



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Gestionale

A.a. 2023/2024

Sessione di Laurea Dicembre 2024

Caratterizzazione Metrologica delle superfici di contenitori per applicazioni agro-alimentari

Relatore:

Prof. Galetto Maurizio

Candidata:

Asiah Chantal Latu

317069

Correlatore:

Dott. Giacomo Maculotti

Ringraziamenti

Questo lavoro di tesi è realizzato nell'ambito del progetto NODES, finanziato dal MUR sui fondi M4C2 - Investimento 1.5 Avviso "Ecosistemi dell'Innovazione", nell'ambito del PNRR finanziato dall'Unione Europea - NextGenerationEU (Grant agreement Cod. n.ECS00000036).

Abstract

Questa tesi ha l'obiettivo di valutare le proprietà fisiche, chimiche e meccaniche di rivestimenti antibatterici destinati ad applicazioni nel settore agroalimentare. Nel Capitolo 1 viene introdotto il problema oggetto di studio, illustrando il contesto della ricerca e i progressi recenti nel campo dei rivestimenti antibatterici. Viene inoltre delineato lo scopo della ricerca, evidenziando le motivazioni e gli obiettivi principali. Il Capitolo 2 descrive le diverse tecniche di misurazione utilizzate nello studio, con particolare enfasi sulla microscopia a forza atomica (AFM). Viene spiegata la scelta di questo strumento e il suo ruolo nella caratterizzazione delle superfici. Nel Capitolo 3 viene descritto il processo di acquisizione dei dati e le modalità operative seguite durante l'analisi sperimentale. Sono dettagliate le prove eseguite, i materiali impiegati e gli strumenti statistici utilizzati per l'elaborazione dei dati. Inoltre, vengono definiti i parametri di misura adottati per le diverse analisi. Il Capitolo 4 si concentra sullo studio sperimentale vero e proprio, descrivendo i risultati ottenuti a livello topografico, chimico e meccanico. Infine, nel Capitolo 5, vengono presentate le conclusioni, riassumendo i risultati ottenuti dalle analisi e discutendo le proprietà rilevate. Si offre un'analisi complessiva delle implicazioni di questi risultati per il settore agroalimentare.

Sommario

| | |
|--|----|
| Ringraziamenti..... | 1 |
| Abstract | 2 |
| 1. Introduzione | 8 |
| 1.1. Rivestimenti antibatterici..... | 10 |
| 1.2. Obiettivo dell'analisi..... | 17 |
| 2. Metodi topografici per la caratterizzazione superficiale..... | 18 |
| 2.1. Profilometro meccanico | 20 |
| 2.2. Strumenti ottici | 21 |
| 2.3. Microscopia a scansione di sonda..... | 22 |
| 2.3.1. Configurazione microscopia a forza atomica | 24 |
| 2.3.2. Interazioni punta-campione | 25 |
| 2.3.3. Metodi di misurazione | 29 |
| 2.4. ISO 25178-3..... | 41 |
| 2.4.1. Parametri di altezza | 41 |
| 2.4.2. Operazioni di filtraggio | 44 |
| 3. Metodologia | 52 |
| 3.1. Descrizione dei provini | 54 |
| 3.2. Approccio di misura con AFM..... | 59 |
| 3.2.1. Approccio sperimentale: CAFM e KPFM | 62 |
| 3.2.2. Curva forza-distanza | 63 |
| 3.3. Operazioni di pre-processing | 69 |
| 3.3.1. Deconvoluzione della punta..... | 70 |
| 3.3.2. Livellamento | 72 |
| 3.3.3. Operazioni di filtraggio | 73 |
| 3.4. Metodologia statistica | 75 |
| 3.4.1. Analisi della varianza (ANOVA) | 75 |
| 4. Risultati..... | 80 |
| 4.1. Analisi topografica | 81 |
| 4.1.1. Parametri topografici in modalità KPFM..... | 81 |
| 4.1.2. Parametri topografici in modalità CAFM | 85 |
| 4.1.3. Analisi statistica dei parametri topografici..... | 88 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.2. | Analisi delle rilevazioni conduttive e di potenziale della superficie | 93 |
| 4.3. | Analisi delle particelle | 97 |
| 4.4. | Analisi delle curve forza distanza | 103 |
| 5. | Conclusioni | 106 |
| | Bibliografia | 108 |

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. – Funzioni del packaging alimentare [1] | 8 |
| Figura 1.2. - Meccanismi di trasporto batterico [11] | 11 |
| Figura 1.3. - Strategie di rivestimento antimicrobico con i relativi principali vantaggi e svantaggi [11] | 11 |
| Figura 2.1.- Classificazione dei metodi di misurazione [25]..... | 18 |
| Figura 2.2. - Classificazione della strumentazione per la caratterizzazione topografica | 19 |
| Figura 2.3. - Profilometro a stilo [26] | 20 |
| Figura 2.4. – Interferometria (CSI) [25]..... | 21 |
| Figura 2.5. - Confronto per intervalli di imaging tra diverse tecniche di microscopia [28] | 22 |
| Figura 2.6. - Variazione del raggio laser sul fotodiodo per la deflessione del cantilever [27] | 24 |
| Figura 2.7. - Schema dei componenti e del funzionamento del afm [27] | 25 |
| Figura 2.8. - Relazione tra distanza e le forze attrattive e repulsive [27] | 26 |
| Figura 2.9. - Forze interattive tra la punta e il campione al variare della distanza [27] ... | 27 |
| Figura 2.10. - Menisco liquido che si forma tra una punta afm e il campione [27]..... | 28 |
| Figura 2.11. - Comportamento della forza tra punta e campione in funzione della distanza [29]..... | 30 |
| Figura 2.12. - Deflessione del cantilever sopra la superficie e in contatto [27] | 31 |
| Figura 2.13. - Circuito di feedback invia segnali allo z piezo (setpoint costante) [27] | 32 |
| Figura 2.14. - Configurazione dell'AFM conduttiva [27] | 33 |
| Figura 2.15 - Schema della misurazione CAFM [31]..... | 34 |
| Figura 2.16. - Differenza nell'ampiezza e nella fase in fase di misurazione [27] | 35 |
| Figura 2.17. - Riduzione dell'ampiezza delle vibrazioni per l'interazione punta-campione [27] | 36 |
| Figura 2.18. - Relazione forza-distanza tra punta e campione [27] | 37 |
| Figura 2.19 - Schema della misurazione KPFM [31] | 39 |
| Figura 2.20. – Rappresentazione esemplificativa del comportamento dell'asimmetria [35] | 42 |
| Figura 2.21. - Rappresentazione esemplificativa del comportamento della kurtosis [35] | 43 |
| Figura 2.22. - Rappresentazione esemplificativa del comportamento dei parametri di altezza [35]..... | 44 |
| Figura 2.23. - Topografia di una superficie levigata con forma, rugosità e ondulazione [34] | 45 |
| Figura 2.24. - Operazioni di pre-processing [34] | 46 |
| Figura 2.25. - Risposta del filtro lineare e del filtro robusto in presenza di un outlier [34] | 47 |
| Figura 2.26. - Interpolazione di spine cubica per n=9 punti [34]..... | 50 |
| Figura 2.27 - Operazioni morfologiche di dilazione ed erosione (disco come elemento strutturante) [34]..... | 50 |

| | |
|--|-----|
| Figura 2.28 - Chiusura morfologica e apertura (disco come elemento strutturante) [34] | 51 |
| Figura 3.1. - Processi fisici del modello di sputtering [44] | 54 |
| Figura 3.2. - Rappresentazione bidimensionale dei processi di collisione atomica in un evento di sputtering [47] | 56 |
| Figura 3.3. - Topografia 3D delle particelle di argento depositate sulla matrice ceramica A | 57 |
| Figura 3.4. - Immagine AFM Tosca | 59 |
| Figura 3.5. - Confronto tra misure senza e con l'ottimizzazione dei parametri | 61 |
| Figura 3.6. - Definizione coordinate della curva forza-distanza [28] | 64 |
| Figura 3.7 - Curva forza-distanza [29] | 65 |
| Figura 3.8. - Basemap | 66 |
| Figura 3.9. - Operazione di pre-processing per le curve forza-distanza | 68 |
| Figura 3.10. - Schema operazioni di pre-processing | 69 |
| Figura 3.11. - Schema dell'influenza della forma della punta su un'asperità della superficie (in rosso) [28] | 70 |
| Figura 3.12. - Punta conisferica | 71 |
| Figura 3.13. - Zone di morte dovute alla forma della punta [28] | 71 |
| Figura 3.14. - Identity card | 73 |
| Figura 4.1. - Topografia superficiale dei campioni (KPFM) | 83 |
| Figura 4.2. - Topografia superficiale dei campioni (CAFM) | 86 |
| Figura 4.3. - Boxplot dei parametri significativi | 90 |
| Figura 4.4. - Main effects plot e Intererection plot dei parametri significativi | 91 |
| Figura 4.5. - Misure KPFM e CAFM del campione matrice ceramica B e 60 min | 93 |
| Figura 4.6. - Mappa conduttiva dei campioni (CAFM) | 94 |
| Figura 4.7. - Mappa del potenziale dei campioni (KPFM) | 95 |
| Figura 4.8. - Confronto CAFM e KPFM | 97 |
| Figura 4.9. - Creazione del multicanale con topografia (in alto a sx) e canale di corrente (in basso a sx) | 98 |
| Figura 4.10. - Main Effects plot e Interaction plot dei parametri significativi | 102 |
| | |
| Tabella 1.1. - Studi sullo sviluppo di rivestimenti antimicrobici a rilascio controllato basati su ioni d'argento o nanoparticelle (NP) [11] | 16 |
| Tabella 2.1. - Parametri di altezza | 41 |
| Tabella 3.1. - Descrizione dataset | 53 |
| Tabella 4.1. - Descrizione dataset | 80 |
| Tabella 4.2. - Risultati KPFM | 82 |
| Tabella 4.3. - Risultati CAFM | 85 |
| Tabella 4.4. - Risultati p-value ANOVA (in grigio i fattori significativi ad un livello di fiducia del 95%) | 88 |

| | |
|--|-----|
| Tabella 4.6. – Risultati p-value ANOVA relativi alla copertura (in grigio i fattori significativi ad un livello di fiducia del 95%) | 99 |
| Tabella 4.7. - Risultati p-value ANOVA relativi al coverage misurati con CAFM (in grigio i fattori significativi ad un livello di fiducia del 95%) | 100 |
| Tabella 4.8. - Risultati p-value ANOVA stepwise relativi al coverage misurati con CAFM (in grigio i fattori significativi ad un livello di fiducia del 95%)..... | 100 |
| Tabella 4.9. - Copertura del campione in funzione della matrice ceramica e del tempo | 101 |
| Tabella 4.10. - Risultati ANOVA delle curve forza-distanza (in grigio i fattori significativi ad un livello di fiducia del 95%) | 103 |
| Tabella 4.11. - Statistica descrittiva (media e deviazione standard) per i parametri significativi | 104 |

1. Introduzione

L'imballaggio alimentare è fondamentale nella filiera agroalimentare, poiché non solo protegge i prodotti dagli agenti esterni, ma contribuisce anche in modo decisivo alla loro conservazione, qualità e sicurezza. Oltre alle funzioni principali di contenimento e comodità, che permettono di trasportare i prodotti senza danneggiarli, l'imballaggio svolge anche un ruolo cruciale nella protezione e nel marketing, come mostrato in Figura 1.1.. Garantire la protezione degli alimenti da contaminazioni durante il trasporto, lo stoccaggio e la vendita è essenziale per prevenire deterioramenti, sprechi e potenziali rischi per la salute.

Le funzioni chiave dell'imballaggio alimentare includono la protezione da microrganismi, umidità, gas, luce e odori, tutti fattori che possono accelerare la degradazione del cibo e ridurre la sua durata di conservazione. Un imballaggio adeguato prolunga la freschezza del prodotto, preservando le sue proprietà nutrizionali, sensoriali e igieniche, garantendo così la sicurezza per il consumatore.

Oltre alla protezione, l'imballaggio svolge un ruolo centrale nella comunicazione e nel marketing, fornendo informazioni cruciali sul prodotto e catturando l'attenzione del consumatore attraverso strategie di design e promozione. Un'ulteriore evoluzione è rappresentata dal confezionamento attivo, che incorpora tecnologie avanzate come assorbitori di ossigeno o agenti antimicrobici per migliorare la conservazione degli alimenti [1].

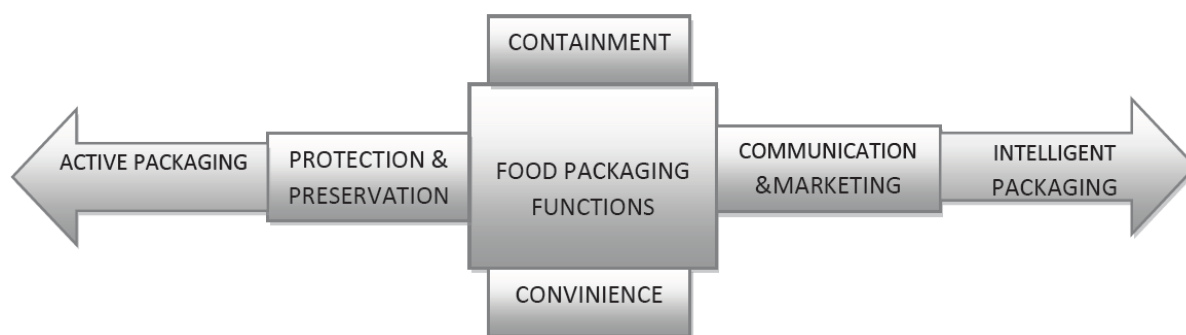


Figura 1.1. – Funzioni del packaging alimentare [1]

La contaminazione microbica è una delle principali cause di deterioramento degli alimenti, soprattutto in ambienti esposti durante la lavorazione e la distribuzione. In particolare, alimenti freschi come carni, pesci, latticini e frutta possono subire una rapida crescita di batteri patogeni se non adeguatamente protetti [2]. Sebbene i metodi di conservazione tradizionali, come il raffreddamento, la fermentazione e l'essiccazione, possano prolungare la durata di conservazione degli alimenti,

presentano limiti significativi, soprattutto per quanto riguarda la protezione contro i microrganismi patogeni. Per esempio, il raffreddamento rallenta, ma non previene completamente la crescita microbica, e altre tecniche possono alterare le caratteristiche sensoriali o nutritive degli alimenti.

A fronte di queste problematiche, l'industria del packaging alimentare si è evoluta, cercando soluzioni innovative per garantire una protezione più efficace e prolungata. Uno dei filoni più promettenti riguarda lo sviluppo di materiali per imballaggi antimicrobici e intelligenti, che possono rispondere attivamente alle condizioni degli alimenti o dell'ambiente esterno [3] [4]. Tra questi, l'uso di nanomateriali ha rivoluzionato il settore grazie alle loro proprietà uniche, come un'elevata area superficiale e una maggiore attività antimicrobica rispetto ai materiali tradizionali [5]. Le nanoparticelle metalliche, in particolare quelle d'argento, sono ampiamente studiate per le loro eccellenti capacità di inibire la crescita di microrganismi.

L'argento è conosciuto da secoli per le sue proprietà antibatteriche. Già in tempi antichi veniva utilizzato per purificare l'acqua e conservare i cibi, grazie alla sua capacità di inibire la crescita di batteri, funghi e virus. Con l'avvento della nanotecnologia, l'argento è stato ulteriormente perfezionato nella forma di nanoparticelle, che ne amplificano l'efficacia antimicrobica [6] [7]. Le nanoparticelle d'argento (AgNPs) hanno dimensioni estremamente ridotte (dell'ordine di 1-100 nanometri), il che consente loro di avere un'elevata area superficiale rispetto al volume, aumentando la loro capacità di interagire con i microrganismi e danneggiare le loro cellule. Questa proprietà le rende particolarmente efficaci nell'inattivare batteri come *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* e molti altri patogeni associati alle malattie trasmesse dagli alimenti [6].

L'azione delle nanoparticelle d'argento si basa su diversi meccanismi: interferiscono con la membrana cellulare dei batteri, destabilizzando la loro struttura e impedendo la replicazione; rilasciano ioni d'argento, che penetrano all'interno delle cellule microbiche danneggiando DNA e proteine; e generano specie reattive dell'ossigeno (ROS) che inducono stress ossidativo nei microrganismi, accelerandone la morte. Grazie a queste caratteristiche, le nanoparticelle d'argento si sono dimostrate particolarmente efficaci anche contro batteri resistenti agli antibiotici, un problema crescente nel settore sanitario e alimentare.

Oltre alla loro efficacia antimicrobica, le nanoparticelle d'argento sono apprezzate per la loro versatilità: possono essere incorporate in diverse matrici di imballaggio, come polimeri, rivestimenti superficiali e film. Ciò consente di sviluppare materiali per

imballaggio flessibili e trasparenti, che non solo proteggono gli alimenti dai microrganismi, ma ne mantengono anche le caratteristiche estetiche e commerciali [8].

Tuttavia, nonostante i numerosi vantaggi, l'uso delle nanoparticelle d'argento non è privo di sfide. La loro efficacia dipende fortemente dalla loro stabilità all'interno del materiale di imballaggio e dal rilascio controllato degli ioni d'argento. In condizioni di lavorazione a temperature elevate o pressioni elevate, le nanoparticelle possono subire modificazioni strutturali che ne riducono l'efficacia [9] [8]. Inoltre, sono necessari ulteriori studi per comprendere a fondo l'impatto ambientale e sulla salute umana dell'uso prolungato di nanoparticelle d'argento negli imballaggi alimentari, soprattutto in termini di possibile migrazione di particelle nel cibo confezionato. Attualmente, la normativa europea, regolata dal Regolamento (CE) n. 1935/2004, impone requisiti rigorosi per i materiali a contatto con gli alimenti, assicurando che le nanoparticelle siano sufficientemente inerti e sicure. Questo regolamento si basa sul principio che i materiali a contatto con i prodotti alimentari, direttamente o indirettamente, devono essere abbastanza inerti da prevenire il trasferimento di sostanze nei cibi in quantità tali da compromettere la salute umana o modificare in modo inaccettabile la composizione e le caratteristiche organolettiche degli alimenti [10].

1.1. Rivestimenti antibatterici

Per garantire la sicurezza alimentare, è fondamentale comprendere come i batteri si trasmettono dalle fonti di contaminazione alle superfici di contatto con gli alimenti e come interagiscono con queste superfici. I meccanismi di trasporto batterico - descritti in Figura 1.2. - possono essere suddivisi in tre categorie principali in base al mezzo di trasporto [11]:

- a. Trasporto aerosolizzato: coinvolge il trasferimento di batteri attraverso l'aria.
- b. Trasporto idrodinamico: avviene tramite mezzi acquosi.
- c. Trasporto cinematico: si verifica attraverso oggetti solidi.

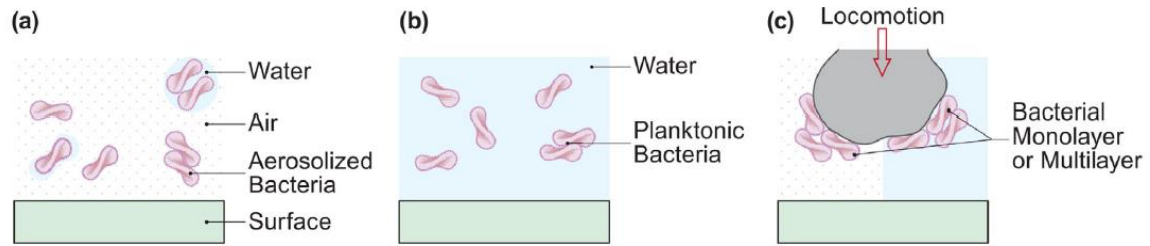


Figura 1.2. - Meccanismi di trasporto batterico [11]

Quando i batteri entrano in contatto con una superficie, il tempo di contatto diventa un fattore cruciale. Un prolungato tempo di adesione aumenta la forza adesiva, specialmente nei materiali più morbidi. Inoltre, i batteri che formano biofilm possono disperdersi nell'ambiente, aumentando la probabilità di contaminazione delle superfici alimentari. Le interazioni batteriche sono regolate da meccanismi di comunicazione intercellulare chiamati quorum sensing (QS), che permettono ai batteri di coordinare comportamenti collettivi in base alla densità della popolazione. Le molecole autoinduttrici rilasciate dai batteri aumentano in concentrazione con l'aumento della densità cellulare, attivando risposte come la formazione di biofilm o l'espressione di fattori di virulenza [12] [11] [13].

Nel contesto della produzione alimentare, il ruolo del quorum sensing è particolarmente rilevante per valutare la capacità dei batteri patogeni di formare biofilm sulle superfici degli alimenti e delle attrezzature. La ricerca attuale sta esplorando molecole in grado di antagonizzare gli autoinduttori, al fine di ridurre la formazione di biofilm e migliorare la sicurezza alimentare [11].

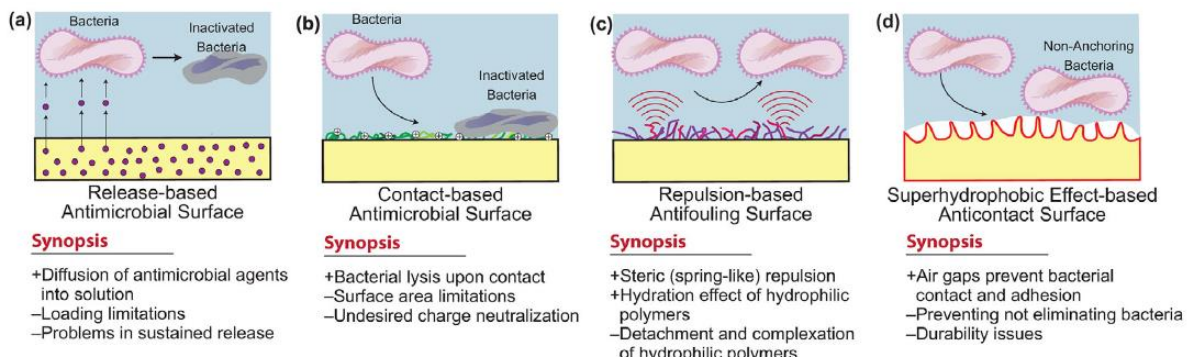


Figura 1.3. - Strategie di rivestimento antimicrobico con i relativi principali vantaggi e svantaggi [11]

Negli ultimi anni, l'attenzione si è concentrata sulla contaminazione batterica delle superfici di contatto alimentari, portando allo sviluppo di diverse tecnologie per affrontare questo problema. I rivestimenti contenenti agenti antimicrobici attivi (AMAs) hanno il potere di inibire e inattivare i batteri nelle vicinanze. A differenza delle superfici antifouling o superidrofobiche, che ritardano la deposizione batterica, i rivestimenti a rilascio controllato non solo rallentano la crescita dei batteri, ma li inattivano attivamente, come descritto in Figura 1.3. [14] [11]. Questo approccio è particolarmente utile per migliorare la sicurezza alimentare, poiché riduce il rischio di malattie trasmesse dagli alimenti e prolunga la conservazione. Tuttavia, una delle principali limitazioni di questi materiali è la durata efficace: una volta esaurito il carico di AMAs, il rivestimento perde la sua funzionalità. Per prolungare l'efficacia, spesso le matrici polimeriche vengono impregnate con AMAs, garantendo un rilascio graduale [11] [9]. Questi materiali sono ampiamente impiegati nel confezionamento alimentare, contribuendo a estendere la durata di conservazione degli alimenti e ridurre il rischio di contaminazione batterica [11].

Esistono numerosi agenti antibatterici utilizzabili in questi rivestimenti, tra cui fenoli, alcoli, aldeidi, alogeni, agenti ossidanti, metalli pesanti, oli essenziali e composti ammonici quaternari (QACs) [11]. La maggior parte di questi agisce denaturando le proteine batteriche o danneggiando la membrana cellulare. La progettazione dei rivestimenti antibatterici, tuttavia, richiede una serie di considerazioni tecniche: occorre valutare il tasso di rilascio degli AMAs, le proprietà meccaniche del rivestimento, la distribuzione omogenea degli agenti antimicrobici e la loro tossicità. A tal proposito, antimicrobici di origine biologica, come oli essenziali e metalli a bassa tossicità come argento e rame, risultano particolarmente apprezzati poiché offrono un buon equilibrio tra efficacia e sicurezza.

Le nanoparticelle d'argento, in particolare, rientrano nelle strategie di rilascio graduale [15]. Le nanoparticelle rilasciano ioni d'argento, noti per le loro proprietà antimicrobiche, che si diffondono nell'ambiente circostante inattivando i batteri prima che possano aderire alle superfici. Alcuni rivestimenti con nanoparticelle d'argento possono anche agire come rivestimenti basati sul contatto, se le nanoparticelle sono sufficientemente integrate nella matrice del materiale, permettendo di inattivare i batteri al contatto diretto [7].

L'interesse per i rivestimenti antimicrobici a base di argento è in continua crescita. La ricerca scientifica si sta concentrando sul miglioramento dell'efficienza delle nanoparticelle e sullo sviluppo di nuovi metodi di incorporazione negli imballaggi, per offrire soluzioni sempre più efficaci e sostenibili per la conservazione degli alimenti. L'argento, grazie alla sua lunga tradizione come agente antimicrobico e alle nuove prospettive offerte dalla nanotecnologia, rappresenta uno dei materiali più promettenti per affrontare le sfide della sicurezza alimentare e della sostenibilità nel packaging. A supporto di questo nella Tabella 1.1. è stato riportato un elenco di recenti studi incentrati sullo sviluppo di rivestimenti antimicrobici a rilascio basato su ioni d'argento o nanoparticelle (NP) come ingrediente attivo e sull'efficacia di questi rivestimenti contro i patogeni alimentari microbici.

| Reference | Abstract | Antimicrobial agent | Matrix materials | Bacterial species tested | Log reductions |
|-------------------|---|---------------------|-----------------------------------|---|---|
| Martinez-Abad [8] | È stata incorporata una quantità di ioni argento (0,001–10%) in un copolimero EVOH, ottenendo un materiale con efficacia antibatterica testata sia in laboratorio che su alimenti. Il materiale mantiene le proprietà strutturali ed è in grado di rilasciare fino al 100% degli ioni in meno di 30 minuti in acqua. Alimenti a basso contenuto proteico mostrano una riduzione significativa dei batteri, mentre quelli ad alto contenuto proteico sono meno sensibili. | Silver ions | Ethylene vinyl alcohol copolymers | <i>Listeria monocytogenes</i> <i>Salmonella</i> spp. | ≤1 on protein rich foods in 72 hr ≤5 on nonprotein rich foods in 48 hr |
| Zhan [16] | Lo studio sviluppa membrane elettrofilate biocompatibili a base di nanoparticelle d'argento, tannino e zeina con attività antibatteriche, catalitiche e antiossidanti sinergiche. La morfologia è stata analizzata per ottimizzare il carico di tannino e nanoparticelle d'argento, rivelando che le membrane AgNPs/TA/zeina, con diverse concentrazioni di TA, mostrano proprietà antimicrobiche, antiossidanti e catalitiche, promettenti per il packaging attivo di alimenti deperibili. | Silver NPs | Zein protein from corn | <i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i> | ≤1 in 24 hr |
| Ferreira [14] | Sono stati sviluppati rivestimenti antimicrobici di poli(dimetil silossano) con nanoparticelle di argento (PDMS/AgNPs) tramite spruzzatura a soluzione (SBSp), una tecnica derivata dalla filatura a soluzione. L'efficacia antimicrobica contro biofilm di <i>S. aureus</i> ed <i>E. coli</i> è stata verificata con test di fluorescenza, mostrando che le AgNPs si ancorano vicino alla superficie del PDMS e assicurano | Silver NPs | Polydimethylsiloxane | <i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i> | |

| | | | | | |
|--------------|---|------------|---|---|--------------|
| | attività antimicrobica a circa 0,04 µg/cm ² , con particelle di 170,5 nm. | | | | |
| Bahrami [9] | È stato sviluppato un film biocomposito rinforzato con AgNPs (2,4% e 8%), osservando una riduzione della resistenza a trazione, una migliore permeabilità al vapor acqua, una leggera diminuzione della stabilità termica e una forte attività antibatterica contro i patogeni | Silver NPs | Tragacanth Hydroxypropyl methylcellulose- Beeswax | <i>Bacillus cereus</i> <i>Escherichia coli</i> <i>Klebsiella Pneumoniae</i> <i>Listeria monocytogenes</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Salmonella</i> <i>Typhimurium</i> <i>Staphylococcus aureus</i> <i>Streptococcus pneumoniae</i> | |
| Menezes [17] | I film di gelatina contenenti il 5,0% di TA, lo 0,2% di AgNPs e il 20% di glicerolo hanno mostrato alta resistenza meccanica, bassa barriera all'acqua e attività antimicrobica contro entrambi i patogeni. La presenza di TA nel nanocomposito gelatina-AgNPs è risultata essenziale per promuovere queste proprietà | Silver NPs | Gelatin | <i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i> | |
| Bang [18] | Il film nanocomposito ha mostrato un caratteristico assorbimento della luce delle nanoparticelle d'argento e una migliorata capacità di bloccare la luce UV. La permeabilità al vapore acqueo, l'angolo di contatto dell'acqua, la morfologia superficiale e la stabilità termica dei film compositi sono rimaste inalterate, ma si è osservata una riduzione della resistenza a trazione e un aumento dell'allungamento a rottura dovuti alla formazione delle AgNP. | Silver NPs | Gelatin | <i>Escherichia coli</i> <i>Listeria monocytogenes</i> | ≤8 in 12 hr |
| Lee [19] | Dopo la formazione del composito con AgNP, sono aumentati significativamente il colore, il contenuto di umidità, le proprietà di barriera al vapore acqueo, l'idrofobicità, lo spessore e l'allungamento a rottura dei film, mentre la resistenza a trazione e il modulo elastico sono diminuiti. I risultati FT-IR hanno indicato una buona compatibilità delle AgNP con i biopolimeri. | Silver NPs | PectinPullulan | <i>Bacillus cereus</i> <i>Escherichia coli</i> <i>Listeria monocytogenes</i> <i>Salmonella</i> <i>Typhimurium</i> <i>Staphylococcus aureus</i> | ≤9 in 24 hr |
| Kim [20] | Il film con nanoparticelle d'argento, preparato tramite un master batch contenente argento, presenta una distribuzione uniforme delle nanoparticelle. I risultati di questa ricerca possono supportare la previsione del tasso e del meccanismo di rilascio dell'argento da una matrice in LDPE verso simulanti alimentari. | Silver NPs | Polyethylene | | |
| Lin [21] | Il procedimento di elettrofilatura consente di ottenere tappetini nanofibrosi stabili di PVA, dopati con AgNP allineate, in modo ecologico. Le dimensioni e la resa delle AgNP possono essere regolate tramite | Silver NPs | Polyvinyl alcohol | <i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i> | ~6 in 30 min |

| | | | | | |
|----------------|---|--------------|-----------------------------------|--|-------------|
| | esposizione a radiazione UV o preriscaldamento. Questo tessuto funzionalizzato ha dimostrato un eccellente effetto battericida. Inoltre, la riduzione della concentrazione locale di ioni argento tramite UV in situ e preriscaldamento migliora la biocompatibilità e la capacità biocida. | | | | |
| Wang, Wang [3] | È stato sviluppato un cartoncino rivestito multistrato con chitosano carbossimetilato (CMCS), cellulosa carbossimetilata sodica (CMC) e acido polilattico (PLA), le cui proprietà barriera sono state ulteriormente migliorate grazie all'aggiunta di nanoparticelle. Il rivestimento ha raddoppiato la protezione contro ossigeno, vapore acqueo e vapori di eptano, raggiungendo una resistenza all'olio di 235 ore. Inoltre, l'attività antibatterica è risultata molto efficace, riducendola oltre il 99%. | Silver NPs | Polyurethane Polyvinyl alcohol | <i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i> | ≤2 in 10 hr |
| Nthunya [22] | Riporta la sintesi di nanofibre di β-ciclodestrina (β-CD) e cellulosa (CA) incorporate con nanoparticelle d'argento (Ag) e nanoparticelle d'argento/ferro (Ag/Fe). È stato studiato l'effetto del tempo di irradiazione UV sulla riduzione degli ioni Ag ⁺ e Fe ³⁺ misurando l'assorbanza UV-vis delle nanoparticelle ridotte. L'effetto biocida delle nanoparticelle Ag e Ag/Fe è stato valutato utilizzando 12 ceppi batterici differenti, dimostrando che le nanoparticelle incorporate nelle nanofibre β-CD/CA esercitano un forte effetto biocida su tutti i ceppi batterici testati. | Silver NPs | Cellulose acetate Cyclodextrin | <i>Bacillus cereus</i> <i>Enterobacter cloacae</i> <i>Enterococcus faecalis</i> <i>Escherichia coli</i> <i>Klebsiella oxytoca</i> <i>Klebsiella pneumoniae</i> <i>Proteus mirabilis</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Shigella boydii</i> <i>Shigella sonnei</i> | |
| Ciacotich [12] | Il rivestimento in lega di rame-argento ha mostrato un comportamento di corrosione attivo in ambienti contenenti cloruri, con misurazioni ICP-MS che hanno rivelato una dissoluzione selettiva e localizzata degli ioni di rame in condizioni umide, dovuta al suo accoppiamento galvanico con l'argento. Nessun batterio vivo si è aderito alle superfici in rame-argento esposte a sospensioni di <i>S. aureus</i> ed <i>E. coli</i> a una concentrazione di 10 ⁸ CFU/ml, mentre sui controlli in acciaio inossidabile si sono registrati 10 ⁴ CFU/cm ² dopo 24 ore. Inoltre, l'lega Cu-Ag ha portato a una significativa riduzione dei batteri nelle sospensioni. | Silver metal | Copper | <i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i> | ~4 in 24 hr |
| Bruna [6] | Le AgNPs mostrano molteplici meccanismi d'azione simultanei e, in combinazione con agenti antibatterici come composti organici o antibiotici, evidenziano un effetto sinergico contro batteri patogeni come | Silver NPs | Polyvinyl alcohol | <i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i> | ≤2 in 10 hr |

| | | | | | |
|---------------|--|-------------|--|--------------------------------------|-----------------------------------|
| | Escherichia coli e Staphylococcus aureus | | | | |
| Griffith [23] | È stata valutata l'efficacia della zeolite d'argento nel prevenire la formazione di biofilm da parte di patogeni alimentari comuni come Listeria innocua ed Escherichia coli O157. Con una concentrazione dello 0,3% p/v in mezzo di crescita, la zeolite d'argento ha ridotto efficacemente la crescita di L. innocua dopo 8 ore e ha mostrato un effetto dose-dipendente contro E. coli in 4 ore. Su campioni di acciaio inossidabile rivestiti, si è ottenuta una significativa riduzione della crescita di entrambi i batteri. | Silver ions | Aluminosilicate zeolite on stainless steel | Escherichia coli Listeria innocua | 4 in 8 hr ² in 8 hr |

Tabella 1.1. – Studi sullo sviluppo di rivestimenti antimicrobici a rilascio controllato basati su ioni d'argento o nanoparticelle (NP) [11]

1.2. Obiettivo dell'analisi

L'introduzione di nanoparticelle d'argento nei materiali di imballaggio alimentare rappresenta una svolta significativa per il settore. Questi innovativi rivestimenti non solo prolungano la shelf life dei prodotti, ma migliorano anche la sicurezza degli alimenti, riducendo la dipendenza dai conservanti chimici e rispondendo alle crescenti esigenze dei consumatori per imballaggi ecologici e sicuri.

