

UNIVERSITA' DEGLI STUDI CA' FOSCARI DI VENEZIA

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE XXIII ciclo

Scuola di Dottorato in Scienze e Tecnologie

A.A. 2009/2010

**Sviluppo di Dispositivi Micro e
Nanometrici e loro Impiego in
Microscopia Elettrochimica a Scansione
(SECM)**

Direttore della Scuola: Prof. Paolo Ugo

Supervisor: Prof. Salvatore Daniele

Dottorando: Dario Battistel



INDICE

CAPITOLO 1		p.5
	Introduzione	p.6
	Scopo della Tesi	p.11
	Bibliografia	p.13
CAPITOLO 2 Principi ed Aspetti Teorici		p. 15
	Trasporto di Massa	p. 16
	Metodi Voltammetrici	p. 27
	Microscopi Elettrochimica a Scansione (SECM)	p. 36
	Intermittent Contact SECM (IC-SECM)	p. 48
	Simulazioni Numeriche. Il Metodo degli Elementi Finiti	p. 56
	Bibliografia	p. 61
CAPITOLO 3 Parte Sperimentale		p. 63
	Reagenti	p. 64
	Campioni Studiati	p. 64
	Strumentazione	p. 67
	Preparazione e Caratterizzazione micro e nanoelettrodi	p. 70
	Preparazione e Caratterizzazione Microelettrodi pH-ione selettivi	p. 81
	Bibliografia	p. 85
RISULTATI E DISCUSSIONE		p. 86
CAPITOLO 4		p. 87
	Caratterizzazione Pt/Al ₂ O ₃	p. 88
	Caratterizzazione Pt/Al ₂ O ₃ mediante SECM	p. 90
	Una diversa strategia per la visualizzazione dei difetti nei film Pt/Al ₂ O ₃	p. 99
	Resistenza dei film di Pt/Al ₂ O ₃ ad attacco acido e basico	p. 109
	Applicazioni Pt/Al ₂ O ₃ come sensori voltammetrici	p. 128
	Bibliografia	p. 136

CAPITOLO 5	p. 138
Patterning	p. 139
Simulazioni digitali	p. 147
Substrato Non Polarizzato	p. 149
Substrato Polarizzato	p. 161
Bibliografia	p. 171
CAPITOLO 6	p. 172
Caratterizzazione di BDD mediante SECM e IC-SECM	p. 173
BDD monocristallino	p. 175
BDD policristallino	p. 184
Impiego IC-SECM con sonde potenziometriche	p. 198
Bibliografia	p. 207
CONCLUSIONI	p. 208
APPENDICE A	p. 211
APPENDICE B	p. 216
RINGRAZIAMENTI	p. 225

Capitolo 1

Introduzione

La microscopia elettrochimica a scansione (SECM) è una tecnica di tipo elettrochimico che è stata sviluppata alla fine degli anni 80'. Lo sviluppo di questa tecnica fa riferimento a precedenti studi in campo elettrochimico riguardanti il comportamento dei microelettrodi e l'applicazione di elementi piezoelettrici, già noti in altre tecniche di *scanning probe microscopy* (SPM), quali, ad esempio, la *scanning tunneling microscopy* (STM) o l'*atomic force microscopy* (AFM), capaci di posizionare il *probe* rispetto ad un substrato con elevata risoluzione spaziale [1]. Dai primi lavori di A.J. Bard del 1989 [2], in cui questa tecnica è stata introdotta, ad oggi, la SECM ha avuto un crescente successo, come testimonia il notevole aumento delle pubblicazioni scientifiche riguardanti questa tecnica nel corso degli ultimi vent'anni (vedi Fig. 1.1) [3].

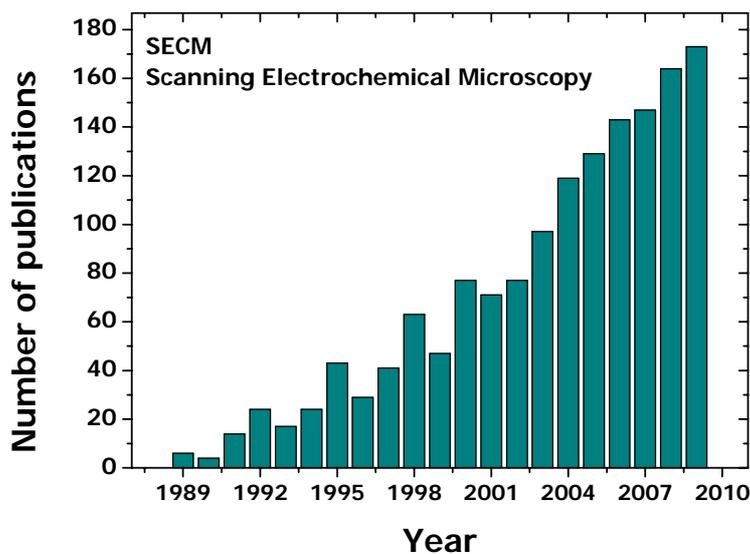


Fig. 1.1. Numero delle pubblicazioni riguardanti la SECM nel corso degli ultimi 20 anni. (Ricerca effettuata mediante motore di ricerca Web of Science digitando le parole chiave 'Scanning Electrochemical Microscopy' o 'SECM')[3]

Il crescente interesse nei confronti della SECM è da ricercare nell'ampio spettro di sistemi che possono essere indagati e nella particolari di informazioni che consente di ottenere. Questa tecnica, inoltre, è stata combinata con successo, sia con altre tecniche di microscopia a scansione di sonda, sia con altre tecniche di tipo elettrochimico.

La SECM consente di eseguire indagini su superfici e interfasie di varia natura con elevata risoluzione spaziale, consentendo di ricavare sia informazioni di tipo chimico/fisico, analogamente alle altre tecniche di microscopia a scansione, sia informazioni di tipo topografico del substrato oggetto di studio. La SECM, inoltre, consente di eseguire operazioni di microelettrochimica, operando direttamente sul substrato, apportandone modifiche, anche sostanziali, sia sulla composizione che sulla forma. Questo intervento viene generalmente eseguito con reazioni chimiche o redox che vengono indotte alla superficie del substrato stesso. In quest'ultimo contesto, ad esempio, la SECM è stata impiegata per depositare polimeri e metalli, anche di dimensioni nanometriche, partendo da molecole o ioni presenti in una soluzione elettrolitica (metodologia bottom-up) [4-5]; studiare la reattività di enzimi immobilizzati su supporti inerti e disposti in membrane artificiali [6-7]; provocare la dissoluzione (etching) di un materiale per studiare la cinetica di rilascio di una specie adsorbita, o per ottenere patterns con geometria e disposizione desiderata (metodologia top-down) [8].

L'impiego della SECM si è anche rivelata utile per lo studio della conduttività elettrica di film sottili e la caratterizzazione di membrane porose di materiali polimerici o inorganici [9-12].

Di recente, la Microscopia Elettrochimica a Scansione è stata implementata con altre tecniche, quali la microscopia a forza atomica (AFM) [13], o modificata applicando diverse forme d'onda del potenziale (AC-SECM) [14], o introducendo dispositivi di controllo di feedback di tipo non elettrochimico [15]. Quest'ultimo approccio, in particolare, ha dato origine ad un nuovo tipo di SECM, chiamata Intermitted Contact SECM (IC-SECM), recentemente sviluppata nei laboratori del prof. Unwin presso l'Università di Warwick (UK). Nella IC-SECM, il microelettrodo viene movimentato in modo simile a quanto avviene per un *cantilever* della AFM [13]. La possibilità di determinare la posizione della sonda, indipendentemente dalla corrente di feedback, consente di controllare con maggiore precisione il posizionamento anche di sonde amperometriche di dimensioni micro o sub micrometriche. L'impiego di microelettrodi di dimensioni sempre più piccole, se da un lato presenta il vantaggio di incrementare la risoluzione spaziale della tecnica, dall'altro richiede un'elevata precisione nel controllo del posizionamento e della movimentazione della sonda stessa.

Le caratteristiche e le proprietà sopra evidenti della SECM, associate all'impiego di tecniche voltammetriche, possono rivelarsi utili nello studio di film sottili e nano strutturati

di materiali vari, anche multistrato di interesse nello sviluppo di dispositivi e sensori in generale.

La tecnologia riguardante la deposizione e la modifica superficiale di film sottili (*thin films*) di materiali di diversa natura, infatti, riveste un ruolo di grande interesse in molti settori applicativi. La maggior parte dei film sottili viene impiegata nel campo della microelettronica [16] nel quale i film sottili, costituiti da materiali aventi diverse proprietà elettroniche, consentono l'adeguato confinamento delle cariche elettriche [17]. Vi sono, tuttavia, numerose e crescenti applicazioni di film sottili organici e inorganici che si possono adattare ad una varietà di funzioni. Film sottili, quali coatings per ricoprire altri materiali, presentano un enorme interesse commerciale nella preparazione di materiali strutturali da impiegare in ambienti sottoposti ad elevate temperature di esercizio [17]. Nel caso di motori a turbina a gas, ad esempio, film sottili di materiali ceramici vengono impiegati come barriera termica (TBCs) nella protezione di componenti metallici funzionali sottoposti ad elevate temperature [18].

In altri settori, come nel caso dell'industria automobilistica e aerospaziale [19] nella produzione di elementi di motori o strutturali soggetti ad usura per abrasione, l'applicazione di opportuni ricoprimenti, generalmente ceramici, comporta un allungamento del loro tempo di vita.

Da un punto di vista tecnologico, i film sottili di materiali semiconduttori, quali ZnO e VO₂, trovano applicazione in optoelettronica [20] e nella produzione di materiali fotoattivi per celle solari [21].

Un altro importante settore di interesse di impiego dei film sottili è quello relativo alla costruzione di sistemi microelettromeccanici che trovano applicazione nella realizzazione di sensori di gas, quali, ad esempio, ossigeno [22] e idrogeno [23].

Molto diffusi, e relativamente semplici da ottenere, sono i ricoprimenti formati da ossidi metallici che possono garantire una efficace protezione dei metalli contro danneggiamenti da sfregamento o attacco ambientale. Tra i vari ossidi utilizzati a tale scopo, l'allumina è un materiale per ricoprimenti particolarmente attraente, grazie alla sua resistenza meccanica e stabilità chimica. Infatti, molti studi hanno dimostrato che Al₂O₃ può essere usata per la protezione dei metalli contro fenomeni di ossidazione [24-25] e per migliorarne la resistenza all'usura [26]. Ricoprimenti di allumina trovano applicazione anche in dispositivi semiconduttori [27-29] e vengono usati come strato passivante quando al materiale è richiesta un'elevata costante dielettrica. Inoltre, esiste un buon numero di

pubblicazioni che riporta sull'uso di metalli ricoperti di allumina che vengono utilizzati quali sensori di umidità che sfruttano la variazione di capacità elettrica del film di allumina depositato su alluminio, platino e oro [30-31]. Più recentemente, sono stati sviluppati biochip formati da array di microelettrodi interdigitati, costituiti da film di Al/Al₂O₃ i cui gruppi Al-OH sono funzionalizzati con molecole adatte a legarsi specificamente con singole catene di DNA [32].

Oltre agli ossidi di metalli come l'allumina, altri materiali, quali diamante drogato con boro (BDD), rivestono un particolare interesse in campo elettroanalitico e della sensoristica. Infatti, anche se il diamante intrinseco è considerato un eccellente isolante elettrico, presentando valori di resistività superiori a $2 \times 10^{15} \Omega \text{ cm}$, il drogaggio di questo materiale con boro, un dopante di tipo-p, consente di ridurre la resistività del diamante a valori inferiori a $0.1 \Omega \text{ cm}$. Inoltre, per concentrazioni di boro sufficientemente elevate ($2 \times 10^{20} \text{ atomi cm}^{-3}$) il diamante assume le tipiche proprietà elettriche di un conduttore metallico, consentendone l'impiego come materiale elettrodico in campo elettrochimico. Il diamante drogato con boro, infatti, presenta interessanti e peculiari proprietà elettrodiche quali una più ampia finestra di potenziale in ambiente acquoso (da -1.35 V a 2.3 V vs NHE), una bassa corrente di background e un'elevata stabilità alla corrosione in ambienti aggressivi anche ad elevate temperature [33-34].

Di recente sono stati sviluppati elettrodi a base di BDD, costituiti da film sottili di diamante depositato su wafer di silicio. Questi hanno trovato impiego nella costruzione di sensori per la determinazione di specie quali l'ossigeno [34] e cloro libero nelle acque [35]. Elettrodi di BDD sono stati impiegati nello studio di problematiche legate ai meccanismi elettrochimici di elettroossidazione di molecole organiche presenti in acque reflue di processi industriali [35-36]. Recentemente, il BDD ha suscitato interesse non solo in applicazioni elettroanalitiche e problematiche di tipo ambientale, ma anche nel settore biochimico. Infatti, elettrodi di BDD hanno trovato applicazione nello studio, ad esempio, delle proprietà redox di proteine [37] e del DNA [38].

Lo studio dell'uniformità e della stabilità chimica di film di Al₂O₃ e delle proprietà di omogeneità nel drogaggio e della reattività chimica di film di BDD, sono aspetti importanti per la progettazione dei materiali ed il controllo delle varie funzioni che questi devono espletare. A questo proposito, la caratterizzazione dei film è generalmente condotta mediante tecniche di tipo spettroscopico e di superficie, quali Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) che permette di ottenere un profilo di composizione elementare dei

primi 1-2 μm dello strato superficiale del campione in esame; la spettroscopia a diffrazione x (XRD), che consente di indagare la natura della fase solida, cristallina o amorfa, del campione, nonché la composizione della sua struttura; e la microscopia elettronica a scansione (SEM) con la quale è possibile ottenere informazioni sulla morfologia superficiale, e offre la possibilità di effettuare indagini semi-quantitative sui costituenti elementari.

Queste tecniche, tuttavia, danno poche informazioni sulle proprietà chimico/fisiche dei materiali e, in particolare, sulla loro reattività chimica.

Tra le tecniche che permettono di ottenere informazioni sia sulla struttura che sulla reattività di superfici solide, quelle elettrochimiche hanno avuto, di recente, un crescente interesse. Tra le varie tecniche elettrochimiche maggiormente impiegate per la caratterizzazione dei materiali, vanno ricordate quelle voltammetriche e la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) [39]. Queste tecniche, sebbene siano in grado di fornire informazioni sulle proprietà delle interfasi elettrodo/soluzione di una svariata classe di sostanze, presentano dei limiti in termine di risoluzione spaziale.

Scopo della Tesi

Lo scopo di questa tesi è stato quello di studiare, mediante tecniche voltammetriche e SECM, film sottili multistrato costituiti di platino e allumina ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) e film di diamante drogato con boro (BDD). I film studiati sono stati preparati con tecniche di tipo fisico quali la r.f. Magnetron Sputtering (MS) e Chemical Vapour Deposition (CVD), che consentono di eseguire la co-deposizione in spessori controllati di strutture nanocristalline sulla superficie di matrici dielettriche. Tali materiali possono trovare largo impiego nel settore dell'elettrochimica e dell'elettroanalitica per la preparazione di elettrodi e di sensori per determinate specie chimiche. Per tali applicazioni, lo studio del loro comportamento, in termini di stabilità e reattività, in soluzioni elettrolitiche, specialmente in quelle acquose, è di particolare importanza.

Per quanto riguarda i film sottili di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo studio è stato rivolto, in particolare, alla caratterizzazione dei film prodotti con MS per stabilire l'uniformità del deposito di allumina che ricopre il substrato metallico, la mancanza o presenza di difetti o porosità sulla sua superficie e valutarne, quindi, le proprietà, al fine di ottenere indicazioni anche sulle possibili applicazioni in campo analitico. Data la natura chimica dell'allumina, nello studio, una particolare attenzione è stata dedicata alla sua stabilità se sottoposta all'azione di acidi e basi forti, alla sua bagnabilità se immersa in mezzi anche non acquosi, compresi liquidi ionici. Per tali indagini i metodi voltammetrici e la tecnica SECM (o il loro accoppiamento) si prestano bene, perché consentono di avere le informazioni cercate sia nel bulk del materiale, sia all'interfase solido soluzione con elevata risoluzione spaziale.

Lo studio dei film di BDD è stato dedicato, da un lato, a stabilirne l'uniformità e omogeneità nella distribuzione del contenuto di boro nella matrice. Dall'altro a verificare se le differenti orientazioni dei grani cristallini, che si ottengono in fase di deposizione, influiscono sulle proprietà elettriche ed elettrochimiche del materiale. A tale scopo sono stati studiati film di BDD, sia monocristallino che policristallino, preparati mediante CVD. Per queste indagini, oltre che i metodi voltammetrici e la SECM convenzionale, è stata impiegata la IC-SECM, che consente di discriminare dai segnali ottenuti il contributo dovuto alla topografia da quello insito nell'attività del materiale. Al fine di aumentare la risoluzione spaziale sia della SECM che della IC-SECM, sono stati anche realizzati e

caratterizzati microelettrodi di dimensioni sub-micrometriche, impiegando anche tecnologie particolarmente innovative.

Infine, è stata verificata la possibilità di estendere l'uso della IC-SECM associata a sonde potenziometriche. Tale accoppiamento è stato testato per verificare la possibilità di impiegare microelettrodi pH ione selettivi a base di ossidi di iridio per monitorare le variazioni locali di pH di una superficie.

Bibliografia

- [1] A.J. Bard, M.V. Mirkin, Scanning Electrochemical Microscopy, M. Dekker, New York, 2001
- [2] A.J. Bard, F.R.F. Fan, J. Kwak et. Al. Anal. Chem. 61 (1989) 132-138
- [3] Ricerca realizzata impiegando Il motore di ricerca Web of KnowledgeSM (Web of Science). Parole chiave: "SECM" and/or "Scanning Electrochemical Microscopy".
- [4] C. Marck, K.Borgwarth, J.Heinze, Chem. Mater. 13 (2001) 747
- [5] Y. Yatziv, I. Turyan, D. Mandler, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 5618
- [6] K. Takoh, A. Takahashi, T. Matsue, M. Nishizawa, Anal. Chem. Acta 522 (2004) 45
- [7] D. Oyamatsu, N. Kanaya, H. Shiku, M. Nishizawa T. Matsue, Sens. and Actuators B: Chemical 91 (2003) 199
- [8] D. Mandler in Scanning Electrochemical Microscopy, M. Mirkin and A. Bard, M. Dekker, New York 2001, cap. 13 pag 593-627
- [9] J. Schaep, C. Vandecasteele, B. Peeters, J. Luyten, C. Dotremont, D. Roels, J. Mem. Sci. 163 (1999) 229-237
- [10] R. Cornut, C. Lefrou, J. Elect. Chem. 623 (2008) 197-203
- [11] E. Kim, H. Xiong, C.C. Striemer, D. Fang, P.M. Fauchet, J.L. McGrath, S. Amemiya, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 4230-4231
- [12] M.E. Williams, K.D. Benkstein, C. Abel, P.H. Dinolfo, J.T. Hupp, PNAS 99-8 (2002) 5171-5177
- [13] J.V. Macpherson, P.R. Unwin, Anal. Chem. 73 (2001) 550-557
- [14] M. Etienne, A. Schultze, W. Schuhmann, Eletrochem. Commun. 6 (2004) 288-293
- [15] K. McKelvey, M.A. Edwards, P.R. Unwin, Anal. Chem., 82 (2010) 6334-6337
- [16] M. Ohring, Materials Science of Thin Films Ed. Academic Press. California (USA) 2001
- [17] L.B. Freund, S. Suresh, Thin Film Materials, Cambridge University Press 2003
- [18] Y. Tan, J.P. Longtin, S. Sampath, D.M. Zhu, J. Am. Ceramic Soc. 93 (2010) 3418-3426
- [19] R. Rajendran, W. Sha, R. Elansezhian, Surface Coatngs Technology, 205 (2010) 766-772
- [20] V.V. Kirilenko, B.M. Zhigarnovski, A.G. Beirakhov, I.P. Mallkerova, A.V. Mikhailov, I.I. Shaganov, J. Of Optical Technology, 77 (2010) 582-591

-
- [21] V. Senthilnathan, S. Ganesan, *Optoelectronics and Advanced Materials*, 4 (2010) 1354-1360
- [22] E. Sinkala, D.T. Eddington, *Lab Chip*, 10 (2010) 3291-3295
- [23] N. H. Al Hardan, M. J. Abdullah, A. A: Aziz, *Physica B: COndensed Matter* 405 (2010) 4509-4512
- [24] J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzkeski, K. Nitsch, P. Gluszek, *Thin Solid Films* 349 (1999) 186-190
- [25] L. Wu, J.Wu, L. Zhao, C.Jang, *Ceramics International* 33 (2007) 747-750
- [26] T. Hubert, S. Svoboda, B. Oertel, *Surf. & Coat. Tech.* 2001 (2006) 487-491
- [27] D. Barreca, G.A. Battiston, R. Gerbasi, E. Tondello, *J. Mater. Chem* 10 (2000) 2127-2130
- [28] M. Voigt, M. Sokolowski, *Metr. Sci. Emg. B* 109 (2004) 99-103
- [29] M. Yoshitake, B. Mebarki, T.T. Lay, *Surf. Sci.* 511 (2002) L313-L318
- [30] R.K. Nahar, *Sens. and Actuatos B* 63 (2000) 49-54
- [31] S.A. Maklhouf, K.M.S. Khalil, *Solid State Ionics* 164 (2003) 97-106
- [32] L. Moreno-Hagelsieb, P.E. Lobert, R. Pampin, D. Bourgeois, J. Remacle, D. Flandre, *Sens. and Actuators B* 98 (2004) 269-274
- [33] A.L. Colley, C.G. Williams, U.D'H. Johansson, M.E. Newton, P.R. Unwin, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2539-2548
- [34] L. Hutton, M.E. Newton, P.R. Unwin, J.V. Macpherson, *Anal. Chem.* 81 (2009) 1023-
- [35] Y.Einaga, *J. Applied Electrochemistry*, 40 (2010) 1807-1816
1032
- [36] S. Ferro, C.A. Martinez-Huitle, A. De Battisti, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1779-1787
- [37] N.J. Yang, W. Smirnov, A. Kriele, R. Hoffman, C.E. Nebel, *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science* 207 (2010) 493-498
- [38] S.C.B. Oliveira, A.M. Oliveira-Brett, *J. Electroanal. Chem.* 648 (2010) 60-66
- [39] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, NY 2001

Capitolo 2

Principi ed Aspetti Teorici

Trasporto di Massa e Diffusione

Il Trasporto di Massa

Un processo elettrodico in cui si verifica un passaggio netto di corrente è caratterizzato da una serie di stadi in cui il trasporto di massa riveste un ruolo di particolare importanza. Il trasporto di massa può aver luogo con tre diversi meccanismi: **a)** migrazione – quando specie cariche si muovono sotto l'azione di un campo elettrico; **b)** diffusione – quando la *driving force* risulta essere il gradiente di concentrazione; **c)** convezione – quando il movimento delle specie è indotto da moti di elementi di volume della soluzione [1,2].

L'equazione generale che governa il flusso di una specie in presenza di tutti i fenomeni di trasporto è l'equazione di Nernst-Plank (2.1)

$$J_j(x, y, z) = -D_j \nabla C_j(x, y, z) - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi(x, y, z) + C_j v(x, y, z) \quad (2.1)$$

dove J_j è il flusso; D_j il coefficiente di diffusione, C_j la concentrazione e z_j la carica della specie j -sima. F è la costante di Faraday ($F=96485$ C/mol). v è la velocità alla quale un elemento di volume si muove in soluzione. ∇C è il gradiente di concentrazione e $\nabla \phi$ il gradiente di potenziale. I tre termini additivi sono legati rispettivamente dalla diffusione (primo termine), migrazione (secondo termine) e convezione (terzo termine).

In molte esperienze elettrochimiche dinamiche, in opportune condizioni di lavoro, i fenomeni legati alla migrazione ed alla convezione possono essere trascurati. In particolare, le condizioni sperimentali che consentono di realizzare un trasporto di massa diffusivo di una specie elettroattiva, prevedono l'uso di elettrodi stazionari, in soluzioni quiescenti e contenenti una quantità sufficientemente elevata di elettrolita di supporto. In queste condizioni, il trasporto di massa è dovuto essenzialmente a fenomeni diffusivi, descrivibili dalla risoluzione delle leggi di Fick [2].

Leggi di Fick e Corrente Faradica

Fick propose due leggi per descrivere i fenomeni diffusivi di una specie in soluzione. La prima legge di Fick è rappresentata dal primo termine dell'equazione di Nernst-Plank e la seconda legge è definita dall'equazione (2.2).

$$\frac{\partial C_o(x, y, z, t)}{\partial t} = D_o \nabla^2 C_o(x, y, z, t) \quad (2.2)$$

dove D_o è il coefficiente di diffusione della specie O e C_o la sua concentrazione.

L'equazione (2.2) stabilisce una relazione tra la variazione di concentrazione nel tempo e la variazione del flusso nello spazio. Le due leggi di Fick, pertanto, descrivono la relazione tra il flusso di una specie e la concentrazione in funzione sia del tempo che della posizione.

Applicata ad un processo elettrodico controllato dalla sola diffusione, la soluzione dell'equazione (2.2) fornisce i profili di concentrazione della specie in prossimità della superficie dell'elettrodo. La corrente faradica che fluisce all'elettrodo, ad un determinato tempo, si può, quindi, calcolare combinando la prima legge di Fick, che determina il flusso (J_o) della specie O alla superficie dell'elettrodo, con la legge di Faraday secondo la (2.3).

$$\frac{i(t)}{nFA} = D_o [\nabla C(x, y, z, t)]_{z=0} \quad (2.3)$$

dove la notazione $z=0$ indica la superficie dell'elettrodo in un generico sistema in coordinate cartesiane [1,2].

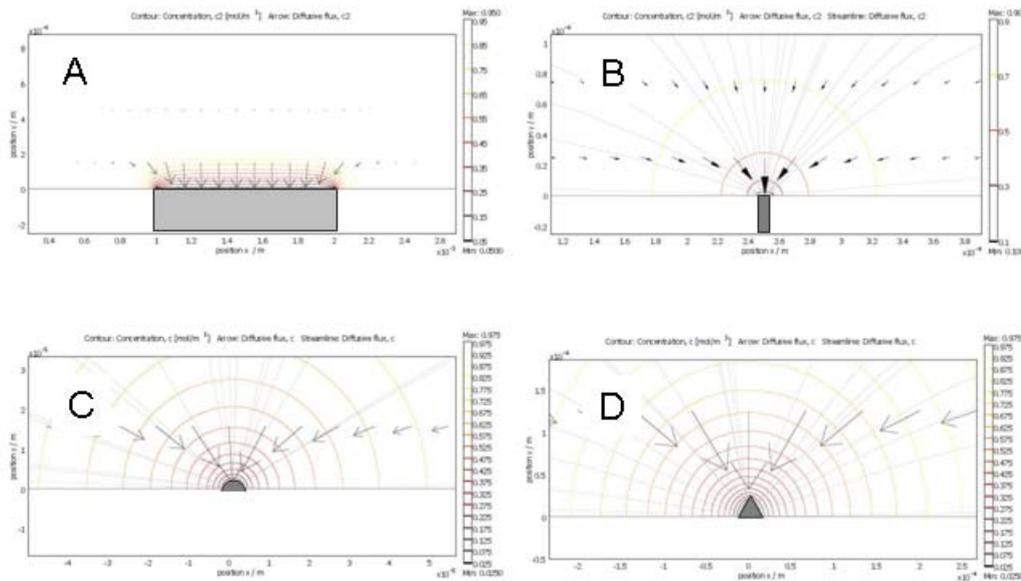


Fig. 2.1. Linee di flusso in regime diffusivo e profili di concentrazione ad un elettrodo: piano di dimensioni infinite a), un microdisco di dimensione finita b), un elettrodo emisferico c) e a cono d).

Generalmente, in condizioni di trasporto di massa governato dalla sola diffusione, i profili di concentrazione (e quindi di corrente) in funzione del tempo dipendono dalla geometria e dalla dimensione dell'elettrodo [2]. Di seguito saranno descritti brevemente i flussi e le correnti che si determinano ad alcune geometrie elettrodiche studiate in questa tesi e rappresentate dalla **Fig. 2.1**.

Diffusione ad un Elettrodo Piano

In questo paragrafo sarà presa in considerazione un'esperienza di tipo cronoamperometrico in cui all'elettrodo lavorante è applicato un potenziale costante. Si consideri un elettrodo convenzionale, ossia, secondo la definizione IUPAC, un elettrodo avente dimensioni maggiori di 50 μm [3].

Si assuma che O sia una qualunque specie elettroattiva, trasportata unicamente dalla diffusione alla superficie di un elettrodo, alla quale può aver luogo la seguente reazione reversibile:



dove R è il prodotto della reazione elettrodica.

Si assuma, inoltre, che all'elettrodo venga applicato un impulso istantaneo di potenziale da un valore in cui nessun processo elettrodico ha luogo ad un valore sufficientemente negativo tale per cui la concentrazione della specie O, alla superficie dell'elettrodo, sia uguale a zero [1-2].

Poiché le dimensioni dell'elettrodo sono tali da rendere trascurabili gli effetti di bordo, l'equazione (2.2) può essere ricondotta ad un sistema monodimensionale, in cui la sola variabile x definisce la distanza dalla superficie dell'elettrodo [1-2].

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o}{\partial x^2}(x,t) \quad (2.5)$$

Per la risoluzione dell'equazione differenziale (2.5) vengono imposte le seguenti condizioni iniziali ed al contorno:

$$C_o(x,0) = C_o^b \quad (2.6)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_o(x,t) = C_o^b \quad (2.7)$$

$$C_o(0,t) = 0 \quad ; \quad \text{per } t > 0 \quad (2.8)$$

dove C_o^b è la concentrazione di O nel bulk della soluzione.

L'equazione differenziale (2.5) può essere risolta analiticamente, ottenendo la seguente soluzione [1-2].

$$C_o(x,t) = C_o^b \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_o t}}\right) \quad (2.9)$$

L'equazione (2.9) descrive come varia la concentrazione della specie O in funzione del tempo e della distanza dalla superficie dell'elettrodo.

In Fig.2.2 sono mostrati tipici profili di concentrazione in funzione della distanza dalla superficie elettrodica, ottenuti per tempi diversi.

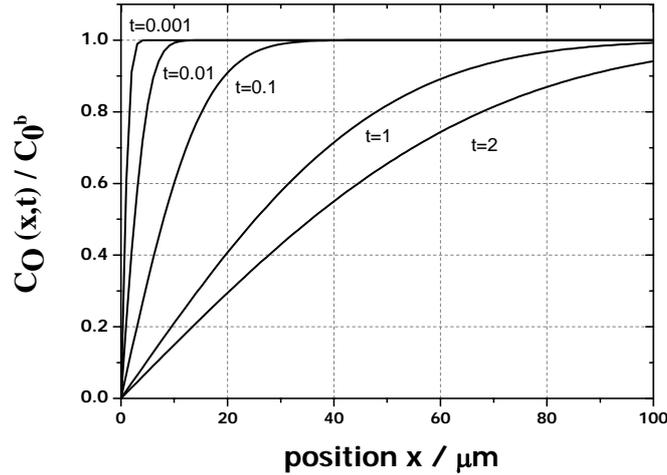


Fig.2.2. Profili di concentrazione di una specie O ($D_O=7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) in funzione della distanza dall'elettrodo ($x=0$).

L'equazione (2.9) risulta valida anche per un elettrodo piano di dimensioni millimetriche come mostrato nella Fig. 2.1-A. Essa riporta le linee isoconcentrazione e le linee di flusso associate alla superficie elettrodica calcolate nel caso di un elettrodo discoidale di raggio 2 mm. Dalla Fig. 2.1-A si osserva che le linee del flusso sono perpendicolari alla superficie elettrodica e gli effetti di bordo risultano trascurabili.

Considerando la (2.9) e utilizzando la prima legge di Fick nella sola coordinata x, si ottiene il flusso di O alla superficie dell'elettrodo.

$$-J_0(0,t) = D_o \left[\frac{\partial C_o}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (2.10)$$

Impiegando, infine, l'equazione (2.3) si ottiene la ben nota equazione di Cottrell (2.11)

$$i(t) = \frac{zFA C_o^b \sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (2.11)$$

dove A è l'area dell'elettrodo e gli altri simboli hanno il consueto significato [1-2].

Un tipico profilo corrente – tempo per un elettrodo piano è mostrato in **Fig. 2.3**. Dall'equazione di Cottrell si evince che per un elettrodo piano, la corrente è lineare con $t^{1/2}$.

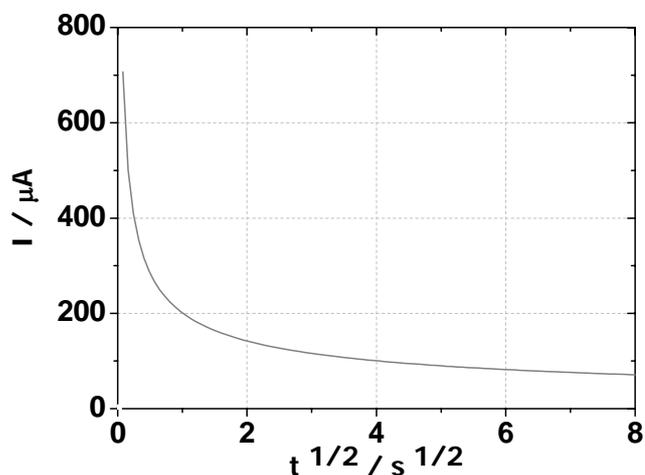


Fig. 2.3 . Decadimento Cottrelliano della corrente registrata ad un elettrodo piano ($A=1 \text{ cm}^2$) considerando una specie O inizialmente presente ad una concentrazione di 1 mM ($D_O=7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

I Microelettrodi

Secondo la convenzione IUPAC, si definiscono microelettrodi quegli elettrodi che hanno almeno una dimensione critica compresa tra 10 nm e $25 \mu\text{m}$ [3]. Quando una delle dimensioni geometriche dell'elettrodo è ridotta a tali valori, le condizioni di trasporto di massa cambiano sensibilmente rispetto al caso dell'elettrodo piano. Infatti, come mostrato in **Fig. 2.1 (B,C,D)**, per alcune delle geometrie di microelettrodo maggiormente impiegate, le linee di flusso associate alla loro superficie non risultano più perpendicolari alla superficie elettrodica in quanto gli effetti di bordo non sono più trascurabili. Ne consegue che le equazioni che descrivono il flusso risultano più complesse [4-7] e dipendono dalla particolare geometria elettrodica considerata.

Diffusione ad un Elettrodo Emisferico

Si consideri un elettrodo avente una geometria di tipo emisferico. In questo caso, come mostrato in **Fig. 2.1-C**, il campo del flusso si svilupperà in direzione radiale su tutta la superficie elettrodica. Pertanto, il Laplaciano nell'equazione di Fick **(2.2)** può essere scritto in coordinate sferiche. Conseguentemente, la **(2.2)** diventa:

$$\frac{\partial C_o(r,t)}{\partial t} = D_o \left[\frac{\partial^2 C_o(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_o(r,t)}{\partial r} \right] \quad (2.12)$$

dove r è la coordinata radiale, e gli altri simboli hanno il loro consueto significato.

Considerando la reazione reversibile **(2.4)** e le condizioni iniziali ed al contorno già viste per il caso dell'elettrodo piano, la soluzione analitica della **(2.12)** consente di ottenere i profili di concentrazione di O in funzione della distanza e del tempo:

$$C_o(r,t) = C_o^b \left[1 - \frac{r_0}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_0}{2\sqrt{D_o \cdot t}} \right) \right] \quad (2.13)$$

dove r_0 è il raggio dell'emisfera. E' pertanto possibile, anche in questo caso, ricavare il flusso che, combinato con l'equazione di Faraday, porta all'espressione analitica per la corrente in funzione del tempo.

$$i(t) = \frac{nFAC_o^b\sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi \cdot t}} + \frac{nFAD_oC_o^b}{a} \quad (2.14)$$

Nell'equazione **(2.14)** compaiono due termini: il primo dipendente dal tempo ed il secondo indipendente da quest'ultimo. Si possono, allora, ricavare due casi limite, corrispondenti a tempi tendenti a zero ed infinito. Si può dimostrare che il limite dell'equazione **(2.14)** per $t \rightarrow 0$ (o per $r \rightarrow \infty$), corrisponde all'equazione di Cottrell **(2.11)**. D'altra parte, per $t \rightarrow \infty$ (o per $r_0 \rightarrow 0$), il termine transiente tende a zero, o è comunque trascurabile, e l'espressione **(2.14)** assume la forma **[1-2]**:

$$i_{ss}^h = 2\pi nFD_oC_o^br_0 \quad (2.15)$$

ossia, la corrente che si registra ad un microelettrodo emisferico (I_{ss}^h) di raggio r_0 , ad una data concentrazione della specie elettroattiva, è indipendente dal tempo. La ragione per cui questo limite converge ad un valore non nullo, risiede nel fatto che il gradiente di concentrazione che si stabilisce in prossimità della superficie dell'elettrodo non viene effettivamente perturbato, perché il flusso diffusivo è capace di sostenere continuamente

un apporto di specie elettroattiva proveniente dal bulk della soluzione [2]. Le linee di flusso e i profili di concentrazione che si stabiliscono a tale geometria elettrodica sono mostrati in Fig. 2.1 C.

Diffusione ad un Elettrodo a Disco

I microelettrodi con geometrie a disco sono quelli di maggiore interesse in quanto la loro costruzione risulta relativamente semplice. È da sottolineare che, sebbene la soluzione analitica dell'equazione di Fick per un microelettrodo emisferico è facilmente ottenibile, la realizzazione di microelettrodi di tale geometria non è altrettanto semplice. Essa, infatti, è limitata al solo caso di microelettrodi a goccia di mercurio [2].

L'espressione rigorosa del profilo di concentrazione in funzione del tempo per un microelettrodo a disco (Fig. 2.2-B) si ottiene dalla risoluzione della seconda legge di Fick in coordinate cilindriche [2]:

$$\frac{\partial C_o(r,t)}{\partial t} = D_o \left[\frac{\partial^2 C_o(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_o(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_o(z,t)}{\partial z^2} \right] \quad (2.16)$$

dove r è la direzione radiale dal centro del disco, mentre z è la direzione presa perpendicolarmente alla superficie elettrodica (vedi Fig. 2.4).

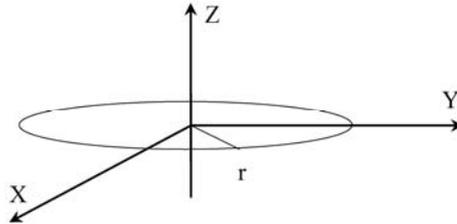


Fig. 2.4: Il disco rappresenta la superficie elettroattiva con il sistema di riferimento adottato

L'introduzione della nuova variabile z nell'equazione, richiede l'introduzione di altre due condizioni al contorno [2], oltre a quelle già viste nei due casi precedenti.

Le condizioni iniziali ed al contorno da imporre sono riassunte di seguito:

$$C_o(r, z, 0) = C_0^b \quad (2.17)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C_o(r, z, t) = C_0^b \quad (2.18)$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} C_0(r, z, t) = C_0^b \quad (2.19)$$

$$C(r, 0, t) = 0 \quad r \leq a ; t > 0 \quad (2.20)$$

Quest'ultima condizione deriva dal fatto che non può esserci flusso di O, in nessuna direzione, attraverso il materiale isolante che circonda il microelettrodo.

$$\left[\frac{\partial C(r, z, t)}{\partial z} \right]_{z=0} = 0 \quad r > a \quad (2.21)$$

L'ultima condizione definisce la concentrazione alla superficie dell'elettrodo, che sarà nulla per ogni $t \neq 0$.

A differenza del caso di un elettrodo emisferico, la soluzione dell'equazione (2.16) per un microelettrodo a disco è molto complessa, qualunque sistema di riferimento si scelga. Tuttavia, si possono ottenere soluzioni numeriche approssimate ricorrendo a metodi numerici o di simulazione digitale [1-2,5-9]. Tali metodi sono largamente conosciuti ed impiegati per risolvere problemi di questo genere, grazie soprattutto all'elevata accuratezza di calcolo.

Aoki e Osteryoung [10] proposero un metodo di calcolo di soluzioni numeriche basato sull'introduzione di un parametro adimensionale τ .

$$\tau = \frac{4D_0 t}{a^2} \quad (2.22)$$

dove a è il raggio del microdisco.

Mediante l'introduzione di questo parametro, la soluzione per via numerica della (2.16) consente di ottenere, dopo l'opportuna combinazione con l'equazione del flusso e la legge di Faraday, la seguente espressione per la corrente:

$$i(\tau) = \frac{4nFAD_0 C_0^b}{\pi \cdot a} f(\tau) \quad (2.23)$$

In cui la funzione $f(\tau)$ viene determinata mediante due serie numeriche applicabili in differenti domini di τ per tempi brevi corrispondenti a $\tau < 1$ (2.24) e per tempi lunghi corrispondenti a $\tau > 1$ (2.25).

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} f(\tau) = \sqrt{\frac{\pi}{4\tau}} + \frac{\pi}{4} + \frac{3 \cdot \pi \cdot \tau}{2^{10}} + \dots \quad (2.24)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} f(\tau) = 1 + \sqrt{\frac{16}{\pi^3 \cdot \tau}} + \dots \quad (2.25)$$

Successivamente, Shoup e Szabo [4], introdussero una singola relazione empirica, capace di coprire l'intero intervallo di τ , con un'accuratezza del 0.6% [2].

$$f(\tau) = 0.7854 + 0.8862 \cdot \tau^{-1/2} + 0.2146 \cdot e^{-0.7823 \cdot \tau^{-1/2}} \quad (2.26)$$

In ogni caso, si può dimostrare che per $t \rightarrow 0$, sia le relazioni (2.24) e (2.25), che la (2.26) si riducono all'equazione di Cottrell (2.11), mentre per $t \rightarrow \infty$ si ottiene la seguente equazione in cui la corrente (i_{ss}^d) risulta di stato stazionario:

$$i_{ss}^d = 4nFD_0C_0^b a \quad (2.27)$$

Si noti che l'equazione (2.27) è simile all'equazione (2.15) fatta eccezione per un fattore 2π . Questa differenza tiene conto dei diversi profili di concentrazione vicino alla superficie dell'elettrodo [2]. I termini 4 e 2π sono anche definiti costanti geometriche, in quanto specifiche per una particolare geometria del microelettrodo. La Fig. 2.1B mostra i profili di isoconcentrazione e le linee di flusso che si ottengono nel caso di un microdisco.

Diffusione ad un Elettrodo a Cono

L'ultima geometria elettrodica considerata è quella del microcono che in anni recenti ha visto un crescente utilizzo in campo elettroanalitico, specialmente in relazione all'avvento della microscopia elettrochimica a scansione. La geometria del microcono, da un punto di vista matematico, risulta ancora più complessa di quella del microdisco. Tuttavia, impiegando metodi di simulazione digitale [2], sono state ottenute delle relazioni approssimate che consentono di stabilire il profilo di concentrazione in funzione del tempo. Come per gli altri microelettrodi, la combinazione tra la prima legge di Fick e l'equazione di Faraday consente di ottenere, per $t \rightarrow \infty$, e dimensioni della base e altezza del cono dell'ordine dei micron, valori di corrente di stato stazionario. L'equazione che consente di prevedere la corrente di stato stazionario ad un microelettrodo a geometria conica (i_{ss}^{cono}) è la seguente:

$$I_{ss}^{cono} = 4nFD_0C_0^b r_0 \left(1 + q \left(\frac{h}{r_0} \right)^p \right) \quad (2.28)$$

dove h è l'altezza del cono, ed r_0 il raggio di base; q e p sono due costanti numeriche che valgono 0.300661 e 1.14466, rispettivamente [11].

Anche in questo caso, le linee isoconcentrazione e di flusso sono riportate in **Fig. 2.1-D**.

Il Vantaggio dei Microelettrodi

L'utilizzo di elettrodi di dimensioni microscopiche comporta una serie di vantaggi rispetto agli elettrodi di dimensione dell'ordine dei millimetri, che vengono comunemente impiegati con i metodi elettrochimici dinamici [2]. Questi vantaggi possono venire così brevemente riassunti:

- 1) Drastica riduzione della caduta ohmica iR , dovuta alle correnti di elettrolisi estremamente piccole (10^{-9} - 10^{-12} A);
- 2) Aumento della velocità di trasporto di massa da e all'elettrodo, riconducibile all'influenza, non trascurabile rispetto agli elettrodi convenzionali, degli effetti di bordo che consentono di ottenere condizioni di stato stazionario;
- 3) Sostanziale diminuzione della corrente capacitiva (proporzionale all'area elettrodica); ciò consente, aumentando il rapporto corrente faradica (segnale utile)/corrente capacitiva (rumore), di migliorare la qualità del segnale e di abbassare i limiti di rivelabilità;
- 4) Possibilità di eseguire misure voltammetriche in solventi che presentano scarsa conducibilità, come ad esempio solventi organici poco polari, con basse concentrazione di elettrolita di supporto [12].

Metodi Voltammetrici

Le equazioni precedentemente riportate sono valide per esperienze di tipo cronoamperometrico. In campo elettroanalitico, tuttavia, vengono maggiormente impiegate tecniche di tipo potenziodinamico in cui all'elettrodo si impone un potenziale variabile nel tempo con diverse forma d'onda. La voltammetria a scansione lineare (LSV) e la voltammetria ciclica (CV) sono quelle maggiormente impiegate.

Voltammetria a Scansione Lineare (LSV) e Ciclica (CV) ad un elettrodo piano

Si consideri inizialmente la reazione chimica reversibile (2.4) assumendo una diffusione lineare semi-infinita (elettrodo piano), una soluzione contenente la sola specie O e un elettrodo polarizzato ad un potenziale (E_i) in cui non avviene nessuna reazione elettrodoica. Anche in questo caso, le condizioni iniziali per risolvere la (2.2) sono le stesse viste nei paragrafi precedenti. Tuttavia, a differenza del caso di un'esperienza cronoamperometrica, il potenziale viene fatto variare linearmente ad una certa velocità (v) dal potenziale iniziale (E_i) fino ad un potenziale finale (E_2). Pertanto, il potenziale risulta essere una funzione dipendente dal tempo ($E(t)$), secondo la relazione:

$$E(t) = E_i + v \cdot t \quad E_1 \leq E(t) \leq E_2 \quad (2.29)$$

schematicamente rappresentata in **Fig.2.5-A**.

Essendo la velocità del trasferimento elettronico molto elevata (reazione reversibile), alla superficie dell'elettrodo la specie O si riduce immediatamente ad R ed il rapporto tra le concentrazioni di O e R segue la legge di Nernst in una forma che tiene conto della dipendenza dal tempo.

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - vt - E^{0'})\right] \quad (2.30)$$

La dipendenza dal tempo di questa relazione è piuttosto significativa, in quanto complica drammaticamente la risoluzione analitica dell'equazione (2.2). [1-2].

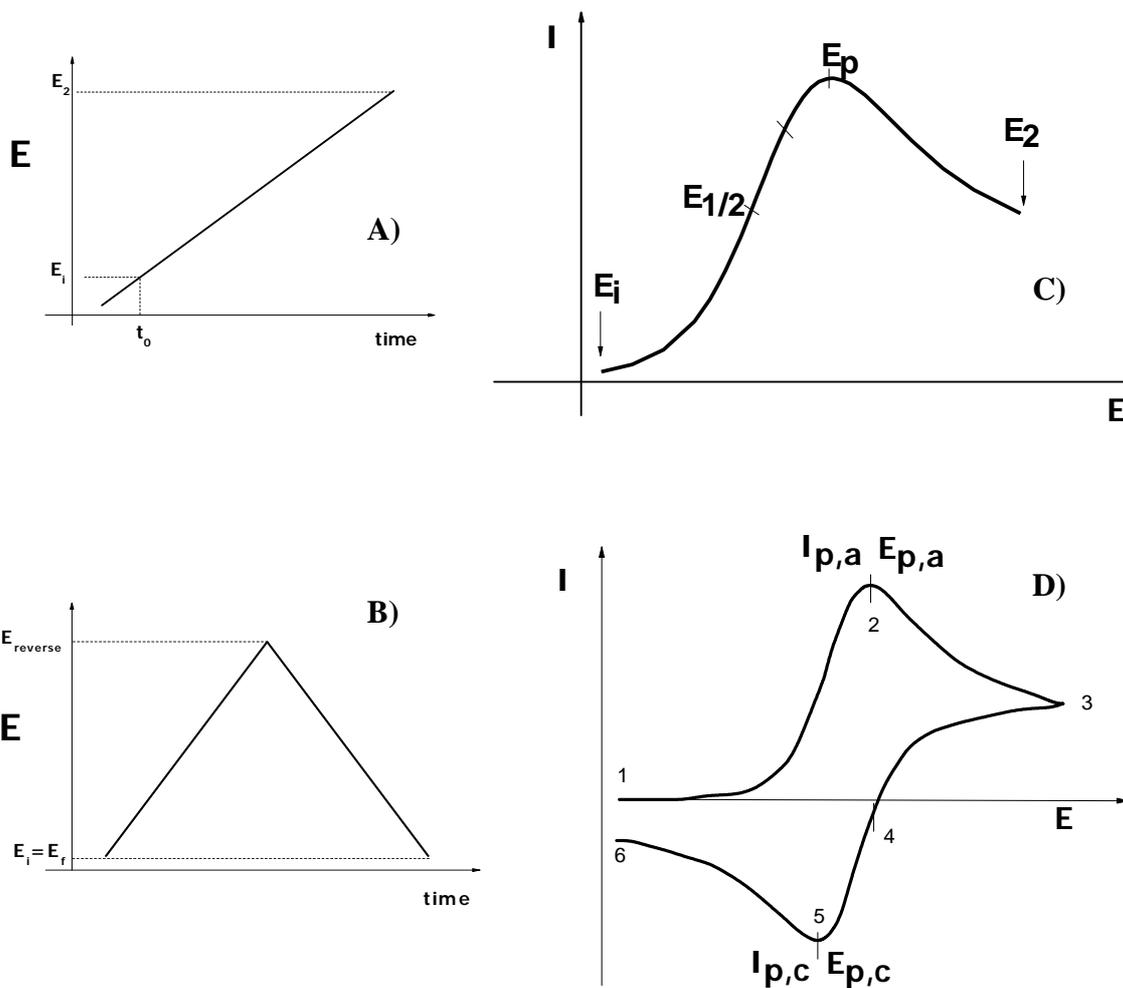


Fig. 2.5. Funzioni d'onda del potenziale per una voltammetria a scansione lineare (A), ciclica (B). A destra vengono riportati tipici andamenti corrente – potenziale per una LSV (C) e un CV (D)

Questo problema venne inizialmente preso in esame da Randles [13] e Sevcik [14], e successivamente sviluppato da Nicholson e Shain [15]. Nella soluzione proposta vengono introdotti alcuni parametri che consentono di semplificare la scrittura delle equazioni ricavate:

$$\xi = \sqrt{\frac{D_o}{D_R}} \quad (2.31)$$

$$\sigma = \left(\frac{nF}{RT} \right) \nu \quad (2.32)$$

$$E_{1/2} = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \xi \quad (2.33)$$

$$S(t) = \exp(-\sigma \cdot t) \quad (2.34)$$

$$\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^{0'})\right] \quad (2.35)$$

dove D_O e D_R sono i coefficienti di diffusione della specie O e R, rispettivamente, $E_{1/2}$ è il potenziale di semionda e $E^{0'}$ è il potenziale di riduzione standard e gli altri simboli hanno il loro consueto significato.

La soluzione proposta da Nicholson e Shain [15] stabilisce che la corrente registrata ad un elettrodo lavorante, tenendo conto dei parametri precedentemente definiti, è funzione del tempo e conseguentemente del potenziale applicato ($\sigma = \sigma[v(E)]$).

$$i = nFAC_o^b (\pi D_o \sigma)^{1/2} \chi(\sigma \cdot t) \quad (2.36)$$

Dove $\chi(\sigma t)$ è una funzione definita in ω ($\omega = \sigma t$), il cui valore viene determinato dalla risoluzione del seguente integrale:

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\chi(\omega) d\omega}{(\sigma \cdot t - \omega)^{1/2}} = \frac{1}{1 + \xi \theta \cdot S(\sigma \cdot t)} \quad (2.37)$$

È importante sottolineare che la corrente $i(E)$ è proporzionale alla concentrazione e alla radice quadrata della velocità di scansione ($v^{1/2}$).

L'equazione (2.37) è stata risolta adottando diversi metodi numerici [14-16] e semianalitici [17-20]. In generale, il risultato della risoluzione della (2.37) porta ad una serie di valori di $\chi(\sigma t)$ in funzione di $n(E - E_{1/2})$ che consentono di prevedere l'andamento della corrente in funzione del potenziale come mostrato in Fig.2.5-D.[2]. Dalla figura si osserva che il profilo i vs E passa per un massimo.

Le equazioni 2.38 e 2.39 definiscono la corrente (i_p) ed il potenziale di picco (E_p) della LSV. In particolare, la corrente di picco (i_p) è data da:

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^b v^{1/2} \quad (2.38)$$

A 25°C, per A espresso in cm^2 , i_p in Ampere, D_o in cm^2/s , v in V/s e C_o^b mol/s diventa:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^b v^{1/2} \quad (2.39)$$

nota anche come equazione di Randles-Sevcik [1-3].

Il potenziale di picco (E_p), inoltre, può essere espresso dalla relazione:

$$E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF} \quad (2.40)$$

La Voltammetria Ciclica (CV) è simile alla LSV, e si differenzia da quest'ultima in quanto la scansione di potenziale, dopo aver raggiunto il valore E_2 , viene invertita fino al raggiungimento del valore iniziale E_1 . La **Fig.2.5-B** mostra la tipica forma d'onda di un ciclo del voltammogramma.

Anche per la CV, la soluzione delle equazioni di Fick è complessa e, come già visto per il caso della LSV, non presenta una soluzione puramente analitica. Le soluzioni si ottengono impiegando metodi numerici. La **Fig. 2.5-D** mostra un tipico responso i vs E che si ottiene per un elettrodo piano.

I parametri più importanti di un voltammogramma ciclico sono: i potenziali di picco catodico ($E_{p,c}$) e anodico ($E_{p,a}$), le correnti di picco catodico ($i_{p,c}$) e anodico ($i_{p,a}$), indicati in **Fig 2.5-D**. L'analisi di questi parametri, al variare della velocità di scansione, consente di stabilire la natura del processo elettrodico e, in particolare, la reversibilità del trasferimento eterogeneo di carica, oltre ad eventuali reazioni chimiche ad esso associate.

Nella CV, un altro parametro utile è la differenza tra i potenziali di picco anodico e catodico (ΔE_p) che è data dalla seguente relazione:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 2.303 \frac{RT}{nF} \quad (2.41)$$

Inoltre, da un voltammogramma ciclico si può determinare $E_{1/2}$ definito dalla seguente relazione:

$$E_{1/2} = (E_{p,a} - E_{p,c}) / 2 \quad (2.42)$$

Voltammetria Ciclica ad un microelettrodo a Disco

Anche per i microelettrodi sono state ricavate equazioni relative ai profili corrente/potenziale. In generale, in condizioni di stato stazionario in cui la corrente è indipendente dal tempo e conseguentemente dalla velocità di scansione, è stata ricavata la seguente equazione [5]:

$$i(E) = \frac{i_{ss}^d}{1 + \xi^2 \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E^{0'})\right]} \quad (2.43)$$

In cui i_{ss}^d rappresenta la corrente limite di diffusione di stato stazionario descritta dall'equazione (2.27) per un microdisco.

La **Fig. 2.6 A** mostra un tipico profilo corrente-potenziale ottenuto in condizioni di stato stazionario. Essa mostra un profilo molto diverso da quello visto in precedenza per elettrodi convenzionali. Il particolare, il profilo corrente – potenziale assume una forma sigmoideale nella scansione di andata, perfettamente sovrapponibile a quello della scansione inversa. Dal punto di vista pratico, tali voltammogrammi vengono ottenuti a velocità di scansione molto bassa.

Se le condizioni sperimentali sono tali da non consentire condizioni di stato stazionario, i voltammogrammi che si ottengono con un microelettrodo tendono a diventare simili a quelli relativi ad un elettrodo convenzionale. Da un punto di vista pratico, queste condizioni si determinano a velocità di scansione relativamente elevate.

L'effetto della velocità di scansione è mostrato in **Fig. 2.6-B**, dove sono riportati voltammogrammi ciclici ottenuti a diverse velocità di scansione per un microelettrodo di raggio $10\ \mu\text{m}$.

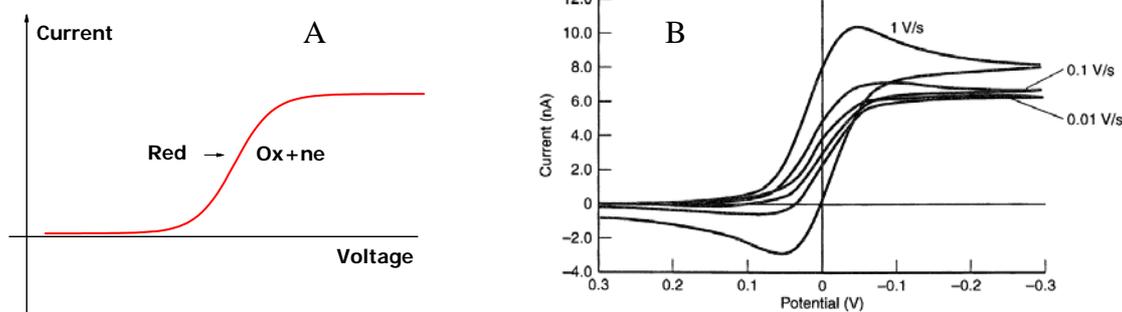


Fig. 2.6: Effetto della velocità di scansione sulla forma dei voltammogrammi ciclici registrati ad un microelettrodo (diffusione emisferica) avente $10\ \mu\text{m}$ di raggio. Simulazioni per un processo reversibile a $E^0 = 0.0\ \text{V}$, $D_O = D_R = 1\ 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$, $C_O^{\text{bulk}} = 1\text{mM}$ (A). Voltammogramma ciclico in condizioni di stato stazionario (B).

Per un microelettrodo a disco è stata ricavata un'equazione approssimata, ma sufficientemente accurata (l'errore è $< 0.23\%$), che descrive la corrente massima (i_{max}) in funzione della velocità di scansione [21]:

$$\frac{i_{\max}}{4nFD_oC_o^b a} = 0.34 \exp(-0 - 66p) + 0.66 - 0.13 \exp\left(-\frac{11}{p}\right) + 0.351p \quad (2.44)$$

in cui p è un parametro adimensionale definito come segue:

$$p = \left(\frac{nFa^2v}{RTD_o}\right)^{1/2} \quad (2.45)$$

Se il valore del parametro $p < 0.076$ [21], la corrente limite di diffusione ottenuta mediante LSV o CV risulta identica a quella ottenibile dall'equazione (2.27). Per valori del parametro p maggiori, la corrente limite di diffusione risulta più elevata a causa di un contributo di corrente dovuto alla diffusione planare [21].

Nella **Tab. 2.1** sono riportati, per alcuni valori di p , i relativi contributi percentuali di diffusione planare semiinfinita che si aggiunge al valore di corrente di stato stazionario [21].

P	% di diffusione planare
0.6	10 %
0.33	5 %
0.21	3 %
0.076	1 %

Tab. 2.1: Parametri p e relativa % di contributo di diffusione planare.

Array ed Ensemble di Microelettrodi

Un insieme di microelettrodi disposti in modo ordinato o casuale, come mostrato in **Fig. 2.7-a)** e **b)**, viene definito array o ensemble di microelettrodi, rispettivamente [4-9,12,22].

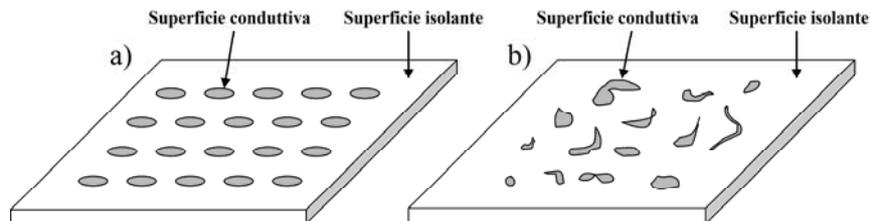


Fig.2.7 Rappresentazione schematica di un array di microelettrodi a); e di un ensemble di microelettrodi b).

In particolari condizioni sperimentali, i responsi di questi sistemi elettrodi possono risultare come un'amplificazione del responso del singolo microelettrodo, mantenendo le proprietà caratteristiche dei microelettrodi evidenziate in precedenza.

In generale, tuttavia, in un array o ensemble di microelettrodi ogni singolo elettrodo può comportarsi indipendentemente dagli altri, o possono esserci interazioni tra i profili di diffusione dei microelettrodi adiacenti. L'una o l'altra condizione dipende da diversi fattori quali le dimensioni del singolo microelettrodo, dall'inter-distanza tra gli elettrodi e, in voltammetria ciclica, dalla velocità di scansione [23].

Da una trattazione rigorosa del problema [24,25] si possono dedurre tre casi limite:

Regime lineare attivo

Per tempi brevi o elevate velocità di scansione, ciascun elettrodo opera individualmente in regime di flusso planare semiinfinito, come schematizzato in **Fig. 2.8-A**. I voltammogrammi ottenuti in questo caso specifico mostrano un picco con decadimento cottrelliano e una corrente di picco proporzionale alla somma dell'area dei singoli microelettrodi, secondo la seguente relazione [24,25]:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A_{att} D_o^{1/2} C_o^b v^{1/2} \quad (2.46)$$

dove i_p è la corrente di picco, A_{att} è l'area attiva dell'array, e gli altri simboli hanno il consueto significato.

Regime radiale puro

A tempi relativamente lunghi o a relativamente basse velocità di scansione, su ciascun elettrodo prevale la componente radiale dei fenomeni diffusivi. In queste condizioni i singoli microelettrodi lavorano ancora individualmente e il voltammogramma assume una forma sigmoideale tipica di un microelettrodo (**Fig. 2.8-B**). La corrente limite è data dalla legge caratteristica per un microelettrodo, corretta del fattore $A_{geo} \cdot q$, dove q è la densità dei microelettrodi (N/cm^2 , dove N è il numero di microelettrodi). Ad esempio, nel caso di un array di micro dischi, vale la seguente relazione:

$$i_{ss} = 4nFD_o C_o^b A_{geo} q \quad (2.47)$$

Regime di sovrapposizione totale

A tempi molto lunghi o velocità di scansione molto basse, lo strato di diffusione di ogni microelettrodo si può espandere fino al punto di dar luogo ad una sovrapposizione con quelli dei microelettrodi adiacenti. La sovrapposizione degli strati di diffusione (vedi **Fig. 2.8-C**) origina, a partire da una certa distanza dalla superficie elettrodica, una regione nella quale il flusso di materia dal bulk risulta controllato dalla diffusione lineare semiinfinita. Se questa distanza è prossima alla superficie dei microelettrodi, i voltammogrammi mostrano un comportamento tipico di un elettrodo convenzionale e l'area attiva risulta equivalente a quella della superficie totale dell'intero array (A_{geo}). La corrente di picco è data da **[24,25]**:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A_{geo} D_o^{1/2} C_o^b v^{1/2} \quad (2.48)$$

Si noti che i due casi limite per il regime lineare attivo e di sovrapposizione totale sono caratterizzati da una diffusione lineare semiinfinita, ma le condizioni di trasporto di massa sono differenti. Infatti nel primo caso la diffusione è quella lineare ai singoli elettrodi, mentre nel secondo nasce dalla sovrapposizione dei diffusion layer radiali dei singoli elementi.

La soluzione dei problemi diffusivi per tali sistemi elettrodici è generalmente trattata impiegando metodi numerici e di simulazione digitale. Trattamenti specifici sono riportati in dettaglio nei riferimenti **[26-28]**

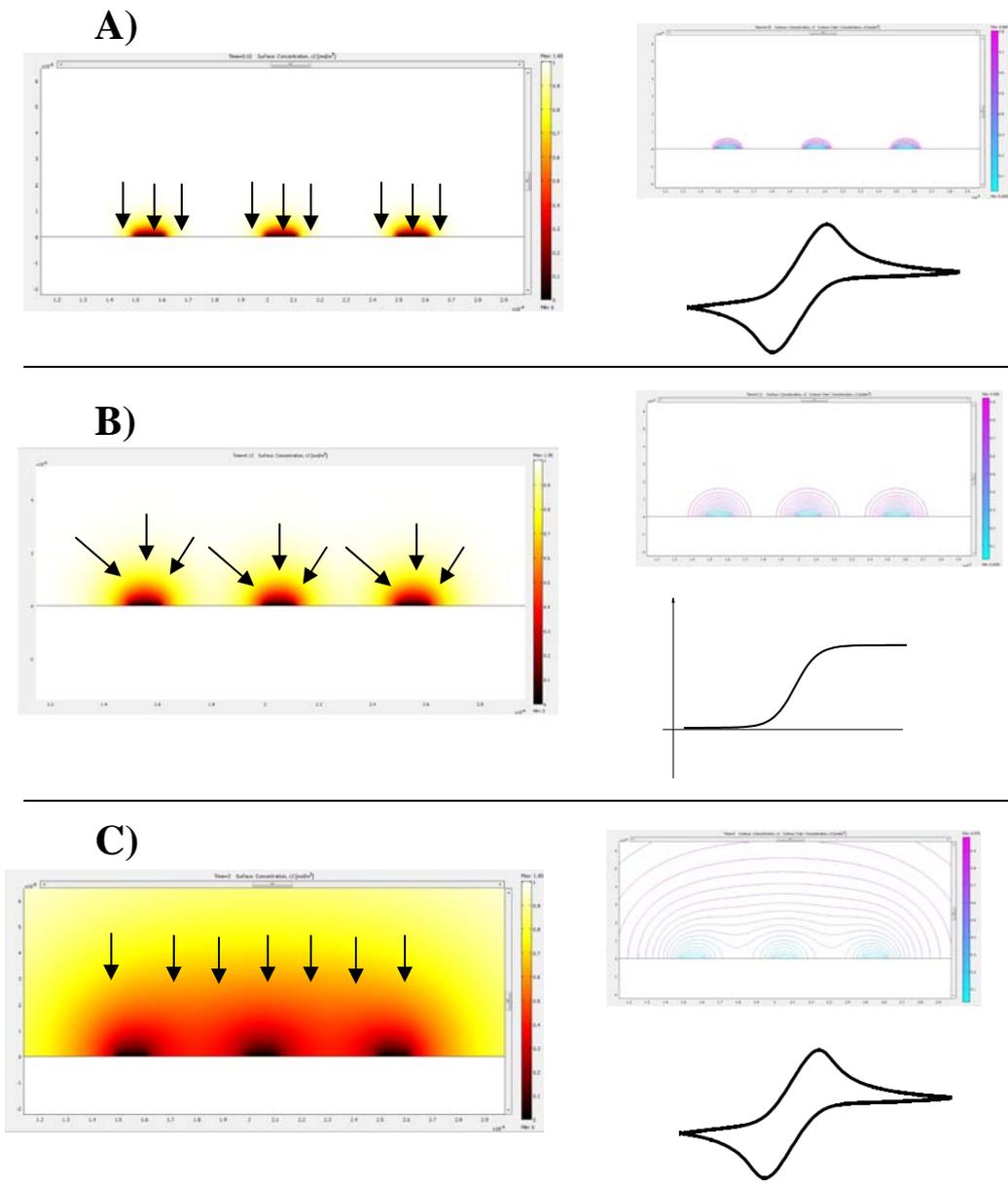


Fig.2.8: Simulazione dei profili di diffusione di un array di tre elettrodi aventi raggio $10 \mu\text{m}$ e separati di $50 \mu\text{m}$ gli uni dagli altri, dopo 0.02 s (A), 0.12 s (B) e 2 s (C), e rispettivi voltammogrammi ($D=7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $C_O^{\text{bulk}}=1\text{mM}$). Lo stesso principio può essere esteso anche per un ensemble a velocità di scansione decrescenti nell'ordine (A), (B), (C).

Microscopia Elettrochimica a Scansione

Principi Generali della SECM classica (o amperometrica)

La microscopia elettrochimica a scansione, o brevemente SECM, è una tecnica che consente di svolgere indagini di tipo chimico e chimico-fisico su superfici di varia natura e all'interfase di sistemi solido/liquido, liquido/liquido e liquido/gas. Questa tecnica si basa sul movimento controllato di un microelettrodo voltammetrico posto in prossimità della superficie oggetto di studio, come mostrato in **Fig. 2.9** [5]. Il segnale misurato corrisponde alla corrente faradica associata all'ossidazione/riduzione di un mediatore redox, ossia di una specie elettroattiva presente in soluzione che, con la superficie campione, forma l'interfase in esame [29].

