

دانش آزمایشگاهی ایران

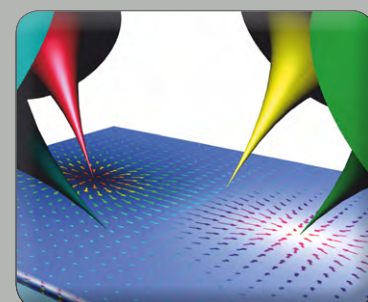
سال ششم ■ شماره ۴ ■ زمستان ۱۳۹۷ ■ شماره پیاپی ۲۴

ISSN 2538-3450

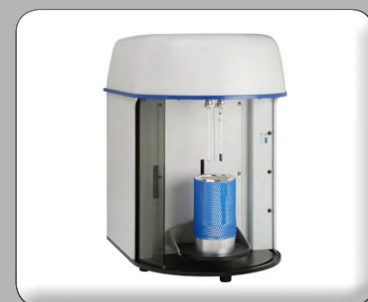
معرفی اصول پایه‌ای
میکروسکوپ الکترونی
عبوری با قابلیت
فیلتر کردن انرژی



پیشرفت‌های اخیر در کروماتوگرافی
گازی سریع: کاربردهای آن برای
جداسازی متیل استرها، اسید چرب



بررسی خواص الکتروشیمیایی مواد در
مقیاس نانو با استفاده از میکروسکوپ
حرارتی - یونی روبشی



آشنایی با آنالیزهای سطح براساس
جذب و دفع فیزیکی

برگزاری نشست‌های کارگروه‌های تخصصی در دی ماه ۹۷: کارگروه پرتو ایکس، کارگروه استاندارد و کالیبراسیون، کارگروه آنالیز سطح



در سومین سفر استانی مدیران آزمایشگاه‌های عضو شبکه: توانمندی آزمایشگاهی استان هرمزگان مورد ارزیابی قرار گرفت



نویسندگان

زهرا زارع^{۱*}مهديه فصاحت^۲صدیقه صادق حسنی^۳

*zahrazare71924@gmail.com

واژه‌های کلیدی

میکروسکوپ پروبی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی، میکروسکوپ حرارتی - یونی روبشی، کرنش وگارد، غلظت یونی، نقص الکترونی.

بررسی خواص الکتروشیمیایی مواد در مقیاس نانو با استفاده از میکروسکوپ حرارتی - یونی روبشی

چکیده

باتری‌ها و پیل‌های سوختی از واکنش‌های شیمیایی برق تولید می‌کنند. میزان قدرت باتری، سرعت شارژ و چگونگی کاهش سرعت آن را سرعت انجام این واکنش‌ها تعیین می‌کند. در نزدیکی سطح و در مرز بین مواد، تغییرات بزرگی در خواص می‌تواند رخ دهد، این تغییرات سرعت این واکنش‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد که درک آن‌ها پیچیده و مشکل است.

تحقیقات در سال‌های گذشته نشان داده است که تغییرات موضعی در خواص مواد می‌تواند بر عملکرد باتری‌ها و دیگر سیستم‌های الکتروشیمیایی تأثیر بگذارد. غلظت گونه‌های یونی و الکترونی بیشتر به خواص مهم الکتروشیمیایی مواد مانند واکنش‌های سطحی، انتقال بار بین فصل مشترک و نفوذ در سطح یا توده وابسته است. با اندازه‌گیری این خواص به‌طور موضعی در مقیاس نانو درک بسیار خوبی از چگونگی عملکرد سیستم‌های الکتروشیمیایی ایجاد می‌شود و بدین ترتیب می‌توان مواد جدید با عملکرد بسیار بالاتر ایجاد کرد و طول عمر باتری را بالا برد.

میکروسکوپ حرارتی - یونی روبشی^۵ برای بررسی فعالیت‌های الکتروشیمیایی موضعی در مقیاس نانو توسعه یافته است. سازوکار عملکرد این روش میکروسکوپی براساس تصویربرداری از کرنش وگارد^۶ ناشی از تنش^۷ حرارتی اعمال شده و نوسانات دمایی است. کرنش وگارد به‌طور خطی با ثابت شبکه مواد ارتباط دارد و می‌تواند به‌عنوان مقیاسی از غلظت گونه‌های یونی مورد استفاده قرار گیرد. تجزیه و تحلیل نظری و اعتبارسنجی تجربی، نشان داده است که مؤلفه‌های هارمونیک دوم و چهارم سیگنال انحراف میکروسکوپ نیروی اتمی^۸ حاوی اطلاعات با ارزشی از غلظت گونه‌ها است. پاسخ هارمونیک دوم که ناشی از ارتعاش تیرک است، در تمام جامدات وجود دارد و به‌طور عمده با اطلاعات انبساط حرارتی موضعی ارتباط دارد، در حالی که هارمونیک چهارم ناشی از انتقال موضعی گونه‌های سیار است که تنها در سیستم‌های یونی مطرح است.

اقتصاد جهانی انرژی در پی حذف تمرکز خود از استخراج و مصرف سوخت‌های فسیلی و توجه به استفاده از مواد برای ذخیره‌سازی مؤثر انرژی الکتریکی و شیمیایی است [۱]. لذا نیاز به توسعه ساخت مواد مناسب برای استفاده در الکتروود و بررسی انتقال یون در ابعاد نانومتری برای توسعه سیستم‌های ذخیره و تولید انرژی از جمله باتری‌های لیتیوم - یونی، پیل‌های سوختی و ابرخازن‌ها ضروری است [۲]. در سیستم‌های الکتروشیمیایی مشاهده سازوکارهایی نظیر واکنش‌های الکتروشیمیایی سطحی و نفوذ در مقیاس نانو می‌تواند روابط موجود بین ساختار، کارایی و قابلیت‌های آنها را روشن کند [۳]. تحقیقات نشان می‌دهد که فرآیندهای الکتروشیمیایی پایه در این کاربردها به صورت عمده تحت تأثیر پدیده‌هایی هستند که در مقیاس نانو رخ می‌دهند، از میان این پدیده‌ها می‌توان به تشکیل عیوب یونی و انتقال آن^۹ در مقیاس نانومتری [۳]، شیمی سطح و انتقال بار^{۱۰}، جداسازی موضعی کاتیونی^{۱۱} و ایجاد و جداسازی فازها^{۱۲} اشاره کرد. درک پایه‌ای و عمیق سازوکار این واکنش‌ها و همچنین پیشرفت فناوری، به شدت محدود به عدم وجود روش‌های تجربی است که بتواند به طور مستقیم فرآیندهای شیمیایی، فیزیکی و الکتروشیمیایی را در مقیاس ۱۰-۱۰۰ نانومتر بررسی کند. دستیابی به این درک نیازمند نسل جدیدی از روش‌های تصویربرداری است [۱ و ۲ و ۵ و ۴].

بسیاری از روش‌های تعیین مشخصات الکتروشیمیایی قدیمی براساس اندازه‌گیری جریان و ولتاژ است. استفاده از این روش‌ها در مقیاس نانو دشوار است زیرا تشخیص جریان‌های کوچک در مرتبه‌های پیکوآمپر، فراتر از قابلیت آمپرمترهای معمولی است. به عنوان مثال، میکروسکوپ روبشی الکتروشیمیایی^{۱۳} با بهره‌گیری از الکترودهای هادی یون، به مطالعه الکتروشیمی موضعی می‌پردازد ولی معمولاً به مقیاس میکرومتر محدود می‌شود [۲].

ماده، آن را روبش کرده و در تهیه تصویر با استفاده از کرنش و گارد، نقشه‌ای از خواص آن با وضوح نانومتر یا کوچکتر ایجاد می‌کند [۷].

تیرک این پروب با جریان الکتریکی گرم شده و موجب ایجاد نوسان دما و تنش‌های موضعی در مواد زیر پروب می‌شود. در نتیجه، اتم‌ها و یون‌ها در داخل ماده حرکت می‌کنند (به عبارتی، گونه‌های یونی یا الکترون‌های آزاد آشفته شده یا به سمت سوزن جذب و یا از آن دور می‌شوند) و موجب انقباض و انقباض آن می‌شوند. این انقباض و انقباض باعث ایجاد لرزش تیرک می‌شود که میزان انحراف ایجاد شده، با استفاده از تابش یک پرتو لیزر بر پشت تیرک اندازه‌گیری می‌شود [۷].

اگر غلظت زیادی از یون‌ها یا دیگر ذرات باردار در مجاورت نوک پروب وجود داشته باشد، تغییرات غلظت آنها موجب تغییر شکل ماده می‌شود که شبیه به متورم شدن چوب در هنگام خیس شدن آن است. این تغییر شکل کرنش و گارد نامیده می‌شود. کرنش و گارد و انقباض حرارتی به روش‌های مختلف بر لرزش ماده تأثیر می‌گذارند. این میکروسکوپ، لرزش‌های ناشی از کرنش و گارد را شناسایی می‌کند و می‌تواند غلظت یون‌ها و نقص‌های الکترونی را در نزدیکی نوک پروب پیش‌بینی کند [۷]. این رویکرد که از کرنش و گارد برای تصویربرداری استفاده می‌کند، نسبت به دیگر انواع میکروسکوپ‌های اتمی (مانند ESM) که از ایجاد اختلال ولتاژ برای ایجاد پاسخ استفاده می‌کنند، مزایایی دارد: به دلیل عایق پروب حرارتی نسبت به نمونه (از نظر الکتریکی)، اندازه‌گیری و تشخیص کرنش و گارد از دیگر سازوکارهای الکترومکانیکی مانند برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین سوزن و نمونه پیچیده نیست [۶]. همچنین در ESM چون ولتاژ منجر به تولید انواع مختلفی

در چند سال گذشته، محققان متوجه شده‌اند که کرنش و گارد (کرنش مربوط به تغییر غلظت یونی) می‌تواند اساس سازوکار تصویربرداری جایگزین با حساسیت و قدرت تفکیک پذیری مکانی^{۱۴} بالا برای فرآیندهای الکتروشیمیایی را فراهم کند. مطالعات اولیه برای بررسی توپوگرافی^{۱۵} سطح الکتروود باتری لیتیوم - یون در حالت شارژ و دشارژ با استفاده از AFM انجام شد، اما افزایش حجمی که ناشی از تغییر غلظت یون لیتیوم است، نشان‌دهنده تجمع کرنش و گارد است [۲]. بعدها میکروسکوپ کرنش الکتروشیمیایی^{۱۶} براساس کرنش و گارد پیشنهاد شد که به نوسانات موضعی در گونه‌های یونی و نقص الکترونی^{۱۷} ناشی از نوسانات ولتاژ سوزن پروب هادی، حساس است. با این که روش فوق بینش قابل توجهی را در مورد خواص الکتروشیمیایی موضعی ارائه می‌دهد، اما کرنش اندازه‌گیری شده به طور ذاتی به صورت الکترومکانیکی است؛ بنابراین، تشخیص کرنش و گارد از دیگر سازوکارهای الکترومکانیکی نظیر اثر پیزوالکتریک، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و نیروهای خازنی دشوار است. همچنین در ESM اندازه‌گیری خواص الکتروشیمیایی در حین انجام عملیات^{۱۸} (به عنوان مثال، شارژ و دشارژ باتری) امکان‌پذیر نیست زیرا بین ولتاژ پروب و ولتاژ کلی اعمال شده به دستگاه (به عنوان مثال، باتری) احتمالاً تداخل به وجود می‌آید [۶].

