

Pásztázó Elektrokémiai Mikroszkópia továbbfejlesztése korróziós vizsgálatokhoz

Kiss András¹

¹Általános és Fizikai Kémia Tanszék
Pécsi Tudományegyetem

A Pásztázó Elektrokémiai Mikroszkóp

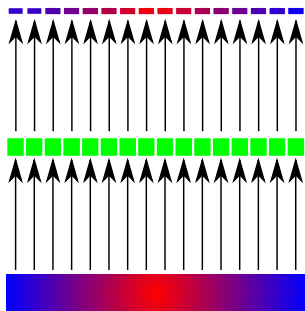
Mikroszkópos technikák osztályozása

Alapvetően kétféle mikroszkópos technika létezik:

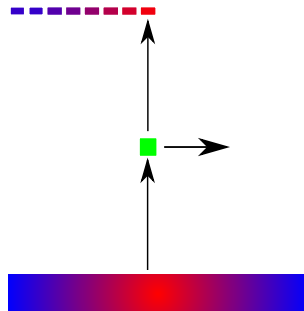
- ▶ Pásztázó mikroszkópos technikák
 - ▶ Pásztázó alagúthatás mikroszkópia (STM)
 - ▶ Pásztázó elektron mikroszkópia (SEM)
 - ▶ Pásztázó atomerő mikroszkópia (AFM)
 - ▶ Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia (SECM)
 - ▶ Konfokális mikroszkópia (CLSM)
- ▶ Nem pásztázó mikroszkópos technikák
 - ▶ Klasszikus optikai mikroszkópia (OM)
 - ▶ Transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM)

A Pásztázó Elektrokémiai Mikroszkóp

Párhuzamos vs. soros képalkotás



kép
jel rögzítés
érzékelő(k)
mintavétel
cél tárgy



pásztázó
technika
(soros
képalkotás)

A Pásztázó Elektrokémiai Mikroszkóp

Párhuzamos vs. soros képalkotás elemei

Felvétel elkészítéséhez szükséges idő párhuzamos képalkotás esetén:

- ▶ $1 \times$ egyensúly beállása
- ▶ $1 \times$ mintavétel

Felvétel elkészítéséhez szükséges idő soros képalkotás esetén:

- ▶ $(n-1) \times$ szenzor pozícionálása
- ▶ $(n-1) \times$ egyensúly beállása
- ▶ $n \times$ mintavétel

ahol n a mintavételi pontok száma.

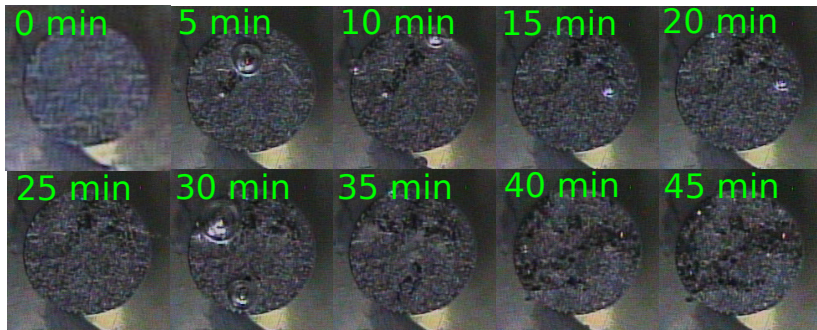
A Pásztázó Elektrokémiai Mikroszkóp

Párhuzamos vs. soros képalkotás sebessége

- ▶ Optikai mikroszkóp: akár többmillió kép/s. Sebesség független a vizsgált terület nagyságától és a felbontástól.
- ▶ Konfokális mikroszkóp: több mint 1000 kép/s. Sebesség függ a vizsgált terület nagyságától, és a felbontástól, de az érzékelő gyorsasága miatt kevésbé limitáló.
- ▶ Pásztázó elektrokémiai mikroszkóp: néhány min/kép. Pásztázás időtartama egyenesen arányos a mintavételi pontok számával.