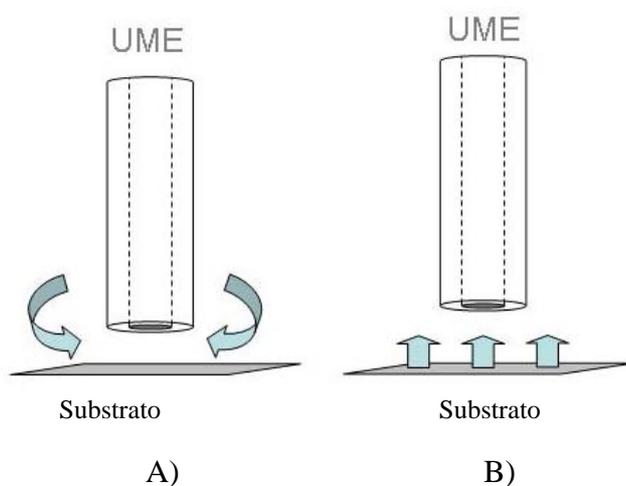


Fig. 2.9. *Effetto dell'avvicinamento del microelettrodo alla superficie sulla diffusione della specie elettroattiva*

L'aspetto fondamentale della SECM è che il segnale viene perturbato in modalità riproducibile sulla base della distanza tra la superficie campione e il microelettrodo. Tale perturbazione è in relazione al fatto che la superficie del campione può costituire sia un impedimento al trasporto di materia verso l'elettrodo (**Fig. 2.9-A**), sia una fonte locale di specie elettroattiva (**Fig. 2.9-B**) [29].

Lo schema di un tipico strumento SECM è mostrato in **Fig. 2.10**. Esso è costituito da una cella elettrochimica a tre elettrodi (microelettrodo, controelettrodo ed elettrodo di riferimento), da un bipotenziostato per il controllo del potenziale applicato all'elettrodo lavorante o al substrato in esame, se questo è conduttore [5,6], e da un micro posizionatore. Gli elettrodi sono immersi nella soluzione contenuta nella cella elettrochimica in cui viene posta la superficie indagata. Normalmente, il bipotenziostato è interfacciato ad un calcolatore che consente l'acquisizione i segnali di corrente e potenziale in funzione dello spazio.

L'aspetto caratteristico di questa apparecchiatura, che la distingue dagli altri circuiti elettrochimici convenzionali, è la presenza di microposizionatori che consentono di collocare l'elettrodo sonda nello spazio con estrema precisione [5,6].

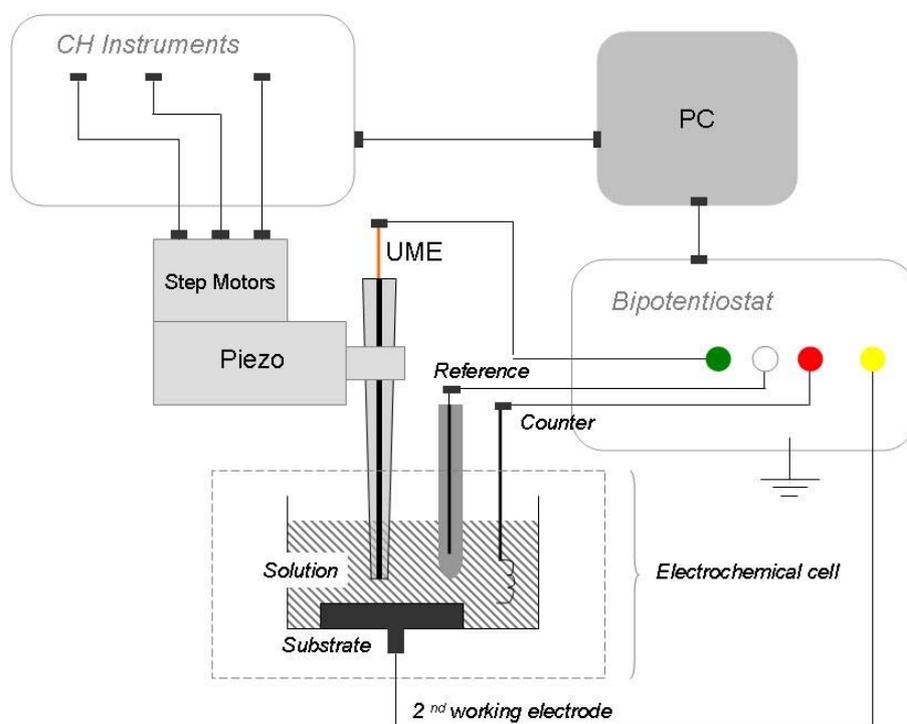


Fig. 2.10. Schema di un tipico strumento SECM

Microelettrodi per la SECM

Il microelettrodo è l'elemento più importante del microscopio elettrochimico in quanto costituisce la sonda (*probe*) di misura. Nella maggior parte delle applicazioni SECM, i microelettrodi impiegati possiedono una geometria a disco. Pertanto, molte delle considerazioni che verranno riportate in seguito si riferiscono a questa geometria elettrodica. Per completezza, tuttavia, si farà cenno anche a sonde SECM in cui i microelettrodi hanno forma di cono e a calotta sferica.

Parametro RG

La risoluzione della SECM dipende dal parametro RG, definito dalla seguente relazione:

$$RG = \frac{R}{a} \quad (2.49)$$

dove R è il raggio del puntale elettrodico che comprende sia la parte isolante sia la parte attiva del disco (**Fig. 2.11**); a è il raggio del microdisco.

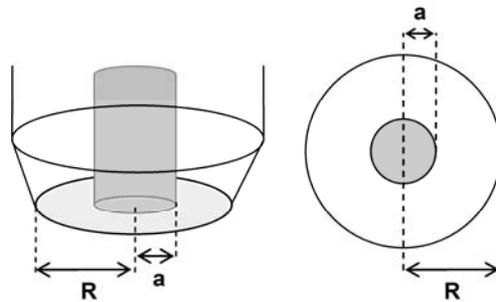


Fig. 2.11. Schema di un microelettrodo dove vengono individuati i valori di R ed a che determinano il parametro RG

La diffusione ad un microelettrodo a forma di disco può essere influenzata anche dal parametro RG , come mostrato in **Fig. 2.12** [30-31].

Con RG tendente ad infinito, gli effetti di bordo sono limitati alla zona adiacente, sottostante al piano dell'elettrodo. In queste condizioni, come si è visto in precedenza, si

realizza un profilo di diffusione quasi emisferico, come mostrato in **Fig. 2.12-A**. Per $RG \rightarrow \infty$, cioè quando lo spessore dell'isolante è di dimensioni confrontabili con il raggio elettrodo, si stabilisce un flusso di materia anche dalla zona superiore rispetto al piano dell'elettrodo stesso. In queste condizioni, il profilo di diffusione tende ad assumere una forma approssimativamente sferica **Fig. 2.12-A** ed il coefficiente di trasferimento di massa risulta più elevato rispetto a quello corrispondente alla condizione di **Fig. 2.12-B**.

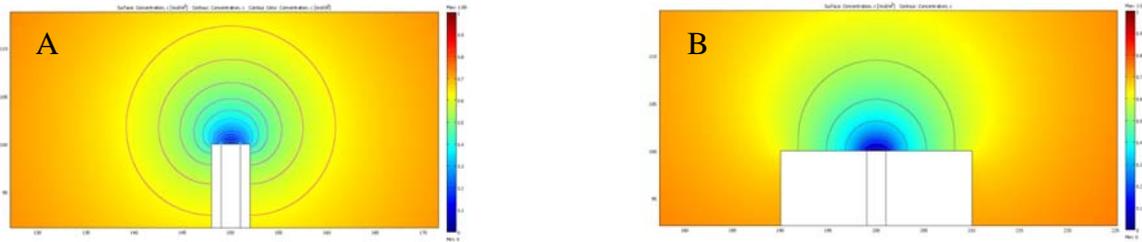


Fig. 2.12. *Flussi che si instaurano alla superficie di un microelettrodo in funzione del parametro RG . a) $RG=10$, il profilo di diffusione è quasi emisferico b) $RG =2$, il profilo di diffusione è quasi sferico*

Le correnti di stato stazionario associate ad un microelettrodo in cui RG è piccolo sono, a parità di altre condizioni, più elevate rispetto a quelle previste sulla base dell'equazione (2.27) [21,30]. Utilizzando metodi di simulazione digitale è stato possibile ottenere equazioni approssimate per definire le correnti di stato stazionario (i) in funzione del parametro RG . Una delle equazioni proposte è la seguente [32]

$$I_{ss}^{disk} = 1 + \frac{0.1380}{(RG - 0.6723)^{0.8686}} \quad (2.50)$$

dove I_{ss}^{disk} è la corrente normalizzata, $I_{ss}^{disk} = \frac{i}{i_{ss}}$

L'effetto del parametro RG sulla corrente limite è mostrato in **Fig. 2.13**. Il valore della corrente aumenta sensibilmente per $RG < 3$. Ad esempio, per $RG=1$, I_{ss}^{disk} risulta maggiore di circa il 36% rispetto al valore corrispondente ad $RG \rightarrow \infty$.

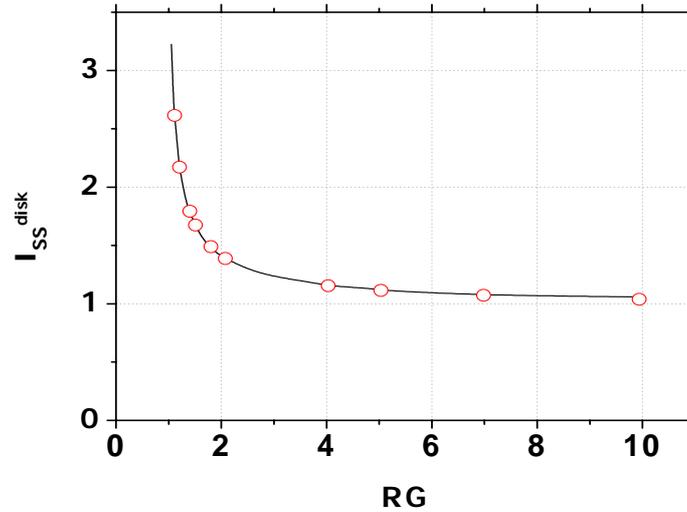


Fig 2.13: *Effetto del parametro RG sulla corrente di stato stazionario per un microelettrodo a disco. Dati simulati (o) e calcolati (—) [29]*

Più recentemente sono state sviluppate delle equazioni analitiche approssimate che consentono di stabilire l'effetto del parametro RG sulle correnti di stato stazionario anche per geometrie a calotta sferica (2.50) e a cono (2.51) schematizzate in Fig. 2.14 [33,11]:

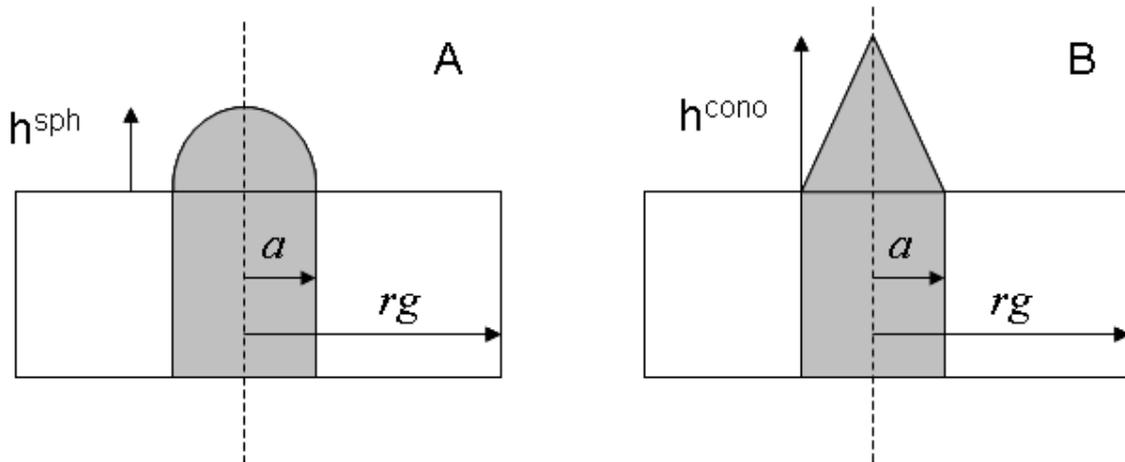


Fig. 2.14. *Rappresentazione schematica di geometria a calotta sferica (A) e a cono (B).*

Per una calotta sferica, la corrente limite normalizzata (I_{ss}^{sph}) viene determinata dalla seguente equazione:

$$I_{ss}^{sph} = \frac{1}{4} \left[4 + 0.5780(RG - 0.6734)^{-0.8348} + \left(2.2832 + 9.3279(RG + 1.0321)^{-2-2979} \right) \cdot \left(\frac{h^{sph}}{a} \right)^{1.3590} \right] \quad (2.51)$$

dove h^{sph} è l'altezza della calotta e a è il raggio elettrodico del disco di base su cui la calotta sferica viene generata.

Per un elettrodo di geometria a cono, invece, la corrente limite normalizzata (I_{ss}^{cono}) è data da:

$$I_{ss}^{cono} = A + B(RG - C)^D \quad (2.52)$$

in cui i parametri A-D dell'equazione (2.52) sono valori numerici tabulati (vedi **Tab. 2.2**) che dipendono dal rapporto tra l'altezza (h^{cono}) e raggio (a) del cono. [11].

	$h^{cono}/a=0.5$	$h^{cono}/a=1$	$h^{cono}/a=2$	$h^{cono}/a=3$
A	1.1270	1.2979	1.6769	2.0585
B	0.1972	0.2795	0.5240	0.8910
C	0.5667	0.4506	0.1794	-0.1900
D	-0.9025	-0.9436	-0.9857	-1.0280

Tab. 2.2 Valori per i parametri A,B,C,D relativi all'equazione (2.52) in funzione dei diversi rapporti h/a per un elettrodo a cono [11].

Metodologie della SECM

In ambito SECM ci sono più modalità operative classificabili sulla base del tipo di spostamento dell'elettrodo sonda nello spazio [29]. Le principali sono schematizzate nella Fig.2.15.

Feedback Mode (Fig. 2.15-A)

Il microelettrodo viene allontanato o avvicinato perpendicolarmente alla superficie (asse z). In questo modo è possibile indagare la caratteristiche della superficie campione registrando quelle che comunemente vengono chiamate curve d'approccio [29].

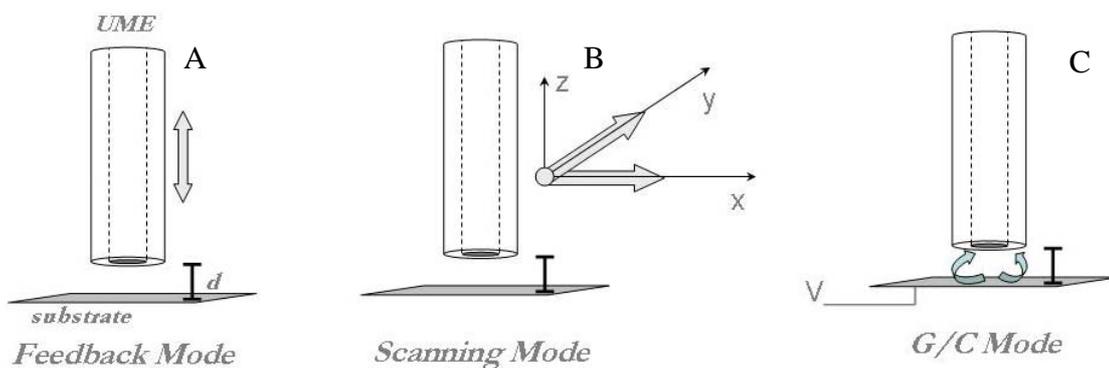


Fig. 2.15. Rappresentazione schematica delle diverse modalità di impiego della SECM: Feedback mode (A), Scanning Mode (B) e Generation Collection Mode (C).

Scanning Mode (Fig. 2.15-B)

Il microelettrodo è posto inizialmente sull'asse z ad una opportuna distanza dalla superficie e viene quindi traslato parallelamente alla superficie lungo gli assi x e y . In questo modo è possibile diagrammare le correnti registrate in funzione delle coordinate spaziali, ottenendo un'immagine della superficie indagata sia in termini topografici che di attività chimica [29].

Substrate Generation / Collection Mode (SG/TC)

Il substrato studiato viene polarizzato ad un opportuno potenziale, mentre il microelettrodo viene polarizzato a potenziali diversi, consentendo di monitorare la specie elettroattiva prodotta dal substrato stesso. Se il substrato presenta un'attività chimica o redox spontanea, non è necessario polarizzarlo [29].

Effetti di Feedback

La corrente di stato stazionario ad un microelettrodo risulta affetta dalla presenza del substrato studiato quando la distanza tra microelettrodo e substrato è inferiore allo spessore dello strato di diffusione che si origina al microelettrodo [29].

Se il microelettrodo si trova ad una distanza dal substrato minore di dieci volte il raggio elettrodoico, si ottengono due diversi risultati a seconda della natura del substrato. Se quest'ultimo è un isolante, la corrente di stato stazionario del microelettrodo diminuisce al diminuire della distanza microelettrodo - substrato. Questo fenomeno, associato ad un impedimento della diffusione, viene chiamato feedback negativo (**Fig 2.16-A**) [29].

Se la superficie studiata è costituita da un materiale conduttore di dimensioni relativamente più elevate della superficie del microelettrodo, o ad essa viene applicato un potenziale tale da dar luogo a processi elettrochimici con il mediatore redox, la corrente di stato stazionario crescerà al diminuire della distanza che separa il microelettrodo dal substrato a causa dell'instaurarsi di un ciclo elettrocatalitico, come mostrato in **Fig. 2.16-B**. In questo caso il fenomeno è detto feedback positivo [29].

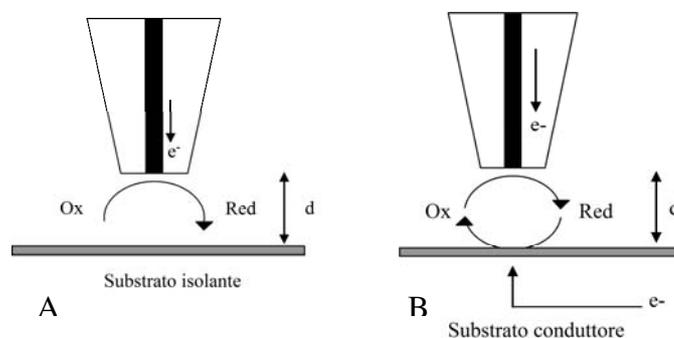


Fig. 2.16. Rappresentazione schematica dei fenomeni di feedback negativo (A) e feedback positivo (B).

Curve d'approccio

Per conoscere la posizione del microelettrodo relativamente alla superficie campione, vengono generalmente costruite delle curve corrente-distanza dette curve d'approccio. Queste si ottengono riportando i valori della corrente di stato stazionario (i_{ss}) ottenuta per differenti posizioni assunte dal microelettrodo sull'asse perpendicolare alla superficie, in funzione della distanza stessa. Al fine di avere curve d'approccio indipendenti dal raggio elettrodo e dalla concentrazione del mediatore, e dalla specifica interdistanza tip-substrato, i valori di corrente i_{ss} e distanza elettrodo-substrato d , vengono normalizzati rispettivamente per la corrente $i_{L,\infty}$ registrata nel bulk della soluzione (ovvero quando il microelettrodo si trova ad una distanza sufficientemente elevata da non avvertire la presenza della superficie, (2.27)), e per il raggio elettrodo. In altri termini, le curve d'approccio non sono altro che dei diagrammi $i_{ss}/i_{ss,bulk}$ vs d/a in cui si pone [29]:

$$\frac{d}{a} = L \quad (2.53)$$

Le curve d'approccio teoriche si possono ricavare dalle equazioni differenziali già presentate nei paragrafi precedenti per ciascuna geometria elettrodoica, imponendo le opportune condizioni iniziali e al contorno che caratterizzano i fenomeni di feedback. Tuttavia, le soluzioni delle equazioni differenziali che descrivono il flusso per i fenomeni di feedback sono estremamente complesse e in genere non vengono risolte per via analitica. Al momento, la descrizione quantitativa delle curve d'approccio è ottenuta mediante procedure di simulazione digitale [34-36]. Basandosi su queste procedure, sono state ricavate le equazioni analitiche approssimate (2.54) e (2.55), che valgono per un processo elettrodoico veloce, reversibile e controllato solo dalla diffusione.

In condizioni di feedback negativo si ha [36]:

$$\frac{i_{ss}}{i_{L,\infty}} = \frac{1}{k_1 + \frac{k_2}{L} + k_3 \exp\left[\frac{k_4}{L}\right]} \quad (2.54)$$

dove k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , sono costanti che dipendono dal parametro RG come riportato in **Tab.2.3** [36]. Le curve d'approccio risultanti hanno la forma mostrata in **Fig. 2.17**.

Dalla **Fig. 2.17** si osserva che per elevate distanze elettrodo-substrato (L grande), il parametro RG ha relativamente poca influenza; ciò è evidente dalla relativamente bassa pendenza delle curve in corrispondenza di un dato valore di L . Per valori di L piccoli, il

parametro RG influisce sensibilmente sulla pendenza della curva. In particolare, al diminuire di RG per un dato valore di L, la variazione di corrente è più elevata e questo indica una maggiore sensibilità nella direzione z della sonda voltammetrica.

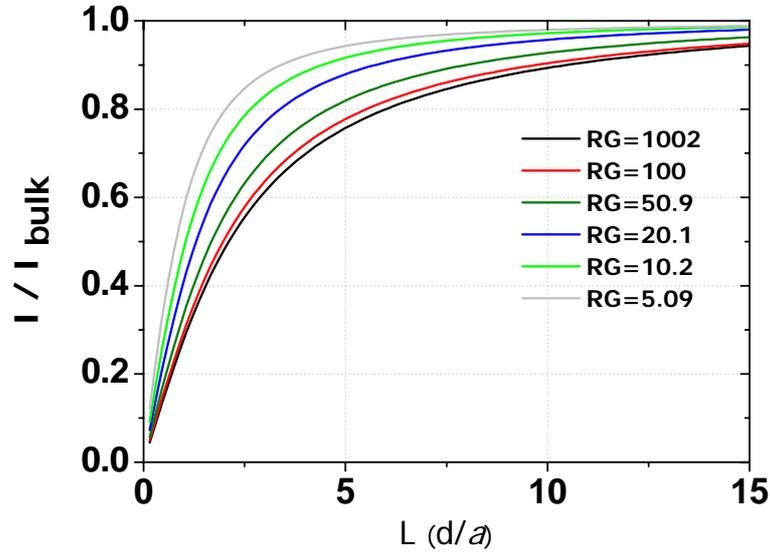


Fig. 2.17. Curve d'approccio teoriche in condizioni di feedback negativo ottenute per diversi valori del parametro RG

RG	k_1	k_2	k_3	k_4
1002	0.132	3.371	0.821	-2.347
100	0.279	3.054	0.686	-2.759
50.9	0.305	2.621	0.667	-2.669
20.1	0.355	2.025	0.628	-2.556
15.2	0.373	1.851	0.613	-2.495
10.2	0.404	1.601	0.588	-2.372
8.13	0.426	1.461	0.568	-2.285
5.09	0.486	1.177	0.512	-2.078
3.04	0.604	0.861	0.395	-1.894
2.03	0.761	0.609	0.238	-2.032

Tab. 2.3. Parametri k corrispondenti a diversi valori di RG per curve d'approccio di feedback negativo

Per condizioni di feedback positivo la relazione ottenuta è la seguente [39]:

$$\frac{i_{ss}}{i_{L,\infty}} = k_1 + \frac{k_2}{L} + k_3 \exp\left[\frac{k_4}{L}\right] \quad (2.55)$$

dove k_1, k_2, k_3, k_4 , sono costanti che dipendono dal parametro RG come mostrato in **Tab.2.3** [36].

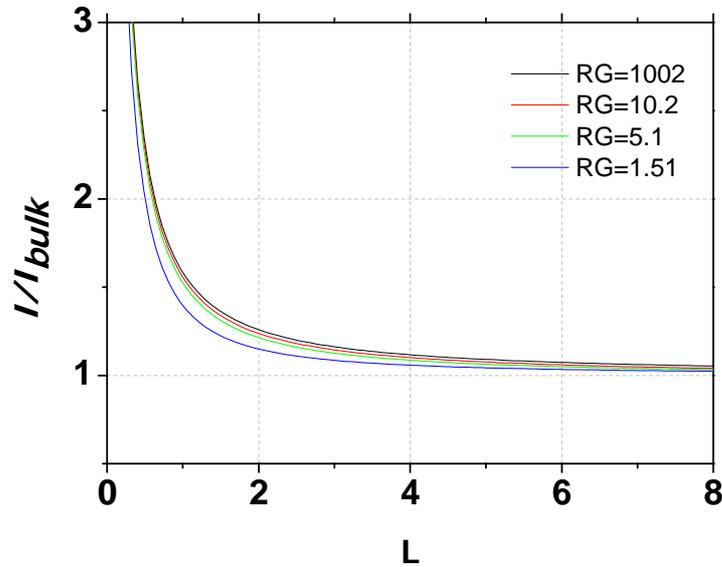


Fig. 2.18: Curve d'approccio teoriche in condizioni di feedback positivo ottenute per diversi valori del parametro RG.

RG	k_1	k_2	k_3	k_4
1002	0.73141	0.77957	0.26298	-1.29071
10.2	0.72627	0.76651	0.26015	-1.41332
5.10	0.72035	0.75128	0.26651	-1.62091
1.51	0.63349	0.67476	0.36509	-1.42897

Tab. 2.4. Parametri k corrispondenti a diversi valori di RG per curve d'approccio di feedback positivo

Le curve d'approccio risultanti hanno la forma mostrata in **Fig. 2.18**. Come evidenzia quest'ultima figura, per fenomeni di feedback positivo, il parametro RG è relativamente poco importante nel determinare la forma della curva d'approccio. Infatti, sia per valori di L grandi che per valori di L piccoli, il responso dell'elettrodo lavorante risulta, rispettivamente, poco o molto influenzato dalla presenza del substrato, indipendentemente dal valore di RG.

Le curve d'approccio, sono estremamente utili dal punto di vista pratico in quanto a ciascun valore di corrente normalizzata è associabile una distanza elettrodo-superficie

[31,33]. Pertanto, conoscendo la corrente sperimentale e il raggio dell'elettrodo si può risalire alla distanza elettrodo-superficie mediante interpolazione grafica o utilizzando le equazioni (2.54)-(2.55).

SECM in modalità potenziometrica

Per quanto la SECM venga impiegata principalmente in modalità amperometrica, come descritto precedentemente, esistono delle applicazioni in cui i microelettrodi sono stati per molti anni impiegati come sensori potenziometrici. La SECM operante in modalità potenziometrica prevede l'impiego di microelettrodi ione-selettivi opportunamente adattati per soddisfare le caratteristiche di posizionamento e la risoluzione spaziale richiesta dalla tecnica. [2,37-40].

Misure Potenzialometriche con la SECM

Anche nelle misure SECM in modalità potenziometrica è necessario determinare con precisione la distanza tra microelettrodo e substrato. In questa modalità, tuttavia, il microelettrodo è una sonda passiva e non determina una perturbazione della concentrazione locale della specie. Tale circostanza, se da una parte costituisce un vantaggio, dall'altra pone problemi su come definire esattamente la distanza tip-substrato.

A tale scopo sono state impiegate diverse strategie che si avvalgono, ad esempio, di elettrodi ione-selettivi di stato solido capaci di operare sia da sonde amperometriche che potenziometriche [37-38], o, alternativamente, implementando la SECM con tecniche di posizionamento, quali la AC-SECM, dove si impiegano metodi in corrente alternata [39].

Intermitted Contact Scanning Electrochemical Microscopy (IC-SECM). Aspetti teorici.

Uno dei principali problemi legati all'uso della SECM in modalità amperometrica è dovuto al fatto che la corrente del tip, registrata in funzione della sua posizione spaziale, fornisce un'immagine di corrente che dipende sia dalla topografia del campione, sia dalla sua reattività. In queste condizioni, non è possibile deconvolvere i singoli contributi che causano la variazione della corrente in funzione della posizione del microelettrodo. Inoltre, è spesso difficile stabilire con esattezza la distanza in cui il microelettrodo entra in contatto con il substrato.

Un altro aspetto da considerare, che rende problematica la lettura dei responsi SECM nella modalità amperometrica, è il non perfetto allineamento del microelettrodo lungo la perpendicolare al substrato in ogni punto. Ciò è dovuto, ad esempio, al fatto che il piano x-y su cui si muove il microelettrodo non è perfettamente parallelo al campione (tilting). Per ovviare al problema del tilt, possono essere effettuate delle correzioni, che nella maggior parte dei casi risultano molto elaborate e richiedono particolari attenzioni [41]

Per tutte queste ragioni, recentemente, presso i laboratori del prof. Unwin dell'Università di Warwick, è stata sviluppata una nuova modalità SECM, denominata Intermitted Contact Scanning Electrochemical Microscopy (IC-SECM) [41]. In questa modalità, la SECM è stata implementata con un sistema di controllo della distanza microelettrodo-substrato che è indipendente dalla corrente amperometrica.

L'uso di questa modalità consente di superare in larga parte le problematiche evidenziate con la SECM convenzionale, sia in modalità amperometrica che potenziometrica.

Principi Generali

Uno schema a blocchi della IC-SECM è riportato un **Fig. 2.19**. Gli elementi evidenziati in azzurro sono gli stessi presenti in una SECM convenzionale. Gli altri elementi sono i componenti elettronici che caratterizzano la IC-SECM e che consentono di applicare un impulso di potenziale alternato al dispositivo piezoelettrico.

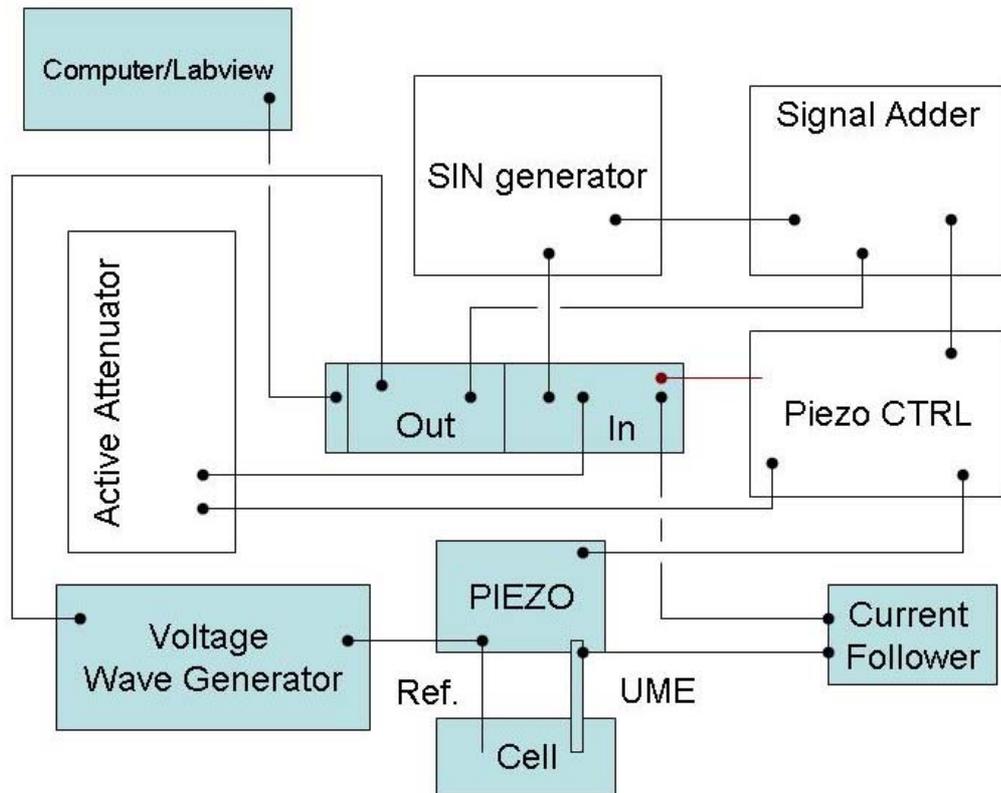


Fig. 2.19 *Rappresentazione schematica della strumentazione IC-SECM*

Come precedentemente descritto per la SECM convenzionale, al microelettrodo viene applicato un opportuno potenziale, per ottenere il processo redox desiderato, e la corrente faradica viene registrata in funzione della distanza tip – substrato. La distanza viene parallelamente determinata sulla base del dispositivo piezoelettrico. A tale scopo, al dispositivo piezoelettrico viene applicata una tensione continua (V_{DC}) che causa uno spostamento lungo l'asse z del microelettrodo. All'impulso di tensione continua viene applicato un ulteriore impulso di tensione alternata (V_{AC}) ad una frequenza tipicamente di 72 Hz. Tale impulso impone al microelettrodo un movimento sinusoidale, sempre nella direzione z, che oscilla rispetto ad una posizione centrale di equilibrio (vedi **Fig. 2.20**). L'escursione del microelettrodo lungo l'asse z è ottimizzata per definiti valori di distanza, generalmente dell'ordine di qualche decina di nanometri.

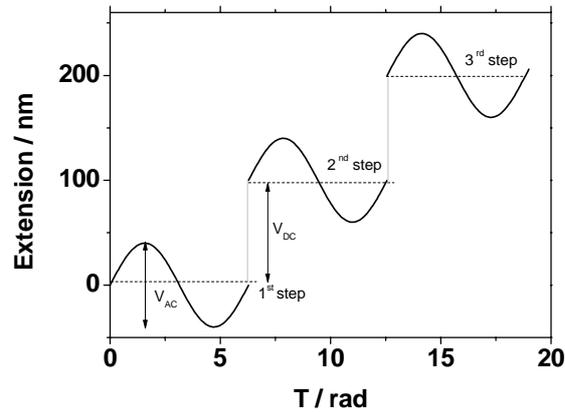


Fig. 2.20. *Rappresentazione della movimentazione del dispositivo piezoelettrico al quale viene applicato un impulso di tensione continua (V_{DC}) e alternata (V_{AC}).*

A questa movimentazione, segue la verifica dell'effettivo spostamento avvenuto mediante un circuito integrato al dispositivo piezoelettrico. Questo processo è illustrato in **Fig. 2.21**. Se Δl^1 è la variazione imposta e Δl^2 è la variazione misurata (**Fig. 2.21-A**), quando risulterà che $\Delta l^1 = \Delta l^2$, il tip elettrodico non viene in contatto con il substrato. Quando, invece, $\Delta l^1 > \Delta l^2$, (**Fig. 2.21-B**) si ha il contatto con la superficie. Viene così stabilito lo zero relativo in corrispondenza del punto di contatto e il microelettrodo può essere facilmente e precisamente posizionato.

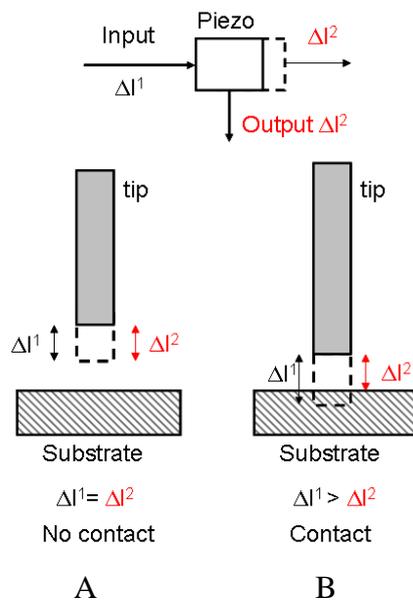


Fig. 2.21. *Rappresentazione Schematica delle configurazioni IC-SECM di contatto e non-contatto.*

Curve d'approccio in IC-SECM

La **Fig. 2.22** mostra tipici responsi ottenuti impiegando la IC-SECM durante l'avvicinamento del microelettrodo al substrato che, come detto in precedenza, sono costituiti dalle correnti amperometriche di feedback (**Fig. 2.22 A**) e dalle risposte del sensore di forza associato al dispositivo piezoelettrico (**Fig. 2.22 B**). Come si osserva dalla **Fig. 2.22 A**, quando il microelettrodo è lontano dal substrato, la corrente normalizzata è prossima a 1, mentre come mostrato in **Fig. 2.22 B**, l'ampiezza dell'estensione del dispositivo piezoelettrico assume un valore centrato sui 41 nm con una variazione statistica di circa 4 nm (corrispondenti al 10%). È da precisare che 41 nm corrisponde al valore ottimizzato per le misure specifiche riportate nel **Cap. 6**.

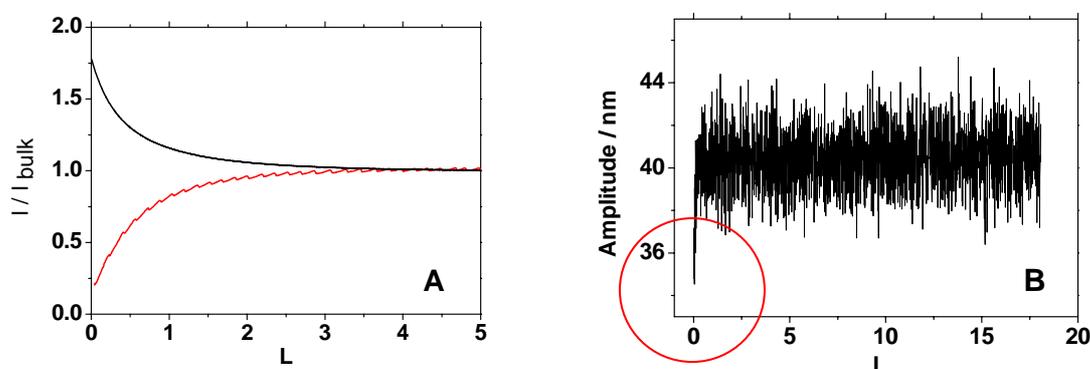


Fig. 2.22. Curve d'approccio in modalità IC-SECM; (A) corrente faradica; (B) sensore di forza

Nel momento in cui il microelettrodo entra in contatto con il substrato, l'ampiezza dell'estensione si riduce ad un valore di circa 34 nm (nel circolo rosso in **Fig. 2.22-B**), statisticamente diverso dal segnale ottenuto nel bulk della soluzione. Parallelamente, la corrente prodotta al microelettrodo consente di registrare le classiche curve d'approccio aspettate su substrati isolanti (feedback negativo; curva rossa) o conduttori (feedback positivo; curva nera). È da precisare che il valore della corrente faradica al microelettrodo si riferisce ad un valore di corrente medio (I_{mean}) registrato nell'arco di ogni singola oscillazione.

Con la IC-SECM, ulteriori informazioni sulla reattività del substrato si possono ottenere dall'analisi dettagliata dei responsi dell'oscillazione del microelettrodo nello spazio e la relativa variazione di corrente amperometrica registrata, come mostrato in **Fig. 2.23**. Tale analisi risulta significativa quando il responso di corrente faradica del microelettrodo è

influenzato dalla presenza del substrato. Nel caso in cui il substrato sia costituito da un materiale conduttore, la corrente faradica che si registra al microelettrodo aumenta nella fase in cui il microelettrodo si avvicina al substrato e diminuisce quando viene retratto. La corrente faradica, pertanto, segue l'andamento dell'oscillazione del dispositivo piezoelettrico, e i segnali risultano tra loro in fase ($\phi=0$), (vedi curva nera e curva rossa in Fig. 2.23).

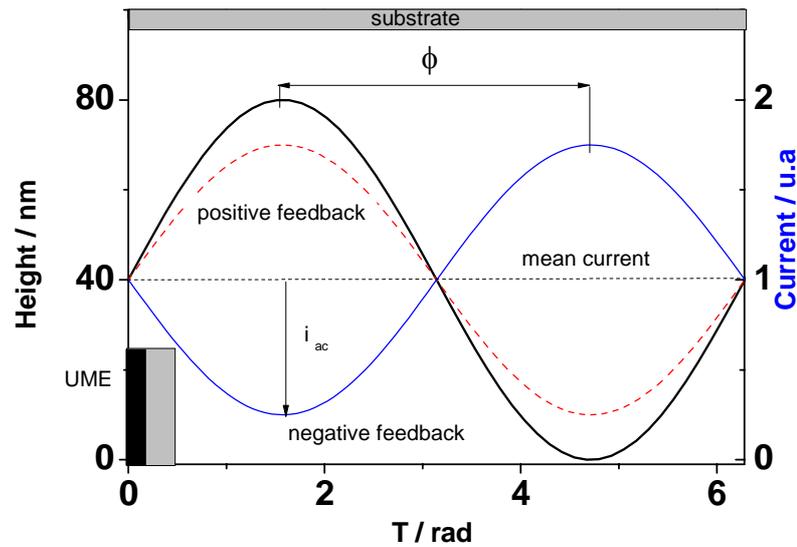


Fig. 2.23. Rappresentazione schematica degli andamenti delle correnti faradiche e degli sfasamenti tra le variazioni di corrente di feedback positivo (rossa), negativo (blu) rispetto all'oscillazione del microelettrodo nello spazio (nera)

Quando il materiale è isolante, la corrente che si registra al microelettrodo segue l'andamento inverso a quello descritto in precedenza (Fig. 2.23 curva nera e curva blu). In questo caso le due onde risultano sfasate di $\phi=\pi$. Diagrammando la differenza di fase tra l'oscillazione del microelettrodo e la corrente faradica rispetto alla distanza, si ottengono delle curve d'approccio che convergono a valori di π o 0 per substrati isolanti o conduttori, rispettivamente (vedi Fig. 2.24 A-B). Informazioni sulla natura del substrato possono essere ottenuti anche considerando l'ampiezza di corrente faradica relativa alla semionda dell'oscillazione del microelettrodo lungo l'asse z. Tale ampiezza risulterà progressivamente crescente, nel caso di feedback positivo, e decrescente nel caso di feedback negativo. In Fig. 2.24 C-D sono riportate tipiche curve d'approccio in termini di ampiezza (i_{ac}) per fenomeni di feedback positivo (Fig. 2.24 C) e negativo (Fig. 2.24 D).

Poiché le curve d'approccio in termini di ampiezza mostrano una netta variazione del segnale per distanze normalizzate inferiori a 1, queste vengono principalmente sfruttate per un ulteriore controllo della distanza tip – substrato.

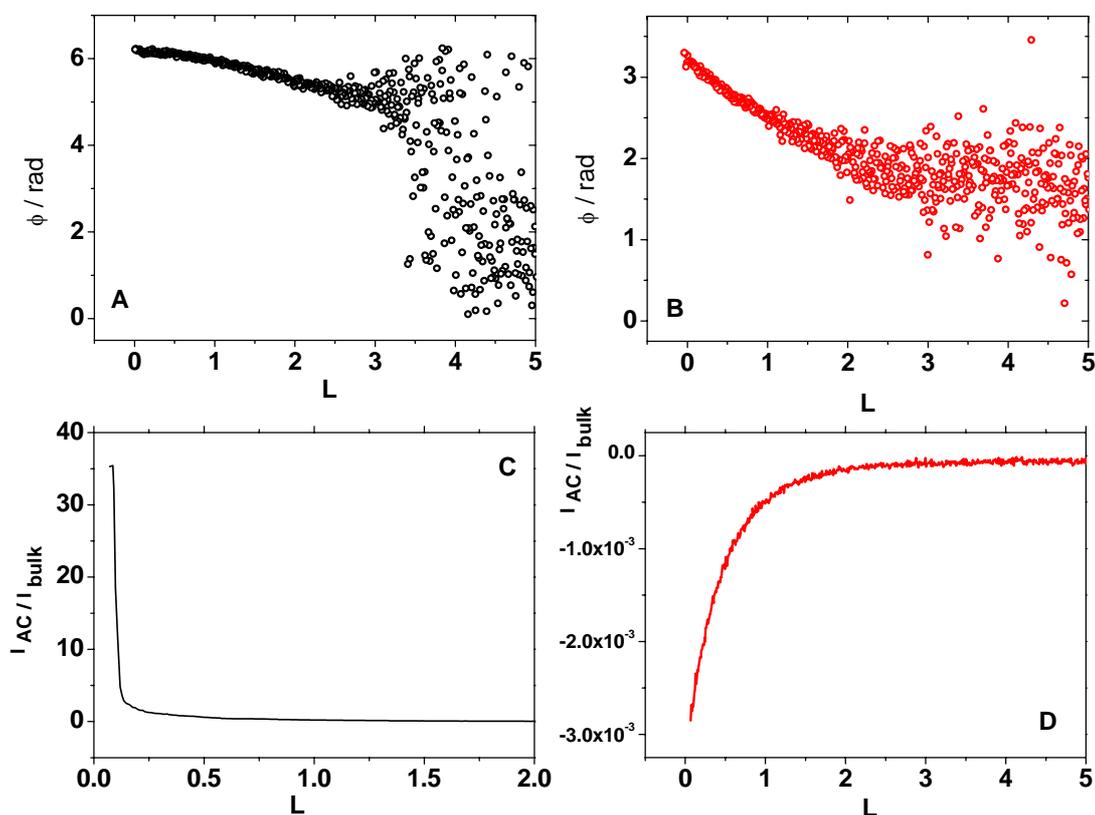


Fig. 2.24. Curve d'approccio di fase di feedback positivo (A) e negativo (B). Curve d'approccio di ampiezza di feedback positivo (C) e negativo (D):

È da osservare che, tuttavia, rispetto alla SECM convenzionale, la IC-SECM risulta essere molto più sensibile a fenomeni di trasporto di massa legati alla convezione.

Scansioni

Sulla base dei principi esposti in precedenza, e tenendo conto del vantaggio della IC-SECM che consente di conoscere esattamente la distanza microelettrodo – substrato, indipendentemente dal valore della corrente registrata, è possibile separare nella registrazione delle immagini del substrato il contributo dovuto alla topografia, da quello

legato alla reattività. Tale risultato si ottiene programmando la mappatura delle superfici nel modo seguente.

Si registra inizialmente un curva d'approccio in modalità IC-SECM per posizionare il microelettrodo in contatto con il substrato. Successivamente, viene eseguita una scansione in una certa direzione (forward scan), durante la quale, ad ogni spostamento, si registrano delle rapide curve d'approccio. In tale modo si definisce la topografia della superficie lungo una linea che viene memorizzata. Contemporaneamente, viene misurata la corrente faradica che si registra al microelettrodo per ogni singolo approccio ($I_{mean}^{forward}$). Questo consente di ottenere nella stessa linea una mappa legata sia alla topografia che all'attività della superficie.

Si esegue quindi una scansione di ritorno (backward scan), in cui al microelettrodo viene impostata una distanza costante. Nella scansione di ritorno, al microelettrodo si registra la corrispondente corrente faradica media ($I_{mean}^{backward}$) da cui si ottiene un'altra mappa.

Uno schema riassuntivo della modalità di scansione di questa tecnica è riportato in **Fig. 2.25**.

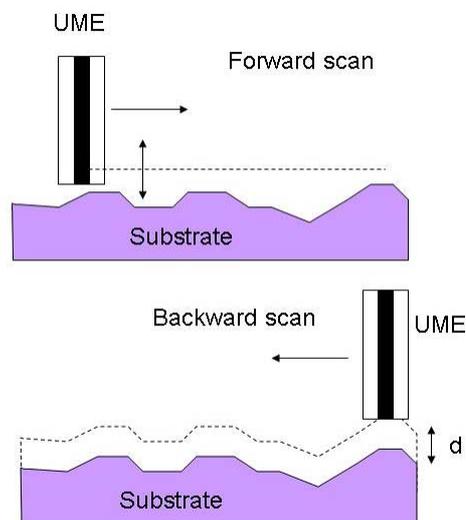


Fig. 2.25. Rappresentazione schematica delle modalità di acquisizione delle immagini IC-SECM.

Le operazioni di backward e forward vengono ripetute dopo aver movimentato il microelettrodo per piccoli spostamenti lungo un'altra direzione del piano della superficie. Tali approcci vengono ripetuti per ricoprire l'intera zona studiata consentendo di ottenere un'immagine tridimensionale della superficie che dipende solo dall'attività del substrato.

Simulazioni Numeriche: Il Metodo degli Elementi Finiti (FEM).

Il metodo degli elementi finiti (FEM *Finite Elements Method*) è una tecnica numerica atta a cercare soluzioni approssimate di problemi descritti da equazioni differenziali alle derivate parziali, riducendo queste ultime ad un sistema di equazioni algebriche [42].

Il metodo FEM si presta molto bene a risolvere equazioni alle derivate parziali quando il dominio ha forma complessa (come il telaio di un'automobile o il motore di un aereo), quando il dominio è variabile quando l'accuratezza richiesta alla soluzione non è omogenea sul dominio (ad esempio, in un crash test su un autoveicolo, l'accuratezza richiesta è maggiore in prossimità della zona di impatto) e quando la soluzione cercata manca di regolarità.

La caratteristica principale del metodo degli elementi finiti è la discretizzazione del dominio continuo di partenza in un dominio discreto (*mesh*) mediante l'uso di primitive (elementi finiti) di semplice forma (triangoli e quadrilateri per domini 2D, esaedri e tetraedri per domini 3D). Su ciascun elemento caratterizzato da questa forma elementare, la soluzione del problema è assunta essere espressa dalla combinazione lineare di funzioni dette funzioni di base o funzioni di forma (*shape functions*) [43]. Da notare che la funzione viene approssimata, e, non necessariamente saranno i valori esatti della funzione quelli calcolati nei punti, ma i valori che forniranno il minor errore su tutta la soluzione. L'esempio tipico è quello che fa riferimento a funzioni polinomiali, cosicché la soluzione complessiva del problema viene approssimata con una funzione polinomiale a blocchi. Il numero di coefficienti che identifica la soluzione su ogni elemento è dunque legato al grado del polinomio scelto. Questo, a sua volta, governa l'accuratezza della soluzione numerica trovata.

Il metodo degli elementi finiti fa parte della classe del metodo di Galërkin [44], il cui punto di partenza è la cosiddetta formulazione debole di un problema differenziale. Questa formulazione, basata sul concetto di derivata in senso distribuzionale, di integrazione nel senso di Lebesgue [45] e di media pesata (mediante opportune funzioni dette funzioni test), ha il grande pregio di richiedere alla soluzione caratteristiche di regolarità realistiche per (quasi) tutti i problemi ingegneristici ed è pertanto strumento descrittivo molto utile. I

metodi di tipo Galërkin si basano sull'idea di approssimare la soluzione del problema scritto in forma debole mediante combinazione lineare di funzioni (shape functions) elementari. I coefficienti di tale combinazione lineare (detti anche gradi di libertà) diventano le incognite del problema algebrico ottenuto dalla discretizzazione. Gli elementi finiti si distinguono per la scelta di funzioni di base polinomiali a blocchi.

I tre passi chiave nella simulazione a elementi finiti sono:

- 1-idealizzazione
- 2-discretizzazione
- 3-soluzione

Bisogna notare che ogni passo è fonte di errore.

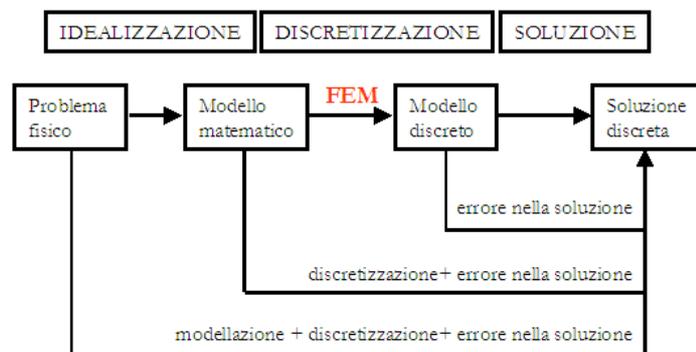


Fig. 2.26. Schematizzazione dell'impostazione di risoluzione di un modello.

È utile ricordare che un modello è uno strumento simbolico costruito per simulare e predire alcuni aspetti del comportamento di un sistema. Pensare di modellare esattamente la realtà, non solo è impossibile perché troppo complesso, ma porta a risultati che possono essere completamente sbagliati (specialmente nel caso di analisi dinamiche). Un modello estrae gli aspetti di interesse di un modellatore. L'idealizzazione ci permette di passare da un problema fisico ad un modello matematico ed è un passo importantissimo e delicato poiché coinvolge direttamente l'operatore.

I modelli fisici risultano spesso difficili da risolvere, comportano equazioni differenziali accoppiate nello spazio e nel tempo con determinate condizioni al contorno e hanno un numero infinito di gradi di libertà. Soluzioni analitiche anche chiamate "soluzioni in

forma chiusa” sono intellettualmente soddisfacenti ma possono essere molto complesse o addirittura impossibili da trovare.

Il metodo FEM trasforma equazioni differenziali con determinate condizioni al contorno in un sistema di equazioni algebriche che possono essere risolte numericamente. Per fare questo è necessario ridurre il numero di gradi di libertà da infinito a un numero finito. Questa riduzione è realizzabile attraverso un processo chiamato discretizzazione.

Le tecniche generali e la terminologia dell’analisi agli elementi finiti saranno introdotte facendo riferimento alla **Fig. 2.27** [46]. La figura mostra il volume di un certo materiale (o materiali) avente delle definite proprietà fisiche. Il volume rappresenta il dominio del problema al contorno che deve essere risolto. Per semplicità, a questo punto, assumiamo di essere nel caso bidimensionale e di avere una singola variabile di campo $\phi(x,y)$ da determinare in ogni punto $P(x,y)$ in modo che una data equazione (o sistema di equazioni) debba essere soddisfatta esattamente in ognuno di questi punti.

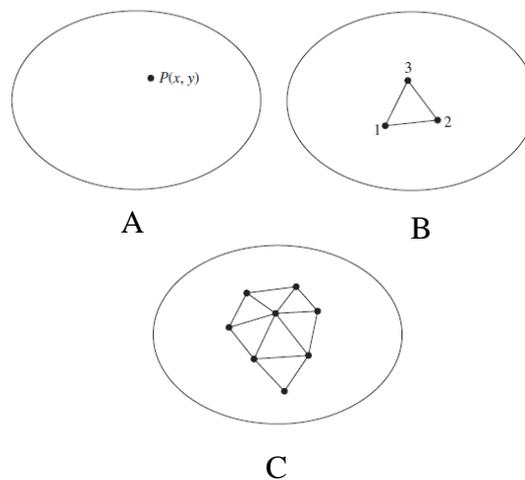


Fig. 2.27: (A) dominio bidimensionale della variabile di campo $\phi(x, y)$; (B) elemento finito a tre nodi definito nel dominio; (C) serie di elementi costituenti una mesh parziale di elementi finiti del dominio

Da notare che questo implica l’ottenimento di una esatta soluzione analitica; cioè, la soluzione è un’espressione algebrica “in forma chiusa” delle variabili indipendenti. Nei problemi pratici, il dominio può avere una forma geometrica complessa, come possono esserlo anche le equazione considerate, quindi la probabilità di ottenere una soluzione

analitica del problema è molto bassa. Quindi, nell'analisi di problemi complessi è possibile solo ottenere una soluzione approssimata basata su tecniche numeriche e di simulazione digitale. L'analisi agli elementi finiti è una tecnica potente per ottenere soluzioni approssimate con buona accuratezza.

Consideriamo un piccolo elemento triangolare che racchiude un sottodominio di dimensione finita (**Fig. 2.27-B**). Il fatto che questo non è un elemento differenziale di area $dx \times dy$ lo rende un elemento finito. Dal momento che trattiamo questo esempio come un problema bidimensionale, si assume che lo spessore nella direzione z è costante e la dipendenza da z non è indicata nell'equazione differenziale. I vertici dell'elemento triangolare sono numerati per indicare che questi punti sono nodi. Un nodo è un punto specifico dell'elemento finito nel quale si deve calcolare esplicitamente il valore della variabile di campo. I nodi esterni sono localizzati sui bordi dell'elemento finito e possono essere usati per unire un elemento a quello adiacente. I nodi che non stanno sui bordi sono detti nodi interni e non possono essere connessi a nessun altro elemento. L'elemento triangolare in **Fig. 2.27-B** ha solo nodi esterni.

Dato che il valore esplicito della variabile di campo è calcolato solo ai nodi, è facile domandarsi come saranno ottenuti gli altri punti all'interno dell'elemento. La risposta contiene il fulcro del metodo FEM: infatti i valori della variabile di campo calcolati ai nodi sono usati per approssimare i valori dei punti non nodali (cioè all'interno dell'elemento) per mezzo di una interpolazione. Per l'elemento triangolare considerato, i nodi sono tutti esterni e, in ogni altro punto all'interno dell'elemento, la variabile di campo è descritta dalla relazione approssimata

$$\phi(x, y) = N_1(x, y)\phi_1 + N_2(x, y)\phi_2 + N_3(x, y)\phi_3 \quad (2.56)$$

dove ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 sono i valori della variabile di campo ai nodi, e N_1, N_2 e N_3 sono le funzioni interpolanti, che vengono anche chiamate funzioni di forma (*shape functions*). Nell'approccio a elementi finiti, i valori nodali della variabile di campo sono trattati come costanti sconosciute che devono essere determinate. Le funzioni interpolanti sono la maggior parte delle volte delle forme polinomiali delle variabili indipendenti, derivate per soddisfare alcune condizioni richieste ai nodi. La cosa da sottolineare è che le funzioni interpolanti sono predeterminate, e descrivono la variazione della variabile di campo all'interno dell'elemento.

L'elemento triangolare descritto in **Fig. 2.27** ha tre gradi di libertà, dal momento che sono necessari tre valori nodali della variabile di campo per descrivere il suo andamento

all'interno dell'elemento. Questo è il caso in cui la variabile di campo rappresenti un campo scalare come ad esempio la temperatura in un problema di trasferimento del calore. In generale il numero di gradi di libertà associati ad un elemento finito è uguale al prodotto tra il numero di nodi e il numero di valori associati alla variabile di campo (e possibilmente alle sue derivate) che devono essere calcolati ad ogni nodo. Ogni elemento è connesso ad un altro per mezzo solamente dei nodi esterni. Le formulazioni delle equazioni agli elementi finiti assicurano la continuità della variabile di campo ai bordi tra gli elementi. Questa caratteristica evita la possibilità inaccettabile dal punto di vista fisico di avere "vuoti" all'interno del dominio. Ad esempio in un problema di trasferimento del calore un vuoto si manifesterebbe in una differenza di temperatura all'interno dello stesso punto fisico. Sebbene sia assicurata la continuità della variabile di campo tra gli elementi, ciò non vale generalmente per la continuità dei gradienti (derivate) interelementari.

Tuttavia, la grandezza delle discontinuità delle derivate può essere usata per valutare l'accuratezza e la convergenza della soluzione all'aumentare del numero di elementi.

La procedura di divisione del dominio fisico in elementi finiti prende il nome di meshing, e la griglia risultante prende il nome di mesh. Se le funzioni interpolanti soddisfano certi requisiti matematici, la soluzione di un elemento finito per un particolare problema converge all'esatta soluzione. In pratica all'aumentare del numero di elementi e al diminuire della loro dimensione fisica ci si avvicina asintoticamente alla soluzione esatta. Tuttavia una mesh troppo fitta diventa pesante da gestire da un punto di vista computazionale, quindi bisogna cercare di infittirla nei punti interessanti ai fini dell'analisi in particolare dove sono presenti discontinuità di forma o nei punti in cui si ha un elevato gradiente del campo.

I programmi di simulazione digitale che si basano sull'analisi degli elementi finiti, quali ad esempio Comsol Multiphysics, presentano il considerevole vantaggio di risolvere un'ampia classe di problemi caratterizzati da geometrie complesse e la gestione dei boundaries, semplificando notevolmente la descrizione del sistema oggetto di studio e la definizione dei vincoli che devono essere imposti.

Bibliografia

- [1] C. G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, Amsterdam, 2007
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods, M. Dekker, New York, 2001
- [3] K. Stulik, C. Amatore, K. Hoiub, V. Marecek, W. Kunter, Pure and Appl. Chem. 72 (2000) 1483
- [4] D. Shoup, A. Szabo, J. Analytical Chemistry, 140 (1982) 237
- [5] R. M. Wingtman, D.O. Wipf, A.J. Bard (Ed.), in Electroanal. Chem., M- Dekker, vol 15 (1989).
- [6] M. I. Montenegro, M.A. Queiros, J.L. Dashbach, Microelectrodes Theory and Applications (NATO ASI series) Kluver (1992)
- [7] M. Fleishmann, S. Pons, D.R. Rolison, P.P. Schmidt, Ultramicroelectrodes, Datatech (1987).
- [8] K.B. Oldman, J. Electroanal. Chem. 122 (1981) 1
- [9] I. Lavagnini, P. Pastore, F. Magno, J. Electroanal. Chem. 333 (1992) 19
- [10] K. Aoki, J. Osteryoung, J. Electroanal. Chem. 160 (1984) 335
- [11] C.G. Zoski, M.V. Mirkin, Anal. Chem. 74 (2002) 1986-1992
- [12] Z. Stojek, M. Ciszowska, Anal. Chem. 72 (2000) 755 A
- [13] J.E.B. Randless, Trans. Faraday Soc. 44 (1948) 327
- [14] A. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Commun. 13 (1948) 349
- [15] R.S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36 (1964) 706
- [16] W. H. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 6358
- [17] H. Matsuda Y. Ayabe, Z. Electrochem. 59 (1955) 494
- [18] Y.P. Gokhshtein, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 126 (1959) 598
- [19] J. C. Myland, K.B. Oldham, J. Electroanal. Chem. 153 (1983) 43
- [20] A.C. Ramamurthy, S.K. Rangarajan, Electrochim. Acta 26 (1981) 111
- [21] K.Aoki, K.Akimoto, K.Tokuda, H.Matsuda, J.Osteryoung, J. Electroanal. Chem. 171 (1984) 219
- [22] Microdisc Array Electrode, Ecosse Sensors 1992
- [23] T.J.Davies, S.W.Jones, C.E.Banks, J.Delcampo, R.Mas, F.X.Munoz, R.G.Compton, J. Electroanal. Chem. 585(2005)51
- [24] H. Reller, E. Kirowa-Eisner, E. Gileadi, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 65
- [25] C. Amatore, J.M. Saveant, D. Tesser, J. Electroanal. Chem. 39 (1983) 147

-
- [26] T. J. Davies, C.E. Banks, R.G. Compton, J. Solid State Electrochem. 9 (2005) 797-808
- [27] B.A. Brookes, T.J. Davies, A.C. Fisher, R.G. Evans, R.G. S.J. Wilkins, K. Yunus, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 1616
- [28] T.J. Davies, B.A. Brookes, A.C. Fisher, K. Yunus, S.J. Wilkins, P.R. Greene, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, J. Phys Chem. B 107 (2003) 6431
- [29] A.J. Bard, M.V. Mirkin, Scanning Electrochemical Microscopy, M. Dekker, New York, 2001
- [30] Y.Fang, J.Leddy, Anal. Chem. 67 (1995) 1259
- [31] I. Ciani, S. Daniele, Anal. Chem. 76 (2004) 6575
- [32] C. Lefrou, J. Electroanal. Chem., 592 (2006) 103 - 112
- [33] S. Daniele, I. Ciani, D. Battistel, Anal. Chem. 80 (2008) 253-259
- [34] K. Kwak, A.J. Bard, Anal. Chem., 61 (1989) 1221
- [35] M.V. Mirkin, F. Ren, F.F. Fan, A.J. Bard, Electroanal. Chem. 328 (1992) 47
- [36] J.L. Amphlett, G. Deanault, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 9946
- [37] B.R Horrocks, M.V. Mirkin, D.T. Pierce, A.J. Bard, G. Nagy, K. Toth, Anal. Chem., 65 (1993) 1213-1224
- [38] K. Toth, G. Nagy, B.R. Horrocks, A.J. Bard, Anal. Chem. Acta 282 (1993) 239
- [39] M. Etienne, A. Schulze, S. Mann, G. Jordan, I.D. Dietzel, W. Schumann, Anal. Chem. 76 (2004) 3682 – 3688
- [40] N. J. Gray, P. R. Unwin, Analyst 125 (2000) 889-893
- [41] K. McKelvey, M. A. Edwards, P.R. Unwin, Anal. Chem., 82 (2010) 6334-6337
- [42] O.C. Zienkiewicz, R.L. Taylor, J.Z. Zhu, The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals 6th ed., Elsevier 2005
- [43] D.V. Hutton, Fundamentals of Finite Elements Analysis, McGraw-Hill 2004
- [44] A. Quarteroni, Modellistica numerica per problemi differenziali 4a ed., Springer-Verlag 2008
- [45] W. Rudin, Principles of Mathematical Analysis 3rd ed. , McGraw Hill 1976
- [46] C.A. Felippa, Introduction to Finite Element Methods, Department of Aerospace Engineering Sciences, University of Colorado at Boulder, Colorado USA
<http://www.colorado.edu/engineering/CAS/courses.d/IFEM.d/Home.html>

Capitolo 3

Parte Sperimentale

Reagenti

Tutti i reagenti impiegati erano di grado analitico. HNO_3 , HCl , Etanolo, CuSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, acido etilendiammino tetracetico (EDTA o H_4Y) e il sale bisodico ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), sono stati forniti dalla Carlo Erba. $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ è stato fornito dalla Matthey Bishop. NaNO_2 , KNO_3 , KCl , CH_3CN , Ferrocene (Fc), $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, acido esacloroplatinico H_2PtCl_6 (HCPA) e il sodio dodecil solfato (SDS) sono stati forniti dalla Aldrich. Il (Ferrocenilmetil) Trimetilammonio (FcTMA^+) è stato sintetizzato nel Dipartimento di Chimica dell'Università di Warwick (Coventry, UK). Il liquido ionico triottilmetylphosphonio cloruro (TOMPC) è stato sintetizzato e purificato dal prof. A. Perosa (Laboratorio di Chimica Organica, Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Venezia).

Le soluzioni acquose sono state preparate con acqua Milli-Q Millipore.

Campioni Studiati

Preparazione dei Campioni di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La deposizione dei film sottili di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ è stata realizzata in un sistema RF-Magnetron Sputtering assemblato su misura ed equipaggiato con tre sorgenti indipendenti ed un porta campioni polarizzato a radio frequenze. Le sorgenti formavano un angolo di circa 30° rispetto alla normale del substrato, posto ad una distanza centro – centro di 12 cm tra il target ed il substrato [1-2]. I film di platino e allumina sono stati depositati in sequenza su wafer di silicio o lastre di silice fusa. Al fine di assicurare una buona adesione degli strati di Pt ai substrati, è stato depositato, mediante sputtering, un film sottile di cromo.

I campioni non sono stati intenzionalmente riscaldati, ma la loro temperatura durante la deposizione di allumina raggiungeva 100°C circa.

I substrati, prima della ricopertura di silice, venivano preventivamente trattati mediante immersione in HF concentrato al fine di garantire la rimozione dell'eventuale presenza di ossido naturale formatosi sulla superficie. I campioni sono stati quindi lavati con acqua deionizzata e conservati in isopropanolo.

Una volta posti nella camera di sputtering, i substrati sono stati sottoposti ad un pre-sputtering a 20 W per 20 minuti in modo da rimuovere ogni residuo di contaminazione superficiale. In queste condizioni, veniva eroso uno strato di circa 10 nm.

I materiali dei target erano costituiti da dischi, aventi 2" di diametro, di Cr (99.9%), Pt (99.99%) e allumina sinterizzata (99.99%). Prima di iniziare le operazioni di deposizione, le sorgenti sono state condizionate per 15 minuti alle condizioni operative. Le potenze delle sorgenti di sputtering erano di 50W, 50W e 150W per Cr, Pt e allumina, rispettivamente. Gli spessori dei film di cromo e di platino sono stati mantenuti costanti a 8 ± 1 nm e 380 ± 20 nm, rispettivamente, e depositati ad una velocità di 1.6 ± 0.1 nm/min e 6.0 ± 0.1 nm/min, per Cr e Pt, rispettivamente. La velocità di deposizione dell'allumina era di 2.7 ± 0.1 nm/min. Lo spessore depositato è stato stabilito sulla base del tempo di deposizione, ottenendo spessori variabili da 50 nm a 1 μ m. Le deposizioni di allumina sono state fatte su substrati polarizzati ad un potenziale di -50 V.

Campioni di BDD

I campioni di diamante drogato con boro (BDD), preparati mediante chimica vapour deposition (CVD), sono disponibili in commercio. I campioni di BDD, sia monocristallino (s-BDD) con orientazioni cristalline [100] (s-BDD¹⁰⁰) e [110] (s-BDD¹¹⁰), sia policristallino (p-BDD) sono stati forniti da Element Six Ltd. (Ascot, U.K.) [3-4].

I campioni di s-BDD considerati sono stati caratterizzati mediante un rivelatore di catoluminescenza (CL) che ha fornito valori di concentrazione di B pari a 4×10^{21} atomi cm⁻³.

I campioni studiati presentavano i più comuni piani cristallografici [100] e [110] poiché, a causa della più elevata velocità di crescita, il piano [111] risulta assai difficile da ottenere [5]. Per semplicità, di seguito verranno indicati con la dicitura s-BDD100 e s-BDD110 i campioni caratterizzati dalle diverse orientazioni cristallografiche [100] e [110], rispettivamente.

I campioni per gli studi elettrochimici sono stati preparati depositando una sottile banda d'oro sul BDD mediante sputtering e saldando un filo di rame alla banda d'oro con pasta d'argento. Il campione così preparato è stato infine isolato con resina epossidica e smalto per unghie, lasciando scoperta solo una regione attiva di circa 25-30 mm². Prima dell'impiego nelle diverse applicazioni elettrochimiche, sui campioni è stata eseguita una

pulizia elettrochimica, impiegando i campioni quali elettrodi lavoranti in una cella a tre elettrodi, ciclando il potenziale in una finestra di potenziale da -3 V a +3 V in una soluzione satura di KNO_3 .

