

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia Instituut

SIMONA SELBERG

***In situ* STM MEETODIL MONOKRISTALSE Cd(0001)
ELEKTROODI PINNASTRUKTUURI ANALÜÜS EMImBF₄
IOONSES VEDELIKUS**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: M.Sc. Piret Pikma

Tartu 2015

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	3
2. Kirjanduse ülevaade.....	4
2.1. Skaneeriv tunnelmikroskoopia (STM).....	4
2.2. Ioonsed vedelikud	9
2.2.1. 1-Etüül-3-metüülimidiasoolium tetrafluoroboraat (EMImBF ₄)	10
2.3. Kaadmium	12
3. Eksperimendi meetodika	15
3.1. Volframtraadist STM teravike valmistamine.....	15
3.2. Katse kirjeldus.....	17
4. Tulemused ja arutelu.....	19
4.1. Volframtraadist STM teravike valmistamine ja kvaliteedi hindamine	19
4.2. Cd(0001) elektroodi pinnastruktuur EMImBF ₄ -s	21
5. Kokkuvõte.....	25
6. Kasutatud kirjandus	26
7. Summary.....	28

1. Sissejuhatus

Viimasel ajal on intensiivselt uuritud ionsete vedelike rakendamise võimalusi elektrokeemilistes süsteemides eelkõige just selle tõttu, et ioonised vedelikud on stabiilsed laias potentsiaalide vahemikus ja rakendatavad nii elektrolüütide kui ka lahustitena. [1]

Ioonsetel vedelikel põhinevate elektrokeemiliste seadmete efektiivsus sõltub oluliselt ioonse vedeliku ja elektroodi vahelisest piirpinna omadustest. Seega on detailne arusaam ioonse vedelik | elektrood piirpinna ehitusest, potentsiaalide tasakaalust ja kineetikast väga oluline, sest erinevate piirpinna laenguülekande kineetika- ja adsorptsiooniprotsessid sõltuvad lisaks kasutatavate materjalide keemilisele koostisele sealhulgas ka faasidevahelise piirpinna omadustest, elektroodi geomeetristest ja morfoloogilistest omadustest. [1]

Skaneeriv tunnelmikroskoopia (STM) on suurepärase meetod jälgimaks elektrolüüt | elektrood piirpinnal toimuvaid elektrokeemilisi protsesse reaalajas. Samuti võimaldab STM meetod visualiseerida elektroodi pinda atomaarsel tasandil.

Käesolev töö on jaotatud kaheks osaks: referatiivseks ja eksperimentaalseks osaks.

Referatiivse osa eesmärgiks on anda ülevaade STM-i tööpõhimõttest ning tutvustada kaadmiumi ja ionsete vedelike omadusi erinevate kirjanduslike allikate põhjal. Tutvustatakse ka *in situ* STM meetodi rakendamiseks vajalike teravike valmistamist.

Ekperimentaalse osa eesmärgiks on omandada STM mõõtmise meetodika põhialused ning analüüsida *in situ* STM meetodil monokristalse Cd(0001) elektroodi pinnastruktuuri 1-etiül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadis (EMImBF₄).

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Skaneeriv tunnelmikroskoopia (STM)

Edukas kombinatsioon vaakumtunnelleerumisest ning skaneerimisvõimalikkusest saavutati 1980-ndate alguses IBM Zürichi uurimislaboratooriumis, kui õnnestus välja arendada skaneeriv tunnelmikroskoop [2]. STM oli esimene teravikmikroskoop. STM-i leiutajateks olid Gerd Binnig ning Heinrich Rohrer aastal 1982. [3] Tänu sellele avastusele said nad 1986. aastal Nobeli preemia [4].

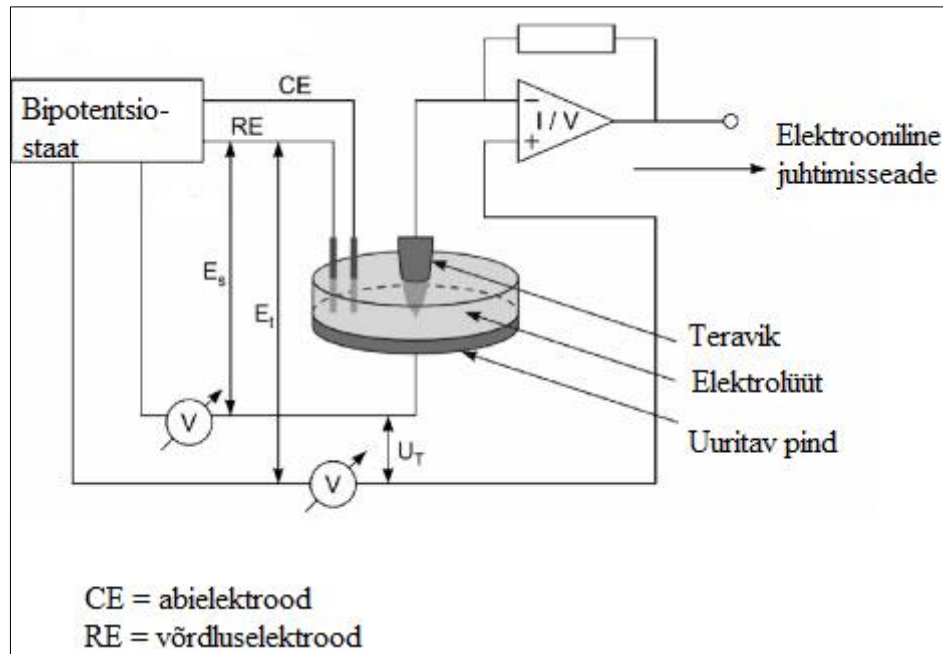
Algset kasutati STM-i kui meetodit, millega on võimalik saavutada metallipindade kõrge lahutusvõime vaakumis [4]. Ekstreemselt kõrge lahutusvõime teeb STM-ist silmapaistva mikroskoopia liigi. Lisaks sellele on pinna atomaarse lahutuse võime viinud mitme uue võimaluseni - atomaarne lahutus võimaldab nii looduslikke kui ka tehisklikke pindasid vaadelda ning kontrollida aatomite tasandil. Tänu aatomi resolutsiooni võimalusele, asetub teraviku tipp aatomi täpsusega valitud aatomi saiti ning see võimaldab lokaalse eksperimendi läbiviimist. Pinnastruktuuri atomaarse lahutuse jälgimise võimalikkus koos teraviku tipu täpse liigutamisega võimaldavad luua aatomi tasandil seadmeid. [2]

STM võib anda informatsiooni aatomite jaotuse kohta elektrit juhtivas materjalis. Uuritava metallipinna atomaarset lahutust on võimalik registreerida, kuna STM-i horisontaallahutus on umbes 0,1 nm ning vertikaallahutus on 0,01 nm. [3]

Elektroodide struktuuri uuringuid on võimalik teostada kahel erineval viisil. Üks neist on *ex situ* meetod, mis on kujundanud pinnateadust, nagu näiteks elektronide difraktsioon või fotoemissioon spektroskoopia. *Ex situ* meetodi puhul viiakse esmalt elektroodiga läbi elektrokeemiline katse, millele järgneb elektroodi uurimine erinevate spektroskoopiliste ja mikroskoopiliste meetoditega. Sageli kasutatakse nende uuringute teostamisel ülikõrget vaakumit. See meetod võimaldab saada elektroodi pinnastruktuuri atomaarsel tasandil, mis annab informatsiooni faasidevahelisel piirpinnal toimuvate elektrokeemiliste protsessidega kaasnevate muutuste kohta. Paljude oluliste protsessidega tahkis | elektrolüüt piirpindadel kaasneb kas osaline või otsene laenguülekanne, näiteks elektrokeemilised reaktsioonid, korrosioon jne. [2] Hilisemad uurimused on näidanud, et STM-i saab kasutada ka elektrolüüdidlahustesse sukeldatud metallelektroodide uurimiseks polarisatsiooni tingimustes nn *in situ* meetod [4].

In situ STM meetodi korral on elektrood sukeldatud elektrolüüdi lahusesse ning teravik on mõõtmise teostamise ajaks sisestatud elektrolüüdiga täidetud elektrokeemilisse rakk. *In situ* meetodi puhul uuritakse tahkis | elektrolüüt piirpinda.

In situ meetod nõuab bipotentsiostaadi kasutamist, et püsivalt kontrollida teraviku ning tööelektroodi potentsiaali (joonis 1). [2]



Joonis 1. *In situ* STM meetodi elektriskeem [5].