L'obiettivo principale di questa ricerca è analizzare in modo approfondito le proprietà superficiali dei rivestimenti in argento per contenitori agro-alimentari. In particolare, la caratterizzazione topografica consente di ottenere informazioni dettagliate sulla tessitura della superficie, fornendo dati essenziali sia sulla rugosità, che riguarda le piccole irregolarità della superficie, sia sulla conformazione generale, che include le variazioni più ampie come picchi e valli. Questi parametri sono fondamentali per comprendere meglio le proprietà fisiche, chimiche e meccaniche dei materiali utilizzati nei contenitori.

A tal fine, è stato fondamentale identificare la strumentazione adeguata. Considerando le proprietà del rivestimento e le specifiche esigenze di misurazione, è stata selezionata la Microscopia a Forza Atomica (AFM). Questa tecnica avanzata di indagine metrologica consente di ottenere immagini tridimensionali ad altissima risoluzione, fino al livello nanometrico, offrendo una dettagliata caratterizzazione della superficie. L'AFM si distingue dai metodi tradizionali di caratterizzazione superficiale, come la profilometria ottica o la profilometria meccanica, poiché presentano limiti significativi in termini di precisione e robustezza. Tali metodi, sebbene siano largamente utilizzati, non riescono a fornire la risoluzione richiesta per l'analisi delle superfici a livello nanometrico, rendendoli meno adeguati per applicazioni avanzate. Al contrario, l'AFM è in grado di superare tali limitazioni, offrendo dati estremamente dettagliati e affidabili, adattandosi alle diverse tipologie di campioni. Inoltre, l'AFM permette l'adozione di diverse modalità di misurazione, consentendo la personalizzazione delle analisi in base alle specifiche esigenze del campione e agli obiettivi della ricerca.

Dopo aver opportunamente definito la metodologia di misurazione, i campioni dei rivestimenti in argento destinati all'uso agro-alimentare sono stati sottoposti a un'analisi approfondita per valutarne le proprietà. L'obiettivo principale dello studio era caratterizzare non solo la morfologia superficiale, con particolare attenzione alle caratteristiche topografiche, ma anche esaminare le proprietà chimiche e meccaniche del materiale. Questa valutazione complessiva è fondamentale per identificare i fattori che influenzano le prestazioni e l'efficacia del rivestimento.

2. Metodi topografici per la caratterizzazione superficiale

Per effettuare un'adeguata caratterizzazione superficiale è essenziale definire con precisione il misurando. Una definizione specifica dei parametri da analizzare è fondamentale per garantire l'efficacia del controllo qualità. Questa definizione influisce significativamente sulla scelta dei metodi e degli strumenti di misura, assicurando così uniformità e accuratezza nell'analisi dei risultati.

A questo scopo è utile classificare – illustrato in Figura 2.1. - i due principali approcci usati per la misurazione della tessitura superficiale, ovvero la profilometria lineare e topografia areale. Nel primo caso, si misura il profilo superficiale del campione lungo una singola linea specifica. Questo metodo fornisce una rappresentazione quantitativa della geometria, misurando la variazione di altezza in base alla posizione laterale, ovvero una funzione $z(x)$ [24] [25]. Pertanto vengono fornite informazioni bidimensionali, limitate a una sola linea di misurazione.

Invece, nel caso della topografia areale, viene analizzata un'intera area della superficie, descrivendola come una funzione di altezza su un piano bidimensionale, $z(x,y)$. Questo approccio permette di ottenere una mappa tridimensionale della superficie, fornendo dati più completi e accurati rispetto al primo metodo. Le misurazioni 3D offrono una rappresentazione più realistica e dettagliata della struttura superficiale, utile per valutare proprietà. Inoltre c'è anche una minore possibilità che caratteristiche significative sfuggano a un metodo areale e, di conseguenza, si ottiene un miglior registro visivo della struttura complessiva della superficie [25] [24].

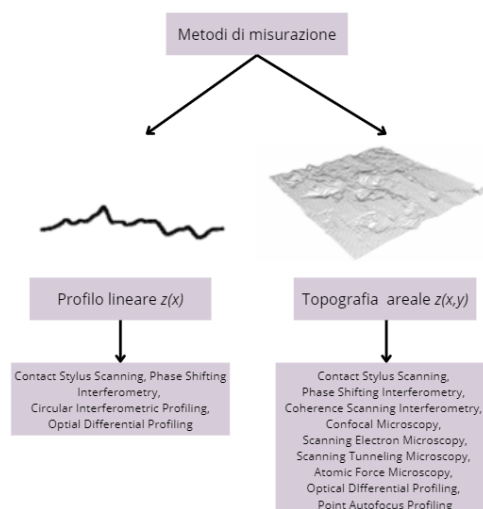


Figura 2.1.- Classificazione dei metodi di misurazione [25]

Alla luce delle considerazioni precedenti, si è scelto di adottare la topografia areale per l'analisi della caratterizzazione dei rivestimenti destinati all'uso agro-alimentare. Questa scelta è stata dettata dalla necessità di ottenere una visione più completa e dettagliata della superficie, raccogliendo dati su un'intera area della superficie e fornendo una rappresentazione tridimensionale più accurata e ricca di dettagli. Questo approccio consente di catturare eventuali irregolarità o difetti che potrebbero sfuggire ad una misurazione lineare, garantendo così un set di dati rappresentativo per l'analisi della qualità del prodotto.

Nel campo della caratterizzazione delle superfici, è essenziale non solo selezionare il metodo più adatto per ottenere i risultati desiderati, ma anche utilizzare la strumentazione corretta. La scelta degli strumenti per la misurazione tridimensionale è cruciale per garantire la precisione dei risultati, in particolare quando si opera su scale micrometriche o nanometriche. Lo schema riportato in Figura 2.2. offre una panoramica delle principali tecniche e strumenti di profilometria 3D, classificati in base al principio di funzionamento: strumenti a contatto meccanico, strumenti ottici e tecniche di microscopia elettronica o a sonda.

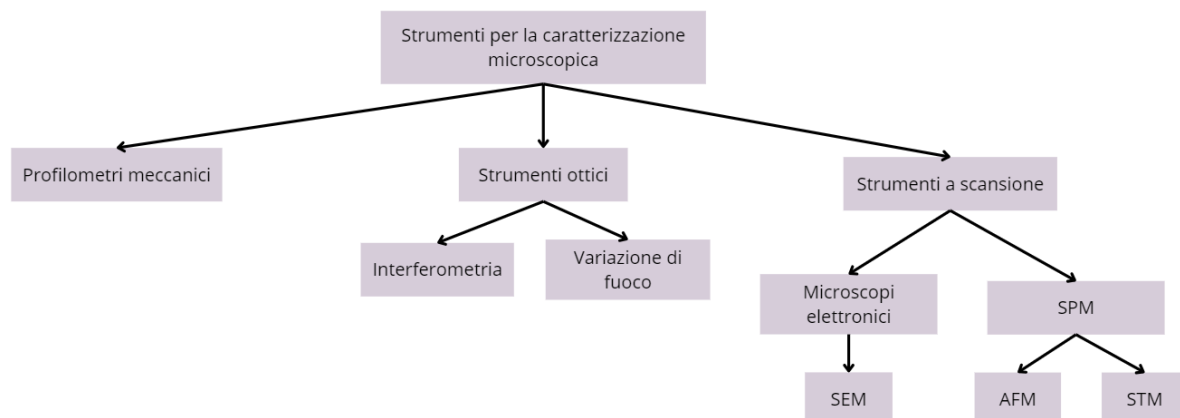


Figura 2.2. - Classificazione della strumentazione per la caratterizzazione topografica

2.1. Profilometro meccanico

Il profilometro a stilo – rappresentato in Figura 2.3. - noto anche come profilometro meccanico, è la tecnica più diffusa per analizzare la superficie attraverso un sistema di misurazione che impiega uno stilo. Questo stilo viene fatto scorrere sulla superficie per una distanza prestabilita, e il movimento verticale relativo dello stilo rispetto a un riferimento di base fornisce una misura della deviazione della superficie reale rispetto a quella ideale. Un trasduttore rileva questo movimento, e il segnale ottenuto viene convertito in dati di altezza. La topografia 3D è ricostruita grazie al movimento del sistema sul piano x-y. Sebbene il tempo di misurazione possa aumentare considerevolmente, ciò spiega perché questo strumento sia principalmente impiegato per analisi profilometriche piuttosto che topografiche. La punta dello stilo è tipicamente realizzata in un materiale duro come il diamante e presenta un raggio di curvatura compreso tra 0,5 e 50 μm . La risoluzione verticale (nell'ordine dei nanometri) degli strumenti a stilo dipende dalla forma e dal raggio di curvatura della punta, mentre la risoluzione laterale (in micrometri) è definita dall'intervallo di campionamento tra i punti di misura e non è migliore del 1 μm . Un ulteriore limite è rappresentato dalla possibilità che la forma dello stilo, la velocità di misurazione e il carico applicato possano deformare la superficie o generare errori nelle misurazioni [25] [26].

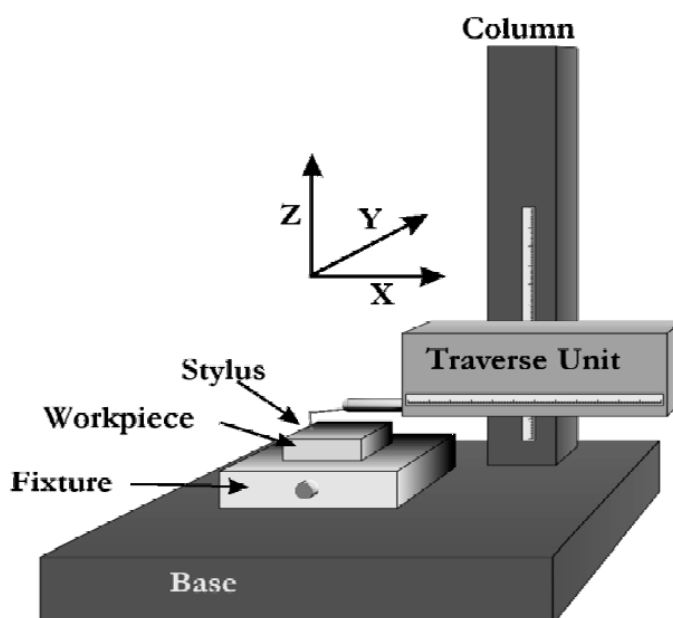


Figura 2.3. - Profilometro a stilo [26]

2.2. Strumenti ottici

Gli strumenti ottici sono dispositivi utilizzati per manipolare e analizzare l'interazione tra la luce e la superficie del misurando, al fine di effettuare misurazioni precise o acquisire immagini dettagliate. Questi strumenti sfruttano fenomeni fisici come rifrazione, diffrazione e interferenza per studiare oggetti e superfici con elevata accuratezza. Esistono diversi tipi di strumenti ottici per misurare la texture superficiale; tra i più comuni figurano l'interferometria e la variazione di fuoco.

Tra queste due opzioni, l'interferometria si dimostra l'alternativa di misura migliore per il caso analizzato, grazie alle sue caratteristiche tecniche: offre una risoluzione laterale superiore a parità di ingrandimento, una risoluzione verticale più elevata (0,1 nm) e un livello di rumore inferiore (10 nm) [25].

L'interferometria si basa sul principio dell'interferenza della luce – come mostrato in Figura 2.4. - ovvero un raggio luminoso viene diviso in due parti: una parte viene riflessa dalla superficie del campione, mentre l'altra da una superficie di riferimento. Quando i due raggi si ricombinano, generano un fenomeno di interferenza. Le variazioni di altezza presenti sulla superficie del campione influenzano la lunghezza del percorso dei raggi riflessi, producendo diversi schemi di interferenza. Attraverso l'analisi di queste variazioni, è possibile valutare le differenze di altezza della superficie. La risoluzione degli interferometri è dell'ordine del decimo di nanometro [25].

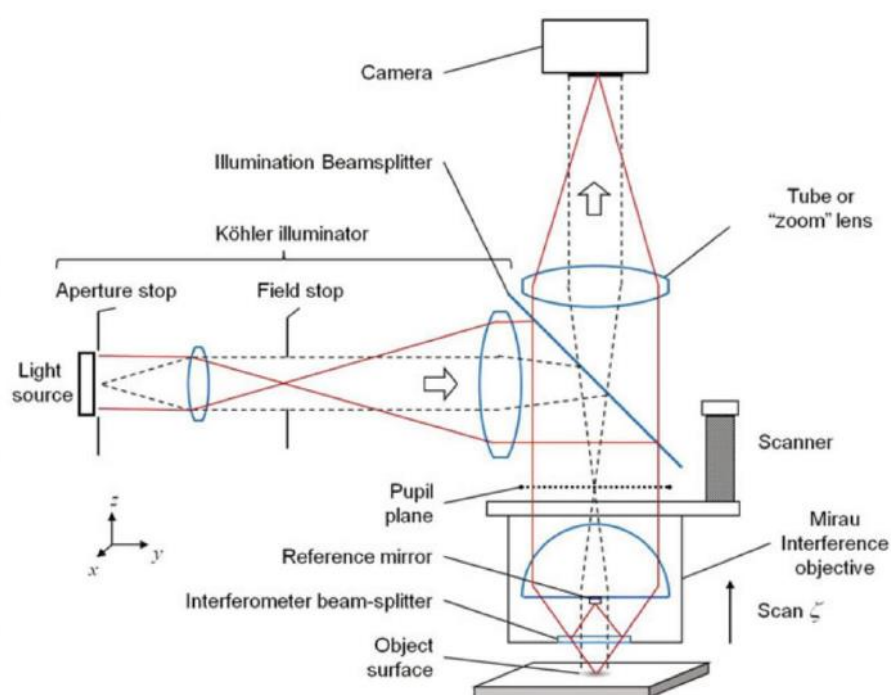


Figura 2.4. – Interferometria (CSI) [25]

2.3. Microscopia a scansione di sonda

I microscopi a sonda di scansione (SPM, Scanning Probe Microscopy) sono una famiglia di strumenti utilizzati per misurare la topografia superficiale solitamente su una scala più piccola rispetto a quella degli strumenti a stilo convenzionali e degli strumenti ottici. Insieme al microscopio elettronico, sono gli strumenti preferiti quando la struttura superficiale deve essere misurata con lunghezze d'onda spaziali più piccole del limite di diffrazione di uno strumento ottico, tipicamente intorno ai 200-300 nm¹ [27] [28]. La microscopia a scansione di sonda (SPM) è una tecnica estremamente sofisticata e si distingue dalle metodologie tradizionali di microscopia per il fatto che non fa uso di lenti, né ottiche né magnetiche, per generare immagini. Al contrario, l'acquisizione delle immagini avviene tramite la scansione precisa della superficie del campione con una sonda finemente appuntita. Questa sonda rileva con estrema sensibilità le interazioni fisiche tra la sua punta e il campione stesso, trasformandole in immagini ad alta risoluzione. Grazie a questa modalità di funzionamento, la microscopia a scansione di sonda consente di visualizzare dettagli su scala atomica, un livello di precisione che altre tecnologie di imaging non possono sempre raggiungere, come si evince dalla Figura 2.5. [27] [28].

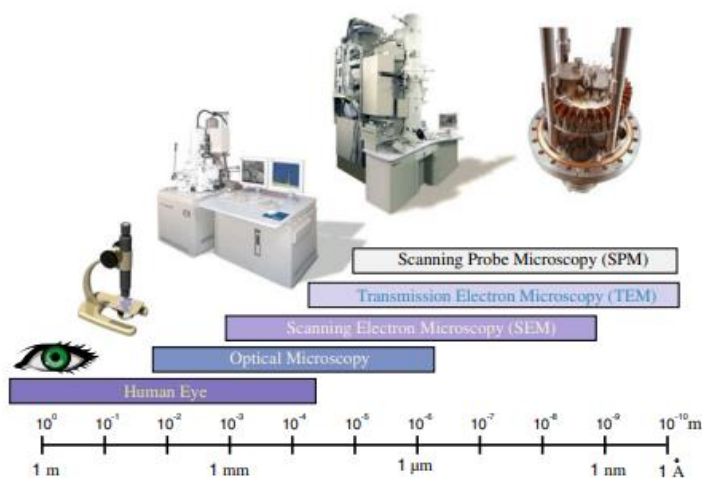


Figura 2.5. - Confronto per intervalli di imaging tra diverse tecniche di microscopia [28]

Le principali tecnologie di SPM sono il microscopio a effetto tunnel (STM) e il microscopio a forza atomica (AFM). Questi strumenti sono in grado di produrre ingrandimenti lungo gli assi tridimensionali x, y e z, ottenendo immagini che rivelano dettagli atomici della superficie del campione. Tuttavia, ciò che davvero distingue queste tecniche è la loro straordinaria versatilità, che risiede nella loro capacità di misurare una vasta gamma di proprietà fisiche, chimiche e meccaniche delle superfici.

¹ Il limite di diffrazione per gli strumenti ottici dipende dalla lunghezza d'onda della luce visibile e dall'apertura numerica del sistema ottico. La stima di 200-300 nm si basa sul comportamento tipico degli strumenti ottici che utilizzano la luce visibile. Tuttavia per ottenere un valore più preciso, è necessario applicare il criterio di Rayleigh.

[27] [28]. Gli STM (Scanning Tunneling Microscopy) utilizzano una corrente elettrica tunnel tra la punta metallica e il campione per registrare la topografia del campione. In modo simile, anche i SEM (Scanning Electron Microscopy) impiegano un fascio di elettroni per generare immagini [28] [27]. Pertanto, entrambi gli strumenti necessitano che i campioni siano conduttivi o rivestiti di uno strato metallico, limitando la gamma di materiali che possono essere studiati rendendolo meno versatile. La necessità di studiare anche materiali isolanti portò allo sviluppo di una nuova tecnologia, l'AFM (Atomic Force Microscopy). Quest'innovazione permise di acquisire immagini ad altissima risoluzione di quasi tutti i campioni. Infatti è in grado di analizzare non solo campioni conduttori, ma anche superfici isolanti, un aspetto che lo rende superiore ad altre tecnologie di imaging. La sua versatilità si estende a tutti i materiali, duri o morbidi, sintetici o naturali, indipendentemente dall'opacità o dalla conduttività. Questo avviene monitorando il movimento del cantilever, una leva flessibile sulla quale è montata la sonda, che rileva le forze meccaniche tra la punta e il campione, consentendo così di studiare superfici di varia natura senza alcuna alterazione. Il monitoraggio di una o più interazioni con AFM svela la morfologia superficiale, l'organizzazione della superficie e le proprietà fisiche e chimiche dei materiali oggetto di indagine con una risoluzione spaziale laterale e verticale su scala nanometrica [27] [28]. Infatti le punte AFM, montate su cantilever flessibili, permettono di rilevare le piccole forze intermolecolari che si sviluppano tra la punta e la superficie del campione, fornendo così informazioni non solo topografiche ma anche relative ad altre proprietà fisiche come elasticità, adesione o rigidità. Pertanto diversamente dal SEM, l'AFM ha il vantaggio di misurare forze fisiche come le interazioni di Van der Waals, forze elettrostatiche o forze magnetiche. In questo modo, non solo è possibile ottenere la caratterizzazione di superfici solide, ma anche analizzare le proprietà meccaniche e chimiche di quasi tutti i campioni [27] [28].

Inoltre, a differenza di altre metodologie di microscopia (tra cui il SEM e il STM) che spesso richiedono una preparazione complessa del campione, l'AFM richiede solo una pulizia di base per rimuovere eventuali contaminanti superficiali. La preparazione è quindi semplice e rapida, riducendo significativamente i tempi di lavoro e minimizzando il rischio di alterare il campione prima dell'analisi [29] [28].

Pertanto, grazie alla sua versatilità e precisione, l'AFM risulta particolarmente adatto a questo tipo di analisi. In particolare, per la caratterizzazione topografica dei rivestimenti ad uso agro-alimentare, l'impiego di un macchinario estremamente preciso assicura una qualità superiore nell'analisi.

2.3.1. Configurazione microscopia a forza atomica

L'AFM è composto da vari elementi che lavorano sinergicamente per ottenere immagini dettagliate e tridimensionali di una superficie, misurandone la topografia con risoluzione nanometrica. Uno dei principali componenti è la punta, estremamente affilata e solitamente con un raggio circa pari a 10 nm, montata su un cantilever, una leva flessibile che si flette in risposta alle forze di interazione tra la punta e la superficie del campione [27] [28]. Durante la scansione, la topografia del campione causa la deflessione del cantilever nella direzione verticale (z), riflettendo le variazioni di altezza del campione. Questa deflessione viene monitorata con precisione grazie a un raggio laser diretto verso la parte posteriore del cantilever. Come mostrato in Figura 2.6., il raggio viene riflesso su un fotodiodo, che è spesso diviso in quattro segmenti per rilevare sia il movimento verticale che quello laterale della punta. Il monitoraggio della deflessione verticale del cantilever consente la misurazione indiretta delle altezze, poiché la piegatura del cantilever è proporzionale alla topografia sottostante [27] [28].

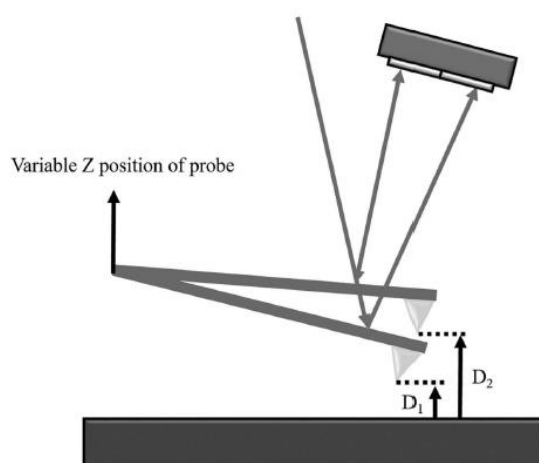


Figura 2.6. - Variazione del raggio laser sul fotodiodo per la deflessione del cantilever [27]

Lo scanner, dotato di elementi piezoelettrici, muove il campione sotto la punta con precisione sub-nanometrica, permettendo di eseguire scansioni lungo gli assi x, y e z. Il mantenimento di una forza costante tra la punta e il campione è fondamentale per evitare danni e garantire misurazioni accurate. Per raggiungere questo obiettivo, un computer elabora il segnale elettrico differenziale ottenuto dal fotodiodo, che riflette la posizione della punta rispetto alla superficie. Questo segnale viene utilizzato per generare un feedback che regola continuamente la distanza tra la punta e il campione tramite lo scanner, assicurando una scansione uniforme [27] [28].

L'elaborazione di tutti questi dati – il cui processo è descritto in Figura 2.7. - consente di creare immagini topografiche estremamente precise della superficie del campione. Il processore dati raccoglie i segnali dal fotodiodo e, in tempo reale, li trasforma in una rappresentazione visiva della topografia superficiale. Questo metodo di misurazione, che combina le informazioni sulla deflessione verticale e laterale del cantilever con il feedback dello scanner, permette all'AFM di mappare non solo le caratteristiche topografiche superficiali, ma anche le proprietà fisiche e chimiche grazie al rilevamento delle interazioni tra la punta e il campione [27] [28].

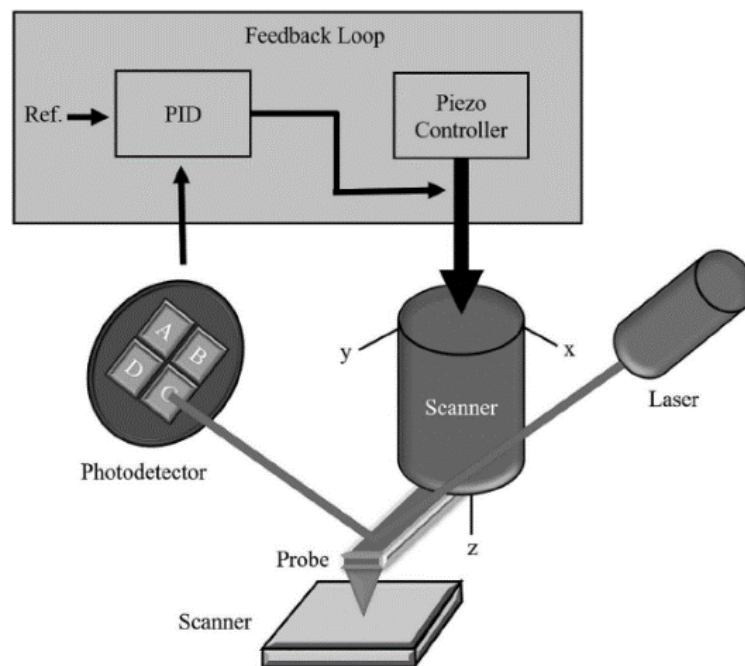


Figura 2.7. - Schema dei componenti e del funzionamento del afm [27]

2.3.2. Interazioni punta-campione

Durante la scansione della superficie del campione, la forza tra la punta e il campione varia. La forza tra punta e campione può essere misurata in modalità statica utilizzando la deflessione del cantilever che agisce come una molla e tale deflessione è proporzionale alla forza punta-campione. Se la rigidità della molla del cantilever k (costante elastica) è nota, la forza tra la punta e il campione può essere determinata misurando la flessione del cantilever.

In particolar modo, in accordo con la legge di Hooke:

$$F = -kz$$

È possibile ricavare la forza della molla, ovvero del cantilever. Per far ciò, definiamo z la distanza della punta del cantilever rispetto alla sua posizione di equilibrio, ossia la posizione che avrebbe in assenza di interazioni con il campione.

Diverse modalità di scansione implicano forze punta-campione differenti – riportate in Figura 2.8. - permettendo di ottenere diverse informazioni sulle proprietà delle molecole presenti. Misurando queste forze, è possibile determinare la distribuzione spaziale dei materiali sul campione. L'intensità delle forze dipende dalle caratteristiche del campione e dalla modalità di imaging utilizzata. L'AFM è in grado di misurare forze tra la punta e il campione che variano tra 10^{-12} e 10^{-6} N. Le interazioni tra punta e campione, che variano a seconda della distanza, possono essere repulsive, di van der Waals, elettrostatiche o magnetiche [27] [30].

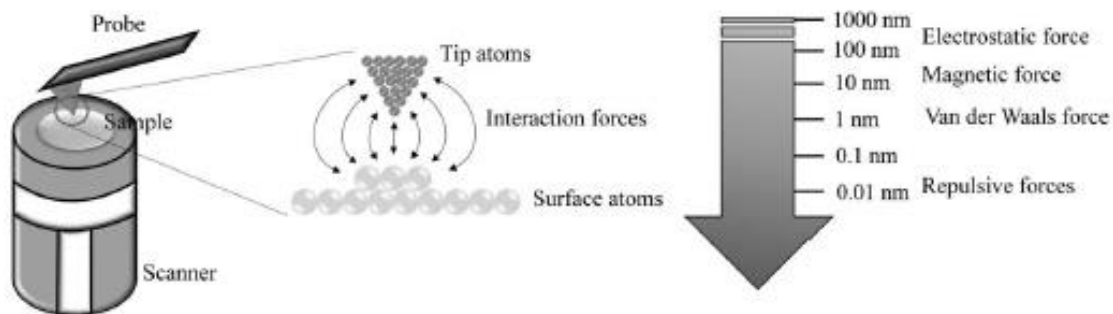


Figura 2.8. - Relazione tra distanza e le forze attrattive e repulsive [27]

Nella regione di contatto, la distanza tra la punta del cantilever e la superficie del campione è inferiore a pochi angstrom, causando l'insorgere di forze repulsive di van der Waals. Al contrario - come mostrato in Figura 2.9. - nella regione senza contatto, la punta si trova a decine o centinaia di angstrom dalla superficie, dove prevalgono le forze attrattive di van der Waals. Nella modalità intermittente o tapping, la punta oscilla tra queste forze repulsive e attrattive.

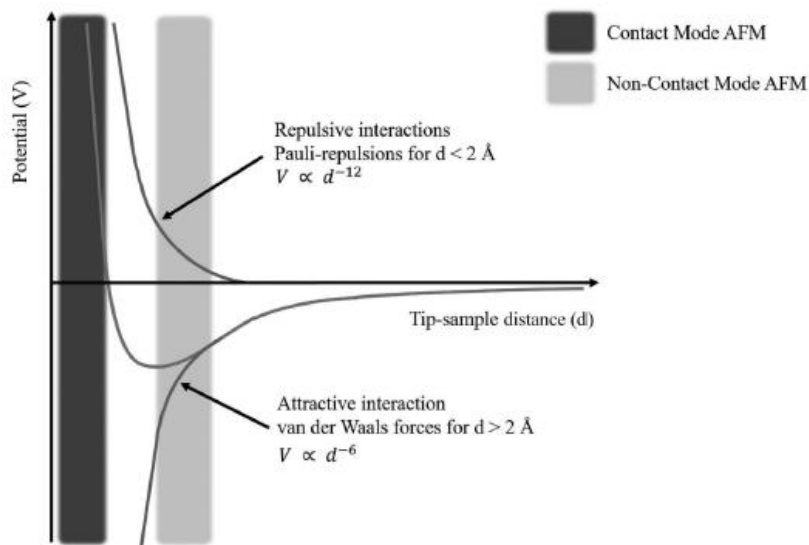


Figura 2.9. - Forze interattive tra la punta e il campione al variare della distanza [27]

Le forze di van der Waals sono presenti in tutte le modalità operative dell'AFM e sono causate dalle fluttuazioni della nuvola elettronica degli atomi. In particolare, sono interazioni deboli che si verificano tra atomi o molecole vicini e giocano un ruolo importante in molteplici fenomeni fisici e chimici. A differenza dei legami chimici forti, come quelli covalenti o ionici, le forze di van der Waals sono forze di natura elettrostatica che non coinvolgono la condivisione o il trasferimento di elettroni. Queste forze si suddividono principalmente in tre categorie [27] [30]:

- Forze di dispersione (forze di London): derivano da fluttuazioni temporanee nella distribuzione degli elettroni attorno agli atomi o molecole, che creano dipoli momentanei. Questi dipoli inducono a loro volta dipoli in molecole vicine, generando una forza attrattiva tra di esse. Questo tipo di interazione è presente anche tra molecole non polari.
- Forze dipolo-dipolo: si manifestano tra molecole polari, dove i dipoli permanenti (dovuti a una distribuzione asimmetrica degli elettroni) generano un'attrazione reciproca tra le regioni parzialmente cariche di molecole diverse.
- Forze dipolo-indotto: avvengono quando una molecola polare, grazie al suo dipolo permanente, induce una polarizzazione in una molecola vicina non polare, generando un'attrazione tra le due.

Sebbene le forze di van der Waals siano generalmente deboli rispetto ad altre interazioni intermolecolari, diventano rilevanti quando molte molecole o atomi sono sufficientemente vicini tra loro. Nell'ambito dell'AFM, queste forze svolgono un ruolo

essenziale nelle interazioni tra la punta e il campione, influenzando la misurazione della topografia e delle proprietà delle superfici.

Come mostrato precedentemente nella Figura 2.8., le forze di van der Waals non sono le uniche forze in gioco. In particolare le forze repulsive si verificano quando la punta dell'AFM si avvicina molto alla superficie del campione, fino al punto in cui gli orbitali elettronici degli atomi della punta e della superficie iniziano a sovrapporsi. Questa sovrapposizione genera una repulsione elettrostatica tra gli atomi, regolata dal principio di esclusione di Pauli, che impedisce agli elettroni di occupare gli stessi stati quantici. Anche la repulsione coulombiana tra i nuclei atomici contribuisce a queste forze. Quando la punta e il campione sono così vicini da far prevalere le forze repulsive, si può dire che sono in contatto. Questo fenomeno stabilisce un limite fisico all'avvicinamento tra la punta e la superficie e ha un impatto significativo sulle modalità operative di contatto dell'AFM [27] [30].

In parallelo, le forze capillari diventano rilevanti in condizioni ambientali dove l'umidità gioca un ruolo importante. In presenza di umidità, si può formare un sottile strato d'acqua sulla superficie del campione o un piccolo menisco liquido – rappresentato in Figura 2.10. - tra la punta e il campione a causa della condensazione del vapore acqueo. Questo menisco crea una forte forza attrattiva che attira la punta verso la superficie. Le forze capillari, causate dalla tensione superficiale del menisco, possono influenzare significativamente le misurazioni dell'AFM, specialmente in ambienti ad alta umidità, dove queste forze attrattive diventano predominanti [27].

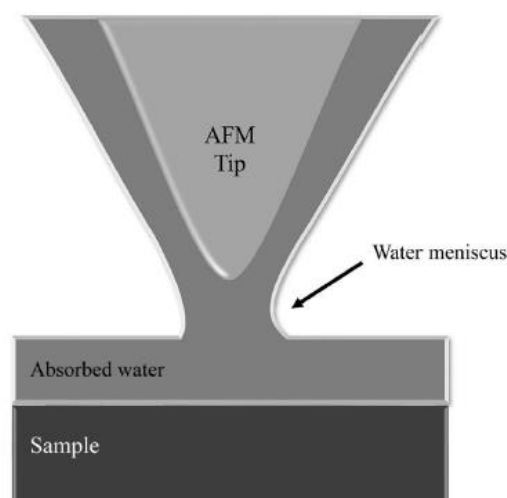


Figura 2.10. - Menisco liquido che si forma tra una punta afm e il campione [27]

Invece per poter rilevare le forze magnetiche ed elettrostatiche in un'analisi AFM, è necessario attivare modalità di misura specifiche, poiché queste interazioni non vengono catturate nelle modalità standard. La MFM (Magnetic Force Microscopy) viene utilizzata quando l'obiettivo è studiare le proprietà magnetiche di un campione. In questa configurazione, la punta dell'AFM viene appositamente magnetizzata, permettendo al microscopio di rilevare le interazioni magnetiche che si verificano tra la punta e i domini magnetici della superficie del campione. Questa tecnica è particolarmente utile per l'analisi di materiali ferromagnetici o per dispositivi magnetici, dove è importante mappare la distribuzione dei campi magnetici superficiali [27] [28].