Strumentazione

Strumentazione non elettrochimica

La composizione elementale dei film di Pt/Al₂O₃ è stata misurata con spettroscopia RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) usando un fascio di ⁴He⁺ da 2 MeV, presso i Laboratori Nazionali INFN di Legnaro (Padova). La cristallinità dei campioni è stata studiata mediante analisi (X-ray diffraction) XRD usando la radiazione CuK α . La morfologia superficiale dei campioni di Pt/Al₂O₃ e BDD è stata studiata utilizzando un microscopio elettronico a scansione SEM JEOL JSM-5600LV e SEM Zeiss Supra 55VP.

I campioni di s-BDD sono stati studiati mediante catoluminescenza, utilizzando un microscopio SEM (Zeiss Supra 55VP) equipaggiato con un sistema Mono CL2 Oxford Instruments collegato ad un fotomoltiplicatore UV raffreddato ad azoto liquido. La dimensione del fascio di elettroni era di 100 nm. Durante le misure il campione è stato tenuto ad una temperatura di 80 °K.

I micro – nanoelettrodi sono stati modellati mediante un Focus Ion Beam combinato con un SEM (FIB/SEM) FEI Quanta200 3D DualBeam FIB/SEM presso il Nottingham Nanotechnology and Nanoscience Centre dell'Università di Nottingham (UK).

Strumentazione elettrochimica

La caratterizzazione dei microelettrodi, le misure voltammetriche preliminari e le prove di deposizione metalliche sui film di Pt/Al₂O₃, sono state effettuate impiegando un potenziostato/galvanostato EG&G PAR modello M283, interfacciato ad un computer Hewlett Packard 486sx gestito dal software M270 (EG&G PAR), e un potenziostato/galvanostato CHI760B Instruments (Electrochemical Workstation, Picoamp Booster e Faraday Cage) interfacciato ad un personal computer Fujitsu Siemens, gestito dal software Chi760b.

Le misure con i microelettrodi sono state eseguite in una cella elettrochimica nella configurazione a due elettrodi: lavorante e riferimento/controllo. Quale elettrodo di riferimento è stato impiegato un elettrodo Ag/AgCl saturo di KCl.

Tutte le misure sono state eseguite ponendo la cella in una gabbia di Faraday di alluminio, per evitare interferenze dovute ai campi elettromagnetici esterni.

La strumentazione **SECM** utilizzata era costituita sia da un sistema assemblato nel laboratorio dove è stata svolta la tesi, sia da uno strumento SECM commerciale CH Instruments CHI920C.

Lo strumento SECM assemblato in laboratorio era costituito da un sistema di microposizionatori aventi tre motori passo-passo modello MT-85 (Micos), aventi le caratteristiche di movimentazione riassunte in **Tab. 3.1**

Parametro	Valore
Range di movimento	200 mm
Precisione di posizionamento teorica	$\pm 0.1 \mu\text{m}$
Step minimo impostato via software	$\pm 1 \mu\text{m}$

Tab. 3.1: *Caratteristiche di movimentazione dello strumento SECM assemblato*

Per l'applicazione del potenziale e la misura del responso in corrente venivano utilizzati, rispettivamente, un generatore di funzioni EG&G PAR modello 175, unitamente ad un picoamperometro a basso rumore Keithley, Current Amplifier modello 428.

La strumentazione elettroanalitica era interfacciata ad un PC (dotato di processore Pentium II) e gestita da un software dedicato S.E.Ca.M., compilato in LabVIEW National Instruments. Tale software consentiva la gestione simultanea sia del sistema di movimentazione micrometrico sia del convertitore A/D della Texas Instruments modello MID-7604, che acquisiva i dati dal picoamperometro e comandava il sistema di amplificazione del potenziale.

Il software è dotato di un'interfaccia grafica che permette una semplice gestione di tutti gli strumenti, comprendendo sia i motori passo-passo che la strumentazione elettroanalitica.

L'apparato **SECM CH920C** comprendeva: un generatore di funzione digitale, un bipotenziostato, un circuito di acquisizione dati ad alta risoluzione, un nanoposizionatore tridimensionale, un controller di posizionamento, e un supporto per celle/campioni. Il sistema di movimentazione era costituito da una combinazione di tre motori passo-passo

ed un posizionatore tridimensionale piezoelettrico a ciclo chiuso. Il sistema presentava le caratteristiche di movimentazione riassunte in **Tab. 3.2**.

Parametro	Valore
Range di movimento X,Y,Z	50 mm
Risoluzione piezo	1.6 nm
Risoluzione stepper motor	4 nm

Tab. 3.2: *Caratteristiche di movimentazione dell'apparato SECM CH920C*

Lo strumento era interfacciato via software CHI v8.15 ad un computer con S.O. Windows XP e dotato di processore Pentium D.

La strumentazione IC-SECM è stata realizzata presso i laboratori dell'Università di Warwick (Coventry, UK) impiegando un posizionatore piezoelettrico (x,y,z) con estensione massima di 100 μm , adattato ad un sensore di forza (Nanocube P-611.3S, Physik Instrumente) e un servo amplificatore (E-664 LVPZT, Physik Instrumente). Il posizionatore piezoelettrico e il servo amplificatore erano controllati da un PC attraverso una scheda Field Programmable Gate Array (FGPA) (NI PCI-7830 R, National Instruments). La strumentazione, interfacciata ad un PC, era gestita da un programma compilato in LabView (Labview 9.0 National Instruments). Un Generatore di tensione alternata è stato integrato al segnale di controllo del posizionatore piezoelettrico con un signal adder costruito e assemblato nel laboratorio di elettronica dell'Università di Warwick. Il segnale di tensione alternata così generato produce un'oscillazione sinusoidale che si traduce in un'oscillazione rispetto alla posizione di equilibrio del microelettrodo.

Softwares

Le immagini ottenute dagli strumenti SECM e IC-SECM sono state elaborate successivamente mediante il programma "Surfer 8" (Golden Software).

La simulazione delle curve d'approccio è stata eseguita utilizzando il programma COMSOL Multiphysics 3.5, su un computer equipaggiato con processore Pentium D 3.0 GHz e 1 GB di RAM.

Preparazione di micro – nanoelettrodi

I micro e nanoelettrodi impiegati nelle misure voltammetriche o quali sonde nelle misure SECM e IC-SECM sono stati preparati impiegando metodologie differenti in dipendenza del particolare impiego e della loro dimensione.

Fabbricazione di Ultramicroelettrodi (UME) a disco per SECM

Microelettrodi a disco di platino e oro, di dimensione di 10 e 25 μm di diametro sono stati preparati seguendo due diverse procedure.

Con la prima procedura, una fibra di platino (o d'oro) veniva chiusa in un capillare di vetro borosilicato (10 cm long, 1.16 mm i.d. borosilicate, Harvard Apparatus Ltd. Kent, UK), fondendo il vetro mediante una spirale incandescente. L'inclusione della fibra nel vetro veniva eseguita sottovuoto, collegando una pompa rotativa da vuoto ad olio. Successivamente, la fibra di vetro veniva collegata ad un filo di rame mediante scaglie di indio o con resina epossidica caricata con argento.

La parte attiva del microelettrodo veniva pulita e lucidata mediante carte smeriglio di granulometria variabile (in alcuni casi montate sui dischi rotanti ottenuti dalla modificazione di Hard Disk) e successivamente con polveri di allumina da 1 μm a 50 nm. La realizzazione della forma conica del tip elettrodico veniva eseguita manualmente, asportando in modo graduale il vetro in eccesso attorno al disco metallico.

La seconda procedura di preparazione di microelettrodi veniva condotta mediante l'impiego del Laser Puller 2000. In questo caso, 1-2 cm di fibra di platino (o d'oro) veniva inserita in un capillare di vetro borosilicato lungo circa 9 cm, di diametro interno 0.54 mm e diametro esterno 1.2 mm (Sutter Instruments). Il capillare così preparato veniva fissato tramite i morsetti nel Laser Puller. Il setup dello strumento prevede uno step di riscaldamento del vetro attraverso un laser e il conseguente allungamento e tiraggio del capillare stesso. Questo consentiva di sigillare il vetro con la fibra metallica, e successivamente di allungare il capillare di una quantità controllata, impostando i parametri riportati in **Tab. 3.3**.

Parametro	Heat	Filament	Velocity	Delay	Pull
	360	5	20	128	0
Cicli	Durata di un ciclo	Tempo di riscaldamento	Tempo di rilassamento	Numero di cicli	
	60 s	40 s	20 s	6	

Tab. 3.3 Parametri Puller per chiusura metallo in vetro borosilicato.

Tale procedura consentiva di realizzare microelettrodi aventi valori di RG compresi tra 8 e 10.

Con l'ausilio del laser puller sono stati realizzati microelettrodi a disco di platino. La procedura impiegata comprendeva due fasi.

La prima fase era simile a quella descritta in precedenza nella quale veniva eseguita l'inclusione della fibra metallica nel capillare di vetro. I parametri strumentali ottimizzati in questo caso sono riportati in **Tab. 3.4-A**. I cicli completi di riscaldamento-rilassamento venivano ripetuti 12 volte per assicurare un'opportuna inclusione del metallo nel vetro.

Nella seconda fase, il capillare assemblato con la fibra metallica veniva nuovamente riscaldato ad una temperatura in cui l'insieme dei due diversi materiali presentavano simile fluidità, e potevano scorrere con la stessa velocità sotto l'effetto della trazione (Pull). I parametri ottimizzati per il controllo della temperatura (Heat), lo sforzo di trazione (Pull), la dimensione della focalizzazione del laser (Filament), la tensione tra i due morsetti (Velocity) e l'eventuale ritardo tra la variazione di tensione tra i due morsetti e l'azione di tiraggio (Delay) sono riportati in **Tab.3.4-B**.

Con questa procedura sono stati preparati elettrodi di Pt aventi raggio elettrodico compreso tra 200 nm e 3 μm (**Tab.3.4-C**).

Parametro	Heat	Filament	Velocity	Delay	Pull
	800	5	150	120	0
Cicli	Durata di un ciclo	Tempo di riscaldamento	Tempo di rilassamento	Numero di cicli	
	60 s	40 s	20 s	12	

Tab. 3.4-A

Parametro	Heat	Filament	Velocity	Delay	Pull
	740	2	150	135	220

Tab. 3.4-B

Elettrodo	I_{ss} / nA	$E^{1/2} / \text{V}$	$E^{3/4} - E^{1/4} / \text{V}$	Raggio (a) / μm
Pt-A ^{pul}	0.92 ± 0.03	226 ± 3	57 ± 2	0.37 ± 0.01
Pt-B ^{pul}	2.23 ± 0.04	227 ± 2	58 ± 1	0.96 ± 0.02

Tab. 3.4-C

Tab. 3.4 Parametri del Laser Puller per la realizzazione di micro – nanoelettrodi a disco di platino. Fase di incorporamento metallo nel vetro (Tab.3.4-A) e tiraggio (Tab. 3.4-B) Parametri voltammetrici e dimensioni dei microelettrodi di Pt ottenuti con il laser puller (Tab.3.4-C).

La qualità dell'inclusione e della continuità del metallo nel capillare venivano successivamente controllate al microscopio ottico (vedi **Fig. 3.1**).



Fig. 3.1. Immagine al microscopio ottico di un microelettrodo.

Il contatto elettrico tra la fibra e un filo di rame veniva eseguita come descritto in precedenza utilizzando indio fuso.

La superficie attiva dei micro – nanoelettrodi veniva esposta meccanicamente impiegando in successione carte smeriglio di granulometria decrescente impiegando una lappatrice assemblata in laboratorio. L'elettrodo, montato su un apposito sostegno, veniva avvicinato al piatto rotante, mediante viti micrometriche, e la posizione controllata con un microscopio opportunamente posizionato.

Il raggio elettrodico dei vari micro naano-elettrodi veniva determinato per via elettrochimica sulla base dei valori di corrente limite ottenuti dalle voltammetrie cicliche registrate a basse velocità di scansione ($5 - 10 \text{ mV s}^{-1}$) in soluzioni deossigenate contenenti $1 \text{ mM Ru(NH}_3)_6\text{Cl}_3 + 0.1 \text{ M KCl}$, in $1 \text{ mM FcTMA}^+ + 0.1 \text{ M KCl}$ o $10 \text{ mM K}_4\text{Fe(CN)}_6$ in 0.1 M KCl . Il raggio elettrodico è stato calcolato sulla base dell'equazione (2.27) utilizzando $D_{\text{Ru}}=7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [6], $D_{\text{FcTMA}}=6.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [7] e $D_{\text{FeCN}}=5.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [8] per $\text{Ru(NH}_3)_6\text{Cl}_3$, FcTMA^+ e $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$.

In Fig. 3.2 sono riportati tipici voltammogrammi ciclici registrati con microelettrodi preparati con il laser puller. La Tab.3.4-C riporta i tipici parametri voltammetrici e i raggi elettrodici.

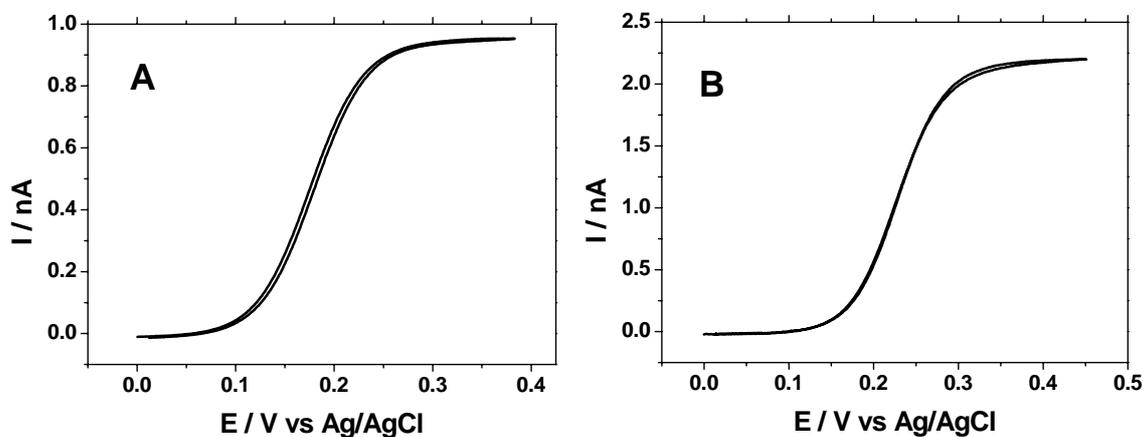


Fig. 3.2 Voltammogrammi Ciclici in $10 \text{ mM K}_4\text{Fe(CN)}_6 + 0.1 \text{ M KCl}$ ottenuti impiegando Pt-A^{pul} (A) e Pt-B^{pul} (B). Velocità di scansione 5 mV s^{-1}

Etching Elettrochimico e FIB

Un altro metodo utilizzato per realizzare micro-nanoelettrodi, sia di Pt che di Au, si basa su procedure di etching elettrochimico di fibre metalliche [9-10].

Una fibra di Pt o di Au di 25-60 μm di raggio di lunghezza di 2 cm veniva saldata ad un filo di rame mediante resina conduttiva d'argento. Il filo assemblato veniva introdotto in una pipetta ottenuta da un capillare di borosilicato (10 cm long, 1.16 mm i.d. borosilicate, Harvard Apparatus Ltd. Kent, UK) con un puller verticale, lasciando sporgere la fibra metallica dalla pipetta con un'eccedenza di 0.5 – 1 cm.

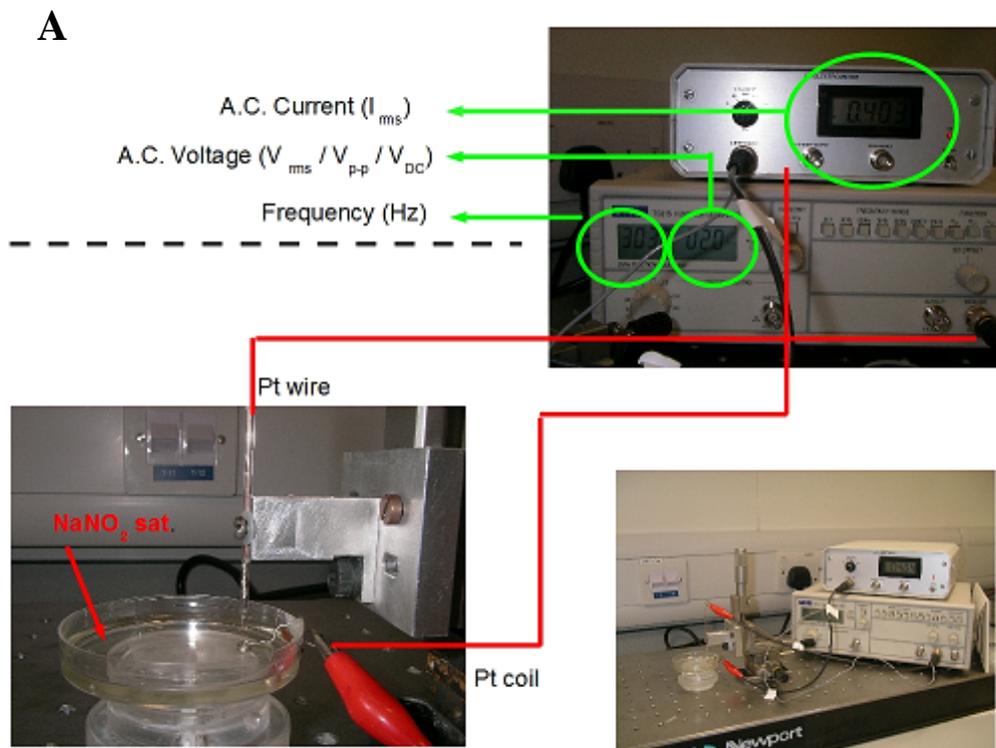
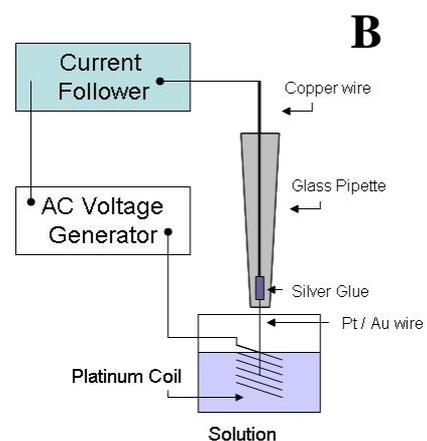


Fig. 3.3. *Apparato strumentale per etching elettrochimico (A). Rappresentazione schematica delle procedure di etching (B)*



L'etching elettrochimico della fibra metallica è stato realizzato disponendo la fibra all'interno di una spira di platino, che funge da controlettrodo, immersa in una soluzione elettrolitica (vedi **Fig. 3.3**). La composizione della soluzione elettrolitica è stata opportunamente valutata per assicurare la formazione dei sali solubili del metallo (Pt o Au). Le soluzioni che hanno fornito migliori risultati sono state una soluzione satura di NaNO_2 per le procedure di etching di fibre di Pt, e HCl concentrato/etanolo in rapporto 1:1 per le fibre di Au [11].

Lo strumento di etching (**Fig. 3.3**) era costituito da un generatore di tensione alternata che consentiva di applicare tra la spirale di platino e la fibra metallica l'opportuna forma d'onda (quadra o sinusoidale) e l'opportuna frequenza e i valori picco-picco di tensione (V_{p-p}). L'apparato è stato inoltre implementato con un amperometro per la misura della corrente alternata media che fluisce nella cella. I parametri che caratterizzano la tensione alternata sono stati ottimizzati per realizzare condizioni di etching riproducibili e la desiderata geometria. La conoscenza dei valori di corrente alternata media, che dipendono oltre che dalla tensione applicata anche dalla superficie di fibra immersa nella soluzione, garantisce la riproducibilità della procedura.

La **Tab.3.5** riporta i parametri per eseguire l'etching delle fibre di Pt e Au.

Metal	$\phi / \mu\text{m}$	Solution	Wave f.	$V_{\text{rms}} / \text{V}$	V_{p-p} / V	ν / Hz	I / mA	t / min
Pt- A^{etch}	25	NaNO_2 sat.	Sin	1.2	3.4	400	0.73	30-40
Au- A^{etch}	60	HCl/EtOH 1:1	Sin	7.3	20.6	600	7.7	10-20

Tab. 3.5 Parametri dell'etching elettrochimico, ottimizzati per elettrodi Pt e Au.

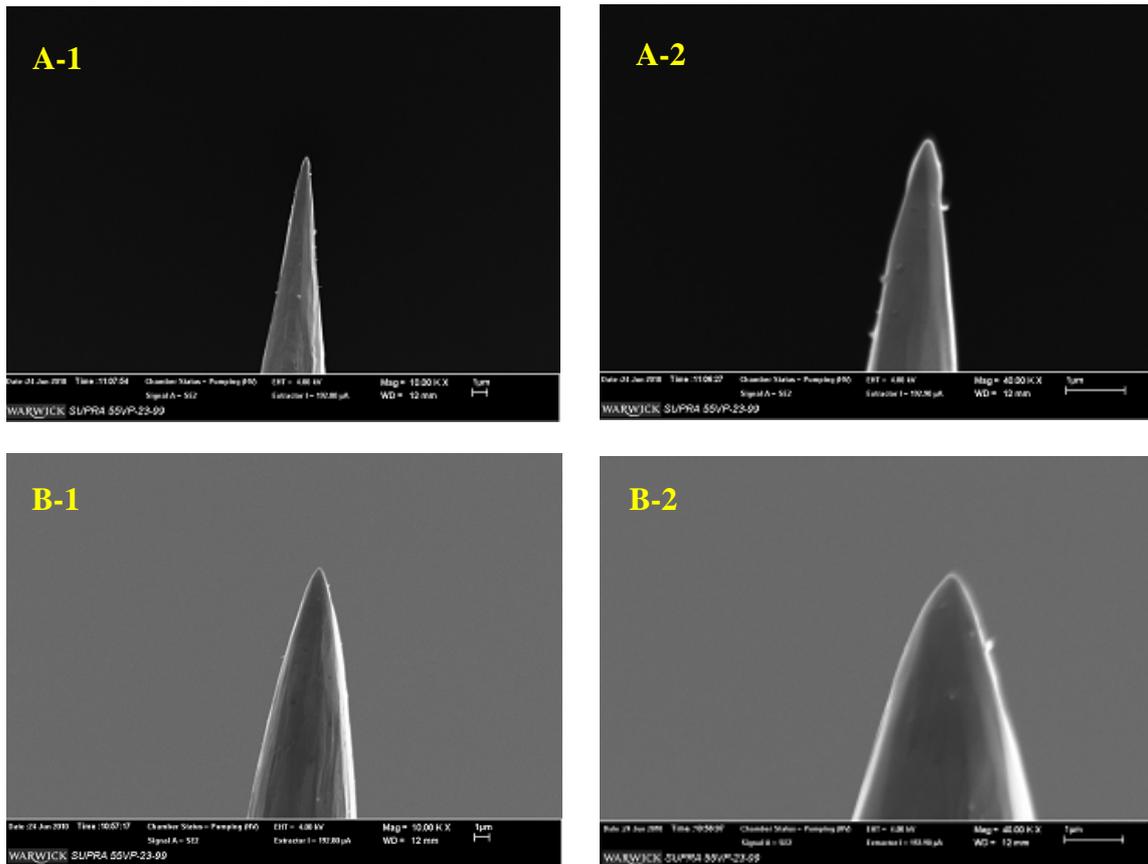


Fig. 3.4 Immagini SEM dei campioni $Pt-A^{etch}$ (A-1 e A-2) e del campione $Pt-B^{etch}$ (B-1 e B-2)

In **Fig. 3.4** sono mostrate le immagini SEM delle fibre di platino e oro dopo il trattamento di etching.

Le fibre di Pt e Au, successivamente all'operazione di etching, sono state inglobate in una pipetta di vetro, fondendo quest'ultima mediante una spira ad incandescenza di puller verticale e di un Bunsen. In questa operazione il controllo della temperatura di lavoro è fondamentale per assicurare l'opportuno allineamento della fibra all'interno del capillare e per evitare fenomeni di fusione localizzata del metallo. La base della fibra metallica inglobata nel vetro veniva esposta alla soluzione trattando il capillare in una sospensione di allumina contenente 2 mM KCl. L'esposizione della superficie metallica era evidenziata mediante un *High-Sensitivity Electrical Continuity Tester* (HS-ECT) [10] (vedi **Fig. 3.5**).

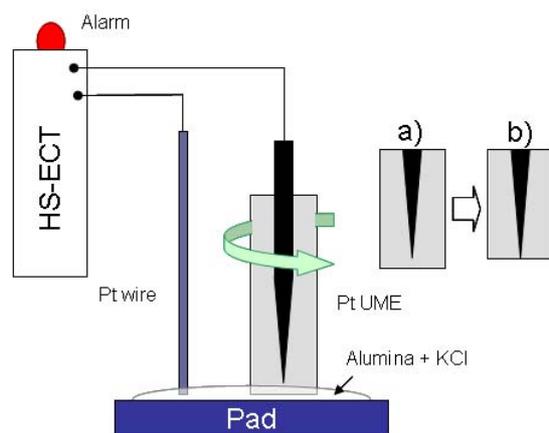


Fig. 3.5 *Rappresentazione schematica della procedura di pulizia ed ottenimento dei natoti mediante High Selective Electrical Continuity Tester (HS-ECT).*

Inizialmente tale dispositivo misura una resistenza infinita, poiché il metallo della fibra di Pt (o Au) è isolato dal vetro. Durante la fase di pulizia, il vetro viene progressivamente rimosso, fino a che l'estremità della fibra di metallo viene scoperta. In questa condizione, la resistenza del circuito diminuisce rapidamente. La resistenza misurata è funzione della dimensione della superficie metallica esposta che può essere rilevata dal dispositivo per valori teoricamente previsti < 0.5 nm. Con tale procedura si ottenevano micro nanoelettrodi a forma di disco come mostrato in **Fig. 3.6 A -B**.

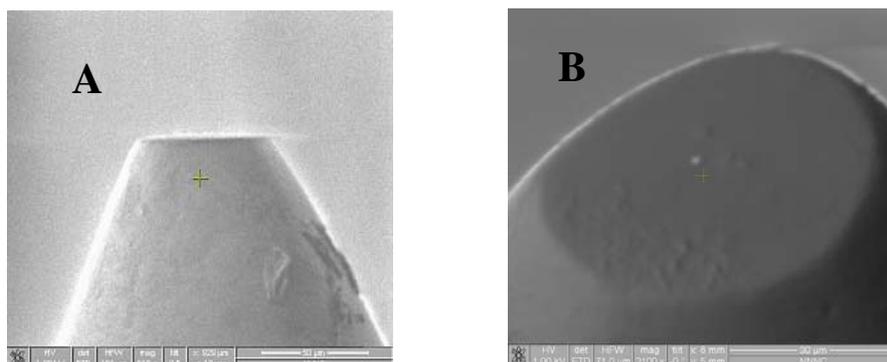


Fig. 3.6. *Immagini SEM di un microelettrodo (2mm di diametro) ottenuto mediante l'impiego di HS-ECT.*

Anche questo tipo di microelettrodi sono stati caratterizzati mediante voltammetria ciclica in soluzioni contenenti 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ + 0.1 M KCl (vedi **Fig. 3.7**). Sulla base delle correnti limite ottenute dai voltammogrammi è stato possibile determinare il raggio elettrodico che risultava compreso tra 200 nm e 1.7 μm (**Tab.3.6**).

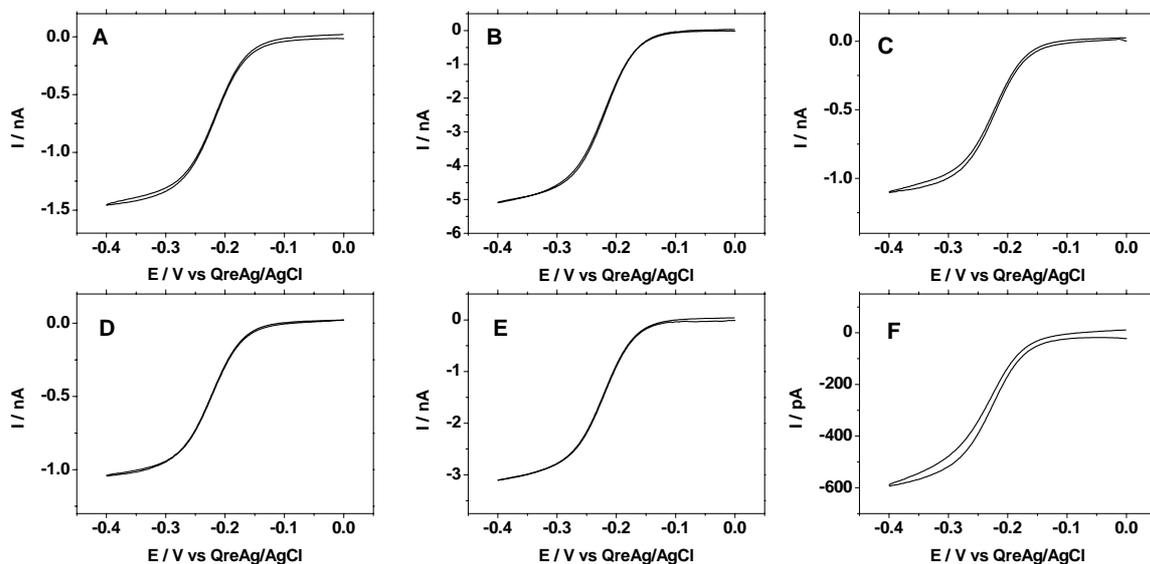


Fig. 3.7. Voltammogrammi ciclici ottenuti in 10 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ + 0.1 M KCl a 5 mV s^{-1} , impiegando i micro-nanoelettrodi: Pt-A^{pull} (A), Au-B^{pull} (B), Pt-B^{pull} (C), Pt-C^{pull} (D), Pt-D^{pull} (E) e Pt-E^{pull} (F).

Elettrodo	I_{ss} / nA ± 0.02	$E_{1/2} / \text{mV}$ ± 2	$E^{3/4} - E^{1/4} / \text{mV}$ ± 2	Raggio (a) / μm
Pt-A ^{etch}	1.42	-220	-59	0.47
Au-A ^{etch}	4.92	-220	-57	1.73
Pt-B ^{etch}	1.15	-221	-58	0.38
Pt-C ^{etch}	1.02	-219	-57	0.34
Pt-D ^{etch}	3.12	-220	-59	1.01
Pt-E ^{etch}	0.61	-220	-58	0.21

Tab. 3.6 Parametri voltammetrici e dimensioni degli elettrodi di Pt e Au ottenuti con il metodo dell'etching elettrochimico..

I micro-nanoelettrodi ottenuti con questa procedura presentano valori di RG di circa 300-500 e pertanto non sono adatti per misure SECM. Data la fragilità e le dimensioni globali dei dispositivi elettrodici ottenuti, una pulizia meccanica per ottenere tip conici era difficilmente percorribile.

Per questa ragione è stata sperimentata una strategia del tutto innovativa per il controllo e la modellazione del vetro al fine di ottenere parametri di RG opportuni, basati sull'impiego della tecnica Focus Ion Beam (FIB).

La **Fig. 3.8** mostra le immagini SEM relative al modellamento progressivo del tip elettrodico di dimensione iniziale di 2 μm (**Fig.3.8-A**) e di 700 nm di diametro (**Fig.3.8-B**). Dalla figura si osserva che il vetro in eccesso viene rimosso in regioni circolari come previsto in sede di progettazione al FIB. Tuttavia, in seguito a tale processo, la parte attiva dell'elettrodo è spesso maggiore del valore iniziale.

Anche in questo caso la dimensione del tip elettrodico è stata determinata impiegando la voltammetria di stato stazionario come riportato in precedenza.

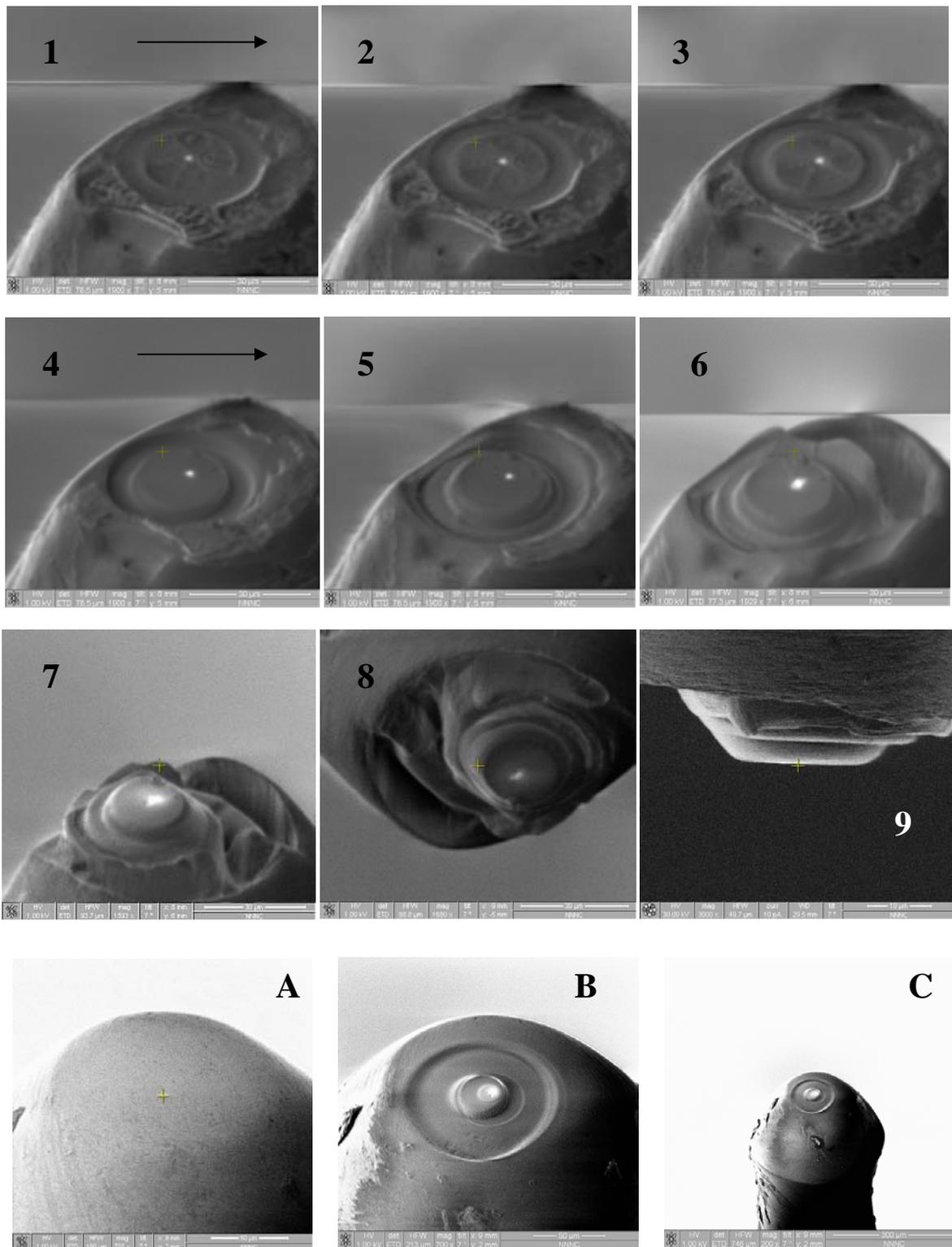


Fig. 3.8. Immagini SEM dell'elettrodo Pt durante il processo (1-7). Immagini SEM del prodotto finito (8-9). Immagini SEM del dell'elettrodo Pt-A^{etch} prima del FIB (A) e prodotto finito (B-C).

Preparazione e Caratterizzazione di Microelettrodi pH-ione selettivi per IC-SECM.

Le sonde potenziometriche per SECM sono state realizzate a partire da microelettrodi di Au inglobati in vetro, aventi diametro variabile da 10 a 60 μm , e RG compreso tra 3 e 5. Prima del loro impiego, gli elettrodi sono stati puliti con polvere di allumina di 50 nm, e successivamente per via elettrochimica, ciclando ripetutamente il potenziale (20-30 cicli) in una finestra compresa tra i -0.4 V e i +1.3 V, in una soluzione 0.5 M H_2SO_4 . (Vedi Fig. 3.9)

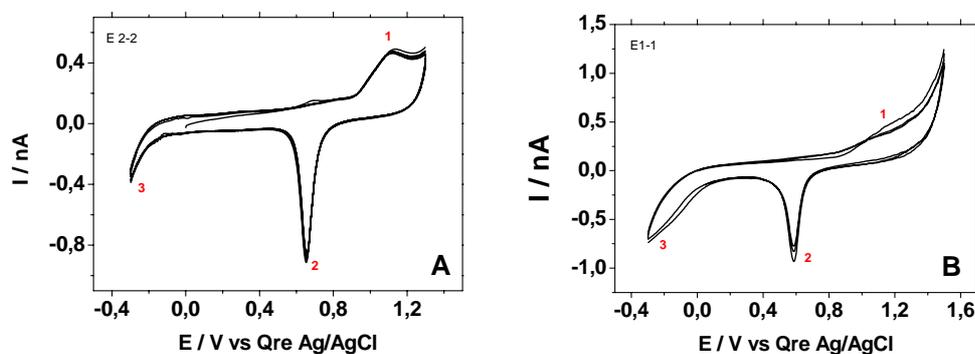


Fig. 3.9. Voltammogrammi ciclici registrati in una soluzione 0.5 M H_2SO_4 impiegando microelettrodi di Au ($a=5\mu\text{m}$) ad una velocità di scansione di 50 mV s^{-1} . Superficie priva di impurezze (A). Superficie non opportunamente pulita (B).

I voltammogrammi mostrano tipici andamenti aspettati per elettrodi di Au policristallino, caratterizzati dalla presenza di processi relativi alla formazione degli ossidi (0.4 – 1.2 V) e dalla loro riduzione (+0.6 V).

La deposizione anodica di film di ossido di iridio è stata eseguita impiegando la metodologia descritta da Yamanaka [12-13]. La soluzione di deposizione è stata preparata nel modo seguente: 0.15 g di iridio tetracloruro, 1 mL di H_2O_2 30% w/w e 0.5 g di acido ossalico diidrato sono stati aggiunti gradualmente in 100 mL di acqua, lasciando la soluzione sotto agitazione per alcune ore. Successivamente, alla soluzione veniva aggiunto gradualmente K_2CO_3 , fino a raggiungere un pH stabile di 10.5. si otteneva così una

soluzione color giallo pallido che, lasciata a temperatura ambiente per 48 ore, dava luogo ad un cambiamento di colore da giallo pallido a blu. Tale soluzione, che sarà di seguito definita IrOx, veniva conservata in frigorifero e risultava stabile per alcuni mesi. L'elettrodeposizione anodica degli ossidi di iridio è stata eseguita utilizzando sia metodi potenziometrico sia a potenziale costante. Nel primo caso, l'elettrodeposizione anodica del film di ossido di iridio è stata eseguita ciclando il potenziale nella finestra +0.0 V a +0.8 V. In **Fig. 3.10** è riportata una serie di voltammogrammi ottenuti in cicli successivi impiegando un microelettrodo di Au ($r=5 \mu\text{m}$) in una soluzione preparata nel modo precedentemente descritto. Dalla figura si evince che, all'aumentare del numero dei cicli, la corrente coinvolta nella reazione di formazione degli ossidi di iridio ($E=+0.6\text{V}$), secondo la reazione (3.1), aumenta notevolmente.

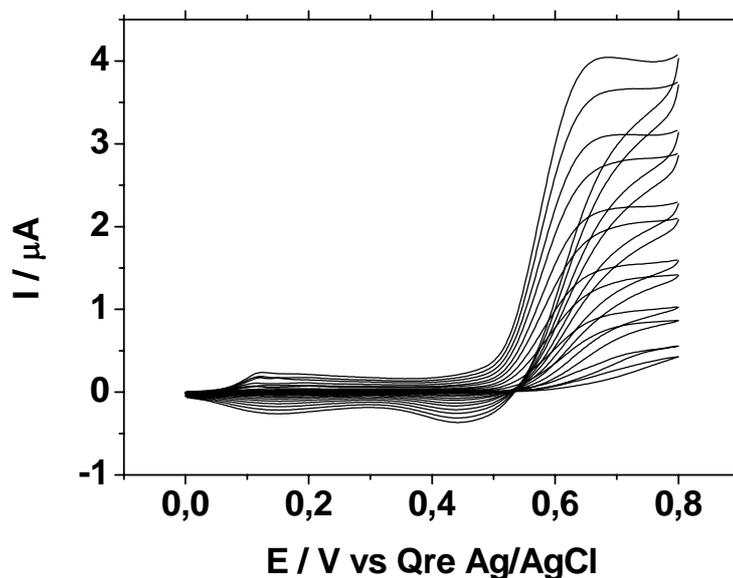
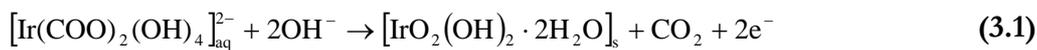


Fig. 3.10. Voltammogrammi ciclici ottenuti in una soluzione di IrOx ad una velocità di scansione di 50 mV s^{-1} .



L'elettrossidazione dei gruppi ossalato del legante, con conseguente evoluzione di CO_2 , dà luogo alla formazione degli ossidi idrati di iridio insolubili, che precipitano sulla superficie d'oro e consentono la formazione del film [14-16]. La precipitazione degli ossidi idrati di iridio aumenta notevolmente l'area superficiale dell'elettrodo, causando l'aumento della corrente anodica a valori progressivamente più elevati. Nella scansione catodica,

parallelamente, ad un potenziale di +0.45 V, si osserva il corrispondente picco di riduzione degli ossidi.

La seconda metodologia di preparazione dei film di ossido di iridio è stata eseguita a potenziale costante di 0.7 V, corrispondenti al massimo di corrente del processo di ossidazione della specie IrOx.

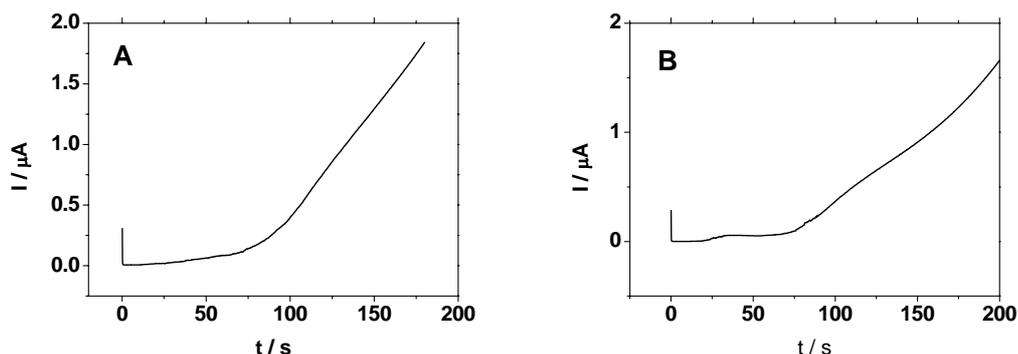


Fig. 3.11 *Elettrodeposizione anodica di ossido di iridio ottenuta su due diversi microelettrodi di Au ($a=5 \mu\text{m}$) in una soluzione di IrOx applicando un potenziale costante di +0.7 V*

In **Fig. 3.11** sono riportati tipici cronoamperogrammi ottenuti per due diversi microelettrodi di Au aventi $a=5 \mu\text{m}$, applicando un potenziale costante di +0.7 V per un tempo di 3 minuti. Le curve cronoamperometriche mostrate in figura sono caratterizzate da un progressivo aumento della corrente in corrispondenza di un valore di soglia di circa 80 secondi. Tale comportamento può essere spiegato considerando che inizialmente, solo alla superficie dell'elettrodo possono avvenire fenomeni di elettrossidazione del complesso di iridio. Dopo un certo tempo, tuttavia, l'abbondante precipitato conduttivo cresce radialmente oltre la superficie dell'elettrodo, aumentando di fatto la superficie coinvolta caratterizzata da un'elevata area superficiale.

Tale ipotesi è supportata dalle osservazioni eseguite mediante microscopio ottico dopo le deposizioni, in cui risulta evidente la presenza di numerosi cristalli blu che ricoprono la superficie dell'elettrodo, e che si estendono anche sulla superficie di vetro attorno.

I microelettrodi di oro modificati con film di ossido di iridio (AuIrOx) sono stati posti in una soluzione tampone fosfato, e lasciati riposare per almeno 24 ore prima della loro successiva caratterizzazione.

Bibliografia

- [1] Y. Yatziv, I. Turyan, D. Mandler, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5618
- [2] D. Battistel, S. Daniele, G.A. Battaglin, M.A. Baldo, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 2195
- [3] A.L. Colley, C.G. Williams, U.D. Johansson, M.E. Newton, P.R. Unwin, N.R. Wilson, J.V. Macpherson. *Anal. Chem.* 78 (2006) 2539-2548
- [4] Element Six Ltd, (De Beers) Contact Dr. W. Yost *william.yost@e6.com*. Element Six Ltd, King's Ride Park, Ascot, Berkshire, SL5 8BP.
- [5] K.Jutiner, D. Becker, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 27-32
- [6] P. Sun, Z. Zhang, J. Guo, Y. Shao, *Anal. Chem.* 73 (2001) 5346-5351
- [7] P. Bertonecello, J.P. Edgeworth, J. V. Macpherson, P.R. Unwin, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10982-10983
- [8] S.J. Konopka, B. McDuffie, *Anal. Chem.* 42 (1970) 1741-1746
- [9] C.J. Slevin, N.J. Gray, J.V. Macpherson, M.A. Webb, P.R. Unwin, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 282-288
- [10] B. Zhang, J. Galusha, P.G. Shiozawa, G. Wang, A.J. Bergren, R.M. Jones, R.J. White, E.N. Ervin, C.C. Cauley, H.S. White. *Anal. Chem.* 79 (2007) 4778-4782
- [11] D. Gingery, P. Buhlmann, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 113703
- [12] Yamanaka K. *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) 632-637
- [13] Yamanaka K. *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 1285-1289
- [14] A. N. Bezbaruah, T.C. Zhang, *Anal. Chem.* 74 (2007) 5726
- [15] S. Carrol, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.* 82 (2010) 878-885
- [16] E. El Deen, E. El Giar, D.O. Wipf, *J. Electroanalytical Society*, 609 (2007) 147-154

RISULTATI

E

DISCUSSIONE

Capitolo 4

Caratterizzazione di film sottili di Pt/Al₂O₃

Caratterizzazione dei Campioni di Pt/Al₂O₃ con tecniche non elettrochimiche

I campioni di Pt/Al₂O₃ studiati sono stati caratterizzati preliminarmente mediante tecniche di microscopia elettronica a scansione (SEM), Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) e X-ray Diffraction (XRD).

Nelle **Fig. 4.1 A-B** sono mostrate le immagini SEM relative, rispettivamente, alla superficie (**Fig. 4.1-A**) e alla sezione trasversale (**Fig. 4.1-B**) di un campione di Pt/Al₂O₃ con spessore nominale dello strato di allumina di 250 nm. Queste figure sono rappresentative dell'intero gruppo di campioni.

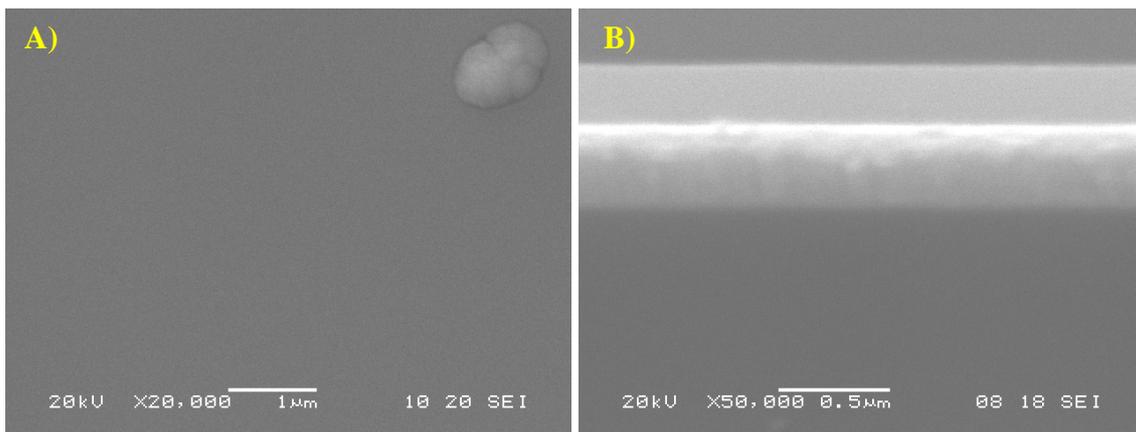


Fig. 4.1: immagini SEM di un campione ottenuto con target di Al₂O₃. (A) superficie; (B) sezione trasversale.

Nella **Fig. 4.1 A**, dal basso verso l'alto, si osservano: il substrato di silicio, lo strato di Pt e il film di allumina. Lo strato di Cr tra il silicio e il Pt è troppo sottile per essere osservato. Le immagini SEM suggeriscono che la superficie dei film depositati risulta omogenea e non presenta vuoti o difetti, almeno al livello di risoluzione utilizzata rispetto alla superficie totale osservata. L'oggetto che appare all'angolo in alto a destra di **Fig. 4.1-A** è una particella marker che consente una migliore messa a fuoco dell'immagine.

Lo spessore dei film è stato misurato direttamente dalle immagini SEM del tipo mostrato in **Fig. 4.1-B**. Per i campioni ottenuti con target di Al_2O_3 lo spessore di Pt risultava essere 380 ± 20 nm.

Le analisi XRD sono state eseguite sugli strati depositati sui substrati di silice. I diffattogrammi hanno dimostrato che i film di allumina erano amorfi. Infatti, negli spettri XRD, erano presenti solo i picchi caratteristici del Pt.

Per il campione ottenuto con target di Al_2O_3 , avente uno spessore del film di allumina di 260 nm, sono state eseguite delle misure RBS. Lo spettro è riportato in **Fig.4.2 A-B**.

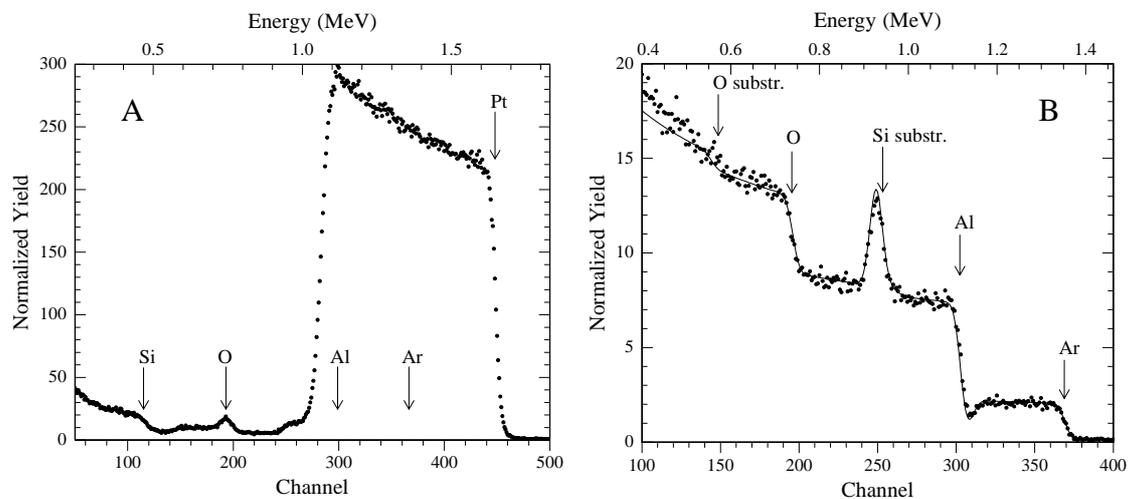


Fig. 4.2: Spettro RBS ottenuto su un campione di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e un campione di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ su substrato di silice (B).

In **Fig. 4.2** le frecce indicano la posizione dei segnali caratteristici per gli elementi presenti alla superficie degli strati superiori di allumina (O, Al, Ar) e i segnali del Pt e del Si presenti alle interfacce. È evidente come il segnale del Pt copra gli altri, non permettendo una misura precisa della composizione dei film. Per superare questa difficoltà, uno strato di allumina è stato depositato via sputtering su un substrato di silice vergine. Il corrispondente spettro RBS è riportato in **Fig. 4.2-B**.

In **Fig.4.2-B** i punti appartengono allo spettro sperimentale, mentre la linea continua è relativa allo spettro simulato usando il ben noto codice RUMP [1]. I segnali corrispondenti agli elementi presenti nel film di allumina sono molto evidenti. Lo spettro simulato è stato ottenuto considerando la seguente composizione uniforme dello strato sputterato: $\text{Al}=1$; $\text{O}=1.50 \pm 0.05$; $\text{Ar}=0.14 \pm 0.01$, con uno spessore, in unità RBS, di

$(1.00 \pm 0.05) \times 10^{18}$ molecole/cm². La composizione dell'ossido di alluminio è quella stechiometrica e lo strato contiene una grande quantità di argon. L'incorporamento di una grande quantità di argon durante la crescita del film è un fenomeno ben noto e ampiamente riportato in letteratura, ed è tipico per film ottenuti mediante sputtering su substrati polarizzati. La quantità totale del gas intrappolato dipende dalle caratteristiche del plasma, che sono differenti a seconda dello strumento usato nello sputtering. Usando questi risultati sono stati simulati spettri per tutti i campioni e il fitting con i dati sperimentali è risultato molto buono. Il solo parametro variato, da campione a campione, è stato lo spessore (in unità RBS). Combinando lo spessore in unità RBS e lo spessore reale misurato al SEM, è stato calcolato un valore di densità di 3.0 ± 0.3 g/cm³ per i film di allumina. Questo valore risulta basso se confrontato alla densità dell'allumina cristallina (3.97 g/cm³), ma è in linea con i risultati riportati in letteratura per campioni simili [2-3].

Caratterizzazione di Pt/Al₂O₃ mediante SECM

SECM in Modalità Diretta

L'impiego della SECM in modalità diretta [4] risulta un approccio semplice e veloce, che consente di ottenere informazioni sulla natura conduttrice e di reattività del substrato. Una rappresentazione schematica di questa modalità operativa è mostrata in **Fig. 4.3**.

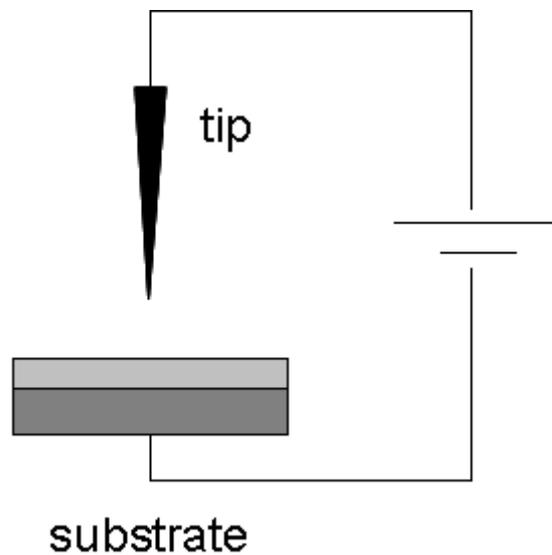


Fig. 4.3. Rappresentazione schematica della SECM in modalità diretta.

Il circuito elettrochimico è costituito da un microelettrodo che agisce da elettrodo lavorante e dal substrato di platino che funziona da elettrodo ausiliario. La differenza di potenziale imposta tra i due elettrodi, è tale da consentire che al microelettrodo abbia luogo un processo redox relativo al mediatore redox presente in soluzione. Se il microelettrodo è sufficientemente vicino al substrato, il potenziale di quest'ultimo dovrebbe essere in grado di rigenerare il mediatore redox presente in soluzione, determinando una condizione di feedback positivo.

In generale, va osservato che, se il substrato ha dimensioni maggiori del microelettrodo, la corrente che fluisce nel circuito è determinata dalla superficie attiva del microelettrodo stesso. Inoltre, se il substrato è costituito da un materiale isolante, o un

materiale conduttore isolato elettricamente, l'elettrodo ausiliario non entrerà in contatto con la soluzione, e la corrente che fluisce all'interno del circuito sarà nulla.

Il setup sperimentale impiegato in questo lavoro è costituito da un microelettrodo di Pt di raggio $12.5\ \mu\text{m}$, dal campione di Pt/ Al_2O_3 e una soluzione acquosa contenente $1\ \text{mM}\ \text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 + 0.1\ \text{M}\ \text{KCl}$. Il contatto elettrico con il film di platino del substrato è stato realizzato scoprendo una porzione di Al_2O_3 , e successivamente saldato mediante resina conduttiva ad un filo di rame, e infine isolato con resina epossidica.

Inizialmente, il microelettrodo è stato posizionato nel bulk della soluzione e ad esso veniva applicato potenziale tale da consentire il processo elettrodoico $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. In queste condizioni si otteneva una corrente costante di $3.5\ \text{nA}$ congruente con il valore aspettato sulla base dell'equazione (2.27) per un microelettrodo da $12.5\ \mu\text{m}$ di raggio.

Questo primo risultato suggeriva che il circuito così costruito consentiva il passaggio di corrente e che, conseguentemente, il platino sottostante il film di allumina risultava in contatto con la soluzione elettrolitica.

Avvicinando il microelettrodo al substrato, mantenendo le stesse condizioni descritte in precedenza, sono state quindi registrate delle curve d'approccio impiegando la SECM sempre in modalità diretta (Fig.4.4)

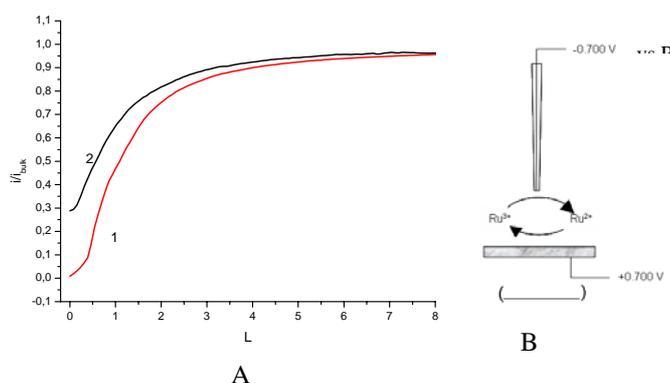


Fig. 4.4. (A) Curve d'approccio ottenute in modalità SECM diretta (curva nera) e modalità feedback (curva rossa). (B) Setup sperimentale in modalità SECM diretta.

La curva d'approccio (linea nera) è stata ottenuta applicando al microelettrodo il potenziale al quale $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ si riduce in condizioni diffusive a $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ($-0.700\ \text{V}$), e

applicando al substrato un potenziale di +0.700 V, al quale si dovrebbe avere la reazione inversa (cioè $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$) se il film di allumina risulta permeabile alla soluzione. Dalla figura si osserva che il valore di corrente registrato diminuisce al progressivo avvicinarsi del microelettrodo al substrato. Tuttavia, confrontando la curva d'approccio così ottenuta con quella di puro feedback negativo (curva rossa), ottenuta in modalità feedback, non polarizzando il substrato, i valori di corrente registrati in modalità diretta risultano leggermente più elevati. Questo tipo di andamenti di feedback negativo attenuato suggerisce che $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ generato al microelettrodo, diffondendo all'interno del film, può essere in parte riossidato al substrato e, quindi, ridiffondere alla superficie del microelettrodo.

SECM in Modalità Feedback e SG/TC

Al fine di ottenere ulteriori informazioni su questi aspetti, i campioni di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sono stati studiati impiegando la SECM in modalità feedback, scanning (sia lineare che bidimensionale) e substrate generation / tip collection (SG/TC), utilizzando soluzioni contenenti $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ in KCl e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KCl}$.

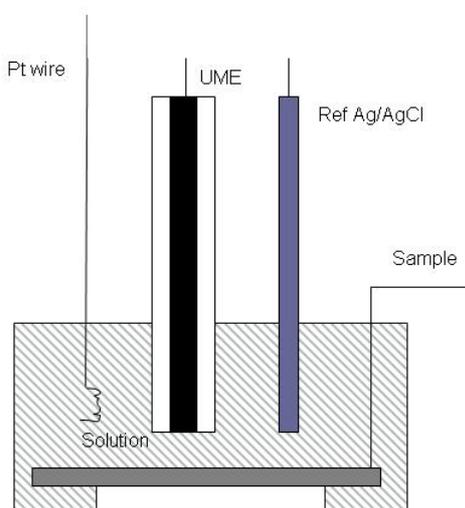


Fig. 4.5 *Rappresentazione schematica della cella elettrochimica impiegata nelle esperienze SECM*

Nelle misure è stato usato, inizialmente, un microelettrodo di Pt ($a=12.5 \mu\text{m}$, $RG=10$). Il campione era completamente immerso nella soluzione elettrolitica come schematizzato in **Fig.4.5**. Inoltre il substrato non veniva polarizzato.

Tipiche curve d'approccio sperimentali registrate sui campioni di Pt/ Al_2O_3 , in varie zone della superficie dell' allumina impiegando una soluzione 1mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ in 0.1 M KCl sono riportate in **Fig. 4.6**.

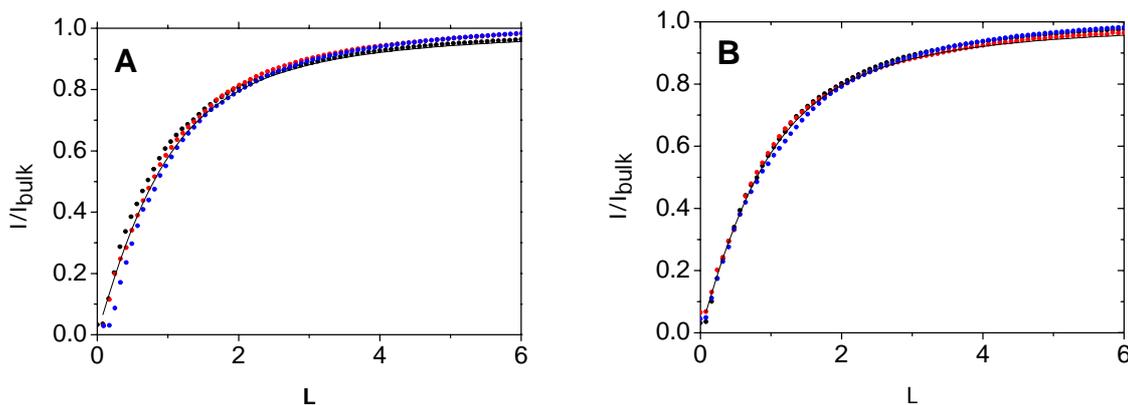


Fig. 4.6: Curve d'approccio sperimentali eseguite in vari punti del campione e confronto con la curva teorica $RG=10$; campione 250 nm non polarizzato (a), e polarizzato a $+0.0\text{V}$ vs Ag/AgCl V(b) $E_{ip}=-0.35 \text{ V}$ vs Ag/AgCl . Velocità di approccio $1 \mu\text{m}/\text{s}$.

Dalla **Fig.4.6-A** si osserva che, in tutti i casi, le curve d'approccio sperimentali mostrano il tipico andamento di feedback negativo e risultano sovrapponibili alla curva teorica con $RG=10$.

Risultati analoghi sono stati ottenuti anche impiegando $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ utilizzando un substrato di Pt/ Al_2O_3 con diversi spessori di allumina. Al fine di dimostrare che il comportamento di feedback negativo osservato nelle misure precedenti non fosse dovuto a problemi legati ad una cinetica di trasferimento di carica eterogenea alla superficie del substrato, sono state registrate curve d'approccio nelle stesse condizioni sperimentali precedenti. Polarizzando il campione di Pt/ Al_2O_3 ad un potenziale opportuno per rigenerare eventualmente il mediatore redox ($+0.0 \text{ V}$ vs Ag/AgCl sia per $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ che per $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$). Anche in questo caso (vedi **Fig. 4.6-B**) le curve d'approccio registrate mostravano un tipico andamento di feedback negativo.

A differenza di quanto osservato nelle misure mediante SECM in modalità diretta, questi risultati suggeriscono che il film di allumina è perfettamente isolante, e non è permeabile alla soluzione elettrolitica.

Informazioni sull'omogeneità dei film, su zone relativamente ampie dei campioni, sono state ottenute mediante scansioni lineari (**Fig. 4.7**) e bidimensionali (**Fig. 4.8**), sia in condizioni di substrato non polarizzato (**Fig. 4.7-A, Fig. 4.8-A**) che polarizzato (**Fig. 4.7-B, Fig. 4.8-B**). In queste misure il microelettrodo era posto ad una distanza di circa $8 \mu\text{m}$ dal substrato.

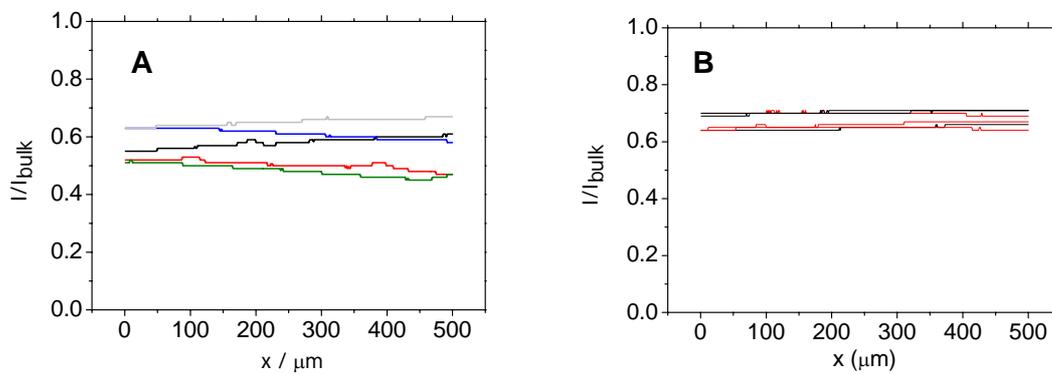


Fig. 4.7 :A- Scansioni lineari in x su campioni con diverso spessore: 50(blù), 100 (nera), 250 (verde), 500 (rossa), 1000 nm (grigia). B- In diverse zone di uno stesso campione (250 nm) in condizioni di substrato non polarizzato (linea nera) e polarizzato (linea rossa):

Dalla **Fig. 4.7**, si può notare come le correnti normalizzate sono essenzialmente costanti, e di feedback negativo per ogni spessore di allumina considerato (**Fig. 4.7-A**) indipendentemente dal fatto che il substrato fosse o meno polarizzato (**Fig. 4.7-B**). Questi risultati confermano che i campioni sono sufficientemente omogenei, e non presentano zone conduttrici di dimensioni maggiori della risoluzione spaziale consentita dal microelettrodo impiegato. Tale risoluzione corrisponde a $1/10$ del raggio elettrodo e quindi a $1.25 \mu\text{m}$ [4].

Le immagini mostrate in **Fig 4.8** si riferiscono a scansioni bidimensionali ottenute su campioni di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con uno spessore di Al_2O_3 di 100 nm (**Fig 4.8 A-C**) e 500 nm (**Fig 4.8-B,D**). Le mappe evidenziano ancora una volta che i film di allumina sono sufficientemente omogenei.

L'anomalo spostamento di feedback che si osserva in **Fig. 4.8-A** è probabilmente dovuto a particelle di polvere presenti sul substrato di allumina, o a imperfezioni locali sul campione, in cui il film di allumina risulta più spesso.

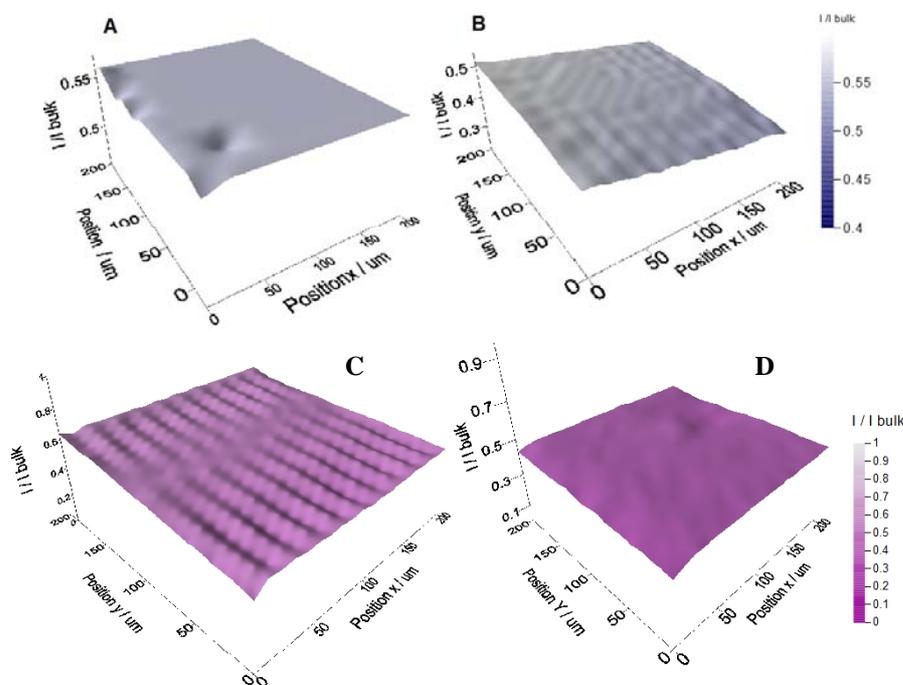


Fig. 4.8 Scansioni bidimensionali ottenute su un film di Pt/Al_2O_3 in condizioni di substrato non polarizzato avente spessore 100 nm (A) e 500 nm (B); film di Pt/Al_2O_3 in condizioni di substrato polarizzato ($E=0.0$ V vs Ag/AgCl) per spessori di allumina di 100 nm (C) e 500 nm (D). Mediatore redox 1mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$.