برای درک بهتر چگونگی پیشرفت واکنش‌های شیمیایی در سطح اتم‌ها و مولکول‌ها و بررسی خواص الکتروشیمیایی موضعی، لی^{۱۹} و همکارانش در سال ۲۰۱۶ روشی را با استفاده از پروبی در مقیاس نانو توسعه دادند. این روش شبیه به روش میکروسکوپی نیروی اتمی است و میکروسکوپی حرارتی - یونی روبشی نام دارد. در این روش جدید یک تیرک بسیار کوچک در نزدیکی سطح

روش‌های میکروسکوپی پروبی روشی^{۲۱} از جمله میکروسکوپی نیروی پاسخ پیزو^{۲۲}، میکروسکوپی کرنشی الکتروشیمیایی و میکروسکوپی نیروی پیزومغناطیس^{۲۳} استفاده شده‌است [۱].

■ چگونگی تغییر غلظت یونی:

با اعمال نوسان در پتانسیل الکتروشیمیایی، تغییر در غلظت یونی ایجاد می‌شود که این نوسان ناشی از گرادیان غلظت یونی، پتانسیل الکتریکی و تنش مکانیکی است [۱].

■ تشخیص تغییر غلظت یونی:

مشخصه‌یابی تغییرات غلظت یونی و کرنش الکتروشیمیایی ثبت شده به وسیله پروب روبشگر می‌تواند اطلاعات ارزشمندی درباره گونه‌های یونی موضعی، غلظت، نفوذ و انتشار آن‌ها نمایان سازد، در نتیجه این روش پنجره‌ای را در ابعاد نانومتری برای بررسی‌های موضعی الکتروشیمیایی باز می‌کند. در روش ESM تغییرات غلظت یونی به دلیل پتانسیل الکتریکی و در STIM به دلیل تنش حرارتی موضعی است [۱].

از دیدگاه ترمودینامیکی کرنش و گارد ناشی از تغییرات غلظت است و اثری معکوس را نشان می‌دهد که انتشار و نفوذ گونه‌های یونی و الکترونی به وسیله سه عامل نیروی محرکه برای ایجاد تغییرات یونی ایجاد می‌شود این سه عامل متناسب با سه مورد موجود در سمت راست معادله (۱) عبارتند از:

■ گرادیان در تنش هیدرواستاتیکی σ_h ؛

■ گرادیان در غلظت یونی c ؛

■ گرادیان در پتانسیل الکتریکی ϕ .

این تئوری تنش ناشی از نفوذ توسط لارچ^{۲۴} و کان^{۲۵} در سال ۱۹۷۰ گسترش یافته است [۲].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) + \nabla \cdot \left(\frac{DFz}{RT} c \nabla \phi \right) - \nabla \cdot \left(\frac{D\Omega}{RT} c \nabla \sigma_h \right) \quad (1)$$

که در آن: D نفوذپذیری، z بار و Ω حجم مولی جزئی یون، F و R ثابت‌های فارادی و گاز ایده‌ال، T و t دمای مطلق و زمان هستند.

اساس ESM بر اصل مهاجرت الکتریکی (مورد دوم در سمت راست معادله (۱)) است. اگر بتوان از گرادیان تنش به‌عنوان نیرو محرکه نفوذ (مورد سوم در معادله (۱)) برای تصویربرداری استفاده کرد، می‌توان به بسیاری از مشکلات ESM (به‌خصوص تداخل با سهم الکترومکانیکی) غلبه کرد. ساده‌ترین روش برای اعمال تنش نوسانگر موضعی، ارتعاش مکانیکی پروب است. اما این کار، اندازه‌گیری جابه‌جایی منتج شده از این ارتعاش را پیچیده و همچنین اندازه تنش‌های ممکن را محدود می‌کند [۲].

روش دیگر به‌منظور اعمال تنش موضعی (شکل (۲-الف)) گرم کردن نمونه با استفاده از پروب حرارتی است. (الف-) از طریق عبور جریان AC از مقاومت در اندازه

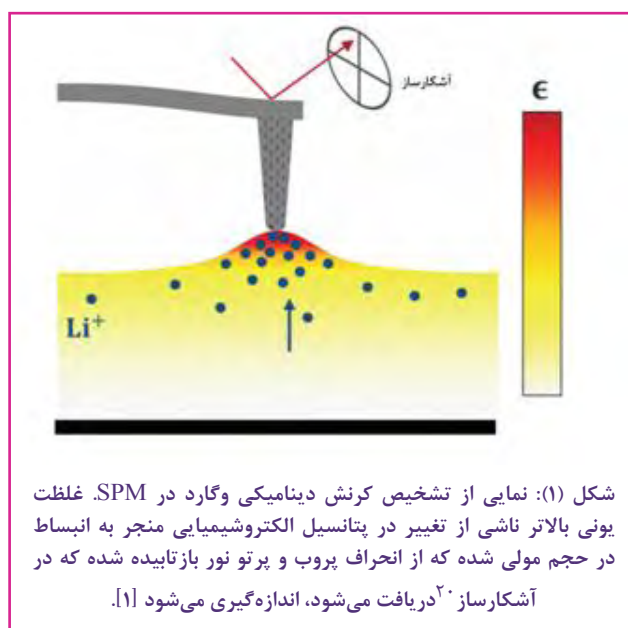
از پاسخ‌ها می‌شود، مجزا کردن بخشی از پاسخ که مربوط به تغییر در غلظت یونی و نقص الکترونی است، دشوار است در صورتی که در STIM شناسایی پاسخ حرارتی آسان‌تر است [۷]. STIM به راحتی تنش غیرخطی مرتبط با گونه‌های یونی و نقص‌های الکترونی را از منابع ترمومکانیکی خطی (مانند انبساط حرارتی) به علت تفاوت در پاسخ‌های هارمونیک آن‌ها تشخیص می‌دهد [۶]؛ همچنین به دلیل در امان بودن از آشفتگی‌های ولتاژ و جریان کلی که به دستگاه اعمال می‌شود، امکان انجام آزمون در حین انجام عملیات فراهم می‌شود [۱]. هر چند یکی از مضرات دستگاه جدید این است که تنها می‌تواند روش‌های کندتر از فرآیندهای انتقال حرارت را در مجاورت سوزن بررسی کند [۷].

STIM روشی مناسب برای بررسی فعالیت‌های یونی و عیوب ساختار به‌صورت موضعی با حساسیت و قدرت تفکیک‌پذیری مکانی بالا است و امکان نقشه‌برداری از پاسخ ترمومکانیکی موضعی را فراهم می‌کند. این روش می‌تواند برای بررسی طیف گسترده‌ای از سیستم‌های الکتروشیمیایی (از جمله مواد الکتروکود برای باتری‌های یون - لیتیم، الکترولیز و پیل‌های سوختی) مورد استفاده قرار گیرد [۶].

روش STIM مبتنی بر سه اصل است:

■ کرنش و گارد:

هنگامی که غلظت یونی در یک جامد تغییر می‌کند، حجم وابسته به این غلظت به علت پدیده کرنش و گارد (تغییر حجم شبکه‌ای وابسته به تغییر غلظت گونه‌های یونی و نقص الکترونی) تغییر می‌کند و کم و زیاد می‌شود. این موضوع منجر به ارتعاش مکانیکی شده که می‌توان آن را به‌صورت موضعی با استفاده از پروب روبشگر که در شکل (۱) نشان داده شده‌است، ثبت کرد [۱].



شکل (۱): نمایی از تشخیص کرنش دینامیکی و گارد در SPM. غلظت یونی بالاتر ناشی از تغییر در پتانسیل الکتروشیمیایی منجر به انبساط در حجم مولی شده که از انحراف پروب و پرتو نور بازتابیده شده که در آشکارساز^{۲۰} دریافت می‌شود، اندازه‌گیری می‌شود [۱].

چنین تشخیص مبتنی بر کرنش دینامیکی در بسیاری از

به وسیله پروب حرارتی دست می یابیم:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\frac{D\Omega}{RT_0} \left(1 - \frac{\Delta T[2\omega]}{T_0} \right) c_0 \nabla \times \left(\frac{1}{3} \text{tr}(C(\varepsilon - \alpha \Delta T[2\omega]I)) \right) \right) \quad (5)$$

Tr به معنای باقی مانده ماتریس است. از معادله (5) واضح است که تغییرات غلظت موضعی $c\Delta$ ، مولفه هارمونیک دوم (در بسامد $2f$) زیر را دارد:

$$\Delta c[2\omega t] = -\nabla \cdot \left(\frac{D\Omega}{RT_0} c_0 \nabla \left(\frac{1}{3} \text{tr}(C(\varepsilon - \alpha \Delta T[2\omega]I)) \right) \right) \quad (6)$$

و یک مولفه هارمونیک چهارم (در بسامد $4f$) دارد [4]:

$$\Delta c[4\omega t] = -\nabla \cdot \left(\frac{D\Omega}{RT_0^2} c_0 \Delta T[2\omega t] \nabla \left(\frac{1}{3} \text{tr}(C(\varepsilon - \alpha \Delta T[2\omega]I)) \right) \right) \quad (7)$$

که هارمونیک دوم و چهارم کرنش و گارد نامیده می شوند و از طریق ارتعاش تیرک، همان طور که در شکل (2-ب) نشان داده شده، اندازه گیری می شوند. ارتعاش هارمونیک دوم پاسخ STIM، از هر دو انبساط حرارتی و کرنش و گارد تشکیل شده است (طبق معادلات (4) و (6)) که انبساط حرارتی در آن قابل توجه است و پاسخ حرارتی نامیده شده است، در حالی که پاسخ هارمونیک چهارم STIM کاملاً ناشی از سهم غیر خطی کرنش و گارد بوده و مربوط به نوسان یونی است و پاسخ یونی نامیده می شود [1].