A Pásztázó Elektrokémiai Mikroszkóp

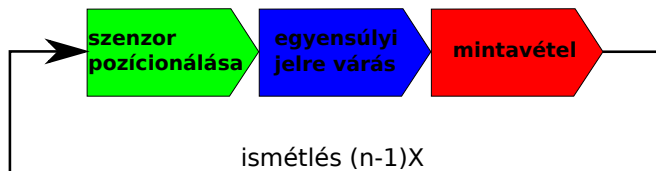
AZ63 minta korróziója



AZ63 magnézium-alumínium-cink ötvözet minta korróziója 10^{-3} M NaCl oldatban. A minta átmérője $d = 500 \mu\text{m}$. Jelentős változások 5 perc alatt is. A korróziós folyamatok nyomon követéséhez túl lassú a pásztázó elektrokémiai mikroszkóp.

A Pásztázó Elektrokémiai Mikroszkóp

A pásztázáshoz szükséges idő

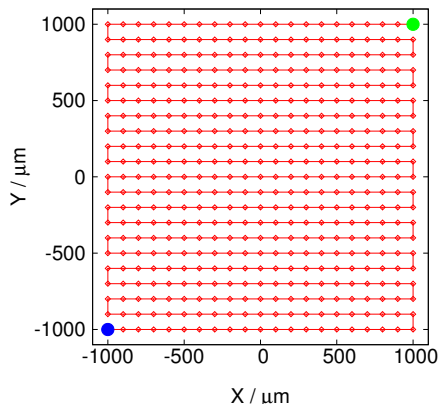


A pásztázáshoz szükséges idő (t):

- ▶ $t = (L/r + 1)^2 \times (r/v + t_e)$
- ▶ L: a pásztázási terület szélessége és hosszúsága (μm)
- ▶ r: felbontás (μm)
- ▶ v: szenzor pozicionálási sebessége ($\mu\text{m/s}$)
- ▶ t_e : egyensúlyi jelre várakozás (s)

A Pásztázó Elektrokémiai Mikroszkóp

A pásztázáshoz szükséges idő



$$t = (L/r + 1)^2 \times (r/v + t_e)$$

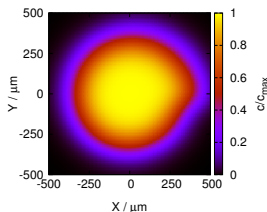
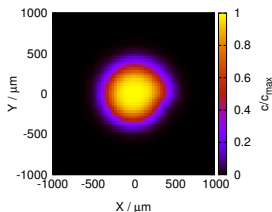
$$t = (2000/100 + 1)(2000/100 + 1) \times (100/1000 + 1)$$

$$t = 485.1s \approx 8min$$

A pásztázási idő csökkentésének lehetőségei

1. A pásztázás területének nagysága

$$t = (L/r + 1)^2 \times (r/v + t_e)$$

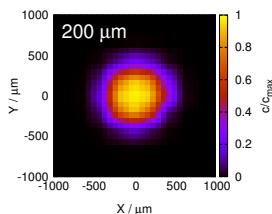
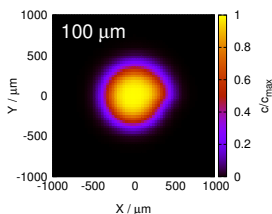


A pásztázási terület negyedére csökkentésével a mintavételi pontok száma is a negyedére csökken, ha a felbontás változatlan.

A pásztázási idő csökkentésének lehetőségei

2. A felbontás csökkentése

$$t = (L/r + 1)^2 \times (r/v + t_e)$$



A felbontás felére csökkentésével a mintavételi pontok száma a negyedére csökken, ha a pásztázási terület változatlan.