Un'ulteriore indagine su questi campioni è stata effettuata impiegando la SECM in modalità Substrate Generation / Tip Collection (SG/TC) impiegando 1mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$ quale mediatore redox. In questa esperienza, ad un microelettrodo di Pt ($a=12.5$ μm ; RG=10) è stato applicato un potenziale di +0.0 V vs Ag/AgCl, mentre il substrato è stato polarizzato ad un potenziale costante di -0.35 V al quale avviene il processo di riduzione di $Ru(NH_3)_6^{3+}$ a $Ru(NH_3)_6^{2+}$. La **Fig. 4.9** mostra tipiche curve d'approccio registrate avvicinando il microelettrodo alla superficie del campione in due diverse regioni (A e B) nelle modalità operative sopradescritte.

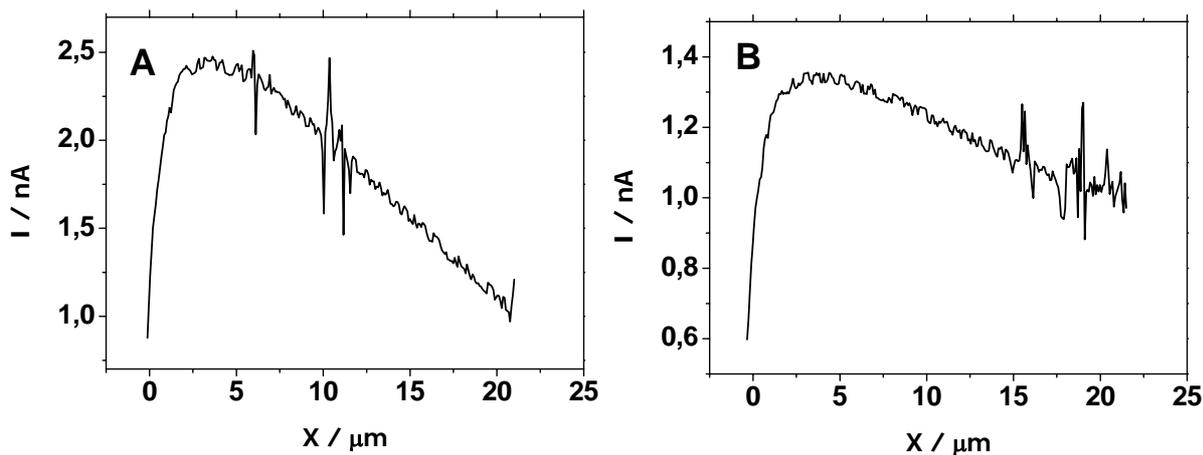


Fig. 4.9 Curve d'approccio in modalità SG/TC registrate in diversi punti di un campione di Pt/Al₂O₃²⁵⁰.

Dalla **Fig. 4.9** si osserva che avvicinando il microelettrodo al substrato, inizialmente la corrente aumenta, suggerendo che al substrato si genera Ru(NH₃)₆²⁺ che diffonde verso il bulk della soluzione e può essere riossidato al microelettrodo. In prossimità del substrato (~2 μm) la corrente diminuisce, probabilmente a causa dell'impedimento diffusivo causato dal tip elettrodico che blocca il flusso di Ru(NH₃)₆³⁺ verso il substrato stesso. Questo risultato, pertanto, è congruente con le misure condotte in precedenza con la SECM in modalità diretta in cui era stata individuata una certa attività del campione di Pt/Al₂O₃. L'apparente discordanza tra le misure SECM finora riportate può essere spiegata ipotizzando che lo strato di allumina che ricopre il film di platino sia caratterizzato dalla presenza di difetti, o pori che espongono regioni di Pt, le cui dimensioni risultano micrometriche o sub micrometriche, comunque inferiori alla risoluzione spaziale consentita dal microelettrodo impiegato nelle misure.

Al fine di verificare la validità di queste ipotesi e di incrementare la risoluzione spaziale nella misura, sono stati preparati microelettrodi a disco di dimensioni inferiori caratterizzati da un raggio $a = 0.9 \mu\text{m}$ e $a = 2.1 \mu\text{m}$, ed RG = 50 ed RG = 25.

In **Fig. 4.10** è riportata una serie di curve d'approccio ottenute in diversi punti di un campione di Pt/Al₂O₃ (spessore 250 nm – Pt/Al₂O₃²⁵⁰), impiegando un elettrodo di Pt ($a=0.9 \mu\text{m}$; RG=50) in una soluzione 1mM Ru(NH₃)₆Cl₃ + 0.1 M KCl.

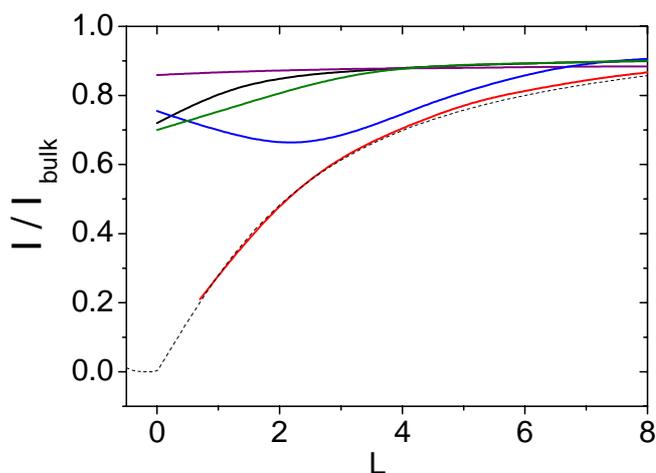


Fig. 4.10. Curve d'approccio in modalità feedback registrate in diversi punti della superficie di un campione di $Pt/Al_2O_3^{250}$, impiegando un microelettrodo di Pt avente raggio= $0.9 \mu m$ (---) curva teorica di feedback negativo..

Nella **Fig.4.10** si osserva che in questo caso le curve d'approccio presentano diversi andamenti, in funzione del punto esse vengono registrate. In particolare, si registrano curve d'approccio di puro feedback negativo (vedi curva rossa) e curve d'approccio dal comportamento misto di feedback positivo e negativo. Tale comportamento è diagnostico della presenza di regioni di platino attive sul substrato di dimensioni micro o sub micrometriche capaci di dar luogo alla rigenerazione del mediatore redox. Queste zone attive sono ragionevolmente difetti o pori presenti sul film di allumina che espongono la soluzione al platino sottostante.

Ulteriori informazioni sulle dimensioni e sulla distribuzione di questi difetti possono essere ottenute impiegando la SECM in modalità scanning sia lineare che bidimensionale. La **Fig. 4.10** mostra scansioni lineari **(A)** e bidimensionali **(B)** ottenute su un campione di Pt/Al_2O_3 con spessore di allumina di 250 nm, utilizzando un microelettrodo di Pt ($a=2.1 \mu m$; $RG=25$). Dalle mappe si osserva che in effetti il campione presenta zone non distribuite omogeneamente in cui la corrente è di feedback positivo. Una stima preliminare delle dimensioni medie degli spot attivi, eseguita sulla base del raggio del microelettrodo impiegato e sulla corrente di feedback positivo portava a valori inferiori a 500 nm.

è possibile visualizzare delle regioni caratterizzate da un contributo di feedback positivo, anche se in modo non marcato.

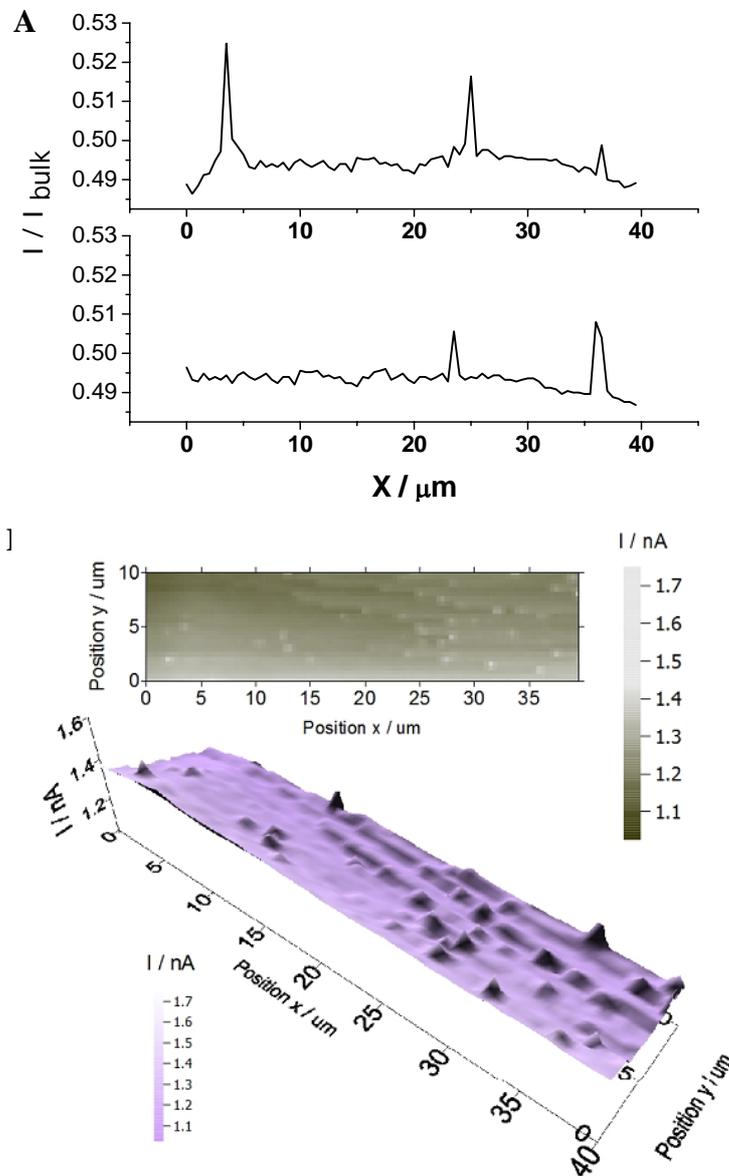


Fig. 4.10. Scansioni Lineari (A) e bidimensionali (B) ottenute su una superficie di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{250}$, impiegando un microelettrodo di Pt avente raggio= $2.1 \mu\text{m}$.

Una diversa strategia per la visualizzazione dei difetti presenti nei film di Pt/Al₂O₃

Lo studio SECM dei campioni di Pt/Al₂O₃, ha messo in evidenza la presenza di difetti e/o vuoti nella matrice di allumina. Questa circostanza suggerisce un possibile utilizzo dei campioni multistrato di Pt/Al₂O₃, quali elettrodi lavoranti, per la loro caratterizzazione con tecniche voltammetriche e cronoamperometriche. Una prima caratterizzazione voltammetrica di questi campioni, è stata eseguita impiegando Ru(NH₃)³⁺ quale specie elettroattiva.

Per queste indagini è stata impiegata una cella elettrochimica opportunamente disegnata e rappresentata schematicamente in **Fig.4.11**. La struttura in teflon, con l'ausilio di una guarnizione (O-ring), consentiva di controllare la dimensione della superficie del substrato in contatto con la soluzione elettrolitica che risultava essere di $0.13 \pm 0.02 \text{ cm}^2$ corrispondenti ad un disco di raggio medio di 2 mm.

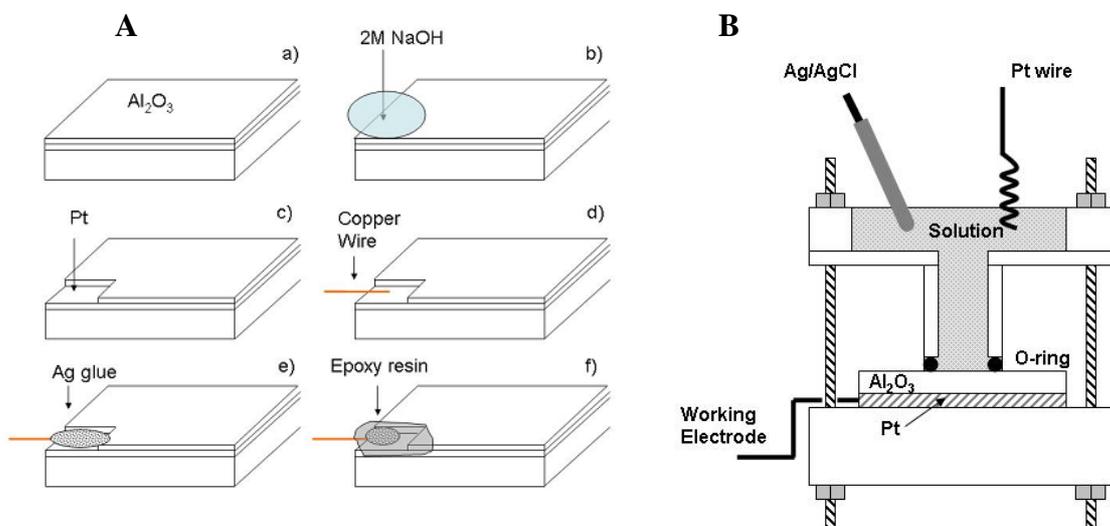


Fig. 4.11.(A) Rappresentazione schematica delle fasi che coinvolgono la preparazione del contatto elettrico dei campioni di Pt/Al₂O₃. a) Campione di Pt/Al₂O₃; b); c) dissoluzione allumina mediante NaOH 2 M per 30 minuti; d); e) Connessione del filo di rame con Pt mediante resina conduttiva; f) Isolamento del contatto mediante resina epossidica. **(B)** Schema della cella elettrochimica impiegata per le misure voltammetriche.

La dimensione della superficie esposta risulta essere pari a $0.13 \pm 0.02 \text{ cm}^2$, corrispondenti ad un disco di raggio medio di 2 mm. Nelle misure voltammetriche, il campione fungeva da elettrodo lavorante. La cella elettrochimica è stata completata con un contro elettrodo di platino e un riferimento di Ag/AgCl (saturo di KCl).

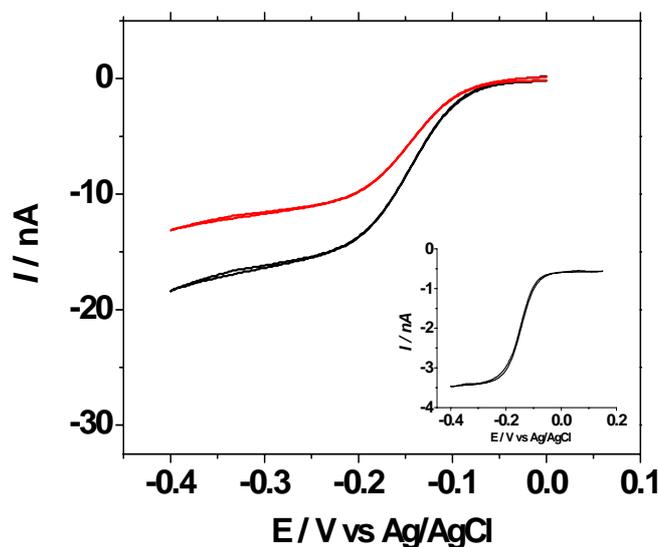


Fig. 4.12. Voltammogrammi ciclici ottenuti in una soluzione $1\text{mM Ru}(\text{NH}_3)^{3+} + 0.1 \text{ M KCl}$ impiegando $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{500}$. 10 mV s^{-1} . Nell'inserto voltammogramma ciclico registrato con un microelettrodo.

La **Fig. 4.12** mostra tipici voltammogrammi ciclici ottenuti impiegando campioni di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aventi spessori di allumina di 250 e 500 nm. I voltammogrammi ciclici mostrano una forma sigmoidale tipica di microelettrodi operanti in condizioni di stato stazionario. Essi infatti presentano una forma simile a quelli che si ottenevano con microelettrodi di platino di $25 \mu\text{m}$ di diametro nella stessa soluzione, come mostrato nell'inserto di **Fig. 4.12**.

La qualità dei responsi voltammetrici è stata valutata determinando il potenziale di semionda $E_{1/2}$, e il parametro di Tomeš ($E_{1/4} - E_{3/4}$) definito dalla (4.1) [5-7]:

$$E_{1/4} - E_{3/4} = \frac{RT}{nF} \ln 9 \quad (4.1)$$

dove $E_{1/4}$ e $E_{3/4}$ sono i valori di potenziale corrispondenti, rispettivamente, a $1/4$ e $3/4$ del valore della corrente limite di diffusione, mentre gli altri simboli hanno il loro consueto significato. per un processo monoelettronico reversibile a $T = 295 \text{ °K}$, il parametro di Tomeš assume un valore teorico di 56.4 mV. I valori sperimentali ottenuti per i campioni

studiati risultavano in media di 57 ± 1 mV del tutto confrontabili con quello teorico aspettato.

Il potenziale $E_{1/2}$, pari a -150 ± 1 mV vs Ag/AgCl ottenuto con i campioni di Pt/Al₂O₃, è in accordo con quello determinato con il microdisco di platino di 12.5 μ m di raggio.

Questi risultati indicano che i campioni di Pt/Al₂O₃ presentano delle regioni attive di dimensioni micro o sub-micrometriche che possono essere bagnate dalla soluzione e dar luogo ad un processo elettrodico.

Sulla base della forma dei voltammogrammi, considerando la deposizione dei film di platino e allumina e i risultati ottenuti mediante SECM, si può concludere che i campioni di Pt/Al₂O₃ presentano un comportamento da ensemble di micro- nanoelettrodi recessi, i cui strati di diffusione sono completamente separati.

Al fine di confermare tale ipotesi sulle caratteristiche dei campioni ed ottenere informazioni di tipo quantitativo sulle dimensioni e distribuzione dei siti attivi, è stato eseguito uno studio voltammetrico e cronoamperometrico, impiegando quali specie elettroattive ioni metallici, quali Cu²⁺. L'impiego di ioni metallici, infatti, consente di ottenere depositi stabili che possono successivamente essere visualizzati mediante analisi con tecniche di microscopia.

In questa indagine sono state impiegate soluzioni di CuSO₄ contenenti Na₂SO₄ come elettrolita di supporto. Le condizioni ottimali di deposizione sono state inizialmente studiate mediante voltammetria ciclica.

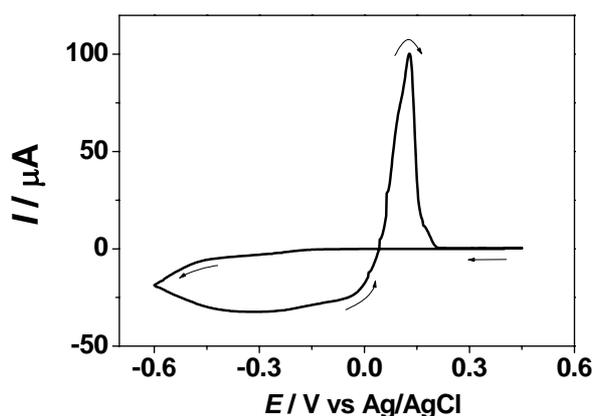


Fig. 4.13. Voltammogramma Ciclico ottenuto in una soluzione 0.1 M CuSO₄ impiegando un campione di Pt/Al₂O₃²⁵⁰ quale elettrodo lavorante.

In **Fig. 4.13** è riportato un voltammogramma ottenuto con un campione di Pt/Al₂O₃ (spessore 250 nm) in una soluzione contenente 0.01 M di CuSO₄ e 0.1 M Na₂SO₄ + 1mM H₂SO₄. L'acido solforico è stato aggiunto per evitare fenomeni di idrolisi a carico dei ioni Cu²⁺.

Dal voltammogramma si osserva che nella scansione di andata, la corrente catodica è quasi nulla finché non si raggiunge un valore di potenziale oltre al quale si ha una repentina crescita della corrente. Nella scansione inversa si osserva il loop di corrente tipico di processi di nucleazione su un substrato elettrodico di piccole dimensioni [8-15]. A potenziali più positivi si osserva un picco anodico dovuto al processo di ridissoluzione del deposito metallico (stripping). Il punto al quale la corrente è uguale a zero, $E = 43 \pm 2$ mV vs Ag/AgCl, rappresenta il potenziale di equilibrio relativo al sistema Cu²⁺/Cu⁰. Infatti, a il valore del potenziale risultava essere congruente con quello teorico di 61 mV, calcolato assumendo che l'attività di Cu²⁺ sia uguale alla concentrazione.

Questi risultati confermano che la superficie di allumina presenta difetti di dimensioni sub micrometriche, e che l'interazione tra essi è sufficientemente elevata da evitare la sovrapposizione degli strati di diffusione.

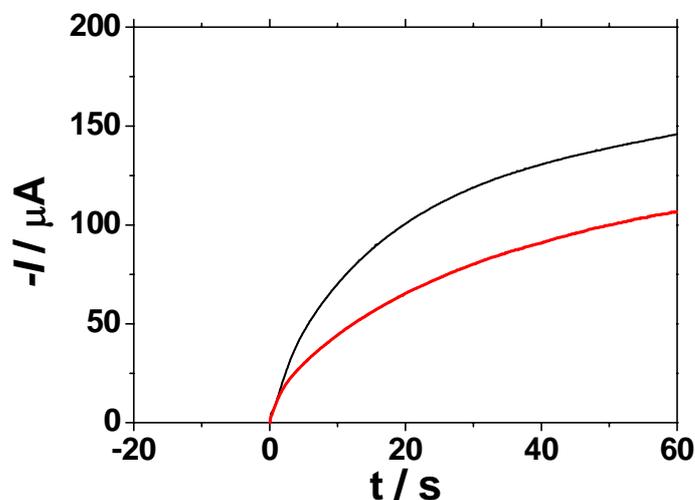


Fig. 4.14. Cronoamperometrie ottenute con Pt/Al₂O₃ avente spessore di allumina di 250 nm (curva nera), e 500 nm curva (rossa).

Ulteriori conferme di tale comportamento sono state ottenute eseguendo misure di potential-step, imponendo al substrato di Pt/Al₂O₃ un potenziale al quale la deposizione di rame ha luogo in condizioni diffusive. In **Fig. 4.14** sono mostrate tipiche

cronoamperometrie ottenute con campioni di Pt/Al₂O₃ aventi diverso spessore di allumina in una soluzione contenente 10 mM di CuSO₄ + Na₂SO₄ 0.1 M e 1mM H₂SO₄. al substrato è stato applicato un potenziale di -0.1 V vs Ag/AgCl.

La forma dei transienti è quella tipica registrata in processi di nucleazione in cui si ha la formazione di un singolo nucleo la cui crescita è governata dalla diffusione di tipo emisferico [8]. È da notare che, in letteratura, simili transienti sono stati ottenuti nella deposizione di ioni metallici su elettrodi di dimensioni di 1 μm o inferiori [8,16-18]. Pertanto, i transienti osservati con i campioni qui studiati suggeriscono che le dimensioni dei singoli microelettrodi presenti negli ensembles, devono avere dimensioni di pochi micron o submicrometriche.

Un'altra caratteristica interessante che si osserva nei transienti di **Fig. 4.14** è che la corrente aumenta continuamente anche per tempi di elettrolisi relativamente lunghi, indicando che i singoli microelettrodi degli ensembles sono sufficientemente separati tra di loro, da non dare sovrapposizione dei profili di diffusione. Se tale ultima circostanza si fosse verificata, il transiente dopo un certo tempo avrebbe presentato un decadimento cottrelliano tipico della diffusione planare [7].

Per ottenere informazioni quantitative sulle caratteristiche degli ensembles di microelettrodi, i cronoamperogrammi del tipo ottenuti in **Fig. 4.14** sono stati analizzati alla luce dei trattamenti teorici disponibili in letteratura sui processi di nucleazione [18]. È noto che la densità di corrente ($I(t)$) relativa ad un processo di nucleazione che coinvolge un certo numero di nuclei, che si formano istantaneamente, e che crescono in maniera indipendente in condizioni controllate dalla diffusione emisferica, $I(t)$ è descritta dalle seguente equazione [8]:

$$I(t) = \frac{zF\pi N(2Dc)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} \quad (4.2)$$

dove N è la densità di nuclei, M è la massa atomica della specie metallica che viene depositata, ρ è la densità del metallo, e gli altri simboli hanno il loro consueto significato.

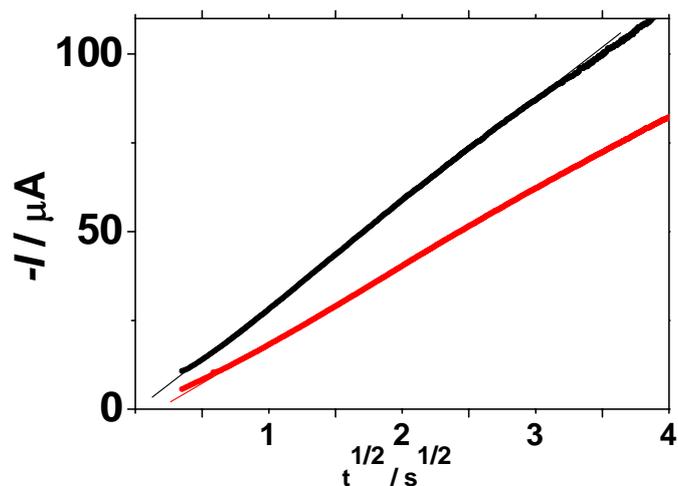


Fig. 4.15. *Analisi dei transienti Pt/Al₂O₃ aventi spessori di allumina di 250 nm (curva nera), e 500 nm curva (rossa).*

L'equazione (4.2) indica che, per questo tipo di meccanismi, la corrente dipende linearmente da $t^{1/2}$.

In **Fig. 4.15** sono riportati gli andamenti I vs $t^{1/2}$ ottenuti dai corrispondenti transienti in **Fig. 4.15**. È evidente che I vs $t^{1/2}$ è in ogni caso lineare e la regressione lineare dei punti sperimentali fornisce valori di $R^2 > 0.998$. Dalle pendenze delle rette, e sulla base dell'equazione (4.2) è stato possibile determinare N , la densità di siti coinvolti nella fase di nucleazione, che secondo quanto evidenziato prima, dovrebbe corrispondere alla densità di microelettrodi dell'ensemble. I valori di N ottenuti per campioni aventi uno spessore di allumina di 250 nm e 500 nm sono riportati in **Tab 4.1**.

Al ₂ O ₃ thickness	N _{ch} x 10 ⁻⁴ / cm ⁻²	N _{SECM} x 10 ⁻⁴ / cm ⁻²	N _{images} x 10 ⁻⁴ / cm ⁻²	a / nm
250 nm	2.8 ± 0.3	0.66 ± 0.06	0.36 ± 0.04 ^c	180
500 nm	1.9 ± 0.2	0.38 ± 0.04	0.25 ± 0.03 ^c	150

Tab. 4.1 *Confronto dei valori di Densità e dimensioni dei centri di nucleazione ottenuti con diverse tecniche mediante elettrodeposizione di rame.*

La densità dei difetti è funzione dello spessore di allumina, e diminuisce all'aumentare di quest'ultimo parametro.

I valori di N ottenuti con questa procedura, associati ai valori limite di diffusione ottenuti mediante voltammetria di stato stazionario, sono stati quindi utilizzati per stimare il raggio medio dei pori che formano gli ensembles.

Il modello teorico preso in considerazione è quello di un ensemble di microelettrodi a disco recessi. Per tale sistema la corrente limite di diffusione è espressa dalla seguente equazione [19]:

$$I = \frac{4\pi nFDca^2 N_n}{4L + \pi a} \quad (4.3)$$

dove N_n è il numero di microelettrodi che formano l'ensemble, L è l'altezza della recessione e gli altri simboli hanno il loro consueto significato. Utilizzando l'equazione (4.3), e assumendo L equivalente allo spessore di Al_2O_3 , sulla base dei valori di corrente limite ottenuti precedentemente, è stato determinato il raggio medio di ogni microelettrodo che è risultato essere compreso tra 150-180 nm (vedi **Tab. 4.1**). L'intervallo di dimensioni del raggio elettrodo stimato con queste procedure è congruente sia con le caratteristiche dei film di allumina osservate al SEM, sia con tutti i dati voltammetrici e SECM riportati in questo studio.

Uno studio della distribuzione degli spot di rame e della loro morfologia è stato condotto mediante SEM. Tipiche immagini sono mostrate in **Fig. 4.16** ottenuta dopo aver depositato Cu^0 su campioni di Pt/ Al_2O_3 di 250 e 500 nm per un tempo sufficientemente lungo affinché il deposito metallico affiori dalla recessione e si espanda sulla superficie di allumina.

Dalle immagini ottenute al SEM a bassa risoluzione (**Fig. 4.16 A e C**) si evidenzia la distribuzione del deposito metallico e la separazione tra i vari spot. La struttura del deposito è evidenziata nelle immagini SEM ottenute ad una più elevata risoluzione. È da osservare che nelle misure di microanalisi SEM-EDX effettuate sulle zone tra i depositi non si osservavano segnali dovuti al Cu. Questo conferma l'ipotesi avanzata in precedenza sulla base delle misure voltammetriche e cronoamperometriche per cui la nucleazione avviene solo all'interno dei canali dello strato di allumina.

Anche dalle immagini SEM è stata eseguita una stima del numero di spot e la densità da essi estrapolata (N_{SEM}) è inclusa nella **Tab. 4.1**.

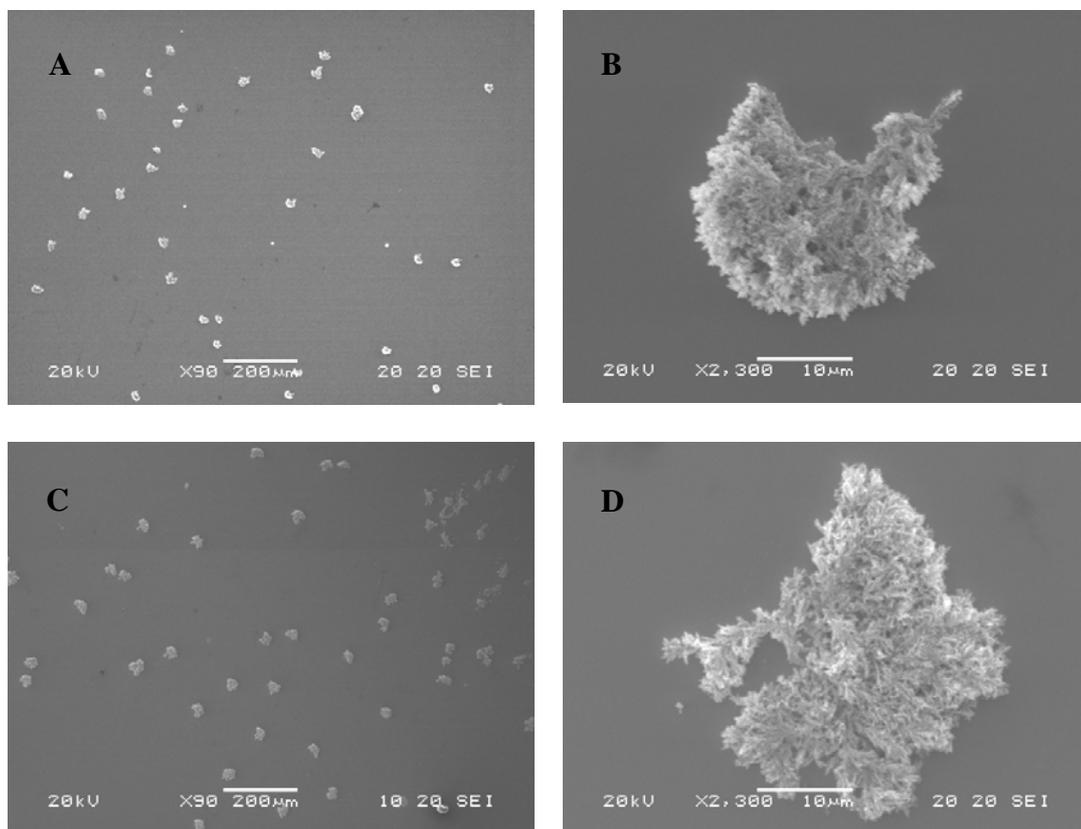


Fig. 4.16: Immagini SEM dei depositi di Cu sui campioni Pt/Al₂O₃; depositi da soluzione 0.01 M CuSO₄; (a,b) campione da 250 nm, (c,d) campione da 500 nm.

In questo caso la densità degli spot risulta più bassa rispetto a quella valutata per via voltamperometrica. Questo risultato in parte può essere spiegato considerando che una frazione dei singoli nuclei, dopo essere cresciuta all'esterno di un poro, comincia ad aggregarsi ai depositi vicini, abbassandone così la densità. D'altra parte, questa metodologia è meno precisa in quanto è stata estrapolata da una piccola parte della superficie coinvolta nelle misure.

La mappatura degli spot di rame è stata anche eseguita mediante misure SECM. Ciò ha consentito di stabilire la loro attività. Il mediatore redox utilizzato è stato Ru(NH₃)₆Cl₃ posto in una soluzione contenente 0.1M di Na₂SO₄ come elettrolita di supporto. In questa indagine l'impiego di KCl non è stato impiegato per evitare la formazione di complessi clorurati del Cu(I) del tipo CuCl₂⁻, che si possono formare in soluzioni ossigenate

contenenti cloruri [19-20]. Il campione è stato inoltre polarizzato ad un potenziale di -0.05 V da un lato per evitare la formazione di ossidi del metallo, e dall'altra per assicurare la rigenerazione diffusiva del mediatore redox alla superficie del deposito di rame.

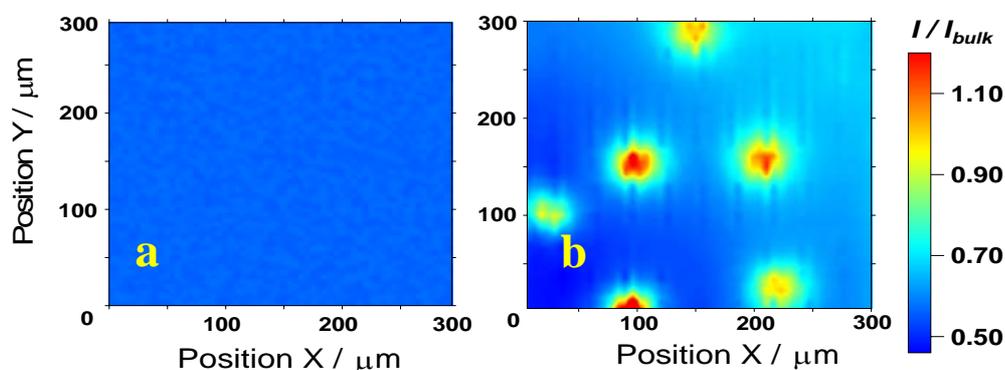


Fig. 4.17. Immagini SECM su un campione $Pt/Al_2O_3^{250}$ prima (a) e dopo deposizione di Cu (b)

La mappe riportate in **Fig. 4.17** mostrano tipiche immagini SECM ottenute prima (**Fig.4.17-A**) e dopo (**Fig.4.17-B**) la deposizione di Cu su un campione di Pt/Al_2O_3 con spessore di allumina di 250 nm. In **Fig. 4.17-B** la presenza dei depositi di rame è caratterizzata dal tipico responso di feedback positivo dovuto alla rigenerazione del $Ru(NH_3)_6^{2+}$ a $Ru(NH_3)_6^{3+}$ da parte del deposito metallico. Anche sulla base del numero di queste isole conduttive sono stati determinati N_{SECM} e riportati in **Tab. 4.1**. Anche in questa circostanza, analogamente a quanto osservato con le immagini SEM, la densità dei nuclei risulta inferiore rispetto a quella ottenuta per via voltamperometrica, per le stesse ragioni discusse nel caso delle immagini SEM.

L'insieme dei risultati ottenuti dalle misure SECM, voltamperometri che e SEM, indicano che i campioni di Pt/Al_2O_3 studiati presentano sulla superficie di allumina difetti o pori di dimensioni sub micrometriche. Tali difetti rendono elettrochimicamente attivi i substrati se immersi in soluzione elettrolitiche e utilizzati quali elettrodi lavoranti.

Resistenza dei film di Pt/Al₂O₃ ad attacco acido e basico

Un ulteriore studio sui campioni di Pt/Al₂O₃ è stato condotto al fine di ottenere informazioni relative all'inerzia chimica dell'allumina se sottoposta all'azione di agenti aggressivi come acidi e basi forti. La strategia impiegata nello studio prevedeva l'uso della SECM che ha consentito, da un lato di limitare la zona del campione interessata all'indagine a poche centinaia di μm² e dall'altra di monitorare l'effetto dell'azione dell'acido o della base sulla superficie dell'allumina.

Elevate quantità di acido e base forte venivano generate utilizzando un microelettrodo di platino di 12.5 μm di raggio posto in prossimità della superficie. Al microelettrodo veniva applicato un potenziale opportuno (E_e) tale che all'interfase elettrodo/soluzione potessero aver luogo le reazioni di elettrolisi dell'acqua con conseguente evoluzione di ossigeno (4.4) ed idrogeno (4.5), e la contemporanea formazione di ioni H⁺ e OH⁻, rispettivamente.



Poiché le specie prodotte alla superficie del microelettrodo erano confinate in un volume di soluzione compreso tra l'elettrodo e il substrato, corrispondente a circa 15-20 μL, il pH locale poteva raggiungere valori molto alti o molto bassi in tempi piuttosto brevi.

L'effetto degli H⁺ e OH⁻ prodotto alla superficie di allumina veniva successivamente valutato eseguendo curve di approccio, scansioni lineari e bidimensionali nella zona interessata all'azione dell'acido e della base. Tali misure venivano condotte impiegando un mediatore redox presente nella soluzione elettrolitica in cui venivano eseguite le misure SECM.

Da un punto di vista pratico, le misure SECM sono state condotte utilizzando un microelettrodo di Pt di 12.5 μm di raggio e soluzioni acquose contenenti 1 mM Ru(NH₃)₆Cl₃ + 0.1 M KCl o 0.1 M Na₂SO₄ per condurre le reazioni (4.4) e (4.5), rispettivamente. Gli altri parametri riguardanti il tipo SECM e i potenziali impiegati sono riportati in **Tab. 4.2**.

I risultati ottenuti in conseguenza dell'attacco (etching) acido e basico sulla superficie di allumina sono riportati nei paragrafi seguenti.

Dimensioni UME	RG	E_{el} / H^+	E_{el} / OH^-	Distanza UME / substrato
$a=12.5 \mu\text{m}$	10	+1.7 V vs Ag/AgCl	-1.8 V vs Ag/AgCl	5 μm

Tab. 4.2 Parametri ottimizzati per le procedure di etching sia acido che basico.

Resistenza ad Attacco Acido

La Fig. 4.18. mostra tipiche scansioni lineari eseguite prima e dopo attacco acido su campioni di Pt/ Al_2O_3 con spessore di allumina da 50 nm a 1 μm , seguendo la procedura esposta in precedenza. Durante la procedura di *etching*, l'elettrodo è stato posizionato in corrispondenza della coordinata relativa $x=150 \mu\text{m}$. L'attacco acido è stato prodotto per tempi variabili tra 10 e 30 minuti.

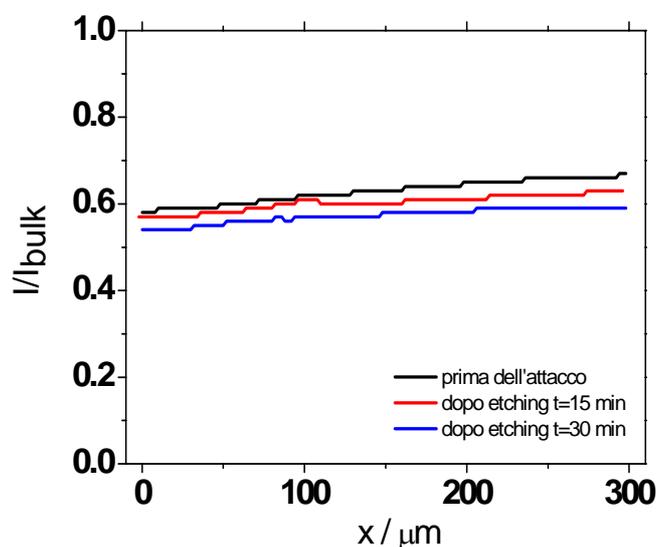


Fig. 4.18. Scansioni Lineari SECM ottenute prima (curva nera) e dopo attacco acido per tempi di 15 minuti (curva rossa) e di 30 minuti (curva blu) su un campione avente spessore di allumina di 250 nm.

Dalla **Fig. 4.19** si osserva che i profili corrente / distanza non vengono modificati dall'azione degli H^+ prodotti al microelettrodo, mostrando in tutti i casi responsi di feedback negativo costanti in un intervallo di $300\ \mu m$ rispetto al punto medio nel quale era stato posizionato il microelettrodo. Questi risultati indicano che il film di allumina risulta stabile in ambiente acido, come aspettato sulla base della natura chimica dell'allumina. È stato inoltre possibile escludere che l'azione meccanica dei gas prodotti in prossimità del substrato possa danneggiare il film di Al_2O_3 .

Resistenza ad Attacco Basico

Un diverso comportamento è stato osservato quando i campioni sono stati sottoposti all'attacco basico. È noto, infatti, che l'allumina reagisce con lo ione OH^- in ambiente alcalino secondo la reazione **(4.6)**, per dar luogo allo ione alluminato (AlO_2^-) solubile [20].



La formazione dello ione alluminato comporta la dissoluzione del film di allumina, e conseguentemente, l'esposizione del film di Pt sottostante alla soluzione elettrolitica.

La procedura di attacco basico è stata eseguita impiegando i parametri riportati in **Tab. 4.2** e tempi di elettrolisi compresi tra 1 e 240 minuti, in dipendenza dello spessore di allumina del campione studiato. Successivamente, dopo ogni periodo di elettrolisi, nel punto stesso in cui veniva eseguita l'operazione di etching, sono state registrate delle curve d'approccio in modalità feedback, seguite da scansioni lineari (vedi **Fig. 4.19**).

La **Fig. 4.19-A** mostra una serie di curve d'approccio ottenute prima e dopo l'attacco basico su un campione di Pt/ Al_2O_3 con allumina di spessore $250\ nm$ per diversi tempi di elettrolisi. Dalla figura si osserva che, dopo l'etching basico, il responso di feedback da negativo diventa positivo, anche se la forma della curva d'approccio dipende dal tempo utilizzato nella fase di etching. La transizione da feedback negativo a positivo è chiaramente dovuta al fatto che la parte isolante di allumina veniva solubilizzata, lasciando esposto il film conduttivo di platino. La dimensione delle regioni scoperte venivano valutate sulla base delle scansioni lineari come quelle mostrate in **Fig. 4.19-B**, che si riferiscono a tre zone sottoposte ad etching basico per tempi di elettrolisi differenti. Nel caso specifico cui si riferiscono le scansioni mostrate in figura, le dimensioni degli spot sono di 20 , 180 e $250\ \mu m$ per tempi di elettrolisi di 20 , 25 e 40 minuti.

È da sottolineare che la dimensione minima del disco di platino scoperto non era comunque maggiore di quella del parametro RG, in quanto è quest'ultimo parametro che determina il microvolume all'interno del quale la concentrazione dello ione OH^- raggiunge valori sufficientemente elevati.

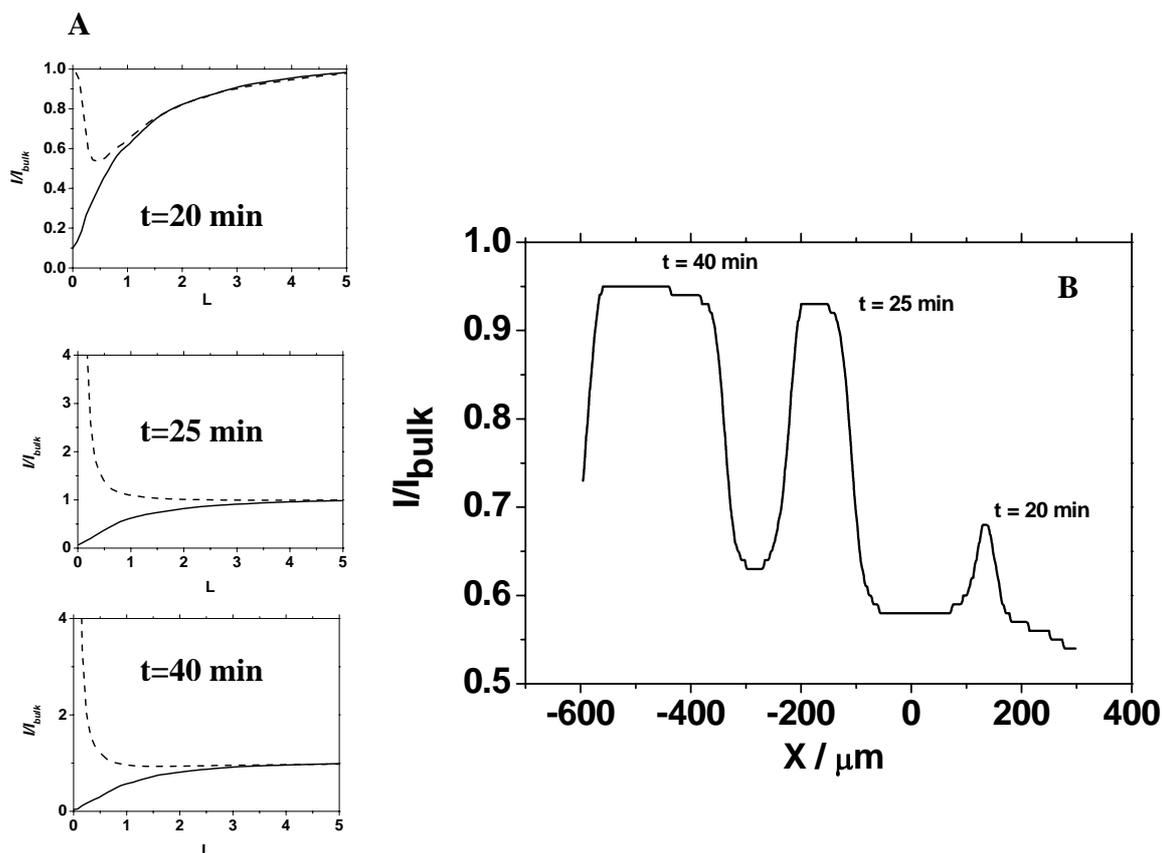


Fig.4.19. Curve d'approccio registrate prima (—) e dopo (---) attacco basico per tempi di elettrolisi di 20,25 e 40 minuti. Corrispondenti scansioni lineari SECM su un campione $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con spessore di allumina di 250 nm.

Un'ulteriore aspetto di rilievo, riguarda la forma delle curve d'approccio con comportamento di feedback misto (vedi **Fig. 4.19-A**) per $t=20$ min. Questo tipo di comportamento è stato già studiato in letteratura, ed è stato attribuito alle dimensioni relativamente piccole del substrato conduttore rispetto a quelle del microelettrodo. Tuttavia, per i campioni considerati in questo studio, la forma della curva d'approccio poteva anche essere influenzata dal fatto che le regioni conduttive prodotte sono recesse di un valore pari allo spessore di allumina che caratterizza il substrato. Questo aspetto è stato

studiato in dettaglio in questa tesi, utilizzando un metodo di simulazione digitale che verrà discusso nel **Cap.5**.

Studi simili a quelli descritti per il campione Pt/Al₂O₃ con spessore di allumina di 250 nm, sono stati condotti su altri campioni con spessori di allumina di 50, 100, 500 e 1000 μm. La **Fig. 4.20** mostra tipiche scansioni lineari ottenute per i campioni Pt/Al₂O₃¹⁰⁰(A) e Pt/Al₂O₃¹⁰⁰⁰ (B) dopo l'attacco basico a tempi di elettrolisi di 12 e 240 minuti

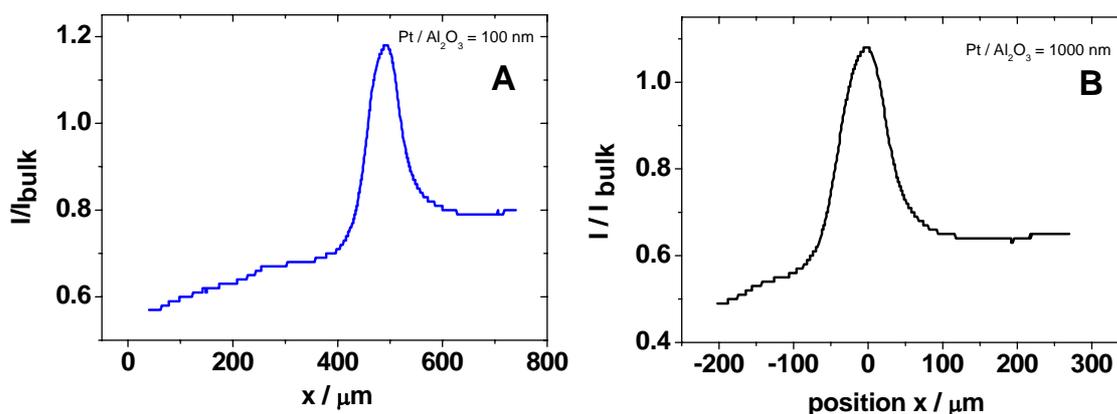


Fig. 4.20. Scansioni Lineari SECM di etching basico su un campione Pt/Al₂O₃¹⁰⁰ (A) e Pt/Al₂O₃¹⁰⁰⁰ (B) per tempi di elettrolisi di 12e 240 minuti, rispettivamente

Come era da aspettarsi, i campioni di Pt/Al₂O₃ con spessori di allumina maggiori richiedevano tempi più lunghi per realizzare zone conduttive di platino di dimensioni simili. La **Fig. 4.21** mostra i tempi richiesti per i vari campioni Pt/Al₂O₃ per ottenere uno spot di platino di dimensioni di 100 μm di raggio.

Dalla **Fig. 4.21** si osserva che lungo il tratto iniziale c'è una corrispondenza lineare (R=0.995) tra lo spessore del film di allumina ed il tempo. Ciò indica che la cinetica di attacco basico è costante. Limitatamente al tratto iniziale, è stato determinato un valore della velocità di dissoluzione del film di allumina, dato dalla pendenza della retta che risulta essere di 8.4 ± 0.4 nm/s.

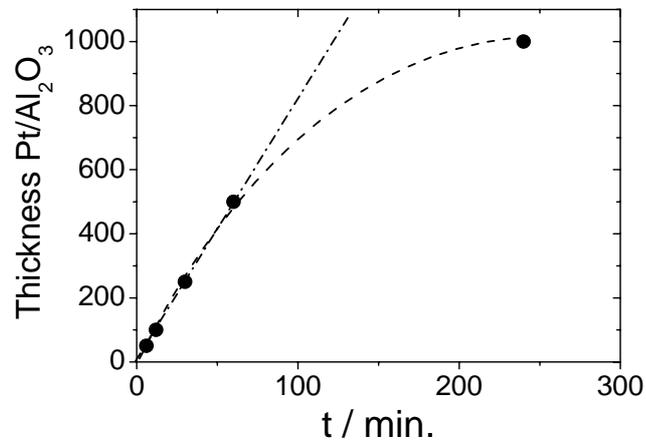


Fig. 4.21. Spessore del film di allumina vs. tempo di elettrolisi

La costanza della cinetica di dissoluzione, da un punto di vista fisico, può essere spiegata ammettendo che le caratteristiche strutturali del film di allumina, fino a 500 nm sono simili. A spessori superiori lo strato di allumina è strutturalmente più compatto e quindi più difficilmente aggredito.

Applicazioni. Pt/Al₂O₃ come sensori voltammetrici.

Lo studio precedente ha dimostrato che i campioni di Pt/Al₂O₃ sono costituiti da un film di Pt ricoperto da un film di allumina che si comporta come una membrana inorganica con porosità di dimensioni micro o sub micrometriche. Conseguentemente, da un punto di vista elettrochimico, tali sistemi possono comportarsi da ensemble di micro – nanoelettrodi di Pt che possono essere pertanto impiegati in campo elettroanalitico come sensori voltammetrici per la determinazione di specie redox presenti in soluzione.

Le prestazioni di tali sistemi come sensori elettrochimici sono state verificate studiando il comportamento voltammetrico di mediatori redox, sia carichi che neutri, in soluzioni acquose, non acquose e in liquidi ionici.

Lo studio voltammetrico è stato condotto impiegando la cella elettrochimica nella configurazione sperimentale descritta precedentemente (**Fig. 4.11**).

Impiego in solventi acquosi

La **Fig. 4.22** mostra tipici voltammogrammi ciclici registrati a basse velocità di scansione impiegando come elettrodi lavorati i campioni di Pt/Al₂O₃ aventi spessori di allumina di 50 nm (Pt/Al₂O₃⁵⁰), 100 nm (Pt/Al₂O₃¹⁰⁰), 250 nm (Pt/Al₂O₃²⁵⁰), 500 nm (Pt/Al₂O₃⁵⁰⁰) e 1 μm (Pt/Al₂O₃¹⁰⁰⁰), in soluzioni acquose contenenti i seguenti mediatori redox: Ru(NH₃)₆Cl₃, K₄Fe(CN)₆, K₃IrCl₆, K₃Fe(CN)₆ in soluzioni acquose.

Dalla figura si evince che, indipendentemente dallo spessore di allumina, e per ogni mediatore redox impiegato, il responso voltammetrico assume una forma sigmoideale, caratteristica dei microelettrodi operanti in condizioni di stato stazionario, come dimostrano anche i voltammogrammi negli inserti di **Fig. 4.22**, registrati per confronto con un microelettrodo a disco di Pt di raggio 12.5 μm (Pt_{disk}^{12.5μm}).

Dalla **Tab. 4.3** si può notare che i potenziali E_{1/2} e il parametro di Tomes ottenuti con i vari campioni di Pt/Al₂O₃, sono generalmente vicini ai valori determinati con il microdisco di Pt di 12.5 μm di raggio (vedi inserto in **Fig. 4.22**). Inoltre, le densità di corrente ottenute dal rapporto tra la corrente limite e la superficie totale del campione bagnata dalla soluzione diminuisce all'aumentare dello spessore di allumina. Tale comportamento, osservato per tutti i campioni e per ogni mediatore redox considerato, e

riportato in **Tab. 4.3**, indica che all'aumentare dello spessore di allumina diminuisce il numero di siti attivi di platino, in accordo con i risultati ottenuti precedentemente (p.105-106)

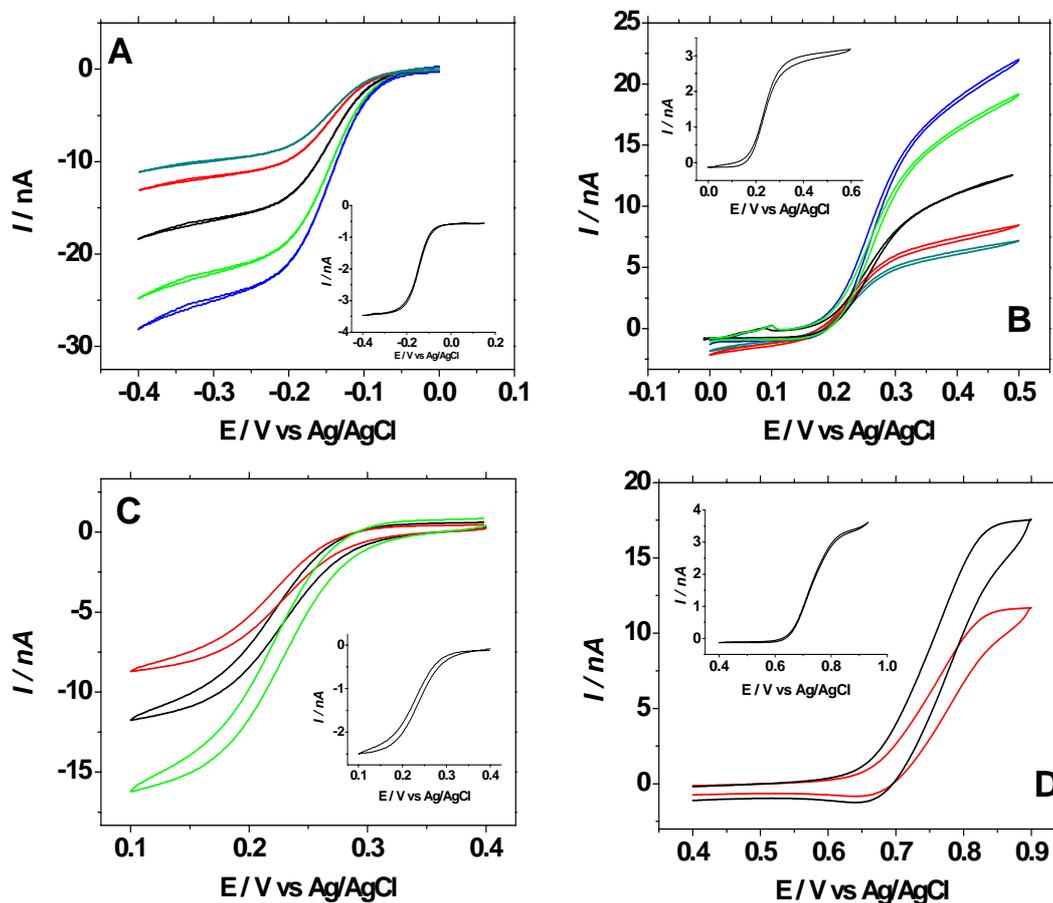


Fig. 4.22. Tipici voltammogrammi ciclici ottenuti impiegando Pt/Al_2O_3 con spessori di allumina di **50 nm**, **100 nm**, **250 nm**, **500 nm** e **1000 nm** in soluzioni contenenti $1mM Ru(NH_3)_6Cl_3 + 0.1 M KCl$ (A), $1mM K_4Fe(CN)_6 + 0.1 M KCl$ (B), $1mM K_3IrCl_6 + 0.1 M KNO_3$ (C), $1mM K_3Fe(CN)_6 + 0.1 M KCl$ (D).. Velocità di scansione di $5 mV s^{-1}$

Negli inserti, il corrispondente voltammogramma registrato con un microelettrodo di Pt avente $12.5 \mu m$ di raggio.

Redox Mediator	Electrodes	I_{ss} / nA	Densità di	$E_{1/2}$ / mV	$(E_{3/4}-E_{1/4})$ /mV
			corrente / nA cm ⁻² (A=0.13)		
Ru(NH₃)₆³⁺	Pt _{disk} ^{12.5 μm}	3.5 ± 0.1	-	-148 ± 2	57 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ⁵⁰	23.9 ± 1.3	183.8 ± 9.7	-145 ± 2	58 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ¹⁰⁰	21.4 ± 1.0	164.6 ± 7.7	-148 ± 2	59 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ²⁵⁰	15.6 ± 0.3	120.0 ± 2.3	-147 ± 2	58 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ⁵⁰⁰	10.2 ± 0.2	78.4 ± 1.5	-146 ± 2	58 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ¹⁰⁰⁰⁰	8.7 ± 0.3	66.9 ± 2.3	-146 ± 2	60 ± 2
Fe(CN)₆⁴⁻	Pt _{disk} ^{12.5 μm}	3.0 ± 0.2	-	236 ± 3	59 ± 3
	Pt/Al ₂ O ₃ ⁵⁰	20.1 ± 0.9	154.6 ± 6.9	234 ± 3	58 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ¹⁰⁰	18.9 ± 0.8	144.6 ± 6.1	238 ± 3	60 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ²⁵⁰	13.1 ± 0.6	100.7 ± 4.6	233 ± 3	61 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ⁵⁰⁰	9.5 ± 0.4	73.0 ± 3.1	232 ± 3	58 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ¹⁰⁰⁰⁰	7.3 ± 0.3	56.1 ± 2.3	235 ± 3	64 ± 4
Fe(CN)₆³⁻	Pt _{disk} ^{12.5 μm}	2.9 ± 0.2	-	237 ± 3	58 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ¹⁰⁰	17.3 ± 0.8	133.1 ± 6.1	239 ± 3	59 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ²⁵⁰	12.7 ± 0.6	97.7 ± 4.6	235 ± 3	60 ± 3
	Pt/Al ₂ O ₃ ⁵⁰⁰	9.8 ± 0.4	75.4 ± 3.1	231 ± 3	62 ± 3
IrCl₆³⁻	Pt _{disk} ^{12.5 μm}	4.3 ± 0.3	-	734 ± 3	58 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ²⁵⁰	19.1 ± 0.9	146.9 ± 6.9	735 ± 3	61 ± 2
	Pt/Al ₂ O ₃ ⁵⁰⁰	12.4 ± 0.5	95.4 ± 3.8	731 ± 3	63 ± 3

Tab. 4.3. Parametri voltammetrici relativi all'elaborazione dei voltammogrammi di **Fig.4.24**

La relazione esistente tra corrente limite e spessore del film di allumina è mostrata in **Fig. 4.23**), da cui si evince che non esiste una relazione lineare

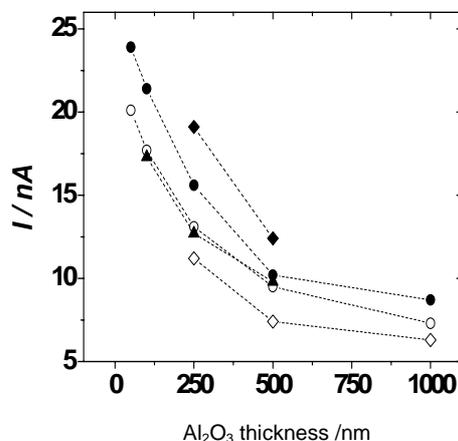


Fig. 4.23. *Andamento della corrente vs lo spessore di allumina per i diversi mediatori impiegati: ● 1Ru(NH₃)₆Cl₃; ○ K₄Fe(CN)₆; ◆ K₃IrCl₆; ▲ K₃Fe(CN)₆.*

L'effetto della velocità di scansione sui responsi voltammetrici è stato studiato utilizzando un campione di Pt/Al₂O₃ con spessore di allumina di 100 nm in una soluzione 1mM di K₄Fe(CN)₆. In **Fig.4.24-A** è riportata una serie di voltammogrammi ciclici registrati impiegando velocità di scansione comprese tra 5 e 500 mV/s. Dalla **Fig.4.24-A** si osserva che l'aumento della velocità di scansione non comporta cambiamenti nella forma sigmoideale dei voltammogrammi e la corrente di stato stazionario rimane essenzialmente costante come mostrato in **Tab. 4.4**. Questa circostanza suggerisce che i profili diffusivi di ciascun microelettrodo dell'ensemble, in accordo con quanto ipotizzato e verificato precedenza. L'effetto della velocità di scansione, tuttavia, si osserva sulla componente capacitiva della corrente, che aumenta in modo significativo all'aumentare della velocità di scansione. Questa esperienza suggerisce pertanto l'impiego di tali sistemi a basse velocità di scansione.

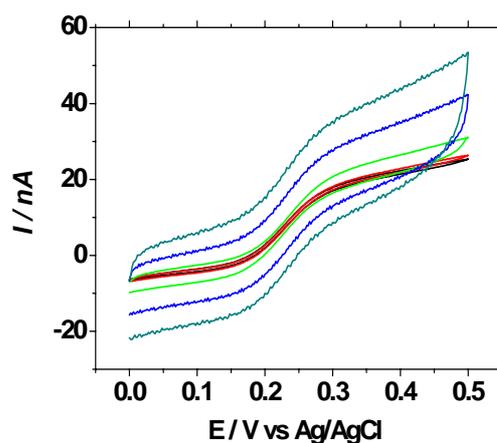
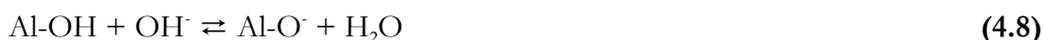


Fig. 4.24. Voltammogrammi ciclici registrati a diverse velocità di scansione: 5, 10, 50, 200, 500 mV s^{-1} . in una soluzione contenente 1 mM $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$ + 0.1 M KCl impiegando un campione Pt/ Al_2O_3 avente uno spessore di allumina di 100 nm

$v / \text{mV s}^{-1}$	I / nA	$J / \text{nA cm}^{-2}$
5	144.6 ± 6.1	18.8 ± 0.8
10	146.9 ± 6.9	19.1 ± 0.9
20	155.3 ± 3.8	20.2 ± 0.5
50	154.6 ± 6.1	20.4 ± 0.8
100	157.7 ± 7.7	20.1 ± 1.0
200	162.3 ± 8.4	20.5 ± 1.1
500	162.3 ± 10.0	21.1 ± 1.3

Tab. 4.4. Valori di corrente, e densità di corrente di stato stazionario ottenuti per diverse velocità di scansione

Un altro aspetto studiato, legato alle proprietà chimiche dell'allumina, è stato il comportamento dei campioni di Pt/Al₂O₃ in soluzioni acquose a diverso pH. Dalla letteratura, è noto che l'allumina amorfa, a seconda del pH, presenta sulla superficie gruppi carichi positivamente o negativamente, a causa dell'instaurarsi dei seguenti equilibri acido base (4.7) e (4.8).[19]



Il punto di carica zero dell'allumina (PZC) a 25°C è pH=7.7 [21].

Pertanto, i pori dell'allumina risultano carichi in dipendenza del pH della soluzione. E ciò può influire sui fenomeni di trasporto di massa di specie elettroattive ioniche. L'effetto del pH delle soluzioni sui responsi voltammetrici dei film di Pt/Al₂O₃ è stato studiato utilizzando Fe(CN)₆³⁻, una specie redox carica negativamente. Tale specie è stata presa in considerazione in quanto uno studio preliminare eseguito con un microelettrodo di platino 12.5 µm di raggio in soluzioni a diverso pH indicava che la specie Fe(CN)₆³⁻ era sufficientemente stabile come è chiaramente evidente dai voltammogrammi di stato stazionario e i parametri voltammetrici riportati in **Fig. 4.24** e **Tab. 4.5**, rispettivamente.

In **Fig. 4.25-B** sono riportati i voltammogrammi ciclici registrati impiegando un campione di Pt/Al₂O₃²⁵⁰, nelle stesse condizioni di **Fig.4.24-A**. Anche per il sistema Pt/Al₂O₃ i voltammogrammi ottenuti presentano la forma sigmoideale aspettata. Tuttavia, la corrente di stato stazionario risulta influenzata dal pH della soluzione. In particolare, come è mostrato nelle **Fig. 4.25-C** e nella **Tab. 4.5**, la corrente aumenta all'aumentare del pH della soluzione, fino a raggiungere valori costanti a pH>8. E' da osservare che il potenziale di semionda rimane essenzialmente costante. Tale comportamento può essere spiegato considerando che a pH<8.0 le pareti dei pori sono carichi positivamente per la presenza di gruppi Al-OH₂⁺. Questi, interagendo elettrostaticamente con Fe(CN)₆³⁻, limitano il trasporto degli ioni verso la superficie del platino sottostante al film di allumina, diminuendo il flusso della specie elettroattiva causando la conseguente diminuzione della corrente faradica. A pH vicini al PZC, come aspettato, la corrente risulta pressoché inalterata. (**Fig. 4.25-C**).