توان اتلافی و در نتیجه نوسان دمایی با توجه به جریان AC هارمونیک دوم است. زیرا رابطه بین توان و جریان درجه دو است. بنابراین، با توجه به جریان ورودی، پاسخ حرارتی در هارمونیک دوم و پاسخ یونی در هارمونیک چهارم دریافت می شود که به ترتیب منعکس کننده خواص ترمومکانیکی و الکتروشیمیایی ماده خواهد بود [1].

(ب) - روش دیگر اعمال گرمای موضعی و نوسان دمایی با استفاده از رویکرد فوتوحرارتی است به این صورت که برای گرم کردن از یک لیزر 405 نانومتری با شدت تعیین شده (در بسامد f) در مرکز تیرک پوشش دهی شده با طلا استفاده می شود.

به منظور اعمال یک تنش نوسانی و اندازه گیری ارتعاش موضعی منجر شده از آن، با یک پروب حرارتی، نوسانات موضعی دما با بسامد زاویه ای ω ایجاد می شود:

$$\Delta T_{AC}[\omega] = \Delta T e^{i\omega t} \quad (8)$$

که منجر به نوسان موضعی کرنش حرارتی $\Delta \varepsilon^*$ و تنش هیدرواستاتیکی $\Delta \sigma_h$ می شود:

$$\Delta \varepsilon^*[\omega] = \alpha \Delta T e^{i\omega t} I \quad (9)$$

میکرو در نوک سوزن، پروب حرارتی با جریان سینوسی $I[\omega t] = I_0 \cos(\omega t)$ در یک فرکانس زاویه ای $\omega = 2\pi f$ گرم می شود. با مقاومت β توان تلف شده در نمونه زیر پروب (در بسامد $2f$) برابر است با:

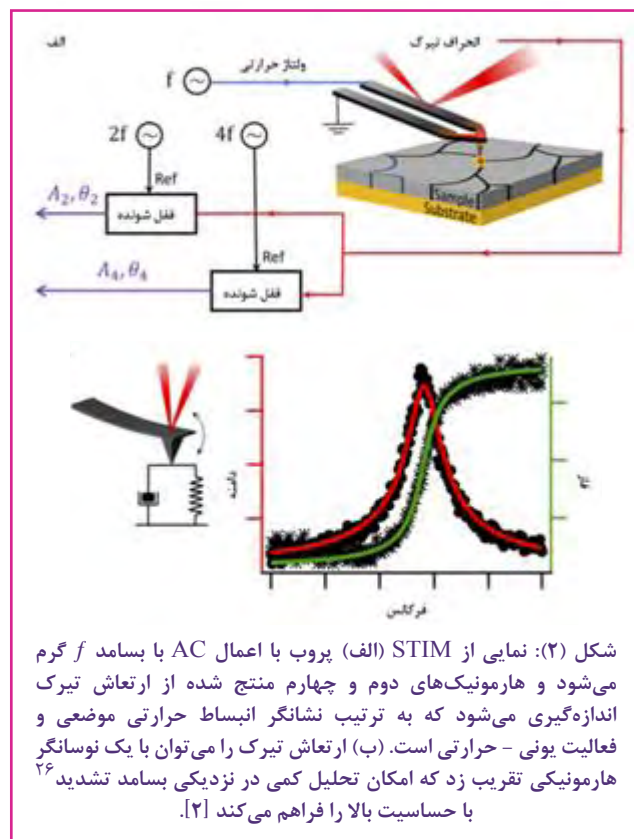
$$p[2\omega t] = \beta I^2 = \frac{I_0^2 \beta}{2} (1 + \cos[2\omega t]) \quad (2)$$

که زیر پروب حرارتی در نمونه، یک نوسان دمایی هارمونیک دوم (در بسامد $2f$) حول افزایش دمای متوسط ΔT_{DC} به وجود می آورد:

$$\Delta T[2\omega t] = \Delta T_{DC} + \Delta T_{AC} \cos[2\omega t + \theta] \quad (3)$$

که در آن θ تأخیر فاز است. چنین تغییرات دمای موضعی به نوبه خود یک کرنش انبساط حرارتی متمرکز ε^* و در نتیجه تنش حرارتی σ در هارمونیک دوم (در بسامد $2f$) تولید می کند:

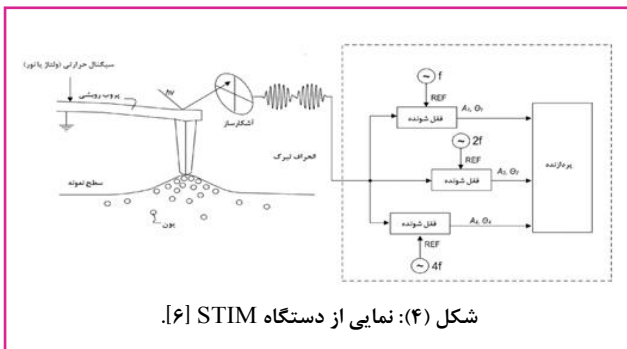
$$\varepsilon^*[2\omega t] = \alpha \Delta T[2\omega t] I, \quad \sigma[2\omega t] = C(\varepsilon - \varepsilon^*[2\omega t]) \quad (4)$$



شکل (2): نمایی از STIM (الف) پروب با اعمال AC با بسامد f گرم می شود و هارمونیک های دوم و چهارم منتج شده از ارتعاش تیرک اندازه گیری می شود که به ترتیب نشانگر انبساط حرارتی موضعی و فعالیت یونی - حرارتی است. (ب) ارتعاش تیرک را می توان با یک نوسانگر هارمونیک تقریب زد که امکان تحلیل کمی در نزدیکی بسامد تشدید $2f$ با حساسیت بالا را فراهم می کند [2].

که در آن: α ضریب انبساط حرارتی و C تنسور سختی الاستیکی ماده، ε کرنش کلی شامل کرنش حرارتی، ε^* کرنش الاستیکی و I تنسور واحد درجه دو است. این گرادیان دما و تنش حرارتی موجب انتقال یونی موضعی در نمونه می شود. با جایگذاری معادله (4) در معادله (1) و با بسط سری تیلور T حول دمای متوسط T_0 ، به تغییرات غلظت موضعی ایجاد شده

شده در آن می‌تواند در حافظه ذخیره شود [۶]. همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده، پروب روبشی برای دریافت سیگنال گرمایشی به کار رفته است. از دو طریق می‌توان در پروب روبشی نوسانات حرارتی و دمایی را ایجاد کرد:



شکل (۴): نمایی از دستگاه STIM [۶].

■ اعمال ولتاژ در پروب (گرم شدن به علت وجود مقاومت در پروب):

پروب چنگال مانند شکل (۵-الف) شامل یک مقاومت میکرونی است که در انتهای سوزن آن متمرکز شده است. اعمال بایاس $2V$ در میان دو چنگال باعث می‌شود پروب روبشی گرم شود. وابسته به گونه‌ای که کاربر قصد دارد سطح نمونه را بررسی کند، بایاس ممکن است DC یا AC باشد. در واقع سیگنال گرمایشی یک جریان الکتریکی است که از میان پروب عبور کرده است [۶].

■ استفاده از منبع نور (گرمای فوتوحرارتی):

در پروب یکپارچه شکل (۵-ب) نوسانات دمایی و حرارتی به صورت متناوب از طریق رویکرد فوتوحرارتی، با استفاده از لیزر 405 nm (با شدت تنظیم شده در مرکز تیرک) قابل دریافت است. در این حالت دستگاه پردازش به منبع نور لیزر برای کنترل آن وصل است و از منبع نور برای گرم کردن پروب استفاده می‌شود. در مثال ذکر شده از لیزر 405 نانومتر که به صورت متناوب به مرکز تیرک پروب برخورد می‌کند، استفاده شده است، اما در نمونه‌های دیگر طول موج‌های دیگر نور (از جمله 375 تا 450 نانومتر) استفاده می‌شود. ممکن است برای افزایش میزان جذب، پروب با موادی پوشش (به‌عنوان مثال، طلا) داده شود [۶].

