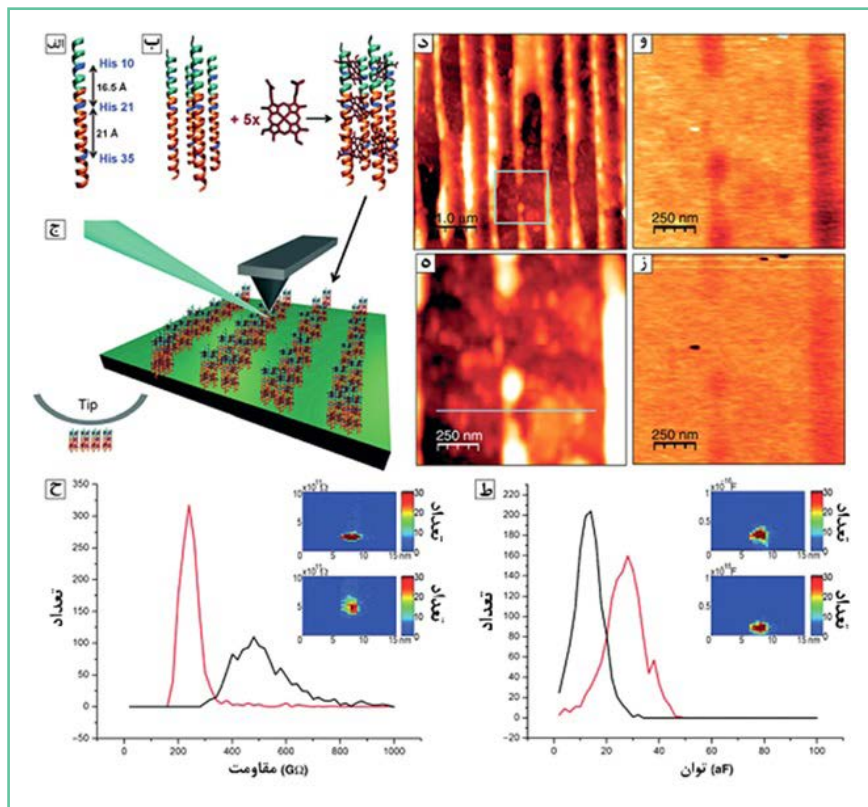
سنتری به گونه‌ای طراحی شدند که ماریچها به سبب برهم‌کنش‌های دوگانه‌دوست^{۳۴} روی بستر سوار و عمود بر بستر زیرین جهت‌گیری کنند. سپس امیدانس لایه‌های تک مولکولی اندازه‌گیری می‌شود. شکل (۶) این خواص را با ردیابی اجزای حقیقی و موهومی امیدانس، در حضور و غیاب نور مقایسه می‌کند. اختلاف در ظرفیت خازنی و لذا تابع دی‌الکترونیک به اشغال اربیتال مولکولی و عدم استقرار الکترون‌ها در حالت برانگیخته حامل مربوط می‌شود. این موارد، مؤلفه‌های اساسی مبتنی بر استفاده از انرژی