Enamus *in situ* spektroskoopilisi ning difraktsiooni meetodeid on rakendatavad tahkis | elektrolüüt piirpindade uurimiseks, nagu näiteks nefelomeetria, infrapuna- ja röntgenkiirguse spektroskoopia, Raman spektroskoopia ning röntgenkiirguse difraktsioon. Tahkis | elektrolüüt piirpinna *in situ* analüüs pakub suurt huvi, kuna selle piirpinna struktuurne, keemiline ning energeetiline ebahühtlus võib suuresti mõjutada elektrokeemiliste reaktsioonide mehhanismi. [2]

STM mõõtmisel kasutatakse elektronide laineomadusi. Elektronid võivad läbi tungida sealt, kus klassikaline mehaanika seda keelaks, kuna elektronide energia on väiksem kui potentsiaali barjääri kõrgus [6]. Klassikalise füüsika vaateväljast ei ole võimalik, et selline osake läbiks barjääri. Kvantteoorias aga laine-osakese dualism lubab sellisel osakesel barjääri läbida. [2]

Sellist nähtust nimetatakse tunneleefektiks [6]. Tunneleefekti ilmingud omavad suurt rolli tahkiste füüsikas, tuumafüüsikas, keemilises füüsikas ja ka bioloogias [2].

STM põhineb teraviku tipu ning elektroodi vahele tekkiva tunnelvoolu mõõtmisel [2]. STM-i metallist teravik lähendatakse uuritavale pinnale ning jälgitakse teraviku tipu ja pinna vahele jäävat keskkonda läbivat voolu. Tunneleefekt ning sellest tulenevalt ka voolutugevus on väga tundlikud teraviku tipu ja pinna vahele jääva kauguse suhtes. Teraviku ja uuritava pinna vaheline kaugus peab olema kuni mõni nanomeeter, et ilmneksid tajutavad voolutugevused. [7]

Tekkiv tunnelvool on eksponentsiaalses sõltuvuses tipu ning elektroodi vahekaugusest. Summaarne vool elektrookeemilises keskkonnas on võrdne tunnelvoolu ning Faraday voolude, mis sõltuvad elektrolüüdist, elektroodist ning teravikust, summaga. [2]

Tunnelvool I kahe metallelektroodi vahel avaldub järgmiselt:

$$I = I_0 \times \exp(-A\sqrt{\varphi Z}), \quad (1)$$

kus konstant $A = 1,025 \text{ eV}^{-1/2} \cdot \text{\AA}^{-1}$, φ on potentsiaalibarjääri kõrgus ning Z on potentsiaalibarjääri laius ehk kahe elektroodi vaheline kaugus. Tüüpilise potentsiaalibarjääri kõrguse 4 eV puhul langeb tunnelvool ühe suurusjärgu võrra, kui elektroodide vaheline kaugus suureneb 1 Å võrra. See on ka põhjuseks, miks teraviku tipp peab olema uuritavale proovile võimalikult lähedal, tavalised vahemaad teraviku ning proovi vahel on 5 kuni 10 Å. Tunnelvoolu tundlikkus elektroodide vaheliste väikeste kauguste ΔZ puhul on kirjeldatav järgmiselt:

$$\frac{\Delta I}{I} = 1 - \exp(-A\sqrt{\varphi Z}) \approx A\sqrt{\varphi Z} \approx \sqrt{\varphi Z}, \quad (2)$$

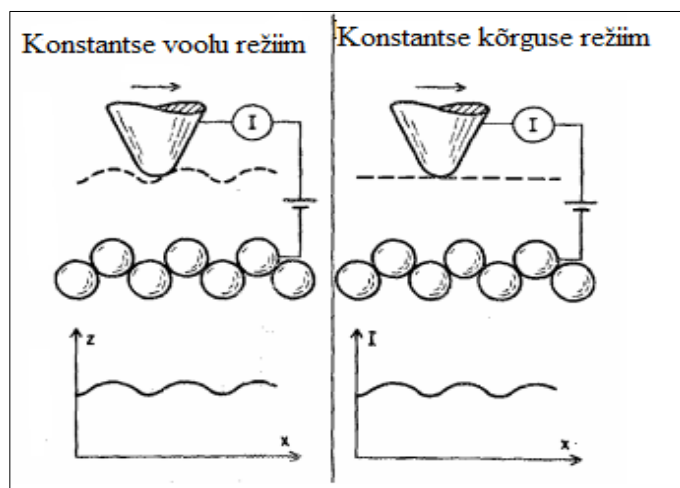
kus ΔZ ühikuks on Å ning φ ühikuks eV. [8]

Et vähendada mittesoovitavate Faraday voolude panust summaarsesse voolu, tuleb minimaliseerida teraviku pindala. Seda on võimalik saavutada kattes teravik elektriliselt inertse materjaliga. Katmata tuleb jätta teraviku tipust umbes 0,01 – 10 µm. Teravike katmismaterjalidena on kasutatud nii klaasi, epoksüvaiku, ApiezonTM vaha, erinevaid polümeere kui ka küünelakki. Klaasiga kaetud teraviku kasutamine võimaldas saada esimese atomaarse lahutusega STM-i pildi vesilahuses aastal 1986, mis näitas, et on võimalik kasutada STM meetodit *in situ*. [2]

STM-iga on võimalik töötada kahel mõõtmisrežiimil (joonis 2). Üks võimalus on mõõtmine konstantsel kõrgusel, mille korral kujutise saamiseks liigutatakse mikroskoobi

teravikku edasi-tagasi uuritava pinna lähedal, ilma et teraviku kõrgus muutuks mõõtmise käigus. Registreeritakse tunnelvoolu muutust, mis tekib teraviku liigutamisel üle pinna, saadav STM-pilt on skaneerimisel mõõdetud voolu kujutis. Konstantsel kõrgusel skaneerimise miinused ilmnevad, kui uuritav pind on ebatasane, kuna kohtadel, kus pind on kõrgem, võib teravik puutuda pinnaga kokku ning selle tulemusena kahjustuda. [5]

Mõõtmisi on võimalik sooritada ka voolu konstantsena hoides. Sellisel juhul muudetakse teraviku kõrgust uuritava pinna suhtes. Registreeritakse potentsiaalide vahet, mis tuleb rakendada, et läbi teraviku püsiks konstantne vool. Mõõdetud potentsiaalide vahed muundatakse pinnaprofili kujutiseks. [5]



Joonis 2. STM mõõtmisrežiimid [9].

STM-i mõõtepea paigaldamise juures tuleb arvestada mitmete nõuetega, vastasel juhul ei saavutata edukat mõõtmistulemust. Kõige tähtsam nõue on saavutada kõrge immuunsus müra suhtes. Tunnelvool on väga tundlik välise vibratsiooni, temperatuuri triivi ning elektriliste ja akustiliste interferentside suhtes. [6]

Iga skaneeriv teravikmikroskoop on võnkuv süsteem, millele on omane kindel resonantsisagedus. Välised mehaanilised vibratsioonid, mille sagedused kattuvad STM-i resonantsisagedusega, võivad muuta mõõtepea mõõdetavat struktuuri. Selle tulemusena teravik hakkab uuritava pinna suhtes võnkuma ning skaneeritaval pildil on näha perioodilist müra. Selleks, et vähendada väliseid mehaanilisi vibratsioone, on seadmete mõõtepead võrreldes teraviku ja

pinna vahelise kauguse skaalaga massiivsed ning kõrge resonantsisagedusega. Skannerid ise on madala resonantsisagedusega. Välise vibratsiooni eest saab mikroskoopi kaitsta, kui asetada mõõtepea vibratsiooni vähendavale alusele (näiteks nn *stable table*) või varustada mikroskoobi mõõtepea alus vedrustusega [4].