D'altro canto, la EFM (Electrostatic Force Microscopy) è la modalità impiegata per analizzare le proprietà elettriche di un campione. In questo caso, la punta viene caricata elettricamente per rilevare le interazioni elettrostatiche tra le cariche presenti sulla punta e quelle distribuite sulla superficie del campione. Attraverso questa modalità, è possibile ottenere informazioni dettagliate sulla distribuzione delle cariche superficiali, sulla differenza di potenziale elettrico tra diverse aree della superficie e su altre proprietà elettriche, come le caratteristiche di polarizzazione. Questi dati sono fondamentali per la caratterizzazione di materiali isolanti, semiconduttori o sistemi dielettrici.

2.3.3. Metodi di misurazione

Come già menzionato, l'AFM può operare in diverse modalità, che si differenziano principalmente in base al tipo di interazione tra la punta e il campione. Nelle modalità dinamiche, come la modalità tapping e quella senza contatto, la punta oscillante raccoglie informazioni sull'ampiezza o la frequenza delle oscillazioni, che vengono utilizzate come segnale di feedback per mantenere il controllo della scansione. Nella modalità di contatto o statica, la punta viene posta direttamente a contatto con la superficie del campione, eseguendo una scansione laterale. Durante questo movimento, la variazione verticale della punta viene misurata poiché il cantilever si flette verso l'alto o verso il basso in risposta alle differenze di altezza della superficie.

Se si rappresenta graficamente la forza in funzione della distanza – come in Figura 2.11. - si possono distinguere tre diversi regimi [27] [28]:

- Se la punta è lontana dalla superficie, la forza tra punta e campione è trascurabile.
- Per distanze più ravvicinate si verifica una forza attrattiva (negativa) tra la punta e il campione.
- Per distanze molto piccole si verifica una forte forza repulsiva tra la punta e il campione.

Un problema con questo comportamento è che la forza punta-campione utilizzata come segnale misurato dipende in modo non monotono dalla distanza punta-campione, ovvero per un valore della forza misurata nel regime di attrazione ci sono due distanze punta-campione, punto 1 e punto 2 sulla curva forza-distanza. Pertanto si valuta solo uno dei due rami, dove la relazione forza-distanza è monotona [28] [29].

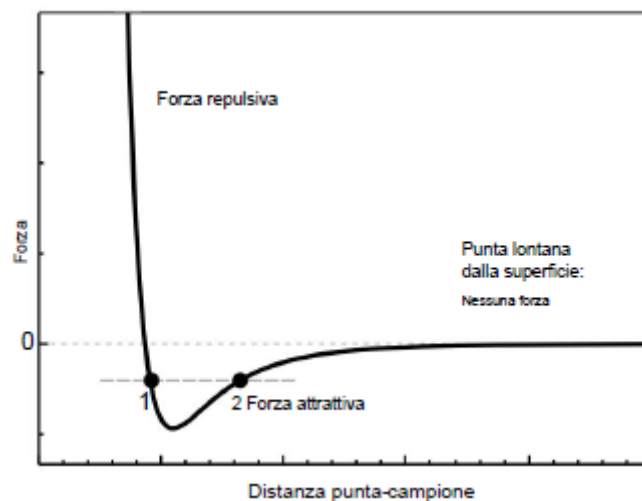


Figura 2.11. - Comportamento della forza tra punta e campione in funzione della distanza [29]

2.3.3.1. Metodi a contatto

La modalità di contatto nella microscopia a forza atomica (AFM) è la più antica e semplice tra le tecniche di imaging AFM. In questa modalità, la punta della sonda rimane a diretto contatto con la superficie del campione durante l'intera scansione, per questo è chiamata anche modalità statica o repulsiva. La deflessione del cantilever, causata dalle interazioni tra la punta e il campione, viene monitorata per produrre un'immagine topografica dettagliata della superficie [27] [28].

Questa modalità è particolarmente adatta per campioni relativamente piatti e duri, come superfici inorganiche, metalli o polimeri ad alto peso molecolare, poiché la punta applica forze laterali che possono danneggiare strutture più delicate.

Quando la punta si trova lontana dalla superficie, il cantilever non è deflesso. Avvicinandosi alla superficie, l'interazione tra la punta e il campione entra in una zona repulsiva, dove la forza esercitata dalla punta sul campione e quella opposta esercitata dal campione sulla punta sono in equilibrio. Questo fenomeno è dovuto alla sovrapposizione degli orbitali elettronici tra gli atomi della punta e quelli della superficie del campione, generando una forza repulsiva che provoca la flessione del cantilever, come viene rappresentato in Figura 2.12 [27] [28].

Per misurare questa deflessione, si utilizza un sistema di rilevamento ottico basato su un raggio laser riflesso dal cantilever verso un fotodiodo. Questo sistema consente di rilevare deviazioni minime fino a 0,02 nm, e di misurare forze nell'ordine di 0,2 nN, rendendo la modalità di contatto uno strumento estremamente sensibile per la caratterizzazione topografica di superfici dure [27] [29].

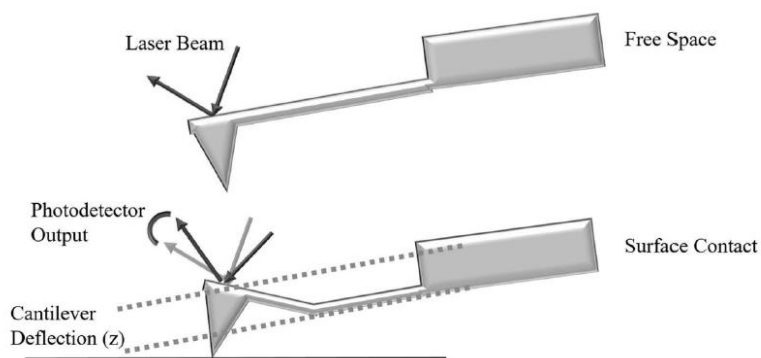


Figura 2.12. - Deflessione del cantilever sopra la superficie e in contatto [27]

Il meccanismo di feedback mantiene costante la forza tra la punta del cantilever e la superficie del campione durante la scansione, al fine di evitare che la forza diventi troppo elevata (per evitare di danneggiare il campione) o troppo bassa (per garantire un buon contatto). Questo processo avviene regolando la deflessione del cantilever, che è proporzionale alla forza di interazione secondo la legge di Hooke.

Il valore di forza da mantenere è preimpostato dall'operatore e viene chiamato setpoint. Il setpoint rappresenta la deflessione desiderata del cantilever, che corrisponde a una determinata forza di contatto tra la punta e il campione. Durante la scansione, il cantilever può piegarsi a causa delle irregolarità della superficie del

campione, ma il sistema di feedback interviene per mantenere costante la deflessione e quindi la forza [28] [29].

Per monitorare la deflessione, un laser viene riflesso dalla parte posteriore del cantilever su un fotodiodo. Quando il cantilever si flette, il punto in cui il laser colpisce il fotodiodo si sposta, fornendo un segnale che viene confrontato con il setpoint. Se la deflessione non corrisponde al setpoint, il sistema di feedback agisce immediatamente regolando l'altezza della punta (o del campione) lungo l'asse z attraverso un componente piezoelettrico. Il piezoelettrico è in grado di muovere la punta con estrema precisione in risposta a piccole variazioni di tensione, riportando il sistema alla deflessione desiderata; questo meccanismo viene è illustrato in Figura 2.13 [27] [28].

Quindi, mentre la punta si muove lungo il campione, il piezoelettrico si adatta costantemente, registrando le variazioni di altezza necessarie per mantenere la deflessione del cantilever al valore di setpoint. Queste regolazioni vengono raccolte sotto forma di dati sull'altezza, che sono poi utilizzati per creare un'immagine topografica della superficie del campione. In altre parole, l'immagine che si ottiene è una mappa tridimensionale che riflette le variazioni di altezza della superficie del campione, con una risoluzione che può arrivare al livello atomico.

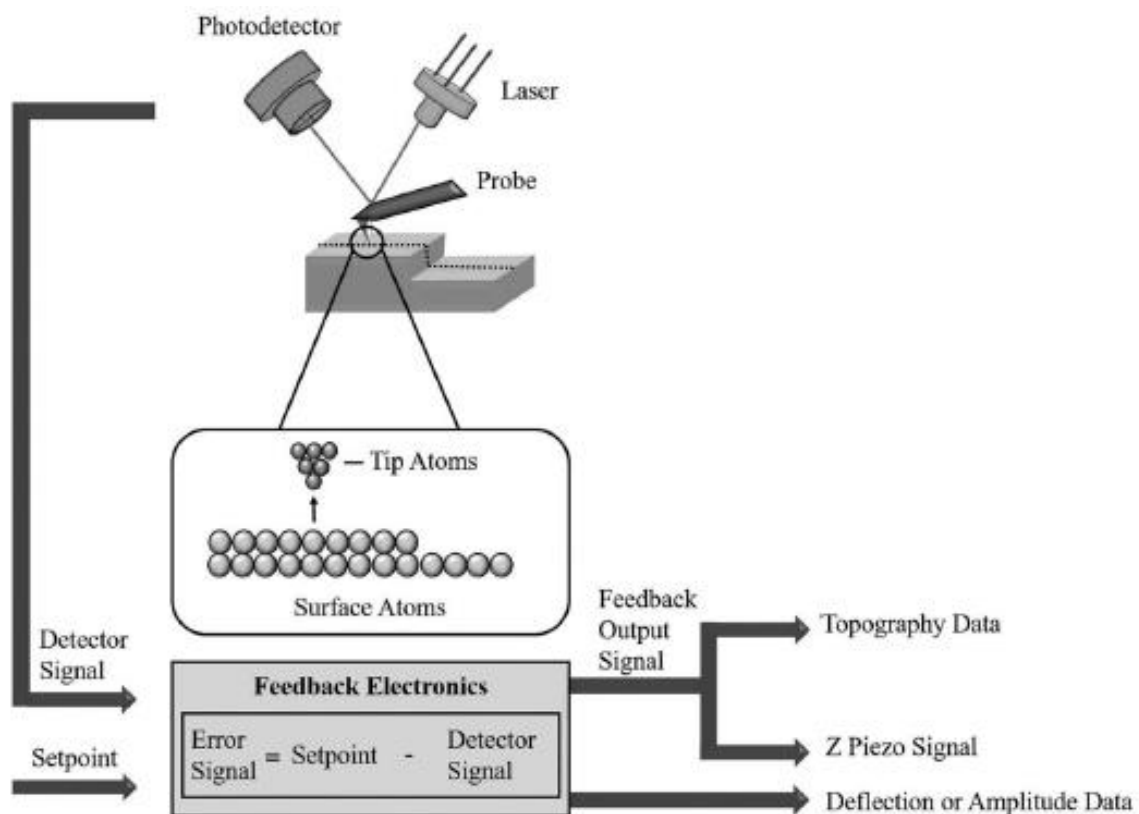


Figura 2.13. - Circuito di feedback invia segnali allo z piezo (setpoint costante) [27]

Questa regolazione continua consente di mantenere costante la forza tra la punta e il campione, anche quando la punta incontra irregolarità nella superficie del campione, come protuberanze o avvallamenti. Tuttavia, il sistema di feedback non può rispondere istantaneamente, e quindi si verificano leggere variazioni nella deflessione durante la scansione. Queste variazioni dipendono da diversi fattori, come la velocità di scansione, la topografia del campione e la rigidità del cantilever. Un cantilever più rigido, ad esempio, richiederà maggiori correzioni in risposta ai cambiamenti della superficie [27] [29].

Conductive Atomic Force Microscopy

Una modalità particolarmente rilevante, derivata dalla microscopia a forza atomica a contatto, è la CAFM (Conductive Atomic Force Microscopy). I microscopi conduttivi a forza atomica sono stati sviluppati per misurare le correnti locali che fluiscono tra una punta affilata e un campione. Il set-up del CAFM – come mostrato in Figura 2.14. - è simile a quello di un AFM standard, ma presenta tre differenze principali [27]:

- la punta della sonda deve essere conduttiva,
- è necessaria una sorgente di tensione per applicare un potenziale tra la punta e il campione,
- serve un preamplificatore per convertire la corrente in un segnale di tensione leggibile dal computer.

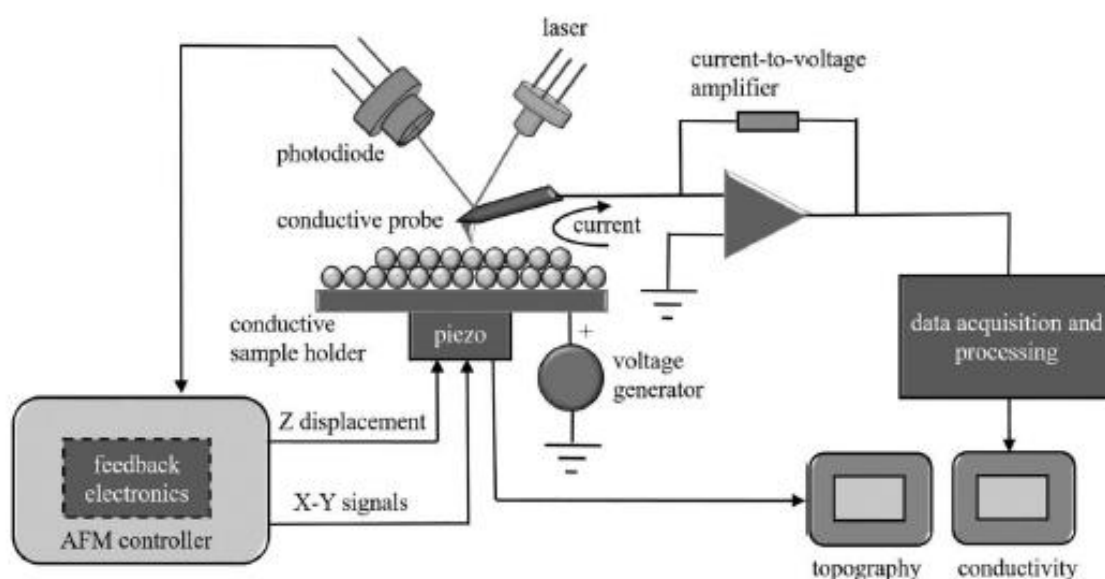


Figura 2.14. - Configurazione dell'AFM conduttiva [27]

Questa modalità deriva dalla modalità di contatto, il che significa che la punta è in costante contatto con il campione mentre scansiona la superficie mantenendo una deflessione costante del cantilever [31]. Questa tecnica è uno strumento potente per caratterizzare la conduttività su scala nanometrica, poiché permette di ottenere sia la topografia superficiale sia la caratterizzazione elettrica locale a risoluzione nanometrica.

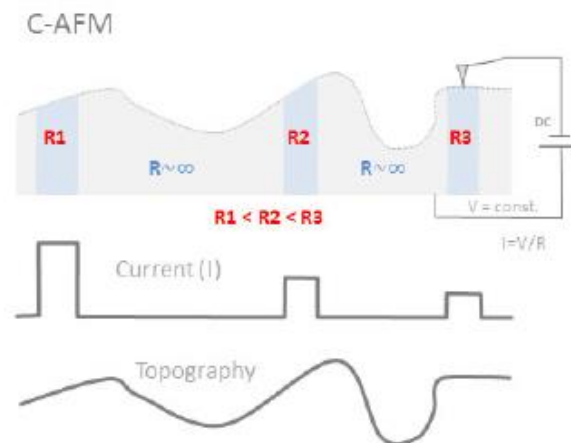


Figura 2.15 - Schema della misurazione CAFM [31]

Nel CAFM - come rappresentato in Figura 2.15. - la punta è elettricamente conduttiva e viene applicata una tensione tra la punta e la parte posteriore del campione durante la scansione. Se l'area a contatto con la punta è elettricamente conduttiva, una corrente fluisce tra la punta e il campione. Di conseguenza, per le misurazioni C-AFM, il campione deve essere almeno parzialmente elettricamente conduttivo [31].

2.3.3.2. Modalità tapping

La modalità tapping della microscopia a forza atomica (AFM) è una tecnica avanzata di imaging che sfrutta l'oscillazione del cantilever alla sua frequenza di risonanza per esaminare la superficie di un campione. In questa modalità, la punta del cantilever oscilla continuamente, avvicinandosi e allontanandosi dalla superficie del campione durante ogni ciclo di oscillazione. A differenza della modalità a contatto, in cui la punta rimane costantemente a contatto con il campione, nella modalità tapping la punta entra in contatto con la superficie solo per brevi istanti in ciascun ciclo. Questo contatto regolare ma non costante della punta sulla superficie consente di eseguire l'imaging con meno danni, riducendo l'usura sia della punta sia del campione [28] [29].

Durante l'oscillazione, la punta si avvicina al campione e, quando si trova abbastanza vicino, stabilisce un contatto momentaneo con la superficie. L'ampiezza di queste oscillazioni è di circa 20 nm, e l'interazione con la superficie modifica l'ampiezza in base alla topografia del campione. In altre parole – come mostrato in Figura 2.16. - quando la punta si avvicina e tocca la superficie, l'ampiezza dell'oscillazione diminuisce. Questo calo di ampiezza fornisce informazioni cruciali sull'altezza e la struttura del campione in quel punto specifico, consentendo di costruire una mappa topografica dettagliata [28] [27].

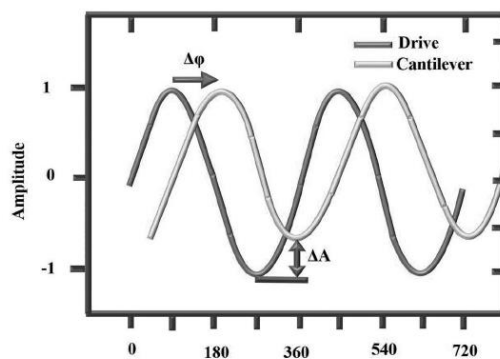


Figura 2.16. - Differenza nell'ampiezza e nella fase in fase di misurazione [27]

Il fatto che la punta non sia costantemente a contatto con la superficie del campione permette di evitare l'insorgere di forze di attrito e adesione, che potrebbero deformare o danneggiare campioni delicati, come polimeri morbidi, film sottili o strutture biologiche. Questo approccio consente quindi, da un lato, di superare le forze adesive che si instaurano tra la punta e la superficie del campione e, dall'altro, di misurare in modo accurato le diverse forze intermolecolari presenti.

Quando la punta inizia a interagire con la superficie del campione, l'ampiezza delle oscillazioni diminuisce – come illustrato in Figura 2.17. - indicando l'avvicinamento della punta alla superficie. In questa fase, si manifestano diverse forze intermolecolari, tra cui le forze di van der Waals, le forze dipolo-dipolo e, in condizioni di umidità, le forze capillari dovute alla presenza di sottili strati d'acqua tra la punta e il campione. Queste forze attrattive predominano durante l'avvicinamento, mentre una volta stabilito il contatto si fanno evidenti anche le forze repulsive, causate dalla sovrapposizione degli orbitali elettronici degli atomi della punta con quelli della superficie del campione [28] [27].

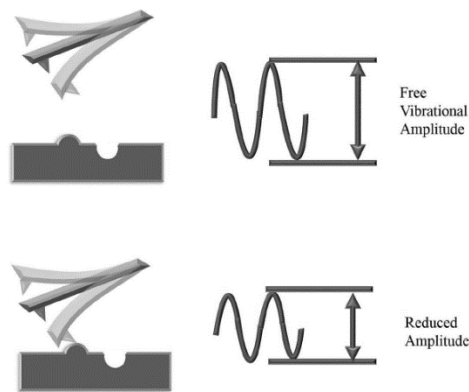


Figura 2.17. - Riduzione dell'ampiezza delle vibrazioni per l'interazione punta-campione [27]

Anche in questa modalità un altro aspetto cruciale è il controllo dell'ampiezza delle oscillazioni tramite il setpoint. Il setpoint, in questo caso, rappresenta una percentuale dell'ampiezza libera di vibrazione e non più la deflessione del cantilever, come nella modalità a contatto. Il circuito di feedback dell'AFM lavora costantemente per mantenere l'ampiezza della vibrazione il più vicino possibile a questo valore. Quando la punta si avvicina alla superficie e l'ampiezza inizia a diminuire, il circuito di feedback regola la posizione verticale (z) del campione, abbassandolo o alzandolo leggermente, per ristabilire l'ampiezza iniziale e mantenere un'interazione costante punta-campione. Questa regolazione continua permette di generare un profilo di altezza estremamente preciso, che viene utilizzato per creare immagini tridimensionali della superficie del campione con risoluzione nanometrica [28] [27].

2.3.3.3. Modalità senza contatto

La modalità non a contatto nella microscopia a forza atomica (AFM) rappresenta una delle tecniche più delicate per eseguire l'imaging di superfici. In questa modalità la punta si mantiene a pochi nanometri dalla superficie (una distanza compresa tra i 5 e i 15 nm), oscillando sopra di essa durante l'intera scansione. La distanza tra la punta e il campione è tale da evitare il contatto diretto, permettendo di rilevare le interazioni tra la punta e le deboli forze attrattive presenti tra i due, principalmente le forze di van der Waals. Questa configurazione è particolarmente vantaggiosa per studiare campioni fragili o sensibili, poiché riduce al minimo il rischio di danneggiare sia il campione che la punta stessa [28] [27].

Uno degli aspetti più importanti della modalità non a contatto è che la punta oscilla in una regione in cui la forza attrattiva è molto debole, come illustrato in Figura 2.18.. Questo significa che il campione non subisce danni meccanici durante l'imaging, a differenza delle modalità a contatto o tapping, dove le forze applicate possono provocare usura o deformazioni. Le forze che agiscono in questa modalità sono estremamente basse, nell'ordine di 10^{-12} N, il che consente di esplorare superfici molto delicate come gel, nanoparticelle, o film sottili senza alterarne la struttura [28] [27]. Questa bassa interazione rende possibile l'analisi di campioni biologici, polimeri e materiali che, in altre modalità, potrebbero subire deformazioni o alterazioni significative.

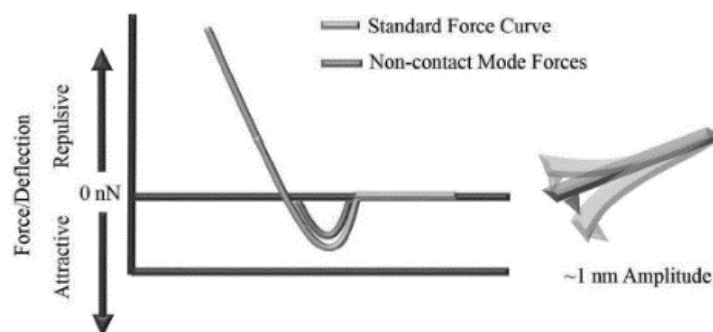


Figura 2.18. - Relazione forza-distanza tra punta e campione [27]

Tuttavia, il principale svantaggio di questa modalità è la riduzione della risoluzione, dovuta alla presenza di uno strato di contaminazione superficiale, come molecole d'acqua o particelle microscopiche, che può interferire con le interazioni tra la punta e la superficie del campione. Questo strato di contaminazione è particolarmente problematico in ambienti non controllati, dove l'umidità o la polvere possono ridurre ulteriormente la precisione delle misurazioni [28] [27].

Per ottenere i migliori risultati nella modalità non a contatto, spesso è necessario operare in condizioni di vuoto ultra-alto (UHV), il che minimizza la presenza di contaminanti e consente una rilevazione più accurata delle interazioni punta-campione. L'uso di un ambiente UHV permette di migliorare la risoluzione e di evitare gli effetti dovuti agli strati contaminanti sulla superficie del campione. Nonostante questo, la modalità non a contatto può essere impiegata anche in condizioni ambientali standard, sebbene con prestazioni ridotte rispetto al vuoto ultra-alto [28] [27].

Analogamente alla modalità tapping e alla modalità a contatto, è coinvolto il sistema di feedback. Questo monitora le variazioni delle oscillazioni della punta. In questa

modalità, la punta del cantilever oscilla a una frequenza di risonanza predefinita. Quando la punta si avvicina alla superficie del campione, le interazioni tra punta e campione causano un cambiamento nella ampiezza, frequenza o fase dell'oscillazione. Il sistema di feedback rileva queste variazioni e regola l'altezza della punta per mantenere un parametro oscillatorio (solitamente l'ampiezza) costante, in modo simile alla modalità tapping.

Kelvin Probe Force Microscopy

Una modalità particolarmente rilevante, derivata dalla microscopia a forza atomica senza contatto, è la KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy). Questo microscopio è uno strumento altamente specializzato per l'analisi delle proprietà elettriche locali di un campione, in particolare per la mappatura del potenziale di superficie e delle variazioni di lavoro. Questa tecnica è fondamentale per lo studio di materiali semiconduttori, strati sottili e interfacce, poiché consente una caratterizzazione dettagliata delle loro proprietà elettriche su scala nanometrica.

Nel KPFM, il campione è fissato su un supporto conduttivo, analogamente a quanto avviene nel CAFM. Tuttavia, mentre il CAFM si concentra sulla misurazione della corrente, il KPFM si dedica alla misurazione del potenziale elettrico. Per realizzare ciò, utilizza una punta conduttiva che agisce come un elettrodo, con il campione stesso che funge da secondo elettrodo. Durante le misurazioni, la punta viene mantenuta a una distanza costante dalla superficie del campione per garantire un'accuratezza ottimale [31].

Il sistema Tosca implementa una tecnica a due passaggi, rappresentati in Figura 2.19.. Durante il primo passaggio, viene registrata la topografia della superficie in modalità tapping. Successivamente, il cantilever viene sollevato a una distanza predefinita sopra la superficie e segue il profilo della superficie precedentemente registrato per misurare il segnale delle forze elettriche a lungo raggio nel secondo passaggio. Nel passaggio di sollevamento del KPFM, il cantilever non è più eccitato meccanicamente, ma elettricamente. Viene applicata una tensione composta da una componente continua (DC) e una alternata (AC) tra la punta conduttiva e il campione, con la frequenza della componente AC uguale alla frequenza di risonanza del cantilever [31].

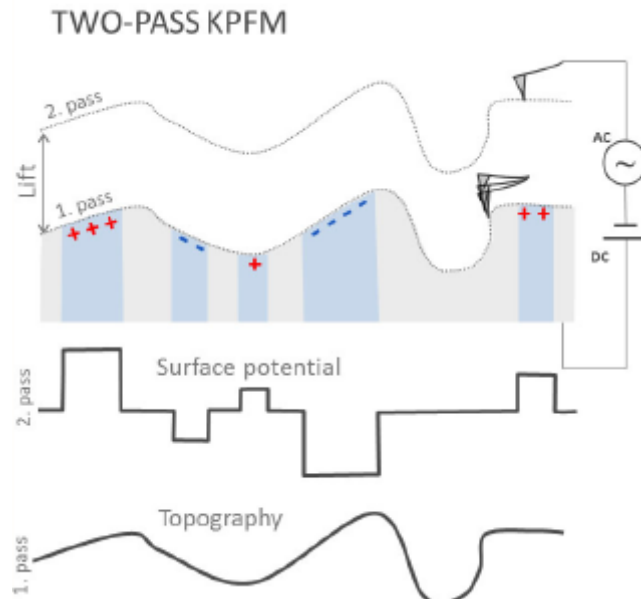


Figura 2.19 - Schema della misurazione KPFM [31]

L'applicazione della tensione AC+DC provoca una forza elettrostatica che induce variazioni nella frequenza di risonanza, nell'ampiezza e nella fase delle oscillazioni del cantilever rispetto al segnale di eccitazione. Queste variazioni sono direttamente correlate alle proprietà elettriche del campione [31].

In particolare considerando il sistema punta-campione come un condensatore, la forza elettrica tra la punta e il campione è il gradiente dell'energia potenziale del condensatore e può essere espressa come [28]:

$$F_{el}(z, V) = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2(t)$$

Dove $\frac{\partial C}{\partial z}$ è la variazione della capacità rispetto alla distanza, ma poiché assumiamo che la distanza tra la punta e il campione sia costante allora anche $\frac{\partial C}{\partial z}$ è costante. $V(t)$ è la tensione totale tra la punta e il campione e include diverse componenti: la differenza di potenziale di contatto ($V_{contact}$), la tensione di compensazione (V_{comp}) e una componente modulata (V_{mod}) a frequenza ω_{mod} [28]:

$$V(t) = V_{contact} - V_{comp} + V_{mod}^2 \cos^2(\omega_{mod}t)$$

Pertanto andando ad esplicitare la tensione totale nell'espressione della forza elettrica si ottiene [28]:

$$\begin{aligned}
F_{el}(z, V) &= -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [V_{contact} - V_{comp} + V_{mod}^2 \cos^2(\omega_{mod} t)]^2 \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [(V_{contact} - V_{comp})^2 + 2(V_{contact} - V_{comp})V_{mod} \cos(\omega_{mod} t) \\
&\quad + V_{mod}^2 \cos^2(\omega_{mod} t)]
\end{aligned}$$

Questo approccio consente di ottenere mappe di potenziale ad alta risoluzione, fornendo informazioni sulle disomogeneità del potenziale elettrico. Tali variazioni possono essere correlate a difetti, impurità o differenze nella composizione del materiale, rendendo il KFM uno strumento prezioso per l'analisi elettrica [28].

Inoltre, il KFM è fondamentale per analizzare strati sottili e le interazioni tra materiali diversi, contribuendo alla comprensione delle proprietà elettriche complesse.

2.4. ISO 25178-3

La normativa ISO 25178 si occupa della caratterizzazione della texture superficiale tridimensionali, fornendone criteri e specifiche per la misurazione, l'analisi e la rappresentazione.

2.4.1. Parametri di altezza

La normativa ISO 25178-2 definisce i termini e i parametri standard utilizzati nella caratterizzazione topografica. I parametri di altezza, riportati in Tabella 2.1., permettono di analizzare le specifiche morfologiche come la rugosità, l'ondulazione, i picchi e gli avvallamenti [32] [33].

| Famiglia | Simbolo | Descrizione |
|----------------------|----------|---|
| Parametri di altezza | S_q | Radice quadrata dell'altezza media quadratica |
| | S_{sk} | Asimmetria della distribuzione altezze |
| | S_{ku} | Curtosi distribuzione delle altezze |
| | S_p | Altezza massima dei picchi |
| | S_v | Altezza massima delle valli |
| | S_z | Altezza massima complessiva della superficie |
| | S_a | Valor medio assoluto dell'altezza |

Tabella 2.1. - Parametri di altezza

Nelle equazioni relative ai parametri della tessitura superficiale, la funzione di altezza $z(x, y)$ è centrata. Ciò implica che la media delle altezze è stata sottratta da ogni punto della superficie, rendendo la media delle altezze pari a zero. Definendo \bar{z} l'altezza media calcolata sull'area di campionamento [34]:

$$z(x, y) = z(x, y) - \bar{z}$$

In questo modo, è possibile ottenere una rappresentazione più accurata delle caratteristiche superficiali, poiché non sono influenzate dalle altezze medie.

S_q indica il valore quadratico medio delle ordinate all'interno di un'area di definizione (A), ovvero la deviazione quadratica media della superficie. È una misura statistica che fornisce un'indicazione della dispersione o variabilità delle altezze dei punti della superficie rispetto alla media. Tale parametro viene calcolato come la radice quadrata della media dei quadrati delle differenze tra l'altezza di ogni punto della superficie ($z(x, y)$) e l'altezza media complessiva [34] [35]:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint z^2(x, y) dx dy}$$

S_{sk} è il rapporto tra la media dei valori di altezza al cubo e il cubo di S_q all'interno dell'area di campionamento (A). Essendo un valore normalizzato da S_q , è un parametro adimensionale e può assumere valori positivi, negativi o pari a zero. Questo parametro descrive l'asimmetria, ovvero la distribuzione delle altezze della topografia, come mostrato in Figura 2.20. [34] [35].

$$S_{sk} = \frac{1}{S_q^3} \left[\frac{1}{A} \iint z^3(x, y) dx dy \right]$$

Per una superficie con distribuzione delle altezze casuale (Gaussiana) che ha una distribuzione simmetrica, ovvero i picchi e gli avvallamenti sono distribuiti in modo equilibrato attorno alla media, il valore di S_{sk} è pari a zero. Tuttavia questo parametro non riesce a distinguere se i picchi del profilo siano distribuiti uniformemente al di sopra o al di sotto del piano medio ed è altamente sensibile alla presenza di picchi o valli isolati.

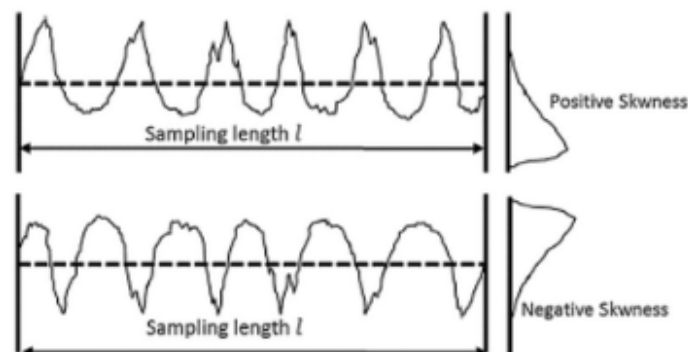


Figura 2.20. – Rappresentazione esemplificativa del comportamento dell'asimmetria [35]

S_{ku} è una misura della concentrazione della distribuzione dell'altezza della superficie ed è il rapporto tra la media della quarta potenza dei valori di altezza e la quarta potenza di S_q all'interno dell'area di campionamento. La curtosi assume valori strettamente positivi ed è adimensionale. A differenza della skewness, l'uso di questo parametro non solo rileva se i picchi del profilo sono distribuiti uniformemente, ma fornisce anche una misura di quanto le valli e i picchi siano acuminati [34] [35]..

$$S_{ku} = \frac{1}{S_q^4} \left[\frac{1}{A} \iint z^4(x,y) dx dy \right]$$

Una superficie con distribuzione casuale (gaussiana) presenta un valore di curtosi pari a 3; quanto più una superficie è caratterizzata da picchi acuti e tanto maggiore sarà il valore della curtosi, mentre superfici più irregolari e piatte avranno un valore di curtosi inferiore, come mostrato in Figura 2.21. [34] [35]..