است که فصل مشترک الکتروولیت جامد را نشان می‌دهد که مانعی در برابر جریان یونی ایجاد می‌کند به طوری که قرار گرفتن لیتیوم در این نواحی را آهسته می‌سازد؛ در حالی که در سرعت‌های بالاتر باعث ورود یون‌های لیتیوم به نواحی برآمده می‌شود. در مجموع، نیمرخ‌های عرضی در راستای خط زرد نشان‌دهنده شکل‌های برآمده از نظر توپوگرافی است که الزاماً با افزایش جریان وابستگی ندارد. موارد نشان داده شده با فلش مشکی دارای بلندی همانند ساختارهای برآمده دیگر است، اما جریان منطبق با زمینه پیشنهاد می‌کند که رشد لایه در نهایت می‌تواند الکتروود قلع زیرین را بپوشاند و جلوی دسترسی الکتروولیت به الکتروود را بگیرد. به این ترتیب تصویری در مقیاس نانو از تجزیه کاتالیستی الکتروولیت فراهم شد، به طوری که تشکیل فصل مشترک الکتروولیت جامد در نواحی اطراف الکتروود مشاهده شد که در هنگام واکنش با لیتیوم به سرعت رشد می‌کند، دو فلش سفید در شکل‌های (۵-الف) تا (۵-د) بیانگر ساختارهای یکسان روی لایه به‌منظور بررسی همان منطقه روبش است [۲۰]. شکل‌های (۵-ه) و (۵-و) به ترتیب نیمرخ‌های عرضی در امتداد خطوط سبز و زرد را نشان می‌دهد. شکل‌های (۵-ج) و (۵-د) افت جریان اطراف ساختار با توپوگرافی برآمده را نشان می‌دهد. این افت جریان، تشکیل فصل مشترک الکتروولیت جامد را نشان می‌دهد که مانعی در برابر جریان یونی ایجاد می‌کند و قرارگیری لیتیوم در این نواحی را با کندی مواجه می‌سازد، در حالی که یون‌های لیتیوم را وادار به ورود به نواحی برآمده در سرعت بالاتر می‌کند. در مجموع، نیمرخ‌های عرضی در شکل (۵-و) در امتداد خط زرد و در شکل (۵-د) نشان می‌دهد که ساختارهای با توپوگرافی برآمده لزوماً به افزایش جریان وابسته نیست. ساختار نشان داده شده با پیکان مشکی دارای ارتفاعی مشابه با دیگر ساختارهای برآمده است، اما جریان مشابه با زمینه، نشانگر آن است که رشد



شکل ۵: اندازه‌گیری‌های نانو مقیاس هدایت یونی در لایه نازک قلع قرارگرفته روی لایه نازک مس روی شیشه. (الف و ج) تصاویر توپوگرافی و (ب و د) جریان (dc) از لایه نازک قلع با ضخامت ۶۰ nm رسوب‌گذاری شده بر لایه نازک مس با ضخامت ۶۰ nm روی شیشه (الف و ب) قبل از واکنش با لیتیوم و (ج و د) پس از واکنش با لیتیوم با اعمال جریان $24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ را نشان می‌دهند. نیمرخ‌های عرضی استخراج شده به‌طور متوسط مربوط به هشت نقطه عرضی از (ج) و (د) برای (ه) خط سبز و برای (ز) خط زرد را نشان می‌دهد [۲۰].

سینتیک واکنش الکتروشیمیایی محدود می‌شود. این الگودهی فلزی به کمک واکنش‌های الکتروشیمیایی در یک هادی یونی حالت جامد، که برای اولین بار در متون گزارش شده‌است، به علت مزایایی از قبیل تک مرحله‌ای بودن، خروجی بالا و ساخت سطوح بزرگ، در بسیاری از نانو طراحی‌ها و کاربردهای صنعتی، پتانسیل زیادی دارد [۲۲]. در آزمایشی دیگر [۲۳] اندازه‌گیری‌های امپدانس نانو مقیاس روی شیشه‌های هادی فسفات بر پایه یون نقره^{۳۶} حاوی مقادیر متفاوتی از AgI انجام شد. با استفاده از ولتاژتری چرخه‌ای موضعی، فرآیندهای اکسایش/کاهش در فصل مشترک نمونه با نوک سوزن AFM مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که ذرات Ag به‌عنوان نانوالکترودها عمل می‌کنند و انتشار میدان الکتریکی به ابعاد جانبی ذرات مربوط می‌شود؛ که عوامل کنترل‌کننده جایگزین برای بکارگیری پالس‌های ولتاژ را فراهم می‌سازد [۲۲]. ترکیبی از دو روش می‌تواند برای دیگر هادی‌های یونی حالت جامد^{۳۷}، الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد و شیشه‌ها به کار برده شود.