Teiseks vibratsiooni allikaks on ümbritsevast keskkonnast tulenev akustiline müra. Akustilised lained mõjutavad otseselt seadme mõõtepead, mille tulemusena teravik hakkab uuritava pinna suhtes võnkuma. Akustilise müra vähendamiseks paigutatakse mikroskoop suletud kambrisse. Kõige efektiivsem kaitse akustilise müra eest on mõõtepea paigutamine vaakumkambrisse. [4]

Üheks tähtsamaks probleemiks mõõtmiste juures on teraviku asukoha ebastabiilsus uuritava pinna suhtes. Teraviku ebapüsivuse üheks põhilisemaks teguriks on ruumi temperatuuri muutus või mõõteseadme detailide soojenemine mõõtmise käigus. Taolise termilise triivi vähendamiseks kasutatakse mõõtepeade termoregulatsiooni või kasutatakse mõõtepeade ehituses temperatuuri tasakaalustavaid detaile. Lihtsaim viis termilise triivi vähendamiseks on seadme juures kasutada materjale, mida kasutatakse ka mõõtepea ehituses. [4]

2.2. Ioonsed vedelikud

Ioonsed vedelikud on vedelikud, mis sisaldavad üksnes ioone või vähesel määral ka mõnda muud komponenti. See definitsioon hõlmab endas ka vedelikke, mida tuntakse kui vedelad soolad, mis omavad madalat sulamistemperatuuri. Kitsamas mõttes loetakse ionseteks vedelikeks vedelikke, mille sulamispunkt või siis klaasistumistemperatuur jääb alla 100 °C. Sellisteks aineteks on tavaliselt orgaanilised soolad või eutektilised segud, mis koosnevad orgaanilisest ning anorgaanilisest soolast. Soolade vesilahuseid ei liigitata ionsete vedelike alla, kui nad ei sisalda piisavalt suurel määral ioone. [10]

Ioonsed vedelikud on tänu erilistele omadustele ärritanud palju tähelepanu erinevates keemia valdkondades [10]. Ioonsed vedelikud on väga kõrge ioones juhtivusega, kuna koosnevad põhiliselt üksnes ionidest. Katioonide ning anioonide sisalduse tõttu on ionsete vedelike funktsioonid duaalsed. [11] Ioonsed vedelikud omavad üsna laia lahustuvuse ning segunemise vahemikku, kuna mõned vedelikud on hüdrofoobsete ning teised seevastu hüdrofiilsete omadustega. Ioonseid vedelikke kasutatakse erinevate reaktsioonide keskkonnana ja/või katalüsaatorina mitmete keemiliste reaktsioonide korral. [10]

Ioonsed vedelikud on enamasti värvusetud või omavad tuhmi läbipaistvat värvust. Ionsete vedelike värvumist põhjustavad ionsetes vedelikes sisalduvad sünteesijäägid ning vedelike lagunemise produktid. [12]

Hea puhtusastmega ionsed vedelikud on üle 99%-lised. Ükskõik, kui suure puhtusega ionsed vedelikud ka poleks, sisaldavad nad siiski vähesel määral vett (≥ 100 ppm H_2O) ning halogeniid- ja leelismetallide ioone (≥ 10 mg/kg). Ionsete vedelike puhastamise juures ongi põhiliseks raskuseks nende kõrge hügrooskoopsus. Hügrooskoopsuse tõttu on raskendatud kuivatatud ionsete vedelike kasutamine ning hoiustamine. [13]

Paljud ionsed vedelikud klaasistuvad madalate temperatuuride juures. Ionsed vedelikud on madala aururõhuga ning seega nad ei aurustu ega kee. Paljud ionsed vedelikud on termiliselt stabiilsed ning tänu sellele saab neid kasutada kõrgetel temperatuuridel. [11] Vedelfaasi kõrgeim temperatuur on määratud ionsete vedelike termilise lagunemistemperatuuriga. [10]

Normaalingimustel vedelate ionsete vedelike sulamispunkt sõltub vedeliku koostises olevate anioonide ning katioonide suurusest. Näiteks, mida suuremad on vedelikus sisalduvad

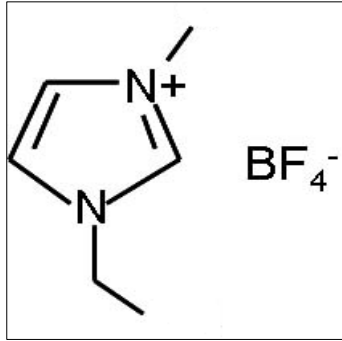
anioonid, seda madalam on ioonse vedeliku sulamistemperatuur. Mida suuremad on ioones vedelikus sisalduvad katioonid, seda kõrgem on sulamistemperatuur. Sulamispunkt sõltub ka anioonide ning katioonide sümmeetriast. Mida suurem on sümmeetria, seda tihedamalt ioonid paiknevad ning selle tõttu kasvab ioonse vedeliku sulamistemperatuur. [14]

Tihedus on ioonsetel vedelikel võrreldes veega suurem. Seetõttu on ioonseid vedelikke võimalik kasutada erinevate vesilahuste ekstraheerimisel. Siiski pole võimalik selleks kõiki ioonseid vedelikke kasutada, kuna osad ioonsed vedelikud on vees lahustuvad. Haloaluminaatidel põhinevad ioonsed vedelikud, nagu näiteks 1-butüül-3-metüülimidiasoolium kloriid-alumiiniumkloriid ($[bmim]Cl-AlCl_3$), reageerivad tormiliselt veega. Sellised ioonsed vedelikud lagunevad vesinikhalogeniidi gaasiks. Et taolisi ioonseid vedelikke eksperimentides kasutada, tuleb neid käsitleda kuivkappides. [10]

Aastal 2001 avaldasid Law ja Watson artikli erinevate ioonsete vedelike pindpinevustest. Mõõtmised näitasid, et kõikide katses kasutatud ioonsete vedelike pindpinevus kahaneb temperatuuriga lineaarselt. Ühesuguseid anioone sisaldavate ioonsete vedelike pindpinevus väheneb kindlal temperatuuril, kui suurendada katioonis sisalduva alküülrühma pikkust. Ühesuguseid katioone sisaldavate ioonsete vedelike puhul sõltub pindpinevus aniooni suuruselt – mida suuremad on anioonide mõõtmed, seda suuremad on ka taoliste ioonsete vedelike pindpinevused. [15]

2.2.1. 1-Etüül-3-metüülimidiasoolium tetrafluoroboraat (EMImBF₄)

1-Etüül-3-metüülimidiasoolium tetrafluoroboraat on ioonne vedelik, mis kuulub imidasooliumkatioonil põhinevate ioonsete vedelike hulka. EMImBF₄ koosneb 1-etüül-3-metüülimidiasoolium katioonist (EMIm⁺) ning tetrafluoroboraadi anioonist (BF₄⁻) (joonis 3). Katiooni väikeste mõõtmete ning alküülahelate tõttu on EMImBF₄ väga hügrokoopne ioonne vedelik. EMImBF₄ puhul on tegemist ühe väiksema molaarruumalaga ioonse vedelikuga. Selle ruumtemperatuuril vedelas olekus soola ideaalse polariseeritavuse ala on üsna lai, oleneb, millel mõõta. EMImBF₄ omab tühiselt väikest aururõhku ning kõrget elektrijuhtivust. Füüsikalise-keemiliste omaduste tõttu kasutatakse EMImBF₄ elektrokeemilistes uuringutes laialdaselt. [16]



Joonis 3. EMImBF₄ struktuur [17].

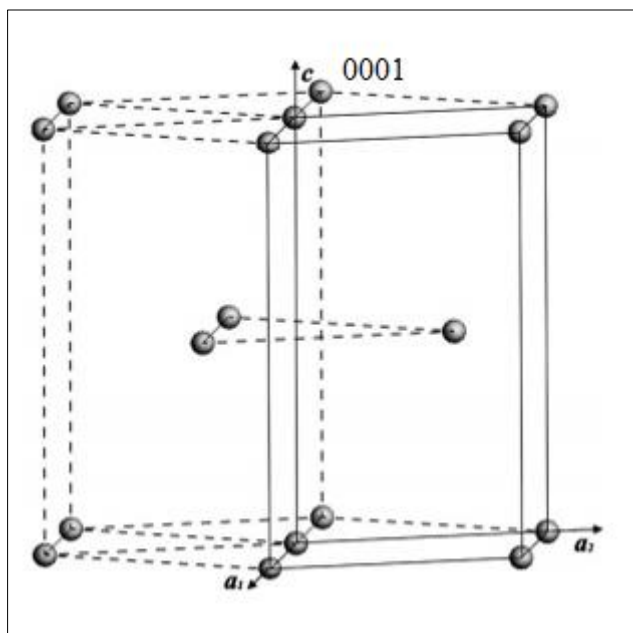
2.3. Kaadmium

Kaadmium on metalliline element, mis asub perioodilisustabelis IIB rühmas, elemendi sümbol on Cd, aatomnumber on 48 ning molekulmass on 112,41 grammi mooli kohta. Tavaline oksüdatsiooniaste ühendites on +II, aga eksisteerib ühendeid, milles ka kaadmiumi oksüdatsiooniaste on võrdne +I-ga. [18] Kaadmiumi aatomite välise elektronikihi konfiguratsioon on $4d^{10}5s^2$. Kaadmiumi avastajaks oli 1817. aastal saksa teadlane Stromeyer [19].