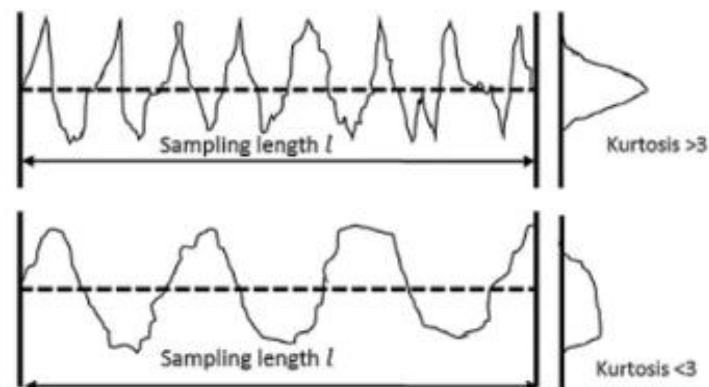


Figura 2.21. - Rappresentazione esemplificativa del comportamento della kurtosis [35]

S_p e S_v rappresentano rispettivamente l'altezza massima del picco, ossia il punto più alto della superficie, e la profondità massima della valle, ossia il punto più basso. Poiché le altezze sono misurate rispetto al piano medio, S_p avrà sempre un valore positivo, mentre S_v sarà negativo. Questi parametri offrono una visione completa della variabilità altimetrica della superficie.

S_z , illustrato in Figura 2.22., rappresenta il dislivello totale della superficie, è definito come la somma in valore assoluto tra il picco più alto (S_p) e la valla più profonda (S_v) [34].

$$S_z = S_p + |S_v|$$

Tuttavia, i parametri di altezza massima sono sensibili alla presenza di picchi e avvallamenti isolati. Inoltre, possono rilevare condizioni anomale associate a campioni

di scarsa qualità. Pertanto, il loro utilizzo è consigliato solo quando le condizioni del campione sono adeguate e le superfici sono state opportunamente filtrate.

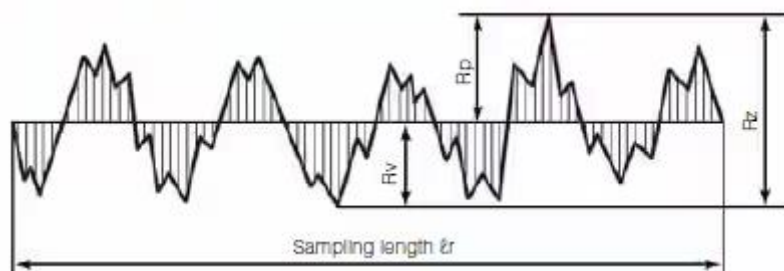


Figura 2.22. - Rappresentazione esemplificativa del comportamento dei parametri di altezza [35]

Infine, S_a esprime in valore assoluto l'altezza media delle irregolarità all'interno di un'area di campionamento, fornendo una misura complessiva della rugosità media della superficie.

$$S_a = \frac{1}{A} \iint |z(x, y)| dx dy$$

I parametri S_a e S_q sono strettamente correlati ma S_q ha un significato statistico maggiore poiché rappresenta la deviazione standard delle altezze della superficie, offrendo una descrizione più precisa delle variazioni altimetriche rispetto alla media.

2.4.2. Operazioni di filtraggio

Qualsiasi topografia superficiale può essere vista come una combinazione di diverse strutture geometriche, che si sviluppano su scale differenti. La forma o la deviazione della forma (*form*) di una superficie si manifesta su scale ampie, mentre la rugosità (*roughness*) o altre asperità microscopiche sono irregolarità di piccola scala. L'ondulazione (*waviness*), invece, è una componente periodica che può variare sia su grandi scale sia su piccole scale. L'obiettivo del filtraggio è quello di separare queste componenti – come rappresentato in Figura 2.23. - isolando caratteristiche su larga scala da quelle su piccola scala, per poter analizzare i dati in modo più accurato [34].

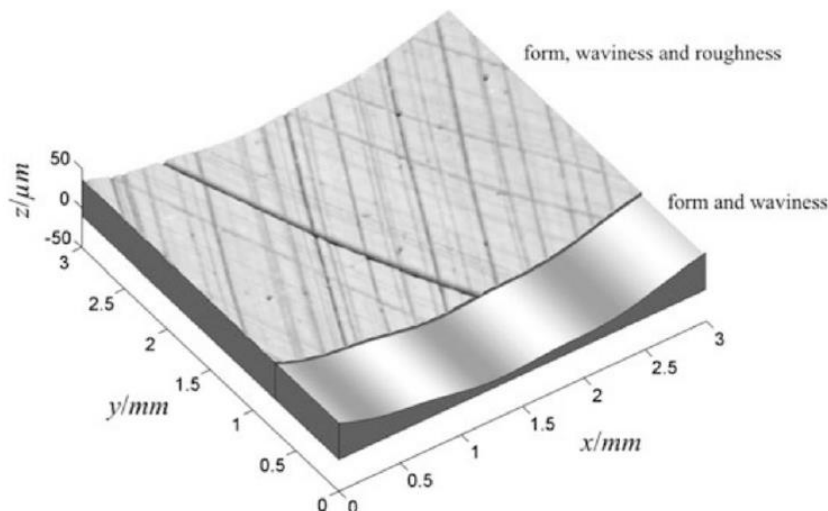


Figura 2.23. - Topografia di una superficie levigata con forma, rugosità e ondulazione [34]

A tale scopo la normativa ISO 25178-3 stabilisce un insieme di operazioni di filtraggio da eseguire in fase di pre-processing dei dati di superficie, necessarie per ottenere parametri topografici più precisi e standardizzati [33]. L'applicazione di un filtro però richiede due passaggi fondamentali: la scelta del metodo di filtraggio appropriato per il problema specifico e la selezione del parametro di filtraggio adeguato per separare i dati misurati in componenti su larga e piccola scala. Entrambi i passaggi devono essere eseguiti con attenzione, poiché una scelta errata del metodo o del parametro di filtraggio può compromettere l'accuratezza dei risultati, per questa ragione la norma fornisce dei valori predefiniti.

In particolare – come rappresentato in Figura 2.24. - la norma ISO 25178-3 definisce due superfici: la superficie SF e la superficie SL [33]. La designazione “F” indica la rimozione della forma nominale dal set di dati della superficie. Infatti la forma nominale rappresenta un'ideale aspettativa della superficie, che può essere piana, cilindrica o di un'altra geometria standard, e viene eliminata attraverso l'operazione F, fondamentale per distinguere le irregolarità reali della superficie dalla sua forma ideale. Tuttavia, in casi particolari, come nell'analisi di superfici di forma libera o quando la forma nominale non è nota, l'adattamento dei minimi quadrati potrebbe non essere adeguato. Tali circostanze, è possibile ricorrere a un filtro di forma alternativo, progettato per adattarsi meglio a superfici irregolari e in grado di fornire risultati più accurati, poiché non si basa su una forma nominale predefinita [33].

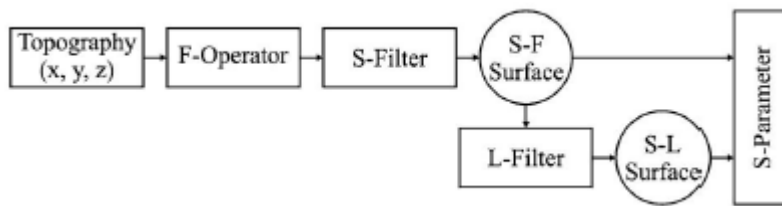


Figura 2.24. - Operazioni di pre-processing [34]

La designazione "S" si riferisce invece l'eliminazione delle deviazioni superficiali di breve lunghezza d'onda attraverso l'uso di un filtro passa-basso. Questo tipo di filtro consente il passaggio delle componenti a bassa frequenza (che corrispondono a caratteristiche di grande scala della superficie) e attenua le componenti ad alta frequenza (che rappresentano le piccole irregolarità) [33].

Infine la designazione "L" indica la rimozione delle deviazioni superficiali a onda lunga attraverso il filtraggio passa-alto della superficie. In questo modo vengono rimosse deviazioni della forma o l'errore micro-geometrico dell'ondulazione, permettendo di studiare le caratteristiche fini della superficie, senza l'influenza delle deformazioni più ampie [33].

2.4.2.1. Filtri lineari e robusti

Un filtro lineare o robusto è un'operazione che può essere applicata per estrarre o sopprimere certi ranges di scala della superficie, $z(x, y)$. L'operazione di filtraggio per estrarre componenti a onde lunghe può essere descritta con la seguente formulazione matematica [33]:

$$z(x, y) \rightarrow w(x, y)$$

quest'equazione corrisponde a un filtro passa-basso della superficie, componenti a onde corte $r(x, y)$ sono il risultato della sottrazione della superficie di partenza e della superficie filtrata [33]:

$$r(x, y) = z(x, y) - w(x, y)$$

Questo fenomeno è definito filtraggio passa alto della superficie.

Filtri lineari

Un filtro è considerato lineare quando il risultato è un'espressione lineare [33]:

$$az_1(x, y) + bz_2(x, y) \rightarrow aw_1(x, y) + bw_2(x, y)$$

I filtri lineari operano attraverso la media mobile consentendo così di isolare componenti significative a diverse scale. La media mobile si basa su una finestra di dati che può essere di dimensioni fisse o variabili. Questa finestra scorre sui dati di superficie e, per ogni posizione della finestra, calcola la media dei punti all'interno di essa. Data la funzione di ponderazione $s(x, y)$ e $z(\mu, \nu)$, ovvero i dati della superficie, è possibile ricavare $w(x, y)$ [33]:

$$w(x, y) = \iint s(x - \mu, y - \nu) z(\mu, \nu) d\mu d\nu$$

La funzione di ponderazione determina l'influenza che ogni punto della superficie, all'interno della finestra di media, avrà sul valore medio finale. La funzione di ponderazione assegna un peso a ciascun punto della superficie in base alla sua distanza dal punto centrale della finestra di filtraggio [34].

Filtro robusto

Un filtro è considerato robusto se riesce a produrre risultati stabili e affidabili, anche quando i dati di input contengono fenomeni particolari o valori anomali. Questi fenomeni possono essere rappresentati da picchi o valli isolati, che non riflettono le caratteristiche generali della superficie e sono fuori scala rispetto al resto dei dati. Inoltre, un filtro robusto può gestire strutture superficiali particolari, come scanalature isolate, evitando che queste influenzino eccessivamente i risultati dell'analisi.

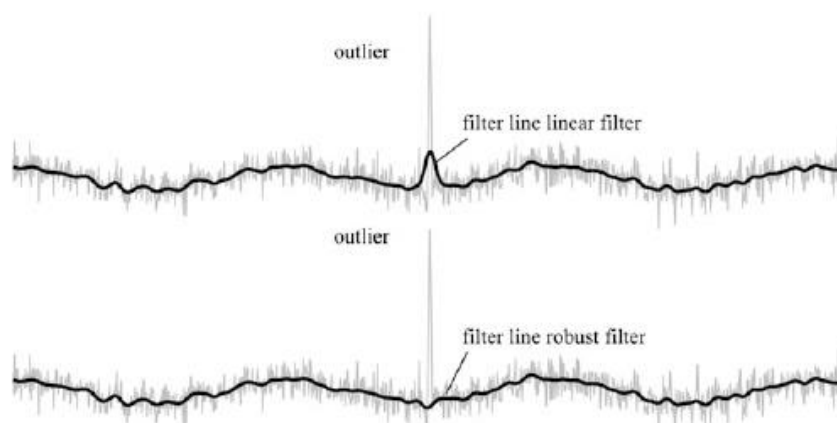


Figura 2.25. - Risposta del filtro lineare e del filtro robusto in presenza di un outlier [34]

La Figura 2.25. mostra la differenza tra un filtro lineare e un filtro robusto quando si filtra una superficie che ha un valore anomalo. Il filtro lineare segue il valore anomalo, mentre il filtro robusto non ne è influenzato. Questo avviene perché il filtro lineare segue un problema dei minimi quadrati ponderati e poiché i residui vengono elevati al quadrato, qualsiasi valore anomalo avrà un impatto molto elevato sul risultato del filtro. Per evitare questo un filtro robusto, invece di minimizzare i residui quadrati, attenua il peso dei valori anomali utilizzando una funzione di perdita ρ rendendoli meno influenti sull'output filtrato.

$$\min_{w(x,y)} \left(\iint s(x - \mu, y - \nu) \rho(z(\mu - \nu) - w(x, y)) d\mu d\nu \right)$$

Tuttavia i filtri robusti, utilizzando questa funzione di perdita, perdono la condizione di linearità, ovvero non si comportano più come filtri lineari, dove la combinazione dei dati segue una relazione lineare [34].

Cut-off

Per applicare correttamente i filtri, è fondamentale definire il cut-off. In generale, il cut-off si riferisce al punto di soglia o alla frequenza limite oltre la quale il segnale viene attenuato o eliminato da un sistema di filtraggio. Esso rappresenta il confine tra le frequenze o le informazioni che vengono conservate e quelle che vengono rimosse.

Nel contesto dei filtri spaziali per l'analisi della topografia 3D, il cut-off è definito come la lunghezza d'onda spaziale oltre la quale i dettagli più fini o più grossolani di una superficie vengono attenuati o eliminati, consentendo di separare le componenti legate alla rugosità (dettagli minuti) da quelle relative alle ondulazioni (caratteristiche più ampie) [33]. Questo permette di eliminare il rumore di misura o i dettagli microscopici non rilevanti per l'analisi.

La scelta del valore di cut-off è fondamentale per garantire l'affidabilità dell'analisi. Conoscendo la spaziatura tra le principali caratteristiche superficiali, è possibile selezionare un cut-off adeguato per escludere componenti troppo piccole e concentrarsi su quelle più significative. Un cut-off troppo basso rischia di eliminare anche le caratteristiche importanti, mentre un cut-off troppo alto potrebbe lasciare troppo rumore o dettagli non pertinenti.

Data l'importanza della scelta del cut-off, la normativa ISO 25178-3 prevede valori predefiniti di cut-off per facilitare un'applicazione corretta e uniforme dei filtri, migliorando così la qualità e l'affidabilità dell'analisi delle superfici.

2.4.2.2. Filtro Gaussiano

Il filtro gaussiano è uno dei filtri più utilizzati nell'elaborazione dei dati topografici. Prende questo nome perché utilizza una funzione gaussiana per calcolare la media mobile ponderata. In particolare, la funzione di ponderazione assume la seguente forma [33]:

$$s(x, y) = \frac{1}{\alpha\lambda_c} e^{-\pi\left(\frac{x}{\alpha\lambda_c}\right)^2} \frac{1}{\alpha\lambda_c} e^{-\pi\left(\frac{y}{\alpha\lambda_c}\right)^2}$$

Dove λ_c è la lunghezza di cut-off, ovvero la scala delle componenti che devono essere mantenute durante il processo di filtraggio.

Un'evoluzione di questo filtro è rappresentata dai filtri robusti gaussiani, che sono progettati per eliminare i disturbi causati da valori anomali (outliers). Questi filtri si basano su un algoritmo iterativo che calcola pesi locali, tenendo conto della distanza tra il profilo primario e il profilo di ondulazione, in modo da attenuare l'influenza degli outliers sui risultati finali [36].

2.4.2.3. Filtro spline

Il filtro di spline è un ulteriore metodo impiegato nell'elaborazione dei dati superficiali. Questo filtro utilizza funzioni spline, che sono polinomi a tratti progettati per interpolare o approssimare un insieme di punti dati. Una spline – illustrata in Figura 2.26. - è costituita da segmenti polinomiali che si uniscono in punti specifici, detti nodi. Esistono spline di diversi gradi, tra cui le più comuni sono le spline cubiche. Una delle caratteristiche principali delle spline è la loro capacità di garantire una transizione fluida tra i vari segmenti, evitando discontinuità nella rappresentazione della funzione [37].

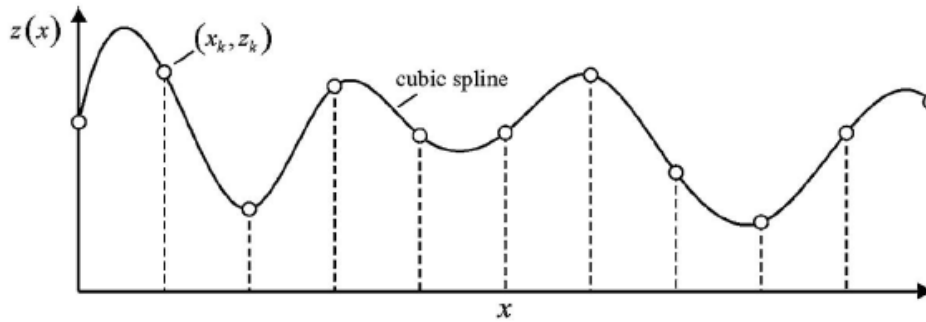


Figura 2.26. - Interpolazione di spine cubica per $n=9$ punti [34]

2.4.2.4. Filtri morfologici

I filtri morfologici si basano su elementi geometrici e le due operazioni fondamentali sono la dilatazione e l'erosione, che agiscono utilizzando un elemento strutturante di una data dimensione. La dilatazione permette di espandere la topografia, questo avviene quando il lato privo di materiale della superficie entra in contatto con un elemento strutturante (ad esempio una palla sferica o un disco). Il processo inverso prende il nome di erosione, che riduce la topografia. In questo caso il lato che entra in contatto con l'elemento strutturante è quello riempito di materiale. Entrambi i processi sono mostrati in Figura 2.27 [38] [39].

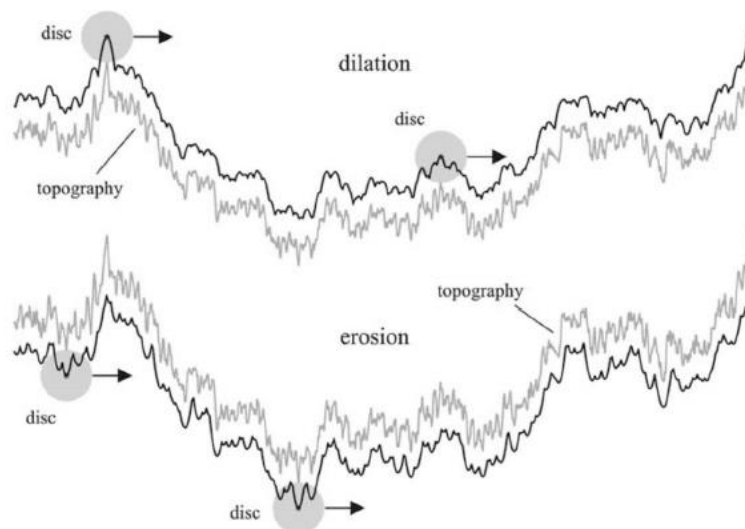


Figura 2.27 - Operazioni morfologiche di dilatazione ed erosione (disco come elemento strutturante) [34]

La combinazione di queste due operazioni produce un processo di filtraggio morfologico. Se la dilatazione viene eseguita e seguita da erosione, il processo è definito filtro di chiusura morfologica (involuppo superiore). Un filtro di apertura morfologica è l'erosione seguita da dilatazione (involuppo inferiore). La chiusura e l'apertura morfologica sono rispettivamente illustrate in Figura 2.28.



Figura 2.28 - Chiusura morfologica e apertura (disco come elemento strutturante) [34]

Tuttavia, le operazioni morfologiche attualmente disponibili si concentrano principalmente sui profili, come definito nella norma ISO 16610. In questo contesto, dischi e segmenti di linea vengono utilizzati come elementi strutturanti [38] [39].

3. Metodologia

L'obiettivo della trattazione è esaminare un caso studio riguardante l'applicazione di rivestimenti antibatterici per contenitori utilizzati nel settore agroalimentare. Lo scopo è analizzare l'efficacia di questi rivestimenti, ottenuti mediante la deposizione di argento su due basi ceramiche differenti. I dettagli della matrice di base non sono dischiusi in quanto i materiali oggetto di questa tesi sono potenzialmente brevettabili.

Il processo consiste nel depositare l'argento sulle corrispettive basi in due diverse tempistiche (30 min e 60 min) per valutare come la durata del trattamento influenzi la distribuzione, l'adesione o le proprietà antibatteriche del rivestimento. In questo modo si può comparare l'effetto dell'argento su due materiali diversi (matrice ceramica A e matrice ceramica B) e verificare quale combinazione di materiale e durata di deposizione offra i migliori risultati in termini di proprietà antibatteriche.

Quindi per l'analisi è stato valutato il dataset mostrato in Tabella 3.1.. I quattro campioni sono stati classificati in base a due variabili principali: la tipologia di matrice ceramica (indicata come matrice ceramica A e matrice ceramica B) e il tempo di deposizione del materiale (30 minuti o 60 minuti).

Per ogni campione sono state effettuate due misurazioni in punti differenti della superficie. Le coordinate di ciascuna posizione sono state registrate, in modo da poter confrontare i risultati ottenuti nelle diverse modalità di misurazione e garantire una maggiore precisione nelle comparazioni.

Sono state utilizzate tre differenti tecniche di misura: modalità Kelvin, modalità conductive e modalità tapping. Sia per la modalità Kelvin che per la modalità conductive sono state effettuate due misurazioni per ogni campione, una per ciascuna delle due posizioni identificate. Per la modalità tapping, invece, è stata eseguita una sola misurazione per campione, ma su 10 punti di contatto per ciascuna posizione, in modo da ottenere dati rappresentativi della topografia superficiale.

| Tipologia di base | Tempo di deposizione | Coordinate (x, y) | Modalità | Coordinate (x, y) | Modalità |
|-------------------|----------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Base A | 30 min | x:25612 y:21902 | Kelvin, Conductive, Tapping | x:28898 y:22678 | Kelvin, Conductive |
| Base A | 60 min | x:24446 y:-19313 | Kelvin, Conductive, Tapping | x:28590 y:-17642 | Kelvin, Conductive |
| Base B | 30 min | x:-18630 y:24697 | Kelvin, Conductive, Tapping | x:-21275 y:24331 | Kelvin, Conductive |
| Base B | 60 min | x:-15642 y:-12434 | Kelvin, Conductive, Tapping | x:-17276 y:-12004 | Kelvin, Conductive |

Tabella 3.1. - Descrizione dataset

Nel seguente capitolo verranno descritti approfonditamente i provini analizzati e la metodologia specifica che è stata applicata per l'analisi, dettagliando per ognuna la modalità operativa di acquisizione dei dati.

3.1. Descrizione dei provini

I campioni analizzati in questa tesi sono costituiti da un substrato sul quale è stato depositato il rivestimento. Il substrato è realizzato in silicio monocristallino, ovvero composto da un singolo cristallo di silicio che presenta un reticolo cristallino omogeneo, privo di interruzioni in tutto il materiale [40] [41]. Questo strato di silicio funge da supporto, offrendo stabilità strutturale e una superficie piana per i successivi strati di rivestimento. Il silicio è caratterizzato da una notevole rigidità, liscenza e alta resistenza alla corrosione. Inoltre, se opportunamente drogato, è elettricamente conduttivo e termicamente stabile, rendendolo un'eccellente base per l'applicazione di rivestimenti funzionali [40] [41]. Su questo substrato sono stati successivamente depositati rivestimenti formati da matrici ceramiche e particelle di argento, ottenuti attraverso il processo di sputtering.

Nel contesto della deposizione di film sottili di argento su basi ceramiche, il processo di sputtering rappresenta una tecnica efficace che – come mostrato in Figura 3.1. - sfrutta l'emissione di atomi dalla superficie di un materiale bersaglio (target) a causa del bombardamento di particelle energetiche, tipicamente ioni positivi di un gas inerte, come l'argon [42]. Questo processo si innesca con la formazione di un plasma di gas, che può essere inerte o reattivo (come O_2 e N_2), generando particelle cariche [43].

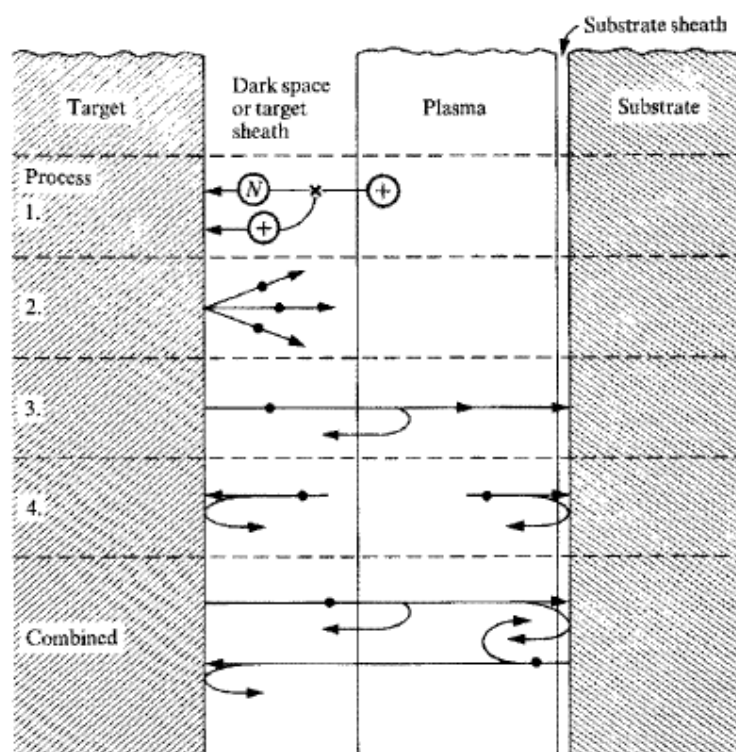


Figura 3.1. - Processi fisici del modello di sputtering [44]

Il procedimento inizia posizionando la base ceramica all'interno di una camera a vuoto, insieme a un bersaglio di argento, mentre un gas inerte (argon) viene introdotto e ionizzato tramite l'applicazione di un campo elettrico, formando un plasma. Gli ioni positivi di argon vengono accelerati verso il bersaglio di argento, caricato negativamente, colpendo la sua superficie con sufficiente energia per rimuovere alcuni atomi di argento² [44] [45].

Gli atomi di argento liberati si muovono attraverso il plasma e si depositano sulla superficie della ceramica, creando un film sottile. La qualità e l'uniformità di questo rivestimento dipendono dal controllo dei parametri di processo: l'intensità del campo elettrico, la pressione dell'argon e il tempo di sputtering influenzano lo spessore e la distribuzione del film d'argento.

Il meccanismo di sputtering implica che gli ioni energetici non si limitino a rimbalzare, ma penetrino nella superficie del bersaglio, trasferendo energia agli atomi del reticolo metallico fino a quando non raggiungono un equilibrio termico con la struttura del materiale [46]. L'emissione di atomi avviene per effetto di una cascata di collisioni: una singola collisione, infatti, non è sufficiente a generare la velocità necessaria per espellere l'atomo dalla superficie [44]. L'efficienza del processo dipende in parte dall'angolo di incidenza degli ioni rispetto alla superficie del bersaglio [44].

La cinetica delle particelle incidenti riveste un ruolo cruciale: quando l'energia di queste particelle supera quella di legame degli atomi del bersaglio, si verificano variazioni nella struttura del reticolo [46]. Se la massa dello ione è inferiore a quella degli atomi del bersaglio, lo ione può essere riflesso; se è superiore, entrambi gli atomi possono abbandonare il punto di collisione [47]. In ogni caso, l'energia viene distribuita nel reticolo tramite una serie di collisioni che spingono alcuni atomi a rompere i legami e ad essere espulsi dal metallo, completando il processo di sputtering.

² Nel processo di sputtering, le particelle che colpiscono un bersaglio possono essere organizzate in quattro categorie, rappresentate in Figura 3.1.:

1. Ioni senza collisioni: Ioni che si muovono attraverso uno spazio vuoto senza colpire altri atomi.
2. Ioni formati nello spazio buio: Ioni che si formano nello spazio vuoto e si muovono verso il bersaglio senza alterare la loro carica.
3. Specie neutre energetiche: Particelle neutre create dall'interazione tra ioni del plasma e altre particelle, dotate di energia significativa.

Specie neutre da scambio secondario: Particelle neutre generate da interazioni successive nello spazio vuoto (Keller).

A regime stazionario, il numero di atomi espulsi per ciascun ione incidente si stabilizza. Gli atomi espulsi interagiscono con il resto della struttura del reticolo, che rimane fissa, mantenendo una distribuzione stazionaria. La dinamica di eccitazione e ionizzazione degli atomi espulsi dipende quindi più dalle proprietà della superficie del bersaglio che dalla natura degli ioni primari [46].

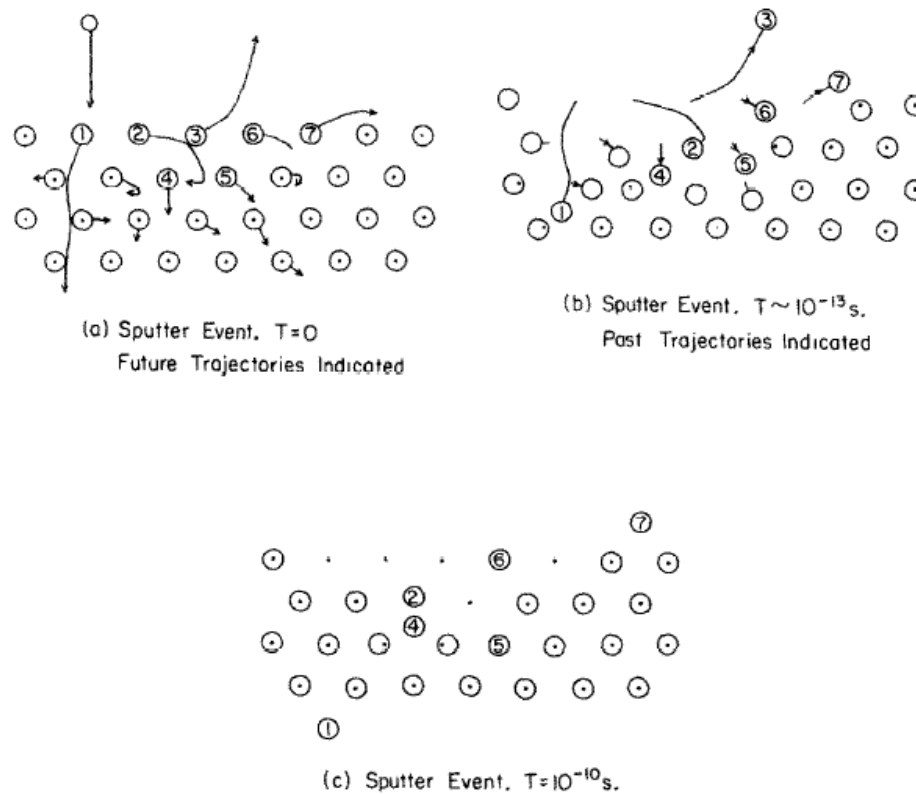


Figura 3.2. - Rappresentazione bidimensionale dei processi di collisione atomica in un evento di sputtering [47]

La Figura 3.2. mostra il progresso dell'evento di sputtering. Il processo inizia con l'impatto dell'ione primario sulla superficie, che sposta diversi atomi dalle loro posizioni iniziali. Dopo pochi trilionesimi di secondo, alcuni di questi atomi, come l'atomo 3, vengono espulsi (sputterati) dalla superficie, mentre altri subiscono notevoli spostamenti. Con il passare del tempo (entro miliardesimi di secondo), la maggior parte degli atomi torna a posizioni di equilibrio: l'ione primario si è ormai impiantato nel materiale, e l'atomo 3 è stato definitivamente espulso. In questa fase finale, alcuni atomi assumono nuove posizioni o stati: l'atomo 7 si è mosso lungo la superficie, l'atomo 4 è entrato in uno spazio interstiziale (una posizione inusuale nel reticolo), e l'atomo 5, generando una serie di collisioni, ha lasciato un vuoto [47].

In questa tesi gli ioni metallici d'argento si presentano sotto forma di nanoparticelle – come mostra la Figura 3.3. - che caricano le due diverse basi ceramiche. La dimensione ridotta delle particelle a livello nanometrico comporta un aumento considerevole della superficie disponibile per interagire con i microrganismi, il che migliora notevolmente l'efficacia antimicrobica rispetto a particelle di dimensioni maggiori.

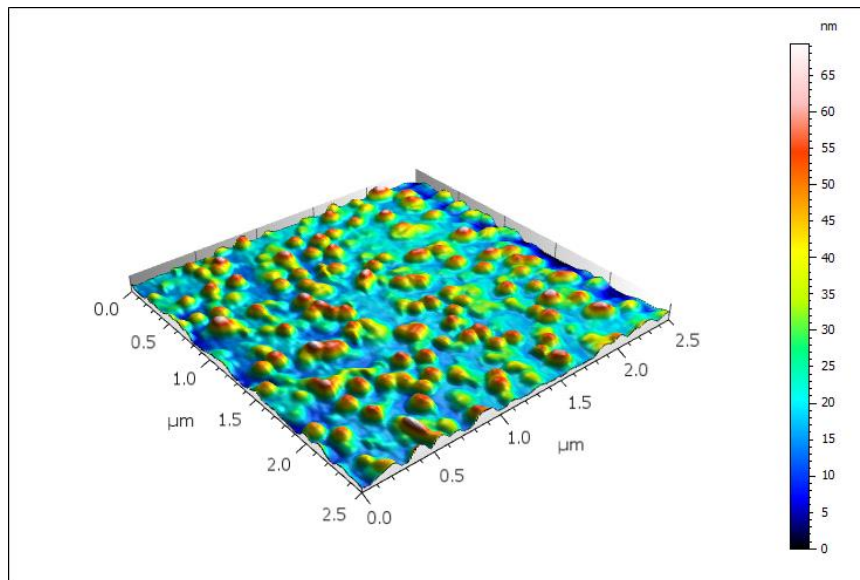


Figura 3.3. - Topografia 3D delle particelle di argento depositate sulla matrice ceramica A

Quando le nanoparticelle metalliche vengono ridotte a queste dimensioni estremamente piccole, la loro attività antimicrobica risulta accelerata e più efficace. Questo accade per due motivi principali: da un lato, l'aumento della superficie di contatto permette una maggiore interazione con i batteri; dall'altro, le dimensioni ridotte consentono alle nanoparticelle di penetrare più facilmente nelle cellule batteriche, raggiungendo gli organelli interni e innescando reazioni tossiche che portano alla distruzione del microrganismo.