شکل ۶: آرایش عملی برای تعیین مشخصات خواص پروتئین‌های سنتزی فعال نوری. (الف و ب) یک مارپیچ بر زیرلایه در نتیجه برهم‌کنش‌های دوگانه‌دوست، سوار شده‌است. رنگ آبی نشان‌دهنده حوزه‌های آب‌دوست و رنگ نارنجی نشان‌دهنده حوزه‌های آب‌گریز است. (ج) ساختار دستگاه ایده‌آل اتصال پروتئین - الکتروود را نشان می‌دهد. زیرلایه از جنس گرافیت پیرولیتیک با جهت‌گیری بالا (HOPG) است و پروتئین‌های الگودار عمود بر بستر زیرین جهت‌گیری نموده‌اند. نور یک LED با طول موج ۴۲۵ نانومتر (آبی) در محل تلاقی نمونه با سوزن هدایت می‌شود. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از پروتئین‌های الگودار شده در یک الکتروود: (د) توپوگرافی، و (ه) بزرگنمایی شده ناحیه مربعی در شکل (د) است، در (و) جزء طولی (X) از امپدانس در ناحیه (ه)، و (ز) جزء عرضی (Y) از امپدانس در ناحیه (ه) نشان داده شده‌است. برای (و) و (ز) دامنه $Z = 125 \text{ mV}$ ؛ برای (د) دامنه ارتفاع $Z = 90 \text{ nm}$ و برای (ه) دامنه ارتفاع $Z = 40 \text{ nm}$ ؛ و برای (د) و (ه) سیگنال اعمال شده 0.5 V در 70 kHz است. اثر تابش نور بر (ح) مقاومت و (ط) ظرفیت خازنی تک‌لایه پروتئینی به‌صورت هیستوگرام‌های دو و سه بعدی خواص نشان داده شده‌است [۲۱].

به‌وسیله جذب نور در مواد مولکولی است. شکل‌های (ط) و (ح)، هیستوگرام‌های سه بعدی الحاقی بالایی و پایینی به ترتیب در حضور و در غیاب تابش نور را نشان می‌دهند. منحنی‌های قرمز در هیستوگرام‌های دو بعدی در حضور تابش نور و منحنی‌های مشکی در غیاب تابش نور با طول موج ۴۲۵ نانومتر به‌دست آمده‌اند. اختلاف در ظرفیت خازنی می‌تواند به‌طور کمی به مقدار پلاریزاسیون مرتبط باشد. لذا این نتیجه، می‌تواند تعیین‌کننده تفاوت پلاریزاسیون‌ها در حالت پایه و برانگیخته در یک تک‌لایه مولکولی باشد. پروتئین در شرایط عادی و متصل به الکتروود، کارایی خود را حفظ می‌کند [۲۱].

● امپدانس مربوط به موارد فراتر از انرژی

برای تکمیل بحث، به اندازه‌گیری‌های امپدانس مبتنی بر AFM در دامنه وسیعی از مواد پرداخته می‌شود که به درک خواص آن‌ها کمک می‌کنند و به سیستم‌های انرژی مربوط نمی‌شوند. حوزه‌های کاربردی شامل بررسی خوردگی بین‌دانه‌ای فولاد زنگ‌نزن آستنیتی^{۳۴}، شروع خوردگی موضعی در لایه‌های نازک و پوشش‌ها، نانوالگوهی الکتروشیمیایی، انتقال دینامیک و استاتیک در مرزهای دانه‌بندی در اکسیدهای نیمه‌هادی و انتقال الکترونی در وسایل نیمه‌هادی خاص است. به‌عنوان مثال، انتقال یون در الکترولیت‌های مایع و جامد، حوزه کاربردی مهمی است که طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی می‌تواند سهم عمده‌ای در بررسی آن داشته باشد. در تحقیقی به‌منظور نانوالگودار نمودن Ag، اندازه‌گیری‌های جریان پالسی و امپدانس روی ماده هادی یونی در حالت جامد، RbAg_4I_5 ، انجام شد. با به‌کارگیری پالس ولتاژ منفی نسبت به الکتروود موازی روی نوک سوزن AFM در نمونه‌های RbAg_4I_5 ، ذرات Ag در اندازه نانومتری روی ماده هادی یونی در اطراف پروب به وجود آمدند. ذرات نقره الگودار دارای ارتفاع $70\text{--}105 \text{ nm}$ و قطر $20\text{--}700 \text{ nm}$ بودند. رفتار سینتیکی مشاهده شده از طریق اندازه‌گیری‌های امپدانس موضعی با معادله باتلر - ولمر که بیانگر افزایش نمایی جریان حاصل از یک واکنش الکتروشیمیایی با اضافه ولتاژ فعال‌سازی است، در توافق نزدیکی بودند. لذا به جای این که تشکیل ذرات نقره به وسیله فرآیندهای نفوذ داخل هادی یونی محدود شود، به‌وسیله