آشکارساز (به‌عنوان مثال، یک فوتو دیود، حسگر تصویر یا مانند آن) برای دریافت پرتو نور منعکس شده (نور اول) از پروب برای اندازه‌گیری جابه‌جایی آن در عین عبور از سطح نمونه، به کار رفته است. هنگام روبش سطح نمونه به وسیله پروب، اندازه جابه‌جایی پرتو نور به آشکارساز منتقل می‌شود. به‌عنوان مثال، اگر پروب از روی یک برآمدگی بزرگ روی سطح نمونه عبور کند، پرتو نور هدایت شده روی پروب در مکان دیگری نسبت به زمانی که سطح صاف است، به روی

$$\Delta\sigma_h[\omega] = \frac{1}{3} \text{tr}C(\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon^*[\omega]) = \Delta\sigma_{h0} e^{i\omega t} \quad (10)$$

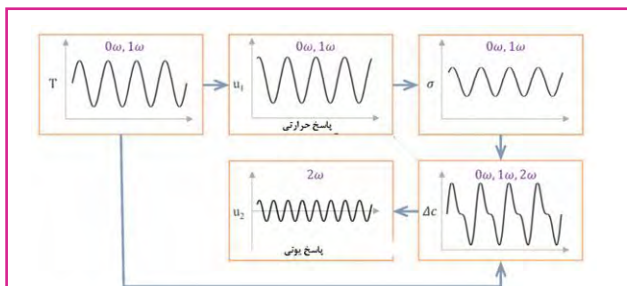
σ_{h0} دامنه نوسان تنش هیدرواستاتیکی است. انبساط حرارتی (شکل ۳)، منجر به ارتعاشی می‌شود که هارمونیک اول (در بسامد $2f$) نسبت به نوسان دما است. در نتیجه اندازه‌گیری پاسخ جابه‌جایی این هارمونیک اول $u_1[\omega]$ ویژگی‌های ترمومکانیکی موضعی مواد را نشان می‌دهد. با جایگذاری معادله‌های (۹) و (۱۰) در معادله (۱) و با بسط سری تیلور T حول دمای متوسط T_0 ، مؤلفه‌های هارمونیک اول و دوم نوسان یونی به دست می‌آیند (معادله‌های (۱۱) و (۱۲)):

$$\Delta c[\omega] = -\nabla \cdot \left(\frac{D\Omega}{RT_0} c_0 \nabla \sigma_{h0} \right) e^{i\omega t} \quad (11)$$

$$\Delta c[2\omega] = -\nabla \cdot \left(\frac{D\Omega}{RT_0^2} \Delta T c_0 \nabla \sigma_{h0} \right) e^{i\omega t} \quad (12)$$

هارمونیک اول و دوم ناشی شده از کرنش و گارد در شکل (۳) نشان داده شده است. در روش فوتوحرارتی، توان لیزر و در نتیجه دمای موضعی به‌طور مستقیم تنظیم می‌شوند؛ بنابراین، پاسخ حرارتی از هارمونیک اول (معادله ۱۱) و پاسخ یونی از هارمونیک دوم (معادله ۱۲) به دست می‌آیند.

لذا براساس STIM با اندازه‌گیری جابه‌جایی‌های مرتبط با پاسخ حرارتی و یونی ناشی از نوسان دما و تنش حرارتی در هارمونیک‌های مربوطه، اطلاعات در مورد هر دو خواص ترمومکانیکی و یونی مواد را می‌توان به دست آورد [۱].



شکل (۳): نمایی از نوسان دمایی، تنش، غلظت یونی و مؤلفه‌های هارمونیک اول و دوم جابه‌جایی‌های STIM: نوسان دما باعث انبساط حرارتی و در نتیجه نوسان تنش حرارتی است. نوسانات هم‌زمان دما و تنش منجر به نوسان غلظت یونی و نوسان جابه‌جایی در چند بسامد متمایز می‌شود [۱].

دستگاهوری

شکل (۴) مثالی از دستگاه STIM را نشان می‌دهد که شامل پروب روبشی، آشکارساز و دستگاه پردازش (شامل تقویت‌کننده و پردازنده) است. آشکارساز برای خروجی یک سیگنال انحراف، به تعدادی تقویت‌کننده و تقویت‌کننده‌ها به پردازنده متصل می‌شوند. پردازنده می‌تواند یک کامپیوتر باشد و عملیات انجام

همزمان انواع مختلف داده‌ها را به‌دست آورند [۶].

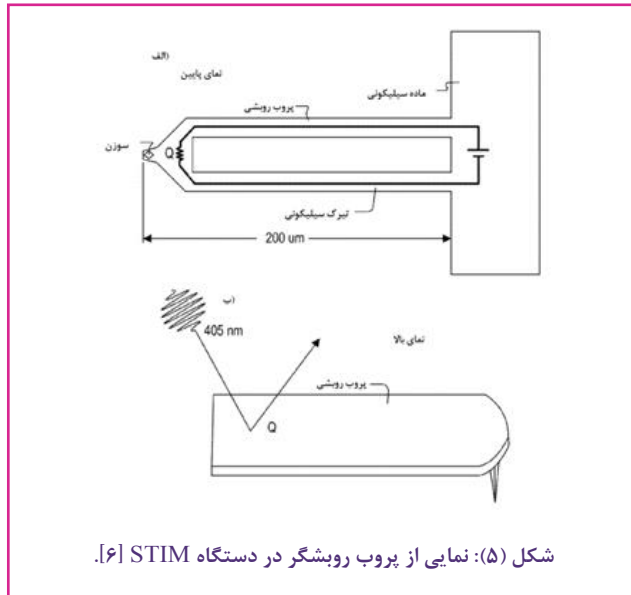
کاربردهای STIM:

برای اولین بار STIM با بررسی پاسخ‌های حرارتی و یونی دو نوع نمونه در هارمونیک‌های مربوطه بررسی شد. اولین نمونه نانو چندبلوری سریای دوپ شده^{۳۱} با ساماریوم^{۳۲} است که هادی یونی خوب و از مواد مهم در پیل سوختی است. دیگری پلیمر پلی‌تترافلورواتیلن^{۳۳} که به‌عنوان نمونه شاهد (بدون هدایت یونی) عمل می‌کند. در این آزمایش بسامد به‌صورت رفت و برگشتی اعمال شد و پاسخ‌های هارمونیک‌های مربوط به انحراف پروب، اندازه‌گیری شد. در شکل (۶-الف) هر دو نمونه سریا و PTFE پاسخ حرارتی قابل توجهی را که در هارمونیک دوم، تحت گرمای ناشی از عبور جریان از مقاومت اندازه گرفته شده، نشان می‌دهند. همان‌طور که انتظار می‌رفت در هر ماده بدون در نظر گرفتن ویژگی‌های یونی آن این پاسخ به‌دست می‌آید.

بسامد تشدید تماس بالاتر سریا ۱۲۳/۴ kHz نسبت به PTFE با بسامد تشدید ۱۱۸/۷ kHz، نشان‌دهنده مدول الاستیک^{۳۴} بالاتر و سفتی بیشتر آن است. بعد از بررسی نتایج با مدل‌های مناسب، عامل کیفیت^{۳۵} سریا و PTFE، به ترتیب ۵۷/۷ و ۴۶/۴ به‌دست آمد که نشان‌دهنده اتلاف انرژی گرانروی بالاتر در PTFE است. دامنه‌های اصلی پاسخ حرارتی مربوط به آن (بعد از اصلاح مقدار پیک با استفاده از عامل کیفیت) به ترتیب ۳۸/۲ pm و ۴۴/۳ pm تعیین شد که نشان‌دهنده انبساط حرارتی بالاتر PTFE نسبت به سریا است. بنابراین، خواص ترمودینامیکی موضعی ماده جامد می‌تواند از پاسخ حرارتی STIM به‌دست آید.

از پاسخ یونی اندازه‌گیری شده در هارمونیک چهارم در شرایط مشابه (شکل (۶-ب)) می‌توان اطلاعات بیشتری استخراج کرد. پاسخ یونی قابل توجهی در سریا دیده شده، در حالی که در PTFE تقریباً ناچیز است. این موضوع پس از تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از مدل‌های مناسب بیشتر قابل درک خواهد بود. زیرا عامل کیفیت ۴۹/۵۲ و دامنه اصلی پاسخ یونی ۰/۳۱ pm برای PTFE، با ماهیت غیر یونی آن مطابقت دارد. عامل کیفیت ۵۵/۹۵ و پاسخ یونی اصلی ۳/۳۱ pm هم برای سریا به‌دست آمد. از آنجا که پاسخ یونی با توجه به معادلات (۱۱) و (۱۲)، متناسب با نفوذپذیری یونی است، پاسخ یونی خوب سریا در شکل (۶-ب) نشان‌دهنده هدایت یونی خوب آن است. عوامل کیفیت و بسامدهای تشدید (۳ kHz/۱۱۹ و ۱۲۲/kHz برای PTFE و سریا) به‌دست آمده از پاسخ یونی و حرارتی مطابقت خوبی داشته و اعتبار اندازه‌گیری‌ها را تایید می‌کند. پاسخ یونی سریا نسبت به پاسخ حرارتی آن در مرتبه‌های اندازه کوچکتری است، زیرا پاسخ یونی اثرات ثانویه انبساط حرارتی است اما سیگنال به اندازه کافی قوی و شفاف برای تشخیص میزان حساسیت است و این مجموعه اطلاعات، قابلیت STIM را نشان می‌دهد [۱].

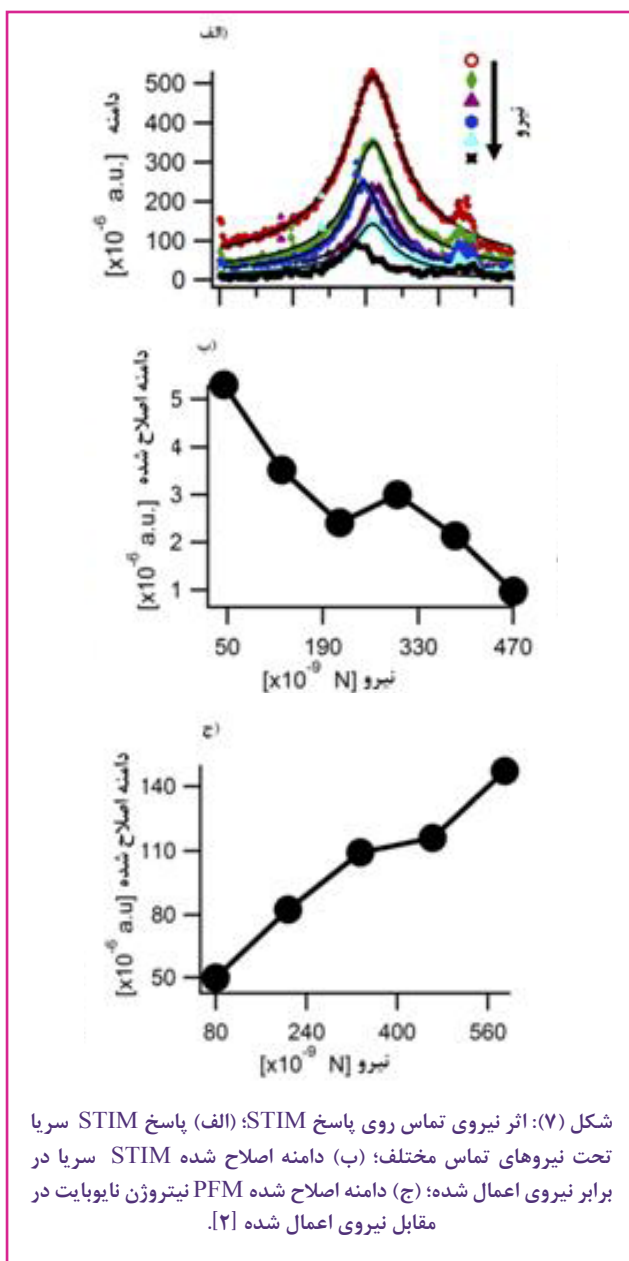
آشکارساز بازتابیده می‌شود (شکل ۴). به‌طور مشابه اگر نمونه در پاسخ به گرمای منتقل شده از پروب به سطح آن (حاصل از سیگنال گرمایشی) ارتعاش یابد، پروب منحرف شده و پرتو منعکس شده به مکان دیگری از آشکارساز می‌تابد [۶].