Gli ioni d'argento, in particolare, esercitano la loro azione antimicrobica in vari modi. In primo luogo, possono attaccarsi sia alla membrana esterna che a quella interna delle cellule batteriche, danneggiando l'integrità delle membrane e provocando la perdita di componenti cellulari vitali, come proteine e lipidi. Questo porta alla morte della cellula [15].

Inoltre, gli ioni d'argento interferiscono con gli enzimi della catena respiratoria, bloccando il flusso di elettroni necessario per la produzione di energia. Questo processo è cruciale, poiché gli enzimi della catena respiratoria sono essenziali per la generazione di energia nei batteri. Inibendo questi enzimi, si riduce la capacità della

cellula di produrre ATP (adenosina trifosfato), che è la principale fonte di energia cellulare.

La riduzione dei livelli di ATP ha conseguenze dirette sulla sopravvivenza dei batteri: con meno ATP disponibile, le cellule non possono svolgere funzioni vitali, come la riparazione dei danni o la replicazione, il che porta alla loro incapacità di sopravvivere e riprodursi. In sintesi, gli ioni d'argento agiscono attraverso un meccanismo che danneggia le membrane cellulari, blocca la respirazione e riduce la produzione di ATP, rendendoli molto efficaci come agenti antimicrobici [1].

3.2. Approccio di misura con AFM

L'analisi delle proprietà dei rivestimenti in argento per contenitori agroalimentari mediante il microscopio a forza atomica Tosca 400 -rappresentato in Figura 3.4. - ha permesso di studiare in dettaglio le caratteristiche superficiali ed elettriche di questi materiali avanzati. Grazie all'uso di diverse punte specializzate, è stato possibile ottenere informazioni fondamentali sulla distribuzione, rugosità e conduttività delle nanoparticelle d'argento, elementi chiave per migliorare l'efficacia antimicrobica di tali rivestimenti.



Figura 3.4. - Immagine AFM Tosca

Cruciale è stato lo studio della topografia e in particolare della rugosità superficiale, infatti superfici più rugose offrono una maggiore area di contatto con i microrganismi, migliorando il potenziale di interazione antimicrobica. Questo aspetto risulta particolarmente importante per i rivestimenti in ambito agroalimentare, dove la protezione contro batteri, funghi e virus è essenziale per la conservazione e la sicurezza degli alimenti. L'AFM permette anche di mappare la distribuzione delle nanoparticelle d'argento, analizzando la loro dispersione e valutando l'ottimizzazione della copertura antimicrobica.

Oltre alle valutazioni topografiche, l'uso del C-AFM (Conductive AFM) in modalità a contatto ha consentito di misurare la conducibilità elettrica della superficie del rivestimento. L'AFM conduttiva è particolarmente indicata per i rivestimenti in argento, poiché l'elevata conduttività di questo metallo assicura una risposta precisa nelle misurazioni delle proprietà elettriche superficiali. Inoltre, permette di analizzare la distribuzione delle particelle d'argento, un aspetto strettamente legato all'efficacia del

rilascio di ioni, che rappresenta un meccanismo fondamentale nella loro azione antimicrobica.

La punta Kelvin (Kelvin Probe Microscopy, KPM) in modalità a contatto è stata utilizzata per rilevare il potenziale di superficie dell'argento. Questo parametro è direttamente collegato alle proprietà antimicrobiche del materiale, poiché la carica superficiale influenza l'interazione degli ioni d'argento con le membrane dei batteri. Mappando queste variazioni nel potenziale locale, è possibile identificare differenze nella distribuzione delle nanoparticelle e ottimizzare l'efficacia del rivestimento. La distribuzione della carica sulla superficie d'argento è un aspetto determinante per massimizzare l'attività antimicrobica, dato che le interazioni ioniche giocano un ruolo centrale nell'inattivazione dei microrganismi.

Infine attraverso la modalità tapping, è stata valutata la forza di adesione, che fornisce informazioni sul comportamento adesivo delle nanoparticelle d'argento sulla superficie del rivestimento. Nella fase di snap-in, la punta del microscopio viene avvicinata progressivamente al campione fino a quando non si verifica un "aggancio" dovuto alle forze attrattive (come quelle di van der Waals) tra la punta e la superficie.

Misurare la forza di snap-in permette di quantificare l'interazione tra le nanoparticelle d'argento e la superficie del rivestimento. Ciò è utile per comprendere la stabilità meccanica e chimica del rivestimento stesso, specialmente in ambienti aggressivi o durante processi di utilizzo prolungato. Rivestimenti con una buona adesione assicurano una protezione antimicrobica duratura, evitando il rilascio o il distacco delle nanoparticelle e garantendo una distribuzione uniforme e stabile delle particelle d'argento.

Operativamente, il primo passo è stato quello di pulire accuratamente i campioni per rimuovere eventuali particelle di polvere o impurità, che avrebbero potuto alterare l'accuratezza delle misurazioni. I campioni, una volta preparati, sono stati collocati con precisione sull'apposito supporto per garantire stabilità e correttezza delle analisi. Successivamente, dopo aver montato la punta adeguata sul cantilever, si è proceduto alla configurazione dei parametri tramite il software di controllo Tosca.

Per assicurare che i risultati ottenuti dai diversi campioni e le modalità di misurazione fossero uniformi e comparabili, sono stati impostati i seguenti parametri standard:

- Risoluzione: definisce il numero di punti dati raccolti per ogni direzione di scansione, con un valore di 256 punti, garantendo un livello di dettaglio sufficiente per un'analisi accurata.
- Dimensione dell'area di scansione: è stato analizzato un quadrato di lato 2,5 μm , che permette di studiare una superficie ridotta ma rappresentativa, ideale per osservare le nanoparticelle d'argento con elevata precisione.
- Tasso di scansione: indica la velocità di movimento del cantilever sulla superficie del campione, impostata a 0,7 linee/s. Questo parametro è cruciale per bilanciare la velocità di acquisizione e la qualità dei dati raccolti.

La scelta accurata di questi parametri consente di trovare un equilibrio tra precisione, risoluzione e tempo di acquisizione, ottimizzando l'analisi delle nanoparticelle senza sacrificare la qualità dei risultati.

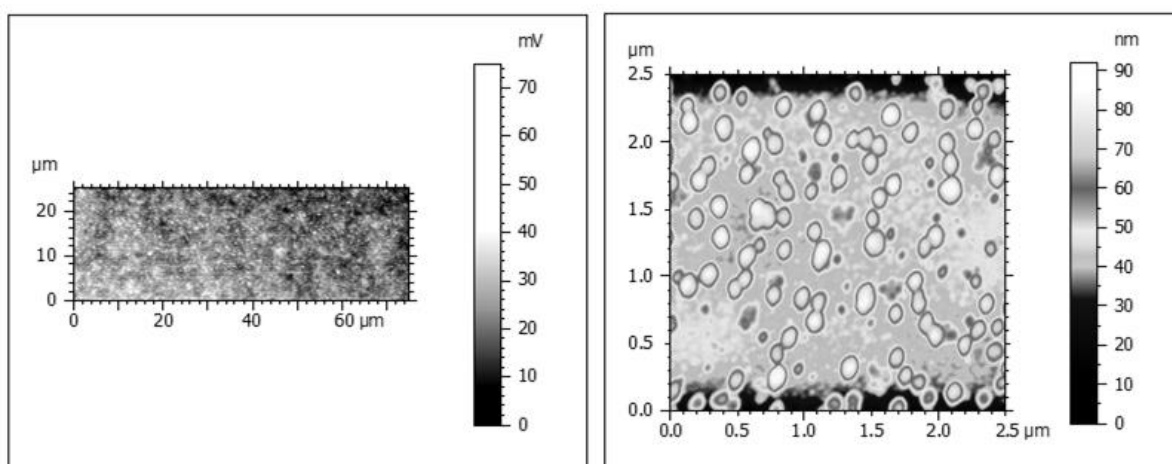


Figura 3.5. - Confronto tra misure senza e con l'ottimizzazione dei parametri

Come mostrato nella Figura 3.5., l'ottimizzazione corretta di questi parametri è essenziale per individuare con precisione le caratteristiche superficiali di interesse. In uno dei primi tentativi (Figura a sinistra), i parametri non erano ancora adeguatamente impostati, e di conseguenza la superficie risulta poco definita, indicando che i dettagli più fini non sono stati rilevati correttamente. Quando i parametri sono stati migliorati (Figura a destra), è stato possibile distinguere chiaramente le particelle di argento, consentendo una loro caratterizzazione accurata.

L'ottimizzazione è stata ottenuta attraverso successive regolazioni e affinamenti, che hanno permesso di migliorare progressivamente la qualità delle immagini, fino a

ottenere una configurazione ottimale che ha permesso di distinguere chiaramente le particelle di argento e di caratterizzarle accuratamente.

Per tutte le misure utilizzate nell'analisi, sono stati applicati i parametri ottimizzati descritti precedentemente.

3.2.1. Approccio sperimentale: CAFM e KPFM

Per le misurazioni C-AFM, il campione deve essere almeno parzialmente elettricamente conduttivo. Pertanto durante l'analisi, il campione è stato fissato su un supporto conduttivo utilizzando un nastro conduttivo, come indicato in letteratura. Le misurazioni della corrente sono state condotte con una configurazione a due elettrodi: la punta dell'AFM, rivestita con un materiale conduttivo, funge da nanoelettrodo, mentre il secondo elettrodo è rappresentato da una piastra conduttiva posta sotto il campione. L'utente ha la possibilità di regolare sia il valore che la polarità del bias applicato alla punta, mantenendo il supporto del campione collegato a terra, permettendo così alle correnti di fluire verticalmente attraverso il campione. L'elettronica del CAFM consente impostare i seguenti parametri [31]:

- Gain (range) viene utilizzato per ottimizzare la sensibilità nella misurazione della corrente, in base al valore previsto o attuale. Sono disponibili tre opzioni di guadagno: LOW (+/- 2000 nA), MID (+/- 20 nA) e HIGH (+/- 2 nA). Durante la misurazione, il valore del guadagno è stato regolato affinché l'ordine della corrente misurata sia compatibile con l'intervallo selezionato.
- Tip sample bias (V) è la tensione applicata tra la punta e il campione, maggiore è il voltaggio emaggiore è il flusso di corrente provocato. L'applicazione di tensioni comprese tra -10 V e +10 V, con correnti rilevate nell'intervallo tra 1 pA e 10 μ A. Nelle analisi è stata impostata una tensione pari a 8V.

Questa corrente tra la punta e il campione permette di esaminare la conduttanza e di mappare le aree o i domini conduttivi e isolanti, rendendo il CAFM uno strumento particolarmente adatto per lo studio di substrati con disomogeneità elettriche. L'obiettivo dell'analisi era confrontare il comportamento elettrico dell'argento depositato sulle basi ceramiche e valutare l'influenza delle due diverse basi e dei tempi di deposizione. Per garantire un confronto accurato della risposta elettrica tra i campioni, è stata mantenuta una tensione costante di 8 V durante tutte le misurazioni.

Nel KPFM, il campione è fissato su un supporto conduttivo, analogamente a quanto avviene nel CAFM. A differenza del CAFM, che fornisce in output una misurazione della corrente, il KPFM applica una corrente alternata stabilita dall'operatore, permettendo così di rilevare le variazioni del potenziale elettrico locale. L'elettronica del KPFM consente di impostare i seguenti parametri:

- AC Excitation [V] indica l'ampiezza costante della tensione alternata, che può variare da 0 a 10 V. Tale tensione alternata è cruciale per generare forze elettriche tra la punta conduttrice e il campione, facilitando la rilevazione delle variazioni di potenziale elettrico. Per garantire confronti tra le diverse misurazioni, è stata impostata una tensione costante di 8 V.
- I Gain ottimizza il controllo di retroazione scalando il segnale di errore nell'intervallo da 0 a 50000. Un valore adeguato di I Gain, per l'analisi fissato a 5000, è fondamentale per la stabilità del sistema, poiché aiuta a correggere eventuali deviazioni nell'ampiezza di sollevamento, migliorando così la precisione delle misurazioni.
- P Gain è anch'esso destinato a ottimizzare il controllo di retroazione, scalando il segnale di errore in un intervallo più limitato, compreso tra 0 e 20. Nel contesto dell'analisi, il guadagno P è stato impostato a 4 e si occupa delle variazioni immediate, contribuendo a migliorare la reattività del sistema nel mantenere l'ampiezza di sollevamento a zero.

I parametri, configurati in questo modo, assicurano una lettura accurata del potenziale elettrico per i diversi campioni analizzati. La scelta di mantenerli costanti ha consentito un confronto più preciso tra le misurazioni.

3.2.2. Curva forza-distanza

Un'altra capacità fondamentale dell'AFM è quella di misurare le proprietà meccaniche superficiali, come la rigidità, tramite le curve forza-distanza. Tali curve sono ottenute esprimendo la forza esercitata dal cantilever attraverso la legge di Hooke:

$$F_{ts}(d) = kz_{tip}$$

Dove k rappresenta la costante elastica del cantilever e z_{tip} è una funzione di d , infatti:

$$d = z_{tip} - z_{sample}$$

L'obiettivo è ottenere la forza punta-campione $F_{ts}(d)$ in funzione della distanza punta-campione d , come indicato nella Figura 3.6.. Ciò che viene effettivamente misurato durante l'acquisizione di una curva forza-distanza è la deflessione del cantilever z_{tip} , proporzionale alla forza punta-campione, in funzione della posizione z_{sample} del campione, ossia $z_{tip}(z_{sample})$. Questa misurazione presenta lo svantaggio che la distanza punta-campione d non è data solo dal movimento intenzionale z del campione, ma anche da un ulteriore cambiamento di distanza dovuto alla deflessione del cantilever z_{tip} (misurazione della forza) [28].

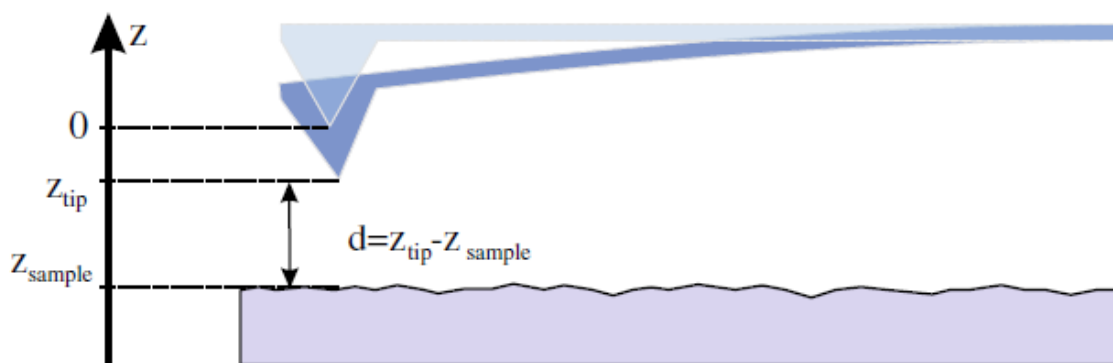


Figura 3.6. - Definizione coordinate della curva forza-distanza [28]

La curva forza-distanza – illustrata in Figura 3.7. - consente di misurare proprietà meccaniche superficiali, il modulo elastico, la resistenza alla rottura e alla trazione del materiale, analizzando le forze durante la separazione punta-campione. Un ciclo completo di tale curva include una fase di avvicinamento e una di ritrazione, registrando la deflessione del cantilever rispetto alla distanza punta-campione. Durante la generazione della curva, la punta viene spostata verso il campione in direzione normale, misurando la sua posizione verticale e la deflessione del cantilever. Inizialmente, quando la distanza è elevata, non c'è interazione, ma avvicinandosi si manifestano forze attrattive che portano al contatto (A - B). Successivamente, nella fase di contatto, le repulsioni tra gli orbitali della punta e del campione provocano la deflessione del cantilever, permettendo di determinare le proprietà elastiche del campione. La pendenza della curva nella fase di contatto indica il modulo elastico del campione e la sua resistenza a diversi carichi. Nella fase di ritiro (C-D), la punta resta aderente al campione fino a che le forze di adesione vengono superate, staccandosi bruscamente (punto D) [29].

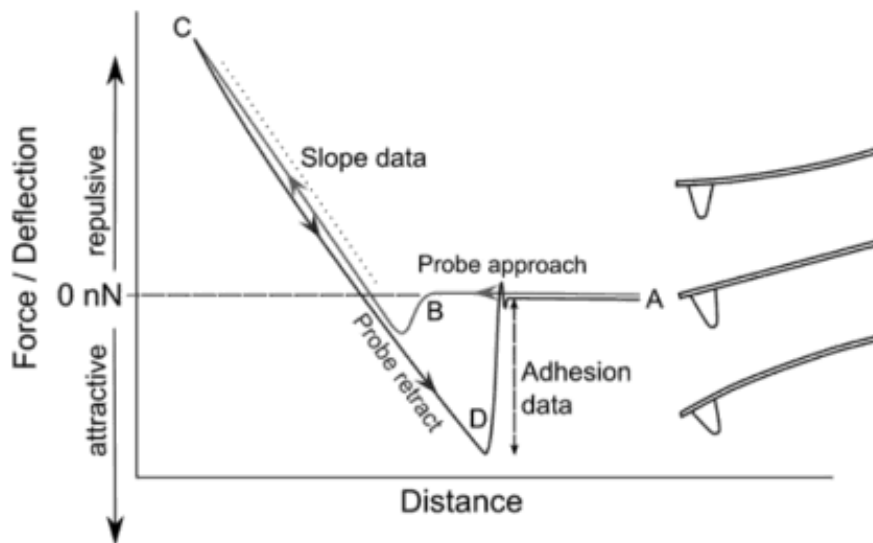


Figura 3.7 - Curva forza-distanza [29]

Con il microscopio Tosca è possibile effettuare una prima lettura topografica utilizzando la modalità tapping, che permette di ottenere una mappa dettagliata della superficie del campione, chiamata basemap, riportata in Figura 3.8.. Questa mappa topografica serve come riferimento per selezionare con precisione i punti di interesse su cui eseguire ulteriori analisi. In fase di studio, è stato deciso di individuare 10 punti specifici per ciascun campione: i primi cinque sono collocati sulla matrice ceramica, mentre gli altri cinque sono selezionati sulle particelle di argento depositate sulla superficie. Questa scelta di posizionamento ha lo scopo di confrontare le proprietà meccaniche locali in due aree distinte del campione. Utilizzando la curva forza-distanza su ciascun punto, è possibile analizzare e confrontare in modo dettagliato le proprietà meccaniche delle diverse basi ceramiche rispetto a quelle delle particelle d'argento.

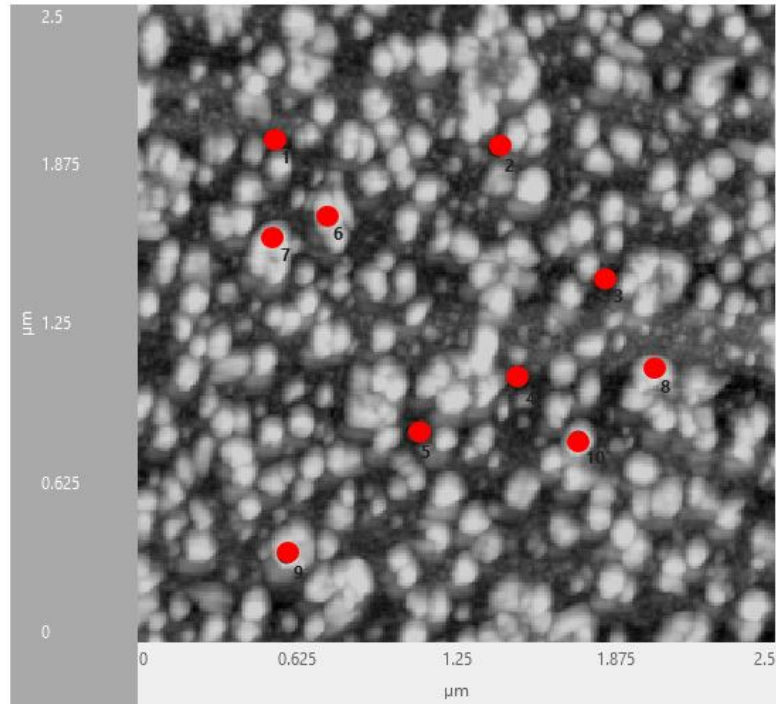


Figura 3.8. - Basemap

Per analizzare le curve forza-distanza è stato utilizzato il software Gwyddion, che ha permesso di effettuare alcune operazioni preliminari di pre-processing – schematizzate in Figura 3.9. - prima di estrarre e analizzare i parametri di interesse [48]. Inizialmente, è stata selezionata una porzione significativa della curva, di circa $1 \mu\text{m}$, escludendo la parte finale (coda), che avrebbe potuto introdurre distorsioni nei dati. Questo passaggio ha consentito di concentrarsi solo sui dati rilevanti per l'analisi.

Successivamente, sono stati applicati due filtri per migliorare la qualità della curva. Il filtro polinomiale di background ha adattato una parte della curva forza-distanza con un polinomio di un determinato grado, solitamente di primo o secondo grado, e ha sottratto questo polinomio dall'intera curva per rimuovere componenti di fondo indesiderate, specialmente nella zona in cui la sonda è lontana dalla superficie. Il filtro sinusoidale di background, invece, ha utilizzato una funzione seno per adattare una parte della curva e sottrarre eventuali fluttuazioni regolari che potevano distorcere i dati. Dopo l'applicazione dei filtri, è stata effettuata la conversione della variabile indipendente della curva forza-distanza, passando dalle informazioni relative allo z-piezo alla distanza effettiva tra la sonda e il campione.

Questa conversione è cruciale perché tiene conto della flessione del cantilever durante la misurazione. Per eseguire correttamente questa operazione, sono stati inseriti due parametri fondamentali: la rigidità del cantilever e la sensibilità di deflessione. La

rigidità del cantilever influisce direttamente sulla curva, e una rigidità troppo bassa potrebbe alterarne la pendenza, rendendola irrealistica. Entrambi questi parametri, definiti nella fase di setup della misura, sono stati estratti dai Metadata presenti in Gwyddion.

Infine, si è passati al calcolo delle proprietà meccaniche del campione. In questa fase, sono stati impostati due parametri chiave:

- il raggio della punta, che nel caso specifico era di 22,5 nm
- il coefficiente di Poisson, pari a 0,16, un valore che descrive la relazione tra la deformazione longitudinale e trasversale del materiale.

Questi passaggi hanno permesso di ottenere un'analisi accurata e affidabile delle curve forza-distanza e delle proprietà meccaniche del campione esaminato.

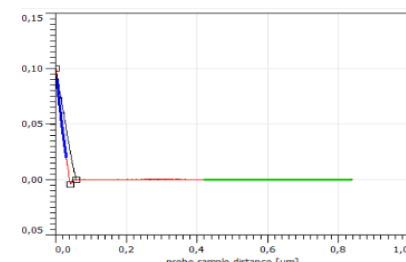
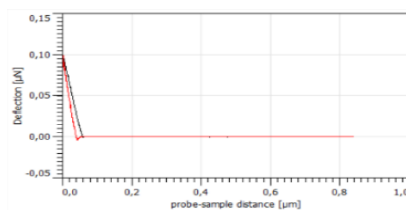
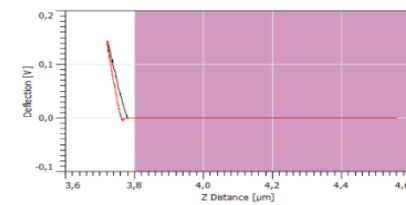
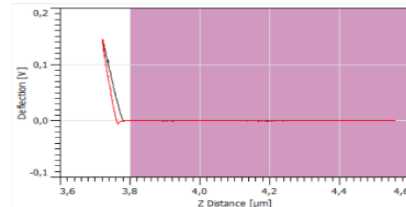
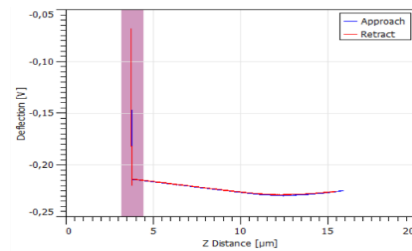
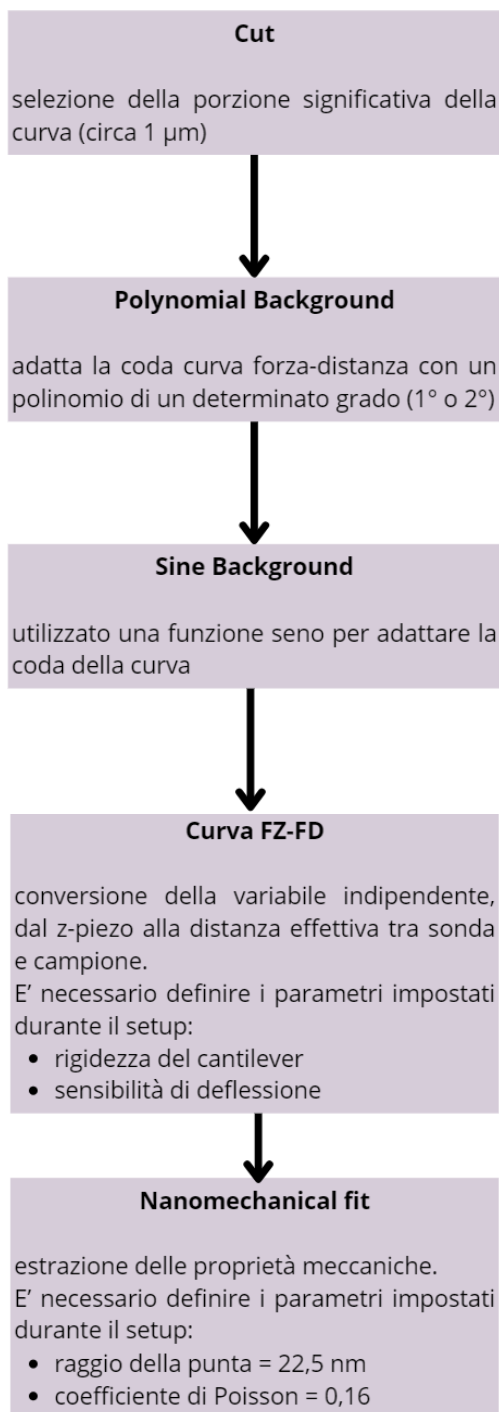


Figura 3.9. - Operazione di pre-processing per le curve forza-distanza

3.3. Operazioni di pre-processing

Le operazioni di pre-processing – schematizzate in Figura 3.10. - dei dati acquisiti tramite microscopia a forza atomica (AFM) è una fase fondamentale che migliora la qualità delle immagini e consente un'analisi più accurata delle caratteristiche topografiche del campione. Questa fase include operazioni di deconvoluzione, correzione delle distorsioni, livellamento e filtraggio, tutte volte a ridurre il rumore e a migliorare la risoluzione delle immagini.

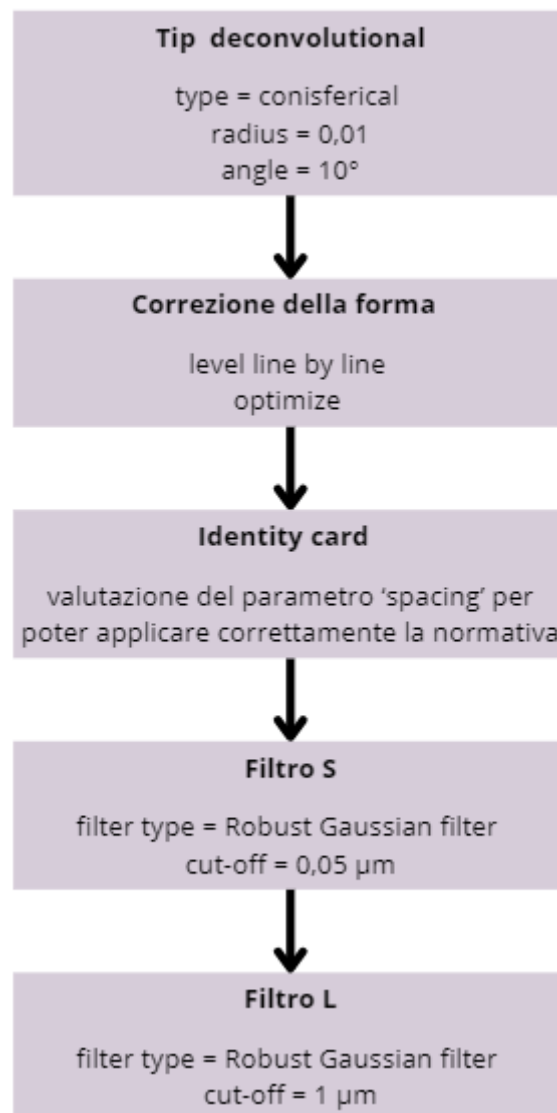


Figura 3.10. - Schema operazioni di pre-processing

3.3.1. Deconvoluzione della punta

La forma geometrica della punta di un microscopio a forza atomica (AFM) ha un impatto significativo sulla qualità delle immagini ottenute. Quando la punta non è sufficientemente affilata, si possono creare artefatti nell'immagine, distorcendo i dettagli topografici del campione. In particolare, le strutture presenti sulla superficie che sono più grandi o con proporzioni maggiori rispetto alla punta non vengono rappresentate accuratamente. Questo avviene perché l'immagine finale che si ottiene è una combinazione (o convoluzione) tra la forma della punta e la topografia del campione.

Un effetto comune di questo fenomeno è l'apparente allargamento delle caratteristiche topografiche che sporgono da una superficie piana, poiché la punta più larga non riesce a seguire con precisione la geometria delle asperità. Nei casi più estremi, quando la superficie presenta irregolarità molto pronunciate, può addirittura verificarsi un fenomeno chiamato "immagine della punta": la forma della punta stessa viene riprodotta nell'immagine come se fosse una caratteristica della superficie, poiché le asperità non vengono correttamente rilevate.

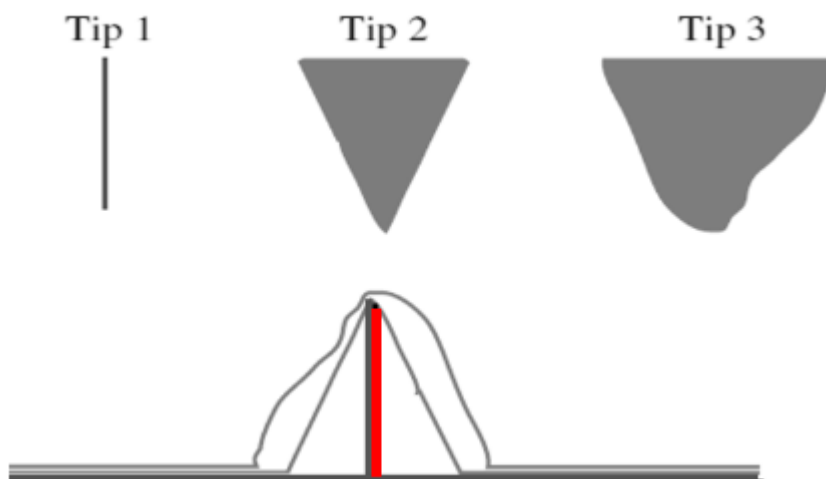


Figura 3.11. - Schema dell'influenza della forma della punta su un'asperità della superficie (in rosso) [28]

Per rappresentare fedelmente le asperità o i dettagli più fini sulla superficie, è necessario che la punta del microscopio sia altrettanto nitida o addirittura più nitida delle caratteristiche che si intende osservare, come mostrato nel principio descritto dalla Figura 3.11.. Solo in questo modo si può ottenere una rappresentazione accurata

della topografia di superfici che presentano elementi taglienti o asperità molto definite.

La punta utilizzata nell'analisi è di tipo conisferico – mostrata in Figura 3.12. - caratterizzata da un raggio di curvatura di $0,01\ \mu\text{m}$ e un angolo di 10° . Nonostante la sua forma affilata, c'è un limite nella risoluzione delle immagini topografiche che possono essere ottenute: tutte le caratteristiche della superficie con un raggio di curvatura inferiore a quello della punta non vengono rappresentate accuratamente. Ciò significa che dettagli molto fini o asperità particolarmente affilate possono essere "smussati" o non rilevati correttamente dalla scansione.



Figura 3.12. - Punta conisferica

Inoltre la deconvoluzione matematica della punta presenta dei limiti. Infatti anche se la forma della punta è ben conosciuta, non è possibile recuperare completamente la topografia reale in aree particolari come trincee strette o asperità molto affilate. Questo avviene perché ci sono zone della superficie che non vengono mai raggiunte fisicamente dalla punta. La punta, a causa della sua forma e dimensioni, non può esplorare questi dettagli più profondi o angolati, come illustrato schematicamente nella Figura 3.13. [28].

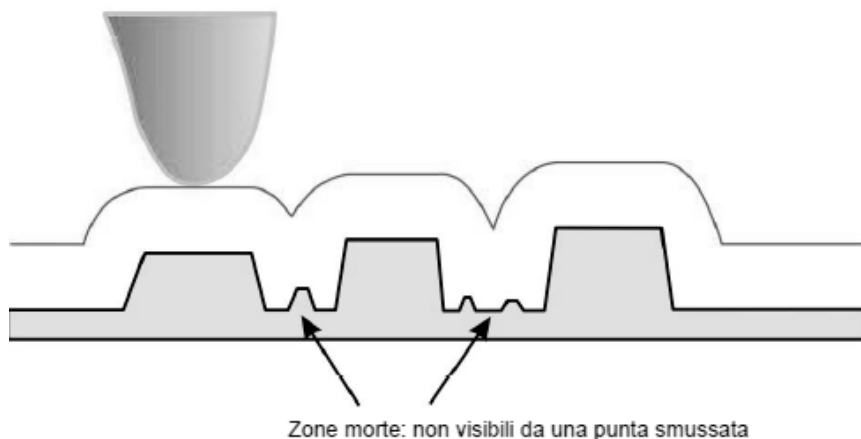


Figura 3.13. - Zone di morte dovute alla forma della punta [28]

3.3.2. Livellamento

Durante le scansioni AFM, le variazioni tra le scansioni di linea, come cambiamenti nell'altezza media, inclinazioni e rumore a bassa frequenza, sono comuni e possono influenzare negativamente la qualità delle immagini ottenute. Per affrontare queste problematiche, vengono utilizzate funzioni di elaborazione delle immagini come il livellamento.