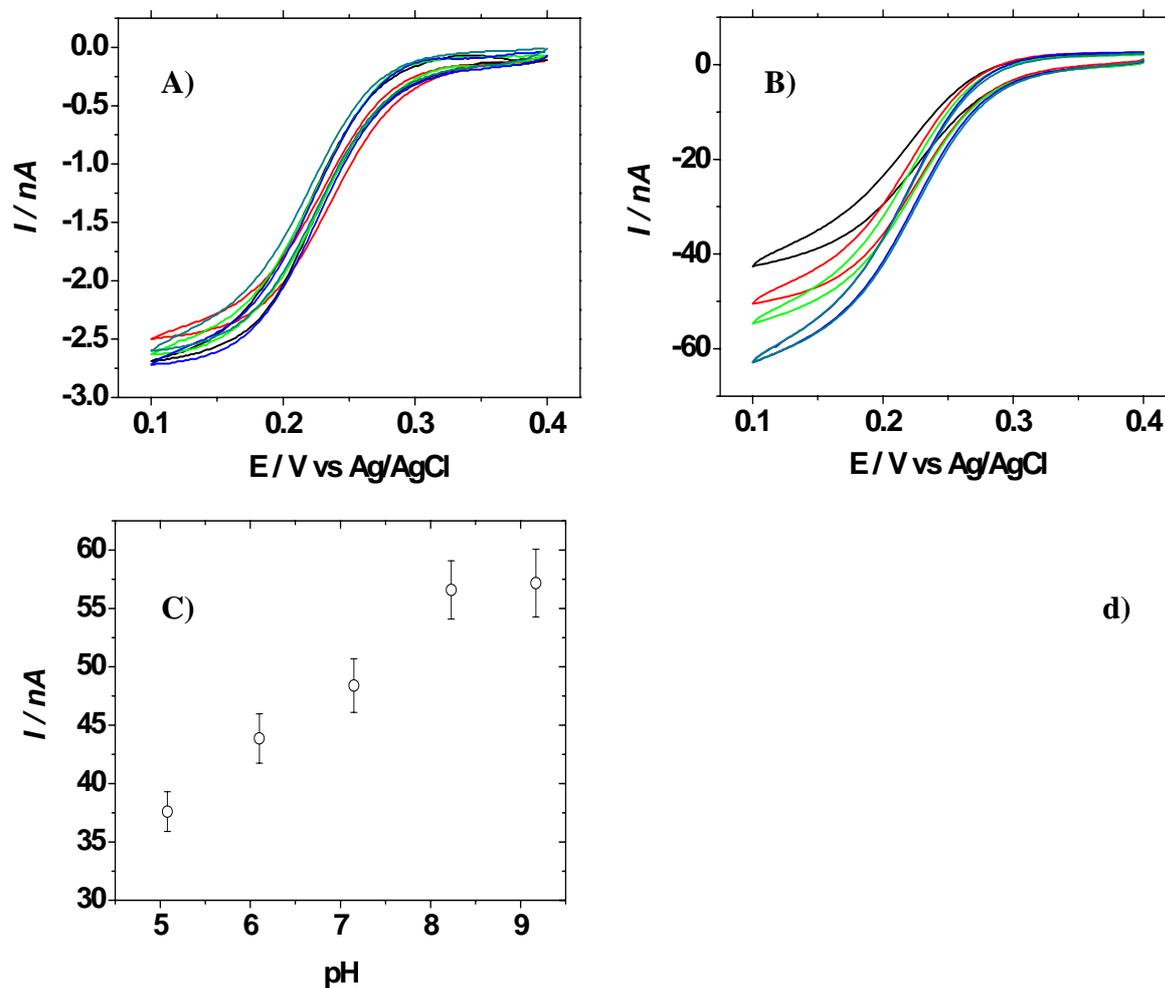


Fig. 4.25 Voltammogrammi ciclici registrati a 5 mV s^{-1} in una soluzione contenente $1 \text{ mM Fe(CN)}_6^{3-} + 0.1 \text{ M KCl}$ impiegando un microelettrodo di Pt avente $12.5 \mu m$ di raggio (a) e un campione di Pt/Al₂O₃ avente uno spessore di allumina di 250 nm (b). Fig. 4.6c: andamento della corrente di stato stazionario vs pH. Fig. 4.6d variazione di potenziale di semionda in funzione del pH

pH	$-I_{ss} / \text{nA}$	$E_{1/2} / \text{V}$	$-I_{ss} / \text{nA}$ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{250}$	Densità di corrente $/ \text{nA cm}^{-2}$ ($A=0.50 \text{ cm}^2$)	$E_{1/2} / \text{V}$ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{250}$
	Pt disk	Pt disk			
5.08	2.29 ± 0.2	0.234 ± 2	37.6 ± 1.7	75.2 ± 3.4	0.228 ± 0.002
6.10	2.52 ± 0.2	0.230 ± 2	43.8 ± 2.1	87.6 ± 4.2	0.228 ± 0.002
7.15	2.46 ± 0.2	0.230 ± 2	48.4 ± 2.3	96.8 ± 4.6	0.226 ± 0.002
8.23	2.50 ± 0.2	0.228 ± 2	56.6 ± 2.5	113.2 ± 5.0	0.226 ± 0.002
9.17	2.45 ± 0.2	0.228 ± 2	57.2 ± 2.9	114.4 ± 5.8	0.226 ± 0.002

Tab. 4.5. Parametri voltammetrici in funzione dei valori di pH per un microelettrodo e per un campione $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{250}$

Questi risultati pertanto che i sistemi $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ potrebbero essere impiegati per discriminare, in qualche misura, specie elettroattive che presentano cariche diverse.

Impiego di Pt/Al₂O₃ in solventi non acquosi e liquidi ionici.

Il comportamento voltammetrico dei sistemi Pt/Al₂O₃ è stato anche studiato in solventi organici e liquidi ionici, al fine di verificare la compatibilità dell'allumina con solventi in cui essa, a causa della sua natura idrofila, potrebbe presentare problemi di bagnabilità. I solventi considerati sono stati il DMSO e il triottilmetylphosphonio cloruro (TOMPC). Il DMSO è un classico solvente impiegato in indagini elettroanalitiche. Il TOMPC è un liquido ionico a temperatura ambiente (RTIL). Gli RTIL hanno recentemente trovato largo impiego in campo elettroanalitico in quanto consentono di superare problemi legati alla solubilità di composti idrofobici, scarsamente solubili in acqua [22]. La specie elettroattiva presa in considerazione è stato il ferrocene (Fc).

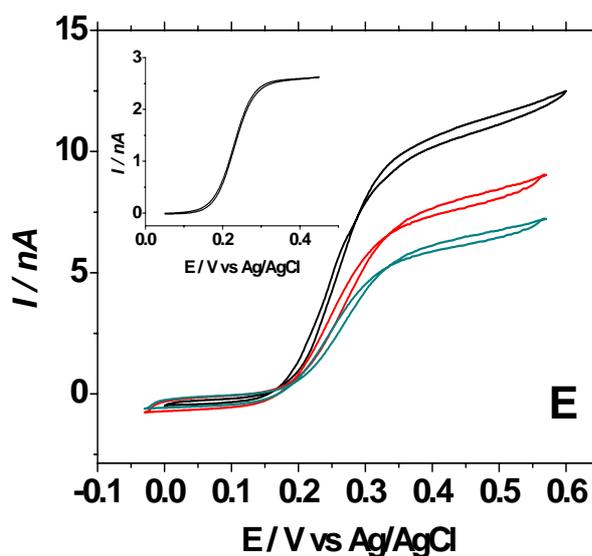


Fig. 4.26. Voltammogrammi ciclici registrati in 1mM Fc in DMSO + 0.1 M LiClO₄ per campioni di Pt/Al₂O₃²⁵⁰, Pt/Al₂O₃⁵⁰⁰, Pt/Al₂O₃¹⁰⁰⁰. velocità di scansione 10 mV s⁻¹.

La **Fig. 4.26** mostra tipici voltammogrammi ciclici registrati con i sistemi Pt/Al₂O₃ con allumina di spessore 250, 500 e 1000 nm, in una soluzione contenente 1 mM Fc in DMSO + 0.1 M LiClO₄ quale elettrolita di supporto. Anche in DMSO, come nelle soluzioni acquose, i voltammogrammi mostrano un andamento sigmoidale, e le correnti di stato stazionario dipendono dallo spessore di allumina del sistema Pt/Al₂O₃. I parametri voltammetrici che caratterizzano il processo elettrodico sono mostrati in **Tab. 4.6**. Dalla

tabella, è evidente che in tutti i casi, il parametro di Tómes è quello aspettato per un processo reversibile, i potenziali di semionda sono costanti e indipendenti dallo spessore del film di allumina e del tutto confrontabili con quelli ottenuti con un microelettrodo di platino (12.5 μm di raggio), riportati in **Tab. 4.6**.

Electrodes	I_{ss} / nA	Densità di		
		corrente / nA cm^{-2} ($A=0.13$)	$E_{1/2}$ / mV	$(E_{3/4}-E_{1/4})/mV$
Pt _{disk} ^{12.5 μm}	2.6 ± 0.1	-	230 ± 2	57 ± 2
Pt/ Al_2O_3 ²⁵⁰	11.2 ± 0.4	86.1 ± 3.1	248 ± 2	59 ± 2
Pt/ Al_2O_3 ⁵⁰⁰	7.4 ± 0.3	56.9 ± 2.3	245 ± 2	57 ± 2
Pt/ Al_2O_3 ¹⁰⁰⁰⁰	6.3 ± 0.2	48.4 ± 1.5	241 ± 2	58 ± 2

Tab. 4.6 Parametri voltammetrici di Fc in DMSO.

Un comportamento voltammetrico dei sistemi Pt/ Al_2O_3 diverso da quelli visti finora è stato osservato nel liquido ionico TOMPC.

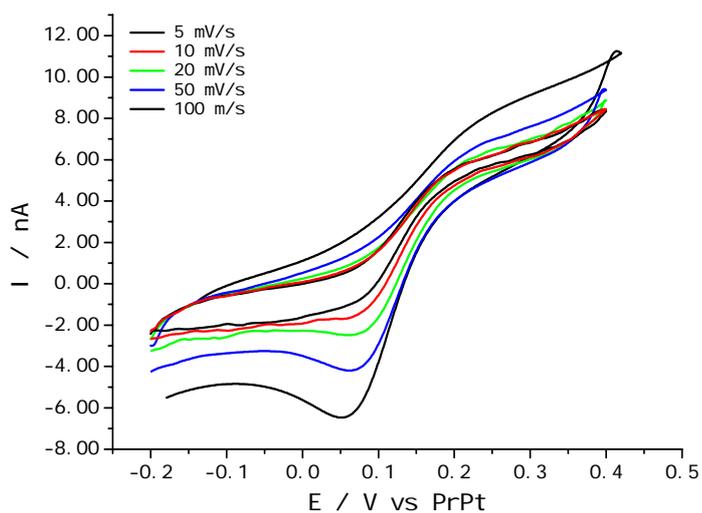


Fig. 4.27 Voltammogrammi ciclici ottenuti a diverse velocità di scansione in una soluzione Fc in TOMPC impiegando Pt/ Al_2O_3 ⁵⁰⁰ quale elettrodo lavorante.

Infatti, come mostrato in **Fig. 4.27**, i voltammogrammi ciclici registrati a diverse velocità di scansione in una soluzione di Fc in TOMPC con un campione Pt/Al₂O₃⁵⁰⁰, presentano andamenti diversi a quelli visti in ambiente acquoso e DMSO. In particolare, nella scansione anodica, il voltammogramma assume la forma sigmoideale che indica il prevalere della diffusione radiale. Nella scansione catodica, invece, il voltammogramma assume una forma a picco che suggerisce il prevalere di una condizione diffusiva planare. È da sottolineare che, tale comportamento, non è legato alla natura chimica del materiale elettrodico impiegato. Infatti voltammogrammi simili a quelli riportati in **Fig. 4.27** sono stati registrati con un microelettrodo di platino (12.5 μm di raggio) nelle stesse condizioni sperimentali (**Fig. 4.28**).

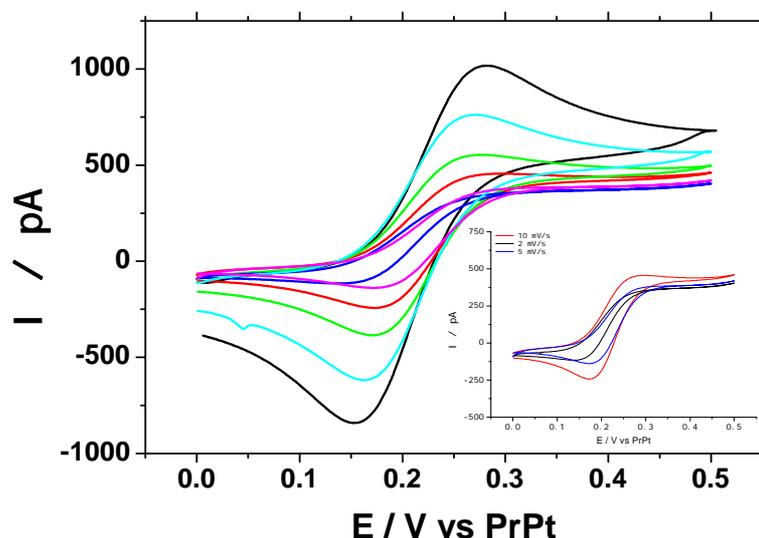


Fig. 4.28. Voltammogrammi ciclici registrati con un microelettrodo Pt 12.5 μm in una soluzione contenente Fc in TOMPC. Velocità di scansione: 2 (blu), 5 (magenta), 10 (rossa), 20 (verde), 50 (azzurro), 100 (nera) mV s⁻¹. Insetto: Particolare di curve registrate a 2 (nera), 5 (blu) e 10 (rossa) mV s⁻¹.

In quest'ultimo caso, tuttavia, nella scansione anodica il voltammogramma presenta un picco ben evidente per $v > 5 \text{ mV s}^{-1}$. Questi risultati possono essere spiegati in parte considerando che il TOMPC, essendo caratterizzato da un'elevata viscosità [23], provoca, sulla base dell'equazione Stokes-Einstein [24] una diminuzione del coefficiente di diffusione sia del Fc che del Fc⁺.

Questa circostanza spiega, infatti, la transizione da condizioni di diffusione prevalentemente radiale a bassa velocità di scansione, a condizioni di diffusione mista, nel caso di Pt/Al₂O₃, a prevalentemente planare nel caso di microelettrodo di Pt, all'aumentare della velocità di scansione. Il prevalere del contributo planare con il microelettrodo di Pt è dovuto alle sue maggiori dimensioni, rispetto a quelle dei singoli microelettrodi dell'ensemble del Pt/Al₂O₃.

Impiego di Pt/Al₂O₃. in soluzioni micellari.

Un altro settore di interesse elettroanalitico è quello rappresentato da soluzioni micellari, che sono costituite da specie supramolecolari di dimensioni elevate che possono essere rese elettroattive, impiegando una specie redox capace di inglobarsi all'interno della micella stessa.

In generale, le micelle vengono formate quando molecole di tensioattivi, presenti in una soluzione acquosa, raggiungono una concentrazione appropriata, detta concentrazione critica micellare (CMC) [25]. Infatti, in soluzioni diluite, i tensioattivi sono presenti sotto forma di monomeri. Dopo il raggiungimento della CMC, iniziano a formarsi aggregati molecolari generalmente di forma sferica, dette appunto micelle. [26].

Specie non solubili o poco solubili in acqua, ma che interagiscono con la fase idrofobica della struttura organizzata delle micelle, possono subire processi elettrodici che coinvolgono reazioni cosiddette di entrata-uscita della specie elettroattiva nell'aggregato molecolare [27].

Dalla Letteratura è noto che il sodio dodecil solfato (SDS), un tensioattivo anionico, è capace di aggregarsi in strutture micellari a geometria sferica. In particolare, per concentrazioni 0.1 M di SDS, il raggio idrodinamico della micella di 20.3 Å [26]. Poiché ogni aggregato micellare di SDS interagisce con una singola molecola di ferrocene, è possibile ottenere degli aggregati micellari elettroattivi (Fc-SDS), aventi dimensioni pari al raggio della micella. Lo studio condotto con i sistemi Pt/Al₂O₃ nelle soluzioni micellari, oltre che fornire informazioni sulla loro compatibilità con questi sistemi, poteva dare indicazioni sulla capacità selettiva dell'allumina per specie redox caratterizzate da dimensioni diverse. Infatti, le micelle sono caratterizzate da raggi idrodinamici 4-5 volte maggiori delle altre specie elettroattive impiegate in precedenza.

La Fig. 4.29 mostra tipici voltammogrammi ciclici registrati alla velocità di scansione di 5 mV s^{-1} in una soluzione contenente $1 \text{ mM Fc} + 0.1 \text{ M SDS} + 0.1 \text{ M NaCl}$ impiegando un campione di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{1000}$ (curva nera) e per confronto un microelettrodo di platino di μm di raggio. In tale studio, l'elettrodo di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aveva uno spessore di allumina di $1 \mu\text{m}$.

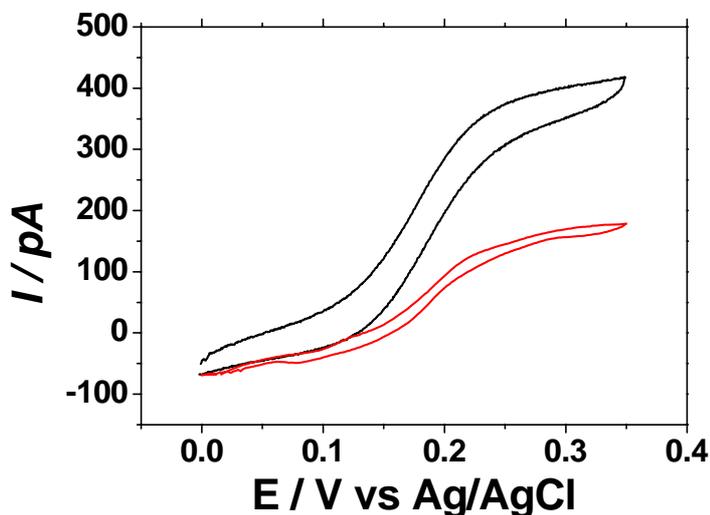


Fig. 4.29. Voltammogrammi ciclici in $1 \text{ mM Fc} + 0.1 \text{ M SDS} + 0.5 \text{ M NaCl}$ registrati con un microelettrodo di Pt (curva rossa) e con un campione $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{1000}$ (curva nera). Velocità di scansione 5 mV s^{-1} .

Redox mediator	$J / 10^{-5} / \text{nA cm}^2$ (area= $4.90 \cdot 10^{-6}$ cm^2) Pt disk	Density current / nA cm^{-2} $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{1000}$	$J \text{ Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{1000} /$ $J_{\text{Pt disk}} / 10^{-5}$
* $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	7.14	66.91	9.37
* $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	6.12	56.13	9.17
**Fc	5.31	48.45	8.55
Fc/SDS	0.24	0.54	2.25

* in H_2O ; ** in DMSO .

Tab. 4.7 Valori di densità di corrente di stato stazionario registrati mediante voltammetria ciclica per un microelettrodo di Pt e un campione $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{1000}$ in soluzioni contenenti diversi mediatori redox.

Sulla base della corrente limite registrata al microelettrodo di platino, utilizzando l'equazione (2.27), è stato possibile determinare il coefficiente di diffusione dell'aggregato micellare che è risultato pari a $D_{\text{Fc-SDS}} = 3.11 \pm 0.35 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Questo suggerisce che il processo redox è da attribuire non alla singola molecola di Fc, peraltro scarsamente solubile in acqua, ma all'aggregato Fc-SDS. Al fine di rendere confrontabili i risultati ottenuti con i due diversi tipi di elettrodi e con quelli registrati per altre specie redox di dimensioni inferiori, le correnti limite di diffusione sono state normalizzate per la superficie del microelettrodo e per quella del campione bagnata dalla soluzione. I valori di densità di corrente (J) così ottenuti sono riportati in **Tab. 4.7**. Dai risultati riportati in tabella, si osserva che l'aggregato micellare (Fc-SDS) mostra valori di densità di corrente di circa 4-5 volte inferiori rispetto a quelli ottenuti con agli altri mediatori redox. Ciò è in accordo con un coefficiente di diffusione inferiore di circa un ordine di grandezza. Nella quarta colonna della **Tab 4.7** è stato inoltre riportato il rapporto tra la densità di corrente per il microelettrodo a disco e quella calcolata per il campione $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{1000}$. Dal confronto tra i diversi rapporti, si evince che, mentre per gli altri mediatori redox si ottengono valori generalmente simili, per quanto riguarda il Fc-SDS tale rapporto risulta di circa 4 volte inferiore.

Quest'ultimo risultato suggerisce che il $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{1000}$ è caratterizzato dalla presenza di un certo numero di pori di dimensioni inferiori, o comunque confrontabili, con quelle dell'aggregato micellare, che impediscono a quest'ultimo di superare la barriera di allumina

Impiego di Pt/Al₂O₃ come piattaforme per ensemble di elettrodi funzionalizzati.

Lo studio precedentemente svolto per visualizzare la porosità dell'allumina mediante deposizione di rame può essere esteso ad altri metalli, sia per confermare i risultati precedentemente ottenuti, sia per realizzare ensemble di micro – nanoelettrodi di materiali diversi dal platino. Questo apre la possibilità allo sviluppo di sensori voltammetrici basati su sistemi Pt/Al₂O₃ con specifiche proprietà elettrochimiche, legate alla natura della superficie metallica.

Tra i metalli considerati, il mercurio è un materiale elettrodico di interesse elettroanalitico in relazione la suo impiego nella determinazione di metalli in tracce mediante stripping anodico.

Seguendo una procedura simile a quella impiegata in precedenza per il rame, è stata verificata la possibilità di depositare Hg su Pt/Al₂O₃.

La **Fig. 4.30** mostra un tipico voltammogramma ciclico ottenuto in una soluzione contenente 5mM Hg₂Cl₂ + 0.1 M KNO₃ in HNO₃ (pH=1) impiegando un campione di Pt/Al₂O₃ (spessore di allumina = 500 nm) quale elettrodo lavorante. Un filo di Pt è stato utilizzato quale pseudo riferimento (PrPt). Il voltammogramma registrato, simile a quello già descritto nella deposizione di rame, è quello tipico processi di nucleazione e stripping di un metallo alla superficie di un microelettrodo e array di microelettrodi i cui profili di diffusione sono completamente separati.

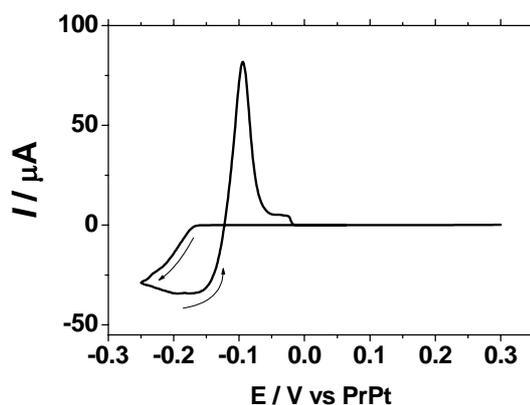


Fig. 4.30. Voltammogramma Ciclico ottenuto in una soluzione 5mM Hg₂Cl₂ + 0.1 M KNO₃ in HNO₃ (pH=1) impiegando un campione di Pt/Al₂O₃⁵⁰⁰ quale elettrodo lavorante

Il decorrere di tale nucleazione e crescita di singoli nuclei in condizioni di diffusione emisferica è stato confermato da misure di tipo cronoamperometrico, condotte ad un potenziale costante di -0.2 V vs PrPt (**Fig. 4.31**) mostrano un comportamento tipico della nucleazione di un singolo nucleo, come già osservato precedentemente.

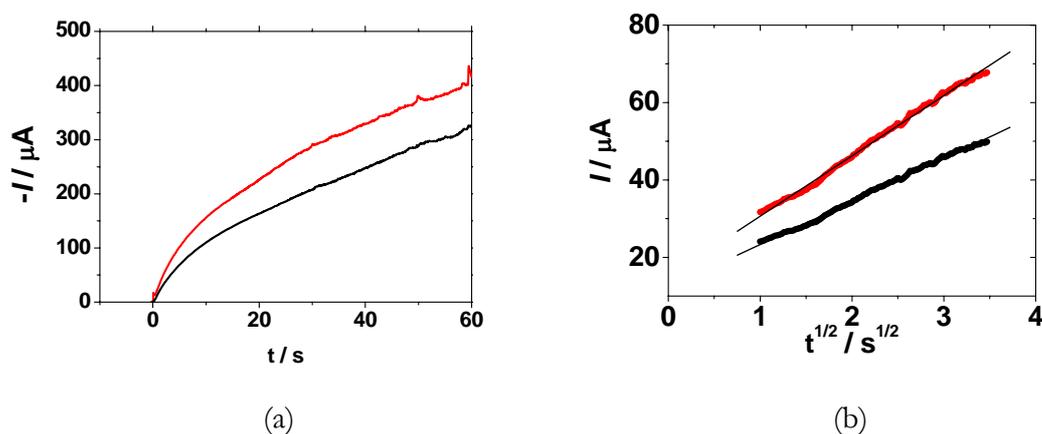


Fig. 4.31. a) Cronoamperometrie ottenute in Hg_2Cl_2 con $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{250}$ (curva rossa) e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{500}$ (curva nera). b) Corrispondente analisi dei transienti

In **Fig. 4.31** sono riportati tipici cronoamperogrammi e l'analisi dei transienti di I vs $t^{1/2}$ per due sistemi $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con spessore di allumina 250 e 500 nm.

Applicando la procedura descritta nel paragrafo precedente, e sulla base dei voltammogrammi di stato stazionario registrati in una soluzione contenente 1mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, è stata determinata la densità dei nuclei e la dimensione media dei pori dei campioni di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ impiegati. I risultati ottenuti sono stati raccolti in **Tab. 4.6**. La densità dei nuclei e il raggio medio dei pori così calcolati risultano essere congruenti con quelli riportati in precedenza per i depositi di rame.

Un'altra applicazione di modifica dei sistemi $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha riguardato l'elettrodeposizione di platino per ottenere superfici porose, caratterizzate da un'elevata attività catalitica. Elettrodi di platino poroso, infatti, possono essere particolarmente utili nello studio di processi di elettroossidazione di piccole molecole organiche, quali acido formico o H_2O_2 [28-29] il cui processo elettrodico dipende fortemente dal numero di siti attivi presenti sulla superficie del materiale catalitico.

L'elettrodeposizione di platino è stata condotta utilizzando acido esacloro platinico (HCPA) e i tipici transienti sono riportati in **Fig. 4.32**.

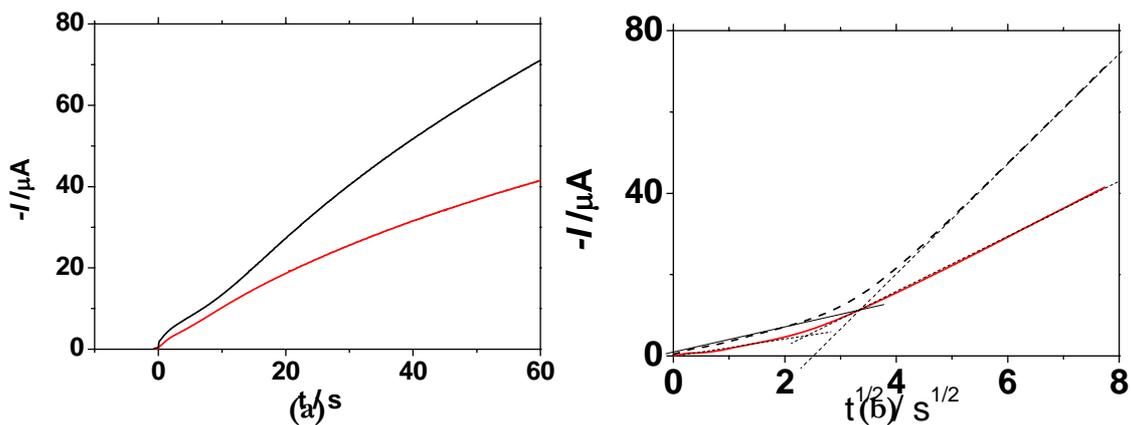


Fig. 4.32: a) Cronoamperometrie ottenute in HCPA con $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{250}$ (curva nera) e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{500}$ (curva rossa). b) Corrispondente analisi dei transienti

La forma dei transienti, in questo caso, non corrisponde a quella aspettata per la crescita di singoli nuclei in condizioni puramente diffusive. Infatti, l'analisi dei transienti in termini di I vs $t^{1/2}$ fornisce andamenti caratterizzati da tratti rettilinei che presentano diversa pendenza. Ciò è probabilmente dovuto al complesso meccanismo di riduzione dell'HCPA a Pt^0 che coinvolge almeno due reazioni di trasferimento di carica eterogeneo (4.11 e 4.12) e una reazione chimica di comproporzione (4.13), secondo lo schema di reazioni: [30]:



A causa della complessità delle reazioni coinvolte, non è stato possibile impiegare la procedura impiegata per Cu e Hg per stabilire la densità dei pori del campione di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e le loro dimensioni medie.

La forma e la struttura dei depositi di Hg e Pt ottenuti sui campioni di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ è stata studiata mediante tecniche di microscopia ottica, SEM e SECM. Per quanto riguarda i depositi di mercurio, data l'impossibilità di ottenere informazioni SEM dei depositi del metallo, legata alla natura del suo stato liquido, una serie di immagini sono state ottenute mediante microscopia ottica e SECM.

In **Fig. 4.33-A** è mostrata un'immagine ottenuta al microscopio ottico di una zona del campione contenente i depositi di Hg.

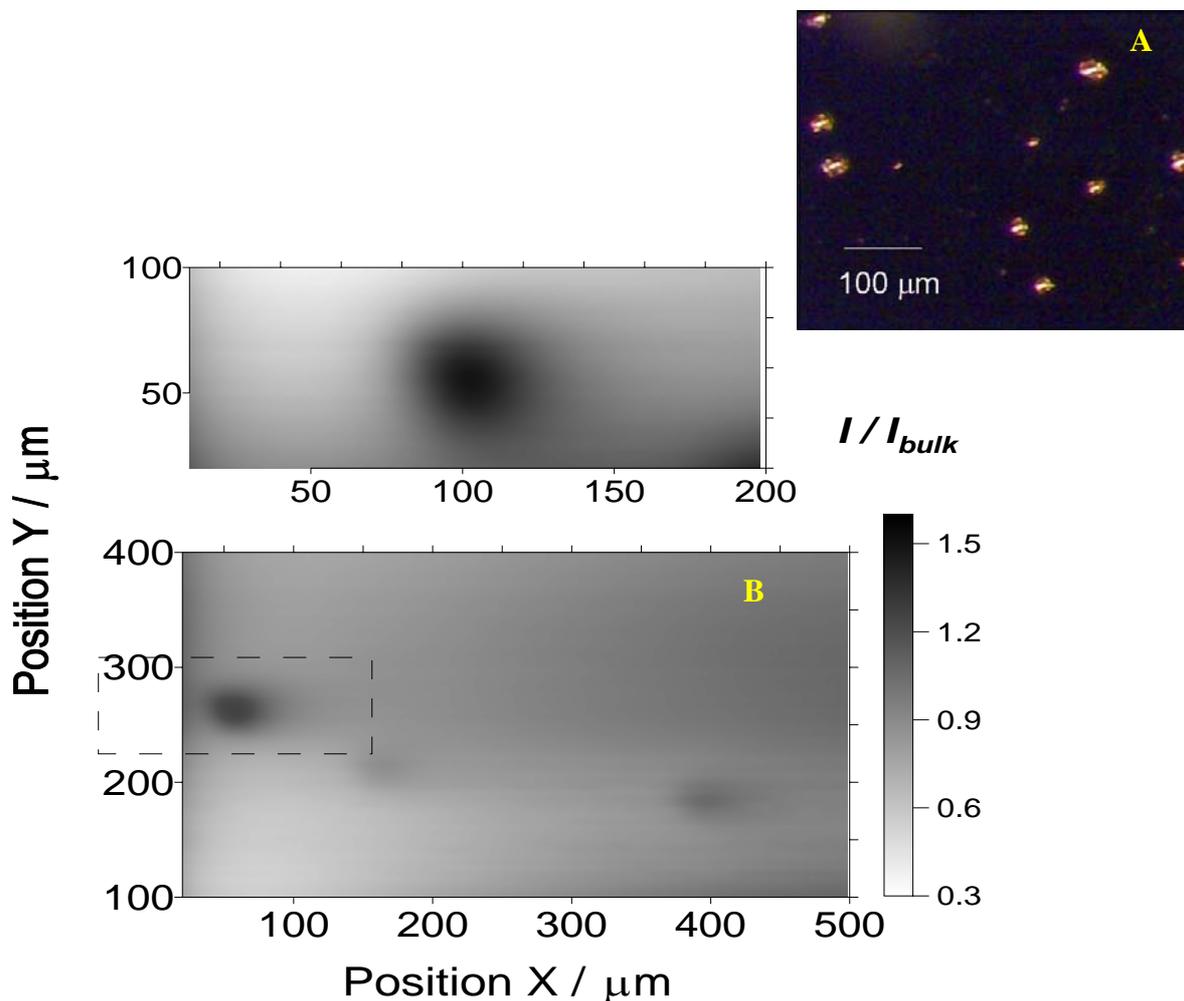


Fig. 4.33. (A) Immagine microscopio ottico di depositi di mercurio. (B) Immagine SECM e corrispondente dettaglio

Da essa, nonostante la non elevata risoluzione, è ben evidente la regolarità geometrica dei depositi di mercurio sulla superficie di allumina. Inoltre, gli spot presenti sulla superficie presentano dimensioni variabili. Le maggiori dimensioni di alcuni di questi spot suggeriscono che questi depositi sono probabilmente la conseguente aggregazione di più nuclei, mentre i depositi di minori dimensioni, potrebbero indicare la crescita indipendente originata da un singolo nucleo.

Le mappe riportate in **Fig. 4.33-B** mostrano immagini SECM registrate impiegando un elettrodo di Pt (12.5 μm di raggio ed RG=10) in una soluzione contenente $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$

1mM. Anche in queste immagini è evidente che la regolarità dei depositi. Inoltre, risulta evidente (**Fig. 4.33-D**) che la corrente di feedback positivo risulta sensibilmente maggiore rispetto a quanto ottenuto con i depositi di rame. Come aspettato, infatti, il mercurio, rispetto al rame, non è soggetto a fenomeni di passivazione. Va tuttavia considerato che proprio la natura liquida del mercurio influisce negativamente sull'aderenza dei depositi sulla superficie, che possono essere facilmente rimossi nei successivi lavaggi con acqua.

Dopo quelli di Hg, la consistenza, morfologia e reattività dei depositi di platino sono stati studiati mediante microscopia SEM e SECM. La **Fig. 4.34** riporta tipiche immagini SEM dei depositi di Pt ottenuti.

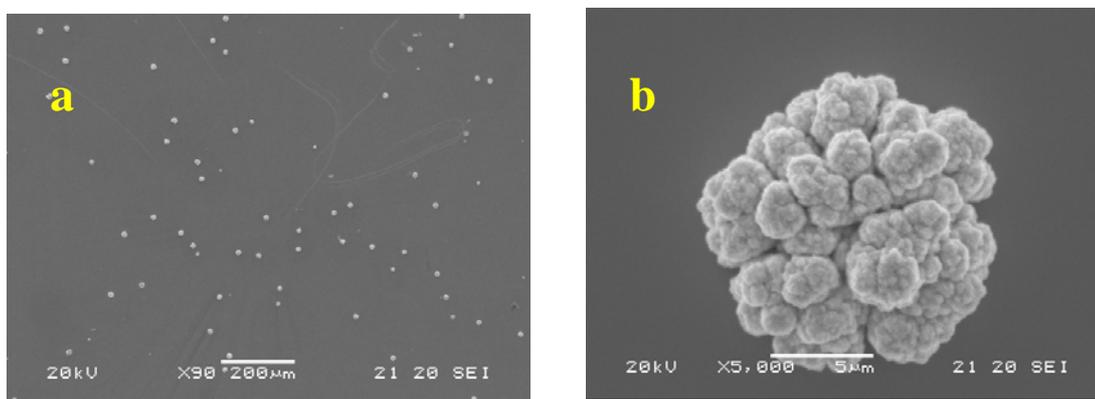


Fig 4.34:(a) Immagini SEM dei depositi di platino ottenuti su un campione Pt/Al₂O₃ da 500 nm, in 10 mM HCPA; (b) dettaglio

Le immagini confermano quanto già visto in precedenza per i depositi di Cu e Hg. Infatti, gli spot di Pt sono localizzati e distribuiti non uniformemente sulla superficie del campione. Rispetto a quelli di Cu, i depositi di Pt si differenziano perché sono caratterizzati da una forma a cavolfiore molto porosa, geometricamente definita di dimensioni di circa 15 µm. (vedi **Fig.4.34-b**).

La reattività degli spot è stata studiata mediante SECM, come mostrato in **Fig. 4.35**, senza polarizzare il substrato, impiegando un microelettrodo di Pt (12.5 µm di raggio ed RG=10) in una soluzione contenente Ru(NH₃)₆Cl₃ 1mM.

La **Fig. 4.35** mostra una tipica immagine SECM di una superficie di $300 \times 300 \mu\text{m}$ dei depositi di Pt elettrocristallizzati su un campione di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con uno spessore di allumina di 250 nm . Essa evidenzia la buona attività dei depositi in termini di segnale di feedback.

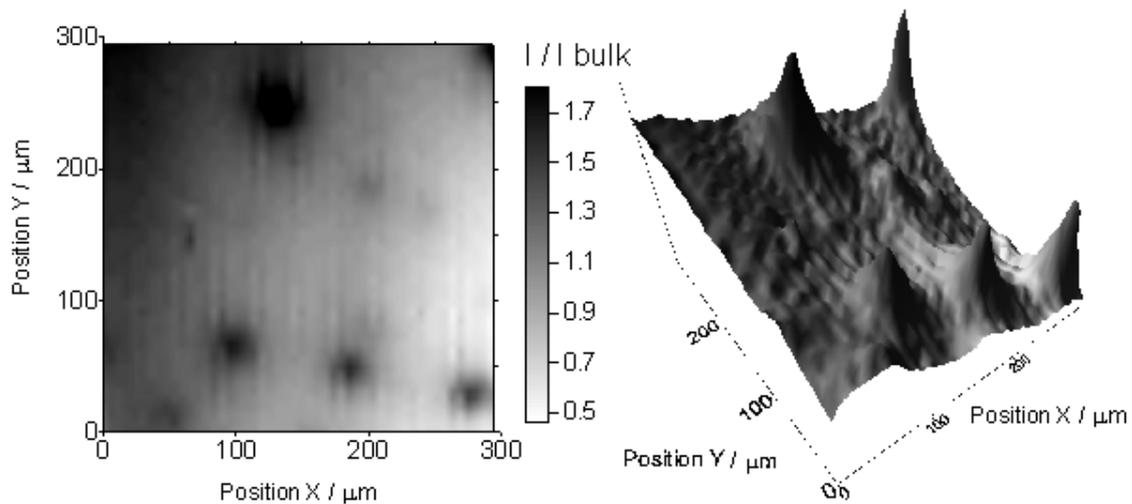


Fig. 4.35: Immagine SECM, dei depositi di Pt ottenuti per un tempo di deposizione di 2.5 minuti; campione $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 250 nm ; (b) visualizzazione 3D

Dalle immagini SEM, ottiche e SECM è stata determinata la densità dei siti attivi e riportata in **Tab. 4.8**. In questo confronto sono riportati anche i dati precedentemente ottenuti con il rame. Dalla **Tab. 4.8** è possibile osservare che i valori di N ottenuti mediante l'approccio cronoamperometrico sono in accordo tra loro e forniscono dimensioni dei singoli nuclei confrontabili. Si evince, inoltre, che a spessori di allumina maggiori, corrispondono densità di nuclei inferiori. Questa circostanza suggerisce che all'aumentare dello spessore del film di allumina, il numero dei canali capaci di consentire una connessione tra il metallo sottostante e la soluzione diminuisce.

I valori di N_{images} ottenuti con le varie tecniche di microscopia risultano più basse rispetto a quelli determinati per via cronoamperometrica. Queste circostanze possono essere spiegate considerando che gli spot elettrodepositati possono dar luogo a fenomeni di crescita che coinvolgono più nuclei, comportando ad una sottostima della densità di questi ultimi. Inoltre, la non omogenea distribuzione dei difetti nella superficie può portare a dati estrapolati non perfettamente corrispondenti alla realtà.

Electrodes	Ion deposition	N_{ch} x $10^4 / \text{cm}^{-2}$	N_{SECM} x $10^4 / \text{cm}^{-2}$	N_{images} x $10^4 / \text{cm}^{-2}$	a / nm
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3^{250}$	Cu^{2+}	2.8 ± 0.3	0.66 ± 0.06	0.36 ± 0.04^c	180
	Hg^+	2.2 ± 0.3	0.41 ± 0.07	0.92 ± 0.09^d	230
	PtCl_6^{4-}	-	0.77 ± 0.06	0.91 ± 0.08^c	-
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3^{500}$	Cu^{2+}	1.9 ± 0.2	0.38 ± 0.04	0.25 ± 0.03^c	150
	Hg^+	1.6 ± 0.3	0.54 ± 0.05	0.62 ± 0.05^d	165
	PtCl_6^{4-}	-	0.32 ± 0.03	0.50 ± 0.05^c	-

Tab. 4.8 Densità di nuclei calcolata su campioni di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{250}$ e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^{500}$ sulla base dei responsi cronoamperometrici (N_{ch}), immagini SECM (N_{SECM}) e immagini SEM/microscopio ottico (N_{images}), e loro dimensione media (a).

Bibliografia

- [1] L.R.Doolittle, Nucl. Instr. And Merth B9 (1985) 344
- [2] M. P. Hughey, R.F. Cook, J. Thurm, J. Mat. Sci. 40 (2005) 6345-6355
- [3] B.G. Segda, M. Jacquet, J.P. Bessa, Vacuum 62 (2001) 27-38
- [4] A.J. Bard, M.V. Mirkin, Scanning Electrochemical Microscopy, M. Dekker, New York, 2001
- [5] C. G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, Amsterdam, 2007
- [6] I. Ciani, S. Daniele, Anal. Chem. 76 (2004) 6575
- [7] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods, M. Dekker, New York, 2001
- [8] G. Gunawardena, G. Hills, B. Scharifker, J. Electronal. Chem. 130 (1981) 99
- [9] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Limited, Chirchester, 1985, cap. 9.
- [10] D. Pletcher in M.I. Montenegro et alt. (Eds.), Microelectrodes. Theory and Applications (NATO ASI Series), Kluwer, Dordrecht, 1991, p.463
- [11] S. Daniele, P. Ugo, G.A. Mazzochin, D. Rudello, in R.A. Mackay, J. Texter (Eds.), Electrochemistry in Colloids and Dispersions, VCH, New York, 1992, pag. 55
- [12] K.K. Cline, M.T. McDermott, R.L. McCreery, J. Phys. Chem. 98 (1994) 5314
- [13] P. Sun, M. Mirkin, Anal. Chem. 78 (2006) 6526
- [14] P. Sun, M. Mirkin, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 8241
- [15] S. Daniele, M.A. Baldo, M. Corbetta, G.A. Mazzochin, J. Elect. Chem 379 (1994) 261-270
- [16] S. Chen, A. Kucernak, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 8392-8402
- [17] A. Radisic, P.M. Vereecken, J.B. Hannon, P.C. Searson, F.M. Ross, Nano Lett. 6-2 (2006) 238-242
- [18] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225-239
- [19] T. Ito. A.A. Audi, G.P. Dible, Anal. Chem. 78 (2006) 7048-7053
- [20] F. Guidi, G. Moretti, G. Carta, M. Natali, G. Rossetto, P. Zanella, G. Salmaso, V. Rigato, Electrochim. Acta, 50(2005)4609
- [21] S.I. Pechenyuk, Russ. Chem. Bull. 48 (1999) 1017-1023
- [22] T. Tsuda, C.L. Hussey, Interface liquid salts 16(2007) 42

-
- [23] Spohr, V. Heidrun, G.N. Patey J. Phys Chem. 132 (2010) 234510
- [24] Y.F. Pan, L.E. Boyd, J.F. Kruplak et al. J. Electrochem. Soc. 158 (2011) F1-F9
- [25] D. Battistel, Caratterizzazione e “patterning” di film sottili di Pt, Pt/Al₂O₃ e SS/Al₂O₃ mediante microscopia elettrochimica a scansione, tesi di laurea, Università Ca’ Foscari Venezia, A.A. 2005/2006
- [26] J. F. Rusling, in A.J. Bard, Electroanalytical Chemistry, Dekker, v. 18, New York, 1992.
- [27] R.A. Mackay, J. Texter (eds), Electrochemistry in Colloid and Dispersion, VCH, New York (1992)
- [28] S. Daniele, Bergamin S., Electrochem. Commun. 9 (2007) 1388-1393
- [29] Daniele S., De Faveri E., I Kleps, A. Angelescu, Electroanalysis 18 (2006) 1749-1756
- [30] B. Gollas, J.M. Elliott, P.N. Bartlett, Electrochim. Acta 45 (2000) 3711-3724

Capitolo 5

Patterning

La SECM, oltre che essere impiegata per lo studio delle proprietà chimico-fisiche e di reattività chimica delle superfici con elevata risoluzione, può essere impiegata anche come strumento per la modificazione di superfici [1] e per la produzione di micropatterns che possono essere realizzati con tecniche elettrochimiche [2-7].

Con la SECM, il pattern viene realizzato avvicinando il microelettrodo al substrato e inducendo reazioni chimiche e redox e proseguendo con la movimentazione del microelettrodo sul piano x-y parallelo al substrato. Pertanto, con la SECM nella creazione di patterns, non è necessario l'impiego di matrici o maschere. La capacità di ottenere patterns è di grande importanza per applicazioni nel campo dei biosensori e delle micro e nanotecnologie. [8]

In questo capitolo verranno discussi i risultati ottenuti nello studio di resistenza chimica ad attacco basico dei campioni di Pt/Al₂O₃, discussi nel capitolo 4, che possono essere sfruttati per la messa a punto di una procedura per realizzazione di patterns di micro dischi di platino su allumina.

Procedura di Patterning

La procedura di etching basico discussa nel capitolo 4, mostrava chiaramente la possibilità di solubilizzare localmente l'allumina nella zona di substrato sottostante il microelettrodo.

Tuttavia, nonostante l'evidenza della realizzazione dei spot di Pt attivi, la forma e la dimensione delle regioni di Pt non sempre risultavano riproducibili e controllate. Questi effetti sono probabilmente da attribuire a problemi legati alla diffusione incontrollata di reagenti e/o prodotti dell'etching. Nel caso specifico, i problemi possono essere legati alla diffusione dello ione OH⁻ che non rimane confinato nel volume di soluzione compreso tra il substrato e la superficie del microelettrodo. Questo può provocare la dissoluzione di allumina in zone diverse, adiacenti alla perpendicolare del microelettrodo. Inoltre, lo ione AlO₂⁻ che si forma in seguito all'attacco basico, può diffondere verso zone esterne al volume di soluzione interessato dall'etching. In queste regioni, i valori di pH risultano più bassi, e potrebbero causare la formazione di Al(OH)₃ poco solubile. Tali problemi possono essere risolti impiegando opportune molecole che si comportano da agenti 'focussing' [2,9-10]

Nel caso specifico, un'adeguata azione di focussing dovrà essere capace di evitare da un lato che lo ione OH⁻ diffonda oltre la zona di interesse, e dall'altro che lo ione Al³⁺, in qualsiasi forma prodotta, interferisca con i processi elettrochimici e chimici coinvolti nella generazione del pattern.

Un reagente che si è dimostrato molto utile a questo scopo è stato l'acido etilenoamminico bisodico (EDTA). L'EDTA, infatti, è capace, sia di dar luogo a reazioni acido-base, e quindi di controllare localmente la concentrazione degli ioni OH⁻, sia di complessare lo ione Al³⁺ prodotto al substrato, come mostrato nel modello proposto in **Fig. 5.1**.

L'uso di questo reagente come 'scavenger', ha richiesto tuttavia una serie di misure preliminari per stabilire: quale fosse la forma di EDTA migliore da utilizzare, la concentrazione ottimale e l'eventuale interazione tra EDTA e il mediatore redox impiegato (Ru(NH₃)₆Cl₃). Quest'ultimo deve essere necessariamente presente, sia per stabilire la distanza tra il microelettrodo ed il substrato, sia per eseguire le mappature del pattern prodotto.

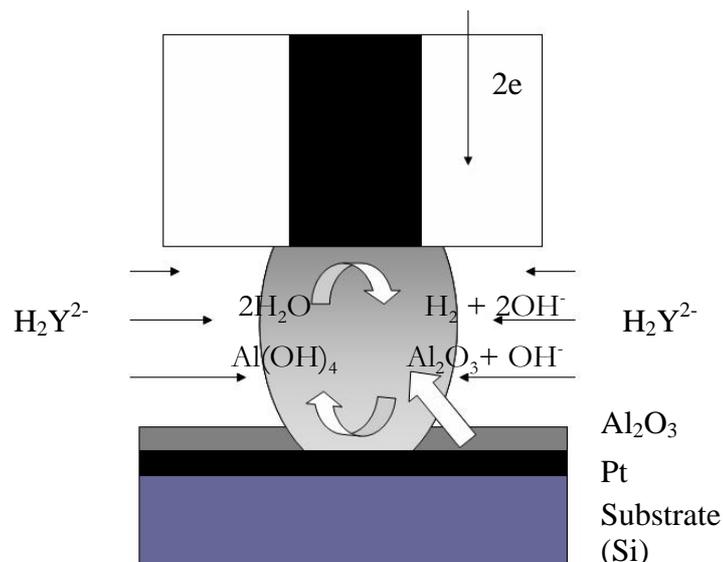


Fig. 5.1. Rappresentazione schematica del meccanismo di attacco basico in presenza di EDTA.

La procedura ottimizzata e riportata in dettaglio in un lavoro per la pubblicazione, indicava quali migliori condizioni di lavoro una soluzione contenente 0.1 M EDTA nella forma del sale bisodico ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) + 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$.

Il maggior controllo e riproducibilità dell'etching localizzato da parte di ioni OH^- , dovuta all'azione di focussing di EDTA, è stata verificata inizialmente impiegando condizioni sperimentali simili a quelle ottimizzate nel capitolo precedente sui substrati di Pt/ Al_2O_3 in assenza e in presenza di EDTA + 1mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ + 0.1 KCl, utilizzando un microelettrodo di Pt ($r=12.5 \mu\text{m}$) quale sonda SECM.

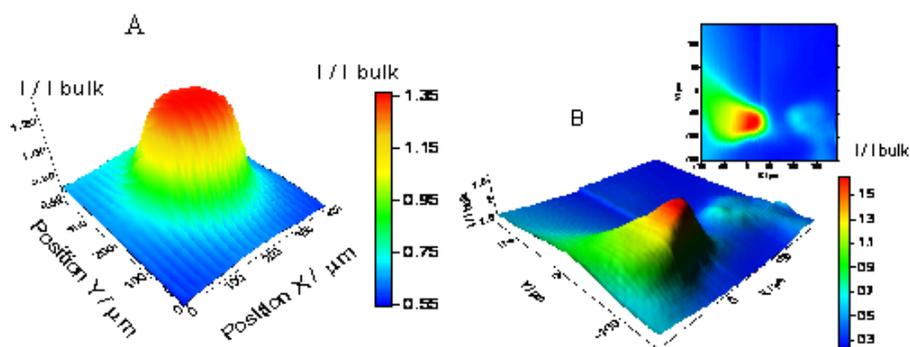


Fig. 5.2 Scansione bidimensionale SECM di etching basico su un campione Pt/ Al_2O_3 ⁵⁰ per tempi di elettrolisi $t=6$ minuti, in presenza (A) e in assenza (B) di EDTA.

La **Fig. 5.2** confronta due mappe SECM ottenute dopo l'attacco basico in presenza (**Fig. 5.2-A**) e in assenza di $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (**Fig. 5.2-A**). Dalla figura si osserva che in presenza e in assenza di EDTA. In presenza di EDTA, il pattern creato risulta di forma geometrica molto più regolare e sufficientemente circoscritta in una zona sottostante alla microsonda SECM.

La riproducibilità della procedura in presenza di EDTA è stata, inoltre, verificata realizzando un array di micro dischi di Pt, ripetendo la procedura in diversi punti del campione a distanze regolari.

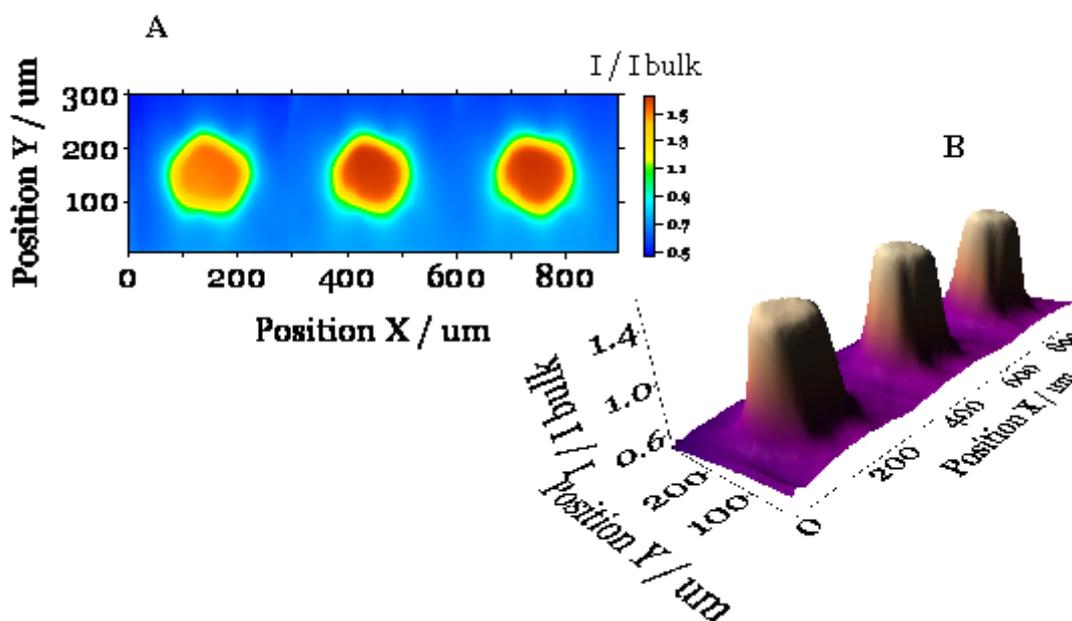


Fig. 5.3 (A) Immagine SECM di un Array 3x1 di microischi di platino ottenuti su un campione $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁵⁰. (B) visualizzazione 3D.

In **Fig. 5.3**, è riportato un array 3x1, costituito da un pattern di microdischi di platino ottenuti su un campione di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con spessore di allumina di 50 nm.

I microdischi sono stati ottenuti con un microelettrodo di Pt ($r=10\ \mu\text{m}$; $\text{RG}=8$) posto ad una distanza di $5\ \mu\text{m}$ dal substrato, applicando un potenziale di $E_d=-1.8\ \text{V}$ vs Ag/AgCl per un tempo di 10 minuti. Come si osserva dalla **Fig. 5.3**, i microdischi di Pt sono caratterizzati da una distanza centro – centro di $300\ \mu\text{m}$, come disegnato in sede di progettazione, ed un diametro pari a $160\pm 5\ \mu\text{m}$, ossia la dimensione corrispondente al parametro RG. L'effetto del parametro RG sulla dimensione degli spot è stato eseguito

impiegando microelettrodi di Pt ($r=10\ \mu\text{m}$) aventi diverso RG, pari a 5 e 10. Le altre condizioni di lavoro sono identiche.

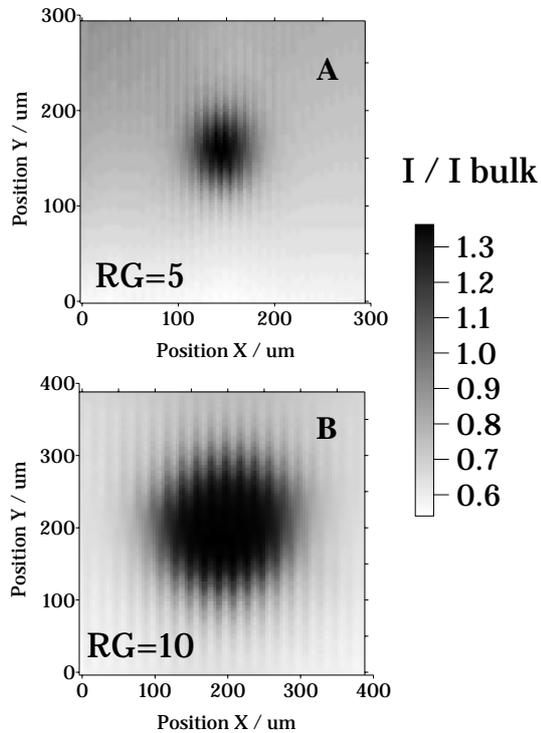


Fig. 5.4. Immagini SECM di uno spot ottenuto con un microelettrodo di Pt, $a=12.5\ \mu\text{m}$, avente $RG=5$ (A) e $RG=10$ (B). Tempo di etching = 25 minuti.

Le immagini ottenute degli spot sono riportate in **Fig. 5.4**. Le dimensioni degli spot riportati in figura risultano essere di 50 ± 2 e $200 \pm 7\ \mu\text{m}$ per RG pari a 5 e 10, rispettivamente. Questo risultato conferma perciò che la dimensione e la geometria dello spot può essere controllata dalla dimensione del microelettrodo impiegato come sonda SECM. .

Un altro parametro che riveste un ruolo importante nella progettazione delle dimensioni di un singolo spot, è il tempo di elettrolisi. L'effetto di questo parametro è stato studiato con un campione di Pt/ Al_2O_3 con allumina di spessore 250 nm e un microelettrodo di Pt ($r=12.5\ \mu\text{m}$ e $RG=10$). L'etching basico è stato condotto per 20, 25 e 40 minuti. Il microelettrodo è stato posto a $5\ \mu\text{m}$ dal substrato.

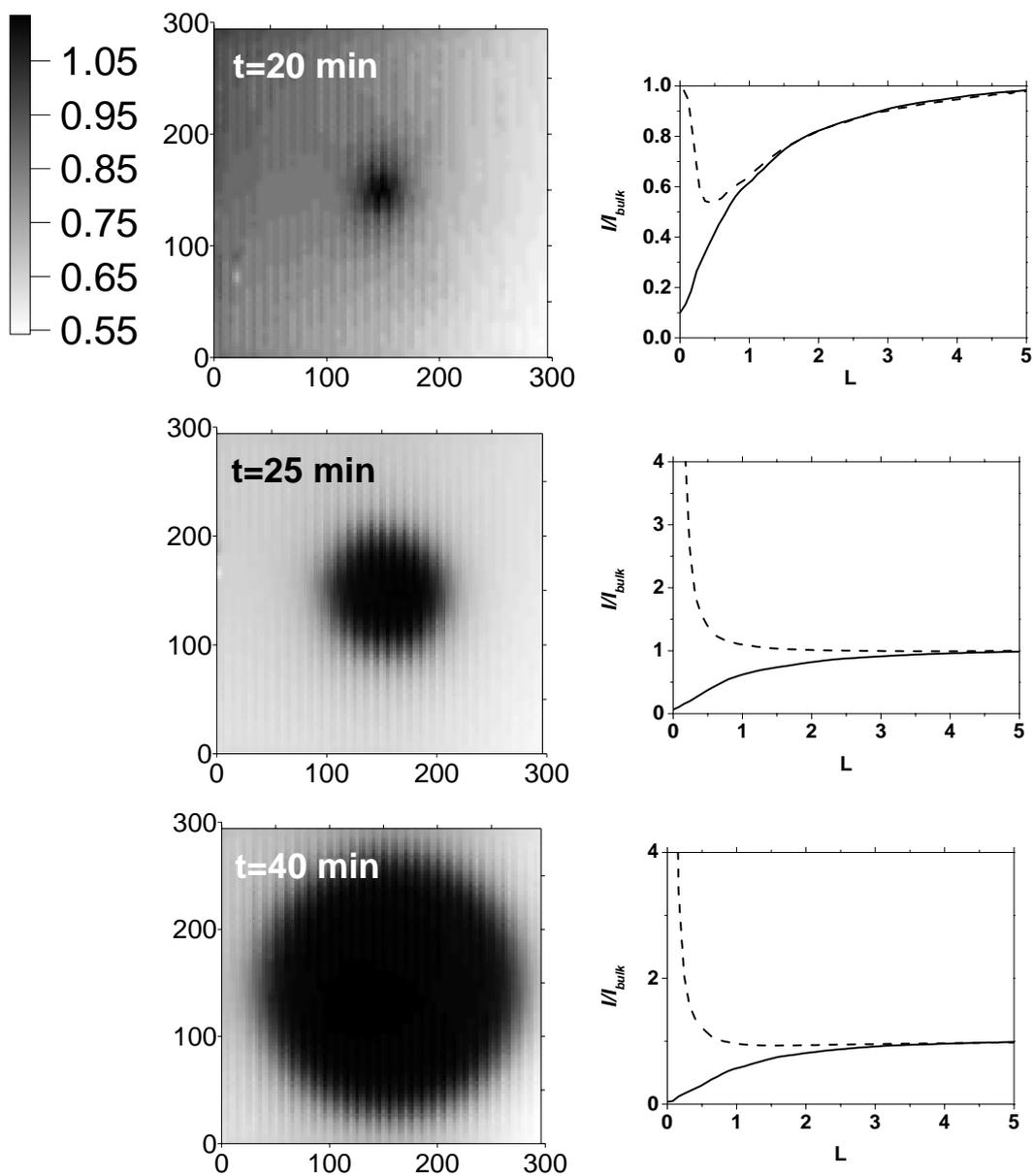


Fig. 5.5. Immagini SECM di un microdisco di Pt ottenuto su un campione di $Pt/Al_2O_3^{250}$ applicando tempi di elettrolisi di 20, 25 e 40 minuti.

La **Fig. 5.5** mostra i tre spot così ottenuti. Come aspettato, la dimensione dello spot dipende dal tempo di elettrolisi. Questo risulta più elevato tanto maggiore è il tempo di elettrolisi. È da sottolineare, tuttavia, che quando la parte attiva dello spot prodotto è minore delle dimensioni del microelettrodo impiegato quale sonda SECM, la forma dello spot è del tipo mostrato in **Fig. 5.6-A**. Questo fenomeno non è del tutto inaspettato, in quanto la concentrazione degli ioni OH^- sulla superficie del campione non è costante, ma segue un profilo di concentrazione che riflette il trasporto di massa guidato dalla diffusione.

L'asse di simmetria dell'elettrodo sarà caratterizzato da valori di pH più elevati, che decresceranno progressivamente verso l'esterno della soluzione, come schematizzato in **Fig. 5.6-A**. Pertanto, nelle regioni dove il pH sarà più elevato, anche la dissoluzione del film di allumina avrà velocità maggiore, e il platino verrà scoperto in tempi più brevi. Spot attivi di dimensioni relativamente più piccole della sonda SECM sono individuabili anche dalla forma della curva d'approccio che presenta il comportamento misto di feedback positivo e negativo (vedi **Fig. 5.5**). Una rappresentazione schematica del meccanismo di dissoluzione proposto è riassunta in **Fig. 5.6-A**

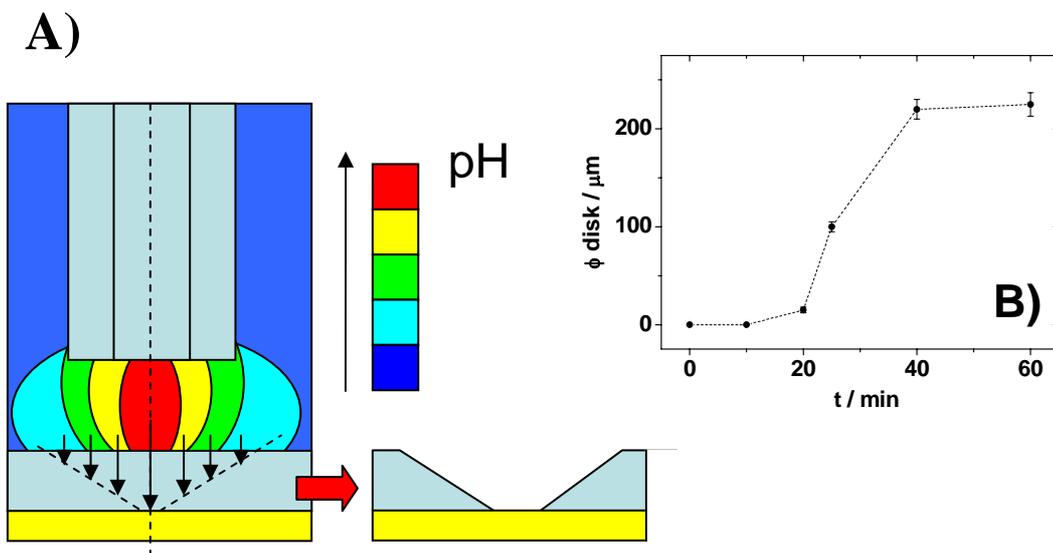


Fig. 5.6. (A) *meccanismo di dissoluzione dell'allumina in relazione ai profili di pH.* (B) *Dimensioni degli spot di Pt ottenuti dall'azione di etching in funzione del tempo di elettrolisi.*

In **Fig. 5.6-B** è mostrato come varia la dimensione dello spot di Pt determinato mediante SECM in funzione del tempo di elettrolisi. Dalla figura si evince che è evidente che è necessario un tempo di soglia prima che il platino venga scoperto dall'azione dell'etching. Oltre un certo tempo, come già osservato in precedenza, la dimensione dello spot di platino si stabilizza ad un valore costante, corrispondente alla dimensione totale del microelettrodo impiegato quale sonda SECM. La conoscenza di questi andamenti risulta particolarmente utile in sede di progettazione di patterns, poiché consente di stimare a priori la dimensione e la forma della figura geometrica che si intende realizzare.

Le procedura prima esposta, è stata sfruttata per ottenere pattern più complessi, programmando opportunamente i tempi di elettrolisi e la posizione del microelettrodo. Quale esempio di applicazione è quella che può essere detta come *electrochemical writing*, in quanto è possibile modificare la superficie di un campione in modo tale da ottenere rappresentazione di lettere. In **Fig. 5.7** è mostrato un tipico esempio di *electrochemical writing* su un campione di Pt/Al₂O₃⁵⁰ su cui è stata ‘scritta’ la lettera ‘E’. Tale risultato è stato ottenuto programmando le posizioni e i tempi di elettrolisi di un microelettrodo da 10 μm di raggio ed RG=5, seguendo lo schema di **Fig. 5.7 A**. I risultati ottenuti sono mostrati nelle immagini SECM riportate in **Fig. 5.7 B e C**.

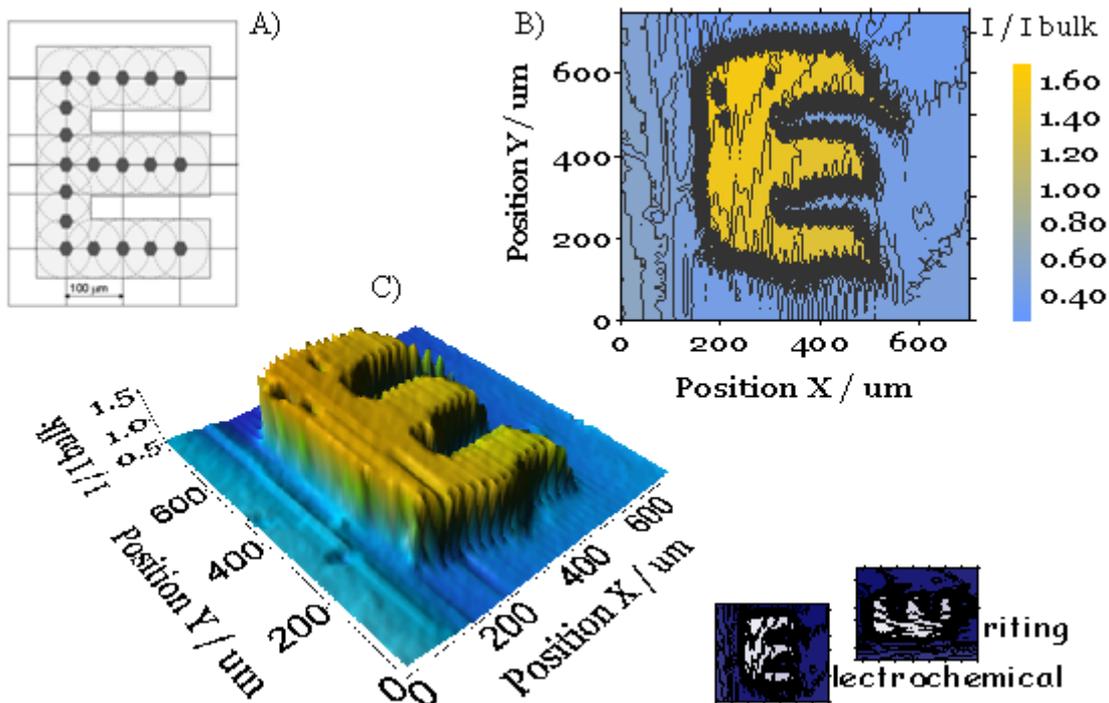


Fig. 5.7 *Electrochemical Writing della lettera ‘E’.* (A) *Progettazione* (B) *Immagine SECM;* (C) *Visualizzazione 3D*

Questo esempio di scrittura elettrochimica è una chiara dimostrazione di come questa tecnica possa essere impiegata per modificare superfici, e di realizzare strutture e schemi complessi che possono essere sfruttati sia per la realizzazione di tracce per circuiti elettronici, sia come ‘firme’ anticlonazione per il riconoscimento di prodotti originali.

Simulazioni Digitali

L'impiego della SECM nella realizzazione di mediante procedure di attacco basico ha messo in evidenza un aspetto finora non considerato in letteratura. Questo riguarda la forma delle curve d'approccio misto di feedback positivo e negativo quando le dimensioni degli spot realizzati sono relativamente più piccole del microelettrodo impiegato quale sonda SECM. L'effetto della corrente di feedback può influire anche nella registrazione delle mappe in quanto le dimensioni di uno spot attivo, determinato mediante SECM, può avere valori diversi da quelli reali. Tale problema nasce dai fenomeni diffusivi quali è soggetto il mediatore redox nel volume di soluzione generato tra il microelettrodo e il substrato.