A pásztázási idő csökkentésének lehetőségei

3. Pozícionálás gyorsítása

$$t = (L/r + 1)^2 \times (r/v + t_e)$$

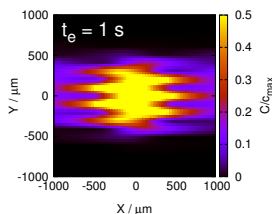
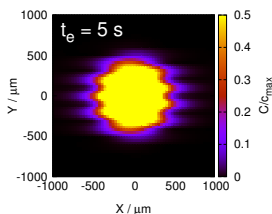
A szenzor pozícionálási sebességének korlátai:

- ▶ Műszer specifikáció. A leggyorsabb kereskedelmi készülékek is csak 1000 $\mu\text{m/s}$ maximális sebességre képesek, gyorsulási és lassulási profillal.
- ▶ Túl gyors pozícionálás esetén az elektrolit keverése.

A pásztázási idő csökkentésének lehetőségei

4. Egyensúlyi várakozási idő csökkentése

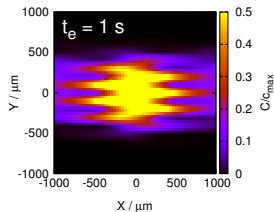
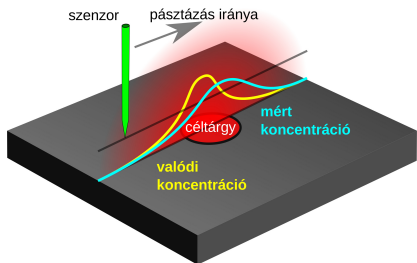
$$t = (L/r + 1)^2 \times (r/v + t_e)$$



t_e csökkentésével a pásztázás időtartama csökken, viszont növekszik a pásztázási algoritmusra jellemző torzulás.

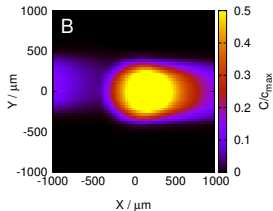
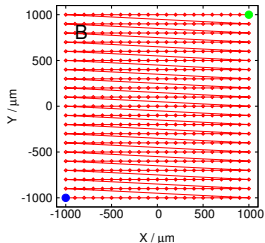
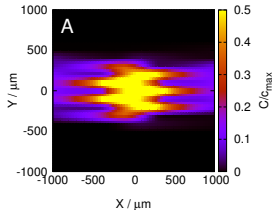
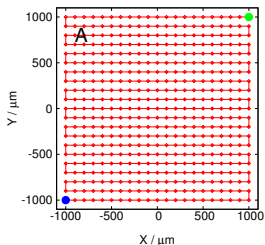
A potenciometriás cella válaszideje

$$E_{cella}(t) = E_{cella}(\infty) + [E_{cella}(0) - E_{cella}(\infty)]e^{-t/RC}$$



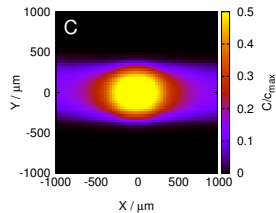
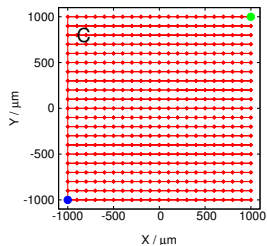
Tradicionális pásztázási algoritmusok

1. "Meander" és "gyors fésű" pásztázási algoritmus



Tradicionális pásztázási algoritmusok

2. "Fésű" pásztázási algoritmus



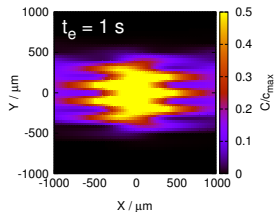
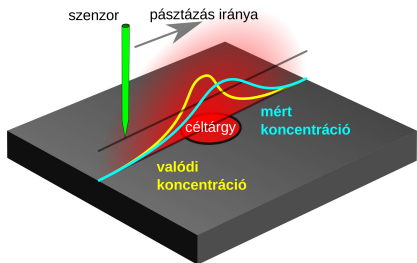
Két új módszer a potenciometriás pásztázó elektrokémiai mikroszkópia gyorsítására