Il livellamento è un processo che consiste nel sottrarre una funzione da ciascuna linea di scansione presente nel file di dati AFM grezzi. Questa operazione ha lo scopo di correggere eventuali pendenze o inclinazioni nelle immagini, consentendo di ottenere una rappresentazione più accurata della topografia del campione. I filtri di livellamento sono progettati per eliminare non solo le pendenze indesiderate, ma anche archi e bande che possono derivare dal rumore a bassa frequenza, che spesso si manifesta in immagini AFM come artefatti visivi.

La tipologia di livellamento utilizzato in questa analisi è il livellamento riga per riga. analizzando ciascuna riga della scansione per identificare e misurare le pendenze e le variazioni in altezza. Viene quindi calcolata una funzione per ciascuna riga. Questa funzione rappresenta la variazione indesiderata e viene sottratta dalla riga corrispondente nei dati grezzi. L'applicazione di questa correzione in modo lineare a ciascuna riga consente di ottenere un'immagine più uniforme e omogenea.

Uno dei principali vantaggi del livellamento riga per riga è la sua capacità di correggere in modo preciso le variazioni locali senza influenzare le caratteristiche globali dell'immagine. Questo permette di preservare dettagli topografici importanti, rendendo la tecnica utile in vari contesti di analisi. Inoltre, il livellamento è flessibile e può essere adattato a diverse condizioni di scansione e tipi di campione.

Tuttavia, questa tecnica presenta anche alcune limitazioni. Se non applicato correttamente, il livellamento può introdurre artefatti, come distorsioni delle caratteristiche superficiali o la creazione di bordi artificiali. Inoltre, in presenza di dettagli molto piccoli o variazioni rapide nel campione, il livellamento potrebbe non riuscire a discriminare correttamente tra queste caratteristiche e il rumore.

3.3.3. Operazioni di filtraggio

In generale l'applicazione di un filtro richiede la scelta del metodo di filtraggio appropriato per il problema specifico e la selezione del parametro di filtraggio adeguato per separare i dati misurati in componenti su larga e piccola scala. Entrambi i passaggi devono essere eseguiti con attenzione, poiché una scelta errata del metodo o del parametro di filtraggio può compromettere l'accuratezza dei risultati, per questa ragione sono stati applicati i valori predefiniti dalla norma ISO 25178-3.

Prima di applicare la norma, è stata preliminarmente estratta la "identity card" del campione misurato, che riporta le informazioni chiave come lo spacing e altre proprietà topografiche – come riportato in Figura 3.14. - informazioni essenziali per la corretta determinazione del cut-off.

| Identity card | | | |
|------------------|--|--------|--|
| Name: | 102636_Zr60_conduci...veled > Height_Trace | | |
| Studiabile type: | Surface | | |
| Axis: | X | | |
| Length: | 2.500 | µm | |
| Size: | 256 | points | |
| Spacing: | 9.804 | nm | |
| Offset: | 0.000 | µm | |
| Axis: | Y | | |
| Length: | 2.500 | µm | |
| Size: | 256 | points | |
| Spacing: | 9.804 | nm | |
| Offset: | -2.50 | µm | |
| Axis: | Z | | |
| Channel type: | Topography | | |
| Length: | 47.98 | nm | |
| Min: | 7748 | nm | |
| Max: | 7796 | nm | |
| Size: | 47977 | digits | |
| Spacing: | 1.000 | pm | |

Figura 3.14. - Identity card

Lo spacing è una misura che rappresenta la distanza tra le caratteristiche ripetitive o rilevanti sulla superficie, come picchi o avvallamenti, ed è strettamente legato alla frequenza e alla distribuzione delle asperità. Nella "identity card" del campione, lo spacing permette di definire la scala delle caratteristiche superficiali che si vogliono mantenere o filtrare, pertanto è cruciale per la definizione del cut-off nelle operazioni di filtraggio.

Secondo la normativa ISO 25178, è stato utilizzato il filtro S gaussiano robusto con i parametri di cut-off predefiniti per eliminare il rumore e le piccole variazioni. Il valore del cut-off (noto come nesting index) deve essere selezionato in modo da distinguere

le caratteristiche di interesse a larga scala dalle irregolarità o dal rumore a piccola scala. Infatti conoscendo lo spacing tra le principali caratteristiche superficiali, è possibile scegliere un cut-off appropriato per escludere le componenti di dimensioni troppo ridotte e concentrarsi su quelle più significative, applicando il filtro S. Un cut-off troppo basso rischierebbe di eliminare anche le caratteristiche importanti, mentre uno troppo alto potrebbe lasciare un eccesso di "rumore" o dettagli non pertinenti.

Successivamente, è stato applicato il filtro F gaussiano robusto per rimuovere le deviazioni superficiali a onda lunga, utilizzando il valore di cut-off stabilito dalla normativa. Questo processo consente di escludere le deformazioni su larga scala, facilitando l'analisi delle caratteristiche fini della superficie.

3.4. Metodologia statistica

Tutte le analisi statistiche effettuate sono state eseguite utilizzando come software Minitab. Inoltre, tutti i test eseguiti, sono stati valutati considerando un livello di significatività $\alpha=5\%$.

Nell'analisi, sono stati considerati diversi fattori in relazione alla modalità di misurazione, con misure ripetute per ciascun campione. Per l'analisi topografica e delle particelle, i fattori esaminati includono: la matrice di base, il tempo di deposizione e la metodologia applicata (tipo di punta utilizzata). Per quanto riguarda le curve forza-distanza, i fattori analizzati comprendono la matrice ceramica, il tempo e la localizzazione del campionamento.

3.4.1. Analisi della varianza (ANOVA)

Dati dei campioni appartenenti a più di due popolazioni, come il caso in analisi, non è possibile eseguire un semplice test della media (test t), ma bisogna applicare un test che confronti le varianze. Per controllare l'ipotesi nulla che le medie di k popolazioni siano uguali, ovvero:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$$

Secondo il test delle media a coppie bisognerebbe eseguire $k(k-1)/2$ test sull'uguaglianza delle medie a due a due, rendendo questo approccio poco efficiente. Si introduce così l'Analisi della varianza (ANOVA) il quale è uno strumento statistico che consente di effettuare in forma globale il test multiplo dell'ipotesi nulla H_0 contro l'ipotesi alternativa che almeno una delle uguaglianze tra le medie non sia verificata.

Per effettuare l'ANOVA occorre che siano verificati due requisiti [49]:

- I dati relativi a ciascun gruppo i -esimo possono essere considerati come determinazioni delle variabili casuali indipendenti Y_i , con $i = 1, 2, \dots, k$.
- La distribuzione delle variabili casuali Y_i deve essere seguire una normale con varianza σ^2 comune per le k distribuzioni, cioè $Y_i \sim N(\mu_i, \sigma)$.

Il metodo ANOVA, si basa sulla scomposizione della varianza totale in due contributi, il primo associato alla variazione dovuta alle differenze reali dei dati e il secondo rappresenta la variabilità dovuta all'errore sperimentale [49]:

$$SS_{TC} = SS_B + SS_W$$

Definita Y_{ij} come l'osservazione i -esima del campione j -esimo, $\overline{Y_{\cdot j}}$ la media delle osservazioni del campione j -esimo ($\overline{Y_{\cdot j}} = \sum_{i=1}^n Y_{ij}$) e $\overline{Y_{\cdot\cdot}}$ la media delle medie dei campioni ($\overline{Y_{\cdot\cdot}} = \sum_{j=1}^k \overline{Y_{\cdot j}}$), è possibile esprimere la variabilità in termini di somma di quadrati come segue [49]:

$$SS_{TC} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k (Y_{ij} - \overline{Y_{\cdot\cdot}})^2$$

$$SS_B = n \sum_{j=1}^k (\overline{Y_{\cdot j}} - \overline{Y_{\cdot\cdot}})^2$$

$$SS_W = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k (Y_{ij} - \overline{Y_{\cdot j}})^2$$

Una scomposizione analoga vale per i gradi di libertà [49]:

$$nk - 1 = (k - 1) + k(n - 1)$$

Dividendo le componenti della variazione totale dei dati; SS_B e SS_W , per i corrispettivi gradi di libertà, è possibile ricavare i quadrati medi [49]:

$$MS_B = \frac{SS_B}{k - 1}$$

$$MS_W = \frac{SS_W}{k(n - 1)}$$

La quantità MS_W fornisce una stima corretta della varianza comune σ^2 della popolazione da cui sono stati estratti i k campioni, mentre MS_B fornisce una stima corretta della varianza comune σ^2 solo se sia vera l'ipotesi nulla H_0 . Di conseguenza, per verificare se le medie tra i k gruppi siano uguali, occorre valutare l'uguaglianza dei quadrati medi precedentemente definiti utilizzando il test di uguaglianza delle varianze F di Fisher; infatti, la statistica $F = \frac{MS_B}{MS_W}$ segue una distribuzione F di Fisher con $k - 1$ e $k(n - 1)$ gradi di libertà [49].

Una volta calcolata la statistica F_{calc} , occorre confrontarla con i quantili $f_{k-1, k(n-1), \alpha/2}$ e $f_{k-1, k(n-1), 1-\alpha/2}$, verificando se esiste almeno una coppia di medie di due campioni diverse significativamente oppure se tutte le medie possano ritenersi coincidenti [49].

Il p-value rappresenta la probabilità di osservare un valore di F così estremo sotto l'ipotesi nulla H_0 . Se il p-value è molto piccolo (solitamente minore di un livello di significatività $\alpha = 0,05$), significa che è improbabile osservare le differenze tra le medie che abbiamo riscontrato se H_0 fosse vera. In tal caso, si rifiuta H_0 , concludendo che almeno una media è diversa dalle altre [50].

Durante l'analisi, per aumentare la potenza statistica dell'analisi della varianza (ANOVA), è stata utilizzata la tecnica dello stepwise. Questa tecnica automatizzata di selezione delle variabili permette di identificare i fattori più significativi che influenzano una variabile dipendente, facilitando una comprensione più chiara dei dati. Lo stepwise analizza un insieme di variabili indipendenti e seleziona progressivamente quelle che hanno un impatto significativo sulla variabile di interesse, escludendo quelle meno rilevanti. Questo processo non solo consente di identificare i fattori principali, ma anche di valutare le interazioni tra di essi.

Utilizzando questa tecnica, si riesce a migliorare la potenza statistica dell'analisi. Concentrandosi sui fattori più rilevanti, si aumenta la capacità di rilevare effetti significativi all'interno dei dati. Questo è particolarmente utile quando si lavora con campioni di piccole dimensioni, poiché la selezione accurata delle variabili può compensare la ridotta dimensione del campione e rendere più probabile l'identificazione di relazioni statisticamente significative.

Infine, in fase di analisi prima di procedere alla valutazione dei risultati ottenuti dall'analisi della varianza, è stata effettuata un'analisi dell'efficacia del modello. Questo passaggio è fondamentale per garantire che il modello adottato possa rappresentare adeguatamente i dati e le relazioni sottostanti.

Pertanto dati i residui $y_i - \hat{y}_i$, ovvero le differenze tra i valori osservati come risposta e i valori previsti dal modello. Una loro analisi può portare a valutare la capacità esplicativa del modello adottato. L'analisi della varianza applicata nel caso della regressione consente una valutazione razionale della misura in cui il modello spiega la variazione riscontrata nei dati. A tal fine i residui vengono scomposti mediante l'identità [49]:

$$y_i - \hat{y}_i = (y_i - \bar{y}_i) - (\hat{y}_i - \bar{y}_i)$$

In cui la prima componente rappresenta la deviazione delle risposte osservate rispetto alla risposta media e la seconda rappresenta le deviazioni dei valori previsti mediante

la retta stimata rispetto sempre alla risposta media. Elevando al quadrato i due membri e sommando su tutti i valori della variabile indipendente si ottiene [49]:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n [(y_i - \bar{y}_i) - (\hat{y}_i - \bar{y}_i)]^2$$

Riorganizzando i termini si ottiene:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

Dove il primo membro è una misura della variazione totale delle risposte osservate rispetto alla loro media e come tale viene detta devianza totale o somma dei quadrati correnti per la media. Dei due addendi al secondo membro, il primo è una misura della variazione delle risposte previste mediante il modello assunto rispetto alla media delle risposte sperimentali, quindi una variazione imputabile alla retta di regressione e come tale viene chiamata devianza della regressione o somma dei quadrati dovuti alla regressione; il secondo addendo, devianza residua o somma dei quadrati dovuti ai residui, è la somma dei quadrati dei residui cioè una misura della variazione delle risposte osservate rispetto ai valori previsti mediante il modello assunto.

Ora se tutti i valori osservati y_i cadessero esattamente sulla retta stimata, il secondo addendo sarebbe nullo. Tuttavia è un caso ideale e si ritiene che la retta di regressione dia una buona rappresentazione dei dati sperimentali quando quell'addendo non è molto grande. Si introduce così l'indice di determinazione multipla R^2 definito come la frazione della variabilità totale dei dati sperimentali rispetto al loro valore medio spiegata dal modello di regressione [49]:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}$$

R^2 è un indice normalizzato e quindi assume valori tra 0 e 1. Se $R^2 = 0$ allora tutti i valori previsti coincidono con la media dei valori osservati ($\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 = 0$), ovvero la risposta non è spiegata dalla variabile indipendente. Il caso opposto è quando $R^2 = 1$ ovvero tutti i punti previsti coincidono con i valori osservati ($\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = 0$).

Tuttavia R^2 tende ad aumentare all'aumentare del numero dei predittori introdotti nel modello, anche se tutti o in parte non fossero significativi. Per questa ragione è stato introdotto l' R^2 *Adjusted* che tiene conto nella spiegazione della variabilità anche del numero di predittori usati; si esprime come [49]:

$$R^2 \text{ Adj} = 1 - \frac{MS_{Err}}{SS_{Tot}/(n - 1)}$$

Dove il numeratore è rappresentato dai quadrati medi degli errori, mentre il denominatore dal rapporto della somma dei quadrati totali e dal numero totale di osservazioni meno uno.

Pertanto è questo indice che va considerato quando si vuole valutare il modello.

4. Risultati

Prima di procedere con l'analisi dei risultati, in Tabella 4.1 viene riportato il dataset utilizzato, classificato in base alle due differenti matrici ceramiche, ai tempi di deposizione delle particelle d'argento e alla modalità di misurazione.

| Tipologia di base | Tempo di deposizione | Coordinate (x, y) | Modalità | Coordinate (x, y) | Modalità |
|-------------------|----------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Base A | 30 min | x:25612 y:21902 | Kelvin, Conductive, Tapping | x:28898 y:22678 | Kelvin, Conductive |
| Base A | 60 min | x:24446 y:-19313 | Kelvin, Conductive, Tapping | x:28590 y:-17642 | Kelvin, Conductive |
| Base B | 30 min | x:-18630 y:24697 | Kelvin, Conductive, Tapping | x:-21275 y:24331 | Kelvin, Conductive |
| Base B | 60 min | x:-15642 y:-12434 | Kelvin, Conductive, Tapping | x:-17276 y:-12004 | Kelvin, Conductive |

Tabella 4.1. - Descrizione dataset

Per facilitare l'analisi dei quattro campioni e rendere più semplice il confronto delle loro caratteristiche fisiche e meccaniche, i risultati saranno presentati suddivisi per modalità di misurazione. In particolare, inizialmente verranno confrontati i parametri relativi alla modalità Kelvin e alla modalità conductive, includendo anche la topografia delle superfici analizzate. Questo confronto consentirà di evidenziare le differenze nel potenziale elettrico e nella conducibilità elettrica dei campioni, fornendo una visione d'insieme delle proprietà superficiali. Successivamente, verranno presentate le curve forza-distanza, che permettono di analizzare il comportamento meccanico delle superfici, come l'elasticità o la durezza. Questo secondo passo permetterà di approfondire le proprietà meccaniche dei campioni, completando così l'analisi delle loro caratteristiche fisiche.

4.1. Analisi topografica

A livello topografico, le particelle d'argento risultano chiaramente visibili e ben distinguibili. Le misurazioni effettuate mostrano superfici di natura granulare, caratterizzate da prominenze diffuse e disomogenee. Sono presenti numerosi picchi, che rappresentano le microparticelle d'argento, distribuiti in modo relativamente omogeneo, intervallati da zone più basse e uniformi, che costituiscono la matrice ceramica.

Il fatto che queste particelle in rilievo siano effettivamente particelle d'argento, depositate sulla matrice ceramica, sarà confermato dalle misurazioni condotte con le modalità Kelvin e conductive, che sfruttano le proprietà elettriche caratteristiche dell'argento e che permettono di identificarlo come tale.

I parametri topografici chiave, precedentemente dettagliati, che descrivono la superficie dei campioni sono:

- Sq (rugosità quadratica media): indica la rugosità complessiva della superficie.
- Ssk (skewness): misura l'asimmetria della distribuzione delle altezze, ovvero se prevalgono picchi o valli.
- Sku (kurtosi): descrive la "puntosità" della distribuzione, ossia se ci sono picchi più acuti rispetto alla media.
- Sp (altezza massima dei picchi): rappresenta il picco più alto della superficie.
- Sv (altezza massima delle valli): rappresenta la profondità maggiore delle valli.
- Sz (ampiezza totale): misura la distanza tra il picco più alto e la valle più profonda.
- Sa (rugosità media aritmetica): la media delle altezze assolute dei picchi e delle valli rispetto al piano medio della superficie.

4.1.1. Parametri topografici in modalità KPFM

In Tabella 4.2. sono riportati i risultati delle misurazioni ottenute sui campioni utilizzando la Kelvin probe dell'Atomic Force Microscopy (AFM). Le misurazioni sono state effettuate in due punti differenti per ogni campione, e sono stati raccolti dati

relativi alla rugosità della superficie, alla simmetria e alla distribuzione delle altezze, così come ai picchi e alle valli della superficie.

| Base | Tempo | Coordinate | Sq | Ssk | Sku | Sp | Sv | Sz | Sa |
|--------|--------|-------------------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| base A | 30 min | x:25612 y:21902 | 12,510 | 0,465 | 4,004 | 43,38 | 48,50 | 91,88 | 9,246 |
| base A | 30 min | x:28898 y:22678 | 11,640 | 0,892 | 3,448 | 41,56 | 32,51 | 74,07 | 9,196 |
| base A | 60 min | x:24446 y:-19313 | 13,030 | 0,188 | 4,593 | 59,17 | 44,39 | 103,60 | 9,492 |
| base A | 60 min | x:28590 y:-17642 | 11,330 | 1,587 | 7,279 | 91,78 | 23,20 | 115,00 | 8,472 |
| base B | 30 min | x:-18630 y:24697 | 10,390 | 0,234 | 3,501 | 47,71 | 33,45 | 81,16 | 7,946 |
| base B | 30 min | x:-21275 y:24331 | 7,637 | 1,235 | 5,438 | 43,8 | 17,88 | 61,68 | 5,682 |
| base B | 60 min | x:-15642 y:-12434 | 7,548 | 0,596 | 3,540 | 37,09 | 24,82 | 61,91 | 5,941 |
| base B | 60 min | x:-17276 y:-12004 | 7,720 | 0,692 | 4,413 | 46,58 | 22,52 | 69,10 | 5,999 |

Tabella 4.2. - Risultati KPFM

I risultati topografici dei campioni delle due basi ceramiche, riportati nella Tabella 4.2., mostrano differenze rilevanti nella rugosità e nella morfologia superficiale in funzione del tempo di deposizione.

Per la matrice ceramica A, dopo 30 minuti di deposizione, i valori della rugosità quadratica media (Sq) si attestano intorno a 12,510 nm e 11,640 nm, suggerendo una superficie piuttosto ruvida con picchi pronunciati, come evidenziato dai valori di picco massimo (Sp) di 43,38 nm e 41,56 nm. L'analisi dei parametri di asimmetria (Ssk) e curtosi (Sku) mostra una predominanza di picchi, con valori positivi e un'alta curtosi, ovvero superiore a 3, indicando una distribuzione di altezza delle asperità caratterizzata da picchi pronunciati. La rugosità media aritmetica (Sa) è di circa 9,246 nm e 9,196 nm, confermando una superficie complessa e ricca di asperità.

Con un tempo di deposizione di 60 minuti, la matrice ceramica A presenta una rugosità pressoché invariata, con Sq che raggiunge 13,030 nm e 11,330 nm. Tuttavia i picchi massimi aumentano notevolmente, con valori di 59,17 nm e 91,78 nm, mentre le valli rimangono invariate, comportando così un aumento dell'ampiezza totale rispetto al campione con tempo di deposizione minore.

Per quanto riguarda la matrice ceramica B, i risultati mostrano una superficie più liscia, con valori di Sq inferiori, pari a 10,390 nm e 7,637 nm dopo 30 minuti. I picchi massimi e le profondità delle valli risultano anch'essi inferiori, evidenziando una morfologia superficiale meno complessa. I valori di Ssk e Sku indicano una leggera asimmetria positiva e una curtosi variabile. La rugosità media Sa è di 7,946 nm e 5,682 nm, confermando una superficie meno irregolare.

Allo stesso modo i campioni con 60 minuti di deposizione presentano una rugosità media simile (7,548 nm e 7,720 nm). I parametri misurati in diversi punti dello stesso campione presentano una minor varianza rispetto al valor medio, indicando in generale un campione con una morfologia più stabile e uniforme rispetto agli altri campioni.

In generale dal confronto tra i campioni di matrice ceramica A e matrice ceramica B, emerge che la matrice ceramica A tende ad avere una rugosità maggiore rispetto alla matrice ceramica B. Inoltre, i valori di asimmetria e curtosi indicano che la matrice ceramica A presenta una maggiore predominanza di picchi e una superficie più appuntita rispetto alla matrice ceramica B, che risulta più uniforme e meno irregolare nella distribuzione delle altezze.

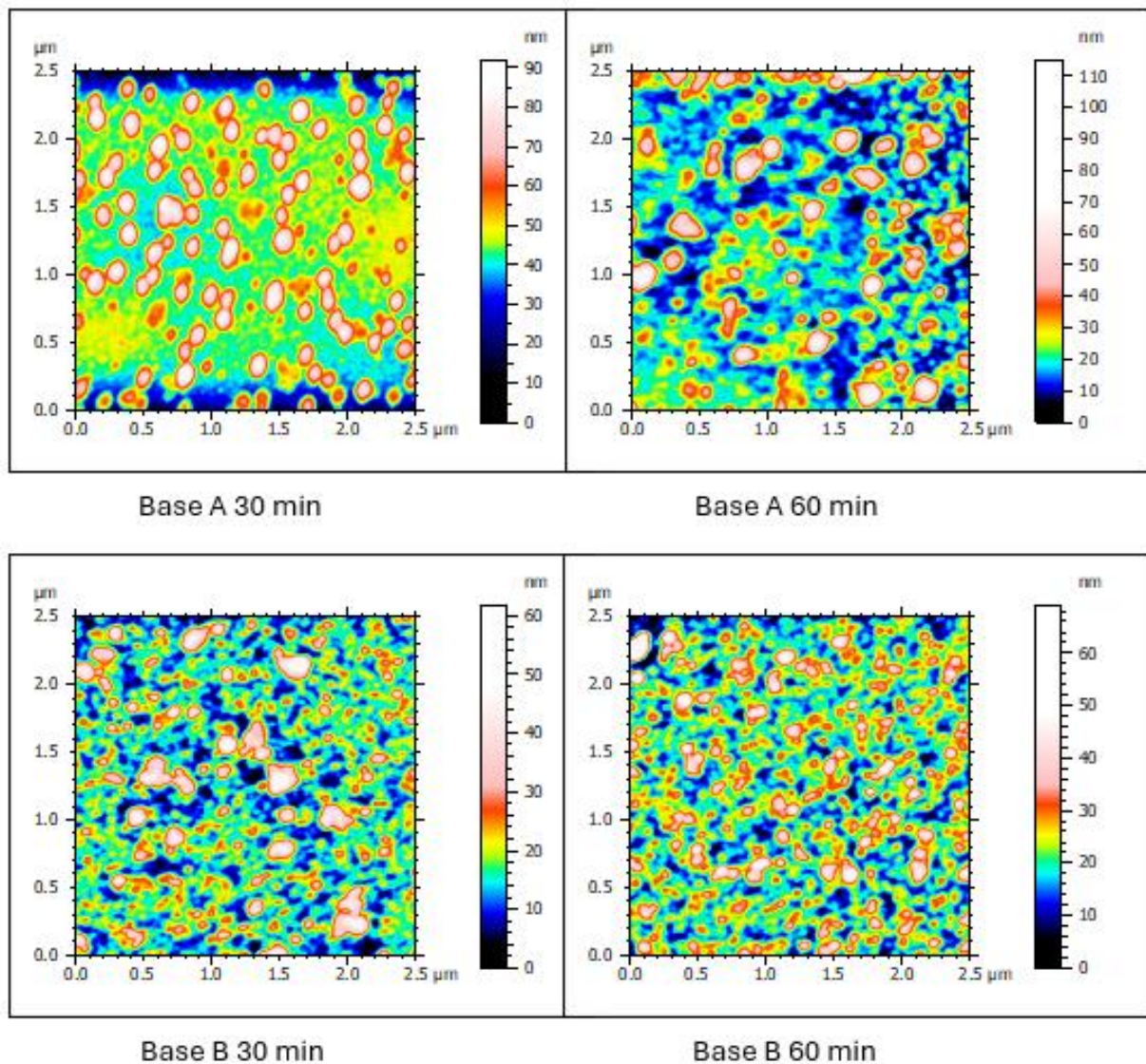


Figura 4.1. - Topografia superficiale dei campioni (KPFM)

Dalle immagini riportate in Figura 4.1. emergono chiaramente le differenze evidenziate dai parametri topografici. In particolare, la matrice ceramica A rispetto alla matrice ceramica B presenta una maggiore variazione in termini di altezza, come si può osservare dalle scale di colore utilizzate. Questo è confermato dai parametri S_q (rugosità quadratica media) e S_a (rugosità media aritmetica), che indicano una rugosità più elevata per la matrice ceramica A.

Il campione con matrice ceramica A e 60 minuti di deposizione mostra una topografia più uniforme e una maggiore densità di picchi rispetto al campione con un minor tempo di deposizione. La rugosità media risulta aumentata, il che suggerisce una superficie più complessa e densa. Questa osservazione è supportata dai dati, che indicano un aumento della rugosità media, con picchi massimi che raggiungono i 91,78 nm. Il prolungamento del tempo di deposizione sembra quindi influire sulla morfologia della superficie, rendendola più irregolare.

Passando alla matrice ceramica B a 30 minuti, l'immagine mostra una superficie con meno picchi pronunciati, distribuiti in modo più uniforme rispetto a quelli della matrice ceramica A. I colori più omogenei e le aree con rugosità inferiore indicano una superficie meno irregolare. La rugosità media, che varia tra 7,637 nm e 10,39 nm, suggerisce una morfologia più liscia e stabile, confermando che la composizione ceramica della matrice ceramica B genera superfici con una minore rugosità complessiva.

Infine, per la matrice ceramica B con 60 minuti di deposizione, si osserva un leggero aumento della rugosità rispetto al campione a 30 minuti, pur rimanendo inferiore rispetto ai campioni della matrice ceramica A. La distribuzione dei picchi appare più uniforme, con valli meno profonde e una morfologia superficiale più regolare. La rugosità media oscilla tra 7,548 nm e 7,720 nm, indicando un incremento modesto della rugosità, ma la superficie della matrice ceramica B mantiene comunque caratteristiche più stabili e meno irregolari rispetto alla matrice ceramica A.

4.1.2. Parametri topografici in modalità CAFM

In Tabella 4.3. sono riportate, invece, i risultati delle misurazioni effettuati con la punta conduttiva.

| Base | Tempo | Coordinate | Sq | Ssk | Sku | Sp | Sv | Sz | Sa |
|--------|--------|-------------------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| base A | 30 min | x:25612 y:21902 | 12,610 | -0,254 | 2,283 | 32,29 | 45,57 | 77,86 | 10,770 |
| base A | 30 min | x:28898 y:22678 | 11,530 | 0,884 | 3,285 | 42,63 | 26,68 | 69,32 | 9,242 |
| base A | 60 min | x:24446 y:-19313 | 9,904 | 2,028 | 7,949 | 50,36 | 21,04 | 71,40 | 6,627 |
| base A | 60 min | x:28590 y:-17642 | 12,200 | 1,794 | 7,932 | 74,9 | 32,95 | 107,80 | 8,618 |
| base B | 30 min | x:-18630 y:24697 | 7,979 | 0,546 | 2,992 | 31,92 | 22,80 | 54,72 | 6,491 |
| base B | 30 min | x:-21275 y:24331 | 9,229 | 1,451 | 8,378 | 60,75 | 23,37 | 84,12 | 6,889 |
| base B | 60 min | x:-15642 y:-12434 | 7,375 | 0,632 | 3,146 | 27,51 | 18,68 | 46,19 | 5,906 |
| base B | 60 min | x:-17276 y:-12004 | 6,996 | 0,447 | 2,939 | 27,66 | 22,33 | 49,99 | 5,687 |

Tabella 4.3. - Risultati CAFM

I dati topografici delle matrici ceramiche A e B evidenziano differenze considerevoli nella rugosità e nella morfologia superficiale, influenzate dal tempo di deposizione.

Per la matrice ceramica A, dopo 30 minuti di deposizione, i valori di Sq (rugosità quadratica media) di 12,610 nm e 11,530 nm indicano una superficie piuttosto ruvida, con una distribuzione non omogenea di asperità. Anche la rugosità media aritmetica (Sa) conferma la presenza di numerose irregolarità superficiali. I parametri di asimmetria (Ssk) e curtosi (Sku) variano in base alla posizione della punta sul campione: in alcune aree si nota una predominanza di valli (Ssk negativo), mentre in altre una predominanza di picchi (Ssk positivo). Questo riflette una disomogeneità della superficie. I valori di picco massimo (Sp) di 32,29 nm e 42,63 nm indicano la presenza di prominenze rilevanti.

A 60 minuti di deposizione, la matrice ceramica A mostra una superficie più complessa e con asperità più pronunciate. L'aumento di Ssk e Sku evidenzia picchi più acuti e accentuati, con una Sku di gran lunga superiore a 3, che suggerisce asperità particolarmente appuntite. Il maggior tempo di deposizione, quindi, intensifica la formazione di asperità, con picchi più elevati e prominenti rispetto ai campioni con meno tempo di deposizione, aumentando l'irregolarità della superficie ricoperta dalle particelle d'argento.

Per la matrice ceramica B, i campioni presentano una superficie meno ruvida rispetto alla matrice ceramica A. Dopo 30 minuti di deposizione, i valori di Sq sono inferiori, pari a 7,979 nm e 9,229 nm, e la Sa risulta anch'essa più bassa (6,491 nm e 6,889 nm),

confermando una superficie meno complessa e irregolare. I valori di S_{sk} indicano una leggera predominanza di picchi, ma i parametri di S_{ku} suggeriscono una distribuzione meno accentuata rispetto alla matrice ceramica A. I picchi massimi (S_p) sono generalmente più contenuti, e con l'aumentare del tempo di deposizione, la rugosità diminuisce ulteriormente.

Un tempo di deposizione maggiore sui campioni della matrice ceramica B sembra portare a una superficie più omogenea e uniforme. Infatti, i valori misurati in diversi punti del campione con tempi di deposizione più lunghi tendono a essere più simili tra loro, mentre campioni con tempi di deposizione inferiori mostrano una maggiore variabilità topografica da un punto all'altro.

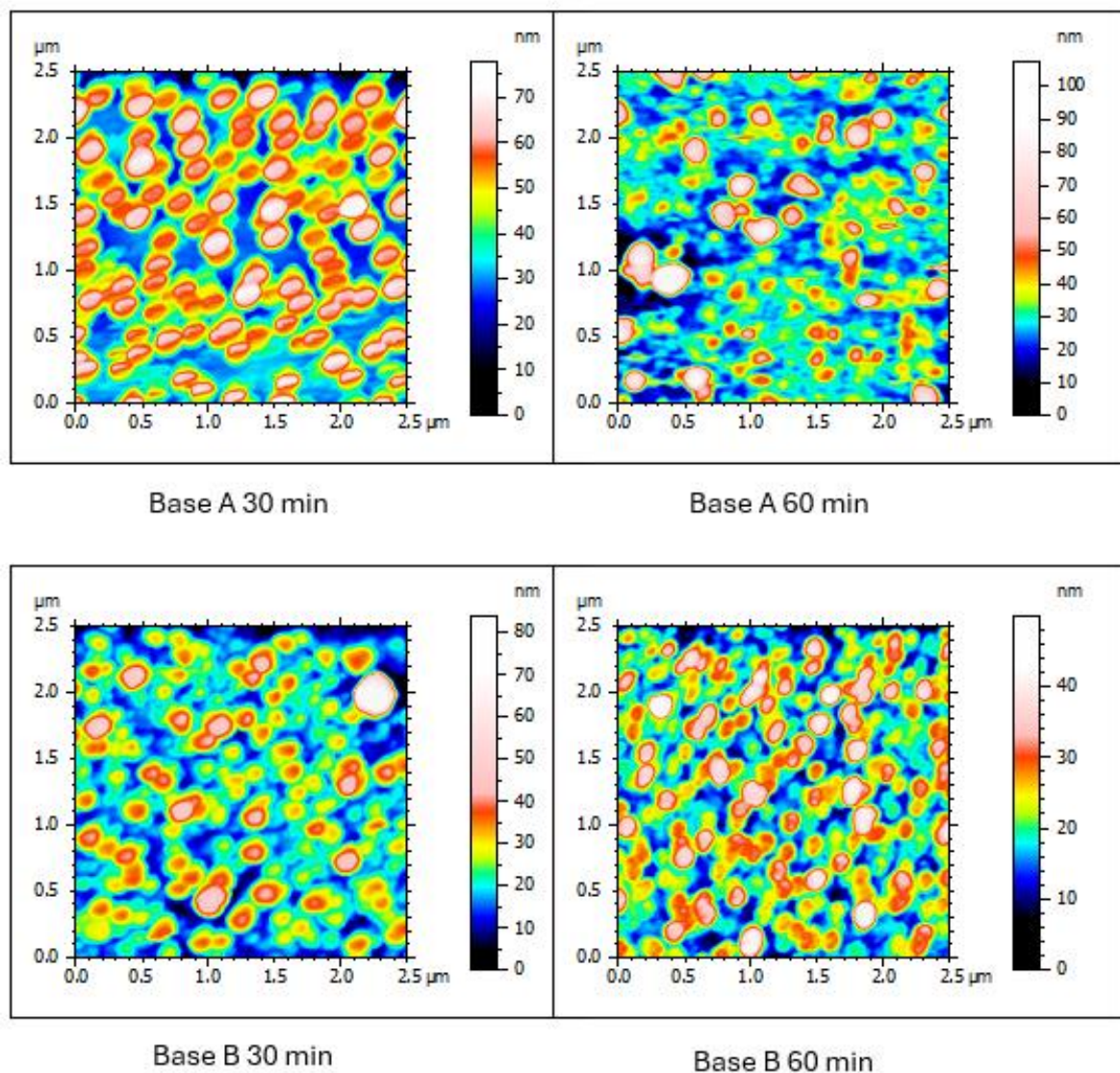


Figura 4.2. - Topografia superficiale dei campioni (AFM)

Dalla Figura 4.2 è possibile analizzare le caratteristiche topografiche evidenziate dai parametri. In particolare, la matrice ceramica A con 30 minuti di deposizione presenta una superficie con picchi e valli piuttosto regolari. Questo è in linea con i dati, che indicano un elevato grado di rugosità e una superficie abbastanza eterogenea. Con l'aumento del tempo di deposizione, i picchi diventano più pronunciati e le asperità aumentano considerevolmente. Inoltre, si osserva una riduzione delle valli, come dimostrato dall'alta asimmetria positiva.