Per i substrati qui considerati, l'analisi del responso SECM può essere ulteriormente complicata dal fatto che gli spot attivi generati sono in realtà recessi. L'effetto della recessione di un singolo microelettrodo o array di microelettrodi è stato studiato in letteratura dal punto di vista voltammetrico e cronoamperometrico [13-15]. Non esistono, invece, trattamenti teorici che coinvolgono tale problema in ambito SECM.

La caratterizzazione SECM di singoli microelettrodi o array di microelettrodi per definire la loro attività sia in condizioni di polarizzazione che a circuito aperto ha ricevuto recentemente interesse, in quanto questo approccio consente di avere informazioni localizzate e specifiche per ciascun microelettrodo degli array.

Oltre ai sistemi di array di microelettrodi, le problematiche appena descritte possono risultare importanti anche nello studio di sistemi reali, quali membrane o film porosi.

Generalmente, gli array di microelettrodi vengono preparati con metodi fotolitografici [13] o con metodologie laser recentemente sviluppate [14]. Si realizzano microelettrodi con forme geometriche precise, tipicamente a disco, coniche, a bande, ad anello o cilindriche, ma spesso risultano recessi. Negli studi di caratterizzazione di array di microelettrodi, o membrane porose mediante SECM, l'effetto della recessione sui responsi di corrente registrati al microelettrodo sonda, viene normalmente trascurato. Tale approssimazione risulta ragionevole quando la recessione è piccola rispetto alla dimensione del singolo microelettrodo. L'effetto della recessione risulta invece importante quando la dimensione del substrato e la recessione hanno dimensioni confrontabili. Con queste premesse, è evidente che una trattazione rigorosa degli aspetti teorici di tali sistemi diventa

necessaria. In questo capitolo, pertanto, tali aspetti saranno trattati dal punto di vista teorico, impiegando metodi di simulazione digitale.

Per la comprensione sia qualitativa che quantitativa del problema, in questa tesi verrà trattato il caso più semplice di un singolo poro, che potrà essere esteso ad un sistema complesso di più pori o ad un sistema ordinato (array) di microelettrodi recessi, con la limitazione, comunque, che il profilo di diffusione di ogni singolo spot sia indipendente e non perturbi i profili di concentrazione di quelli adiacenti.

La trattazione sarà descritta per substrati ipotizzati non polarizzati e polarizzati ad un potenziale al quale la rigenerazione del mediatore redox ha luogo in condizioni diffusive.

Substrato non Polarizzato

La **Fig. 5.8** mostra il modello impiegato nella simulazione. Il problema è stato modellato considerando un microelettrodo di Pt a disco quale sonda SECM (UME) avente raggio a , circondato da un corpo isolante di raggio rg . Il poro, o comunque la regione attiva, è stato assunto cilindrico e centrato sull'asse del microelettrodo. La base del poro costituisce l'area attiva del substrato, ed è caratterizzata da un disco di raggio b , recesso rispetto al piano dell'isolante di allumina di un valore h , come schematizzato in **Fig. 5.8**.

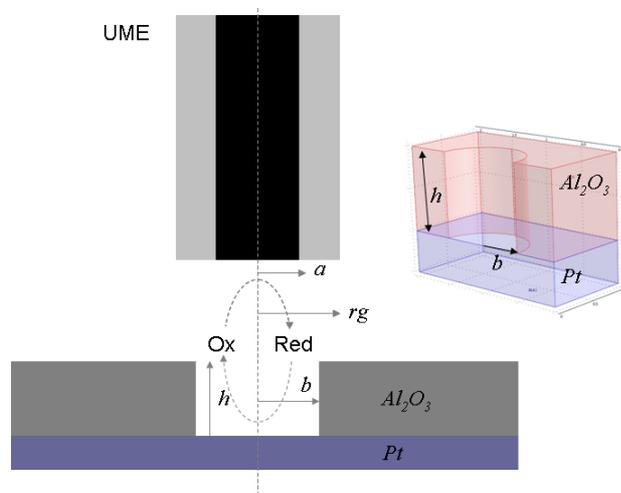


Fig. 5.8. Rappresentazione schematica del modello.

Considerando l'elevata simmetria del sistema, il modello può essere ulteriormente semplificato assumendo un sistema di coordinate cilindriche (**Fig. 5.9**). Lo spazio di simulazione è stato considerato come un dominio di dimensioni pari a 60 volte la dimensione del raggio (a) del microelettrodo. Quest'ultima assunzione è stata formulata sulla base del fatto che per tali distanze, gli estremi del dominio non risentono delle perturbazioni che avvengono al microelettrodo, e la concentrazione della specie elettroattiva può essere considerata costante e uguale a quella inizialmente presente nel bulk della soluzione.

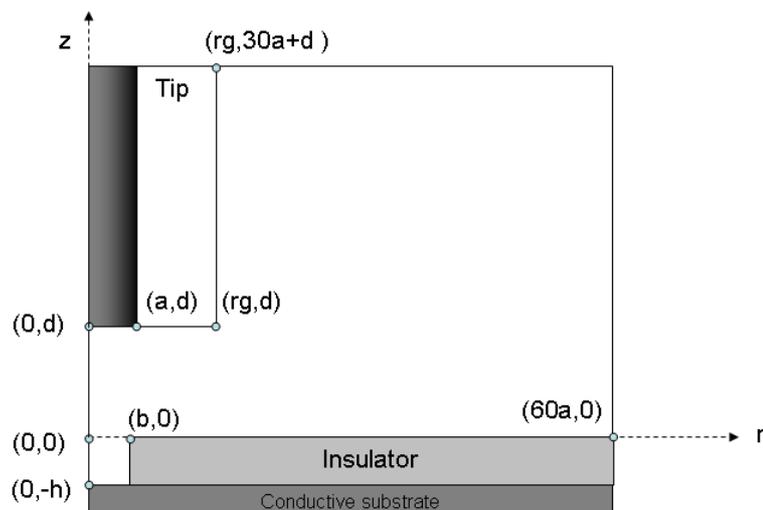


Fig. 5.9 *Rappresentazione schematica del modello in coordinate cilindriche.*

La simulazione è stata condotta assumendo che nella soluzione sia inizialmente presente il solo mediatore redox nella forma ossidata (Ox), la cui concentrazione è pari a c_{ox}^b . Il processo elettrodico del mediatore redox viene assunto essere reversibile, e controllato dalla sola diffusione sia alla superficie del microelettrodo che quella del substrato. Pertanto, il microelettrodo è stato assunto essere polarizzato ad un opportuno potenziale, sufficientemente catodico da ridurre completamente il mediatore redox (Ox) presente in soluzione, secondo la reazione (5.1)



Il substrato è costituito di un materiale conduttore capace di assumere un potenziale pari al potenziale di circuito aperto generato dalla composizione della soluzione, secondo l'equazione di Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{red}}{c_{ox}} \right) \quad (5.2)$$

Si assume, inoltre, che il processo sia monoelettronico ($n=1$), e i coefficienti di diffusione della specie redox in forma ossidata e ridotta siano uguali ($D_{ox}=D_{red}=D$). Sulla base della stechiometria della reazione risulta $c_{ox}+c_{red}=c_{ox}^b$ in tutto il dominio della simulazione. Quest'ultima condizione consente di considerare la sola variabile c_{ox} . In tutte le simulazioni, inoltre, il valore di rg è stato imposto uguale a 10 ($rg=10$).

L'equazione che descrive la diffusione di una specie Ox è la seconda legge di Fick, che in questo particolare modello può essere espressa in coordinate cilindriche **(5.3)** [2]

$$\frac{\partial c_{ox}(r,z)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c_{ox}(r,z)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{ox}(r,z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{ox}(r,z)}{\partial z^2} \right] \quad (5.3)$$

Per una soluzione generalizzata del problema, la **(5.3)** può essere risolta rendendo adimensionali le variabili e i parametri che caratterizzano l'equazione [2] come riportato di seguito:

$$R = \frac{r}{a} \quad (5.4)$$

$$Z = \frac{z}{a} \quad (5.5)$$

$$C = \frac{c_{ox}}{c_{ox}^b} \quad (5.6)$$

$$\tau = \frac{4Dt}{a^2} \quad (5.7)$$

$$RG = \frac{rg}{a} \quad (5.8)$$

$$L = \frac{d}{a} \quad (5.9)$$

$$\beta = \frac{b}{a} \quad (5.10)$$

$$\gamma = \frac{h}{a} \quad (5.11)$$

Cambiando le variabili c,r,z , con le corrispondenti variabili normalizzate, e considerando che al microelettrodo prevalgono condizioni di stato stazionario,

($\frac{\partial c_{ox}(r,z)}{\partial t} = 0$), la **(5.3)** diventa:

$$\frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 C(R,Z)}{\partial Z^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C(R,Z)}{\partial R} + \frac{\partial^2 C(R,Z)}{\partial R^2} \right) = 0 \quad (5.12)$$

Le condizioni iniziali **(5.13)** ed al contorno **(5.14-5.21)** assumono la forma:

$$C(R,Z) = 1 \quad \tau=0 \quad (5.13)$$

$$C(R,L) = 0 \quad 0 < R < 1 \quad (5.14)$$

$$\left[\frac{\partial C(R, Z)}{\partial Z} \right]_{Z=L} = 0 \quad 1 < R < RG \quad (5.15)$$

$$\left[\frac{\partial C(R, Z)}{\partial Z} \right]_{Z=0} = 0 \quad \beta < R < 60 \quad (5.16)$$

$$\left[\frac{\partial C(R, Z)}{\partial R} \right]_{R=RG} = 0 \quad L < Z < 30 + L \quad (5.17)$$

$$\left[\frac{\partial C(R, Z)}{\partial R} \right]_{R=\beta} = 0 \quad -\gamma < Z < 0 \quad (5.18)$$

$$\left[\frac{\partial C(R, Z)}{\partial R} \right]_{R=0} = 0 \quad -\gamma < Z < L \quad (5.19)$$

$$C(R, 30 + L) = 1 \quad RG < R < 60 \quad (5.20)$$

$$C(60, 30 + L) = 1 \quad 0 < Z < 30 + L \quad (5.21)$$

La condizione al contorno relativa al substrato conduttore recesso ($C(R, -\gamma)$ per $0 < R < \beta$), viene imposta sulla base di considerazioni relative al potenziale di circuito aperto.

La concentrazione della specie Ox alla superficie dello spot conduttore, è determinata dalla presenza del microelettrodo, ed è funzione della sua distanza L. Se consideriamo questo genere di approccio, possiamo simulare questa situazione per ogni determinato valore di L.

Considerando la concentrazione normalizzata (C) e il potenziale normalizzato

$\theta = (E - E^0) \frac{nF}{RT}$, l'equazione di Nernst normalizzata diventa:

$$\theta = \ln \left(\frac{C}{1 - C} \right) \quad (5.22)$$

Poiché il substrato è stato assunto ad un potenziale uniforme, la corrente che fluisce all'interfase substrato/soluzione (Ψ_{sub}) è nulla, ossia:

$$\psi_{sub} = \frac{I_{sub}}{I_{SS}} = 2\pi \int_0^b \left[\frac{\partial C(R, Z, \tau)}{\partial Z} \right]_{Z=0} R dR = 0 \quad (5.23)$$

Pertanto, la condizione al contorno alla superficie del substrato dipende dalla reversibilità del processo secondo la (5.22) [17-18]

La soluzione del problema fornisce i valori della concentrazione normalizzata della specie Ox in tutto il dominio di simulazione, e conseguentemente rende possibile il calcolo del flusso, e quindi la corrente (ψ) normalizzata rispetto alla corrente di stato stazionario

(I_{ss}) relativa al microelettrodo posto nel bulk della soluzione, la secondo l'espressione (5.24).

$$\frac{I_{tip}}{I_{ss}} = \psi = 2\pi \int_0^1 \left[\frac{\partial C(R, Z)}{\partial Z} \right]_{Z=L} R dR \quad (5.24)$$

Per simulare la curva d'approccio, è stato utilizzato lo script integrato al COMSOL, inserendo un'istruzione ciclica, opportunamente definita, per ricalcolare sequenzialmente i profili di concentrazione, facendo variare la distanza L.

La determinazione del potenziale di circuito aperto al substrato, e conseguentemente la corrente che si registra al tip, è schematizzata in **Fig. 5.10**

La curva nera di **Fig. 5.10** rappresenta la corrente che si registra al substrato variando alla sua superficie il potenziale normalizzato e conseguentemente la concentrazione normalizzata di Ox in un intervallo $-\infty < \theta < +\infty$; $0 < C < 1$, rispettivamente, mentre si mantiene costante il potenziale alla superficie del microelettrodo per cui $C=0$. Sulla base della concentrazione normalizzata, è possibile calcolare il flusso, e quindi la corrente (ψ_{sub}) che fluisce al substrato. In corrispondenza della condizione $\psi_{sub}=0$ viene determinato un valore della concentrazione normalizzata, e sulla base dell'equazione di Nernst, il potenziale normalizzato assunto dal substrato.

La curva blu di **Fig. 5.10**, rappresenta, la corrente che si determina al microelettrodo impostando le precedenti condizioni ($C=0$ al microelettrodo e $0 < C < 1$ al substrato). Pertanto, in corrispondenza del potenziale normalizzato assunto dal substrato, determinato sulla base della curva nera, è possibile risalire al valore di corrente normalizzata (ψ_{tip}) che si registra al microelettrodo.

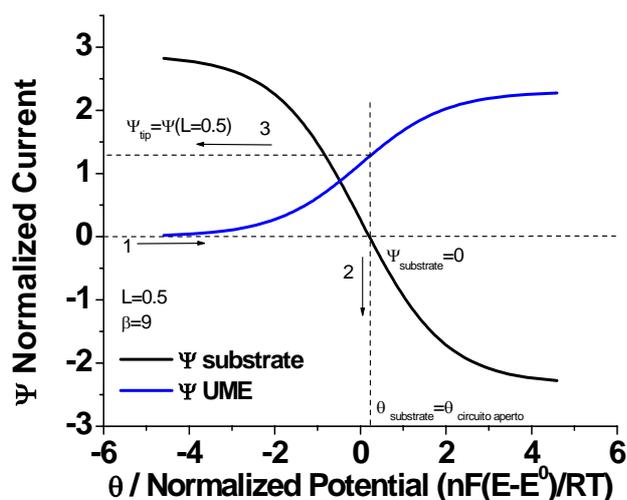


Fig. 5.10. Corrente normalizzata che si registra al microelettrodo, mantenuto ad un potenziale costante, durante una scansione di potenziale ad substrato conduttore di raggio $b=9$ (curva blu). Corrente normalizzata che si registra al substrato durante una scansione di potenziale al substrato posizionando un microelettrodo polarizzato ad una distanza $L=0.5$ (curva nera).

Preliminarmente, sono stati studiati sistemi aventi $\gamma=0$ ed è stato fatto variare il solo parametro β . In **Fig. 5.10-A** è riportato un tipico output del programma in cui i valori della concentrazione della specie Ox sono rappresentati dalla scala cromatica. Curve d'approccio sono riportate in **Fig. 5.11-B e C**. Dalla figura si osserva che in queste condizioni, per valori di $0 < \beta < 1$, la curva d'approccio si sovrappone a quella teorica di feedback completamente negativo, come aspettato. Da un punto di vista fisico, per dimensioni più piccole del raggio elettrodo, quando il microelettrodo si avvicina al substrato, il potenziale di circuito aperto che assume la superficie conduttiva non è sufficientemente elevato da rigenerare la specie Red prodotta al microelettrodo.

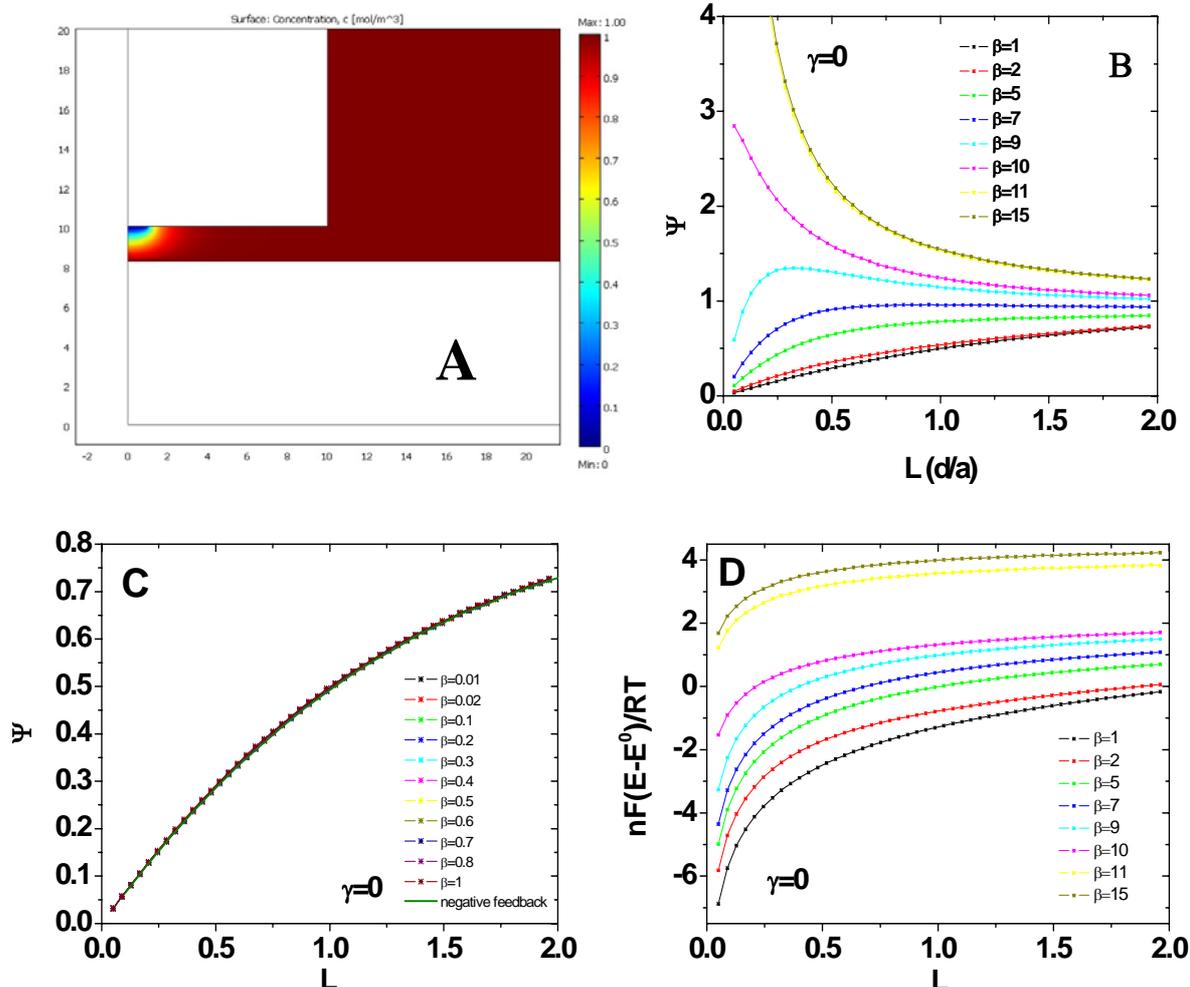


Fig. 5.11. (A) Output di Comsol (B) Curve d'approccio di corrente normalizzata per substrati di diverse dimensioni, e recessione nulla. (C) Curve d'approccio di corrente normalizzata per substrati di dimensioni inferiori a $b=1$ (D) Curve d'approccio di potenziale per substrati di diverse dimensioni con recessione nulla.

Come mostrato in **Fig. 5.11-B e Fig.5.11-D**, sia la corrente di feedback **(B)** che il potenziale di circuito aperto del substrato **(D)** dipendono dai parametri β , oltre che dal parametro RG. Il particolare la dimensione normalizzata del substrato (β) determina l'area del substrato esposta al bulk della soluzione, mentre la dimensione di isolante che ricopre il microelettrodo (RG) determina la possibilità di accesso del mediatore dal bulk della soluzione al substrato [17]. Va precisato che in questo studio l'effetto del parametro RG non è stato indagato in modo dettagliato, e mantenuto costante ad un valore, $RG=10$, comunemente adottato nelle esperienze SECM.

Sulla base di queste considerazioni sono stati presi in esame substrati aventi dimensione normalizzata nell'intervallo di valori $1 < \beta < 15$. Nel caso di spot conduttivi complanari con il substrato, le curve d'approccio simulate, sia di corrente che di potenziale (Fig. 5.11 B e D) risultano congruenti con quelle ottenute in uno studio analogo riportato in letteratura [17].

Lo studio degli andamenti delle curve d'approccio, sia di potenziale che di corrente di feedback, è stato implementato considerando l'effetto della recessione per valori compresi nell'intervallo $0.001 < \gamma < 1$. In APPENDICE A sono riassunti i valori di corrente normalizzata (ψ_{tip}) per determinati valori di L al variare sia del parametro β che γ .

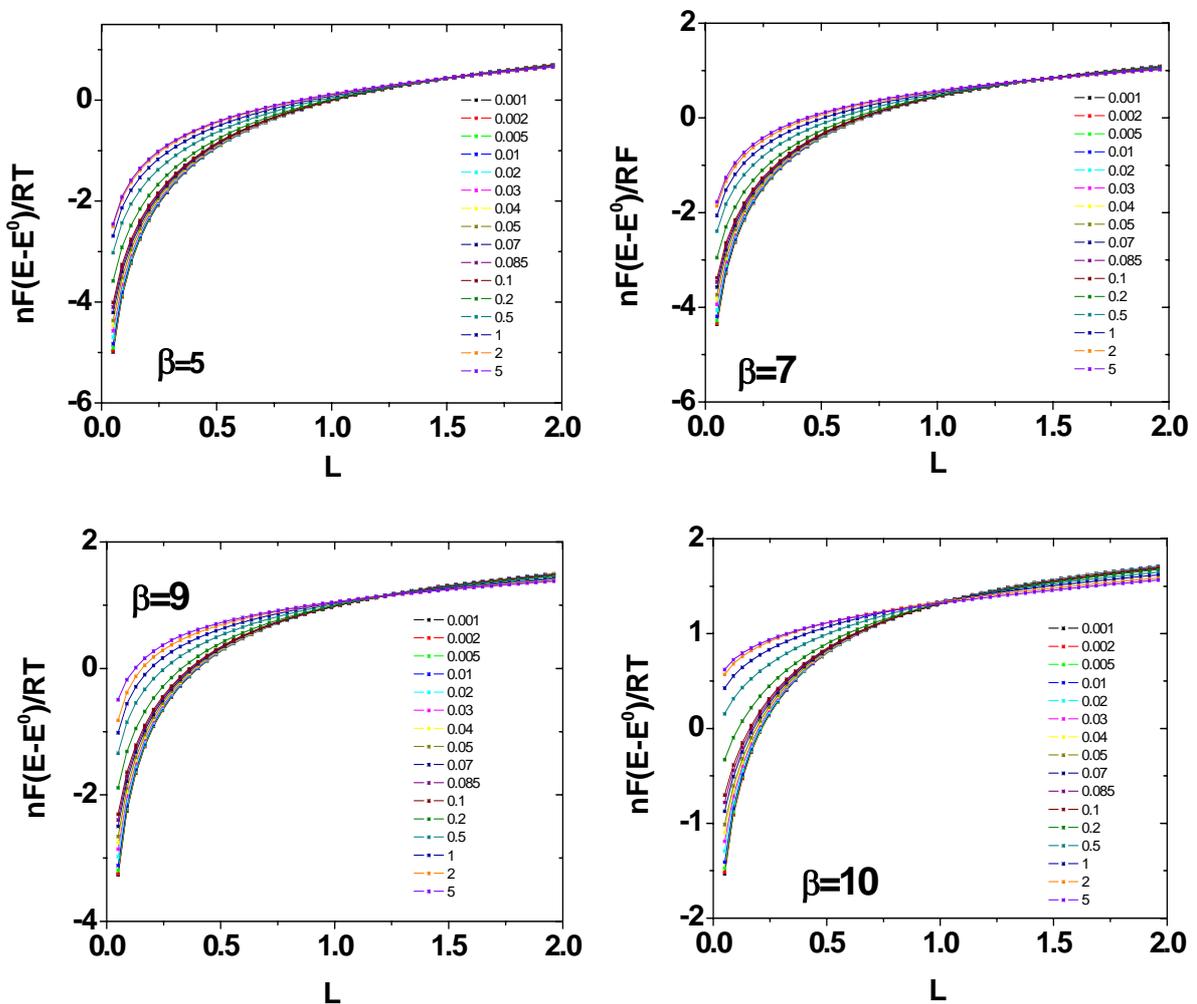


Fig. 5.12 Curve d'approccio di potenziale simulate per substrati aventi diverse dimensioni (β) al variare della recessione (γ).

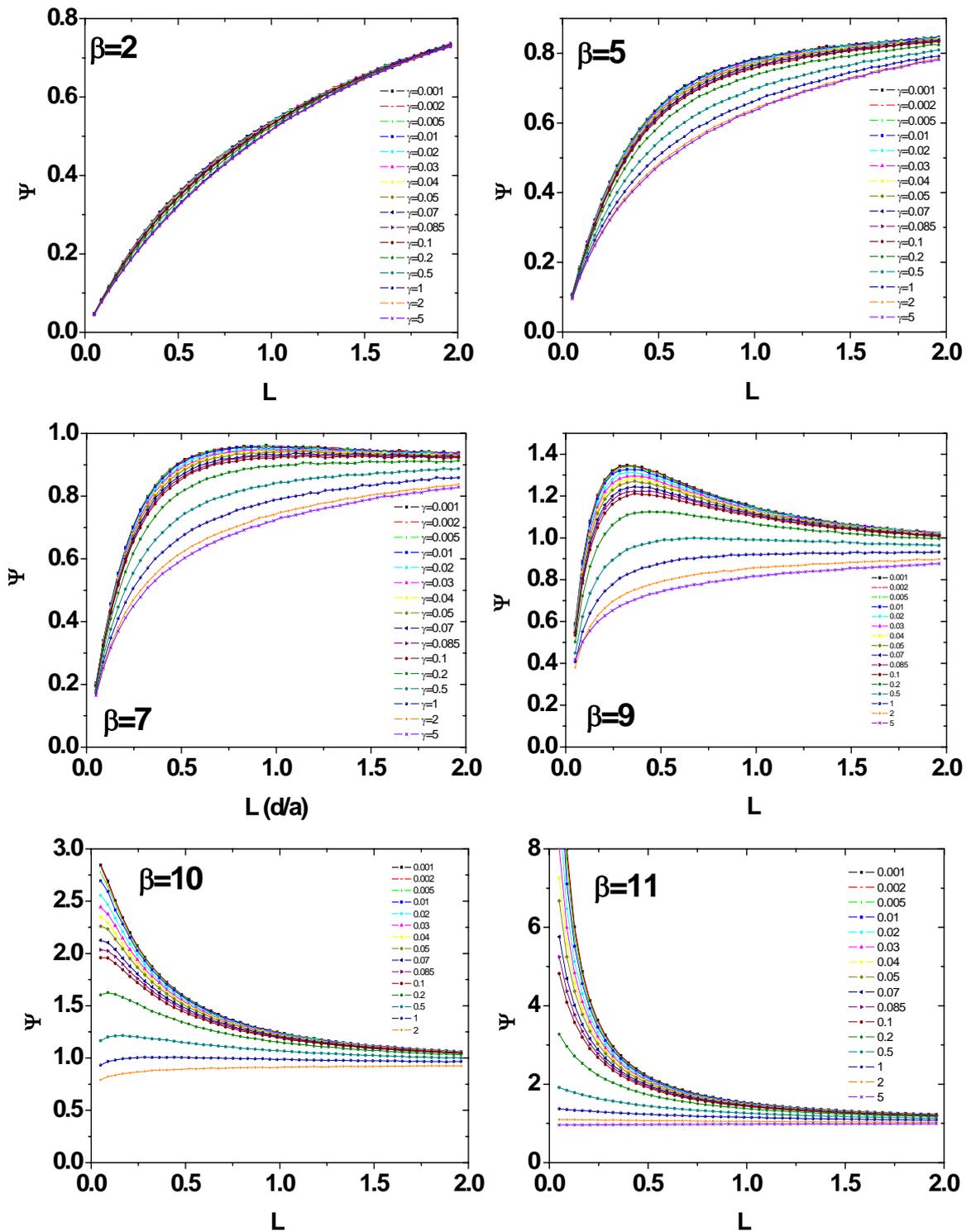


Fig. 5.13 Curve d'approccio di corrente normalizzata di feedback per substrati aventi diverse dimensioni (β) al variare della recessione (γ).

In **Fig. 5.12** sono riportati alcuni esempi di curve potenziale-distanza che si ottengono dalle simulazioni. Come si osserva dalla **Fig. 5.12** la variazione del potenziale risente notevolmente della dimensione del substrato. Quando le dimensioni del substrato sono inferiori al parametro RG , infatti, il potenziale di circuito aperto del substrato decresce molto rapidamente per distanze $L \simeq 0.5$. In queste condizioni, i valori di potenziale alla superficie del substrato sono tali da rigenerare solo parzialmente il mediatore redox. Nel caso, invece, di un substrato avente dimensioni elevate, la diminuzione di potenziale di circuito aperto assume valori di θ ampiamente maggiori di zero; questo garantisce la rigenerazione del mediatore redox, e conseguentemente, l'effetto feedback positivo.

Gli andamenti di potenziale si riflettono sulle correnti di feedback registrate al microelettrodo. Dalle curve d'approccio di corrente di feedback riportate in **Fig. 5.13** emerge che l'effetto della recessione diventa sensibile per dimensioni del substrato $\beta > 5$. È interessante osservare che per valori compresi nell'intervallo $5 \leq \beta \leq 9$, le correnti che si registrano nelle curve d'approccio differiscono tra loro maggiormente per valori di $L = 0.2-0.3$, perdendo notevolmente di sensibilità per valori di L esterni a tale intervallo. Per dimensioni del substrato $\beta > 10$, invece, l'effetto della recessione appare influenzato più da un aumento della distanza microelettrodo – substrato, piuttosto che da fenomeni diffusivi legati all'impedimento delle pareti del poro. Questo è ragionevole, poiché gli effetti della recessione perturbano una regione esterna al corpo del microelettrodo.

Il modello teorico proposto può adattarsi a descrivere alcune delle situazioni sperimentali precedentemente discusse. Per le simulazioni ottenute escludono la possibilità di individuare singoli pori aventi dimensioni $\beta < 2$, ossia di raggi elettrodo inferiori a $2-20 \mu\text{m}$ a seconda del microelettrodo impiegato. Tuttavia, sebbene questa circostanza risulti congruente con le curve d'approccio registrate con microelettrodi aventi raggio $a = 12.5 \mu\text{m}$, i risultati della simulazione appaiono in contraddizione con le curve d'approccio registrate impiegando microelettrodi di dimensioni inferiori, in cui si registrano curve d'approccio che si discostano da un comportamento di feedback puramente negativo.

Anche nelle curve d'approccio ottenute sperimentalmente nello studio di reattività chimica e di patterning dei campioni di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ non sembravano avere riscontro nelle curve teoriche simulate (vedi **Fig. 5.14**).

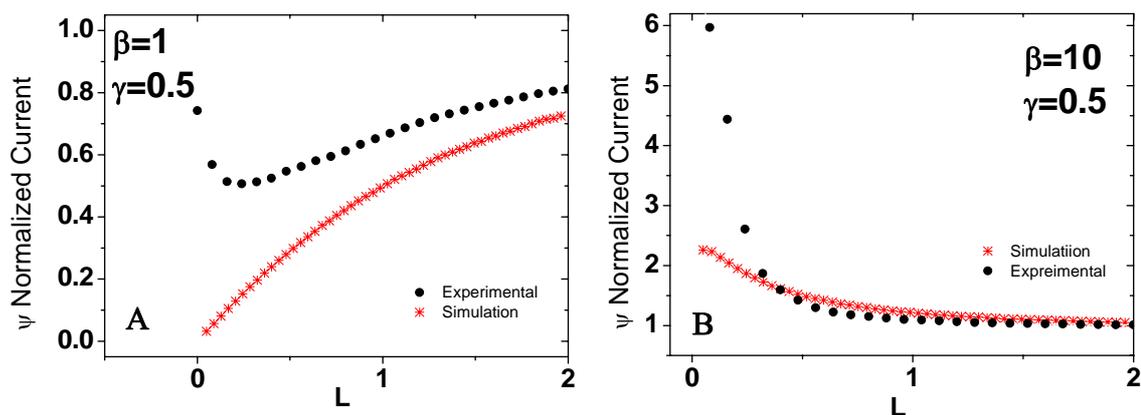


Fig. 5.14. Confronto tra curve simulate e sperimentali ottenute su un disco recesso di Pt di raggio 3-4 μm (A) e 100 μm (B) realizzati mediante etching basico su un campione Pt/Al₂O₃ (500 nm di spessore).

Le curve d'approccio simulate, infatti, sono in contrasto con quelle sperimentali che presentano un minimo di corrente per $L=0.2$ per un substrato di dimensione normalizzata $\beta=1$ (**Fig. 5.14-A**), mentre assumono un tipico andamento da feedback completamente positivo per $\beta=10$ (**Fig. 5.14-B**). Il modello, pertanto, pur risultando corretto, risulta incapace di spiegare il fenomeno osservato e deve essere opportunamente modificato.

Un modello più realistico, che si adatta alle caratteristiche dei campioni, è schematizzato in **Fig. 5.15**.

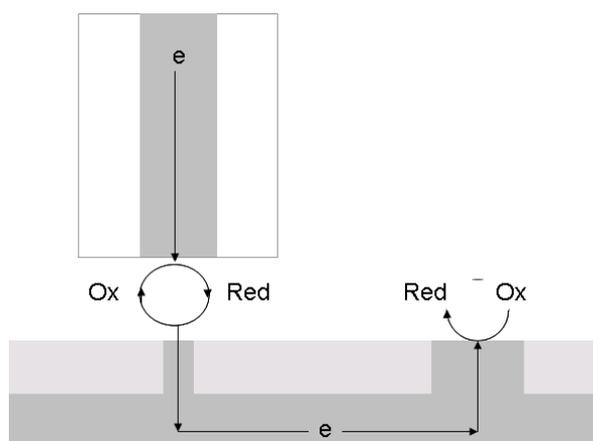


Fig. 5.15. Rappresentazione schematica del modello equivalente alle condizioni di substrato polarizzato.

In questo modello, un singolo poro è associato ad una zona conduttiva di nuclei relativamente più grandi che dovrebbero simulare le regioni di Pt attivo disperse sul campione che possono fungere da serbatoio di elettroni. Pertanto, il potenziale di circuito aperto dello spot esaminato non risente della posizione del microelettrodo, in quanto si trova costantemente in una regione in cui la concentrazione della specie Ox risulta costante ad un valore $C=1$. Questo fenomeno è equivalente alla condizione $b>10$ nel caso del substrato non polarizzato appena discusso, in cui le curve d'approccio mostrano un comportamento di feedback puramente positivo.

Sulla base di queste considerazioni, sebbene il substrato non venga polarizzato, la presenza di una regione di spazio conduttiva, complessivamente più estesa della dimensione del substrato, è capace di creare una configurazione simile a quella di una pila di concentrazione. L'effetto delle regioni di Pt attive ha l'effetto di assicurare alla regione attiva un potenziale sufficientemente elevato da rigenerare comunque il mediatore redox. In altri termini, è come se il substrato fosse polarizzato.

Substrato Polarizzato

Sulla base delle considerazioni precedentemente fatte, il modello riportato in **Fig. 5.8** e **5.9** è stato impiegato utilizzando la seguente condizione al contorno:

$$C(R,\gamma)=1 \quad 0 < R < \beta \quad (5.25)$$

La condizione **(5.25)** garantisce la completa rigenerazione della specie elettroattiva, indipendentemente dalle perturbazioni provocate dal microelettrodo sonda.

Al fine di verificare la correttezza del modello di simulazione proposto, la formulazione delle condizioni al contorno, della geometria del sistema, e soprattutto della qualità della mesh impiegata nel dominio, è stata simulata una curva d'approccio di feedback negativo e confrontata con la corrispondente curva teorica di cui è disponibile l'equazione approssimata per $RG=10$ [2,19].

$$\psi = \frac{1}{0.292 + \frac{1.5151}{L} + 0.6553 \exp\left[-\frac{2.4035}{L}\right]} \quad (5.26)$$

La curva d'approccio simulata è stata ottenuta imponendo i parametri $\beta = \gamma = 0$.

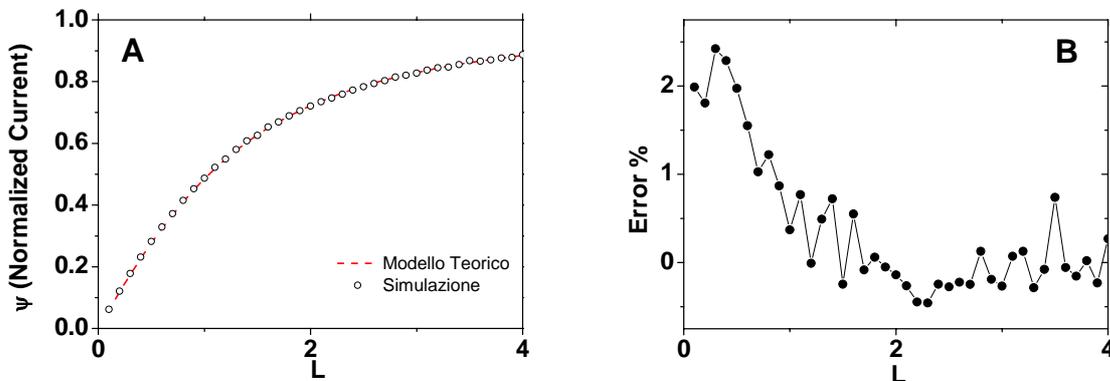


Fig. 5.16. Confronto tra curve sperimentali e teoriche di feedback negativo (A). Errore delle simulazioni calcolate rispetto ai valori riportati in letteratura [2,19]

In **Fig. 5.16** sono riportate le curve d'approccio ottenute dalle simulazioni e confrontate con quelle proposte in letteratura [2, 19]. L'ottimo grado di sovrapposizione, e l'analisi degli errori che risultano inferiori al 1% fino a valori di distanza normalizzata di circa $L=1$, garantiscono la validità del modello sviluppato.

Il modello è stato successivamente impiegato per simulare una serie di curve d'approccio in cui è stato variato il raggio del poro (β) (vedi **APPENDICE B**), trascurando inizialmente l'effetto della recessione ($\gamma=0$).

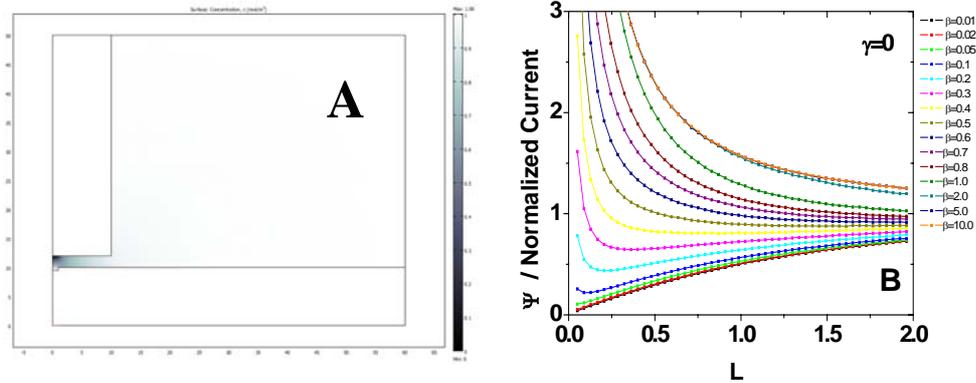


Fig. 5.17. (A) Tipico output di Comsol di concentrazione di Ox in funzione delle coordinate spaziali. (B) Curve d'approccio simulate per substrati complanari aventi diverse dimensioni β

In **Fig. 5.17**, è mostrato un esempio di output della simulazione (Fig. 5.18-A) e la forma delle curve d'approccio in funzione della distanza microelettrodo - substrato. Da quest'ultima figura, si osserva che all'aumentare della dimensione del substrato conduttivo, le curve d'approccio subiscono una progressiva transizione da un comportamento di feedback puramente negativo, a valori di feedback completamente positivo, per valori di $\beta > 2$, passando per curve con andamento misto. Questi risultati sono in accordo con quanto riportato in letteratura in condizioni simili [17].

Dalle curve d'approccio riportate in **Fig. 5.17**, si può notare che il microelettrodo risente della presenza della regione attiva anche quando questa ha dimensioni molto inferiori al raggio elettrodico.

Per quanto riguarda la forma delle curve d'approccio, con valori di $0.1 < \beta < 1$ che mostrano un comportamento di feedback misto negativo-positivo, esso è da attribuirsi alla combinazione della rigenerazione della specie elettroattiva alla superficie del substrato che viene in parte contrastata dai fenomeni di impedimento del trasporto di massa. Per verificare l'incidenza della recessione è stata eseguita una serie di simulazioni per valori di $0 < \gamma < 1$ e $0.05 < \beta < 2$. Nella tabelle (**APPENDICE B**) sono riportati i valori simulati della corrente normalizzata in funzione di L per diverse recessioni (γ) al variare della dimensione del substrato (β).

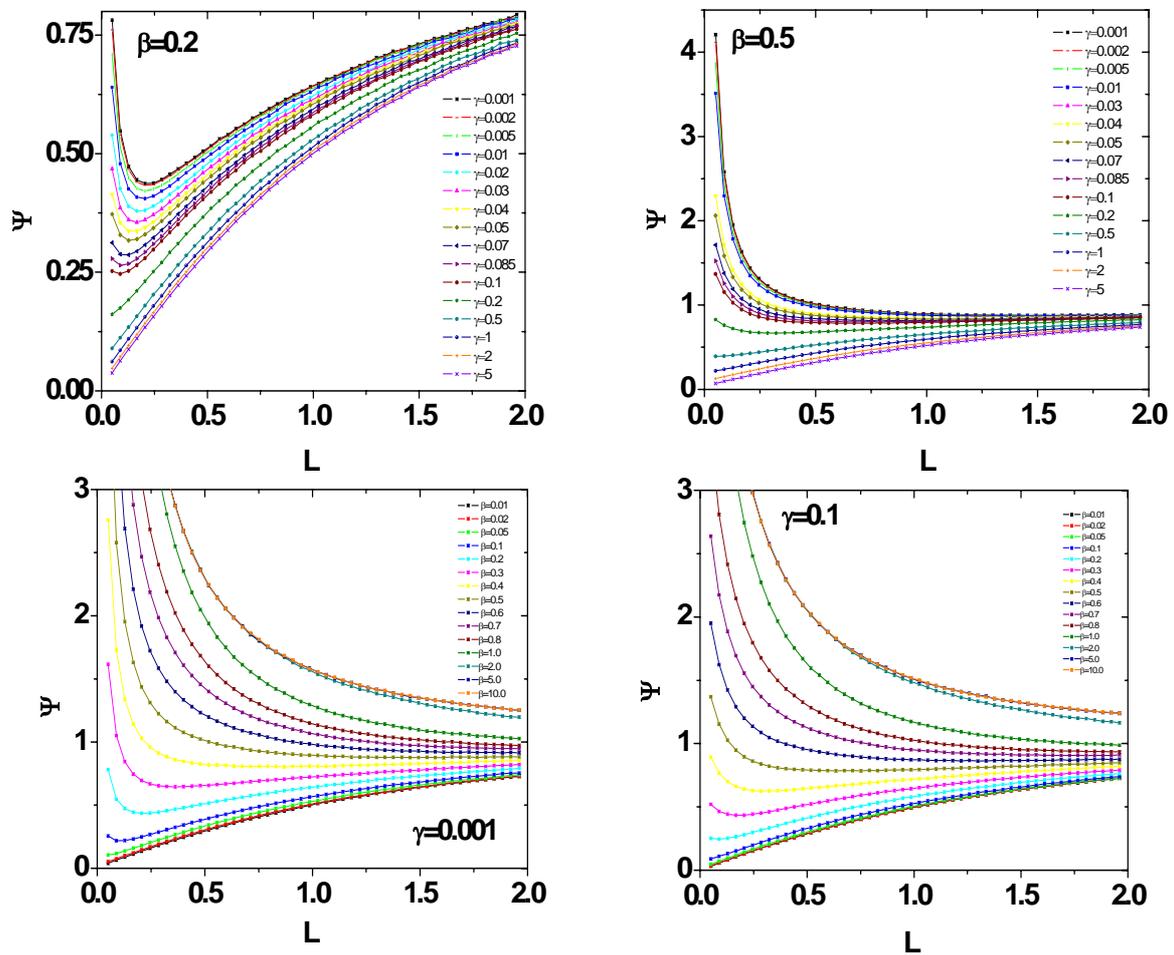


Fig. 5.18. Curve d'approccio di corrente di feedback al variare della dimensione e della recessione del substrato.

In **Fig. 5.18** sono riportate alcune famiglie di curve d'approccio ottenute al variare sia di β che di γ . Per un substrato caratterizzato da valori di $\beta=0.5$ e $\beta=0.2$, rispettivamente, si osserva che all'aumentare della recessione, le curve d'approccio assumono via via andamenti sempre più di feedback negativo, mentre per bassi valori di recessione, le curve d'approccio presentano un comportamento misto.

Va inoltre osservato che lo scostamento da una condizione di feedback puramente negativo è funzione della dimensione dello spot attivo, oltre che dalla recessione.

Le famiglie di curve simulate mantenendo costante il parametro γ , sono simili a quelle riportate in **Fig. 5.16** per $\gamma=0$. Tuttavia, l'effetto della recessione modifica sensibilmente queste curve, sia a causa della diversa forma dei profili di concentrazione vincolati dalla presenza delle pareti del poro che agiscono come barriera, sia perché la distanza reale microelettrodo-substrato risulta maggiore rispetto a quella considerata nel caso di uno spot complanare.

Dal Modello alla Realtà

Come accennato in precedenza, i campioni di Pt/Al₂O₃ mostravano un comportamento da ensemble di elettrodi di dimensioni micro e sub-micrometrica recessi. Le curve d'approccio registrate su questi campioni mostravano comportamenti di feedback misto positivo e negativo. Alla luce delle simulazioni eseguite in precedenza assumendo un substrato polarizzato, l'andamento delle curve d'approccio sperimentali risulta in accordo con quello previsto dai risultati delle simulazioni (Vedi **Fig. 5.19**).

Il grado di fitting tuttavia è ancora insoddisfacente a causa del fatto che le curve d'approccio sperimentali non coinvolgono un singolo poro, ma più pori vicini.

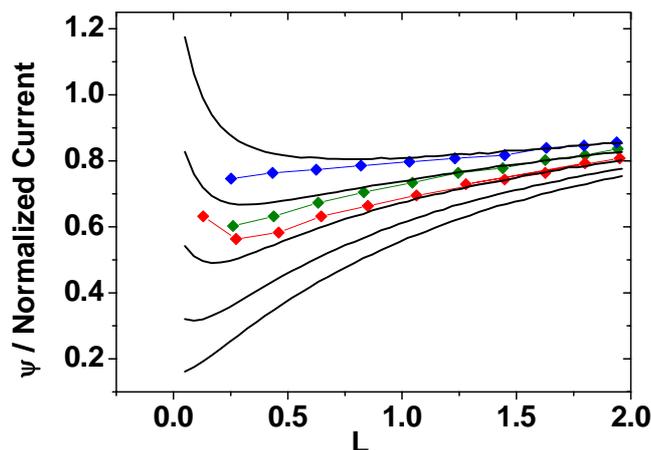


Fig. 5.19 Curve d'approccio teoriche (curve nere per $\beta=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ e 0.6 dal basso verso l'alto e $\gamma=0.5$) e curve d'approccio sperimentali ottenute con un microelettrodo $a=1 \mu\text{m}$ ed $RG=15$.

Nel caso invece, di elettrodi recessi ottenuti mediante etching basico, il modello può dimostrarsi più adeguato, come si evince dalla **Fig. 5.20** dove sono confrontate le curve d'approccio sperimentali ottenute in seguito a patterning mediante attacco basico su un campione di Pt/Al₂O₃ avente spessore di allumina di 500 nm con quelle teoriche per substrati complanari e recessi. Nel caso di spot di Pt recessi è stata considerata una

recessione pari agli spessori dei film di Al_2O_3 , che, per un elettrodo da $12.5 \mu\text{m}$ di raggio, corrispondono a valori normalizzati di γ pari a 0.04.

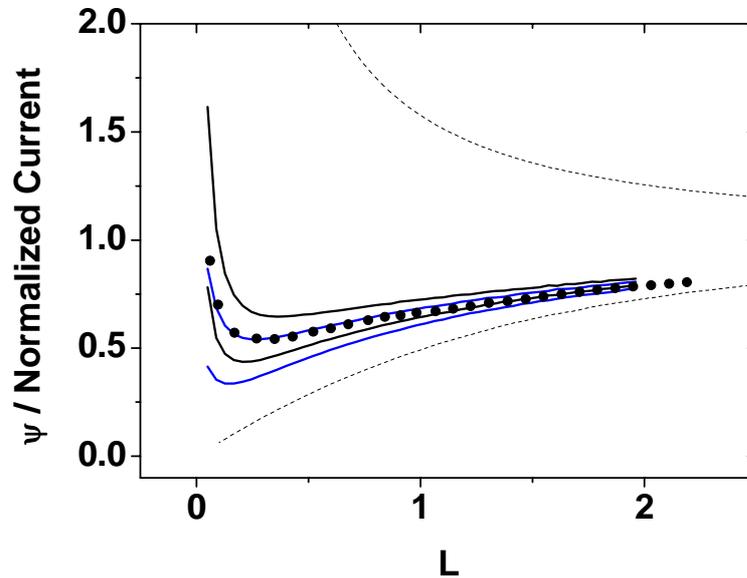


Fig. 5.20 Curve d'approccio teoriche per substrati complanari (curve nere, $\beta=0.2$ e 0.3 dal basso verso l'alto rispettivamente) e recessi (curve blu. $\beta=0.2$ e 0.3 dal basso verso l'alto. $\gamma=0.05$). Curve di feedback positivo e negativo (---) e curva sperimentale (\bullet).

Le curve sperimentali sono state confrontate con quelle teoriche simulate per diversi valori di β , al fine di verificare la corrispondenza con le dimensioni determinate mediante le immagini SECM registrate sui campioni di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopo le procedure di etching.

Sulla base del fitting mostrato in **Fig. 5.20** i dati sperimentali trovano un buon accordo per una dimensione dello spot conduttivo $\beta=0.3$, che corrisponde ad una dimensione reale di raggio dello spot attivo di $3.75 \mu\text{m}$.

Modelli Bidimensionali

Per meglio comprendere l'effetto della recessione sulle immagini SECM, sono state anche simulate delle scansioni bidimensionali su un substrato costituito da un disco recesso.

Il modello utilizzato è stato costruito considerando le stesse condizioni iniziali ed al contorno descritte nel caso di un substrato polarizzato. A differenza del modello precedente, tuttavia, non si possono più sfruttare le relazioni di simmetria assiale, e il modello deve essere sviluppato in coordinate cartesiane x-y o in un modello tridimensionale.

La **Fig. 5.21** mostra una tipica successione di output ottenuti simulando una scansione ottenuta su un substrato caratterizzato da un raggio normalizzato $\beta=0.5$, e un microelettrodo posto ad una distanza $L=0.5$. Per confronto, vengono riportati gli output ottenuti per un substrato complanare (**Fig.5.21-1 A-C**) e uno recesso di un valore normalizzato $\gamma=0.1$ (**Fig. 5.21 -2 A-C**).

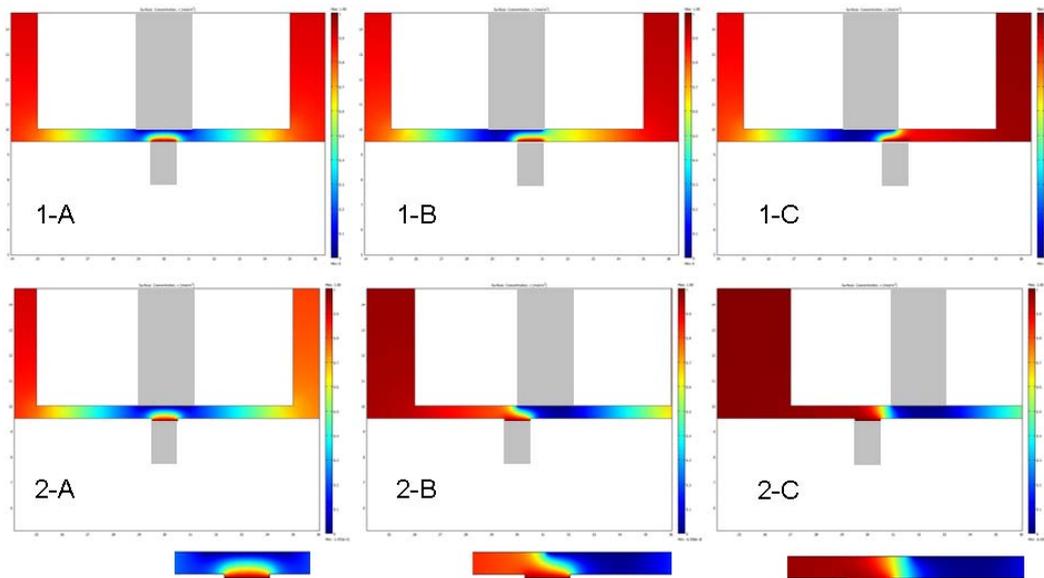


Fig. 5.21-(1). Output di Comsol per substrato non recesso ($\beta=0.5$). (2) Substrato recesso $\gamma=0.1$, ad una distanza $L=0.5$.

Dalla successione degli output, ottenuti facendo muovere il microelettrodo lungo la coordinata X e mantenendo costante la distanza microelettrodo – substrato ($Z=L$), è possibile notare i profili di concentrazione della specie Ox in funzione della posizione del microelettrodo rispetto al substrato. Dal confronto, è anche piuttosto evidente come la barriera costituita dalle pareti del materiale isolante ‘proteggono’ la specie elettroattiva, confinandola all’interno della regione di spazio circoscritta dalla dimensione della recessione. Quest’ultima circostanza introduce una sorta di focalizzazione dell’oggetto visualizzato. Tuttavia, il vantaggio di una maggiore focalizzazione dello spot viene bilanciato da una diminuzione della corrente di feedback che si registra, che comporta ad una perdita di sensibilità della SECM nei confronti della mappatura di microelettrodi recessi.

Sviluppando il modello lungo la direzione X dello spot, oppure tracciando una mappatura bidimensionale, sono state simulate le mappe riportate in **Fig. 5.22**. Entrambe le immagini simulate mostrano un confronto tra le scansioni SECM ottenute su un substrato complanare e su un substrato recesso di dimensioni $\beta=0.5$ e $\gamma=0.1$.

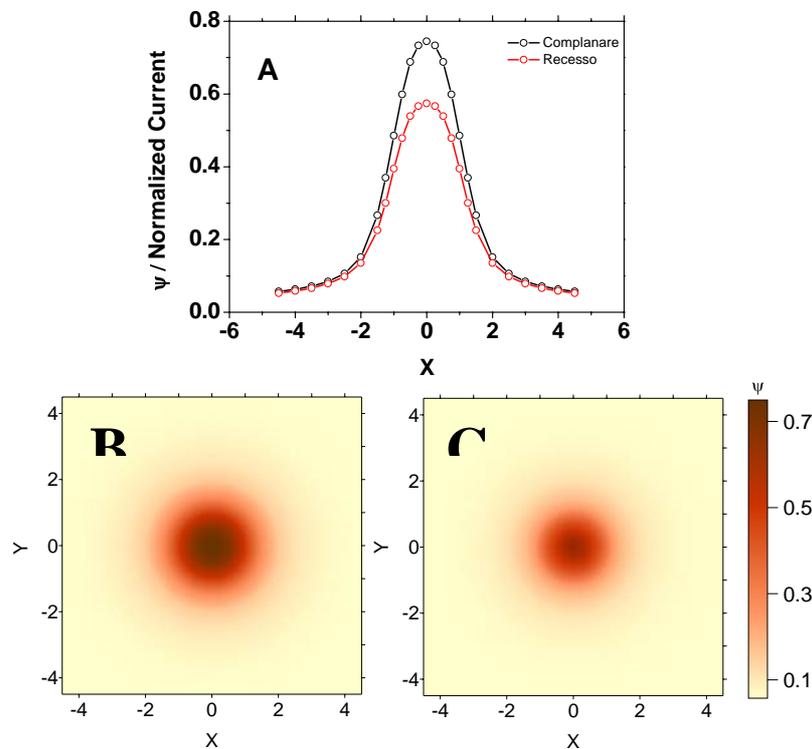


Fig. 5.22. Output di Comsol per substrato non recesso ($\beta=0.5$). (2) Substrato recesso $\gamma=0.1$, ad una distanza $L=0.5$. (A) Scansioni Lineari (B) Mappa simulata del substrato complanare (C) Mappa simulata del substrato recesso.

Come si osserva dalla figura, l'effetto della recessione diminuisce la corrente di feedback registrata nelle mappe, con una conseguente diminuzione della risoluzione. La maggiore focalizzazione dello spot viene chiaramente visualizzata nelle immagini SECM lineare, in cui la scansione registrata nel caso di un substrato complanare appare più allargata rispetto al substrato recesso (curva rossa). Questo fenomeno influisce, pertanto, sulla stima della dimensione del substrato, così come la distanza L , e deve essere tenuto in considerazione quando la SECM è impiegata per stabilire le dimensioni di regioni conduttive.

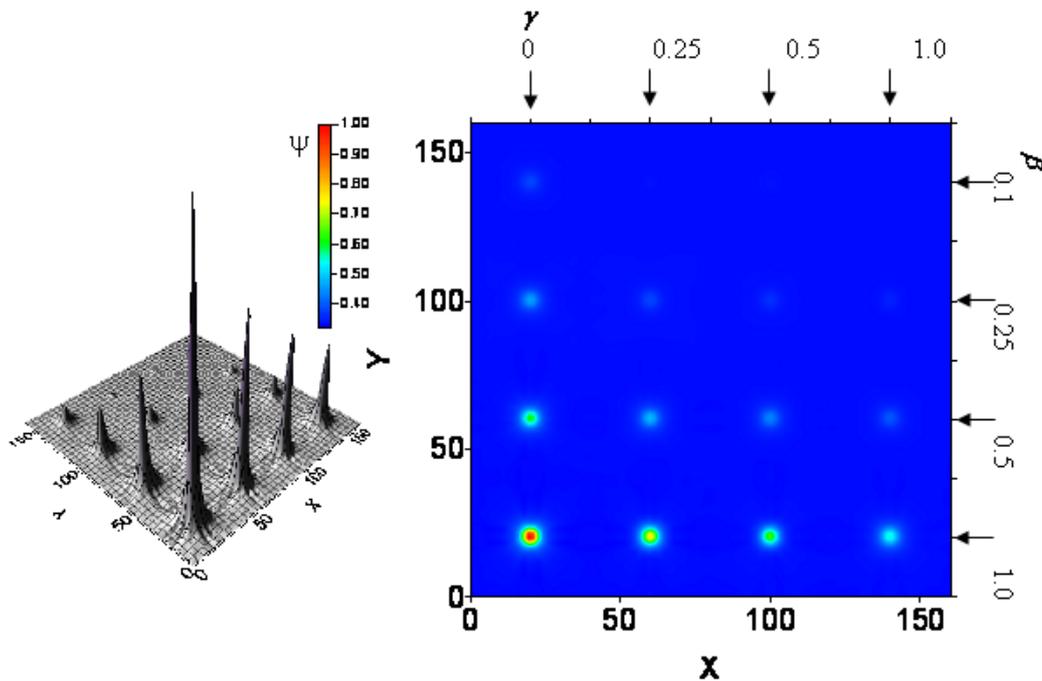


Fig. 5.23. Mappe simulate per $L=1.0$. Array 4×4 variando la dimensione del substrato e il valore della recessione.

Una rappresentazione più generale, che raccoglie una serie di condizioni in cui la recessione cambia per un substrato di dimensioni variabili è mostrata in **Fig. 5.23**. In figura vengono riportate le immagini SECM simulate ottenute per un substrato di dimensioni β comprese tra 0-1, recessione $0 < \gamma < 1$, calcolate per una scansione SECM registrata ponendo il tip elettrodico ad una distanza $L=1.0$.

Dalla figura si può osservare come, all'aumentare della recessione, la sensibilità nell'individuazione di uno spot attivo diminuisce.

Bibliografia

- [1] D. Mandler, S. Meltzer, I. Shohat, *Isr. J. Chem.* 36 (1996) 73].
- [2] A.J. Bard, M.V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, M. Dekker, New York, 2001
- [3] C. Kranz, M. Ludwig, H.E. Gaub, W. Schuhmann, *Adv. Mater.* 7 (1995) 38 ;
- [4] M. Cavallini, C. Albonetti, F.C. Simeone, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18987;
- [5] I. Turyan, T. Matsue, D. Mandler, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3431]
- [6] C. Cambellas, F. Kanoufi, S. Nunige, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3830;
- [7] C. Cambellas, J. Ghilane, F. Kanoufi, D. Mazouzi *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6391].
- [8] F. Dreiss, C. Combellas, C. Fretigny, N. Sojic, F. Kanoufi, *Anal. Chem.* 82 (2010) 5169-5175].
- [9] C. Marck, K.Borgwarth, J.Heinze, *Chem.Mater.* 13(2001)747;
- [10] J.Unheil, F.M. Boldt, M.Borsch, K.Borgwarth, J.Heinze, *Bioelectrochem.* 52(2000)103].
- [11] P. Sun, M. V. Mirkin, *Anal. Chem.* 79(2007)5809-5816
- [12] A.Lavacchi, U.Bardi, S. Caporali, C. Borri, A. Fossati, I. Perissi 39(2009)2159-2163
- [13] M.J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication* (second ed.) CRC Press Boca Raton, FL (2002)
- [14] C.J. Hayden, C. Dalton, *Applied Surface Science* 256 (2010) 3761-3766
- [15] C. Amatore, A.I. Oleinick, I. Svir, *Anal. Chem.* 81 (2009) 4397-4405
- [16] C. G. Zoski, N. Simijee, *Anal. Chem.* 76 (2004) 62-72
- [17] H. Xiong, J. Guo, S. Amemiya, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 2735-2744
- [18] Comunicazione di posta elettronica con prof. Shigeru Amemyia.
- [19] M.V. Mirkin, F.R. Fan, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 328 (1992) 47

Capitolo 6

Studio di Film di Boron Doped Diamond BDD

In questo capitolo saranno studiati campioni di BDD sia monocristallino (s-BDD) che policristallino (p-BDD), focalizzando l'attenzione sulle proprietà di reattività elettrochimica rispetto a mediatori redox il cui comportamento elettrochimico è noto. In particolare, i campioni di s-BDD e p-BDD sono stati studiati con metodi voltammetrici, mediante microscopia elettrochimica a scansione (SECM) e con la Intermittent Contact SECM (IC-SECM). Questi studi sono stati preceduti da una caratterizzazione dei campioni di BDD con tecniche di microscopia SEM ed ottica.

Caratterizzazione dei Campioni di BDD mediante SEM e microscopia ottica.

La **Fig. 6.1** mostra tipiche immagini SEM e ottiche di campioni di BDD monocristallino.

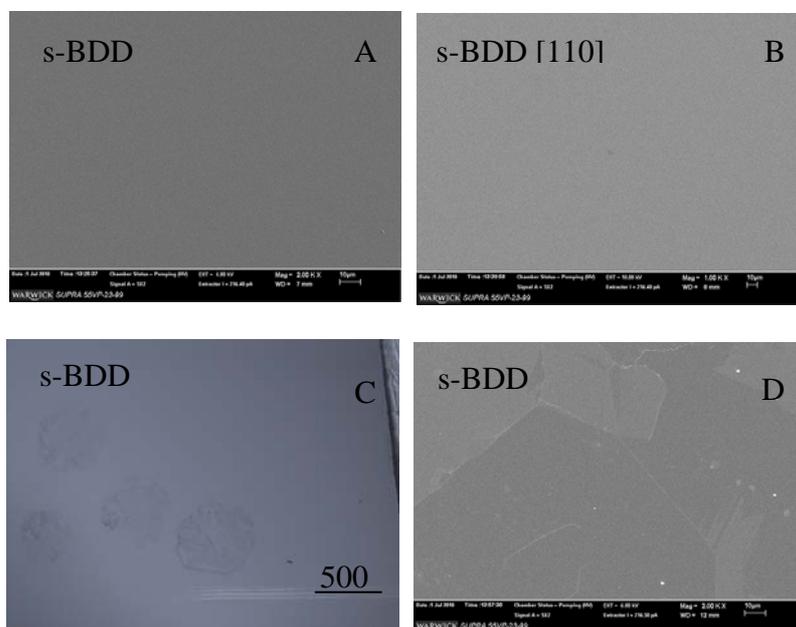


Fig. 6.1. Immagini SEM di un campione di BDD con orientazione cristallografica [100] (A) e [110] (B). Immagine al microscopio ottico (C) e SEM (D) della superficie di un campione di BDD [100] con presenza di difetti.

Dalla figura si osserva che, mentre i campioni identificati con s-BDD100 e s-BDD110 appaiono uniformi, omogenei e privi di difetti, quelli identificati con s-BDD100^b presentavano dei difetti le cui dimensioni risultavano di qualche centinaio di micron. La presenza di questi difetti è generalmente dovuta ad una preparazione dei campioni in condizioni non ben controllate. Dalle immagini SEM dei campioni di s-BDD100^b appaiono evidenti delle regioni chiare e scure attribuibili ai diversi grani cristallini e caratterizzate da geometrie piuttosto regolari.

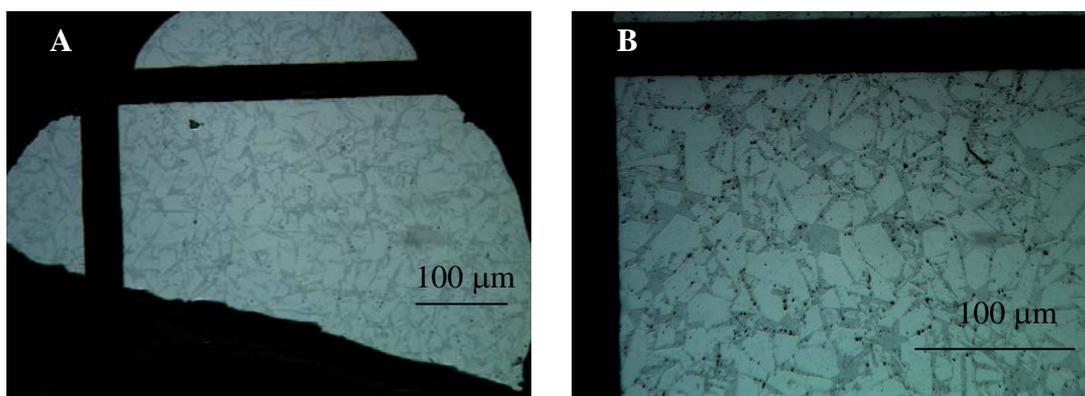


Fig. 6.2. Immagini al microscopio ottico di due campioni di *p*-BDD.

La **Fig. 6.2** mostra una tipica immagine ottenuta al microscopio ottico su un campione *p*-BDD. Le bande nere in figura, di ampiezza di circa 50 µm, sono state ottenute di proposito, incidendo il diamante con un laser; queste sono risultate particolarmente utili per creare dei riferimenti per la registrazione di mappe mediante SECM e IC-SECM (vedi paragrafi successivi). Dalle immagini ottenute al microscopio di **Fig. 6.2**, è possibile riconoscere diverse regioni più chiare e scure caratterizzate da forme piuttosto regolari. Tali regioni individuano i grani del cristallo che presentano diverse orientazioni e un diverso contenuto di boro.

Caratterizzazione dei Campioni di BDD mediante Voltammetria Ciclica SECM e IC-SECM

Per poter utilizzare i campioni di BDD quali elettrodi lavoranti in misure elettroanalitiche, è stato realizzato un contatto elettrico depositando una sottile banda d'oro sul BDD mediante sputtering e saldando un filo di rame alla banda d'oro con pasta d'argento. Il campione così preparato è stato infine isolato con resina epossidica e vernice isolante, lasciando scoperta solo una regione attiva di circa 25-30 mm². Su tutti i campioni studiati veniva preliminarmente eseguita una pulizia elettrochimica ciclando il potenziale in una finestra di potenziale da -3 V a +3 V in una soluzione satura di KNO₃.