Tsink, kaadmium ja elavhõbe on täielikud elektronanaloogid. Et igaüks neist on oma perioodi viimane d-element, on neil eelviimase elektronikihi d-alanivoo täielikult stabiliseerunud. Seetõttu erinevad kaadmium ja tema analoogid tunduvalt teistest d-elementidest ning nende omadused sarnanevad mõnevõrra suurte perioodide p-elementide omadustega. [19]

Kaadmium on lihtainena pehme, plastne hõbevalge raskemetall, hästi valtsitav ja poleeritav. Kaadmiumit iseloomustab ka kattevõime. [20] Niiskes õhus kattub kaadmium oksiidikihiga ja kaotab läike [19].

Kaadmiumi kristallstruktuur on tsentraalsümmeetriline heksagonaalne tihepakend (joonis 4), mis võib vähesel määral erineda ideaalsest tihepakendist. Kaadmiumi kristallstruktuuri parameetrid on $a = 2,9793 \text{ \AA}$ ning $c = 5,6181 \text{ \AA}$. [21]



Joonis 4. Kaadmiumi kristallstruktuuri heksagonaalne tihepakend [22].

Kaadmium on võrreldes teiste raskemetallidega märkimisväärselt ebapüsiv, kuna kaadmium on väga elektropositiivne ning tänu sellele küllaltki reaktsioonivõimeline metall. [24]

Õhu juuresolekul kuumutades kaadmium põleb ning tekib kaadmium(II)oksiid:



Aurufaasis kaadmium reageerib kõrgel temperatuuril veeauruga, mille tulemusena tekivad kaadmium(II)oksiid ning vesinik:



Kaadmiumi reaktsioon lahjade hapetega kulgeb aeglaselt. Reageerimine on võimalik, kuna kaadmium on keemiliselt piisavalt aktiivne ehk asub keemiliste elementide pingereas vesinikust vasakul. Lahjade hapete ning kaadmiumi reageerimisel tekib kaadmium(II) sool ning vabaneb vesinik:



Hapetest kõige paremini reageerib kaadmium lämmastikhappega, mille tulemusena tekib NO või NO₂, kaadmium(II)nitraat ning vesi:



Leeliste suhtes on kaadmium püsiv ning reaktsiooni ei toimu.

Sulamistemperatuurist kõrgemal temperatuuril reageerib kaadmium halogeenidega, mille tulemusena tekivad dihalogeniidid.

Kaadmiumi reageerimisel kalkogeenidega ehk 16. rühma elementidega tekivad sarnaste omadustega ja kasutusala dega värvilised ühendid.

Kaadmium on võimeline moodustama mitmesuguseid kompleksühendeid, millest levinumad sisaldavad tsüano-, ammiin- jm rühmi. [20]

Looduses kaadmiumit puhtal kujul ei eksisteeri [18]. Kaadmiumi leidub looduses üldiselt koos tsingiga, kuid on viimasest üle 500 korra haruldasem. Eelkõige esineb kaadmium sulfiidsetes maakides, eriti sfaleriidis (Zn,Fe)S (0,01 - 5%), galeniidis PbS (kuni 0,02%), kalkopüriidis CuFeS₂ jm. Kaadmium eraldatakse tavaliselt kõrvalsaadusena plii-, tsingi- ja vasemaakide töötlemisel. Teadaolevad töönduslikud varud on väikesed (umbes 30 aasta toodang). Tuntud on ka mõned väga

haruldased kaadmiumimineraalid: greenokiit CdS , otaviit $CdCO_3$ ja monteponiit CdO . Väävelhappelisest lahusest eraldatakse neist käsnyas kaadmium redutseerimisel tsingitolmuga. Sageli puhastatakse lahuseid ionivahetusega, vaba metall eraldatakse ka elektrolüütiliselt. [20]

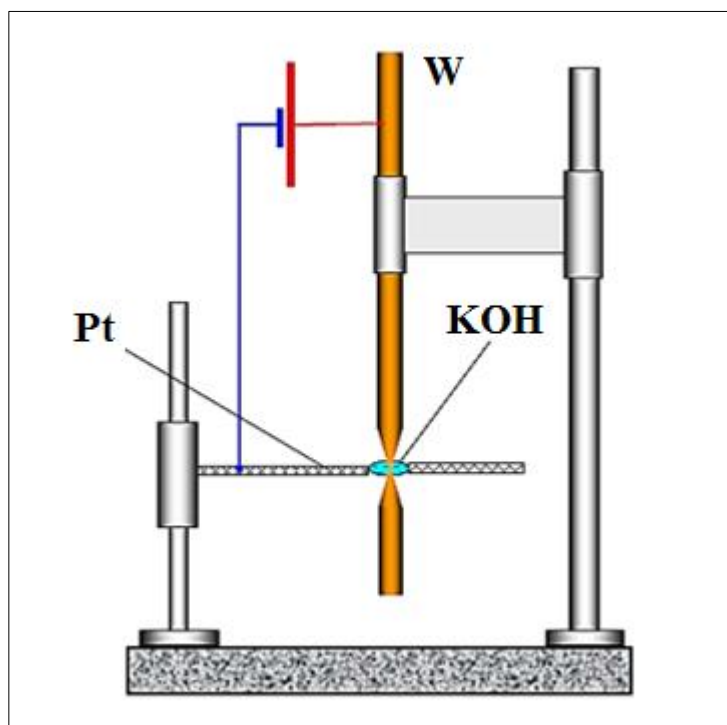
Laia kasutusala tõttu on kaadmium üks tähtsamaid metalle elektrokeemias. Kaadmiumi elektrosadestust on laialdaselt kasutatud valmistamaks elektrooniliste materjalide juhtivaid detaile, mida iseloomustab korrosioonikindlus, joodetavus, sepistatavus jne. Pindade katmine kaadmiumiga leiab suurt kasutust kosmose- ning sõjatööstuses. Nende rakendusala seisukohalt on väga tähtis mõista kaadmiumit sisaldavate süsteemide elektrokeemilist käitumist. [23]

3. Eksperimendi meetoodika

3.1. Volframtraadist STM teravike valmistamine

STM mõõtmistel kasutatakse erinevad teravikke. Laialdaselt on kasutuses teravikud, mis valmistatakse volframtraadist elektrokeemilise söövitamise meetodil. Teine levinud tehnika teravike valmistamiseks on plaatina – iriidiumtraadi lõikamine tavaliste kääridega. [6]

Antud töös kasutatavad teravikud valmistati volframtraadist elektrokeemilise söövitamise meetodil. Söövitamiseks kinnitati statiivi külge platinatraat, mis painutati ringiks. Platinatraat oli ühendatud vooluallika katoodiga. Statiivile kinnitati ka volframtraat, mis ühendati läbi ampermeetri vooluallika anoodiga.



Joonis 5. Volframtraadi elektrokeemilise söövitamise seadme skeem, kus W on söövitatav volframtraat ning Pt on platinatraat, millele kantakse KOH vesilahuse kiht [6].

Platinast ringile kanti klaaspulgaga õhuke kiht 5 M KOH vesilahust. Lahuse kihist torgati läbi volframtraat nii, et alla poole platinaringi jääks umbes 1,5 cm pikkune osa volframtraadist (joonis 5). Vooluallikasse lülitati sisse alalisvool, mille tulemusena toimus volframtraadi

söövitamine KOH lahusekihi meniski keskmes. Traadi söövitamine toimus järgmise reaktsioonivõrrandi järgi:



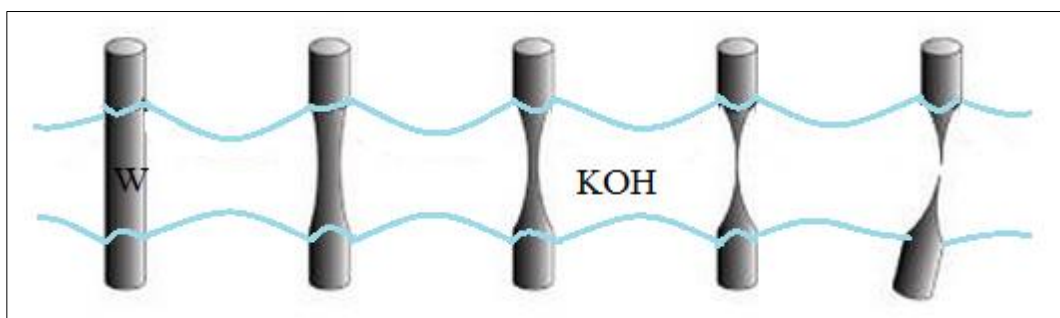
Katoodil toimus redutseerumisreaktsioon:



Anoodil toimus oksüdeerumisreaktsioon:



Söövitamise tulemusena muutus volframtraat lahusekihi meniskis nii õhukeseks, et meniskist allapoole jääv volframtraat kukkus tänu raskusjõule küljest (joonis 6). Seda osa volframtraadist kasutati teraviku edasisel ettevalmistusel.