1. Pásztázási algoritmusok optimalizálása.

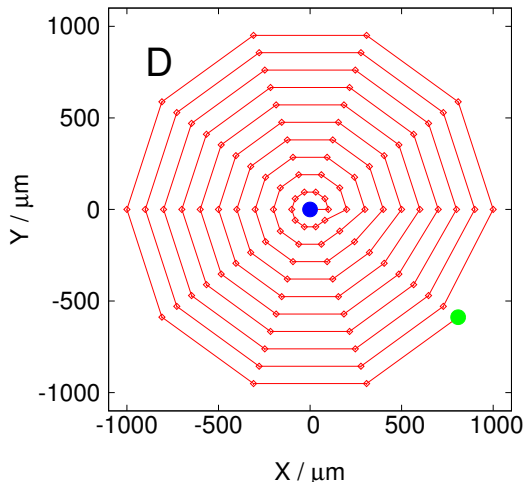
2. Jelfeldolgozás.

A potenciometriás cella válaszideje

$$E_{cella}(t) = E_{cella}(\infty) + [E_{cella}(0) - E_{cella}(\infty)]e^{-t/RC}$$

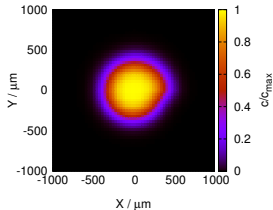
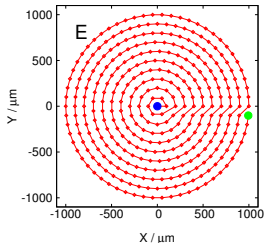
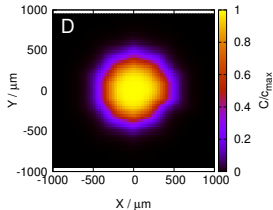
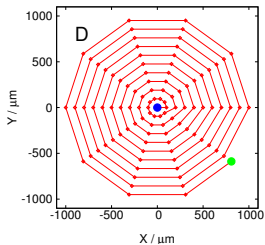


Új, polárkoordináta-rendszer alapú pásztázási algoritmusok



Új, polárkoordináta-rendszer alapú pásztázási algoritmusok

"Pókháló" és "körívmenti" pásztázási algoritmus



Pásztázási algoritmusok

A pásztázási algoritmusok teljesítményének összehasonlítása

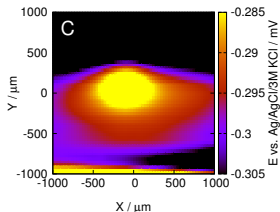
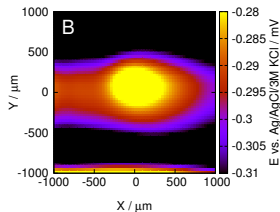
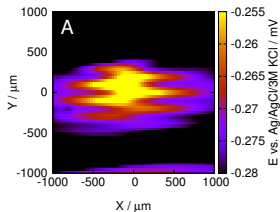
Szimuláció paraméterei:

- ▶ $2000\ \mu\text{m} \times 2000\ \mu\text{m}$ terület,
- ▶ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ felbontás,
- ▶ Egy mérési pontra 1 s, felosztva a pozícionálás és az egyensúlyra várás között,
- ▶ $500\ \mu\text{m/s}$ pozícionálási sebesség.

Algoritmus	n	idő (s)	hibanégyzet átlaga
Meander	441	440	2.75×10^{-2}
Gy. fésű	441	520	2.07×10^{-2}
Fésű	441	881	2.75×10^{-2}
Pókháló	110	109	9.63×10^{-3}
Körív	341	340	2.95×10^{-3}

Kísérletes PEKM pásztázások

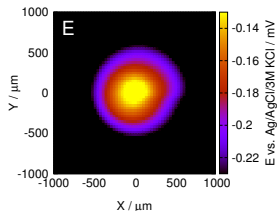
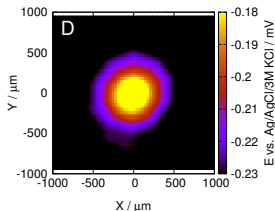
Tradicionális pásztázási algoritmusok



(A) Meander, (B) gyors fésű, (C) fésű pásztázási algoritmusokkal készült felvételek.