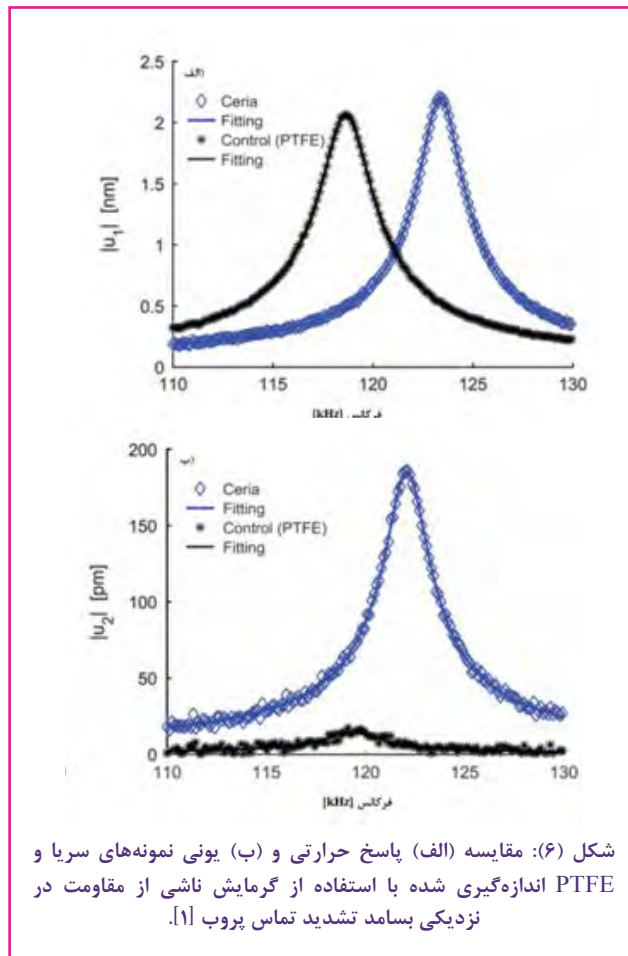
شکل (۵): نمایی از پروب روبشگر در دستگاه STIM [۶].

دستگاه پردازش برای دریافت سیگنال انحراف پروب (به‌عنوان مثال، سیگنال الکتریکی تولید شده به وسیله آشکارساز در پاسخ به پرتو نور) به آشکارساز متصل شده‌است. سیگنال انحراف پروب حاوی اطلاعات مفیدی در مورد فعالیت سطح یونی است، اما احتمالاً نوبه^{۳۸} زیادی به همراه دارد. دستگاه پردازش نوبه را از سیگنال جدا می‌کند و برای انجام این پردازش سیگنال، از تقویت کننده‌های قفل شونده^{۳۹} اختصاصی استفاده می‌کند که سیگنال‌های هارمونیک را از نوبه در اطراف بسامد تشدید تماس^{۴۰} تیرک - نمونه جدا کند. سیگنال هارمونیک اول، سیگنال هارمونیک دوم و سیگنال هارمونیک چهارم از سیگنال انحراف پروب با تقویت کننده‌های قفل شونده اختصاصی استخراج می‌شود. سیگنال هارمونیک اول برای اندازه‌گیری پاسخ الکترومکانیکی، سیگنال هارمونیک دوم برای اندازه‌گیری پاسخ ترمومکانیکی (به‌عنوان مثال، نرخ انتقال حرارت از پروب به نمونه و تشخیص هدایت حرارتی موضعی نمونه و تأثیر مرزهای دانه و مکان‌های معیوب بر آن) و سیگنال هارمونیک چهارم برای اندازه‌گیری ویژگی‌های یونی الکتروشیمیایی نمونه استفاده می‌شود [۶].

ویژگی‌های یونی نمونه شامل اندازه‌گیری نوسانات غلظت گونه‌های یونی در نمونه (ناشی از اعمال حرارت به پروب) و یا نقص‌های الکترونی در نمونه است. سیگنال هارمونیک چهارم حاوی مؤلفه‌های کرنش و گارد است و مؤلفه کرنش و گارد برای تعیین نوسانات غلظت گونه‌های یونی یا نقص‌های الکترونی در نمونه (به‌عنوان مثال، تأثیر مرزهای دانه یا دامنه مغناطیسی بر خواص یونی سطح) مورد استفاده قرار می‌گیرد. سامانه پردازش می‌تواند سیگنال‌های هارمونیک را در یک زمان جدا و اندازه‌گیری کند که کاربران این دستگاه می‌توانند به‌طور

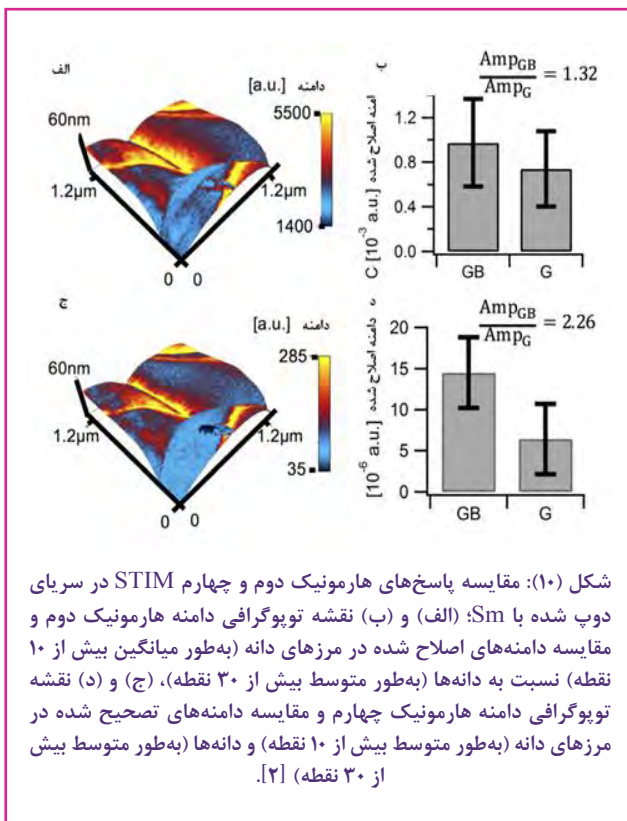


هدایت کلی نانوبلورهای سریا بسیار بیشتر از هدایت توده سریا است که دلیل آن مطابق تصاویر ESM، تجمع الکترون‌های آزاد در نزدیکی سطح و مرز دانه‌ها است. با استفاده از تصویربرداری پاسخ هارمونیک چهارم STIM سریا (شکل ۸-الف)) مرزدانه‌ها در تقاطع چهار دانه به وضوح نشان داده است. در تصویر دامنه هارمونیک چهارم STIM در شکل ۸-ب))، نه تنها پاسخ بیشتر در مرز دانه‌ها، بلکه پاسخ‌های مختلف در دانه‌های مختلف نشان داده شده که نشان دهنده احتمال وابستگی پاسخ به جهت‌گیری دانه‌ها است. تصویر فاز در شکل ۸-پ))، همگن بوده و تغییرات فازی کمی را نشان می‌دهد. در مقایسه دامنه‌های اصلاح شده در مرزدانه و درون دانه‌ها (شکل ۸-ت))، میانگین ۱۰ نقطه مختلف در هر منطقه بررسی شد و مقدار دامنه بیشتر در STIM به دلیل تجمع بارهای فضایی مشهود است که با نتایج تصویربرداری ESM سازگار است. روبش خطی توپوگرافی و دامنه STIM (شکل ۸-ث))، نشان‌دهنده دامنه بیشتر STIM در میان مرز دانه‌ها است [۲].

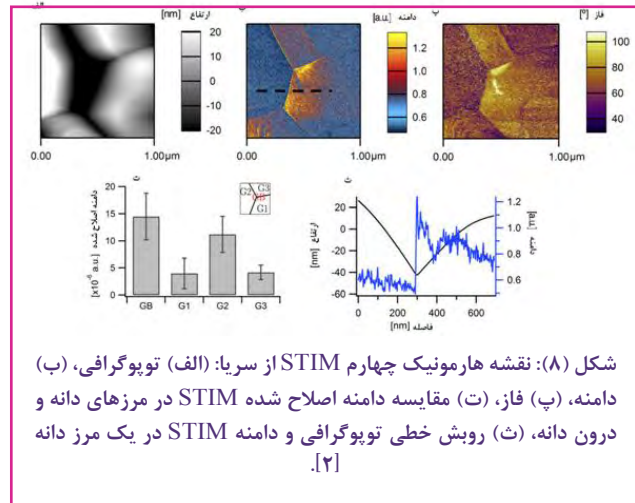


یکی دیگر از نتایج معادله (۵) این است که پاسخ هارمونیک چهارم STIM مربوط به غلظت پایه ۰.۷ است که می‌تواند با نیروی تماس تحمیل شده به‌وسیله پروب حرارتی دستکاری شود؛ نیروی تماس بزرگتر پتانسیل شیمیایی را افزایش می‌دهد و بنابراین باعث کاهش ۰.۷ در زیر پروب می‌شود. در نتیجه دامنه STIM کاهش می‌یابد. این موضوع در تضاد با PFM است. به‌عنوان مثال، جایی که نیروی تماس بزرگتر است، تماس الکتریکی بین پروب هدایتی و نمونه را بهبود می‌بخشد، و به این ترتیب دامنه PFM را در حد معینی افزایش می‌دهد. برای تأیید این تحلیل، پاسخ هارمونیک چهارم STIM سریا تحت نیروهای مختلف تماس بررسی شد، همان‌طور که در شکل (۷-الف) نشان داده شد، دامنه پیک با افزایش نیرو کاهش می‌یابد. برای درک واضح‌تر این موضوع، پاسخ نسبت به بسامد با استفاده از مدل مناسب بررسی شد (شکل ۲-ب)) و دامنه اصلی (دامنه پیک در بسامد تشدید تقسیم بر عامل کیفیت) بر حسب نیروی تماس در شکل (۷-ب) رسم شد. همانگونه که انتظار می‌رفت با افزایش نیروی تماس روند کاهش کلی در STIM واضح است. برای انجام مقایسه اندازه‌گیری مشابه در لیتیوم نایوبایت^{۲۶} با استفاده از PFM انجام شد که روند متفاوتی را نشان داد (شکل ۷-ج)). نیروی تماس بالاتر باعث تماس الکتریکی بهتر و در نتیجه افزایش پاسخ PFM شد [۲].