Per quanto riguarda la matrice ceramica A a 30 minuti, la superficie appare caratterizzata da una notevole irregolarità, con una varietà di picchi e valli che evidenziano un alto grado di rugosità. La topografia suggerisce una distribuzione non uniforme delle particelle d'argento. Proseguendo con il tempo di deposizione a 60 minuti, si osserva un ulteriore incremento della rugosità: i picchi diventano più pronunciati, con altezze ancora maggiori. Questo aumento accentua le caratteristiche irregolari della superficie, indicando che un tempo di deposizione prolungato amplifica la variabilità morfologica della matrice ceramica A.

Al contrario, la matrice ceramica B a 30 minuti presenta una superficie relativamente più uniforme, con picchi meno pronunciati e una rugosità complessiva inferiore. La topografia mostra una copertura più omogenea già in una fase iniziale di deposizione. Anche con il prolungamento del tempo a 60 minuti, la matrice ceramica B mantiene una maggiore uniformità rispetto alla matrice ceramica A, con altezze che si stabilizzano in maniera omogenea. La superficie rimane più regolare e continua a evidenziare una buona capacità di uniformarsi con il tempo.

Per quanto riguarda la matrice ceramica B, la rugosità diminuisce notevolmente, con le particelle che raggiungono altezze inferiori. La superficie risulta complessivamente più omogenea, mostrando meno irregolarità. Tuttavia per tempi di deposizione inferiori, si notano dei picchi fortemente accentuati. Con l'aumentare del tempo di deposizione, la superficie diventa ancora più uniforme.

Si può concludere che il materiale utilizzato come matrice e il tempo di deposizione influiscono notevolmente sulla rugosità e sulle caratteristiche delle particelle d'argento.

4.1.3. Analisi statistica dei parametri topografici

L'ANOVA effettuata su Minitab consente di valutare quali fattori influenzano significativamente la variabile dipendente. Nel caso in analisi, la variabile dipendente è rappresentata dai vari parametri topografici. L'ANOVA valuta una variabile dipendente e più fattori; tuttavia, Minitab permette di inserire più risposte ed esegue un'analisi separata per ciascuna variabile. La variabile dipendente, detta anche risposta, è quella variabile che si vuole analizzare per vedere se è influenzata dai fattori.

Nel caso in esame, si vuole verificare se i parametri topografici sono influenzati dai fattori: tempo, punta e materiale ceramico usato come matrice. I fattori permettono di spiegare o prevedere i cambiamenti della variabile di risposta.

In questa analisi, non sono stati valutati solo i fattori individualmente, ma anche l'interazione tra i fattori, ovvero se l'effetto di un fattore sulla variabile di risposta dipende dal livello di un altro fattore.

| | materiale | tempo | punta | materiale *tempo | materiale *punta | tempo *punta |
|------------|------------------|--------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Sq | 0,000 | 0,112 | 0,369 | 0,394 | 0,899 | 0,595 |
| SSk | 0,498 | 0,337 | 0,524 | 0,090 | 0,695 | 0,432 |
| Sku | 0,382 | 0,257 | 0,710 | 0,015 | 0,828 | 0,825 |
| Sp | 0,048 | 0,184 | 0,233 | 0,010 | 0,869 | 0,382 |
| Sv | 0,036 | 0,287 | 0,373 | 0,548 | 0,770 | 0,871 |
| Sz | 0,004 | 0,583 | 0,101 | 0,028 | 0,724 | 0,358 |
| Sa | 0,000 | 0,040 | 0,643 | 0,638 | 0,882 | 0,258 |

Tabella 4.4. - Risultati p-value ANOVA (in grigio i fattori significativi ad un livello di fiducia del 95%)

Nella Tabella 4.4 sono riportati i valori del p-value ricavati mediante l'analisi ANOVA. Per l'analisi, si considera un livello di significatività del 5%. I risultati evidenziano che il materiale utilizzato come matrice dei rivestimenti è significativo per la maggior parte dei parametri topografici analizzati, in particolare per quanto riguarda la rugosità media e la profondità delle valli.

Il fatto che il materiale sia significativo suggerisce che le diverse tipologie di matrice influenzano in modo sostanziale la deposizione delle particelle d'argento sulla superficie. Questa variazione nella deposizione è cruciale, poiché determina il grado di rugosità della superficie finale, il che ha un impatto diretto sulle caratteristiche funzionali dei rivestimenti. Inoltre, l'uso di matrici diverse si traduce conseguentemente in profondità variabili delle valli.

In alcuni casi, l'interazione tra la matrice utilizzata e il tempo si è rivelata significativa, in particolare per quanto riguarda la asimmetria e l'altezza dei picchi. Questo suggerisce che l'effetto del materiale sulla morfologia della superficie è influenzato dal tempo di esposizione o di trattamento. Questa analisi conferma i risultati precedentemente osservati nell'analisi topografica.

Un altro aspetto positivo emerso dall'analisi è che la punta non influenza in alcun modo l'analisi topografica. Questo suggerisce che, indipendentemente dal tipo di punta utilizzata, il suo impatto sulle caratteristiche superficiali è trascurabile.

Valutati i fattori significativi, sono stati utilizzati i boxplot delle variabili significative. I boxplot sono rappresentazioni grafiche che mostrano la distribuzione di un insieme di dati attraverso i loro quartili, evidenziando la mediana, i quartili superiori e inferiori. In questo contesto, sono stati presi in considerazione i fattori del tempo e del materiale, insieme alle variabili S_{ku} , S_z e S_a .

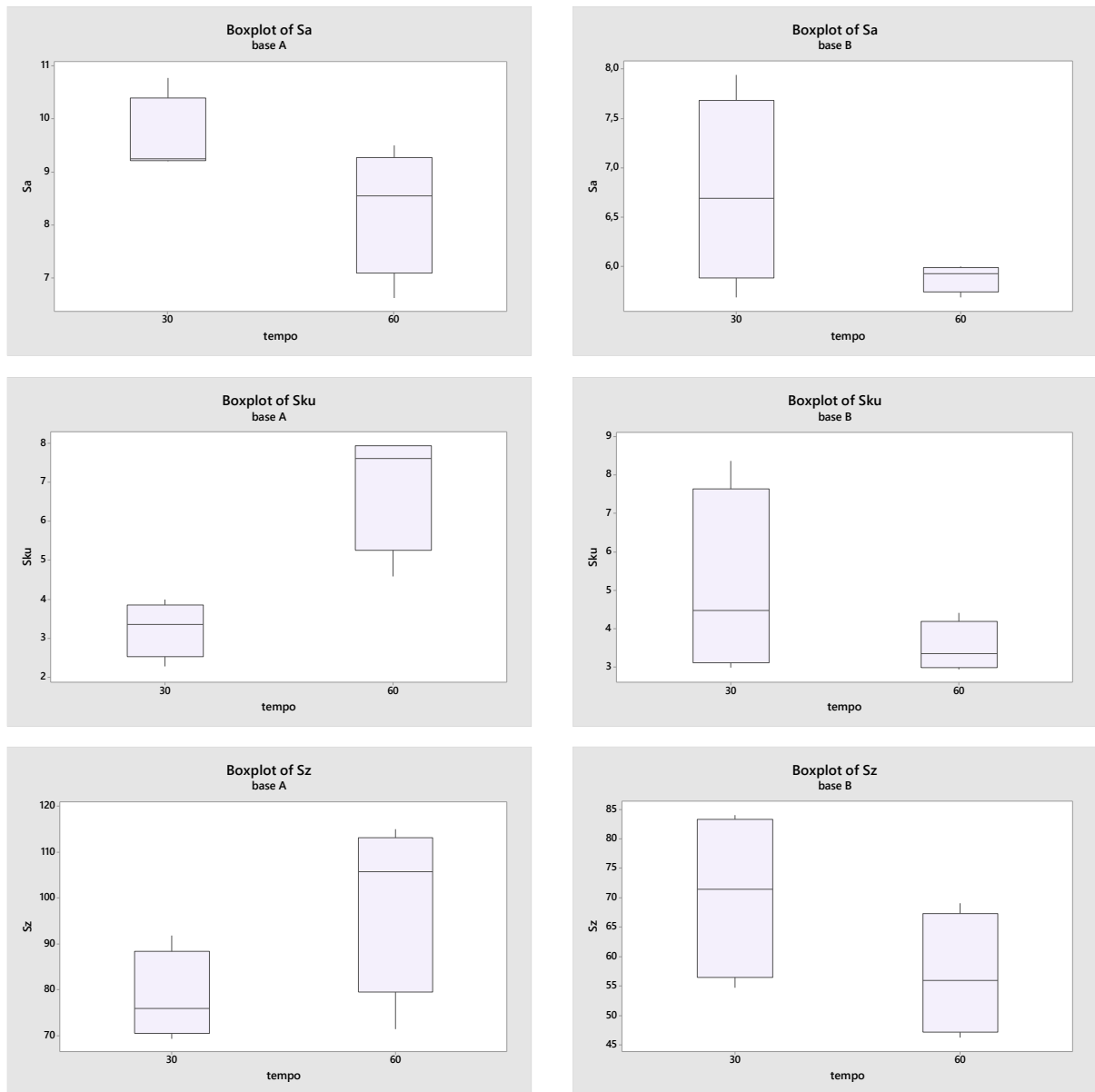


Figura 4.3. - Boxplot dei parametri significativi

Dalla Figura 4.3. emerge che, in generale, il rivestimento con la matrice ceramica B mostra una diminuzione della variabilità all'aumentare del tempo di deposizione. Questo indica che un maggior tempo di deposizione comporta una superficie più omogenea e uniforme. Al contrario, per la matrice ceramica A, all'aumentare del tempo di deposizione aumenta la rugosità e i picchi risultano più pronunciati. Questo dimostra quanto precedentemente valutato con l'analisi della varianza, ovvero la combinazione di tempo e materiale è un fattore cruciale per la deposizione delle particelle.

Analogamente ai boxplot, è stata effettuata un'analisi con i grafici degli effetti principali (main effects plot) e dei grafici di interazione (interaction plot) per i parametri significativi. Per semplificare l'esposizione, sono stati esclusi i parametri correlati tra loro, anche se significativi.

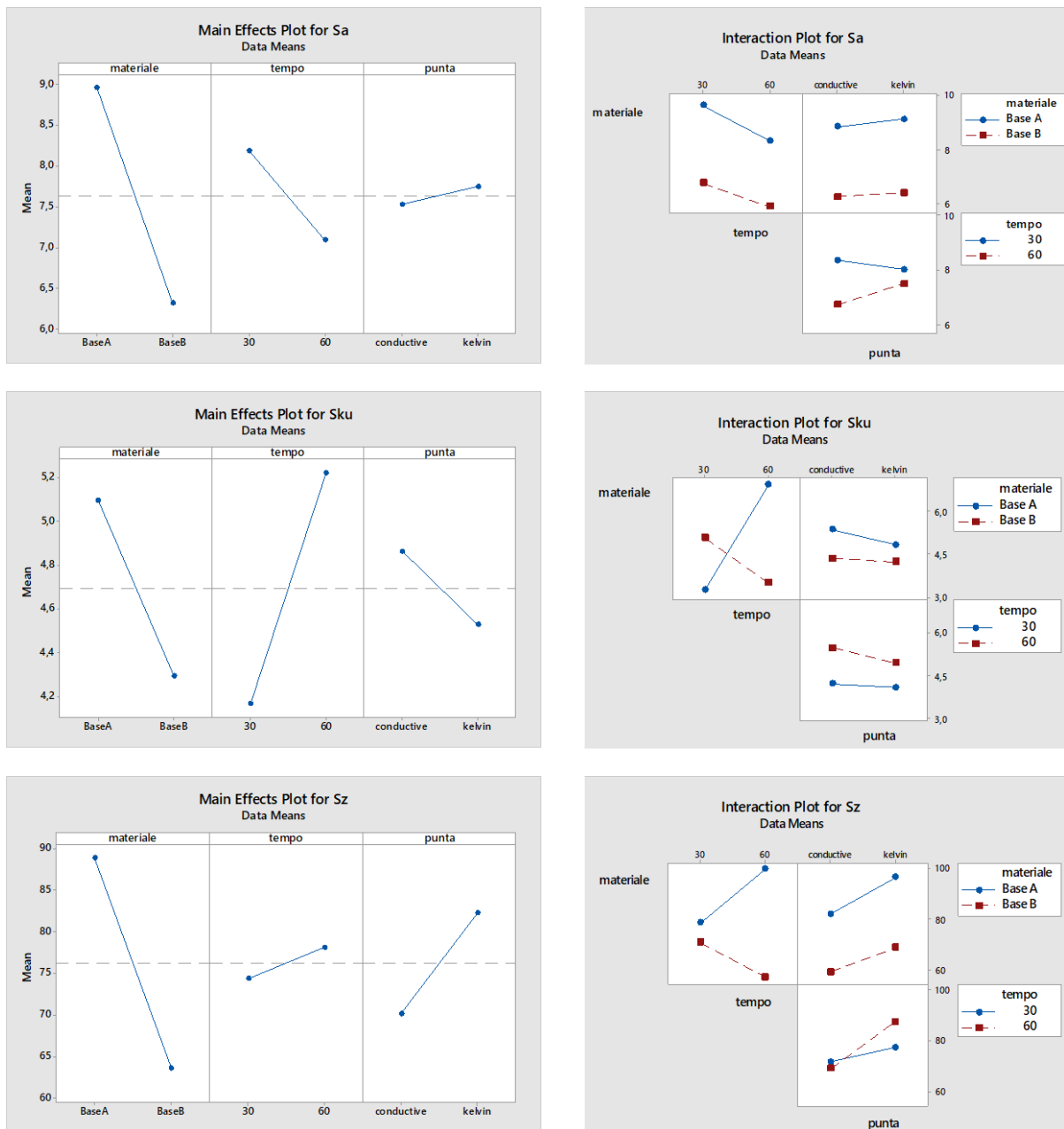


Figura 4.4. - Main effects plot e Interaction plot dei parametri significativi

La Figura 4.4. mostra risultati coerenti con i valori del p-value. In particolare, le uniche interazioni rilevanti emergono tra materiale e tempo per i parametri Sku e Sz. Per quanto riguarda Sa, i fattori significativi sono il materiale e, in misura minore, il tempo; per Sz, il materiale risulta essere l'unico fattore significativo, mentre per Sku sia il materiale sia il tempo sembrano rilevanti nel grafico degli effetti principali, ma non dal

punto di vista del p-value. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che, in presenza di correlazioni significative tra i fattori, l'effetto principale di un singolo fattore può non risultare significativo da solo, anche se sembra visivamente influenzare la risposta. Inoltre, come evidenziato nella Tabella 4.5, il parametro Sku associato alla matrice ceramica B e a un tempo di deposizione ridotto mostra un'elevata variabilità, che rende più difficile stabilire se la differenza osservata sia statisticamente significativa.

In ogni caso, l'analisi descritta è in linea con quella precedentemente presentata e conferma che l'uso del materiale come matrice ceramica è un fattore statisticamente significativo per la topografia.

4.2. Analisi delle rilevazioni conduttive e di potenziale della superficie

Oltre alle rilevazioni topografiche, sono state raccolte informazioni fondamentali riguardanti le proprietà elettriche delle superfici analizzate, utilizzando due modalità di misurazione: la punta conduttiva e la punta Kelvin. La prima misura la corrente elettrica che scorre tra la punta e il campione, fornendo informazioni sulla conduttività locale della superficie. Questo tipo di misurazione è essenziale per identificare la capacità del materiale di condurre corrente elettrica, mappando le zone ad alta o bassa conduzione. L'argento, essendo un materiale altamente conduttivo, permette di sfruttare questi dati per classificare le particelle presenti sulla superficie: particelle con elevata conduttività possono essere identificate come argento, mentre eventuali differenze suggeriscono la presenza di materiali diversi o di ossidi. La punta Kelvin, invece, permette di eseguire una mappatura del potenziale di superficie, utile per analizzare la distribuzione delle cariche elettriche e valutare l'uniformità del rivestimento d'argento. Questa modalità di misura consente di individuare eventuali disomogeneità, difetti locali o variazioni nel potenziale elettrico che potrebbero essere sintomatici di difetti nel rivestimento, come ossidazioni o zone non rivestite correttamente.

Questi due approcci – rappresentati in Figura 4.5. - consentono una classificazione accurata delle particelle che emergono dalla topografia. Sebbene entrambe le misurazioni producano risultati finali simili, un confronto preliminare rivela differenze considerevoli tra le due letture. In particolare, i contorni delle particelle risultano più definiti nelle misurazioni effettuate con la tecnica CAFM, specialmente per i campioni con tempi minori di deposizione.

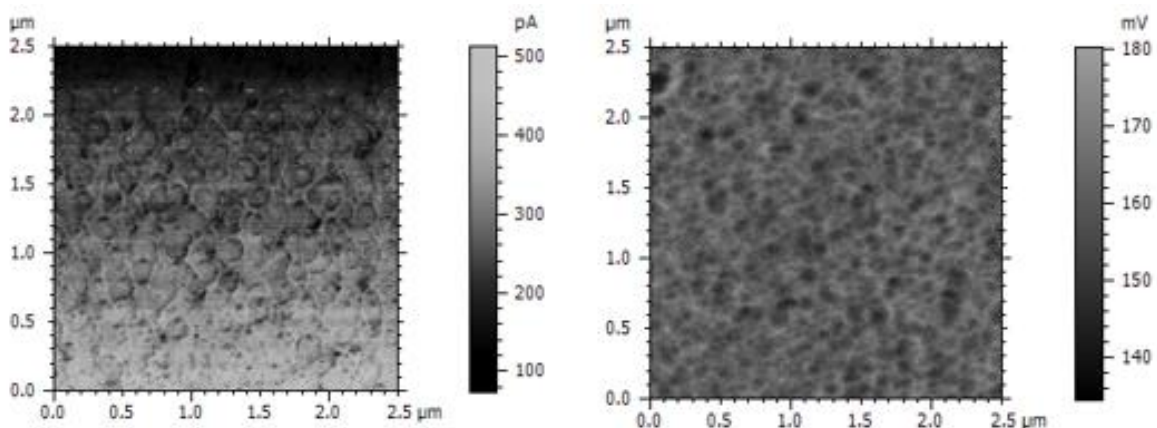


Figura 4.5. - Misure KPFM e CAFM del campione matrice ceramica B e 60 min

Di seguito vengono analizzati i quattro campioni in funzione delle diverse modalità.

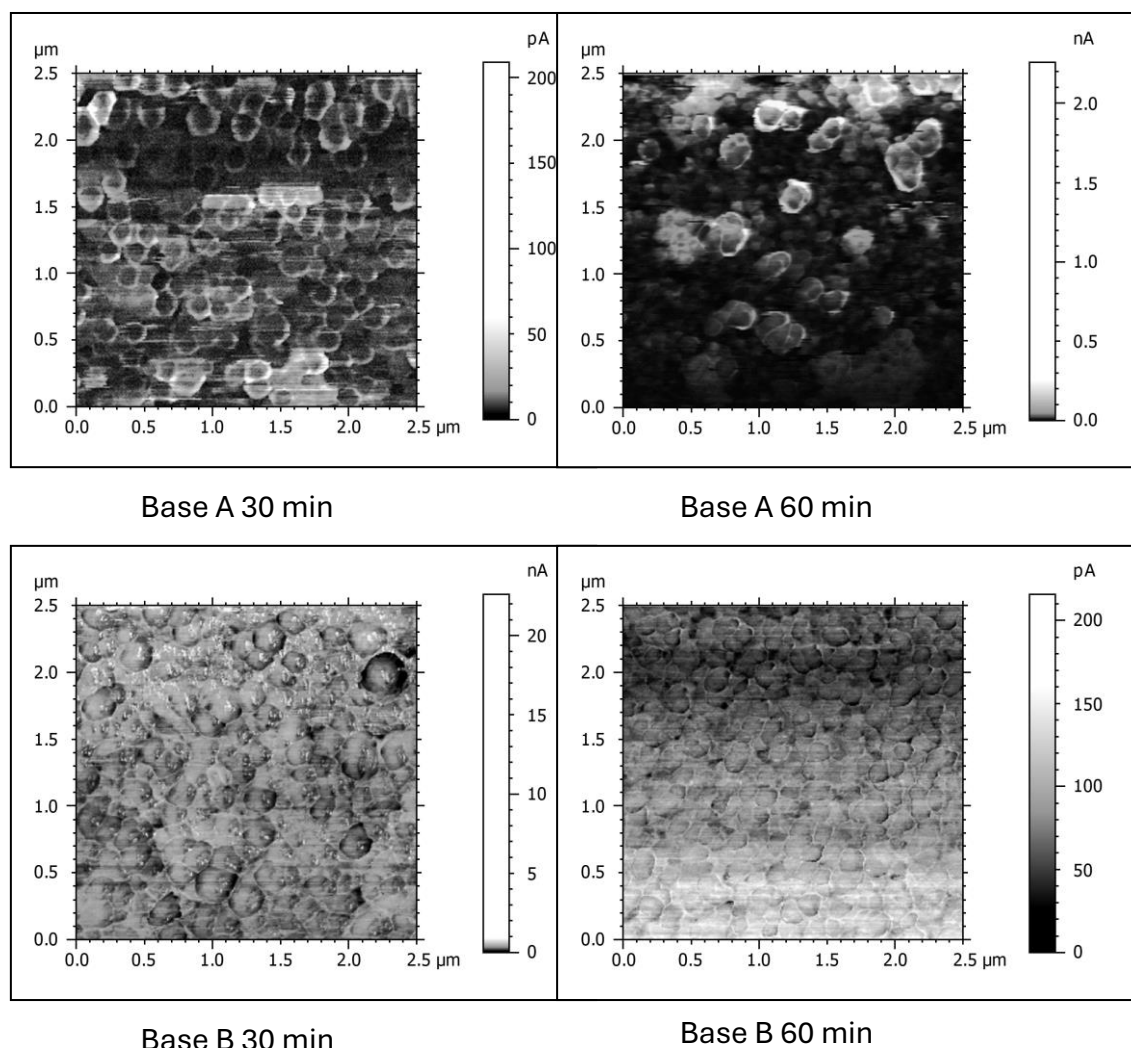


Figura 4.6. - Mappa conduttiva dei campioni (CAFM)

Dalla Figura 4.6., per quanto riguarda la matrice ceramica A, si osserva un incremento della conduttività all'aumentare del tempo di deposizione, con valori che passano da circa 0,05 nA a 0,2 nA. Tuttavia, la distribuzione delle cariche sembra essere più uniforme con tempi di deposizione inferiori.

Questa osservazione è in accordo con i dati topografici: un notevole aumento dei parametri S_{sk} e S_{ku} indica che le particelle di argento presentano una morfologia più appuntita, evidenziando una maggiore predominanza di picchi (particelle) rispetto alle valli (superficie di supporto delle particelle). Di conseguenza, risulta comprensibile che, con un'esposizione maggiore delle particelle, si registri un incremento della corrente. La matrice ceramica B, a differenza della matrice ceramica A, presenta una distribuzione delle cariche più uniforme per entrambi i tempi di deposizione, con un incremento di questa uniformità correlato all'aumento del tempo di deposizione.

Tuttavia, la conduttività di matrice ceramica B mostra una diminuzione, passando da 1 nA a 0,15 nA, ma risulta comunque superiore a quella della matrice ceramica A.

I risultati ottenuti dalla mappa conduttiva sono in linea con le osservazioni topografiche: infatti, all'aumentare del tempo di deposizione, si riscontra una diminuzione della rugosità nella matrice ceramica B. Questa riduzione della rugosità implica una maggiore omogeneità della superficie, il che suggerisce una minore sporgenza delle particelle e, di conseguenza, una conduttività ridotta. Tuttavia, nonostante la minore conduttività, l'omogeneità della superficie di matrice ceramica B consente una distribuzione più efficace delle cariche. Risulta quindi una densità di carica complessiva superiore rispetto a quella della matrice ceramica A, che presenta una maggiore disomogeneità.

La stessa analisi è stata ripetuta con la Kelvin Probe e in risultati sono riportati in Figura 4.7..

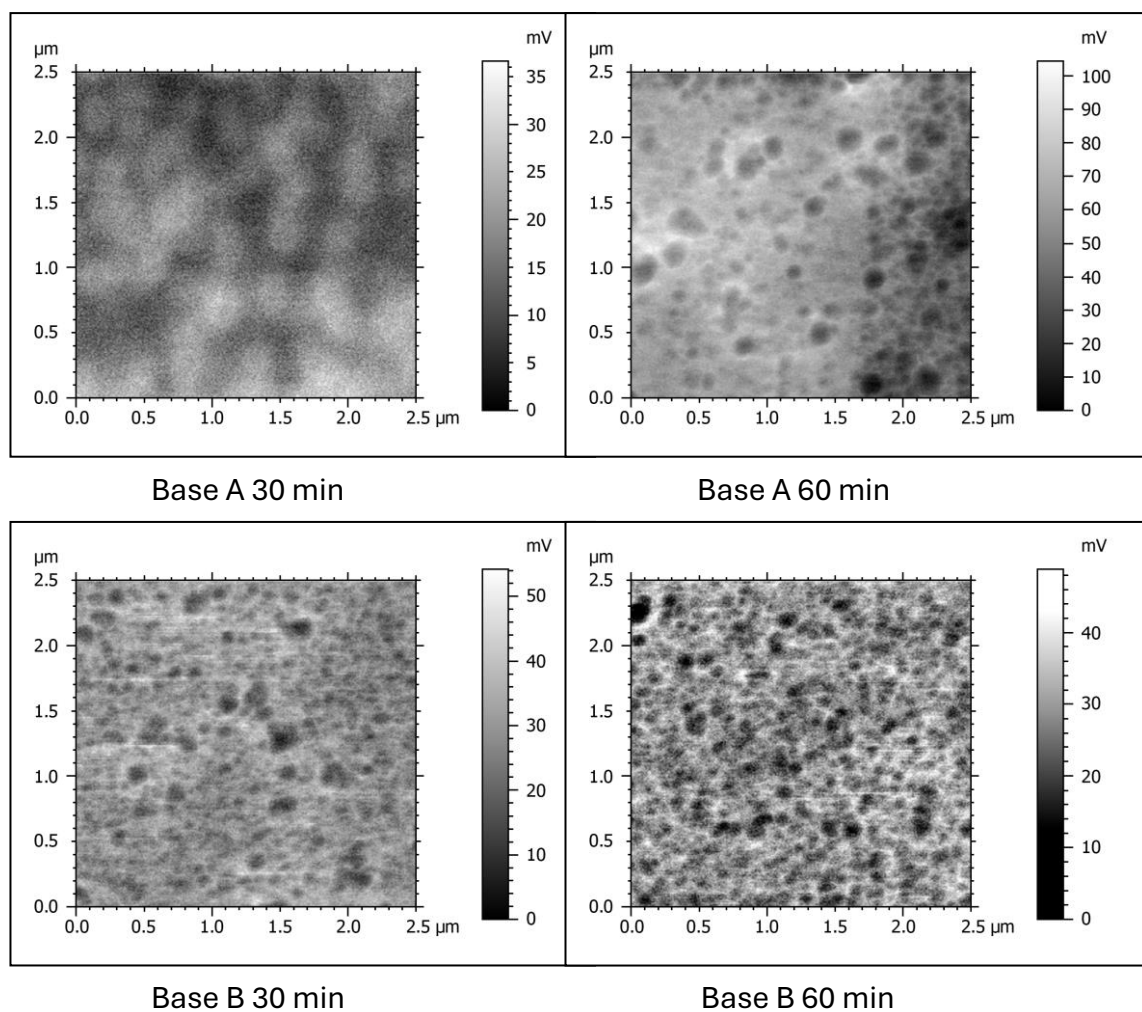


Figura 4.7. - Mappa del potenziale dei campioni (KPFM)

Il campione con il potenziale più basso è quello associato alla matrice ceramica A, con un tempo di deposizione di 30 minuti, in cui i contorni delle particelle risultano poco definiti. All'aumentare del tempo di deposizione, si registra un notevole incremento del potenziale, che supera anche quello osservato nella matrice ceramica B. L'analisi topografica indica che il campione con matrice ceramica A e 60 minuti di deposizione presenta la maggiore predominanza di picchi e particelle particolarmente appuntite. Considerando che la modalità KPFM non è a contatto, questa caratteristica ha consentito di ottenere letture di potenziali superiori rispetto agli altri campioni.

Per quanto riguarda i campioni della matrice ceramica B, non si notano differenze evidenti nel valore del potenziale in relazione ai tempi di deposizione. Tuttavia, è possibile osservare che le particelle risultano distribuite in modo più uniforme con tempi di deposizione prolungati. Inoltre, tra tutte le misurazioni effettuate, il campione della matrice ceramica B con 60 minuti di deposizione è quello in cui i contorni delle particelle sono più nettamente definiti. Questo suggerisce che una maggiore uniformità e definizione delle particelle possa contribuire a una migliore qualità dei dati raccolti.

In entrambe le analisi, le particelle risultano chiaramente evidenziate e, grazie alle proprietà fisiche dell'argento, si può concludere che le particelle osservate siano effettivamente di argento. Inoltre, si rileva che la scelta del materiale della matrice ceramica e il tempo di deposizione esercitano un'influenza notevole sulla deposizione dell'argento e sulle sue proprietà elettriche.

4.3. Analisi delle particelle

L'analisi delle particelle d'argento è stata eseguita utilizzando le misurazioni precedentemente ottenute, seguendo un metodo sistematico per garantire la validità dei risultati. Sebbene la topografia non sia influenzata dalla metodologia impiegata per effettuare le misurazioni, è fondamentale notare che i campi relativi al potenziale e alla corrente mostrano differenze evidenti tra di loro, come mostrato in Figura 4.8.. Nel capitolo precedente, è stato osservato che i due campi (potenziale e corrente) riportano, in modo approssimativo, risposte simili riguardo alle particelle d'argento. Tuttavia si notano delle differenze in particolare nella definizione dei contorni delle particelle, il che è un aspetto cruciale nell'analisi delle caratteristiche delle particelle stesse. A causa di queste differenze tra i campi del potenziale e della corrente, non è stato possibile condurre un'analisi precisa delle particelle d'argento basandosi esclusivamente sui dati di questi due campi. Questo ha portato alla necessità di sviluppare un multicanale per effettuare un'analisi più accurata.

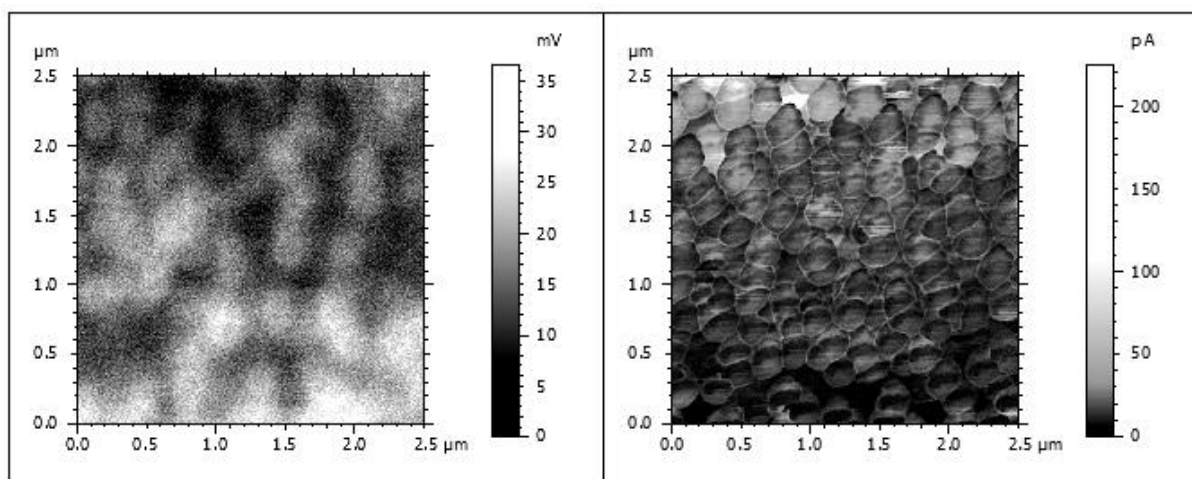


Figura 4.8. - Confronto CAFM e KPFM

Mountains Map offre la funzionalità di sovrapporre segnali diversi, permettendo una valutazione più completa delle misurazioni. Nella fase iniziale, sono stati estratti i segnali della topografia e della corrente per i campioni misurati con la punta conduttiva. Parallelamente, sono stati estratti i segnali della topografia e del potenziale per i campioni misurati con la punta Kelvin. Dopo aver eseguito le operazioni di pre-processing, i segnali sono stati sovrapposti per ogni tipo di misurazione, come mostrato in Figura 4.9.. Questo passaggio è cruciale perché consente di guidare i dati del potenziale e della corrente in base alla topografia, che, come dimostrato in precedenza, non è influenzata dal tipo di punta utilizzata.

Queste operazioni hanno permesso di calcolare in maniera più precisa e accurata le particelle d'argento, riuscendo a definirne meglio i contorni e quindi il conseguente calcolo dei parametri.

I parametri estratti sono dall'analisi delle particelle sono i seguenti:

- Area: rappresenta la superficie occupata dalla particella proiettata su un piano.
- Equivalent Diameter: si riferisce al diametro di una sfera che ha una caratteristica equivalente a quella della particella misurata.
- Mean Diameter: il diametro medio
- Z-mean: l'altezza media delle particelle
- Coverage: la copertura indica la percentuale dell'area totale che è occupata dalle particelle rispetto all'intera superficie di riferimento.