با تلفیق SPM و طیف‌سنج امپدانس و استفاده از جریانی متناوب با فرکانسی دلخواه، می‌توان به بررسی خواص امپدانس سطح نمونه پرداخت و امکان مطالعات نیمه کمی و گسترده از واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصول مشترک در مقیاس نانومتری، مرزدانه‌ها، چگونگی اکسیداسیون، محل پیوندها و دیگر خواص موجود در سطح نمونه قابل بررسی با امپدانس فراهم می‌شود. به بیان دیگر، در صورت وجود شرایط لازم برای برقراری جریان متناوب بین پروب و سطح نمونه، می‌توان با SPM خواص میکروآنالیزی سطوح را مطالعه کرد.

پی‌نوشت

۱. دکترای شیمی تجزیه، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، تهران
۲. کارشناس ارشد زمین‌شناسی - دانشگاه فردوسی مشهد - آزمایشگاه مرکزی
۳. کارشناس الکترونیک، آزمایشگاه تحقیقات آسار کویر یزد، یزد
۴. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، گروه توسعه فناوری‌نانو و کربن، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران
۵. عضو کارگروه تخصصی میکروسکوپ روبشی پیمایشی شبکه آزمایشگاهی فناوری‌نانو
6. Scanning Impedance Microscopy (SIM)
7. Scanning Probe Microscopy (SPM)
8. Impedance Spectroscopy
9. Atomic-force microscopy (AFM)
10. Binnig
11. Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)
12. Electrostatic Force Microscopy (EFM)
13. Real Component
14. Imaginary Component
15. Phase Angle
16. Nyquist Plot
17. Bode Plot
18. Bode Amplitude
19. Bode Phase
20. Bulk Electrodes
21. Hansen
22. Error Bars
23. In-situ
24. Lithium Trifluoromethane sulfonate
25. Heterogeneity in Conductivity
26. Solid Electrolyte Interface (SEI)
27. 1 Attofarad (aF)=10⁻⁹ nanofarad (nF)
28. Torsional Stabilization
29. Stray Capacitance Compensation Strategy
30. Five Orders of Magnitude=10⁵
31. Photocurrent
32. Engineered Optically Active Protein
33. Patterned
34. Amphiphilic
۳۵. فولاد آستنیتی فولادی است که زمینه آن از آستنیت (Austenite) تشکیل شده‌است.
36. Ag-Ion Conducting Phosphate Glasses
37. Solid Ion Conductors