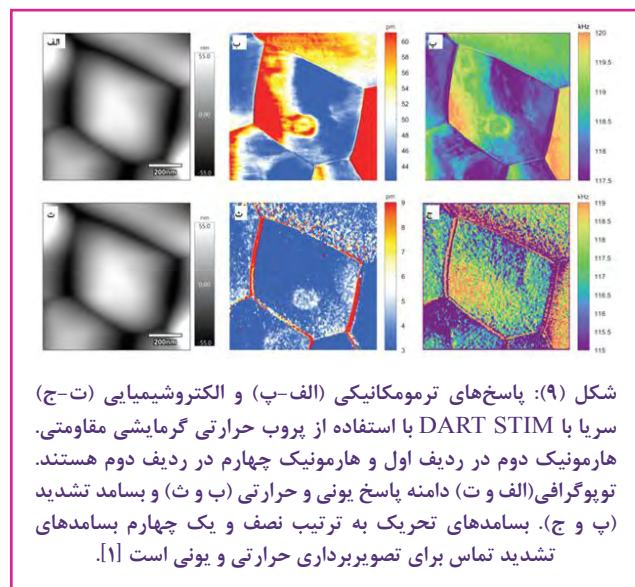
در نهایت، تصویر پاسخ هارمونیک دوم و چهارم STIM در محل برخورد سه دانه از سریای دوپ شده با Sm در شکل (۱۰) مقایسه شده است. مشخص است که پاسخ هارمونیک دوم شامل هر دو سهم انبساط حرارتی و فعالیت بارها می‌شود، در حالی که هارمونیک چهارم صرفاً نشان‌دهنده فعالیت‌های موضعی بارها است. تشابه تصاویر در شکل‌های (۱۰-الف) و (۱۰-ج)، بخشی به دلیل تداخل توپوگرافی و بخشی جزئی به این دلیل است که هر دو پاسخ، حاوی اطلاعاتی در مورد نقص‌های یونی و الکترونی هستند. اما تغییر در دانه‌ها در هر دو پاسخ هارمونیک دوم و چهارم واضح است و فصل مشترک^{۳۸} در هر یک از دانه‌ها قابل مشاهده است. منشأ چنین تغییراتی نیازمند بررسی بیشتر است. برای درک مزایای پاسخ هارمونیک چهارم نسبت به هارمونیک دوم در بررسی عیوب موضعی یونی و الکترونی، مقادیر دامنه اصلاح شده مربوطه در مرزهای دانه و درون دانه‌ها مقایسه شده است. از شکل‌های (۱۰-ب) و (۱۰-د)، واضح است که در مرز دانه‌ها، پاسخ دوم هارمونیک نسبت به دانه‌ها بالاتر بوده اما کنتراست نسبتاً متوسط است و نسبت ۱/۳۲ دارد. از سوی دیگر، نسبت مرز دانه‌ها در مقابل دانه در پاسخ هارمونیک چهارم ۲/۲۶ بوده که بسیار بالاتر است. به عبارت دیگر، پاسخ هارمونیک چهارم بسیار حساس‌تر به فعالیت‌های یونی و الکترونی موضعی است [۲].



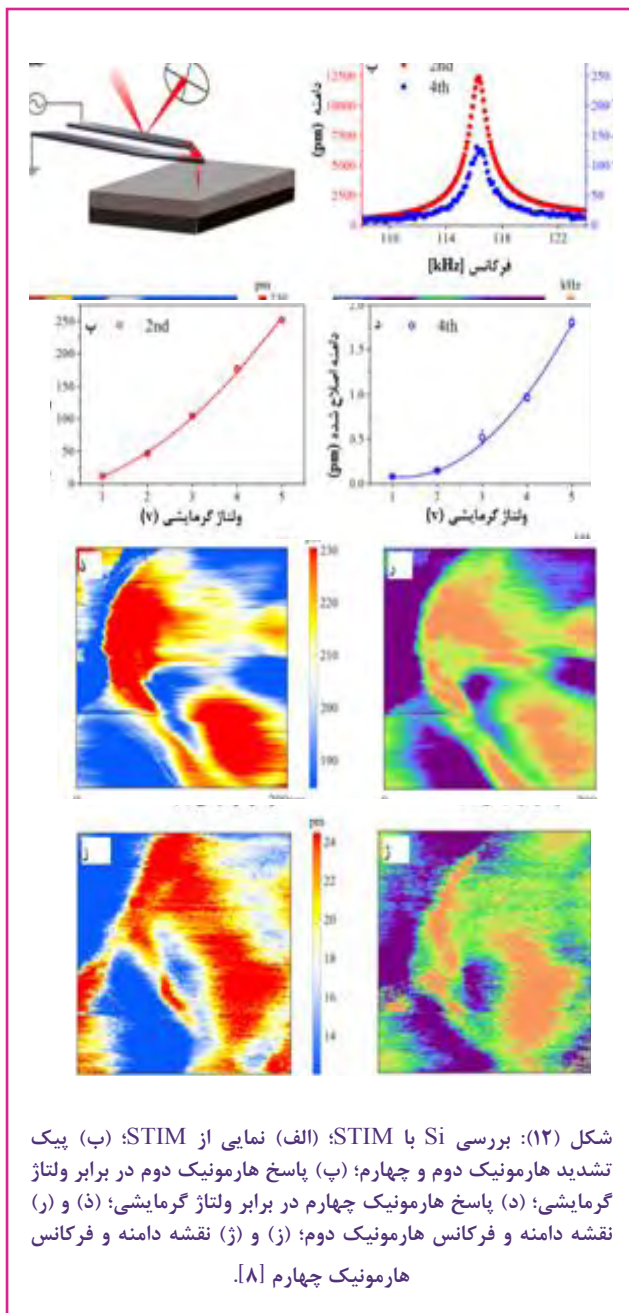
تهیه تصویر STIM از سریا با استفاده از تحریک فوتوحرارتی از طریق روبش حالت تماسی با یک پروب AFM پوشش داده



نقشه‌برداری STIM از پاسخ حرارتی و یونی، تغییرات موضعی خواص ترمومکانیکی و الکتروشیمیایی ماده را نشان می‌دهد. ردیف بالای شکل (۹) مربوط به تصویر حرارتی و ردیف پایین نقشه‌های یونی را نشان می‌دهد [۱]. در نقشه‌های توپوگرافی شکل (۹-الف) و (۹-ت) یک دانه پنج وجهی حاوی مرزهایی که با پنج دانه همسایه است، نشان داده شده است. پاسخ حرارتی در شکل (۹-ب) تغییرات بین دانه‌ها و همچنین تغییرات در داخل دانه را نشان می‌دهد که احتمالاً ناشی از تغییرات توپوگرافی در انتقال حرارت بین پروب حرارتی و نمونه است. از سوی دیگر پاسخ یونی در شکل (۹-ث) دامنه قابل ملاحظه‌ای را در مرزهای دانه نشان می‌دهد اما در هر دانه، تصاویر نسبتاً یکنواخت است. این کنتراست با تجمع الکترون‌های متحرک در نزدیکی سطح و در مرزهای دانه ایجاد می‌شود که اخیراً به وسیله ESM نیز به دست آمده است. نقشه‌های بسامد تشدید در شکل‌های (۹-پ) و (۹-ج)، که از روبش هارمونیک دوم و چهارم به دست می‌آید، با یکدیگر سازگار هستند هر چند هارمونیک دوم به دلیل دامنه بسیار بالاتر، نسبت سیگنال به نوفه^{۳۷} بهتری دارد [۱].

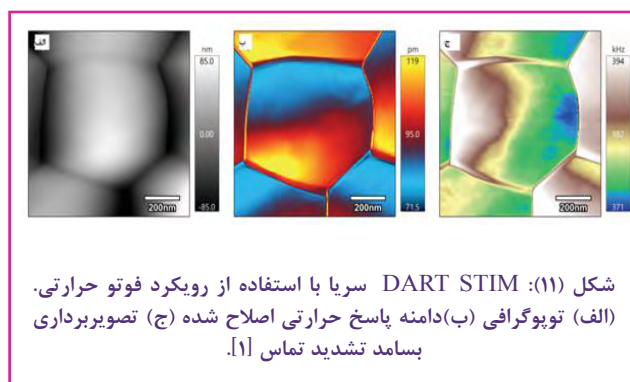


دوم و درجه چهارم است [۸].



نتایج اولیه از نقشه یونی STIM از $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ یک ماده پروسکایتی برای سلول‌های خورشیدی در شکل (۱۳) نشان داده شده است. حرکت یونی در $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ تحت نور یا میدان الکتریکی رخ می‌دهد که در عملکرد فتوولتائیک قابل درک است. STIM ابزاری قدرتمند برای مطالعه چنین پدیده‌هایی در مقیاس نانو است. همان‌طور که در شکل (۱۳) برای یک لایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ در زیر لایه $\text{FTO} / \text{PEDOTS} : \text{PSS}$ نشان داده شده است، توپوگرافی ناهموار و تغییرات زیاد در پاسخ یونی در شکل (۱۳-الف) آشکار است. بسامد تشدید نشان داده شده در شکل (۱۳-ب) نسبتاً یکنواخت است که نشان‌دهنده همگن بودن سختی مکانیکی نمونه است [۱].