Joonis 6. Volframtraadi elektrokeemiline söövitamine [25].

Kuna teravike sooviti kasutada elektrolüütide lahuses, tuli teravikud katta elektriliselt inertse materjaliga. Enne teravike katmist pesti teravikud vesinikfluoriidhappe lahusega ning loputati Milli-Q⁺ veega, et eemaldada teravikelt võimalik mustus.

Antud töös kasutati inertse materjalina ApiezonTM vaha, mida kanti teravikele sulas olekus. Teravike katmiseks kanti tükk tahket ApiezonTM vaha kuumale alusele, milles oli avaus. Sulanud vaha moodustas avausele õhukese vahakihi, millest torgati teravikke läbi. See, mitu korda teravikke vahakihist läbi torgatati, olenes teraviku tipu pikkusest ning vaha viskoossusest. Kui teravikud tundusid vahaga piisavalt kaetud olevat, jäeti vahaga kaetud teravikud tahkuma. Teravike kasutamiskõlblikkust hinnati 20 kordse suurendusega optilise mikroskoobiga Meiji MX8500.

3.2. Katse kirjeldus

Katseks vajaminevad rakk, abielektrood ning Luggini kapillaar pesti enne seadme kokkupanemist, et eemaldada detailidele sattunud näpujäljed, orgaanilised ühendid vms mustus. Pesemine teostati kuumas kontsentreeritud väävelhappes, millele oli lisatud väike kogus 30%-list vesinikperoksiidi. Vesinikperoksiidi lahust lisati, et redutseerida detailide pinnalt võimalikke orgaanilisi ühendeid. Peale happega pesemist loputati detailid Milli-Q⁺ veega ning pandi kuivatuskappi kuivama.

Katses kasutati võrdluselektroodina hõbe-hõbekloriidelektroodi, mis valmistati hõbetaadist ning klaaskapillaarist. Klaaskapillaarist lõigati umbes 2 cm pikkune toru. Et eemaldada kapillaarilt võimalik mustus, kuumutati kapillaari gaasipõleti leegis ja loputati Milli-Q⁺ veega ning kuivatati lämmastikuvoolus. Hõbetaat torgati kapillaari nii, et mõlemast otsast jääks umbes 0,7 cm pikkune traadiots välja. Kapillaari mõlemad otsad suleti epoksüüimiga. Välja jäänud hõbetaadi üks ots kaeti hõbekloriidiga elektrokeemiliselt, kasutades selleks 1 M HCl vesilahust.

Antud töös kasutati abielektroodina platinast valmistatud suurepinnalist võrkelektroodi.

Tööelektroodiks oli monokristalne Cd(0001) elektrood. Monokristalse Cd(0001) elektroodi uuritav pind poleeriti elektorkeemiliselt, et eemaldada elektroodi pinnale tekkinud oksiidikiht ning võimalik mustus. Poleerimine teostati kuuma kontsentreeritud fosforhappe ning Milli-Q⁺ vee 1:1 lahuses. Poleerimine teostati voolutihedusel $J = 1,5 \text{ A cm}^{-2}$. Peale poleerimist sukeldati elektrood ionsesse vedelikku EMImBF₄ (Fluka, elektrokeemilise puhtusega, 99,0%, H₂O < 200 ppm), mida oli eelnevalt kuivatud kuivkapis argoonivoolus (99,999%). Tööelektroodile rakendati koheselt katoodne potentsiaal ($E = -1.1 \text{ V vs Ag|AgCl|EMImBF}_4$), et vältida elektroodi poleeritud pinna oksüdeerumist.

Katseseade pandi kokku kinnises ettevalmistuskambris, mis oli eelnevalt küllastatud argooniga (99,999%), et vältida õhus oleva veeauru ja hapniku ligipääsu monokristalsele Cd(0001) elektroodile ning kuivatatud ioonsele vedelikule.

Mõõterakku paigaldati abielektrood. Rakku keerati sisse poleeritud kaadmiumelektrood. Võrdluselektrood ühendati rakuga Luggini kapillaari vahendusel. Mõõtmine teostati Molecular

Imaging PicoSPMTM mõõtesüsteemiga. Mõõtmiseks kasutati volframtraadist valmistatud ApiezonTM vahaga kaetud teravikke.

Skaneerimise töörežiimina kasutati konstantse voolu režiimi, mille korral tunnelvoolud jäid vahemikku 0,5 kuni 10,0 nA. Piltide töötlemiseks kasutati Gwyddion [26] vaba tarkvara.

4. Tulemused ja arutelu

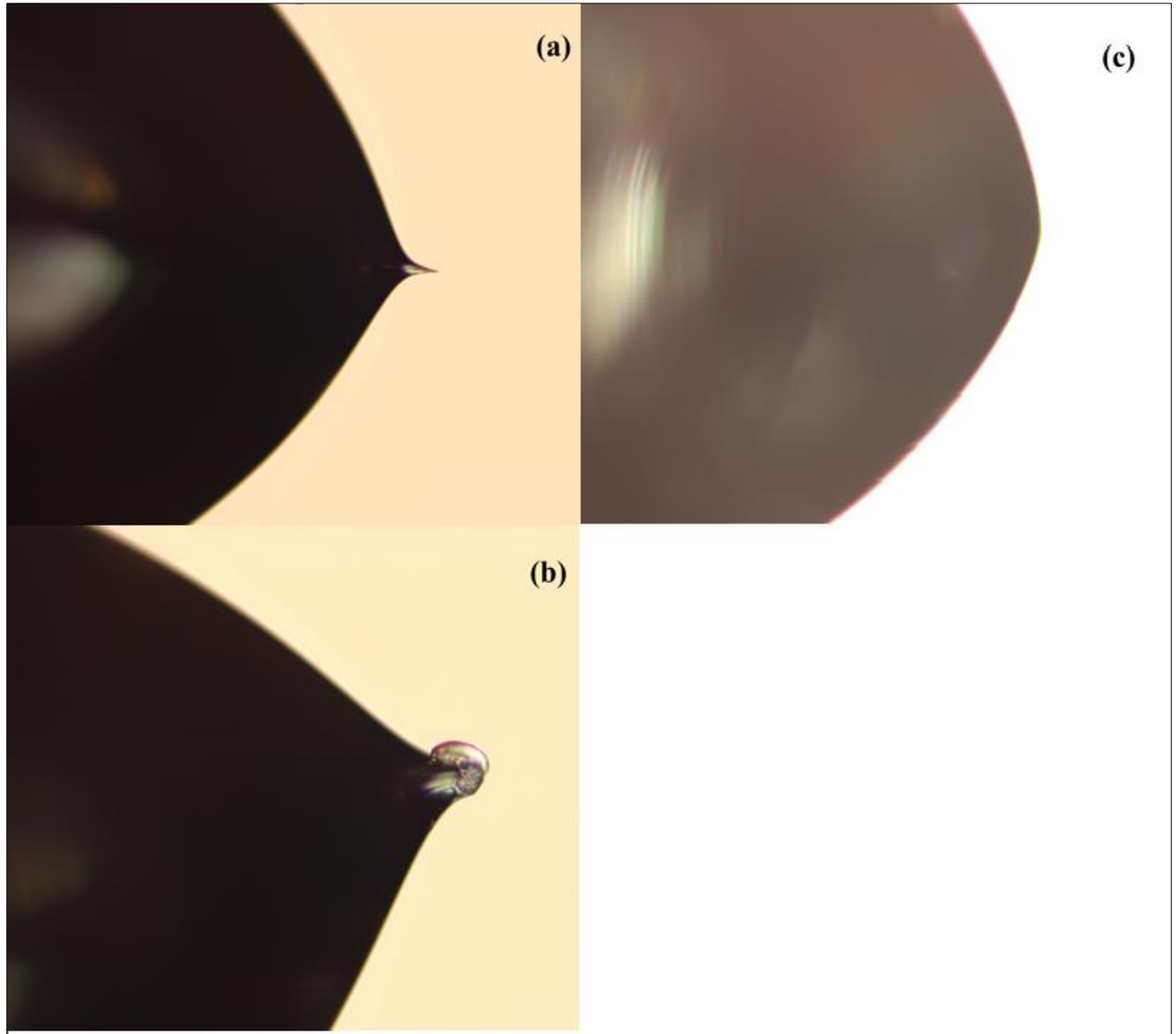
4.1. Volframtraadist STM teravike valmistamine ja kvaliteedi hindamine

Valmistatud teravike kvaliteeti hinnati Meiji MX8500 optilise mikroskoobiga, mille suurendus oli 20 kordne. Lisaks visuaalsele vaatlusele hinnati teraviku sobivust ka katse käigus lekkevoolude alusel. Kui teraviku lekkevool jäid 0 nA lähedale (vahemikku 0 kuni 0,01 nA), siis järeldati, et teravik on piisaval määral vahaga kaetud ning sellist teravikku oli võimalik kasutada STM katsetes. Kui aga teraviku lekkevool erines märgatavalt 0 nA, siis järeldati, et antud teravik ei ole piisaval määral vahaga kaetud või siis on teraviku katmise käigus vahakihti tekkinud defekt, mille tulemusena teraviku katmata osa pindala on arvatust suurem. Taoliseid teravikke ei olnud otstarbekas STM katsetes kasutada, kuna teraviku liialt suur lekkevool summutaks pinna ning teraviku vahelise väikese tunnelvoolu.