- [1] Kalinin, S.V., Bonnell, D.A., "Scanning impedance microscopy of electroactive interfaces", *Appl. Phys. Lett.* 78(9), 1306-1309, (2001).
- [2] Binnig, G., Rohrer, H. "Scanning tunneling microscopy", *IBM J. Res. Dev.* 30(4), 355-369, (1986).
- [3] Kalinin, S.V., Bonnell, D.A., "Scanning impedance microscopy of an active schottky barrier diode", *J. Appl. Phys.* 91(2), 832-839, (2002).
- [4] Kranz, C., Friedbacher, G., Mizaikoff, B., Lugstein, A., Smoliner, J., Bertagnolli, E., "Integrating an ultramicro-electrode in an AFM cantilever: Combined technology for enhanced information", *Anal. Chem.* 73(11), 2491-2500, (2001).
- [5] Fumagalli, L., Ferrari, G., Sampietro, M., Gomila, G., "Quantitative nanoscale dielectric microscopy of single-layer supported biomembranes", *Nano Lett.* 9(4), 1604-1608, (2009).
- [6] Fumagalli, L., Esteban-Ferrer, D., Cuervo, A., Carrascosa, J.L., Gomila, G., "Label-free identification of single dielectric nanoparticles and viruses with ultraweak polarization forces", *Nat. Mater.* 11, 808-816, (2012).
- [7] Lee, W., Prinz, F.B., Chen, X., Nonnenmann, S., Bonnell, D.A., O'Hayre, R.P., "Nanoscale impedance and complex properties in energy-related systems", *MRS Bull.* 37(7), 659-667, (2012).
- [8] O'Hayre, R.P., Feng, G., W.D. Nix, F.B. Prinz, "Quantitative impedance measurement using atomic force microscopy", *J. Appl. Phys.* 96, 3540-3549, (2004).
- [9] O'Hayre, R.P., Lee, M., Prinz, F.B., "Ionic and electronic impedance imaging using atomic force microscopy", *J. Appl. Phys.* 95, 8382-8392, (2004).
- [10] Bussian, D.A., O'Dea, J.R., Metiu, H., Buratto, S.K., "Nanoscale current imaging of the conducting channels in proton exchange membrane fuel cells", *Nano Lett.* 7(2), 227-232, (2007).
- [11] Aleksandrova, E., Hiesgen, R., Friedrich, K.A., Roduner, E., "Electrochemical atomic force microscopy study of proton conductivity in a Nafion membrane", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2735-2743, (2007).
- [12] Aleksandrova, E., Hink, S., Hiesgen, R., Roduner, E., "Spatial distribution and dynamics of proton conductivity in fuel cell membranes: potential and limitations of electrochemical atomic force microscopy measurements", *J. Phys. Condens. Matter.* 23, 234109, (2011).
- [13] Xie, X., Kwon, O., Zhu, D.-M., Nguyen, T.V., Lin, G., "Local probe and conduction distribution of proton exchange membranes", *J. Phys. Chem. B* 111(22), 6134-6140, (2007).
- [14] Q.G. He, Kusoglu, A., Lucas, I.T., K. Clark, A.Z. Weber, R. Kostecki, "Correlating humidity-dependent ionically conductive surface area with transport phenomena in proton-exchange membranes", *J. Phys. Chem. B* 115(40), 11650-11657, (2011).
- [15] Hansen, K.V., Jacobsen, T., Nørgaard, A.M., Ohmer, N., Mogensen, M., "Scanning probe microscopy at 650 °C in air", *Electrochem. Solid State Lett.* 12(10), B144-B145, (2009).
- [16] Wu, Y., Hansen, K.V., Jacobsen, T., Mogensen, M., "Impedance measurements on Au microelectrodes using controlled atmosphere high temperature scanning probe microscope", *Solid State Ionics* 197(1), 32-36, (2011).
- [17] Louie, M.W., Hightower, A., Haile, S.M., "Nanoscale electrodes by conducting atomic force microscopy: Oxygen reduction kinetics at the Pt/CsHSO₄ interface", *ACS Nano* 4, 2811-2821, (2010).
- [18] Vullum, F., Teeters, D., Nyttén, A., Thomas, J., "Characterization of lithium nanobatteries and lithium battery nanoelectrode arrays that benefit from nanostructure and molecular self-assembly", *Solid State Ionics* 177, 2833-2838, (2006).
- [19] Layson, A., Gadad, S., Teeters, D., "Resistance measurements at the nanoscale: scanning probe ac impedance spectroscopy", *Electrochim. Acta* 48, 2207-2213, (2003).
- [20] Lipson, A.L., Ginder, R.S., Hersam, M.C., "Nanoscale in situ characterization of Li-ion battery electrochemistry via scanning ion conductance microscopy", *Adv. Mater.* 23, 5613-5617, (2011).
- [21] Kathan-Galipeau, K., Nanayakkara, S., O'Brian, P.A., Nikiforov, M., Discher, B.M., Bonnell, D.A., "Direct probe of molecular polarization in de novo protein-electrode interfaces", *ACS Nano* 5, 4835-4842, (2011).
- [22] Lee, M., O'Hayre, R., Prinz, F.B., Gur, T.M., "Electrochemical nanopatterning of Ag on solid-state ionic conductor RbAg₄I₅ using atomic force microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 85, 3552-3554, (2004).
- [23] Kruempelmann, J., Balabajew, M., Gellert, M., Røling, B., "Quantitative nanoscopic impedance measurements on silver-ion conducting glasses using atomic force microscopy combined with impedance spectroscopy", *Solid State Ionics* 198, 16 21, (2011).