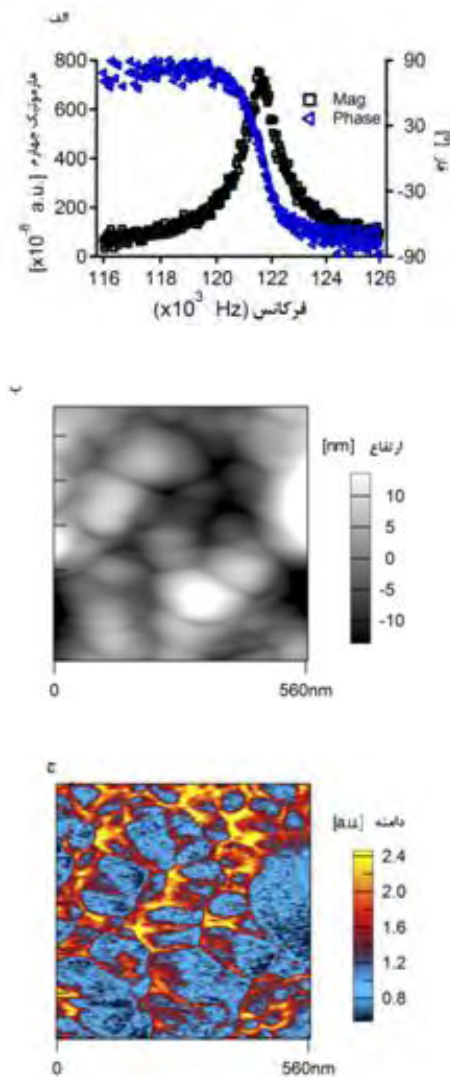
شده با طلا، در اطراف یک دانه پنج وجهی در شکل (۱۱) نشان داده شده است. تغییرات پاسخ حرارتی در یک دانه در شکل (۱۱-ب) شبیه به آنچه که در شکل (۹-ب) مشاهده شد، نشان‌دهنده تأثیر احتمالی توپوگرافی بر هدایت گرمایی است. هر چند که تغییرات بسامد در شکل (۱۱-ج) انواع مختلفی از تغییرات در دانه را نشان می‌دهد. سازوکار این تضاد در حال بررسی است. نقشه‌ها تقابل انبساط حرارتی (شکل (۱۱-ب)) و سختی مکانیکی (شکل (۱۱-ج)) در بین دانه‌ها و مرزهای دانه را نشان می‌دهند [۱].



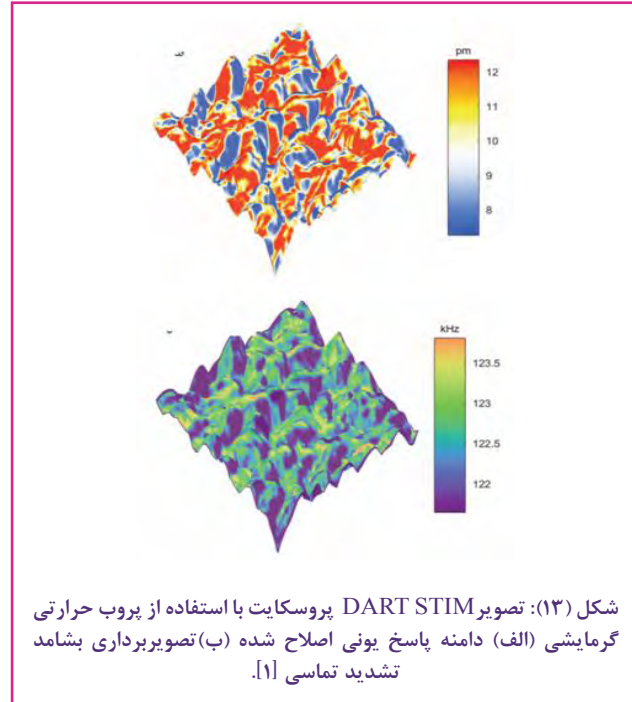
برای اندازه‌گیری پاسخ هارمونیک دوم و چهارم STIM سیلیسیم (Si)، ولتاژ گرمایشی AC به مقدار ۴ V به پروب حرارتی به ترتیب نزدیک به $\frac{\omega_0}{2}$ و $\frac{\omega_0}{4}$ اعمال شده و پاسخ دامنه تیرک در نزدیکی بسامد تشدید تماس نمونه - تیرک (ω_0) از طریق یک تقویت‌کننده قفل‌شونده اندازه‌گیری شده است. ولتاژ گرمایشی منجر به افزایش دمای موضعی و انبساط حرارتی می‌شود که همان پاسخ هارمونیک دوم به بسامد تهییج به‌وسیله گرمایش مقاومتی است و تنش حرارتی منتج شده از آن، نوسانات یونی و کرنش و گارد ایجاد می‌کند که پاسخ هارمونیک چهارم به بسامد تهییج است. به علاوه پاسخ هارمونیک دوم و چهارم STIM تیرک براساس بسامد تشدید، با اعمال ولتاژ گرمایشی ۵-۱ V با فاصله ۱ V به پروب حرارتی، اندازه‌گیری می‌شود.

به دلیل توزیع مجدد یون‌ها، دو قطبی‌های الکتروشیمیایی در Si ایجاد می‌شوند؛ بنابراین، ایجاد کرنش و گارد می‌تواند از نتایج آن باشد. برای مشخص کردن فعالیت‌های یونی در Si از STIM استفاده شده است که نمای آن در شکل (۱۲-الف) نشان داده شده است [۸].

از پاسخ هارمونیک دوم و چهارم در شکل (۱۳-ب) یک پیک بزرگ انبساط حرارتی هارمونیک دوم که برای همه مواد عمومی است و همچنین هارمونیک چهارم کرنش و گارد که تاییدکننده فعالیت یونی در Si است، مشاهده می‌شود. این آزمایش با اعمال ولتاژهای مختلف گرمایشی انجام شد و پس از اصلاح آنها با مدل، نمودار کرنش حرارتی و کرنش و گارد براساس ولتاژ گرمایشی در شکل‌های (۱۲-پ) و (۱۲-د) نشان داده شده است که توابع آنها به‌طور تقریبی درجه



شکل (۱۴): نقشه STIM از LiFePO_4 : (الف) دامنه و فاز براساس فرکانس اعمال شده، (ب) نقشه توپوگرافی، (ج) نقشه دامنه [۲].



شکل (۱۳): تصویر DART STIM پروسکایت با استفاده از پروب حرارتی گرمایشی (الف) دامنه پاسخ یونی اصلاح شده (ب) تصویربرداری بشامد تشدید تماسی [۱].

از STIM همچنین می‌توان برای مطالعه مواد الکتروکود برای باتری‌های یون لیتیوم استفاده کرد. در تحقیقی از LiFePO_4 به‌عنوان نمونه استفاده شده‌است. دامنه و فاز هارمونیک چهارم براساس فرکانس اعمال شده در شکل (۱۴-الف) نشان داده شده‌است که یک پیک واضح تشدید شده را که در سیستم‌های یونی انتظار می‌رود، نشان می‌دهد. ساختار دانه‌ها در تصویر توپوگرافی در شکل (۱۴-ب) مشخص است. تصویر دامنه STIM در شکل (۱۴-ج) مجدداً پاسخ بیشتر در مرز دانه‌ها را نشان می‌دهد که با مشاهداتی که قبلاً از ESM حاصل شده‌است، در سازگاری است گرچه برخی از نواحی درون دانه‌ها هم پاسخ STIM بزرگتری دارد. به این ترتیب این روش می‌تواند برای بررسی رنج وسیعی از سیستم‌های الکتروشیمیایی استفاده شود [۲].

نتیجه‌گیری

الکتروشیمیایی که فعالیت‌های یونی در آنها ضروری است، مورد استفاده قرار گیرد. علاوه بر این، انبساط حرارتی و سختی مکانیکی نمونه نیز قابل دستیابی خواهد بود و بینش بیشتری را در فرآیندهای الکتروشیمیایی موضعی ایجاد خواهد کرد.

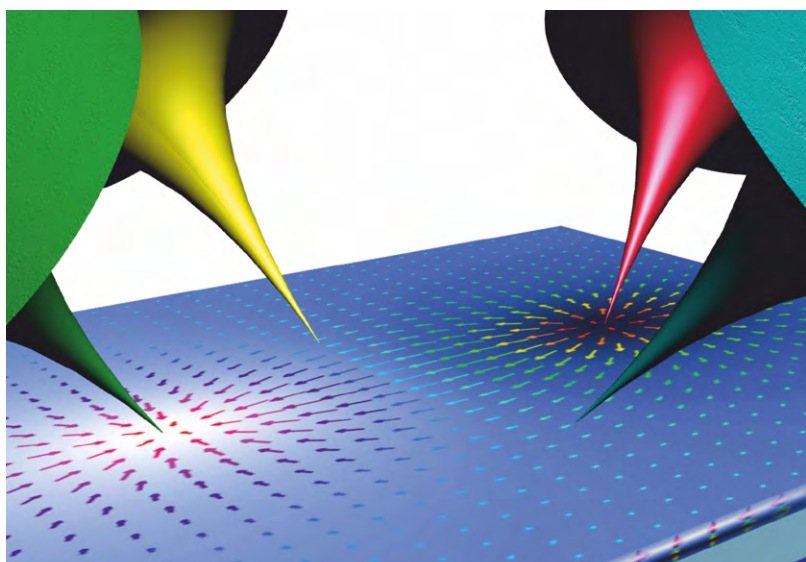
روش جدید برای بررسی خواص الکتروشیمیایی موضعی در مقیاس نانو است که با استفاده از تصویربرداری حرارتی از کرنش و گارد ناشی از نوسانات غلظت یونی کار می‌کند که این تغییرات با نوسانات دمایی موضعی اعمال شده با استفاده از پروب حرارتی ایجاد می‌شود. این ابزار از حساسیت و توان تفکیک بالایی برخوردار بوده و برای بررسی خواص الکتروشیمیایی و ترمومکانیکی موضعی به کار برده می‌شود. پس می‌تواند برای مطالعه طیف وسیعی از مواد و سیستم‌های