Elektrokeemilise söövitamise tulemusena õnnestus valmistada teravikke, mida oli võimalik kasutada *in situ* STM mõõtmistes. Ideaalse teraviku puhul on teraviku tipust katmata alla 1 μm . Joonisel 7a on toodud pilt teravikust, mida oli võimalik kasutada *in situ* STM katsetes.

Paraku valmis ka selliseid teravikke, mida ei saanud mõõtmisteks kasutada. Peamised põhjused, miks mõned teravikud mõõtmisteks ei kõlvanud, olid järgmised: teravike tipud ei olnud piisavalt teravad, teravike tipud olid murdunud või paindunud (joonis 7b), teravikud olid ApiezonTM vahaga üleni kaetud (joonis 7c) või siis teravike tipud olid liiga pikad, mille tõttu teravike tippude pindala peale ApiezonTM vahaga katmist oli liiga suur.

Kasutuskõlblikke teravikke kasutati käesolevas töös Cd(0001) monokristalse elektroodi uurimiseks *in situ* STM meetodil EMImBF₄ ioonses vedelikus ning kuna nende teravikega oli võimalik saavutada tööelektroodi pinna atomaarne lahutus, siis võib väita, et teravike valmistamine elektrokeemilise söövitamise meetodil volframtraadist ning söövitatud teravike katmine ApiezonTM vahaga oli edukas.



Joonis 7. Fotodel on mõned näited valmistatud STM teravikest - *in situ* STM mõõtmisteks sobiv teravik (a), paindunud tipuga teravik (b) ja ApiezonTM vahaga üleni kaetud teravik (c).

4.2. Cd(0001) elektroodi pinnastruktuur EMImBF₄-s

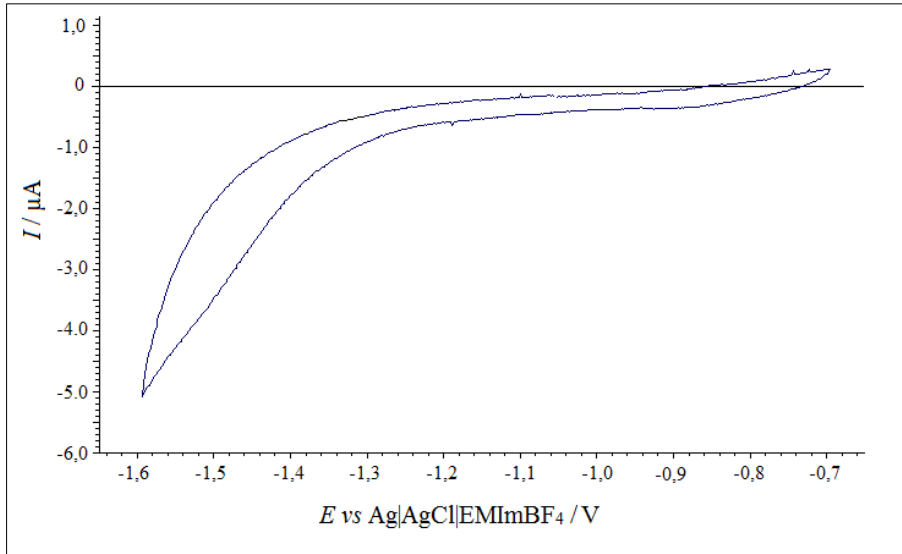
Määramaks kindlaks *in situ* STM katsetes kasutatavale elektroodile rakendatavate potentsiaalide vahemikku määrati tsüklilise voltamperomeetria meetodil Cd(0001) monokristalse elektroodi ideaalse polariseeritavuse potentsiaalivahemik. Joonisel 8 on toodud tsükliline voltamperogramm, mille põhjal otsustati *in situ* STM mõõtmisi alustada potentsiaalivahemikus $-1,3 \text{ V} < E < -0,9 \text{ V}$, et visualiseerida elektrookeemiliselt poleeritud Cd(0001) elektroodi pinda EMImBF₄ ioonises vedelikus, kuna selles potentsiaalide vahemikus ei toimu elektroodi pinnal protsesse, mis võiksid häirida *in situ* STM mõõtmist.

Joonisel 9 on 0,25 μm² suurune pilt monokristalsest Cd(0001) elektroodist. Antud joonisest on võimalik järeldada, et uuritav monokristall on suhteliselt sile, kuna uuritava ala kõrgusskaala on 16,9 nm. Siiski ei ole monokristalli pind tervenisti atomaarselt sile. Jooniselt on näha, et monokristalli pinnal esinevad lisaks siledatele aladele ka astangud ning erinevad pinnadefektid.

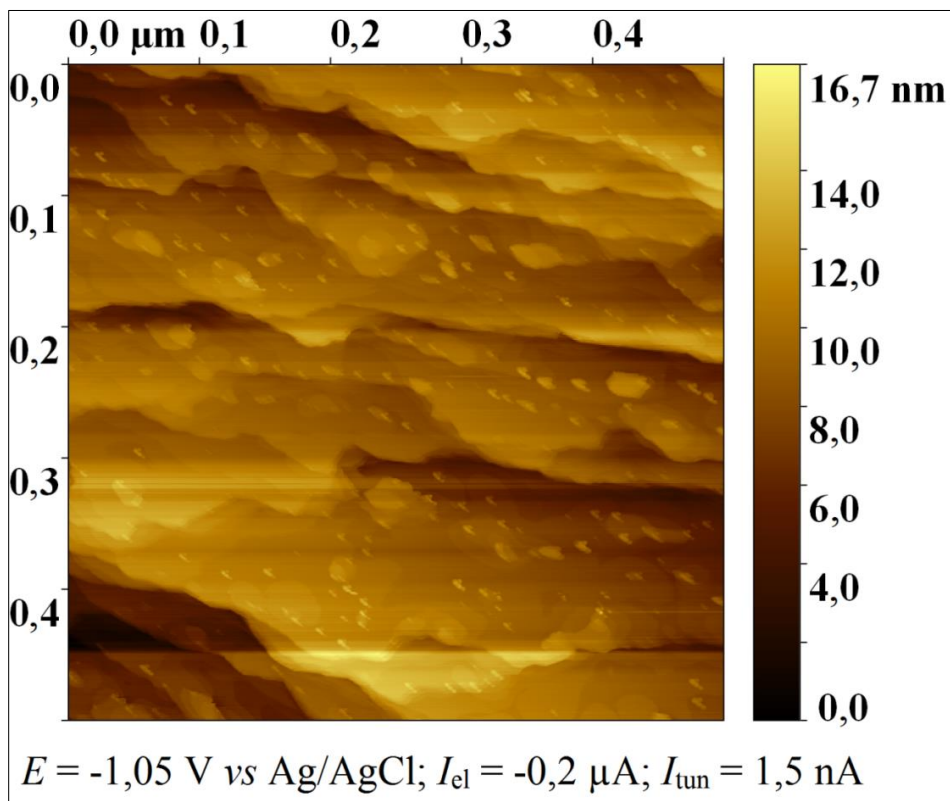
Joonisel 10 on toodud 0,01 μm² suurune pilt monokristalsest Cd(0001) elektroodist. Jooniselt on näha, et elektrookeemiliselt poleeritud Cd(0001) elektroodi pind koosneb atomaarselt siledatest platoodest ja astangutest. Osad joonisel olevad astangud on monoatomaarse kõrgusega ($z = 5,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$), samas on mõningate astangute kõrgused aga mitmekordsed (jooniselt 10b).