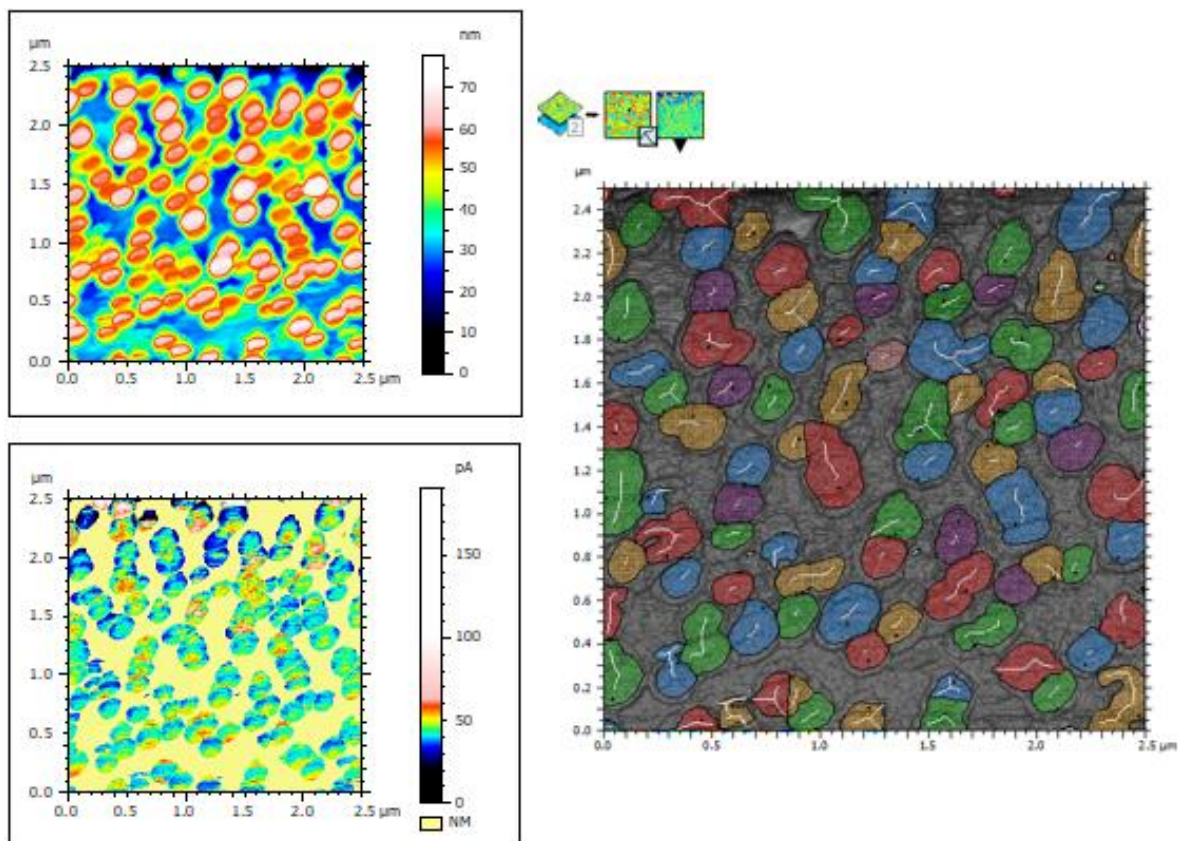


Figura 4.9. - Creazione del multicanale con topografia (in alto a sx) e canale di corrente (in basso a sx)

In questo tipo di analisi topografiche, che coinvolgono misurazioni così diverse come il potenziale e la corrente, è normale osservare una dipendenza dei risultati dall'uso della

punta, come confermato dal p-value < 0,05. Questo indica che l'influenza della punta sulle misurazioni è statisticamente significativa.

Nonostante le accortezze adottate, i risultati ottenuti non sono stati del tutto soddisfacenti. In una prima analisi della varianza (ANOVA), tutti i fattori considerati sono risultati significativi per ogni variabile dipendente, con una particolare enfasi sulla punta. Inoltre, il coefficiente di determinazione (R^2) è risultato molto basso, il che significa che il modello statistico spiegava solo una piccola parte della variabilità dei dati, questo è dovuto a un'alta dispersione dei dati. Pertanto l'analisi è stata limitata alla copertura, che con un $R^2 = 76,54\%$ ($R^2 Adj = 60,90\%$), spiega opportunamente il modello.

| | materiale | tempo | punta | materiale *tempo | materiale *punta | tempo *punta |
|-----------------|-----------|-------|-------|---------------------|---------------------|-----------------|
| Coverage | 0,523 | 0,940 | 0,004 | 0,026 | 0,045 | 0,183 |

Tabella 4.5. – Risultati p-value ANOVA relativi alla copertura (in grigio i fattori significativi ad un livello di fiducia del 95%)

In generale, un risultato di questo tipo potrebbe essere indicativo di errori di misurazione o di incertezze nei dati raccolti. Tuttavia, in questo caso specifico, considerando i fattori precedentemente descritti, è accettabile che la punta utilizzata nelle misurazioni influisca sui risultati. In quanto le particelle sono valutate a partire da due segnali di interazione superficiale totalmente differenti, conseguentemente, la carica elettrica ed il potenziale vanno a identificare delle particelle nel segnale relativo che possono – come mostra Tabella 4.6. – essere statisticamente differenti.

Per ridurre questa variabilità indesiderata e ottenere risultati più coerenti, si è quindi scelto di focalizzare l'analisi solo sulla copertura ottenuta con la misura conduttiva, minimizzando così l'influenza della punta sulle variabili considerate. Si è scelto di utilizzare la misura conduttiva in quanto più precisa e puntuale, in accordo con il metodo di misurazione a contatto. A differenza della tecnica Kelvin, che fornisce un output meno definito in termini di rilevazione dei confini delle particelle, il metodo conduttivo garantisce una migliore precisione. Questo si spiega facilmente considerando che la tecnica Kelvin non è basata sul contatto diretto, rendendo più difficile identificare i confini netti delle particelle.

Lavorando su scala nanometrica, è comune che le particelle molto vicine tra loro interferiscano, causando una sovrapposizione che rende meno chiari i margini. Dato che una buona analisi delle particelle richiede una rilevazione accurata dei bordi, si è preferito concentrarsi sul metodo conduttivo mantenendo un approccio multicanale.

| | materiale | tempo | materiale *tempo |
|-----------------|------------------|--------------|-----------------------------|
| Coverage | 0,123 | 0,423 | 0,065 |

Tabella 4.6. - Risultati p-value ANOVA relativi al coverage misurati con CAFM (in grigio i fattori significativi ad un livello di fiducia del 95%)

I risultati dell'ANOVA – riportati in Tabelle 4.7. - mostrano che né il materiale né il tempo da soli hanno un impatto significativo sul coverage, ma l'interazione tra questi fattori potrebbe avere un certo effetto, anche se non è sufficientemente forte da essere dichiarato significativo con $p < 0,05$.

| | materiale | materiale *tempo |
|-----------------|------------------|-----------------------------|
| Coverage | 0,103 | 0,050 |

Tabella 4.7. - Risultati p-value ANOVA stepwise relativi al coverage misurati con CAFM (in grigio i fattori significativi ad un livello di fiducia del 95%)

In questo caso, la modalità stepwise ha evidenziato che l'interazione tra materiale e tempo è rilevante – come mostra la Tabella 4.8. - anche se l'effetto del materiale da solo non è considerato statisticamente significativo. Poiché il p-value dell'interazione è esattamente 0,050, vale la pena considerare che l'effetto combinato di materiale e tempo potrebbe influenzare la copertura in modo non lineare.

Per consolidare questi risultati, si potrebbero condurre ulteriori analisi, come aumentare il campione per migliorare la robustezza del modello. Infatti, è importante tenere in considerazione che l'analisi ha utilizzato solo i dati provenienti da una singola punta, il che ha ridotto il dataset al 50% dei dati disponibili. Questa riduzione del campione ha probabilmente influenzato la potenza statistica dell'analisi, limitando la capacità di rilevare effetti significativi. Un campione più ampio avrebbe potuto fornire una visione più chiara dei fattori influenti e aumentare la precisione delle stime.

La riduzione del dataset potrebbe spiegare perché alcuni fattori, come il materiale ($p = 0,103$), non sono risultati statisticamente significativi, pur avendo un p-value vicino alla soglia. Inoltre, la possibile interazione significativa tra materiale e tempo ($p = 0,050$) suggerisce che l'analisi sarebbe stata più robusta con l'inclusione di tutti i dati. A sostegno di quanto detto, se si considerano entrambe le punte disponibili, il p-value dell'interazione materiale*tempo scende a 0,026, diventando statisticamente significativo ($p < 0,05$). Questo rafforza l'ipotesi che la riduzione del dataset, utilizzando solo una punta (quindi il 50% dei dati), abbia limitato la capacità di rilevare effetti significativi.

È possibile concludere che, date le differenti modalità operative di misurazione, è giustificato considerare la punta come un fattore significativo in questa analisi delle particelle. Pertanto, sono stati esclusi i dati ottenuti tramite la misura Kelvin per la scarsa accuratezza descritta. Tuttavia, questa scelta ha ridotto il dataset del 50%, compromettendo in parte la robustezza del modello.

Nonostante ciò, dall'analisi emerge che il materiale utilizzato come matrice ceramica risulta significativo al livello del 10%, mentre l'interazione tra tempo e materiale è significativa al livello del 5%. Questo indica che, sebbene l'effetto del materiale sia marginalmente significativo, l'interazione tra materiale e tempo ha un impatto statisticamente rilevante.

Dopo questa prima valutazione, è stato possibile analizzare accuratamente i dati relativi alla copertura superficiale del campione. Come precedentemente accennato, i dati sono stati estratti dall'analisi delle particelle mediante la creazione di un multicanale. Nella Tabella 4.9. vengono riportati i risultati ottenuti.

| base | tempo | copertura |
|------|-------|-----------|
| A | 30 | 27,853% |
| A | 30 | 52,751% |
| A | 60 | 20,749% |
| A | 60 | 14,594% |
| B | 30 | 33,247% |
| B | 30 | 39,754% |
| B | 60 | 48,021% |
| B | 60 | 46,592% |

Tabella 4.8. - Copertura del campione in funzione della matrice ceramica e del tempo

Parallelamente è stata effettuata un'analisi con i grafici degli effetti principali (main effects plot) e dei grafici di interazione (interaction plot) riportati in Figura 4.10.

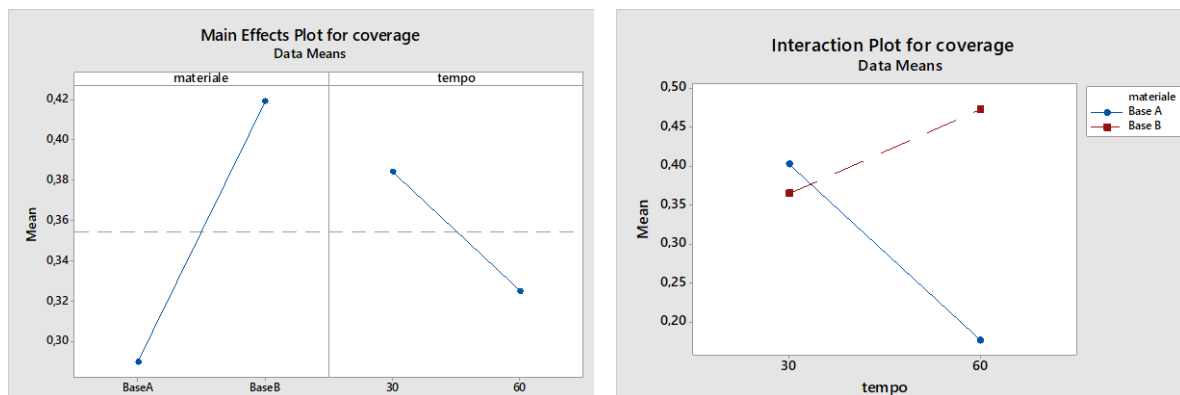


Figura 4.10. – Main Effects plot e Interaction plot dei parametri significativi

Si osserva che, per tempi di deposizione brevi, la matrice ceramica A mostra una copertura che varia significativamente in base alla posizione sul campione. Questo suggerisce che per bassi tempi di deposizione vi è una distribuzione irregolare dell'argento. Al contrario, la matrice ceramica B si distingue già nei primi minuti per una copertura più stabile e uniforme, senza grandi variazioni tra diverse aree del campione. In entrambi i casi, tuttavia, all'aumentare del tempo di deposizione, la copertura tende a diventare più uniforme, riducendo le differenze tra le varie posizioni sul campione.

Un altro aspetto rilevante è che, in generale, la copertura sulla matrice ceramica A diminuisce con il prolungarsi del tempo di deposizione. Al contrario, la matrice ceramica B presenta un comportamento decisamente più favorevole: con l'aumento del tempo di deposizione, la copertura non solo non diminuisce, ma cresce progressivamente, dimostrando che la matrice ceramica B supporta meglio la deposizione dell'argento, soprattutto quando il tempo di esposizione è più lungo.

Pertanto, sia il materiale utilizzato come matrice ceramica per i rivestimenti sia il tempo di deposizione, ma soprattutto la combinazione di questi due fattori, risultano determinanti per l'efficacia della deposizione dell'argento e, di conseguenza, per ottenere una copertura superficiale ottimale.

4.4. Analisi delle curve forza distanza

L'analisi delle curve forza-distanza deriva dai punti selezionati sulla basemap. Questa mappa topografica, ottenuta on la modalità tapping, serve come riferimento per selezionare con precisione i punti di interesse su cui eseguire ulteriori analisi. In questa analisi sono stati individuati 10 punti specifici per ciascun campione: i primi cinque sono stati collocati sulla matrice ceramica, mentre gli altri cinque sono stati selezionati sulle particelle di argento depositate sulla superficie.

Ottenute le curve e opportunamente analizzate su Gwyddion, sono stati analizzati i seguenti parametri:

- L'aderenza è valutata come la forza tra il valore minimo della curva di retrazione e il valore medio della linea di base.
- La deformazione corrisponde alla lunghezza della parte repulsiva della curva di avvicinamento, ovvero è la distanza tra la posizione in cui la forza raggiunge zero dopo il salto in contatto e il punto della forza massima.
- Il lavoro di dissipazione è calcolato come la differenza delle curve di avvicinamento e di retrazione integrate.
- La forza massima è la massima forza registrata dalla punta durante il contatto con il campione.

Per ciascun parametro descritto è stata condotta l'analisi della varianza, valutando la significatività statistica tramite il p-value ($\alpha = 5\%$), come riportato in Tabella 4.10..

| | materiale | tempo | Localizzazione | materiale *tempo | localizzazione *tempo | localizzazione *materiale |
|-------------------------|------------------|--------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Adesione | 0,044 | 0,035 | 0,002 | 0,090 | 0,607 | 0,002 |
| Deformazione | 0,866 | 0,000 | 0,018 | 0,578 | 0,170 | 0,406 |
| Lavoro dissipato | 0,921 | 0,391 | 0,003 | 0,901 | 0,277 | 0,891 |
| Forza massima | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,734 | 0,559 | 0,000 |

Tabella 4.9. - Risultati ANOVA delle curve forza-distanza (in grigio i fattori significativi ad un livello di fiducia del 95%)

I risultati dell'ANOVA mostrano che l'adesione e la forza massima sono significativamente influenzate dai fattori analizzati (materiale, tempo, localizzazione) e dall'interazione tra localizzazione e materiale. Questo suggerisce che entrambe queste

variabili dipendono fortemente dalla natura del campione, indicando che le proprietà adesive e la forza di contatto sono specifiche per il singolo campione misurato. Mentre la deformazione è influenzata, oltre che dalla localizzazione, dal tempo, indicando che la deformazione del rivestimento è sensibile al processo di deposizione.

In generale emerge che la localizzazione della misura è un parametro cruciale per ciascuno dei parametri analizzati, un risultato atteso visto che i punti in cui viene analizzato lo snap in sono ben distinti tra loro. Infatti sono state confrontate particelle di argento con le due diverse basi ceramiche. Questo riflette la diversità strutturale e chimica dei campioni, che causa variazioni nelle misurazioni a seconda del punto in cui viene registrata la curva forza-distanza.

| | Base A | | | | Base B | | | |
|-------------------------|--------|----------------|--------|-------|--------|----------------|--------|-------|
| | tempo | localizzazione | Mean | StDev | tempo | localizzazione | Mean | StDev |
| adesione | 30 | Particella | -2,005 | 0,489 | 30 | Particella | -2,107 | 0,235 |
| | | Base | -1,868 | 0,487 | | Base | -1,399 | 0,719 |
| | 60 | Particella | -0,835 | 0,322 | 60 | Particella | -2,009 | 0,827 |
| | | Base | -0,861 | 0,432 | | Base | -1,474 | 0,376 |
| deformazione | 30 | Particella | 59,25 | 7,53 | 30 | Particella | 49,68 | 2,87 |
| | | Base | 62,11 | 12,14 | | Base | 51,86 | 6,30 |
| | 60 | Particella | 56,79 | 6,68 | 60 | Particella | 47,69 | 3,27 |
| | | Base | 50,93 | 4,86 | | Base | 47,11 | 3,18 |
| lavoro dissipato | 30 | Particella | 2163 | 1923 | 30 | Particella | 1820 | 571 |
| | | Base | 2565 | 1593 | | Base | 2162 | 1472 |
| | 60 | Particella | 1340 | 1184 | 60 | Particella | 1132 | 532 |
| | | Base | 956 | 866 | | Base | 624 | 328 |
| forza massima | 30 | Particella | 59,314 | 0,585 | 30 | Particella | 95,210 | 0,499 |
| | | Base | 58,520 | 0,512 | | Base | 94,682 | 0,654 |
| | 60 | Particella | 49,810 | 0,312 | 60 | Particella | 101,82 | 0,502 |
| | | Base | 49,360 | 0,345 | | Base | 101,32 | 0,536 |

Tabella 4.10. - Statistica descrittiva (media e deviazione standard) per i parametri significativi

L'analisi e le statistiche descrittive – riportate in Tabella 4.11. - mostrano che i parametri meccanici del rivestimento variano sensibilmente in funzione della posizione di misurazione, ossia se queste vengono eseguite sulla matrice ceramica o sulle particelle di argento. Tale osservazione non solo conferma quanto emerso dalle analisi precedenti, ma suggerisce che le proprietà meccaniche complessive del rivestimento possono essere significativamente migliorate incrementando la copertura d'argento sulla superficie ceramica.

In dettaglio, si osserva che nei campioni con matrice ceramica A l'adesione tende ad aumentare leggermente con il prolungarsi del tempo di deposizione, indicando una maggiore coesione del rivestimento con il substrato ceramico. Nei campioni con matrice ceramica B, invece, l'adesione rimane sostanzialmente invariata anche con tempi di deposizione maggiori. Parallelamente, altri parametri chiave, come il lavoro dissipato, la forza massima e la deformazione, mostrano una diminuzione progressiva in entrambi i tipi di matrice con l'aumento del tempo di deposizione.

Un ulteriore dettaglio interessante è che i campioni con matrice ceramica A tendono a registrare valori di deformazione e lavoro dissipato leggermente superiori rispetto ai campioni con matrice ceramica B, evidenziando una maggiore capacità di assorbimento delle deformazioni. Al contrario, la matrice ceramica B mostra una forza massima sensibilmente più elevata, suggerendo che questa configurazione potrebbe offrire una resistenza complessiva maggiore.

5. Conclusioni

Questo studio ha avuto come obiettivo principale la valutazione delle caratteristiche topografiche dei rivestimenti a matrice ceramica caricata con particelle di argento destinati ai barattoli per uso agroalimentare. Per raggiungere tale scopo, è stato impiegato un microscopio a forza atomica (AFM) utilizzando diverse modalità operative (Kelvin, conductive e tapping mode), oltre ai diversi software utilizzati per l'analisi (MountainsMap, Gwyddion, Minitab). In una prima fase, l'attenzione è stata rivolta all'analisi della topografia dei campioni, con l'obiettivo di verificare se l'utilizzo di modalità diverse di misurazione potesse influenzare i risultati. Sono state effettuate due misurazioni per ciascun campione, ripetute per entrambe le punte utilizzate. Questa scelta metodologica ha permesso di esplorare l'eventuale impatto della tipologia di punta sulla qualità delle misurazioni topografiche. Attraverso un'analisi della varianza, si è dimostrato che la scelta della modalità di misurazione non influisce in modo significativo sui risultati finali, consentendo quindi di procedere con la valutazione degli altri parametri oggetto di studio.

Dal punto di vista topografico, i campioni di matrice ceramica A presentano una rugosità superiore rispetto ai campioni di matrice ceramica B, sia per quanto riguarda la rugosità media quadratica (S_q) sia nei parametri legati alla distribuzione e all'ampiezza dei picchi e delle valli (S_p , S_v , S_z). Inoltre, la rugosità tende a diminuire con il tempo di deposizione, tuttavia, nei campioni con matrice ceramica A l'altezza massima dei picchi aumenta. Al contrario, i rivestimenti di matrice ceramica B mostrano una diminuzione continua della rugosità con l'aumento del tempo di deposizione, insieme a una riduzione dei picchi e delle valli, delineando una superficie più uniforme per tempi di deposizione maggiori.

In seguito, è stata condotta un'analisi approfondita dei campioni relativi alle mappe di corrente e al potenziale. Queste misurazioni si basano su due approcci tecnici differenti: uno a contatto diretto e l'altro senza contatto. Si è osservato che, sebbene entrambi i metodi mirino a descrivere aspetti simili del campione, i risultati non sono del tutto sovrapponibili. In particolare, le misurazioni del potenziale hanno rivelato contorni delle particelle meno definiti e più sfumati, un aspetto attribuibile alla natura non a contatto della misura stessa. Al contrario, la misura Kelvin ha fornito contorni molto più precisi e nitidi.

Questo ha permesso di concludere che, nonostante le differenze metodologiche, grazie alle proprietà intrinseche dell'argento, caratterizzato da una maggiore conduttività rispetto alla matrice ceramica, è stato possibile identificare e analizzare opportunamente le particelle d'argento.

Un'ulteriore fase dello studio ha riguardato la caratterizzazione approfondita di queste particelle per valutare l'influenza di fattori come il tempo di deposizione e il materiale della matrice ceramica sul rivestimento d'argento. A causa delle limitazioni tecniche della punta kelvin, già evidenziate in precedenza, i dati ottenuti tramite questa modalità sono stati esclusi dall'analisi. Di conseguenza, l'analisi si è concentrata sull'integrazione di due segnali principali misurati con la CAFM: la topografia e la mappa della corrente. Attraverso un'analisi della varianza, è emerso che l'interazione tra il materiale della matrice e il tempo di deposizione ha un'influenza significativa sulla qualità e sull'uniformità del rivestimento in argento. Questo risultato suggerisce che il processo di preparazione del campione, in termini di materiali e tempistiche, è un fattore cruciale per ottenere un rivestimento ottimale.

Per quanto riguarda la percentuale di superficie coperta da particelle d'argento, i campioni con matrice ceramica B mostrano una copertura superiore rispetto a quelli con matrice ceramica A. Inoltre, nei campioni con matrice ceramica B, la copertura aumenta con il prolungarsi del tempo di deposizione, mentre nei campioni con matrice ceramica A si osserva, al contrario, una diminuzione della copertura con l'aumentare del tempo di deposizione.

Infine, lo studio si è concentrato sull'analisi delle curve forza-distanza, con l'obiettivo di valutare i parametri nanomeccanici del rivestimento. Da questa analisi è emerso che tali parametri variano sensibilmente a seconda della localizzazione delle misurazioni, ovvero se effettuate sulla matrice ceramica o sulle particelle d'argento. Questa osservazione non solo è conforme con le precedenti analisi, ma evidenzia anche che le proprietà meccaniche del rivestimento possono essere amplificate incrementando la copertura d'argento. In particolare, l'adesione aumenta leggermente con il tempo di deposizione nei campioni con matrice ceramica A, mentre rimane pressoché invariata per la matrice ceramica B. Gli altri parametri — lavoro dissipato, forza massima e deformazione — diminuiscono con l'aumentare del tempo di deposizione, indipendentemente dalla matrice ceramica. Tuttavia, si osserva che i valori di deformazione e lavoro dissipato sono leggermente superiori nella matrice ceramica A rispetto alla B; al contrario, la forza massima risulta nettamente maggiore per la matrice ceramica B.

Bibliografia

- [1] I. S. R. B. M. P. A. R. N. Tanja I. Radusin, «Antimicrobial nanomaterials for food packaging applications,» *Food and Feed Research*, December 2016.
- [2] Y.-J. B. J.-W. R. Shiv Shankar, «Antibacterial LDPE/GSE/Mel/ZnONP composite film-coated wrapping paper for convenience food packaging application,» *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 29, p. 100629, 2021.
- [3] L.-q. W. X.-c. Z. S.-f. M. Z.-c. Z. Fei-jie Wang, «Study on the barrier properties and antibacterial properties of cellulose-based multilayer coated paperboard used for fast food packaging,» *Food Bioscience*, vol. 46, p. 101398, 2022.
- [4] S. L. W. D. S. H. S. H. C. L. C.-Z. J. K. O. M. E. A. Wentao Zhou, «Nanostructured antifouling coatings for galvanized steel food storage and container surfaces to enhance hygiene and corrosion resistance against bacterial, fungal, and mud contamination,» *Journal of Food Engineering*, vol. 363, p. 111784, 2024.
- [5] A. M. M. M. Z. M. R. O. T. S. M. K. A. M. S. Ilmutdin M. Abdulagatov, «Antibacterial Food Packaging Nanomaterial Based on Atomic Layer Deposition for Long-Term Food Storage,» *Journal of Food Science and Techonology*, vol. 61, p. 596–606, 2024.
- [6] F. M.-B. P. J. N. C. Tamara Bruna, «Silver Nanoparticles and Theri Antibacterial Applications,» *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 22, p. 7202, 2021.
- [7] L. I. Sumi Maria Babu, «Biogenic silver nanoparticle-coated low density polyethylene film with antibacterial and antioxidant properties,» *Journal of Coating Technology and Research*, vol. 21, p. 1409, 2024.
- [8] J. M. L. M. J. O. Antonio Martinez-Abad, «Development and Characterization of Silver-Based Antimicrobial Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) Films for Food-Packaging Applications,» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 60, n. 21, p. 5350, 2012.
- [9] R. R. M. M. S. K. B. G. R. S. Arash Bahrami, «Physico-mechanical and antimicrobial properties of tragacanth/hydroxypropyl methylcellulose/beeswax edible films reinforced with silver nanoparticles,» *Internation Journal of Biological Macromolecules*, vol. 129, p. 1103, 2019.
- [10] «Regolamento (CE) n. 1935/2004 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2004 riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i

prodotti alimentari e che abroga le direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE,» *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea*, vol. L 338, p. 4, 2004.

- [11] S. L. A. R. W. T. M. T. L. C.-Z. Y. M. E. A. S. William DeFlorio, «Recent developments in antimicrobial and antifouling coatings to reduce or prevent contamination and cross-contamination of food contact surfaces by bacteria,» *COMPREHENSIVE REVIEWS IN FOOD SCIENCE AND FOOD SAFETY*, vol. 20, n. 3, p. 3093–3134., 2021.
- [12] R. U. D. J. J. S. P. M. L. G. Nicole Ciacotich, «An electroplated copper–silver alloy as antibacterial coating on stainless steel,» *Surfaces and Coatings Technology*, vol. 345, p. 96, 2018.
- [13] Z. W. S. L. C. D. F. L. Z. C. H. H. Runze Wang, «Green fabrication of antibacterial polymer/silver nanoparticle nanohybrids by dual-spinneret electrospinning,» *RSC Advances*, vol. 5, n. 50, p. 40141, 2015.
- [14] N. C. N. E. L. M. E. S. M. F. C. S. J. E. O. M. P. O. L. S. G. E. O. B. A. S. S. Thiago P.M. Ferreira, «Antimicrobial coatings based on poly(dimethyl siloxane) and silver nanoparticles by solution blow spraying,» *Progress in Organic Coating*, vol. 133, p. 19, 2019.
- [15] N. G. S. M. I. U. A. D. B. Fatima Zivic, *Commercialization of Nanotechnologies—A Case Study*, Springer, 2017.
- [16] X. Y. F. S. B. L. Fuchao Zhan, «Facile in situ synthesis of silver nanoparticles on tannic acid/zein electrospun membranes and their antibacterial, catalytic and antioxidant activities,» *Food Chemistry*, vol. 330, p. 127172, 2020.
- [17] N. d. R. P. P. L. R. d. C. M. d. F. R. B. W. S. d. S. J. P. d. A. F. M. d. S. M. d. S. F. Maria do Livramento Linhares Rodrigues Menezes, «Effect of tannic acid as crosslinking agent on fish skin gelatin-silver nanocomposite film,» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 19, p. 7, 2019.
- [18] S. S. J.-W. R. Yeong-Ju Bang, «In situ synthesis of multi-functional gelatin/resorcinol/silver nanoparticles composite films,» *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 22, p. 100399, 2019.
- [19] D. J. P. K. Ju Hun Lee, «Study on physical and mechanical properties of the biopolymer/silver based active nanocomposite films with antimicrobial activity,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 224, p. 115159, 2019.

- [20] T.-H. K. J. A. K. S. K. J.-M. O. H. J. P. Min Hee Kim, «Kinetic and thermodynamic studies of silver migration from nanocomposites,» *Journal of Food Engineering*, vol. 243, p. 1, 2019.
- [21] R.-Z. W. Y. Y. Z. W. L.-M. H. J.-H. W. G.-H. H. H. H. Song Lin, « Facile and green fabrication of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibrous mats doped with narrowly dispersed silver nanoparticles,» *International Journal of Nanomedicine*, vol. 9, n. 1, p. 3937, 2014.
- [22] M. L. M. S. P. M. E. N. N. T. G. B. M. K. Z. N. T. S. D. M. Lebea N. Nthunya, «Greener Approach To Prepare Electrospun Antibacterial β -Cyclodextrin/Cellulose Acetate Nanofibers for Removal of Bacteria from Water,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, n. 1, p. 153, 2016.
- [23] S. N. K. W. Alexnder Griffith, «Development and Evaluation of Silver Zeolite Antifouling Coatings on Stainless Steel for Food Contact Surfaces,» *Journal of Food Safety*, vol. 35, n. 3, p. 345, 2015.
- [24] C. G. C. S. Lorena Deleanu, «A comparison between 2D and 3D surface parameters for evaluating the quality of surface,» *Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Fascicle V, Technologies in machine building*, vol. 30, n. 1, p. 5, 2012.
- [25] R. Leach, *Optical Measurement of Surface Topography*, Berlin: Springer, 2011.
- [26] A. H. Richard Leach, «A comparison of stylus and optical methods for measuring 2D surface texture,» NPL, Middlesex, 2002.
- [27] W. C. Sanders, *Atomic Force Microscopy Fundamental COnccepts and Laboratory Investigations*, Boca Raton, FL, USA: CRC Press , 2020 .
- [28] B. Voigtländer, *Atomic force microscopy*, Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2019.
- [29] P. W. Peter Eaton, *Atomic force microscopy*, New York: Oxford University Press, 2010.
- [30] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford: Oxford University Press, 2013.
- [31] AntonPaar, *Reference Guide - Tosca Series Atomic Force Microscope*, Austria: Anton Paar, 2022.
- [32] I. O. f. Standardization, *ISO 25178-2:2012 Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface Texture: Areal - Parat 2: Terms, Definitions and Surface Texture Parameter*, Geneva, Switzerland: ISO, 2012.

- [33] I. O. f. Standardization, *ISO 25178-3:2012 Geometrical product specifications (GPS) – Surface texture: Areal – Part 3: Specification operators*, Geneva, Switzerland: ISO, 2012.
- [34] R. Leach, *Characterisation of areal surface texture*, Berlin: Springer, 2013.
- [35] T. C. D. N. Mandikizinoyou Taro, «A methodology to predict the roughness of shot peened surfaces,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 217, p. 65, 2015.
- [36] I. O. f. Standardization, *ISO 16610-21: Linear profile filters: Gaussian filters*, ISO, 2011.
- [37] I. O. f. Standardization, *ISO 16610-22: Linear profile filters: Spline filters*, ISO, 2015.
- [38] I. O. f. Standardization, *ISO 16610-40: Morphological profile filters: Basic concepts*, ISO, 2015.
- [39] I. O. f. Standardization, *ISO 16610-41: Morphological profile filters: Disc and horizontal line-segment filters*, ISO, 2015.
- [40] P. S. A. K. L. O. ,. V. Gentsar, «Optical Properties of Monocrystalline Silicon Nanowires,» *Physics and Chemistry of Solid State*, vol. 22, n. 3, p. 453, 2021.
- [41] V. V. P. B. M. S. R. C. A. K. V. Kulikovsky, «Mechanical properties of amorphous and microcrystalline silicon films,» *Thin Solid Films*, vol. 516, n. 16, p. 5368, 2008.
- [42] T. K. T. M. Tadayoshi Ono, *Reactive Sputter Deposition*, Berlin: Springer, 2008.
- [43] H. B. M. M. C. N. T. L. S. Berg, «Process modeling of reactive sputtering,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 7, p. 1225, 1989.
- [44] R. G. S. J. H. Keller, «Sputtering Process Model of Deposition Rate,» *IBM Journal of Research and Development*, vol. 23, n. 1, p. 24, 1979.
- [45] T. N. S. Berg, «Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes,» *Thin Solid Films*, vol. 476, n. 2, p. 215, 2005.
- [46] D. E. Harrison, «Theory of the Sputtering Process,» *Physical review* , vol. 102, p. 1473, 1956.
- [47] P. Williams, «The sputtering process and sputtered ion emission,» *Surface Science*, vol. 90, n. 2, p. 588, 1979.

- [48] D. N. C. A. Petr Klapetek, «Gwyddion - Force Distance Curve Maps,» 2023 . [Online]. Available: <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-en/curve-maps-fd.html>. [Consultato il giorno ottobre 2024].
- [49] R. L. Grazia Vicario, *Metodi statistici per la sperimentazione*, Bologna : Società Editrice Esculapio, 2011.
- [50] D. C. Montgomery, *Controllo statistico della qualità*, Milano: McGraw-Hill, 2006.
- [51] S.-Y. Sung, L. T. Sin, T.-T. Tee, S.-T. Bee, A. Rahmat, W. Rahman e A.-C. Tan, «Antimicrobial agents for food packaging applications,» *Trends in Food Science & Technology*, pp. 110-123, October 2013.