پی نوشت

۱. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت
۲. کارشناس ارشد مهندسی مواد، آزمایشگاه مرجع مرکزی دانشگاه علم و صنعت ایران
۳. دکتری شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت
۴. عضو کارگروه تخصصی میکروسکوپ پروبی روبشی
5. Scanning thermo-ionic microscopy (STIM)
6. Vegard Strain
7. Stress
8. Atomic force microscopy (AFM)
9. Ionic defect formation and transport
10. Interfacial chemistry and charge transfer
11. Local cation segregation
12. Phase nucleation and separation
13. Scanning electrochemical microscopy (SECM)
14. Spatial resolution
15. Topography
16. Electrochemical strain microscopy (ESM)
17. Electronic defects
18. in-operando
19. Jiangyu Li
20. Photodetector (PD)
21. Scanning probe microscopy (SPM)
22. Piezoresponse force microscopy (PFM)
23. Piezomagnetic force microscopy (PmFM)
24. Larche
25. Cahn
26. Resonance frequency
27. Bias
28. Noise
29. Lock-in amplifier
30. Contact resonance frequency
31. Doped
32. Samarium (Sm)
33. Polytetrafluoroethylene (PTFE)
34. Elastic modulus
35. Quality factor
36. Lithium niobate
37. Signal-to-noise ratio
38. Interfaces

مراجع

- [1] Esfahani, E. N., Eshghinejad, A., Ou, Y., Zhao, J., Adler, S., & Li, J. (2017). Scanning thermo-ionic microscopy: probing nanoscale electrochemistry via thermal stress-induced oscillation. *Microscopy Today*, 25(6), 12-19.
- [2] Eshghinejad, A., Nasr Esfahani, E., Wang, P., Xie, S., Geary, T. C., Adler, S. B., & Li, J. (2016). Scanning thermo-ionic microscopy for probing local electrochemistry at the nanoscale. *Journal of Applied Physics*, 119(20), 205110.
- [3] Balke, N., Jesse, S., Kim, Y., Adamczyk, L., Tselev, A., Ivanov, I. N., & Kalinin, S. V. (2010). Real space mapping of Li-ion transport in amorphous Si anodes with nanometer resolution. *Nano letters*, 10(9), 3420-3425.
- [4] Chen, Q. N., Adler, S. B., & Li, J. (2014). Imaging space charge regions in Sm-doped ceria using electrochemical strain microscopy. *Applied Physics Letters*, 105(20), 201602.
- [5] Gerwe, B. S., Adler, S. B., Esfahani, E. N., Wang, P., Chen, Q. N., & Li, J. (2017). Strain-based scanning probe techniques for imaging space charge regions in Sm-doped ceria. *ECS Transactions*, 80(9), 101-109.
- [6] Li, J., Esfahani, E. N., & Eshghinejad, A. (2017). U.S. Patent Application No. 15/583,107.
- [7] American Institute of Physics. (2016, May 31). Tiny probe could produce big improvements in batteries and fuel cells: A new method helps scientists get an atom's level understanding of electrochemical properties. *ScienceDaily* Retrieved November 18, 2018 from www.sciencedaily.com/releases/2016/05/160531143229.htm
- [8] Yu, J., Esfahani, E. N., Zhu, Q., Shan, D., Jia, T., Xie, S., & Li, J. (2018). Quadratic electromechanical strain in silicon investigated by scanning probe microscopy. *Journal of Applied Physics*, 123(15), 155104.



Author

Zahra Zare^{1*}Mahdie Fesahat^{2,4}Sedigheh Sadegh Hassani^{3,4}

* zahrazare71924@gmail.com

1. MSc. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry
2. MSc. of Material Engineering, Central reference laboratory of Iran University of science and technology
3. PhD. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry
4. Iran Laboratory Network SPM Experts Workgroup

Probing Electrochemical Properties of Materials at the Nano-Scale by Using Scanning Thermo-ionic Microscopy

Abstract

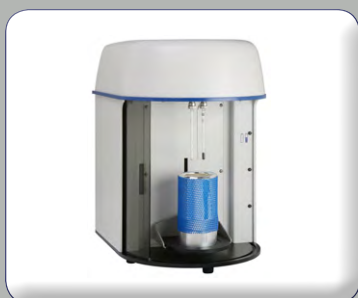
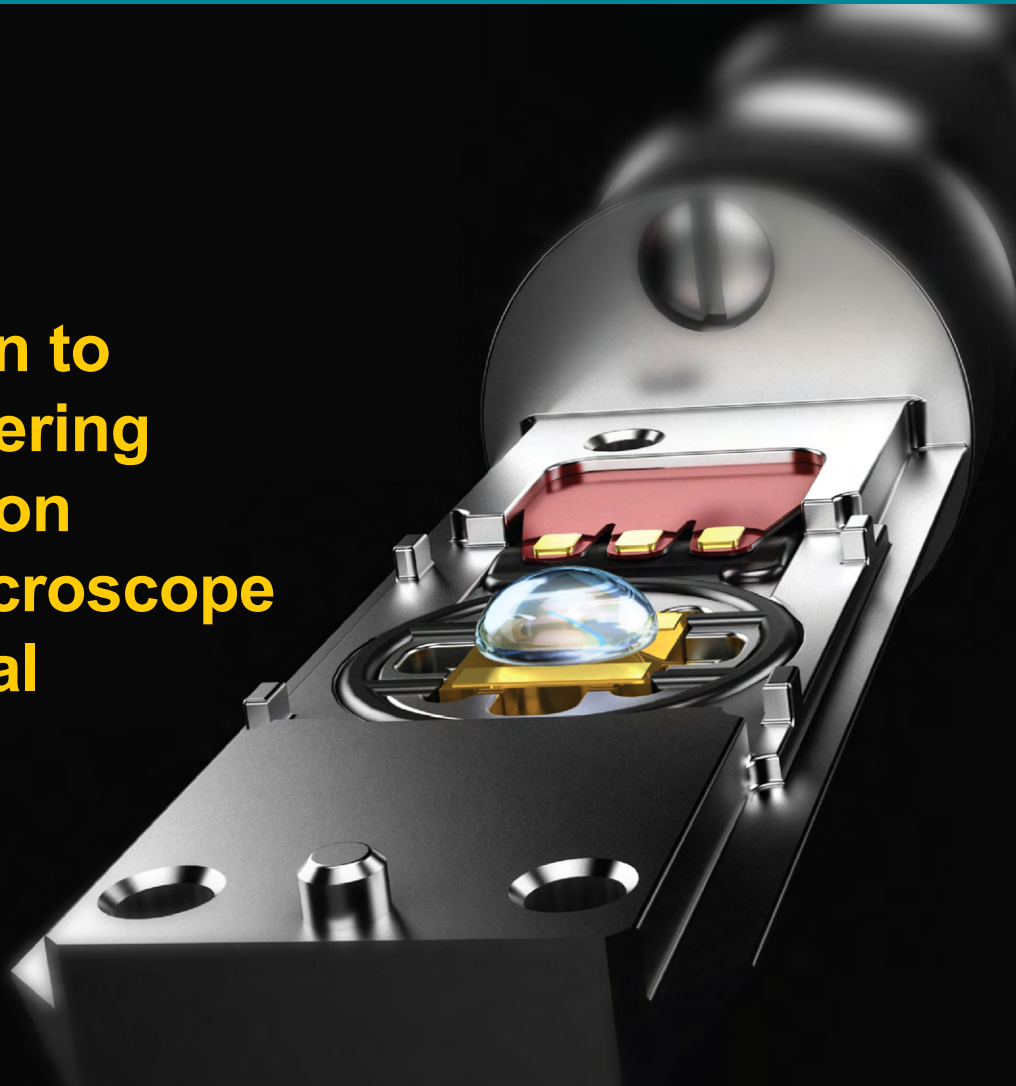
Batteries and fuel cells produce electricity through chemical reactions. The rates of these reactions determine that the power of the battery, its charge rate and degradation. Near the surface and at the interfaces between materials, huge changes in properties can occur that can affect the reaction rates, which are complex and difficult-to-understand. Research in the last years has revealed that local variations in material properties can affect the performance of batteries and other electrochemical systems. The concentration of ionic and electronic species often depend on the important electrochemical properties of materials, such as surface reactions, interfacial charge transfer, and bulk and surface diffusion. Measuring these properties locally on the nanoscale build a good understanding of how electrochemical systems really work, and thus new materials with much higher performance can be created and increased the battery life.

Scanning thermo-ionic microscopy is developed to probe local electrochemical activities at the nanoscale. The mechanism of this microscopy is based on imaging the Vegard strain induced by thermally driven stress and temperature oscillation. The Vegard strain linearly correlates with material lattice constant and can be used as a measure of ionic species concentration. Theoretical analysis and experimental validation are indicated that second and fourth harmonic components of the AFM deflection signal contain valuable information about species concentration. Second harmonic response of thermally induced cantilever vibration, is present in all solids predominantly correlates with the local thermal expansion information, while the fourth harmonic one is characteristic of local transport of mobile species that is presented only in ionic systems.

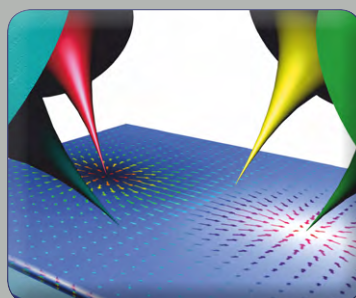
Keywords

Scanning probe microscopy, Atomic force microscopy, Scanning thermo-ionic microscopy, Vegard strain, ionic concentration, electronic defects.

Introduction to Energy-Filtering Transmission Electron Microscope fundamental principles



**Introduction with Surface
Analyses Based on Physical
Adsorption-Desorption**



**Probing Electrochemical
Properties of Materials at the
Nano-Scale by Using Scanning
Thermo-ionic Microscopy**



**Recent advances in fast
gas-chromatography:
application to the separation of
fatty acid methyl esters**