Joonisel 11a on monokristalse Cd(0001) elektroodi pinnal saavutatud atomaarse lahutusega *in situ* STM pilt. Joonis 11b on saadud rakendades joonisele 11a Fourier' töötlust. Joonis 11c kujutab Fourier' töötlustest võetud kõrguse profiili. Nendelt *in situ* STM piltidelt saadava informatsiooni on pinna-aatomite vaheline kaugus $2,9 \pm 0,3 \text{ \AA}$, mis on heas kooskõlas kaadmiumi kristallstruktuuriga. Piltidel ilmnevad defektid on põhjustatud välismõjude poolt nagu termotriiv ning akustilised ja mehaanilised vibratsioonid.

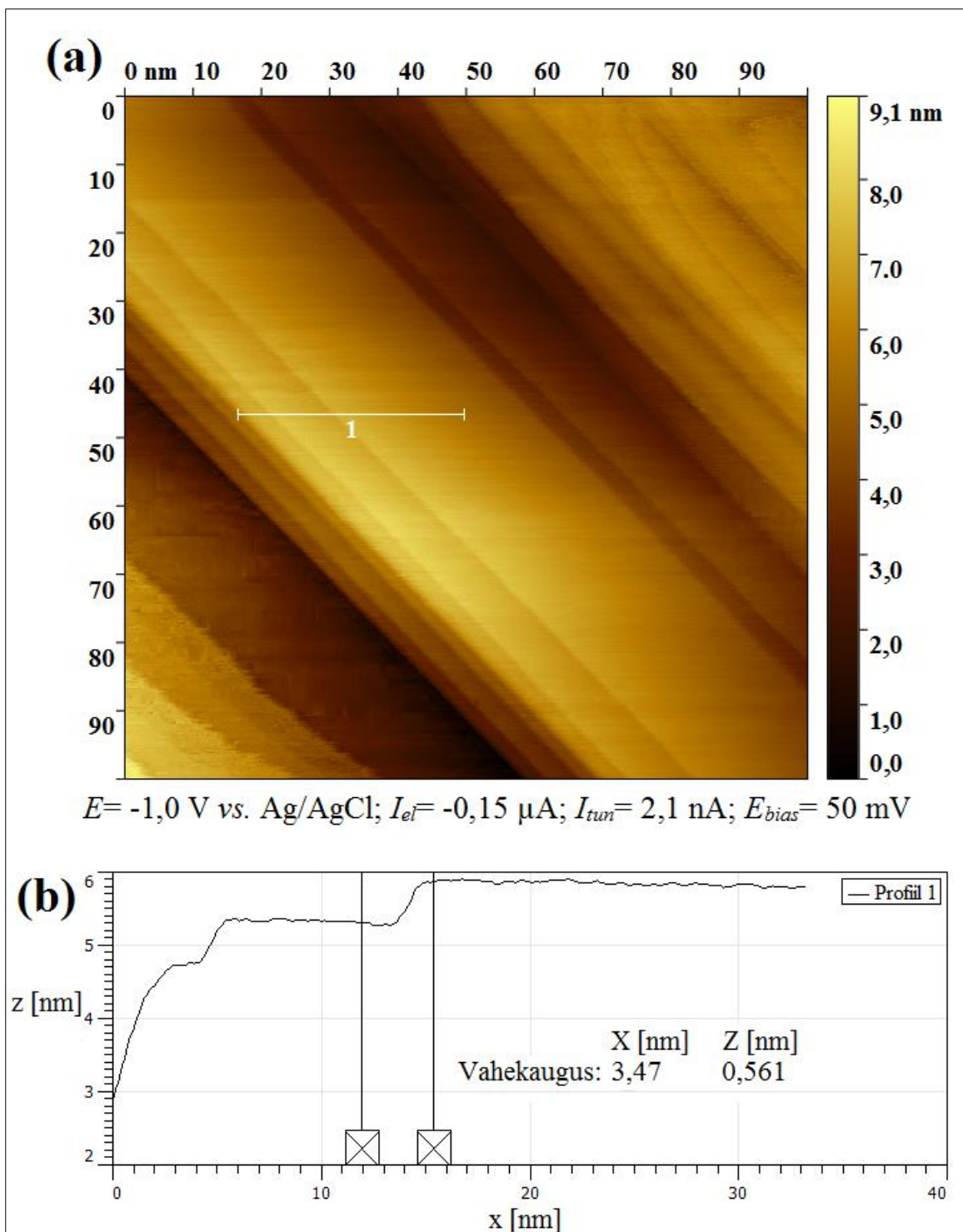
In situ STM piltidelt on näha, et EMImBF₄ ei adsorbeeru Cd(0001) pinnal spetsiifiliselt ning seega piltidelt on näha vaid elektrookeemiliselt poleeritud monokristalse Cd(0001) elektroodi pinnastruktuur.



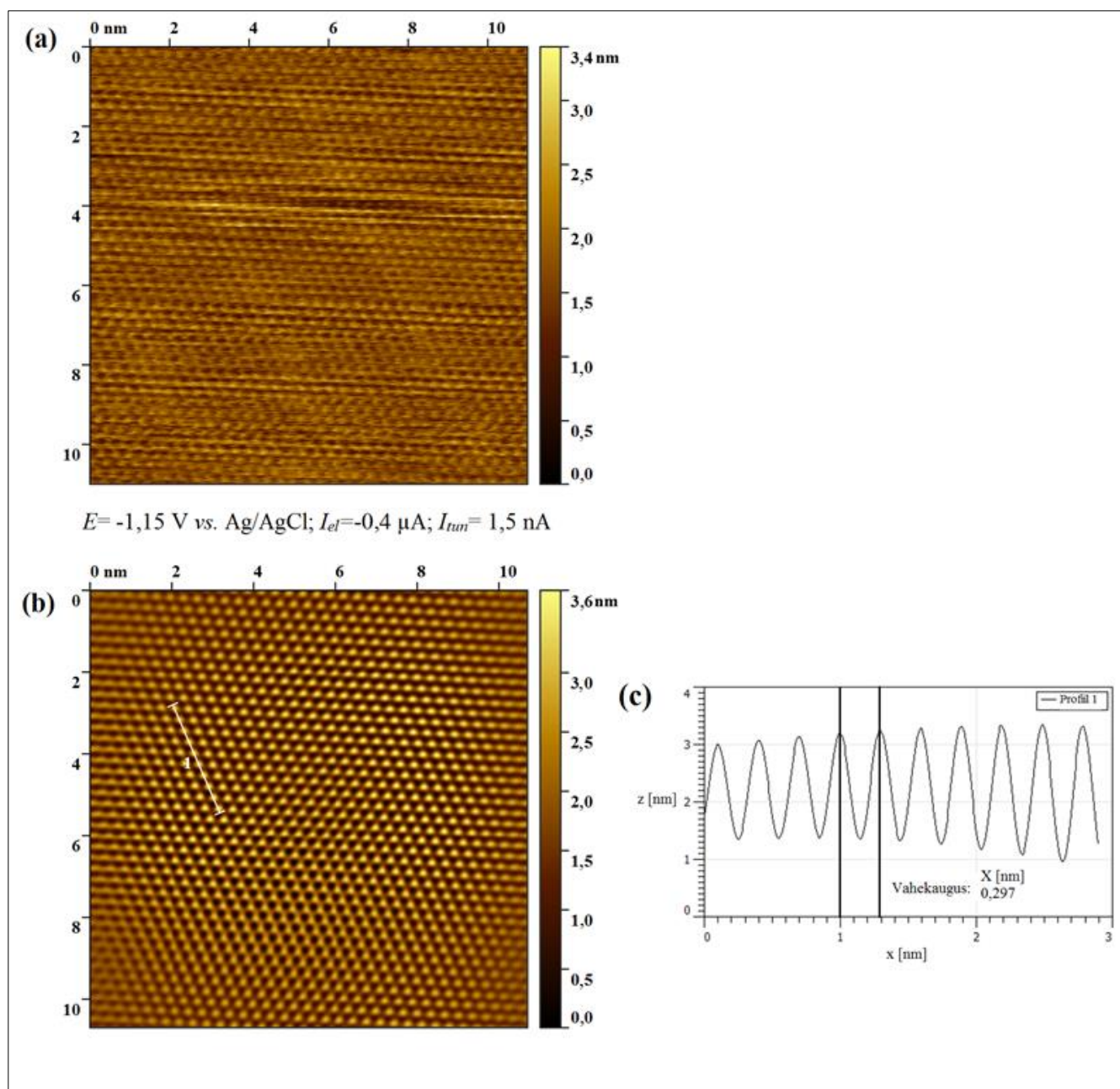
Joonis 8. EMImBF₄-s mõõdetud Cd(0001) voltamperogramm.