BDD monocristallino (s-BDD)

Inizialmente i campioni di BDD sono stati caratterizzati mediante voltammetria ciclica in una soluzione contenente 1mM FcTMA⁺ in 0.1 M KCl quale elettrolita di supporto. La **Fig. 6.3** mostra tipici voltammogrammi ottenuti con s-BDD100 (**Fig. 6.3-A**) e s-BDD110 (**Fig. 6.3-B**). In tutti i casi, i voltammogrammi sperimentali presentano una certa reversibilità. Tuttavia, l'analisi dei parametri voltammetrici $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c}$ e correnti di picco (I_p) in funzione della velocità di scansione suggeriscono un diverso grado di reversibilità. In particolare, s-BDD100 e s-BDD110 davano luogo a valori di $\Delta E_p = 63 \pm 2$ mV indipendenti dalla velocità di scansione nell'intervallo di potenziale, e correnti di picco linearmente dipendenti dalla radice quadrata della velocità di scansione. (vedi **Fig. 6.3-D**). Questi risultati indicano che il processo redox è sostanzialmente reversibile. Le regressioni lineari delle curve riportate in **Fig. 6.3-D** fornivano valori di pendenze di 3.46 ± 0.07 $\mu\text{A}/\text{mV}^{1/2}$ per s-BDD100 e 4.98 ± 0.42 $\mu\text{A}/\text{mV}^{1/2}$ per s-BDD110. Sulla base dell'equazione (2.39) e dalle pendenze delle curve i_p vs $v^{1/2}$, noto il coefficiente di diffusione di FcTMA⁺, è stato possibile determinare la superficie attiva coinvolta nei campioni che risultava di 0.17 ± 0.01 e 0.24 ± 0.02 cm² per s-BDD100 e s-BDD110, rispettivamente.

Sulla base di questi risultati si può affermare che il s-BDD, da un punto di vista macroscopico, mostra un comportamento tipico di un materiale conduttore. Inoltre, i diversi piani cristallografici studiati non presentano differenze di reattività elettrochimica.

Tale circostanza può essere spiegata considerando l'elevato gradi di drogaggio dei campioni, in entrambi i casi, ben al di sopra del valore limite di transizione (2×10^{20} atomi cm^{-3}) dalle caratteristiche di semiconduttore a quelle di materiale metallico.

Per quanto riguarda il campione s-BDD100^b che presenta difetti, i voltammogrammi erano caratterizzati da valori di $\Delta E_p = 68 \pm 2$ mV che aumentavano fino a $\Delta E_p = 75 \pm 2$ mV all'aumentare della velocità di scansione da 10 a 100 mV s^{-1} . La corrente di picco non risultava linearmente dipendente con $v^{1/2}$ per $v > 50$ mV/s . questi risultati sono congruenti con un processo quasi reversibile. Utilizzando la corrente di picco del voltammogramma in **Fig. 6.3-C**, è stata stimata mediante l'equazione (2.39) la superficie attiva del materiale che risultava essere 0.12 ± 0.01 sensibilmente minore della superficie geometrica bagnata dalla soluzione. L'insieme di questi risultati suggerisce che s-BDD100^b, probabilmente a causa dei difetti presenta lacune di conduttività.

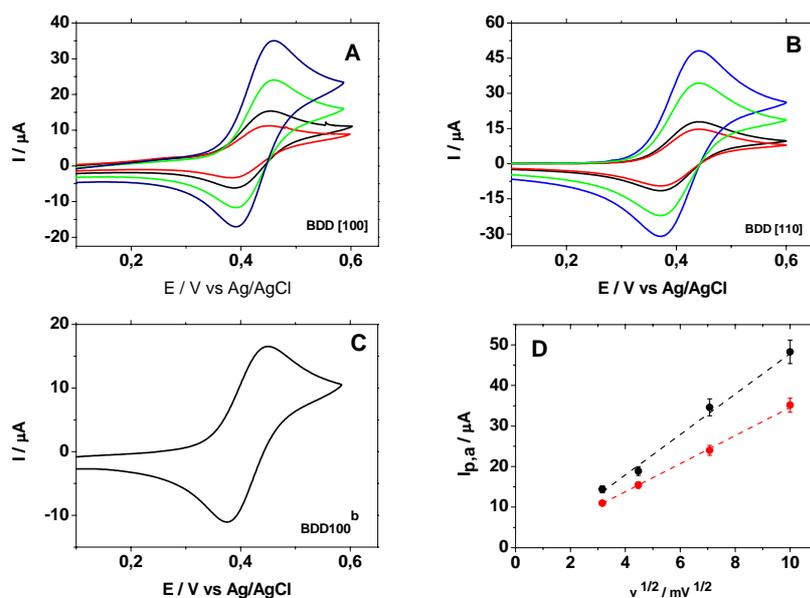


Fig. 6.3. Voltammogrammi ciclici ottenuti a 100 (blu), 50 (verde), 20 (nero) e 10 (rosso) mV s^{-1} impiegando BDD100 (A) e BDD110 (B) quali elettrodi lavoranti. (C) voltammogramma ciclico ottenuto a 50 mV s^{-1} con un campione BDD100^b. (D) Andamento di $I_{p,a}$ vs $v^{1/2}$ di (A (curva rossa)) e (B (curva nera)).

Caratterizzazione SECM

Lo studio voltammetrico descritto in precedenza ha consentito di ottenere informazioni riguardanti le proprietà elettrochimiche macroscopiche dei campioni, considerati essere omogenei in termini di composizione, morfologia e struttura. Da quest'ultimo punto di vista, tuttavia, i film di BDD potrebbero presentare microeterogeneità, causate sia dalla metodologia di preparazione, sia dalla quantità di boro impiegata nella preparazione dei materiali.

La **Fig. 6.4-A, B e C** mostra tipiche curve d'approccio ottenute impiegando campioni s-BDD110, s-BDD100, un microelettrodo di platino ($a=12.5\ \mu\text{m}$ e $RG=10$) in una soluzione contenente $1\ \text{mM FcTMA}^+$ in $0.1\ \text{M KCl}$ quale elettrolita di supporto. Dalla figura si osserva che in tutti i casi, le curve d'approccio mostrano un tipico comportamento di feedback positivo.

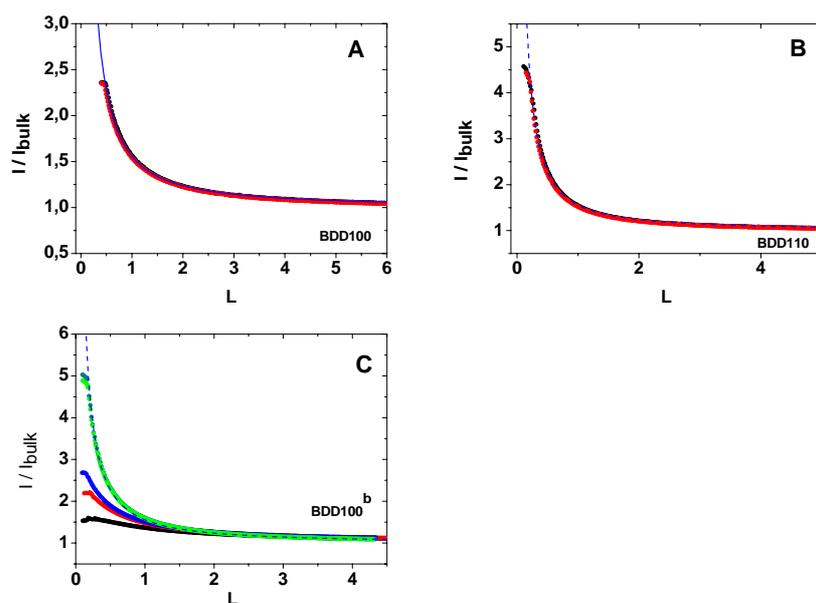


Fig. 6.4. Curve d'approccio registrate impiegando un microelettrodo di platino ($a=12.5\ \mu\text{m}$ ed $RG=10$) in una soluzione 1mM FcTMA^+ , su un substrato di BDD100 (A) e BDD110 (B) ad un potenziale di circuito aperto (rossa), applicando $+0.0\text{V}$ (rossa), curva teorica di feedback positivo (blu). (C) Curve d'approccio registrate su un campione BDD100b in una regione in cui sono presenti difetti applicando al substrato diversi potenziali: $0.0\ \text{V}$ (rossa), $-0.1\ \text{V}$ (blu), $-0.2\ \text{V}$ verde, $-0.3\ \text{V}$ ciano, OCP (nera) e curva di feedback positivo teorico (blu tratteggiata).

Le curve d'approccio sono state registrate sia con il substrato non polarizzato, sia polarizzando a valori diversi di potenziale tali da favorire la rigenerazione del mediatore redox. Quando il substrato non è polarizzato, i campioni s-BDD100 e s-BDD110 forniscono essenzialmente curve d'approccio di feedback positivo che si sovrappongono a quella teorica, indipendentemente dalla particolare zona della superficie studiata (**Fig. 6.4-A e B**). invece, il campione s-BDD100^b, pur dando luogo a curve d'approccio di feedback positivo, l'intensità di corrente variava in dipendenza della particolare zona studiata (**Fig. 6.4-C**).

Questi risultati suggeriscono che, mentre i campioni s-BDD100 e s-BDD110 presentavano caratteristiche di conduttività uniforme, dovute probabilmente ad una distribuzione omogenea di boro all'interno del film, il campione di s-BDD100^b risulta eterogeneo e i difetti già evidenziati dalle misure SEM e voltammetriche sono probabilmente legati ad una non omogenea distribuzione del boro nel materiale. la validità di questa interpretazione è stata eseguita registrando curve d'approccio in modalità Tip Generation / Substrate Collection (TG/SC) in cui al microelettrodo veniva applicato un potenziale costante, corrispondente all'ossidazione del mediatore redox, mentre al substrato veniva applicato un diverso potenziale che favoriva in misura diversa la rigenerazione del mediatore redox in caso di un controllo cinetico del trasferimento di carica eterogeneo. I potenziali al substrato corrispondono a 0.0, -0.1 V e -0.2 V Ag/AgCl. Ancora una volta, i risultati ottenuti per i campioni s-BDD110 e s-BDD100 sono stati diversi da quelli relativi al s-BDD100^b. Infatti, per i primi, le curve d'approccio ottenute a diversi potenziali si sovrapponevano a quella ottenuta in modalità feedback (curve nere), mentre sul campione s-BDD100^b la forma della curva d'approccio era di feedback positivo più o meno marcato, in dipendenza dei diversi punti della superficie studiata. L'effetto del potenziale risultava marcato quando le misure venivano eseguite in zone in cui erano presenti difetti. In questo caso, per valori di potenziale più negativi, la corrente di feedback positivo risultava più accentuato, fino a sovrapporsi per valori teorici quando il potenziale applicato al microelettrodo era sufficientemente negativo. Questa circostanza indica che la superficie di s-BDD in queste zone presenta lacune di conduttività a causa di una concentrazione di boro non adeguata.

Ulteriori informazioni sulla presenza, distribuzione ed attività dei difetti sono state ottenute eseguendo mappe della superficie dei campione impiegando la modalità SG/TC e utilizzando FcTMA⁺ quale mediatore redox.

Scansioni bidimensionali sono state registrate su una superficie 350 x 350 μm imponendo al microelettrodo un potenziale di +0.0 V vs Ag/AgCl e +0.4 V al substrato corrispondente a circa $E_{3/4}$ dell'onda voltammetrica di stato stazionario di ossidazione di FcTMA^+ . Inizialmente sono stati studiati i campioni di s-BDD100^b per meglio capire se c'è una diversa attività all'interno dei difetti.

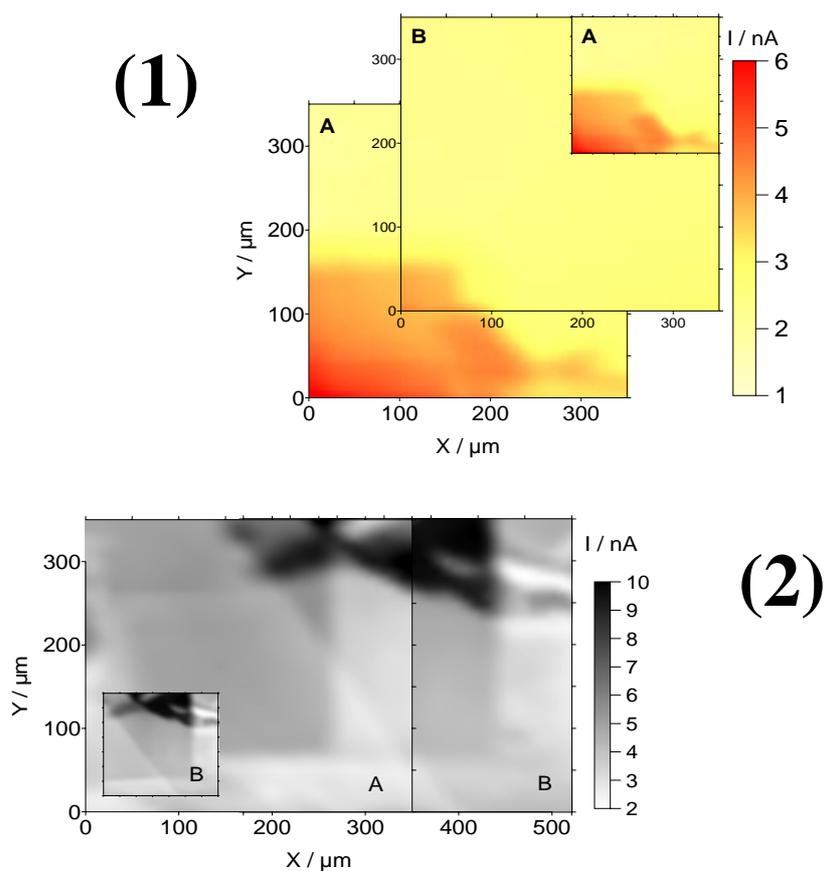


Fig. 6.5 Mappe SECM ottenute impiegando un microelettrodo Pt ($a=12.5 \mu\text{m}$ ed $RG=10$) ad una distanza di $5 \mu\text{m}$ tip / substrato in 1 mM FcTMA^+ in 0.1 M KCl . Velocità di scansione $10 \mu\text{m/s}$. (1) e (2) si riferiscono a zone diverse.

Dalle mappe riportate in **Fig.6.5** è evidente la presenza di regioni aventi diversa attività. Le forme di queste regioni presentano contorni con geometria regolare, congruentemente con quanto mostrato nelle immagini ottenute mediante SEM e microscopio ottico. La sovrapposizione delle due mappe di **Fig. 6.5-A e B** ottenute fissando l'origine in diversi punti del campione, garantisce una certa riproducibilità delle mappe, mostrando l'effettiva presenza e la diversa attività delle regioni indagate.

È da considerare che i difetti, che si creano in seguito alla presenza di particelle di polvere o altre impurità, non crescono seguendo l'orientazione del monocristallo, ma presentano una crescita random seguendo altre orientazioni cristallografiche. Tra tutte, è noto che i piani cristallografici [111], a parità di condizioni di deposizione, mostrano una maggiore sensibilità al drogaggio con B, e quindi una maggiore attività [1]. Pertanto è ragionevole pensare che le regioni più attive osservate nelle mappe, probabilmente presenti all'interno del difetto, siano ascrivibili alla presenza dei piani cristallografici [111] più attivi.

Un'ulteriore indagine sui campioni s-BDD100^b è stata eseguita polarizzando il substrato a diversi potenziali, come mostrato nelle mappe riportate in **Fig. 6.6**. Le mappe si riferiscono ad una regione attiva individuata all'interno di un difetto di dimensioni maggiori. Anche in queste immagini, la regione attiva mostra una geometria piuttosto regolare, caratterizzata da un più elevato valore di corrente dovuta all'ossidazione del FcTMA⁺ da parte del substrato. Dalla figura si evince, inoltre, che aumentando il potenziale applicato al substrato, non solo si osserva un incremento dei corrispondenti valori di corrente, ma anche la forma dell'oggetto ne viene parzialmente modificata (vedi parte sinistra dell'immagine). In particolare, a destra e in basso nell'immagine si ha una netta distinzione del contorno del grano cristallino, ma nel lato di sinistra, questa distinzione appare più netta solo quando viene applicato un potenziale sufficientemente positivo (+0.5 V). Questo fenomeno è piuttosto interessante, e suggerisce la presenza di regioni in cui il contenuto di boro assume valori intermedi tra le regioni marcatamente scure e quelle più chiare, indicando che il drogaggio non è stato realizzato in modo omogeneo ed uniforme all'interno del difetto. Il minor contenuto di boro comporta una minor attività del materiale, sulla cui superficie il processo elettrodico risulta cineticamente controllato. Tali differenze di attività risultano più evidenti ad opportuni potenziali (+0.3V), in cui le correnti in gioco sono meno elevate rispetto a quelle registrate a potenziali più positivi. Sulla base di queste considerazioni di carattere preliminare nello studio dei campioni di

BDD monocristallino, possiamo concludere che con questa tecnica è possibile osservare sia la presenza di diversi piani cristallini, sia una differenza nel drogaggio all'interno di essi.

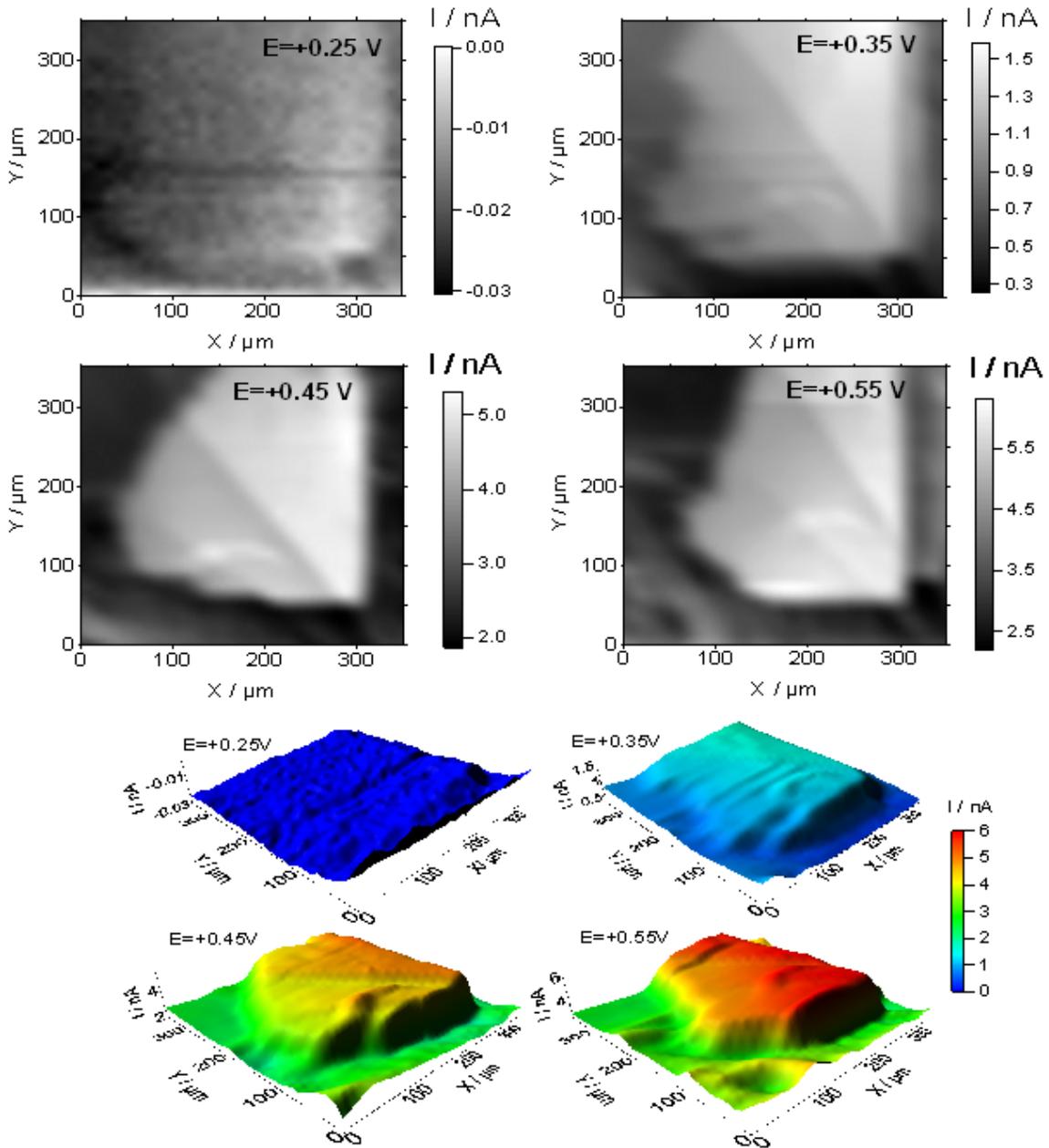


Fig. 6.6. Scansioni $350 \times 350 \mu\text{m}$ ottenute su un campione $BDD100^b$ in una regione interessata da difetti, applicando diversi potenziali al substrato. UME: $a=12.5 \mu\text{m}$, $RG=10$ in $1 \text{ mM } FcTMA^+$. Velocità di scansione $10 \mu\text{m/s}$. Le mappe a colori sono la rappresentazione tridimensionale di quelle corrispondenti in toni di grigio.

Immagini SECM sono state anche registrate su campioni di s-BDD100 e s-BDD110 utilizzando una procedura simile a quella descritta in precedenza.

Le mappe mostrate in **Fig. 6.7-A** sono state registrate su una stessa regione applicando al substrato a potenziali di +0.3 V, +0.35 V e +0.5 V vs Ag/AgCl. Dalla figura si osserva che in tutti i casi le correnti registrate al microelettrodo aumentano all'aumentare del potenziale applicato. Le regioni indagate, inoltre, risultano prive di difetti e la superficie del campione risulta drogata in modo omogeneo ed uniforme in quanto l'applicazione di diversi potenziali al substrato non mostra evidenti differenze di attività.

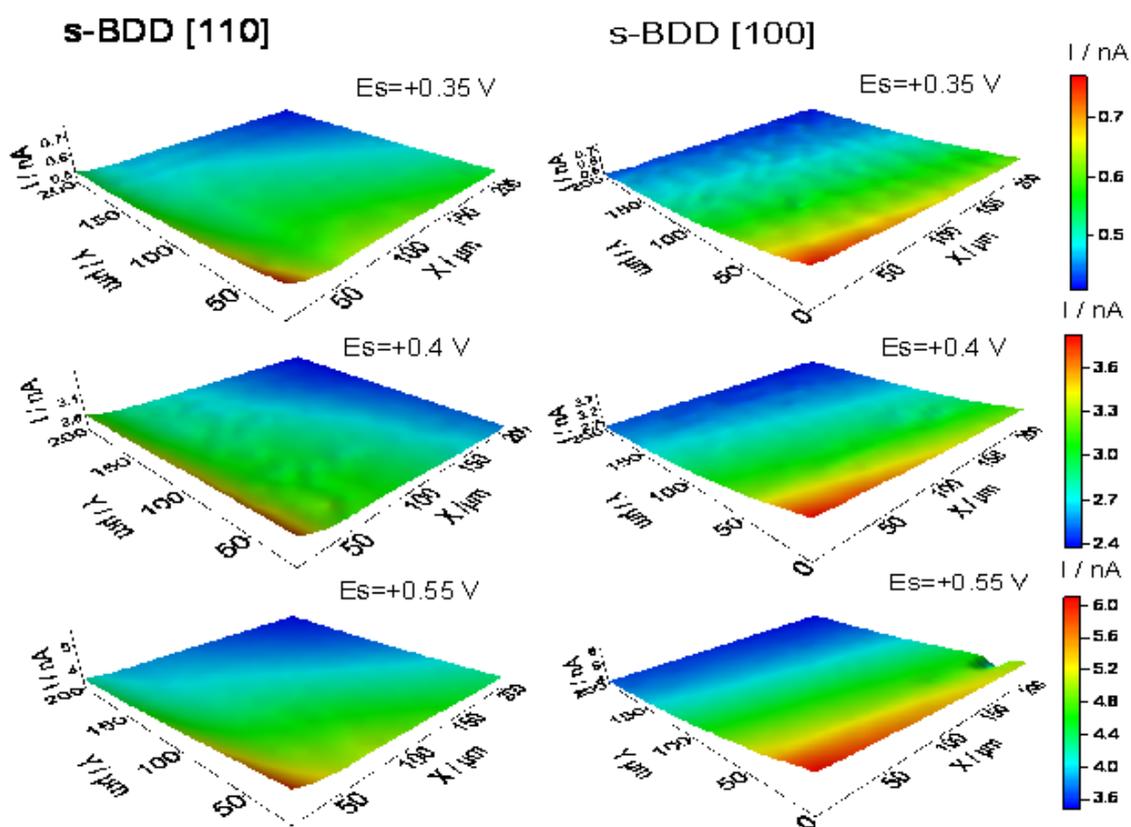


Fig. 6.7. Scansioni $200 \times 200 \mu\text{m}$ ottenute in modalità SG/TC su un campione BDD100 e BDD110, applicando +0.35 V, +0.4 V e +0.55 V al substrato. UME: $a=12.5 \mu\text{m}$, $RG=10$ ad una distanza tip – substrato di $5 \mu\text{m}$ in 1 mM FcTMA^+ . Velocità di scansione $10 \mu\text{m/s}$

La differenza di corrente che si osserva in una stessa immagine è legata a problemi di tilting del substrato.

Dal confronto tra i due campioni emerge un'ulteriore conferma del fatto che il processo redox $\text{FcTMA}^+ \rightleftharpoons \text{FcTMA}^{2+}$ non è condizionato dal piano cristallografico caratterizzante la superficie elettrodica, come già riscontrato nel precedente studio voltammetrico.

Possiamo pertanto concludere che s-BDD ottenuto mediante CVD, in condizioni di lavoro controllate, risulta essere privo di difetti e il drogaggio con boro, omogeneo ed uniforme, lo rende un materiale particolarmente adatto per applicazioni elettrochimiche e/o elettroanalitiche.

Caratterizzazione di BDD policristallino (p-BDD)

Caratterizzazione Voltammetrica

Il BDD policristallino (p-BDD), di più facile preparazione rispetto a s-BDD, viene impiegato con successo in campo elettroanalitico [2-5]. La presenza di grani di differente orientazione cristallografica rende il p-BDD particolarmente utile per uno studio più approfondito sulla natura e le proprietà dei grani del cristallo; e fornisce, inoltre, la possibilità di ottenere informazioni quantitative sulle proprietà elettrochimiche del materiale.

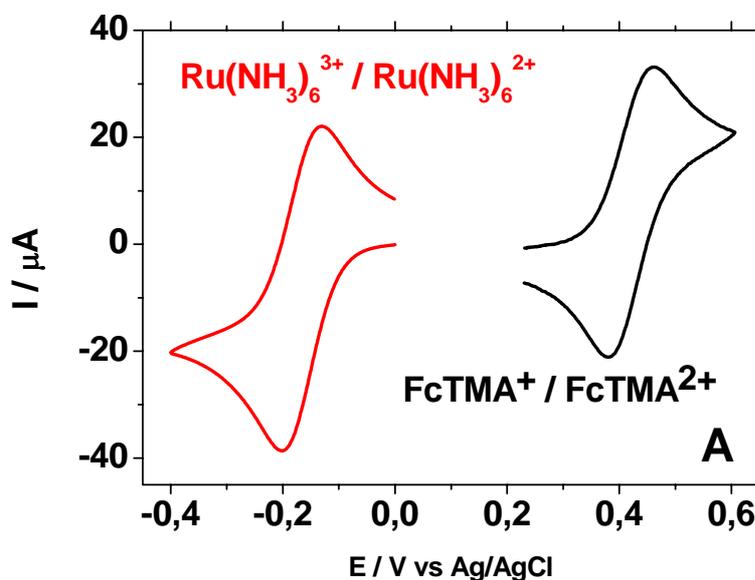


Fig. 6.8. (A) Voltammogrammi ciclici ottenuti impiegando un campione di p-BDD quale elettrodo lavorante in una soluzione 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ + 0.1 M KNO_3 (rossa) e 1 mM FcTMA^+ in 0.1 M KNO_3 . (B) $v=50 \text{ mVs}^{-1}$. Per confronto, voltammogrammi ciclici ottenuti nelle stesse soluzioni impiegando un UME di Pt ($a=10 \mu\text{m}$.)

La Fig.6.8 mostra tipici voltammogrammi ciclici registrati con un campione di p-BDD quale elettrodo lavorante in una soluzione contenente 1 mM FcTMA^+ + 0.1M KCl (curva nera) e 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ + 0.1 M KNO_3 (curva rossa). Entrambi i voltammogrammi sono caratterizzati dalla forma a picco aspettata in condizioni di

diffusione planare, e la posizione delle onde voltammetriche è congruente con i processi redox delle due specie studiate. Tuttavia, a differenza di quanto osservato con gli elettrodi di s-BDD, in questo caso, il processo elettrodico sembra essere cineticamente controllato. Questo è suggerito dall'analisi dei voltammogrammi in funzione delle velocità di scansione che, in particolare, forniscono differenze tra i potenziali di picco anodico e catodico maggiori di 75-78 mV, ben più elevati del valore di 59 mV aspettato per un processo reversibile. La mancanza di reversibilità dei processi elettrodici rispetto ai corrispondenti s-BDD che non presentano difetti, potrebbe essere legato ad una crescita maggiore di grani con orientazioni cristallografiche [111] con un più elevato contenuto di boro rispetto agli altri grani, conferendo al materiale una certa eterogeneità.

Al fine di avere informazioni più dettagliate sulla reattività e quindi sulla natura del campione, il p-BDD è stato studiato mediante IC-SECM.

Caratterizzazione IC-SECM

Studio Preliminare

Uno studio preliminare della tecnica IC-SECM, impiegando i microelettrodi preparati con il FIB è stato condotto registrando delle mappe su un array di bande d'oro di ampiezza 25 μm separate da un film polimerico di ampiezza 20 μm .

La **Fig. 6.9** mostra tipiche scansioni IC-SECM ottenute in una soluzione 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ + 0.1 M KCl, impiegando un microelettrodo a disco di Pt avente $a=1.2 \mu\text{m}$ e $\text{RG}=20$.

In **Fig. 6.9-A** è riportata l'immagine ottenuta impiegando i segnali di distanza della scansione forward legata alla topografia del substrato.

In questa scansione sono ben riconoscibili le bande di polimero in rilievo (zona chiara) rispetto a quelle d'oro (zona scura). Sulla base dell'immagine della scansione è anche possibile determinare lo spessore del film di polimero depositato i cui valori risultavano congruenti con quelli aspettati (circa 200 nm). In **Fig. 6.9-B** e **Fig. 6.9-C** sono riportate le immagini ottenute dalle correnti $I_{\text{mean}}^{\text{forward}}$ e $I_{\text{mean}}^{\text{backward}}$ in funzione delle coordinate x-y, rispettivamente. Come aspettato, le due immagini (forward e backward) mostrano entrambe lo stesso pattern. Tuttavia, nella scansione in cui il microelettrodo è in

contatto con la superficie del campione (forward scan), la differenza dei responsi di corrente tra le regioni conduttrici e isolanti è più marcato. Ulteriori mappe sono state costruite impiegando la corrente relativa al modulo dell'ampiezza (I_{ac}) della corrente faradica in funzione della posizione x-y. Anche in questo caso, è possibile discriminare nettamente regioni caratterizzate da feedback positivo, rispetto a quelle di feedback negativo. (Fig. 6.9-D).

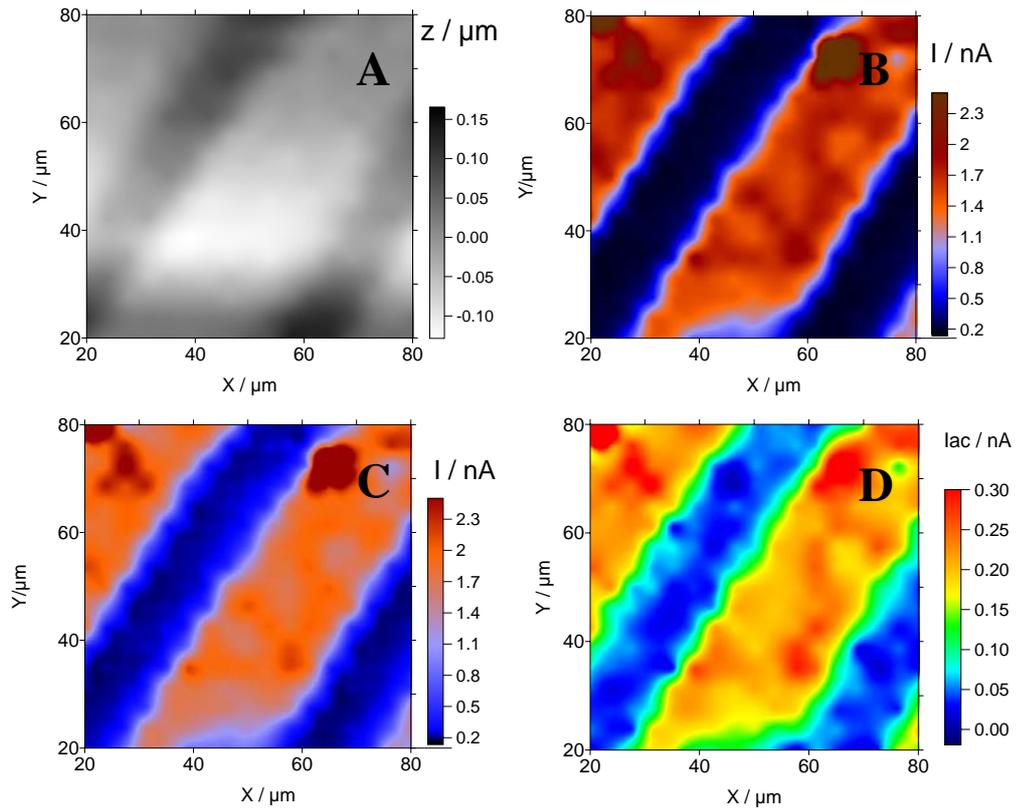


Fig. 6.9. Scansioni IC-SECM su un campione di bande d'oro. (A) Topografia; (B) Mappa IC-SECM; (C) Mappa a distanza costante; (D) Mappa I_{AC}

Questi risultati mostrano che gli elettrodi ottenuti con il FIB si prestano ad essere impiegati come tip per la IC-SECM senza subire danni particolari.

BDD Policristallino (p-BDD)

La **Fig. 6.10** mostra tipiche curve d'approccio ottenute mediante IC-SECM impiegando un microelettrodo di platino ($a=5\ \mu\text{m}$ e $\text{RG}=10$) in una soluzione contenente $1\ \text{mM FcTMA}^+ + 0.1\text{M KCl}$.

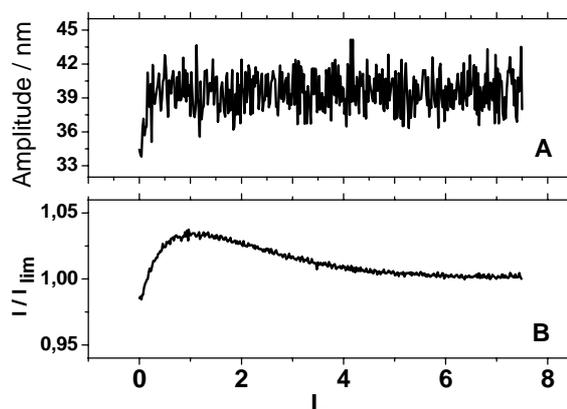


Fig. 6.10. Curve d'approccio registrate in una soluzione $1\ \text{mM FcTMA}^+$ con un microelettrodo di Pt ($a=5\ \mu\text{m}$ $\text{RG}=10$) in modalità IC-SECM (A) e in modalità feedback (B).

La forma della curva d'approccio registrata in modalità feedback (**Fig. 6.10-B**) è quella tipica attesa per un processo elettrodico controllato cinematicamente al substrato [6]. Questo risultato è congruente con quello ottenuto per via voltammetrica. Poiché le curve d'approccio registrate in queste condizioni non consentono di stabilire con semplicità e precisione la distanza microelettrodo-substrato, informazione essenziale al fine di sfruttare i responsi SECM per scopi quantitativi, questo problema è stato superato sfruttando il segnale di ampiezza dell'oscillazione del microelettrodo registrata con la IC-SECM. Considerando la curva d'approccio registrata in modalità feedback (**Fig.6.10 B**) e quella ottenuta in modalità IC-SECM (**Fig.6.10 A**) è possibile stabilire con precisione il punto di contatto tra il microelettrodo e il substrato, e, conseguentemente, la loro interdistanza.

Nel corso di questo studio, al fine di riconoscere la regione presa in esame, il microelettrodo è stato avvicinato alle linee segnate con il laser utilizzando una videocamera opportunamente posizionata nel setup strumentale (vedi **Fig. 6.11-A**).

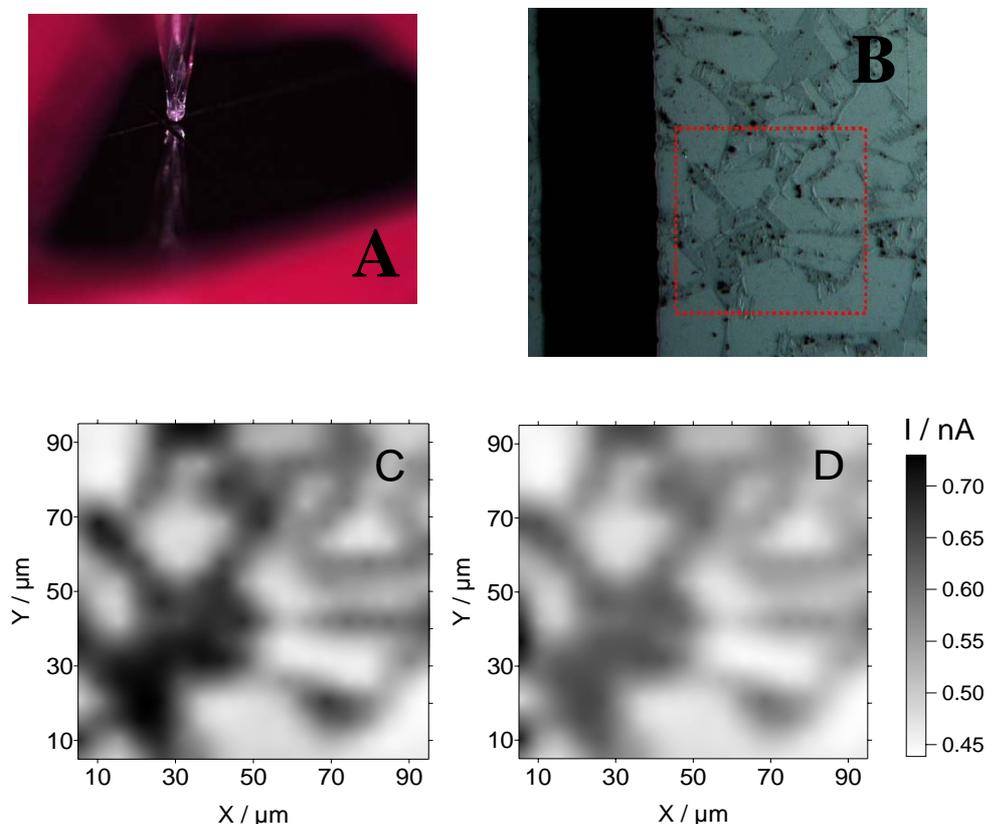


Fig. 6.11 (A) Immagine della posizione reale del microelettrodo. (B) Immagine ottenuta al microscopio ottico della regione di campione indagata. (C) Immagine IC-SECM ottenuta impiegando un microelettrodo ($a=5 \mu\text{m}$; $RG=10$) in una soluzione 1 mM FcTMA^+ . (D) Scansione di ritorno ad una distanza costante di $1 \mu\text{m}$.

La **Fig. 6.11-C e D** mostra tipiche immagini IC-SECM ottenute in modalità IC (**C**) e ad una distanza costante ($d=1\mu\text{m}$) nella scansione di ritorno (**D**), in modalità SG/TC, applicando un potenziale di $+0.5 \text{ V}$ al substrato e $+0.0 \text{ V}$ al microelettrodo.

In entrambe le immagini, risulta evidente la presenza di regioni più attive (nere) e di regioni meno attive (bianche). Il confronto tra le due immagini mostra come la risoluzione in modalità IC-SECM risulti ben più elevata rispetto alla scansione ottenuta ad una distanza costante di $1\mu\text{m}$, dimostrando gli evidenti vantaggi di questa tecnica rispetto alla SECM

convenzionale. In **Fig.6.11-B** è mostrata per confronto l'immagine ottenuta al microscopio ottico e quelle relative ottenute mediante IC-SECM, in cui si osserva una corrispondenza tra le regioni nere e bianche con l'immagine IC-SECM. Da precedenti misure condotte con ECL, è noto che le regioni più scure sono caratterizzate da una maggiore concentrazione di boro rispetto a quelle più chiare. Tale fenomeno è legato all'orientazione dei piani cristallini esposti nel singolo grano, in cui, come già accennato, i piani [111] presentano un contenuto di B maggiore rispetto ai piani [100] e [100] [1]

Al fine di aumentare la risoluzione spaziale, una serie di misure IC-SECM è stata eseguita anche con un microelettrodo di Pt avente raggio $1\mu\text{m}$ ed $\text{RG}=15$. In **Fig. 6.12** sono riportate tipiche immagini ottenute in modalità SG/TC applicando $E=+0.4\text{ V}$ vs Ag/AgCl al substrato, sia impiegando la IC-SECM (**A**), sia registrando una mappa ad una distanza costante di $1\mu\text{m}$ nella scansione di ritorno (**B**). Nella **Fig.6.12** le regioni attive (nere) non si differenziano da quelle meno attive (bianche) in modo molto più marcato rispetto a quanto mostrato in **Fig. 6.11**, inoltre, i grani dei cristalli sono meglio risolti. Dal confronto tra la **Fig. 6.12-A e 6.12-B** emerge ancora una volta la perdita di risoluzione che si verifica a causa dell'aumento della distanza tip – substrato. In questa circostanza, l'uso del microelettrodo di $1\mu\text{m}$ di raggio quale sonda accentua la perdita di risoluzione in quanto una distanza tip-substrato costante e uguale a $1\mu\text{m}$, corrisponde alla dimensione del raggio elettrodo. Tale circostanza risulta particolarmente evidente nelle scansioni lineari riportate in **Fig. 6.12** corrispondenti alla linea rossa tratteggiata nella mappa ($y=45\mu\text{m}$).

Dalle scansioni lineari si osserva che i responsi ottenuti in modalità IC-SECM, oltre ad avere valori di corrente più elevati, mostrano anche una maggiore risoluzione tra regioni con diversa attività, come è evidente nel caso delle due regioni attive individuate tra i 40 e i $65\mu\text{m}$ della scansione

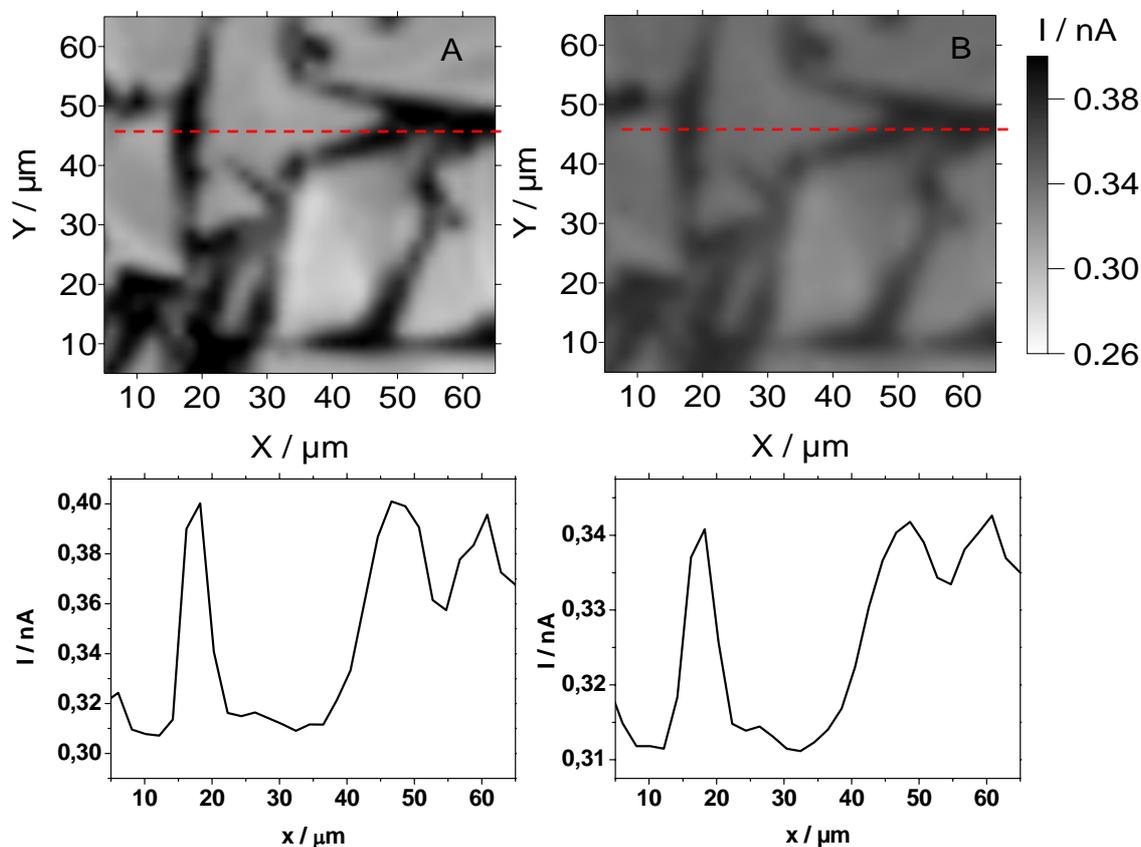


Fig. 6.12. (A) Immagine IC-SECM ottenuta impiegando un microelettrodo ($a=5 \mu\text{m}$; $RG=10$) in una soluzione 1 mM FcTMA^+ . (B) Scansione di ritorno ad una distanza costante di $1 \mu\text{m}$. Sotto, le scansioni lineari corrispondenti alla linea rossa tratteggiata nella mappa.

Uno studio IC-SECM dei campioni di p-BDD, analogo al precedente, è stato eseguito utilizzando $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ come mediatore redox. Tale specie è stata presa in considerazione per verificare se da un lato i risultati ottenuti con FcTMA^+ dipendessero dalla natura del mediatore redox, dall'altra se il p-BDD presenta un comportamento da materiale metallico. Infatti, il BDD, in determinate condizioni, manifesta proprietà da semiconduttore di tipo-p [7]. In tale situazione, un processo di riduzione ad un potenziale sufficientemente negativo dovrebbe essere favorito rispetto ai processi di ossidazione. L'applicazione di un potenziale positivo, potrebbe infatti limitare il numero dei portatori di

carica, con una conseguente diminuzione della capacità di ossidare una specie redox, come riportato in uno studio precedente per p-BDD con concentrazione di boro inferiore ai 10^{20} atomi cm^{-3} [1].

In **Fig. 6.13** sono riportate tipiche immagini IC-SECM ottenute in una soluzione contenente 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ + 0.1 M KNO_3 , e operando in modalità SG/TC, applicando un potenziale di -0.17 V al substrato e +0.0 V al microelettrodo. Anche in questo caso, dalle mappe sono facilmente distinguibili regioni più scure e più chiare che indicano una maggiore o minore attività del substrato, rispettivamente. Le immagini ottenute con i due diversi mediatori redox non evidenziano differenze sensibili. Questa circostanza suggerisce che il p-BDD risulta sufficientemente drogato con boro da esibire un comportamento puramente metallico.

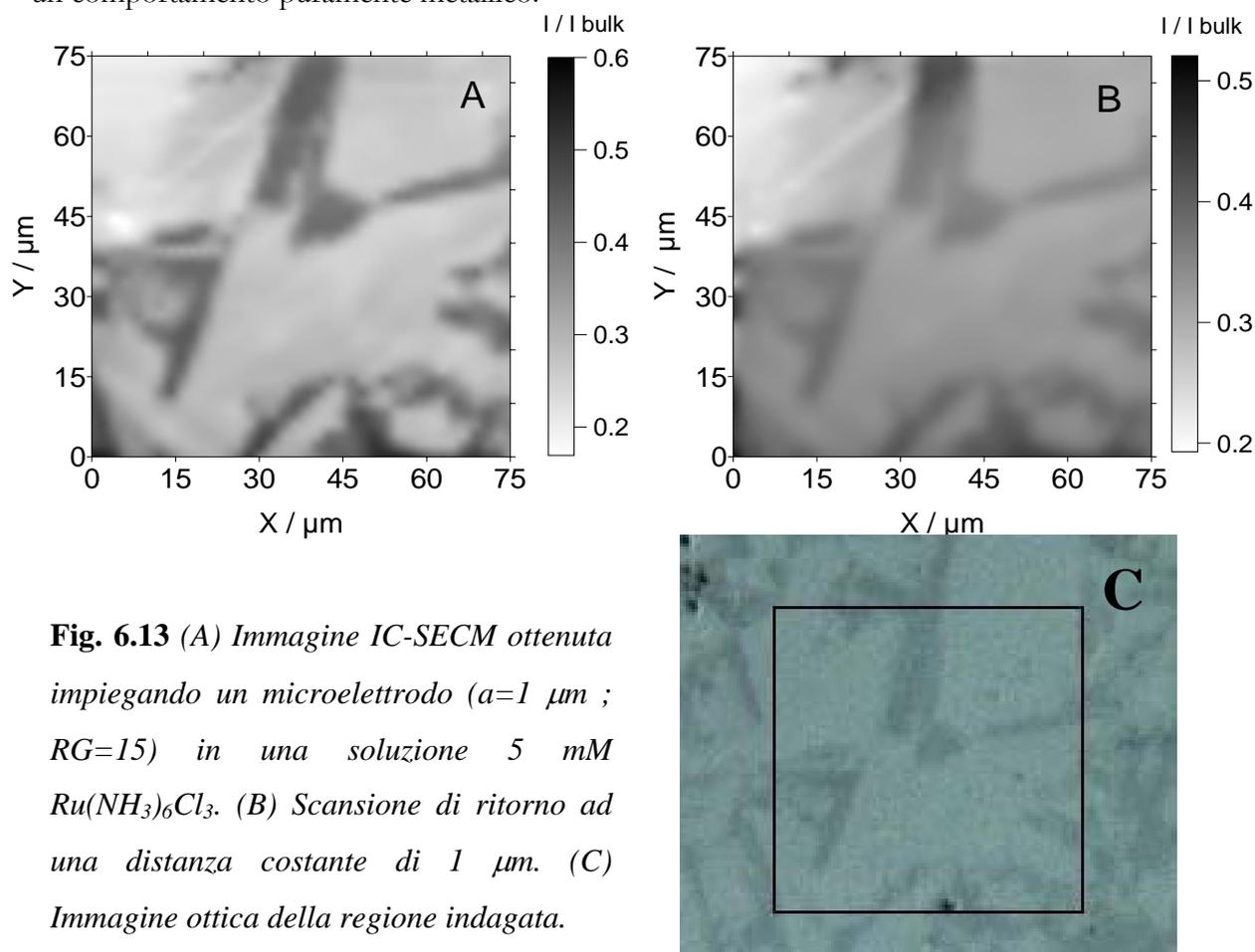


Fig. 6.13 (A) Immagine IC-SECM ottenuta impiegando un microelettrodo ($a=1 \mu\text{m}$; $RG=15$) in una soluzione 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. (B) Scansione di ritorno ad una distanza costante di $1 \mu\text{m}$. (C) Immagine ottica della regione indagata.

Un altro aspetto studiato è stato l'effetto del potenziale applicato al substrato sulla sua reattività. La **Fig. 6.14** mostra una serie di immagini IC-SECM ottenute in modalità SG/TC applicando al substrato potenziali via via più negativi per favorire la rigenerazione del mediatore redox.

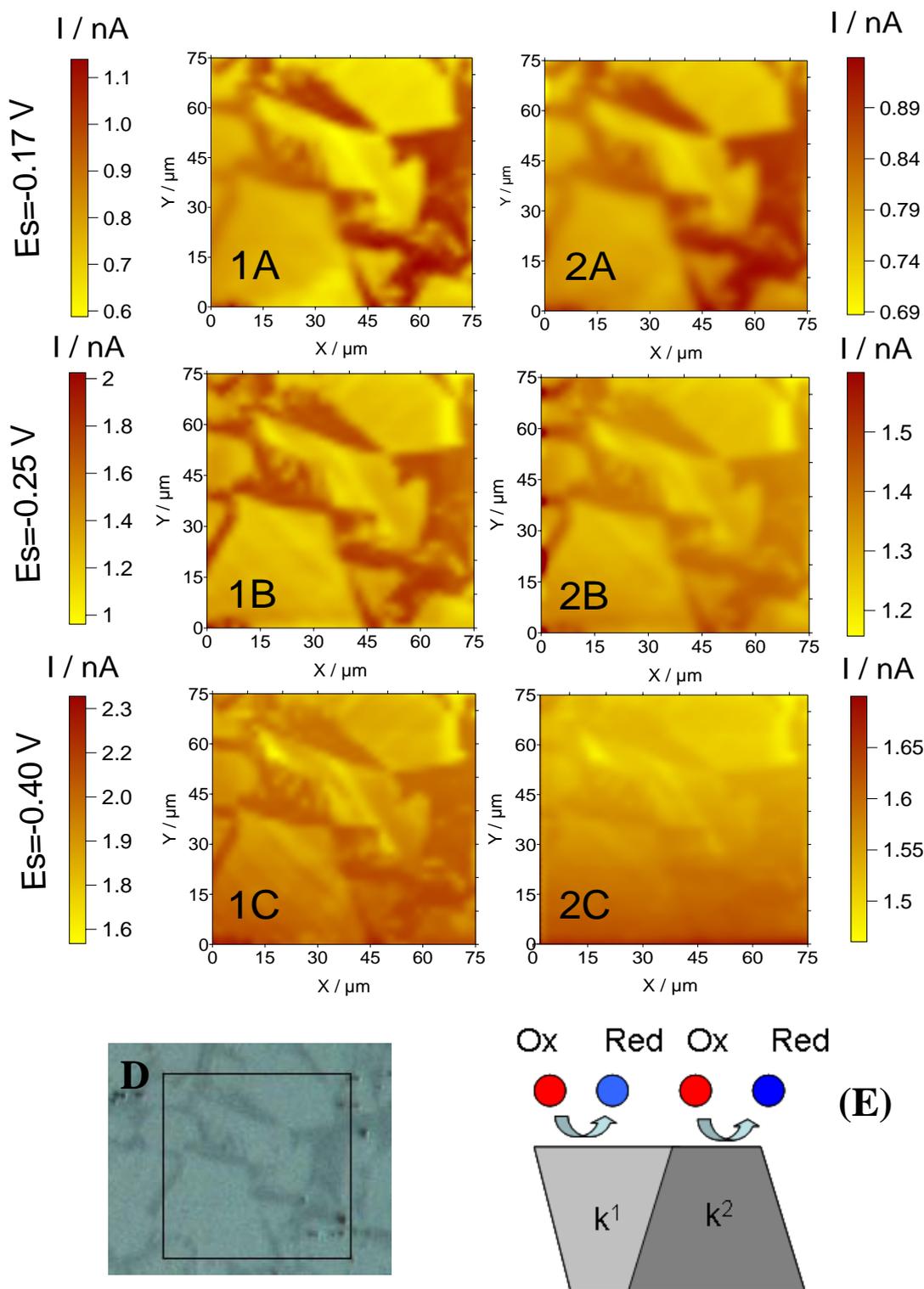


Fig. 6.14. (1A,B,C) Immagine IC-SECM ottenuta impiegando un microelettrodo ($a=1 \mu\text{m}$; $RG=15$) in una soluzione $5 \text{ mM Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. (2,A,B,C) Scansione di ritorno ad una distanza costante di $1 \mu\text{m}$. applicando diversi potenziali al substrato.(D) Immagine ottica della regione indagata.(E) Rappresentazione schematica del modello cinetico.

Dalla figura si osserva che la corrente di feedback positivo, come aspettato, aumenta man mano che il potenziale applicato al substrato diventa più negativo. Tuttavia, in corrispondenza di potenziali meno catodici, il contrasto tra regioni attive e meno attive risulta nel complesso più accentuato, ad eccezione della presenza di un 'alone' nella regione sinistra della **Fig.6.14-A** probabilmente dovuto a problemi di setup sperimentale.

Lo stesso comportamento risulta evidente nelle mappe ottenute a distanza costante di $1\mu\text{m}$ (serie di immagini **2A-C di Fig. 6.14**). In questo caso, tuttavia, si ha una drastica perdita di risoluzione quando il potenziale applicato al substrato è di $+0.4\text{ V}$ (**Fig.6.14-C**).

Questo comportamento può essere spiegato considerando lo schema mostrato in **Fig. 6.14-E**.

Le regioni più scure e più chiare sono caratterizzate da una costante cinetica apparente k_{app}^1 e k_{app}^2 , rispettivamente. Per potenziali meno negativi, $k_{\text{app}}^1 > k_{\text{app}}^2$, e, conseguentemente, anche le correnti ad esse associate seguono lo stesso andamento: $I_1 > I_2$. Applicando potenziali più negativi, la differenza tra le k_{app} risulta meno marcata ($k_{\text{app}}^1 \sim k_{\text{app}}^2$), così come le correnti I_1 e I_2 . Questa circostanza comporta che la zona indagata appare più sfocata. È evidente che le condizioni sperimentali ottimali per avere una maggiore risoluzione corrisponda all'applicazione al substrato di potenziali intermedi.

Sulla base delle mappe ottenute è stato possibile posizionare il microelettrodo in particolari punti del campione, caratterizzati da regioni attive o meno attive. In questo modo è stato possibile impiegare la IC-SECM per ottenere informazioni quantitative sulle caratteristiche di reattività del materiale, registrando curve d'approccio in diversi punti del campione e applicando opportuni valori di potenziale al substrato.

Per la determinazione quantitativa delle costanti cinetiche è stata impiegata la SECM amperometrica nella modalità TC/SG. La **Fig. 6.15** mostra tipiche curve d'approccio registrate in due diverse regioni della mappa caratterizzate da una diversa attività, sia lasciando il substrato ad un potenziale di circuito aperto (OCP), sia applicando al substrato un potenziale di $+0.0\text{ V}$, $+0.1\text{ V}$ e $+0.2\text{ V}$.

Come si osserva dalla **Fig.6.15**, la forma delle curve d'approccio è quella tipica di un substrato in cui il processo elettrodoico è controllato cineticamente [8]; Infatti, la corrente di feedback aumenta all'aumentare del potenziale applicato.

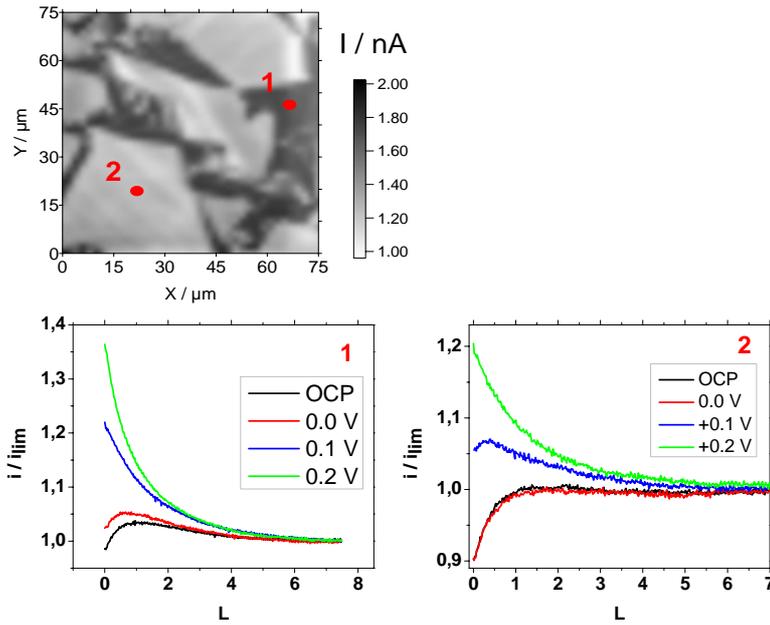


Fig. 6.15. Curve d'approccio in modalità TC/SG registrate a diversi potenziali applicati al substrato ottenute in regioni più attive (1) e meno attive (2) individuate sulla base della mappa.

Le curve d'approccio così ottenute sono state analizzate sulla base delle curve d'approccio teoriche [1,9-10], secondo le equazioni:

$$I_T^K(L) = I_S \left(1 - \frac{I_T^{INS}}{I_T^C} \right) + I_T^{INS} \quad (6.1)$$

$$I_S = \frac{0.78377}{L \left(1 + \frac{1}{\Lambda} \right)} + \left[\frac{0.68 + 0.3315 \exp\left(-\frac{1.0672}{L} \right)}{1 + F(L, \Lambda)} \right] \quad (6.2)$$

$$I_T^C = 0.68 + \frac{0.38377}{L} + 0.3315 \exp\left(-\frac{1.0672}{L} \right) \quad (6.3)$$

$$I_T^{INS} = \frac{1}{\left[0.292 + \frac{1.5151}{L} + 0.6553 \exp\left(-\frac{2.4035}{L} \right) \right]} \quad (6.4)$$

$$F(L, \Lambda) = \frac{\frac{11}{\Lambda} + 7.3}{110 - 40L} \quad (6.5)$$

$$\Lambda = \frac{k_{app} aL}{D} \quad (6.6)$$

dove I_T^K rappresenta la corrente di feedback che si registra al microelettrodo, I_S è la corrente del substrato e i termini I_T^{INS} e I_T^C sono i termini associati alle correnti teoriche di feedback negativo e positivo, rispettivamente. k_{app} è la costante cinetica apparente della reazione elettrochimica al substrato, $L=d/a$ e D è il coefficiente di diffusione del $Ru(NH_3)_6^{3+}$ (7.0^{-6} cm²/s [11]) presente in bulk. In **Fig. 6.16** sono confrontate le curve d'approccio teoriche e sperimentali, da cui si evince un buon grado di sovrapposizione.

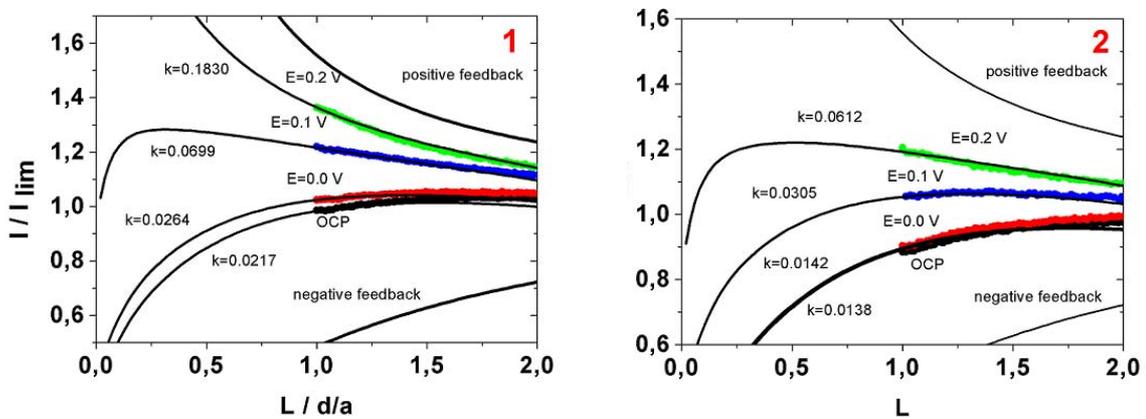


Fig. 6.16. Curve d'approccio sperimentali e teoriche per un processo quasi reversibile.

E_{app} / V	$k_{app} (1) / cm s^{-1}$	$k_{app} (2) cm s^{-1}$
0.0 V	0.0264 ± 0.0007	0.0142 ± 0.0005
0.1 V	0.0699 ± 0.0008	0.0305 ± 0.0006
0.2 V	0.1830 ± 0.0011	0.0612 ± 0.0012
OCP (-0.02V)	0.0217 ± 0.0007	0.0138 ± 0.0006

Tab. 6.1. Valori delle k_{app} determinate in diverse regioni del campione.

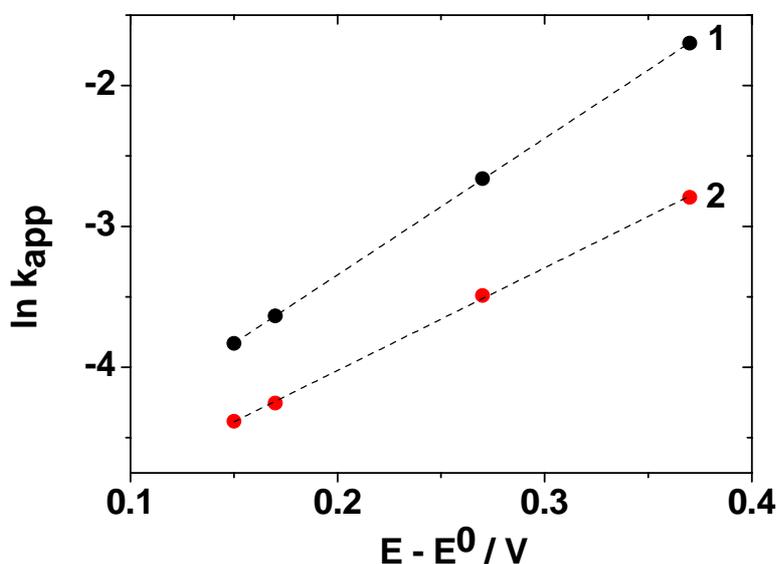


Fig. 6.17 *Regressione lineare delle k_{app} sulla base dell'equazione di Butler-Volmer.*

Il fitting tra le curve sperimentali e teoriche consente di ottenere valori di k_{app} per diversi potenziali (**Tab. 6.1**). Diagrammando i valori di $\ln k_{app}$ in funzione del potenziale applicato (**Fig.6.17**), e impiegando l'equazione di Butler-Volmer (**6.7**):

$$k_{app} = k^0 \exp\left[\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right] \quad (6.7)$$

è stato possibile determinare dalla pendenza della curva la costante cinetica che caratterizza la riduzione del $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ sulla superficie di p-BDD, k^0 , è risultata essere di: $k^0 = 5.09 \pm 0.07 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ per le regioni più attive (**1**) e $k^0 = 4.17 \pm 0.08 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ per le regioni meno attive (**2**). Tale valore risulta congruente con quelli ottenuti e riportati in letteratura per analoghi campioni di p-BDD [9].

È da sottolineare che studi precedenti condotti su p-BDD mediante SECM fornivano valori di k^0 che erano rappresentativi di tutta la superficie del campione. Infatti in questi studi venivano impiegati microelettrodi di dimensioni troppo elevate (10 μm) per studiare il comportamento di un singolo grano, e nei casi in cui venivano usati microelettrodi di dimensioni inferiore, le mappe non apparivano sufficientemente chiare da controllare la posizione esatta sulla superficie del campione. Il successo del metodo impiegato in questo

studio risiede nel fatto che è stato possibile individuare con assoluta certezza le regioni attive da quelle meno attive, e di determinare la costante cinetica k^0 caratteristica di ogni singolo grano cristallino.

Impiego della IC-SECM con Sonde Potenzimetriche

Caratterizzazione e Stabilità di UME di Au modificati con Film di Ossido di Iridio

La **Fig. 6.18** mostra tipici voltammogrammi ciclici registrati con un AuIrOx in una soluzione contenente 0.5 M H₂SO₄ in giorni successivi alla sua preparazione. La serie di voltammogrammi mostrati in **Fig. 6.18-A** identifica un AuIrOx che presenta un buon comportamento. Infatti, il quadro voltammetrico osservato è quello tipico di un film sottile di ossido di iridio, caratterizzato da un processo di ossido-riduzione centrato a valori di potenziale di circa +0.45V. Appare inoltre evidente, la presenza di un contributo di corrente capacitiva, che diminuisce progressivamente, in seguito alla stabilizzazione del film col passare dei giorni.

Dalla **Fig. 6.18-A** l'elettrodo appare adeguatamente stabile per circa 10 giorni, come suggerito dalla stabilità del voltammogramma, mentre dopo tale tempo, l'elettrodo comincia a deteriorarsi, come indicato dalla diminuzione della corrente (curva magenta **Fig. 6.18-A**).

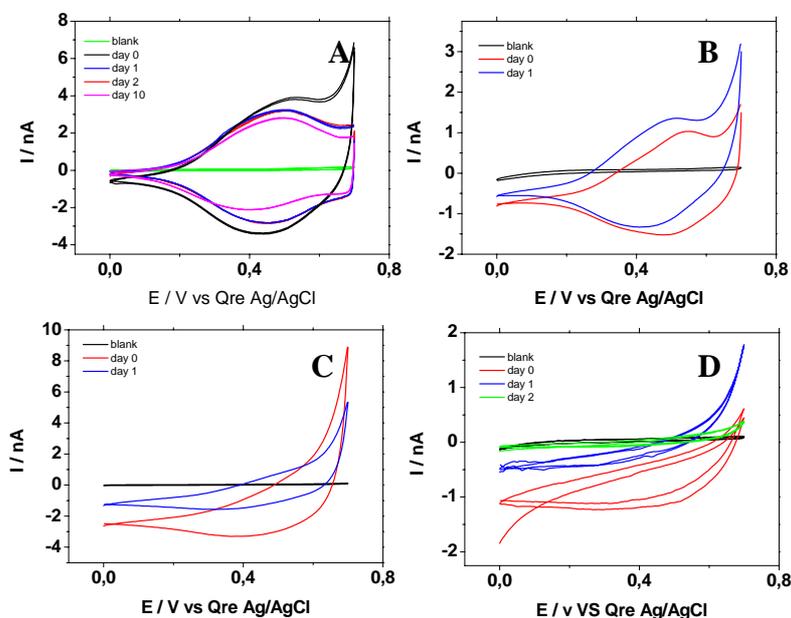


Fig. 6.18 Voltammogrammi ciclici registrati a 50 mV s^{-1} in 0.5 M H₂SO₄ prima e dopo deposizione di ossidi di iridio in giorni successivi con elettrodi di dimensione diversa: $a=12.5 \mu\text{m}$ (A), $a=5 \mu\text{m}$ (B,C,D).