Kísérletes PEKM pásztázások

Új, polár-koordináta alapú pásztázási algoritmusok



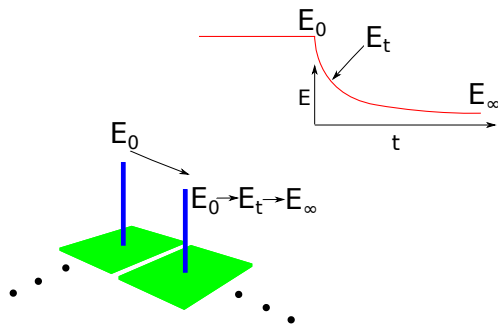
(C) Pókháló, és (D) Körív pásztázási algoritmussal készült képek.

A pásztázási algoritmusok teljesítményének összehasonlítása

Algoritmus	n	idő (s)	hibanégyzet átlaga
Meander	441	440	2.75×10^{-2}
Gy. fésű	441	520	2.07×10^{-2}
Fésű	441	881	2.75×10^{-2}
Pókháló	110	109	9.63×10^{-3}
Körív	341	340	2.95×10^{-3}

- ▶ A két új algoritmus rövidebb idő alatt végez a pásztázással.
- ▶ A két új algoritmus kevésbé torzult képet eredményez (Körív kb. 10x).
- ▶ A pásztázás a legfontosabb rész felől a kevésbé fontos részek felé halad.
- ▶ Csak körszimmetrikus céltárgyak esetén működik!

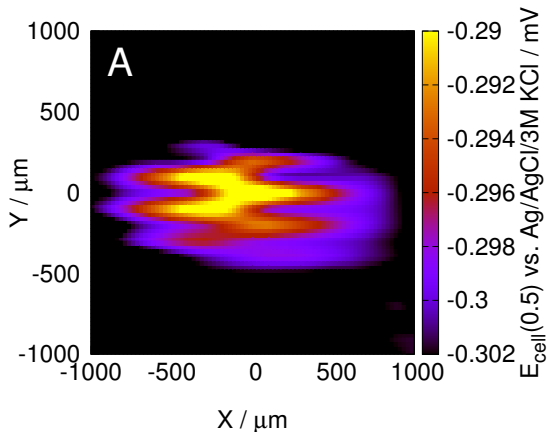
Jelfeldolgozás a potenciometriás pásztázó elektrokémiai mikroszkópiában



$$E_{cella}(t) = E_{cella}(\infty) + [E_{cella}(0) - E_{cella}(\infty)]e^{-t/RC}$$

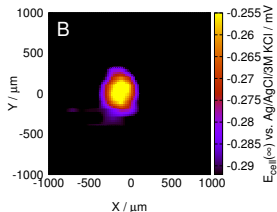
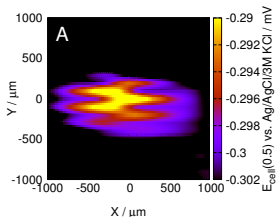
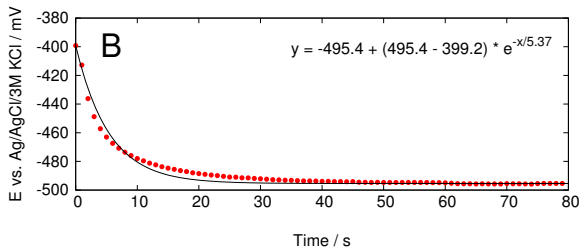
$$E_{cella}(\infty) = \frac{E_{cella}(t) - E_{cella}(0)e^{-t/RC}}{1 - e^{-t/RC}}$$

Jelfeldolgozás a potenciometriás pásztázó elektrokémiai mikroszkópiában



$$E_{\text{cella}}(t) = E_{\text{cella}}(\infty) + [E_{\text{cella}}(0) - E_{\text{cella}}(\infty)]e^{-t/RC}$$

Jelfeldolgozás a potenciometriás pásztázó elektrokémiai mikroszkópiában



Köszönöm a figyelmet!