Joonis 9. *In situ* STM analüüsil saadud pilt elektrokeemiliselt poleeritud monokristalsest Cd(0001) elektroodist EMImBF₄-s ($E = -1,05$ V vs Ag/AgCl; $I_{el} = -0,2$ μ A; $I_{tun} = 1,5$ nA).



Joonis 10. *In situ* STM pilt (a) ja kõrguse profiil (b) elektrokeemiliselt poleeritud monokristalsest Cd(0001) elektroodi pinnast EMImBF₄-s ($E = -1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}; I_{el} = -0,15 \mu\text{A}; I_{tun} = 2,1 \text{ nA}; E_{bias} = 50 \text{ mV}$).



Joonis 11. *In situ* STM aatomlahutuse pilt (a) ja selle pildi Fourier' töötlus (b) ning Fourier' töötluse kõrguse profiil (c) elektrokeemiliselt poleeritud monokristalsest Cd(0001) elektroodi pinnast EMImBF₄-s ($E = -1,15 \text{ V vs Ag/AgCl}; I_{el} = -0,4 \mu\text{A}; I_{tun} = 1,5 \text{ nA}$).

5. Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli omandada STM mõõtmise meetodika põhialused ning analüüsida EMImBF₄ ioones vedelikus elektrokeemiliselt poleeritud monokristalse Cd(0001) elektroodi pinnastruktuuri *in situ* STM meetodil. Katsetes kasutati STM-i konstantse voolu režiimil.

Analüüsi jaoks valmistati volframtraadist teravikud elektrokeemilise söövitamise meetodil. Söövitamine toimus 5 M KOH vesilahuses. Inertse katematerjalina kasutati ApiezonTM vaha. Valmistatud teravike kvaliteeti hinnati optilise mikroskoobiga ning teravike lekkevoolude kontrollimise teel. Teravike analüüsi tulemusena selgus, et enamik valmistatud teravikest olid sobilikud *in situ* STM meetodi jaoks.

Analüüsis võrdluselektroodidena kasutatavad hõbe-hõbekloriidelektroodi valmistati hõbetaadist ning klaaskapillaarist. Hõbetaat kaeti hõbekloriidiga elektrokeemiliselt.

EMImBF₄ ioonesse vedelikku sukeldatud monokristalse Cd(0001) elektroodi pinnast *in situ* STM meetodil tehtud piltidelt on näha pinnal paiknevad atomaarselt siledad alad. Lisaks siledatele platoodele oli piltidel ka näha platoode vahele jäävad astangud, millest mõned olid ka monoatomaarsed. Monoatomaarsetel astangutel saavutati monokristalse Cd(0001) elektroodi atomaarne lahutus, mis näitab, et omandati STM mõõtmiste meetodika.

Läbiviidud uuringud kinnitasid, et *in situ* STM meetod sobib EMImBF₄ ioones vedelikus monokristalse Cd(0001) elektroodi pinnastruktuuri analüüsimiseks.

6. Kasutatud kirjandus

1. H. Ohno (Ed.), *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005, p. 1.
2. R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy Methods and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 1994, p. 11-209.
3. P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, *Physical Methods for Materials Characterisation*, 2nd edition. Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003, p. 1-602.
4. V. S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, 2nd edition. A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006, p. 1-722.
5. D. M. Kolb, F. C. Simeone, Chapter 5. *Characterization and Modification of Electrode Surfaces by In Situ STM*. Wiley-VCH Verlag GmbH Co., Berlin, 2010, p. 1-28.
6. V. L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. NT-MDT, Nizhniy Novgorod, 2004, p. 18-22, 36-52.
7. E. M. McCash, *Surface Chemistry*. Oxford University Press, New York, 2004, p. 1-177.
8. E. Meyer, *Atomic Force Microscopy*, *Prog. Surf. Sci.* 1992, 41, p. 3-49.
9. P. K. Hansma, J. Tersoff, *Scanning Tunneling Microscopy*. *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 1-23.
10. M. Freemantle, *An Introduction to Ionic Liquids*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010, p. 31-39.
11. O. Hiroyuki, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005, p. 19-130.
12. S. Rivera-Rubero, S. Baldelli, *Influence of Water on the Surface of the Water-Miscible Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: A Sum Frequency Generation Analysis*. *J. Phys. Chem. B.* 115 (2006) 93-98.
13. A. W. Taylor, K. R. J. Lovelock, A. Deyko, P. Licence, R. G. Jones, *High Vacuum Distillation of Ionic Liquids and Separation of Ionic Liquid Mixtures*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1777-1783.
14. K. N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review*. *Fluid Phase Equilibria.* 219 (2004) 93-98.
15. G. Law, P.R. Watson, *Surface orientation in ionic liquids*. *Chem. Phys. Lett* 345 (2001) 1-4.

16. K. Kubo, N. Hirai, T. Tanaka, S. Hara, Decay of Nano-islands located on Au(100) electrode in room temperature molten salt (EMImBF₄). *Surf. Sci. Lett.* 565 (2004) 271-276.
17. A. Acidi, M. Hasib-ur-Rahman, F. Larachi, A. Abbaci, Ionic Liquids [EMIM][BF₄], [EMIM][Otf] and [BMIM][Otf] as Corrosion Inhibitors for CO₂ Capture applications. *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 1043-1048.
18. A. Cobb, Cadmium. Cavendish Square Publishing, Cavendish, 2007, p. 1-32.
19. N. Ahmetov, Anorgaaniline keemia. Valgus, Tallinn, 1974, p. 1-643.
20. H. Karik, K. Truus, Elementide keemia. Kirjastus Ilo, Tallinn, 2003, p. 1-605.
21. A. Taylor, B.J. Kagle, Crystallographic data on metal and alloy structures. Dover, New York, 1963, p. 1-254.
22. A. K. Gupta, A. Gupta, S. Tripathi, V. Bhalla, D. Singh, Ultrasonic Properties of Hexagonal Closed Packed Metals. *J. Mater. Sci.* 1 (2013) 63-68.
23. S. Saha, T. Taguchi, N. Tachikawa, K. Yoshii, Y. Katayama, Electrochemical Behavior of Cadmium in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Room-temperature Ionic Liquid. *Electrochim. Acta*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.018>.
24. B.-Q. Fu, W. Liu, Z.-L. Li, Calculation of the surface energy of hcp-metals with the empirical electron theory. *App. Surf. Sci.* 255 (2009) 9348–9357.
25. T. L. Kirk, Near Field Emission Scanning Electron Microscopy. Logos Verlag Berlin GmbH, Berlin, 2010, p. 30.
26. D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion - Free SPM (AFM,SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software. Gwyddion Free SPM (AFM,SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software, in, 2014, <http://gwyddion.net/> viimati uuendatud 15.01.2015.

7. Summary

In situ STM study of Cd(0001) single crystal electrode surface in EMImBF₄ ionic liquid.

Simona Selberg

Summary

The aim of this work was master the scanning tunneling microscopy (STM) method and to analyze the surface structure of electrochemically polished Cd(0001) single crystal electrode in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMImBF₄) ionic liquid using *in situ* STM method.

For this work tunneling tips were prepared by electrochemical etching of tungsten wire in 5 M KOH aqueous solution. Prepared tips were isolated by using ApiezonTM wax. The quality of prepared tips was evaluated with optical microscope and also by controlling leakage current. Most of the tips prepared were eligible for *in situ* STM analysis.

For this analysis reference electrodes were prepared from silver wire and glass capillaries. Silver wire was electrochemically coated with silver chloride.

The measurement cell was completed and the STM analysis of the Cd(0001) electrode in EMImBF₄ conducted. Atomically flat areas and terraces are seen on the *in situ* STM images of Cd(0001) single crystal electrode surface. The results of *in situ* STM measurements showed the monoatomic steps and higher between terraces on the surface of Cd(0001) single crystal electrode. Atomic resolution of Cd(0001) single electrode surface in EMImBF₄ ionic liquid was obtained using *in situ* STM method.

It can be concluded from the conducted study that it is possible to analyze the surface structure of Cd(0001) single crystal electrode in EMImBF₄ ionic liquid by applying the *in situ* STM method.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Simona Selberg

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
In situ STM meetodil monokristalse Cd(0001) elektroodi pinnastruktuuri analüüs EMImBF₄ ioones vedelikus, mille juhendaja on Piret Pikma,
 - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 28.05.2015.