L'ottenimento di quadri voltammetrici e la loro evoluzione nel tempo come quelli mostrati in **Fig. 6.18-C e D** indica che il deposito di ossido di iridio si deteriora rapidamente fino a dissolversi completamente già a partire dal secondo giorno dopo la loro preparazione.

Questi risultati indicano che lo stato della superficie dell'elettrodo di Au prima della deposizione di iridio gioca un ruolo importante nella stabilità del deposito di ossido.

Caratterizzazione Potenziometrica

Gli elettrodi di AuIrOx sono stati successivamente caratterizzati per via potenziometrica per stabilire il loro funzionamento quali elettrodi per misure di pH. A tale scopo sono state eseguite misure di potenziale rispetto ad un riferimento di Ag/AgCl in soluzioni acquose a diverso pH, ottenute aggiungendo opportune quantità di HCl o NaOH ad un tampone fosfato. Il pH della soluzione veniva misurato con un pHmetro ad elettrodo di vetro.

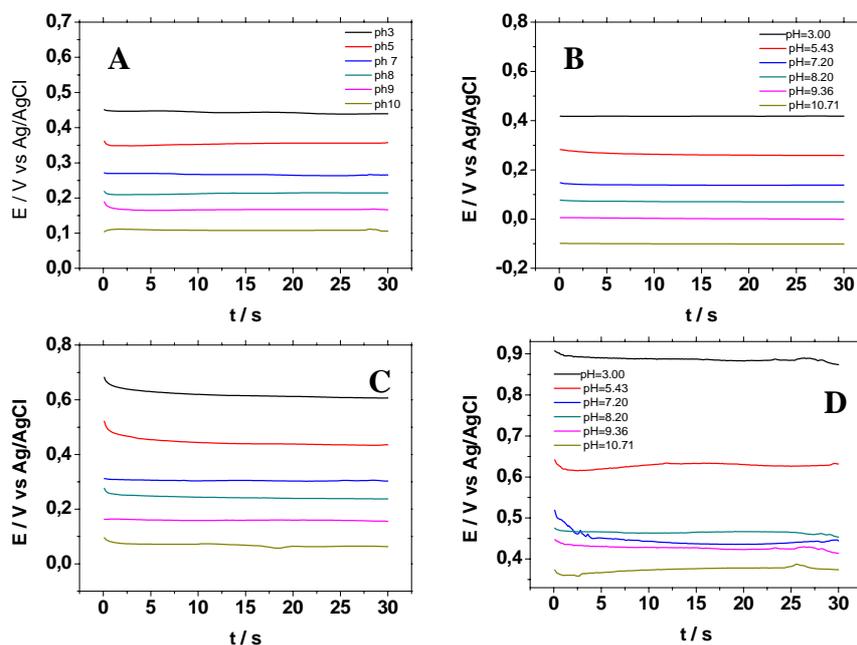


Fig. 6.19. Diagrammi potenziale vs tempo registrati a diversi pH, corrispondenti ai quadri voltammetrici degli elettrodi riportati in **Fig.3.15**.

In **Fig. 6.19** sono riportate tipiche curve potenziale/tempo ottenuti con i diversi AuIrOx precedentemente caratterizzati a diversi valori di pH. Dalla **Fig. 6.19-A, B e C**, si osserva che ad un dato pH, il potenziale risulta stabile nel tempo o raggiunge rapidamente un valore costante. I valori di potenziale misurato con l'elettrodo AuIrOx, indicato con E1-1 (**Fig.6.19-D**) a cui corrispondono i voltammogrammi riportati in **Fig. 6.18-D**, appaiono meno stabili; inoltre, il potenziale misurato risulta poco correlato con il pH della soluzione. Il comportamento di quest'ultimo elettrodo è ragionevolmente da associare alla scarsa stabilità del film di ossido di iridio depositato sulla superficie di Au.

La correlazione esistente tra potenziale elettrodo e pH dei vari AuIrOx studiati è mostrata in **Fig. 6.20**. I valori dei potenziali sono quelli relativi a $E=30s$, mentre le deviazioni standard sono state determinate da almeno 3 misure replicate.

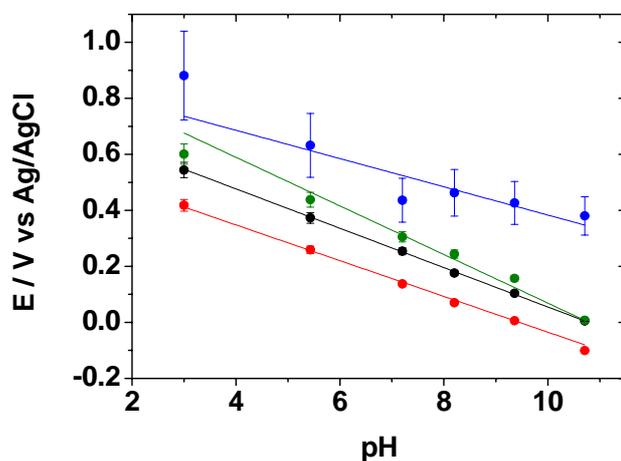


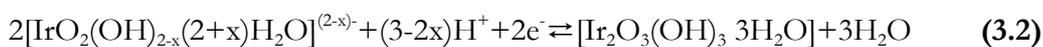
Fig. 6.20 *Responsi potenziale vs tempo ottenuti dall'analisi dei dati riportati in Fig. 6.19. In particolare: curva nera (A), rossa (B), verde (C) e blu (D).*

L'analisi di regressione lineare eseguita sui responsi del tipo riportato in **Fig. 6.20** ha fornito i valori di pendenza e delle intercette riassunti in **Tab.6.2**.

# elettrodo	Diametro μm	Slope mV/pH	Intercept mV	R	Coeff. Idratazione x
E1	12.5	70.5 ± 1.6	603 ± 12	0.996	0.305 ± 0.007
E1-1	5	64.0 ± 12.5	1002 ± 97	0.834	0.415 ± 0.081
E1-3	12.5	69.8 ± 0.5	753 ± 4	0.999	0.317 ± 0.002
E1-6	30	66.7 ± 1.0	6190 ± 8	0.999	0.369 ± 0.005
E2-2	5	69.2 ± 0.7	809 ± 6	0.999	0.327 ± 0.003
E2-1	5	66.3 ± 1.2	721 ± 9	0.998	0.376 ± 0.007

Tab. 6.2. Parametri caratteristici calcolati per i diversi microelettrodi di Au-IrOx

Dalla **Tab. 6.2** tutti gli elettrodi d'oro modificati con iridio mostrano un comportamento di tipo Super-Nernstiano di circa 65-70 mV per unità di pH, superiore rispetto ai 59 mV teoricamente previsti dall'equazione di Nernst. La ragione di questo comportamento è stata ampiamente discussa in letteratura [12-13] ed è da attribuirsi al complesso equilibrio coinvolto nel processo redox alla superficie dell'elettrodo (3.2).



dove x rappresenta il coefficiente di idratazione. Sulla base dell'equazione (3.2) si ricava la relazione (3.3) [12].

$$E = E^0 - \frac{0.059}{2}(3 - 2x)pH \quad (3.3)$$

Dall'equazione si osserva che la pendenza è 0.059 V/pH quando x=0.5; per valori di x<0.5 si ottengono pendenze maggiori di 59 mV. Dai valori della pendenza ottenuti e riportati in **Tab. 6.2**, sono stati calcolati i coefficienti di idratazione. Tali valori sono congruenti con quelli riportati in letteratura [12]

Caratterizzazione IC-SECM

In questo paragrafo verrà illustrato uno studio condotto per verificare le prestazioni offerte da sonde potenziometriche ione-selettive in accoppiamento con IC-SECM per stabilire profili di pH generati alla superficie di un elettrodo. La IC-SECM offre infatti una soluzione semplice ed efficace per tali misure, in quanto la posizione del microelettrodo sonda è controllata in modo indipendente dai processi che avvengono alla sua superficie, evitando così di perturbare gli equilibri chimici e redox associati.

Lo studio è stato condotto utilizzando lo schema di **Fig. 6.21**.

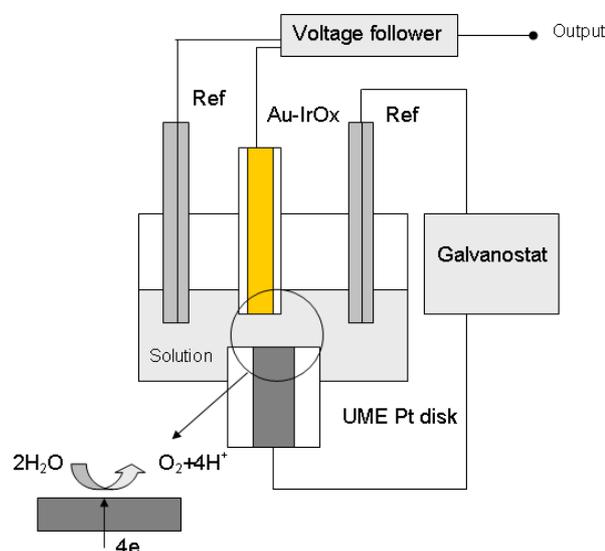


Fig. 6.21. *Rappresentazione schematica del setup sperimentale.*

Il substrato studiato era costituito da un microelettrodo a disco di Pt, avente diametro 25 μm , a cui, mediante un galvanostato veniva applicata una corrente costante di 20 nA dovuta alla reazione di evoluzione di ossigeno e produzione di ioni H^+ .



La differenza di H^+ verso il bulk della soluzione in regime di diffusione radiale, veniva monitorata in termini di pH mediante l'elettrodo di Au ($a=5\mu\text{m}$, $\text{RG}=4$) modificato con ossido di iridio, precedentemente caratterizzato.

La procedura impiegata per registrare i profili pH/distanza prevedeva inizialmente l'avvicinamento del microelettrodo sonda al substrato mediante l'ausilio di un microscopio

ottico. Venivano quindi eseguite delle scansioni bidimensionali e successivamente determinata con precisione la distanza tra microelettrodo e substrato mediante IC-SECM (**Fig. 6.22-C**). questa procedura è stata adottata per evitare che un eventuale contatto tra microelettrodo e substrato potesse in qualche misura danneggiare il deposito di iridio.

La serie di mappe riportate in **Fig. 6.22 A e B** mostrano le scansioni SECM ottenute a diverse distanze microelettrodo-substrato ottenute in una soluzione 0.1 M KNO_3 applicando una corrente costante di 20 nA al substrato. Per una migliore visualizzazione dei profili di concentrazione di H^+ . I valori di pH ottenuti in corrispondenza dell'asse $x=45 \mu\text{m}$ sono stati riportati in funzione dell'asse y (**Fig. 6.22-D**).

Dalle mappe e dai profili riportati in **Fig. 6.22 A-B**, è evidente che per distanze molto prossime al substrato ($d=1 \mu\text{m}$) i valori di pH risultano più bassi molto vicini al valore determinato teoricamente di $\text{pH}=3.4$ alla superficie dell'elettrodo di Pt, sulla base dell'equazione (2.27) e dopo aver trasformato il termine di concentrazione in pH. D'altra parte, all'aumentare della distanza tra superficie del microelettrodo di platino e tip, il valore di pH è più prossimo a quello registrato nel bulk della soluzione ($\text{pH}=5.2$). Per quanto riguarda i profili di pH registrati ad una distanza costante microelettrodo sonda-substrato, la forma ottenuta è del tutto inaspettata. Infatti, sulla base del regime diffusivo quasi emisferico che si stabilisce al microelettrodo, la forma dello spot avrebbe dovuto essere perfettamente circolare e simmetrica, contrariamente a quanto si osserva in **Fig. 6.22-A-B**.

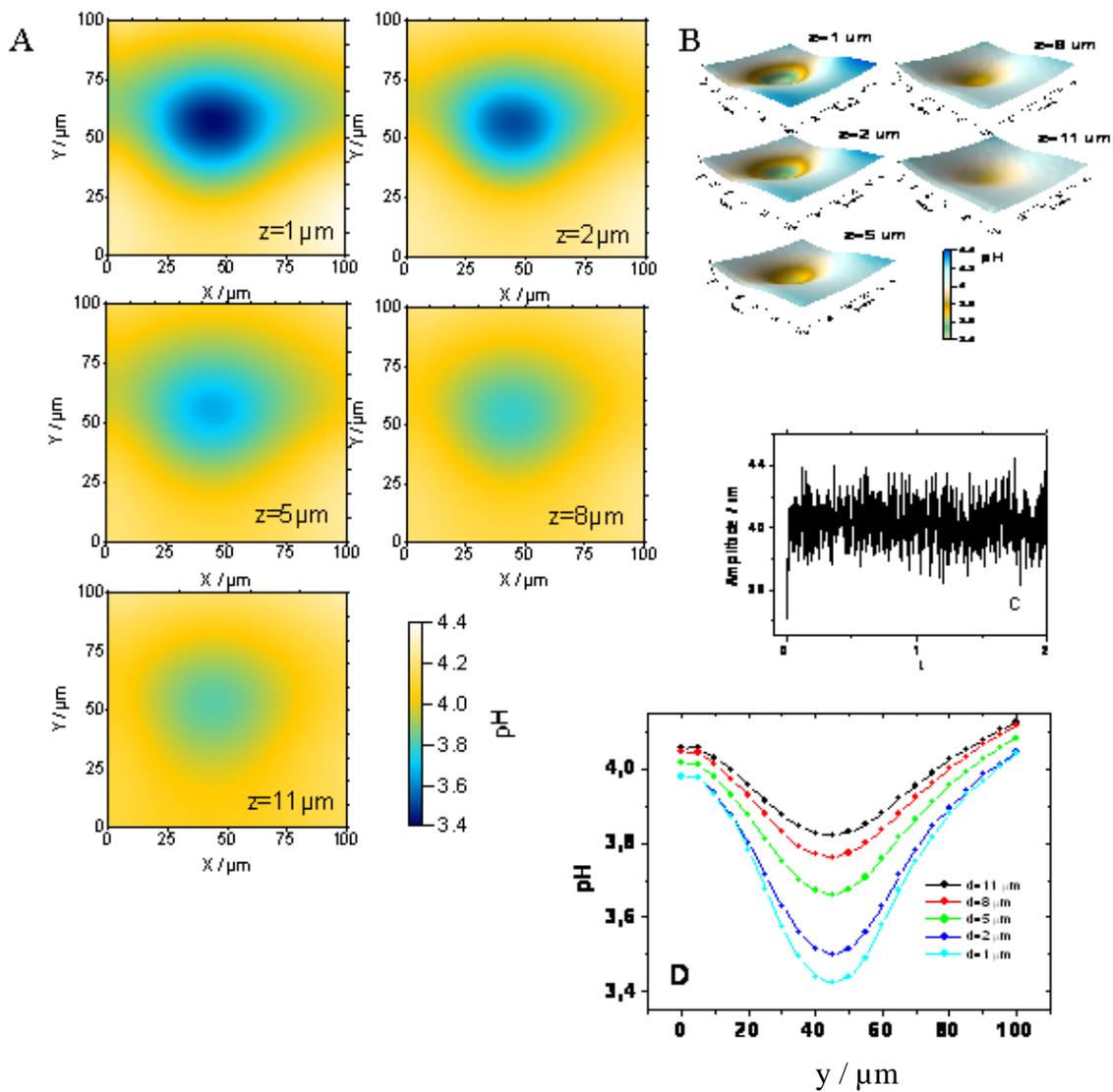


Fig. 6.22. Scansioni $100 \times 100 \mu\text{m}$ di un microdisco di Pt posto ad una corrente costante di 20 nA , eseguita impiegando un microelettrodo Au-IrOx ($a=5 \mu\text{m}$; $RG=4$) in una soluzione 0.1 M KNO_3 a diverse distanze elettrodo-substrato (A). Visualizzazione 3D (B). Curva d'approccio IC-SECM impiegata per determinare la distanza (C). Scansioni lineari ottenute lungo l'asse y per $x=45 \mu\text{m}$.

Questo comportamento può essere dovuto alla circostanza che la registrazione dei valori di pH viene eseguita mentre l'elettrodo è in movimento lungo l'asse x. Inoltre ogni misura di potenziale è stata eseguita dopo un tempo di 500 ms. Questo potrebbe essere troppo lungo e non è da escludere che i tempi non consentono al sistema di raggiungere un equilibrio istantaneo. Tale ipotesi sono state verificate aumentando i tempi di acquisizione da 500ms a 5 secondi.

Come si osserva dalla **Fig. 6.23**, aumentando sensibilmente i tempi di acquisizione, il profilo di pH assume un aspetto molto più simmetrico e regolare.

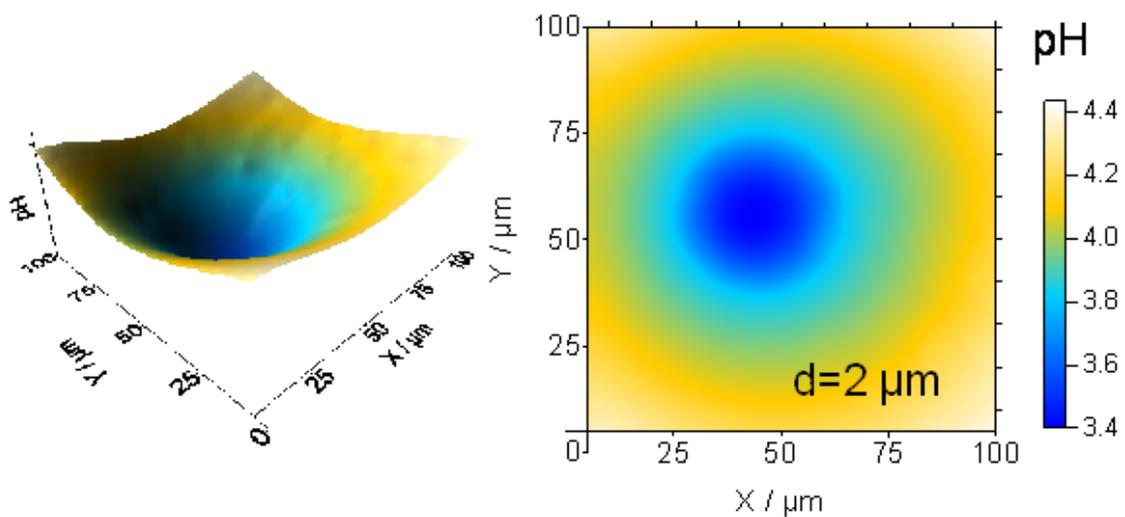


Fig. 6.23 Scansione SECM ottenuta riducendo il tempo di acquisizione a 5 secondi.

Infine, per verificare che la sonda potenziometrica dopo una serie di misure non avesse subito danneggiamenti, il microelettrodo ionoselettivo è stato ritarato in soluzioni acquose a diverso pH. La **Fig. 6.24** mostra due rette di calibrazione ottenute prima e dopo la serie di misure IC-SECM. La loro quasi completa sovrapposizione indica che il microelettrodo di oro modificato con iridio non è stato danneggiato dall'esperienza IC-SECM.

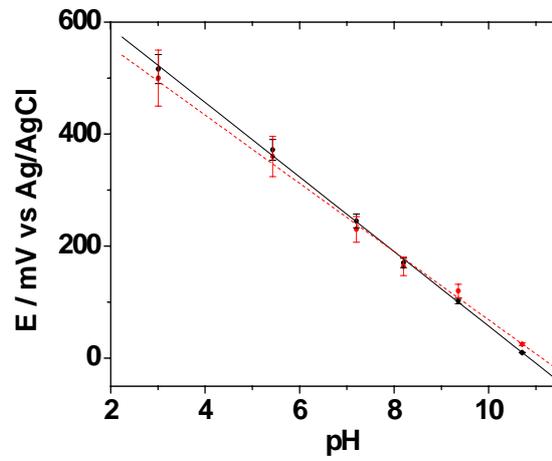


Fig. 6.24. Rette di calibrazione ottenute prima (nera) e dopo (rossa) l'esperienza SECM.

Bibliografia

- [1] A.L. Colley, C.G. Williams, U.D'H. Johansson, M.E. Newton, P.R. Unwin, *Anal. Chem.* 78(2006)2539-2548
- [2] L. Hutton, M.E. Newton, P.R. Unwin, J.V. Macpherson, *Anal. Chem.* 81 (2009) 1023-1032
- [3] T. Kondo, Y. Niwano, A. Tamura, A. Ivandini, Y. Einaga, D.A. Tryk, A. Fujishima, T. Kawai, *Electroanalysis*, 20(2008)1556-1564
- [4] Y. Einaga, R. Sato, H. Olivia, D. Shin, T. A Ivandini, A. Fujishima, *Electrochim. Acta* 49(2004)3989-3995
- [5] T. Kondo, Y. Einaga, B.V. Sarada, T.N. Rao, D.A. Tryk, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002)E179-E184
- [6] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, M. Dekker, New York, 2001
- [7] T.A. Enache, A.M.C. Paquim, O.F. Filho, A.M.O. Brett, *Electrochem. Commun.* 11(2009)1342-1345
- [8] A.J. Bard, M.V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, M. Dekker, New York, 2001
- [9] A.K. Neufeld, A. P. O'Mullane, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 808-816
- [10] S.E. Pust, D. Scharnweber, C.N. Kirchner, G. Wittstock, *Adv. Mater.* 19(2007)878-82
- [11] P. Sun, Z. Zhang, J. Guo, Y. Shao, *Anal. Chem.* 73 (2001) 5346-5351
- [12] E. Bitziou, D.O'Hare, B.A. Patel, *Anal. Chem.* 80 (2008) 8733-8740
- [13] D.O. Wipf, F. Ge, T. Spaine, J.E. Baur, *Anal. Chem.* 72 (2002) 4921-4927

Conclusioni

Il lavoro di questa tesi è stato focalizzato nell'impiego di tecniche di tipo elettrochimico convenzionale e di microscopia elettrochimica per lo studio di superfici di materiali micro e nano strutturati. Una particolare attenzione è stata rivolta all'impiego della microscopia elettrochimica a scansione (SECM) ed alla Intermitted Contact SECM (IC-SECM), una modalità della SECM recentemente sviluppata nei laboratori del prof. Unwin alla University of Warwick (UK).

L'impiego della di microscopia elettrochimica a scansione, combinata con tecniche voltammetriche, ha consentito di studiare le proprietà chimiche e chimico-fisiche dei film sottili multistrato di Pt/Al₂O₃, preparati mediante r.f. magnetron sputtering. Questo studio era rivolto ad ottenere informazioni sull'inerzia chimica dell'allumina, sulla sua uniformità e compattezza del film dei campioni posti in soluzioni acquose.

Una prima caratterizzazione, impiegando la SECM in modalità diretta, aveva evidenziato che i film di allumina che ricoprivano il platino risultavano permeabili alla soluzione elettrolitica all'interno della matrice di Al₂O₃, creando un contatto diretto tra il platino sottostante e la soluzione stessa. Uno studio più approfondito combinando tecniche voltammetriche e SECM, aveva, infatti, messo in evidenza la presenza di *pinholes*, vuoti o difetti in generale, presenti nella matrice di Al₂O₃ che potrebbero ragionevolmente essersi formati durante la fase di deposizione del film. Pertanto, al fine di ottenere informazioni più dettagliate sulle caratteristiche di questi film, è stata messa a punto una procedura elettrochimica che ha consentito, oltre che di visualizzare i difetti, anche di ottenere informazioni in termini di dimensione, distribuzione e densità. Le dimensioni dei difetti determinate su scala nanometrica avevano suggerito la possibilità di impiegare i sistemi di Pt/Al₂O₃ quali ensemble di micro nanoelettrodi in problematiche analitiche. Le prestazioni di tali sistemi sono state quindi verificate impiegando molecole probes costituite da ben noti mediatori redox in soluzioni acquose sia neutre che in diverse condizioni di pH, sia in solventi non acquosi e in liquidi ionici. Questo studio ha messo in evidenza la capacità di questi sistemi elettrodici, sulla base delle dimensioni dei pori e della natura anfotera dell'allumina, di fungere da setacci molecolari sia ad esclusione dimensionale, sia in relazione alla carica del mediatore redox in funzione del pH della soluzione.

Un'ulteriore indagine su questi campioni è stata condotta al fine di studiare l'inerzia chimica nei confronti dell'attacco acido e basico. Le proprietà di stabilità chimica sono state valutate mediante SECM, elettrogenerando localmente al microelettrodo elevate quantità di H^+ e OH^- . L'allumina è risultata molto stabile all'attacco acido, come aspettato, mentre si è dimostrata reattiva in presenza di ioni OH^- . Le scansioni SECM hanno evidenziato infatti che, nelle zone in cui era stato eseguito l'etching basico per tempi sufficientemente lunghi, lo strato di allumina veniva solubilizzato lasciando scoperto il platino sottostante.

La procedura di etching basico è stata quindi ottimizzata e sfruttata per creare patterns costituiti di micro dischi di Pt la cui dimensione, a parità di distanza microelettrodo-superficie, variava in dipendenza del tempo di elettrolisi impiegato, e per ottenere figure più complesse.

Le operazioni di etching basico mediante SECM avevano portato alla registrazione di curve d'approccio di feedback misto negativo – positivo. Tali fenomeni, pur essendo già noti in letteratura, sono stati fino ad ora attribuiti solo alla dimensione relativamente più piccola del substrato conduttore rispetto a quella del microelettrodo. Lo studio più dettagliato dei comportamenti osservati ha suggerito, tuttavia, la possibilità che la forma delle curve d'approccio fosse influenzata anche alla presenza della recessione del substrato conduttore. Per avere conferma sulla correttezza e validità delle ipotesi avanzate, per spiegare la forma delle curve di approccio, allo studio sperimentale SECM è stato associato uno studio teorico, utilizzando metodi di simulazione digitale. A tale scopo, è stato impiegato un software commerciale denominato COMSOL Multyphysics. I risultati ottenuti nelle simulazioni hanno confermato che effettivamente la presenza della recessione modifica sensibilmente i responsi di corrente delle curve di approccio. La validità del modello, confermata dalle verifiche sperimentali, si propone come un metodo valido per la determinazione della dimensione reale di uno spot recesso sulla base delle curve d'approccio SECM sperimentali.

Le tecniche di microscopia elettrochimica, sia SECM che IC-SECM sono state inoltre impiegate per la caratterizzazione di film di diamante drogato con boro (BDD), allo scopo di determinare l'attività elettrochimica di questo materiale. Lo studio SECM e IC-SECM di BDD sia monocristallino che policristallino, ha mostrato che per sufficienti gradi di drogaggio di boro, il BDD si comporta come un materiale conduttore ideale. Lo studio IC-SECM del BDD policristallino ha inoltre messo in evidenza una diversa attività dei grani cristallini, caratterizzati da differenti orientazioni cristallografiche. In sede di nucleazione e

crescita, infatti, i grani cristallini includono una maggiore o minore quantità di boro, in funzione dell'orientazione cristallografica. Da un punto di vista elettrochimico, questa circostanza determina una diversa velocità del trasferimento di carica. Questa differenza ha consentito di ottenere immagini IC-SECM di attività dei campioni studiati e, sulla base delle curve d'approccio, di determinare la costante eterogenea di trasferimento di carica dei diversi grani cristallini.

Infine, le peculiari caratteristiche della IC-SECM si sono mostrate particolarmente interessanti per misure SECM in modalità potenziometrica. Per questa ragione è stato messo a punto un protocollo per la realizzazione di sonde potenziometriche ione selettive per H^+ a base di ossido di iridio. L'impiego di queste sonde potenziometriche per IC-SECM è stato quindi verificato su un substrato test, costituito da un microelettrodo capace di generare localmente un profilo di pH. Le mappe di pH ottenute impiegando la IC-SECM hanno evidenziato la possibilità di impiego di questi microelettrodi per misure dirette di pH.

APPENDICE A

β ($\gamma=0$) Substrato OCP						
L	2	5	7	9	10	11
1.961	0.7326	0.8445	0.9336	1.0200	1.0621	1.2142
1.532	0.6600	0.8217	0.9442	1.0568	1.1089	1.2974
1.025	0.5429	0.7807	0.9551	1.1365	1.2282	1.4970
0.713	0.4410	0.7209	0.9445	1.2213	1.3836	1.7771
0.518	0.3605	0.6475	0.9066	1.2931	1.5570	2.1236
0.401	0.3012	0.5731	0.8511	1.3257	1.7147	2.4980
0.323	0.2531	0.5085	0.7845	1.3345	1.8646	2.9064
0.206	0.1738	0.3696	0.6200	1.2524	2.1762	4.0312
0.128	0.1130	0.2484	0.4418	1.0498	2.4746	5.7692
0.050	0.0449	0.1013	0.1941	0.5631	2.7298	11.4867

β ($\gamma=0.001$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7272	0.7355	0.8461	0.9386	1.0235	1.0594	1.2273	1.2328
1.532	0.6451	0.6632	0.8272	0.9439	1.0607	1.1110	1.3116	1.3202
1.025	0.5062	0.5442	0.7878	0.9551	1.1373	1.2346	1.5198	1.5296
0.713	0.3894	0.4443	0.7300	0.9503	1.2266	1.3842	1.7970	1.8156
0.518	0.3001	0.3647	0.6550	0.9170	1.2994	1.5613	2.1507	2.1923
0.401	0.2402	0.3063	0.5824	0.8623	1.3381	1.7232	2.5445	2.5948
0.323	0.1990	0.2593	0.5162	0.7992	1.3475	1.8737	2.9588	3.0166
0.206	0.1301	0.1791	0.3793	0.6361	1.2785	2.1997	4.1321	4.2669
0.128	0.0818	0.1168	0.2575	0.4569	1.0803	2.5060	6.0118	6.2474
0.050	0.0323	0.0477	0.1085	0.2032	0.5901	2.8447	12.3782	13.504

β ($\gamma=0.002$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7252	0.7340	0.8460	0.9385	1.0253	1.0590	1.2255	1.2326
1.532	0.6442	0.6616	0.8250	0.9449	1.0595	1.1147	1.3089	1.3227
1.025	0.5092	0.5438	0.7845	0.9606	1.1362	1.2308	1.5086	1.5249
0.713	0.3901	0.4468	0.7314	0.9518	1.2242	1.3840	1.7921	1.8161
0.518	0.3009	0.3639	0.6548	0.9163	1.3007	1.5576	2.1454	2.1879
0.401	0.2402	0.3052	0.5816	0.8614	1.3343	1.7225	2.5277	2.5757
0.323	0.1975	0.2587	0.5156	0.7966	1.3424	1.8709	2.9437	3.0001
0.206	0.1297	0.1793	0.3789	0.6336	1.2786	2.1864	4.1007	4.2285
0.128	0.0821	0.1167	0.2567	0.4563	1.0806	2.5009	5.9087	6.1844
0.050	0.0320	0.0475	0.1088	0.2031	0.5880	2.8340	11.9779	13.1808

β ($\gamma=0.005$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7250	0.7335	0.8451	0.9338	1.0196	1.0577	1.2181	1.2297
1.532	0.6480	0.6631	0.8236	0.9452	1.0597	1.1091	1.2998	1.3142
1.025	0.5056	0.5442	0.7837	0.9562	1.1350	1.2319	1.5073	1.5200
0.713	0.3884	0.4450	0.7274	0.9464	1.2225	1.3837	1.7794	1.8087
0.518	0.3002	0.3634	0.6549	0.9117	1.2949	1.5569	2.1340	2.1701
0.401	0.2404	0.3041	0.5818	0.8623	1.3293	1.7118	2.5060	2.5546
0.323	0.1985	0.2588	0.5166	0.7993	1.3384	1.8645	2.9034	2.9702
0.206	0.1294	0.1785	0.3799	0.6316	1.2715	2.1750	4.0217	4.1578
0.128	0.0819	0.1163	0.2561	0.4554	1.0741	2.4726	5.7453	6.0285
0.050	0.0321	0.0474	0.1089	0.2025	0.5888	2.7767	11.2359	12.3865

β ($\gamma=0.01$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7258	0.7364	0.8471	0.9355	1.0199	1.0581	1.2188	1.2272
1.532	0.6452	0.6626	0.8236	0.9432	1.0576	1.1087	1.2987	1.3159
1.025	0.5075	0.5453	0.7829	0.9545	1.1319	1.2255	1.4952	1.5123
0.713	0.3902	0.4429	0.7280	0.9475	1.2178	1.3797	1.7677	1.7931
0.518	0.2994	0.3626	0.6521	0.9102	1.2872	1.5465	2.1101	2.1472
0.401	0.2393	0.3033	0.5787	0.8550	1.3251	1.7014	2.4689	2.5319
0.323	0.1978	0.2579	0.5134	0.7935	1.3271	1.8423	2.8533	2.9291
0.206	0.1296	0.1781	0.3792	0.6316	1.2614	2.1489	3.9239	4.0591
0.128	0.0823	0.1162	0.2580	0.4541	1.0707	2.4176	5.5219	5.8032
0.050	0.0322	0.0473	0.1088	0.2040	0.5815	2.6957	10.3599	11.4293

β ($\gamma=0.02$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7264	0.7346	0.8440	0.9340	1.0237	1.0581	1.2122	1.2255
1.532	0.6480	0.6625	0.8208	0.9378	1.0553	1.1045	1.2914	1.3076
1.025	0.5063	0.5437	0.7782	0.9485	1.1292	1.2217	1.4825	1.5038
0.713	0.3898	0.4424	0.7211	0.9394	1.2094	1.3646	1.7419	1.7754
0.518	0.3002	0.3607	0.6466	0.9026	1.2749	1.5298	2.0703	2.1150
0.401	0.2400	0.3019	0.5752	0.8480	1.3058	1.6779	2.4150	2.4743
0.323	0.1973	0.2569	0.5112	0.7847	1.3121	1.8109	2.7675	2.8534
0.206	0.1302	0.1772	0.3743	0.6250	1.2375	2.0908	3.7309	3.8933
0.128	0.0816	0.1155	0.2538	0.4489	1.0446	2.3379	5.1309	5.4543
0.050	0.0322	0.0472	0.1075	0.2011	0.5749	2.5552	8.9633	9.9315

β ($\gamma=0.03$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7264	0.7365	0.8396	0.9340	1.0158	1.0552	1.2080	1.2264
1.532	0.6459	0.6617	0.8190	0.9373	1.0497	1.1084	1.2869	1.3037
1.025	0.5079	0.5404	0.7754	0.9474	1.1245	1.2142	1.4757	1.4978
0.713	0.3901	0.4405	0.7188	0.9344	1.2072	1.3603	1.7296	1.7633
0.518	0.2993	0.3600	0.6428	0.8960	1.2615	1.5125	2.0427	2.0872
0.401	0.2390	0.3010	0.5724	0.8415	1.2937	1.6530	2.3647	2.4323
0.323	0.1983	0.2557	0.5059	0.7788	1.2946	1.7789	2.7049	2.7896
0.206	0.1294	0.1764	0.3713	0.6201	1.2208	2.0357	3.5908	3.7573
0.128	0.0817	0.1150	0.2528	0.4448	1.0294	2.266	4.8311	5.1279
0.050	0.0320	0.0470	0.1071	0.2001	0.5676	2.4424	8.0144	8.8567

β ($\gamma=0.05$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7250	0.7331	0.8368	0.9285	1.0149	1.0516	1.2037	1.2131
1.532	0.6436	0.6615	0.8174	0.9348	1.0491	1.1002	1.2763	1.3003
1.025	0.5067	0.5388	0.7716	0.9405	1.1144	1.2032	1.4561	1.482
0.713	0.3878	0.4370	0.7123	0.9251	1.1902	1.3406	1.7026	1.7331
0.518	0.2987	0.3573	0.6376	0.8846	1.2416	1.4833	1.9888	2.0464
0.401	0.2398	0.2985	0.5639	0.8283	1.2640	1.6144	2.2841	2.3535
0.323	0.1968	0.2533	0.5009	0.7674	1.2642	1.7262	2.5843	2.6785
0.206	0.1291	0.1752	0.3674	0.6096	1.1859	1.9509	3.3457	3.5197
0.128	0.0813	0.1144	0.2507	0.4396	1.0013	2.1375	4.3723	4.6487
0.050	0.0319	0.0468	0.1063	0.1984	0.5557	2.2601	6.6728	7.3442

β ($\gamma=0.07$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7266	0.7329	0.8379	0.9247	1.0105	1.0470	1.2007	1.2107
1.532	0.6433	0.6594	0.8129	0.9286	1.0427	1.0942	1.2688	1.2883
1.025	0.5059	0.5373	0.7677	0.9319	1.1098	1.1964	1.4400	1.4695
0.713	0.3884	0.436	0.7054	0.9185	1.1729	1.3271	1.6692	1.7103
0.518	0.2985	0.3544	0.6314	0.8731	1.2225	1.4598	1.9404	1.9981
0.401	0.2391	0.2961	0.5600	0.8182	1.2412	1.5758	2.2113	2.2878
0.323	0.1969	0.2509	0.4964	0.7559	1.2384	1.6787	2.4828	2.5763
0.206	0.1289	0.1737	0.3647	0.6003	1.1571	1.8772	3.1565	3.3183
0.128	0.0812	0.1136	0.2487	0.4344	0.9764	2.0379	4.0085	4.2570
0.050	0.0316	0.0466	0.1061	0.1969	0.5470	2.1251	5.7598	6.3051

β ($\gamma=0.1$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7244	0.7321	0.8335	0.9231	1.0054	1.0438	1.1896	1.2092
1.532	0.6447	0.6577	0.8097	0.9285	1.0384	1.0867	1.2576	1.2868
1.025	0.5069	0.5369	0.7612	0.9253	1.0999	1.1832	1.4237	1.4521
0.713	0.3882	0.4336	0.6976	0.9045	1.1558	1.2963	1.6313	1.6762
0.518	0.2982	0.3519	0.6232	0.8606	1.1942	1.4192	1.8803	1.9383
0.401	0.2402	0.2930	0.5527	0.8049	1.2079	1.5205	2.1199	2.1907
0.323	0.1959	0.2485	0.4884	0.7426	1.2022	1.6120	2.3507	2.4392
0.206	0.1288	0.1722	0.3597	0.5901	1.1177	1.7807	2.9071	3.0557
0.128	0.0817	0.1127	0.2459	0.4273	0.9436	1.9048	3.5760	3.7959
0.050	0.0315	0.0465	0.1053	0.1948	0.5344	1.9585	4.8194	5.2600

β ($\gamma=0.2$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7243	0.7289	0.8244	0.9134	0.9957	1.0304	1.1697	1.1896
1.532	0.6471	0.6582	0.7959	0.9091	1.0181	1.0729	1.2307	1.2544
1.025	0.5062	0.5305	0.7419	0.8979	1.0621	1.1443	1.3653	1.3963
0.713	0.3883	0.4258	0.6773	0.8690	1.1006	1.2339	1.5362	1.5831
0.518	0.2991	0.3451	0.5986	0.8198	1.1239	1.3258	1.7135	1.7739
0.401	0.2384	0.2860	0.5319	0.7639	1.1230	1.3944	1.8797	1.9599
0.323	0.1973	0.2424	0.4687	0.7025	1.1103	1.4477	2.0326	2.1260
0.206	0.1289	0.1677	0.3473	0.5589	1.0183	1.5496	2.3697	2.4916
0.128	0.0812	0.1105	0.2388	0.4081	0.8628	1.6087	2.718	2.8942
0.050	0.0322	0.0459	0.1036	0.1908	0.5027	1.6037	3.2707	3.5142

β ($\gamma=0.5$) Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7240	0.7295	0.8096	0.8877	0.9633	1.0000	1.1287	1.1488
1.532	0.6437	0.6536	0.7699	0.8741	0.9766	1.0209	1.1686	1.1991
1.025	0.5066	0.5261	0.7013	0.8442	0.9907	1.0670	1.2521	1.2925
0.713	0.3876	0.4171	0.6285	0.7987	0.9977	1.1078	1.3465	1.3965
0.518	0.2974	0.3338	0.5544	0.7444	0.9917	1.1443	1.4334	1.4939
0.401	0.2380	0.2760	0.4892	0.6841	0.9677	1.1723	1.5071	1.5761
0.323	0.1967	0.2335	0.4338	0.6293	0.9439	1.1848	1.5670	1.6437
0.206	0.1287	0.1617	0.3228	0.5036	0.8598	1.2061	1.6840	1.7741
0.128	0.0815	0.1072	0.2265	0.3757	0.7340	1.2106	1.7826	1.8857
0.050	0.0317	0.0451	0.1009	0.1812	0.4492	1.1648	1.9118	2.0339

$\beta (\gamma=1)$ Substrato OCP								
L	1	2	5	7	9	10	11	15
1.961	0.7248	0.7301	0.7913	0.8591	0.9320	0.9671	1.0846	1.1088
1.532	0.6449	0.6520	0.7483	0.8367	0.9311	0.9729	1.1060	1.1401
1.025	0.5066	0.5229	0.6684	0.7915	0.9197	0.9885	1.1504	1.1922
0.713	0.3877	0.4155	0.5904	0.7350	0.9076	0.9965	1.1917	1.2415
0.518	0.2985	0.3310	0.5146	0.6779	0.8822	1.0043	1.2301	1.2826
0.401	0.2382	0.2718	0.4533	0.6209	0.8556	1.0063	1.2519	1.3128
0.323	0.1964	0.2305	0.4034	0.5709	0.8258	1.0056	1.2762	1.3380
0.206	0.1289	0.1588	0.3044	0.4610	0.7454	0.9983	1.3141	1.3819
0.128	0.0818	0.1060	0.2145	0.3480	0.6392	0.9803	1.3359	1.4180
0.050	0.0318	0.0448	0.0978	0.1739	0.4077	0.9320	1.3706	1.4597

Valori di corrente normalizzata in funzione della distanza per diversi valori di dimensione e recessione di un substrato non polarizzato

APPENDICE B

$\beta (\gamma=0)$ - Substrato polarizzato											
L	0.01	0.02	0.05	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	1	2	5
1.961	0.7279	0.7302	0.742	0.8204	0.8549	0.8862	0.9155	0.9458	1.0275	1.1933	1.2508
1.532	0.6493	0.6546	0.6670	0.7845	0.8314	0.8801	0.9252	0.9698	1.0922	1.2974	1.3415
1.025	0.5114	0.5178	0.5401	0.7310	0.8102	0.8933	0.9787	1.0599	1.2741	1.5391	1.5573
0.713	0.3945	0.4022	0.4295	0.6896	0.8102	0.9396	1.0771	1.2138	1.5596	1.8530	1.8563
0.518	0.3053	0.3154	0.3473	0.6628	0.8285	1.0069	1.2021	1.4064	1.9404	2.2524	2.2496
0.401	0.2462	0.2570	0.2884	0.6523	0.8523	1.0837	1.3411	1.6194	2.3615	2.6702	2.6709
0.323	0.2053	0.2150	0.2484	0.6538	0.8913	1.1701	1.4912	1.8415	2.8102	3.1428	3.1354
0.206	0.1392	0.1485	0.1844	0.7050	1.0412	1.4518	1.938	2.4884	4.1685	4.4951	4.4920
0.128	0.0917	0.1024	0.1409	0.8588	1.3580	1.9794	2.7243	3.5892	6.4661	6.7935	6.7816
0.050	0.0429	0.0561	0.1116	1.6615	2.8307	4.3145	6.1119	8.2229	16.0074	16.3206	16.326

$\beta (\gamma=0.001)$ - Substrato polarizzato											
L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7412	0.7548	0.7931	0.8213	0.8544	0.8822	0.9150	0.9465	0.9733	1.0277	1.1971
1.532	0.6666	0.6886	0.7363	0.7809	0.8303	0.8799	0.9236	0.9677	1.0117	1.0858	1.2958
1.025	0.5379	0.5737	0.6476	0.7268	0.8081	0.8944	0.9758	1.0602	1.1341	1.2728	1.5367
0.713	0.4268	0.4742	0.5748	0.6859	0.807	0.9366	1.0732	1.206	1.3347	1.5568	1.8489
0.518	0.3434	0.3966	0.5165	0.6573	0.8193	1.0022	1.1972	1.4005	1.6003	1.9384	2.2427
0.401	0.2864	0.3434	0.4799	0.6471	0.8475	1.0759	1.3345	1.6087	1.8864	2.3539	2.6731
0.323	0.2459	0.306	0.4567	0.648	0.8844	1.1625	1.4802	1.8296	2.1905	2.804	3.1311
0.206	0.1808	0.2499	0.4371	0.6963	1.031	1.4372	1.9185	2.4673	3.0676	4.1481	4.4833
0.128	0.1384	0.2215	0.4730	0.8450	1.3392	1.9541	2.6894	3.5454	4.5149	6.406	6.7477
0.050	0.1066	0.2553	0.7817	1.6157	2.7573	4.207	5.9655	8.031	10.4048	15.6707	16.0362

β ($\gamma=0.002$) - Substrato polarizzato											
L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7389	0.7546	0.7869	0.8216	0.8548	0.8826	0.9156	0.9455	0.9728	1.0258	1.1941
1.532	0.6656	0.6905	0.736	0.7827	0.8285	0.8756	0.9254	0.9678	1.0092	1.0857	1.2944
1.025	0.5375	0.5731	0.6478	0.7267	0.8076	0.8893	0.9739	1.0545	1.1326	1.2677	1.5379
0.713	0.4291	0.4727	0.573	0.6848	0.8055	0.9345	1.0684	1.2008	1.331	1.5541	1.8492
0.518	0.3424	0.3941	0.5144	0.6545	0.8166	1.0009	1.1925	1.3961	1.5941	1.9257	2.2429
0.401	0.2849	0.3429	0.4781	0.6423	0.8414	1.0713	1.3275	1.6021	1.88	2.3426	2.661
0.323	0.2438	0.3048	0.453	0.6433	0.8767	1.1547	1.4706	1.8225	2.1799	2.7933	3.1252
0.206	0.1795	0.2473	0.4335	0.6899	1.0205	1.4254	1.9035	2.4477	3.0435	4.1238	4.4512
0.128	0.1365	0.2174	0.4665	0.8338	1.3226	1.9316	2.6604	3.5078	4.4679	6.3501	6.7025
0.050	0.1037	0.2476	0.7612	1.5762	2.6937	4.113	5.8342	7.8579	10.1825	15.3638	15.7293

β ($\gamma=0.005$) - Substrato polarizzato											
L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7410	0.7555	0.7872	0.8192	0.8511	0.8814	0.9154	0.9419	0.9731	1.0238	1.1930
1.532	0.6641	0.6863	0.7344	0.7786	0.8266	0.8768	0.9185	0.9650	1.0086	1.0864	1.2952
1.025	0.5349	0.5711	0.6434	0.7209	0.8035	0.8846	0.9672	1.0488	1.1285	1.2646	1.5356
0.713	0.4239	0.4688	0.5686	0.6771	0.7961	0.9262	1.0611	1.1933	1.3249	1.5418	1.8446
0.518	0.3394	0.3906	0.5076	0.6464	0.8077	0.9845	1.1788	1.3823	1.5777	1.9131	2.2353
0.401	0.2808	0.3377	0.4704	0.6337	0.8284	1.0561	1.3103	1.5819	1.8538	2.325	2.6504
0.323	0.2406	0.2981	0.444	0.6321	0.8616	1.1355	1.4470	1.7898	2.1489	2.7659	3.0996
0.206	0.1748	0.2408	0.4213	0.6724	0.9963	1.3932	1.8615	2.3963	2.9828	4.0590	4.4038
0.128	0.1314	0.2098	0.4494	0.8051	1.2790	1.8712	2.5794	3.4053	4.3411	6.2034	6.5591
0.050	0.0957	0.2291	0.7086	1.4738	2.5242	3.8607	5.4823	7.3896	9.5825	14.5152	14.897

β ($\gamma=0.01$) - Substrato polarizzato											
L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7385	0.7521	0.7843	0.8167	0.8489	0.8802	0.9104	0.9426	0.9685	1.0255	1.1866
1.532	0.6626	0.6842	0.7300	0.7765	0.8250	0.8726	0.916	0.9608	1.0068	1.0816	1.2917
1.025	0.5310	0.5663	0.6405	0.7142	0.7951	0.8767	0.9613	1.0416	1.1217	1.2593	1.5317
0.713	0.4187	0.4632	0.5594	0.6674	0.7873	0.9147	1.0475	1.1782	1.3057	1.5306	1.8387
0.518	0.3336	0.3836	0.4990	0.6364	0.7914	0.9672	1.1618	1.3600	1.5543	1.891	2.2247
0.401	0.2756	0.3304	0.4594	0.6183	0.8117	1.0322	1.2808	1.5489	1.8206	2.2883	2.6281
0.323	0.2347	0.2912	0.4318	0.6149	0.8385	1.1069	1.4132	1.7511	2.1012	2.7125	3.0602
0.206	0.1703	0.2324	0.4055	0.6476	0.9611	1.3461	1.7998	2.3194	2.8923	3.9538	4.3182
0.128	0.1254	0.1985	0.4259	0.7653	1.2176	1.7839	2.463	3.2546	4.1535	5.9572	6.357
0.050	0.0863	0.2057	0.6396	1.3349	2.2924	3.5108	4.992	6.7338	8.7382	13.2734	13.7153

β ($\gamma=0.02$) - Substrato polarizzato											
L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7363	0.7511	0.7827	0.8116	0.8441	0.8743	0.9054	0.9336	0.9628	1.0160	1.1871
1.532	0.6582	0.6817	0.7260	0.7707	0.8192	0.8637	0.9129	0.9532	0.9954	1.0733	1.2899
1.025	0.5266	0.5579	0.6287	0.7056	0.7839	0.8672	0.9475	1.0301	1.1038	1.2426	1.5231
0.713	0.4126	0.4560	0.5472	0.6538	0.7691	0.8923	1.0225	1.1544	1.2828	1.5048	1.8241
0.518	0.3274	0.3726	0.485	0.6182	0.7689	0.9424	1.1266	1.3212	1.5149	1.8481	2.1919
0.401	0.2696	0.3188	0.4413	0.5955	0.7800	0.9941	1.2365	1.4946	1.7633	2.2216	2.5825
0.323	0.2274	0.2798	0.4140	0.5868	0.8022	1.0591	1.3521	1.6788	2.0191	2.6231	2.9989
0.206	0.1622	0.2194	0.3803	0.6077	0.9031	1.2661	1.6962	2.1902	2.7354	3.7570	4.1677
0.128	0.1172	0.1826	0.3892	0.7006	1.1163	1.6385	2.2666	2.9996	3.8340	5.5414	5.9723
0.050	0.0742	0.1732	0.5388	1.1282	1.9422	2.9805	4.2436	5.7303	7.4420	11.3432	11.8576

β ($\gamma=0.03$) - Substrato polarizzato											
L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7352	0.7474	0.7777	0.8077	0.8390	0.8693	0.901	0.9313	0.9612	1.0145	1.1809
1.532	0.6575	0.6764	0.7196	0.7651	0.8125	0.8594	0.9034	0.9469	0.9907	1.0652	1.2870
1.025	0.5232	0.5543	0.6207	0.6975	0.7741	0.8537	0.9346	1.0155	1.0915	1.2322	1.5141
0.713	0.4086	0.4482	0.5390	0.6410	0.7556	0.8761	1.0032	1.1332	1.2602	1.4873	1.8138
0.518	0.3230	0.3665	0.4727	0.5992	0.7482	0.9136	1.0958	1.2878	1.4753	1.8089	2.1676
0.401	0.2651	0.3108	0.4290	0.5764	0.7534	0.9631	1.1950	1.4465	1.7088	2.1654	2.5432
0.323	0.2230	0.2710	0.3985	0.5641	0.7711	1.0166	1.3014	1.6135	1.9479	2.5415	2.9336
0.206	0.1566	0.2104	0.3605	0.5755	0.8547	1.1987	1.6071	2.0769	2.5975	3.5917	4.0049
0.128	0.1112	0.1708	0.3606	0.6479	1.0350	1.5197	2.1046	2.7872	3.5633	5.1784	5.6345
0.050	0.0666	0.1521	0.4680	0.9799	1.6886	2.5935	3.6943	4.9922	6.4858	9.9176	10.4447

β ($\gamma=0.05$) - Substrato polarizzato											
L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7339	0.7454	0.7716	0.8039	0.8318	0.8634	0.8952	0.9257	0.9511	1.0045	1.1769
1.532	0.6534	0.6727	0.7116	0.7555	0.8007	0.8468	0.8896	0.9346	0.9750	1.0559	1.2776
1.025	0.5200	0.5460	0.6101	0.6820	0.7557	0.8335	0.9129	0.9921	1.0689	1.2055	1.4995
0.713	0.4037	0.4386	0.5228	0.6196	0.7280	0.8458	0.9678	1.0964	1.2208	1.4413	1.7812
0.518	0.3164	0.3561	0.4529	0.5725	0.7130	0.8732	1.0462	1.2286	1.4105	1.7438	2.1163
0.401	0.2584	0.2990	0.4061	0.5439	0.7094	0.9073	1.1249	1.3675	1.6141	2.0639	2.4608
0.323	0.2172	0.2592	0.3741	0.5268	0.7182	0.9481	1.2119	1.5069	1.8187	2.3955	2.8114
0.206	0.1506	0.1967	0.3296	0.5228	0.7760	1.0886	1.4602	1.8894	2.3661	3.2966	3.7526
0.128	0.1043	0.1532	0.3171	0.5676	0.9059	1.332	1.8463	2.4468	3.131	4.5812	5.0919
0.050	0.0579	0.1234	0.3723	0.7787	1.3418	2.062	2.9391	3.9734	5.1646	7.9205	8.4944

β ($\gamma=0.07$) - Substrato polarizzato

L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7318	0.7408	0.7683	0.7973	0.831	0.8571	0.8866	0.9161	0.9419	0.9971	1.1763
1.532	0.6510	0.6683	0.7056	0.7476	0.7914	0.8360	0.8795	0.9212	0.9642	1.0449	1.2685
1.025	0.5169	0.5421	0.6016	0.6683	0.7414	0.8170	0.8964	0.9719	1.0498	1.1895	1.4874
0.713	0.4010	0.4297	0.5087	0.6031	0.7053	0.8187	0.9408	1.0611	1.1838	1.4049	1.7569
0.518	0.3130	0.3477	0.4382	0.5511	0.6824	0.8362	1.0014	1.1802	1.3577	1.6833	2.0758
0.401	0.2545	0.2907	0.3892	0.5178	0.6742	0.8585	1.0681	1.2962	1.5352	1.9711	2.3876
0.323	0.2130	0.2496	0.3548	0.4983	0.6760	0.8909	1.1394	1.4187	1.7136	2.2692	2.7104
0.206	0.1459	0.1855	0.3078	0.4827	0.7134	1.0002	1.3415	1.7362	2.1755	3.0506	3.5390
0.128	0.0999	0.1424	0.2865	0.5084	0.8089	1.1891	1.6481	2.1851	2.7975	4.1125	4.6446
0.050	0.0519	0.1061	0.3120	0.6484	1.1157	1.7136	2.4427	3.3028	4.2935	6.5907	7.2087

β ($\gamma=0.1$) - Substrato polarizzato

L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7294	0.739	0.7629	0.7909	0.8196	0.8490	0.8784	0.9108	0.9351	0.9876	1.1647
1.532	0.6514	0.6631	0.6975	0.7399	0.7812	0.8226	0.8670	0.9089	0.9497	1.0316	1.2575
1.025	0.5149	0.5340	0.5888	0.6527	0.7221	0.7947	0.8726	0.9463	1.0201	1.1571	1.4705
0.713	0.3977	0.4239	0.4960	0.5810	0.6770	0.7859	0.9014	1.0187	1.1354	1.3526	1.7205
0.518	0.3092	0.3375	0.4196	0.5240	0.6495	0.7903	0.9460	1.1134	1.2837	1.5956	2.0149
0.401	0.2511	0.2813	0.3704	0.4885	0.6320	0.8026	0.9949	1.2081	1.4325	1.8492	2.2913
0.323	0.2084	0.2402	0.3342	0.4621	0.6258	0.8213	1.0485	1.3049	1.5789	2.1033	2.5710
0.206	0.1426	0.1750	0.2799	0.4354	0.6411	0.8969	1.2015	1.5557	1.9482	2.7463	3.2731
0.128	0.0952	0.1307	0.2527	0.4425	0.7009	1.0274	1.4236	1.8869	2.416	3.5650	4.1271
0.050	0.0471	0.0896	0.2524	0.5203	0.8925	1.3699	1.9509	2.6378	3.4292	5.2742	5.9087

β ($\gamma=0.2$) - Substrato polarizzato											
L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7283	0.7346	0.7538	0.7761	0.8017	0.8267	0.8527	0.8823	0.9077	0.9606	1.1440
1.532	0.6481	0.6581	0.6816	0.7151	0.7556	0.7914	0.8314	0.8729	0.9131	0.9865	1.2210
1.025	0.5109	0.5242	0.5663	0.6171	0.6764	0.7398	0.8089	0.8777	0.9468	1.0738	1.4091
0.713	0.3921	0.4092	0.4627	0.5323	0.6149	0.7047	0.8064	0.9095	1.0139	1.2159	1.6159
0.518	0.3043	0.3235	0.3851	0.4666	0.5667	0.6825	0.8132	0.9538	1.1040	1.3861	1.8424
0.401	0.2446	0.2661	0.3308	0.4203	0.5361	0.6710	0.8275	1.0015	1.1883	1.5486	2.0437
0.323	0.2045	0.2232	0.2919	0.3889	0.5147	0.6678	0.8466	1.0487	1.2686	1.7079	2.2355
0.206	0.1360	0.1577	0.2307	0.3426	0.4923	0.6797	0.9041	1.1652	1.4585	2.0779	2.6486
0.128	0.0898	0.1109	0.1920	0.3199	0.4964	0.7197	0.9907	1.3091	1.6737	2.4828	3.1018
0.050	0.0405	0.0649	0.1613	0.3206	0.5422	0.8273	1.1749	1.5854	2.0588	3.1668	3.8273

β ($\gamma=0.5$) - Substrato polarizzato											
L	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7250	0.7303	0.7388	0.7573	0.7731	0.7943	0.8158	0.8393	0.8616	0.9036	1.0804
1.532	0.6481	0.6532	0.6665	0.6878	0.7117	0.7442	0.7747	0.8056	0.8371	0.9055	1.1439
1.025	0.5070	0.5151	0.5373	0.5720	0.6139	0.6582	0.7087	0.7623	0.8174	0.9271	1.2649
0.713	0.3890	0.3986	0.4277	0.4694	0.5251	0.5875	0.6587	0.7328	0.8110	0.9696	1.3975
0.518	0.2998	0.3098	0.3420	0.3920	0.4553	0.5322	0.6201	0.7166	0.8185	1.0265	1.5270
0.401	0.2403	0.2504	0.2852	0.3382	0.4089	0.4949	0.5937	0.7057	0.8296	1.0821	1.6246
0.323	0.1983	0.2086	0.2441	0.3003	0.3750	0.4673	0.5773	0.7034	0.8403	1.1280	1.7038
0.206	0.1315	0.1412	0.1795	0.2402	0.3227	0.4277	0.5532	0.6994	0.8658	1.2297	1.8571
0.128	0.0844	0.0948	0.1344	0.1998	0.2891	0.4040	0.5438	0.7073	0.8959	1.3253	1.9964
0.050	0.0356	0.0467	0.0894	0.1618	0.2620	0.3908	0.5478	0.7348	0.9489	1.4565	2.1615

L	β ($\gamma=1$) - Substrato polarizzato										
	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	2
1.961	0.7263	0.7275	0.7331	0.7467	0.7546	0.7697	0.7827	0.8006	0.8192	0.8528	1.0140
1.532	0.6439	0.6495	0.6566	0.6705	0.6890	0.7083	0.7283	0.7532	0.7778	0.8299	1.0423
1.025	0.5072	0.5092	0.5235	0.5452	0.5710	0.6008	0.6365	0.6774	0.7148	0.7965	1.1137
0.713	0.3888	0.3917	0.4103	0.4358	0.4705	0.5119	0.5569	0.6093	0.6636	0.7770	1.1802
0.518	0.2981	0.3042	0.3215	0.3526	0.3920	0.4385	0.4950	0.5591	0.6271	0.7686	1.2458
0.401	0.2386	0.2434	0.2643	0.2955	0.3389	0.3897	0.4530	0.5230	0.5986	0.7660	1.2850
0.323	0.1965	0.2011	0.2232	0.2548	0.3005	0.3543	0.4197	0.4971	0.5813	0.7664	1.3297
0.206	0.1298	0.1352	0.1560	0.1901	0.2382	0.2976	0.3697	0.4558	0.5514	0.7670	1.3817
0.128	0.0829	0.0882	0.1097	0.1457	0.1943	0.2579	0.3346	0.4260	0.5306	0.7690	1.4338
0.050	0.0336	0.0393	0.0617	0.099	0.1516	0.2195	0.3013	0.3987	0.5112	0.7761	1.4832

Valori di corrente normalizzata in funzione della distanza per diversi valori di dimensione e recessione di un substrato polarizzato

Ringraziamenti

Si ringraziano, in ordine cronologico, il prof. Salvatore Daniele per la supervisione. Danilo Rudello per la fede. Con stima, il tecnico laureato Carlo Bragato per la competenza e la compagnia, oltre che per gli aiuti psico-tecnologici e altre fisime e progetti a lunga conservazione. I ragazzi dell'officina e del P.I., e, in particolare, Lucio Lugato, per la preparazione di celle e accessori vari, oltre che caffè e quant'altro.

Si ringraziano il prof. Giancarlo Battaglin per i campioni e Davide per le misure SEM.

Una pacca sulla spalla a Davide Fratter per il lavoro sulle simulazioni.

Oltremanica un ringraziamento speciale a Pat e Julie e il gruppo di elettrochimica di Warwick. In particolare M.M.Mgboro, Hollie, Lucy, Kim, quel razzista di Neil e il maniaco lancia palline di carta di Aleix, Max per i suggerimenti e quella terrorista scozzese di C-A per non avermi preso a testate. Newland, M.O'C e Snowy per le birre, Johnny Cash per la musica e Eleni per gli abiti eleganti. Laura per la regina di cuori e Tom per il coniglio. E, ovviamente, Siriwat e Piotr per la Sisha. Mark Newton per le informazioni sul BDD e i muffin.

Nella sfera personale, ovviamente un abbraccio a mamma e papà, alla Chiarina e, ovviamente, a me stesso.

Estratto per riassunto della tesi di dottorato

Dario Battistel

N. MATRICOLA 955500

**SCUOLA DI DOTTORATO IN SCIENZE CHIMICHE
XXIII CICLO**

TITOLO DELLA TESI: Sviluppo di dispositivi micro e nanometrici e loro impiego in microscopia elettrochimica a scansione.

Abstract:

Il lavoro svolto in questa tesi di dottorato è stato focalizzato nell'impiego di tecniche elettrochimiche e, in particolare, di tecniche di microscopia elettrochimica quali la microscopia elettrochimica a scansione (SECM) e la più recente Intermitted Contact SECM (IC-SECM). Mediante l'impiego di queste tecniche elettrochimiche, sono state studiate le proprietà chimiche e di reattività elettrochimica di materiali micro e nano strutturati quali film multistrato di Pt/Al₂O₃ e di diamante drogato con boro (BDD). Parallelamente, sono stati presi in considerazione aspetti teorici riguardanti la SECM e sono stati simulati i fenomeni di trasporto di massa nel caso di substrati costituiti da regioni attive di dimensione variabile, caratterizzati da un certo grado di recessione. Questo studio ha consentito la formulazione di un modello che è stato verificato sperimentalmente. Infine, sono stati messi a punto dei protocolli per la preparazione di sonde potenziometriche iono-selettive per H⁺ per IC-SECM.

Firma _____

Abstract

This thesis is focused on the use of electrochemical techniques and microscopy such as scanning electrochemical microscopy and the recently developed Intermitted Contact SECM (IC-SECM). With the using of these techniques, the chemical and electrochemical properties of micro and nanostructured multilayer thin films of Pt/Al₂O₃ and borod doped diamond (BDD) were studied. Furthermore, a simulated model that describes the mass transport phenomena in particular SECM experiments was developed. In particular, the model takes into account of the recession degree of an active substrate with different dimensions. The model was experimentally verified. Finally, protocols for the preparation of H⁺ ion-selective microelectrodes for IC-SECM were developed.

Firma _____



Università Ca' Foscari Venezia

DEPOSITO ELETTRONICO DELLA TESI DI DOTTORATO DICHIARAZIONE SOSTITUTIVA DELL'ATTO DI NOTORIETA' (Art. 47 D.P.R. 445 del 28/12/2000 e relative modifiche)

Io sottoscritto **DARIO BATTISTEL** , nato a **SAN DONA' DI PIAVE** in provincia di **VENEZIA**, il **21/10/1979**, residente a **SAN DONA' DI PIAVE** in **VIA VAL PUSTERIA 57**, **MATRICOLA 955500**, autore della tesi di dottorato dal titolo **Sviluppo di dispositivi micro e nanometrici e loro impiego in microscopia elettrochimica a scansione**, Dottorato di ricerca in **SCIENZE CHIMICHE**, Ciclo **XXIII**. Anno di conseguimento del titolo **2011**.

DICHIARO

di essere a conoscenza:

- 1) del fatto che in caso di dichiarazioni mendaci, oltre alle sanzioni previste dal codice penale e dalle Leggi speciali per l'ipotesi di falsità in atti ed uso di atti falsi, decado fin dall'inizio e senza necessità di nessuna formalità dai benefici conseguenti al provvedimento emanato sulla base di tali dichiarazioni;
- 2) dell'obbligo per l'Università di provvedere, per via telematica, al deposito di legge delle tesi di dottorato presso le Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e di Firenze al fine di assicurarne la conservazione e la consultabilità da parte di terzi;
- 3) che l'Università si riserva i diritti di riproduzione per scopi didattici, con citazione della fonte;
- 4) del fatto che il testo integrale della tesi di dottorato di cui alla presente dichiarazione viene archiviato e reso consultabile via internet attraverso l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto dell'Università Ca' Foscari, oltre che attraverso i cataloghi delle Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e Firenze;
- 5) del fatto che, ai sensi e per gli effetti di cui al D.Lgs. n. 196/2003, i dati personali raccolti saranno trattati, anche con strumenti informatici, esclusivamente nell'ambito del procedimento per il quale la presentazione viene resa;
- 6) del fatto che la copia della tesi in formato elettronico depositato nell'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto è del tutto corrispondente alla tesi in formato cartaceo, controfirmata dal tutor, consegnata presso la segreteria didattica del dipartimento di riferimento del corso di dottorato ai fini del deposito presso l'Archivio di Ateneo, e che di

Mod. TD-Lib-09-a 1

conseguenza va esclusa qualsiasi responsabilità dell'Ateneo stesso per quanto riguarda eventuali errori, imprecisioni o omissioni nei contenuti della tesi;

7) del fatto che la copia consegnata in formato cartaceo, controfirmata dal tutor, depositata nell'Archivio di Ateneo, è l'unica alla quale farà riferimento l'Università per rilasciare, a richiesta, la dichiarazione di conformità di eventuali copie;

Data _____ Firma _____

Autorizzo

- l'Università a riprodurre ai fini dell'immissione in rete e a comunicare al pubblico tramite servizio on line entro l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto il testo integrale della tesi depositata;
- l'Università a consentire:
 - la riproduzione a fini personali e di ricerca, escludendo ogni utilizzo di carattere commerciale;
 - la citazione purché completa di tutti i dati bibliografici (nome e cognome dell'autore, titolo della tesi, relatore e correlatore, l'università, l'anno accademico e il numero delle pagine citate).

DICHIARO

1) che il contenuto e l'organizzazione della tesi è opera originale da me realizzata e non infrange in alcun modo il diritto d'autore né gli obblighi connessi alla salvaguardia di diritti morali od economici di altri autori o di altri aventi diritto, sia per testi, immagini, foto, tabelle, o altre parti di cui la tesi è composta, né compromette in alcun modo i diritti di terzi relativi alla sicurezza dei dati personali;

2) che la tesi di dottorato non è il risultato di attività rientranti nella normativa sulla proprietà industriale, non è stata prodotta nell'ambito di progetti finanziati da soggetti pubblici o privati con vincoli alla divulgazione dei risultati, non è oggetto di eventuali registrazione di tipo brevettuale o di tutela;

3) che pertanto l'Università è in ogni caso esente da responsabilità di qualsivoglia natura civile, amministrativa o penale e sarà tenuta indenne a qualsiasi richiesta o rivendicazione da parte di terzi.

A tal fine:

- dichiaro di aver autoarchiviato la copia integrale della tesi in formato elettronico nell'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto dell'Università Ca' Foscari;
- consegno la copia integrale della tesi in formato cartaceo presso la segreteria didattica del dipartimento di riferimento del corso di dottorato ai fini del deposito presso l'Archivio di Ateneo.

Data _____ Firma _____

La presente dichiarazione è sottoscritta dall'interessato in presenza del dipendente addetto, ovvero sottoscritta e inviata, unitamente a copia fotostatica non autenticata di un documento di identità del dichiarante, all'ufficio competente via fax, ovvero tramite un incaricato, oppure a mezzo posta

Firma del dipendente addetto