

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI
DI PADOVA**

Dipartimento di Fisica e Astronomia

Dipartimento di Ingegneria Industriale

**ISTITUTO NAZIONALE
DI FISICA NUCLEARE**

Laboratori Nazionali di Legnaro

Under the Auspice of the TESLA TECHNOLOGY COLLABORATION

TESI DI MASTER
in
“Surface Treatments for Industrial Applications”

**DEPOSIZIONE DI FILM DI ARGENTO SU
SUBSTRATI EDIBILI PER IL MERCATO
ORIENTALE E MEDIO ORIENTALE**

Relatore: Prof. V. Palmieri

Correlatore: Dott. O. Azzolini

Student: Marco Zordan

N. Matr.: 1111607

Academic Year 2014-2015

INDICE

Abstract	iii
1 L'INDIA E L'ARGENTO	1
1.1 Panoramica commerciale asiatica e commercio dell'argento.....	1
1.2 La cucina e la tradizione indiana dei dolcetti d'argento.....	3
1.3 Varakh.....	4
1.4 Proprietà antisettiche dell'argento.....	6
1.5 Argento ionico e nano particelle d'argento	7
2 SPUTTERING	9
2.1 Il processo di sputtering.....	9
2.2 Sputtering a diodo.....	13
2.3 Magnetron sputtering.....	15
2.4 Erosione del target nella configurazione Magnetron Sputtering.....	21
2.5 Problematiche	23
2.5.1 Degassaggio	23
2.5.2 Adesione film-substrato.....	24
2.5.3 Interfaccia film substrato.....	25
2.5.4 Delaminazione.....	26
3 STRUMENTAZIONE UTILIZZATA	27
3.1 Inglobatrice e inglobamento a caldo.....	27
3.2 Lappatrice.....	29
3.3 Microscopio binoculare.....	31
3.4 SEM (Scanning Electron Microscopy)	35
3.5 Profilometro.....	39
4 PARTE SPERIMENTALE	43
4.1 Sistema da vuoto	43
4.2 Prime deposizioni	46
4.2.1 Cambio del target	49
4.3 Deposizione su altri substrati.....	50
4.3.1 Mandorle.....	50
4.3.2 Zollette di zucchero e zucchero bianco	51
4.3.3 Sale.....	52
4.3.4 Pepe e pepe glassato.....	52
4.3.5 Tabacco.....	53
4.3.6 Confetti.....	54

4.3.7 Caramelle.....	55
4.3.8 Carta alimentare.....	55
4.4 Prove di ricopertura del cardamomo.....	57
5 CONCLUSIONI.....	67
Bibliografia.....	69
Indice delle figure.....	71

Abstract

I film sottili sono al giorno d'oggi oggetto di studio e sperimentazione in virtù dei loro numerosi impieghi in ambito industriale. Molteplici sono i campi coinvolti ed interessati alla ricerca di questi nuovi "prodotti" e si cerca di spingere sempre più in alto i livelli prestazionali richiesti dai materiali; si va dal campo ingegneristico a quello chimico e fisico fino a quello che studia la scienza dei materiali che comprende anche il ramo biomedico.

La continua ricerca di nuove proprietà caratteristiche dei diversi film sottili realizzabili su substrati generici è infatti il principio sul quale si sviluppa il lavoro di questa tesi: la realizzazione e lo studio della caratterizzazione di un deposito di argento su substrati edibili per il mercato orientale e medio orientale.

Si adopera uno dei processi più semplici e versatili per la realizzazione di film sottili cioè il sistema magnetron sputtering che risulta inoltre veloce ed adattabile alle condizioni di lavoro richieste.

Lo svolgimento sperimentale della tesi ha rivelato inoltre durante la fase di deposizione con il sistema di sputtering alcuni aspetti che influenzano la stabilità del processo stesso, aspetti che riguardano la fase di pre-sputtering sul materiale sorgente impiegato.

È stato analizzato l'aspetto qualitativo di adesione dei depositi sui diversi campioni edibili, analisi che hanno rivelato delle marcate differenze tra i film sottili realizzati.

Con questo lavoro di tesi, dopo aver delineato le proprietà antibatteriche dell'argento, il loro utilizzo nella preparazione dei cibi in Oriente e le caratteristiche della tecnica di sputtering (in particolare quella di magnetron sputtering), ho fornito una descrizione dettagliata dei processi effettuati su diversi substrati edibili, con particolare attenzione a quelli effettuati sul cardamomo, al fine di ottenere delle deposizioni ripetibili, ovvero avere il controllo dei parametri coinvolti nel processo, e determinare con precisione il rate di deposizione, in modo da poter conoscere con sufficiente accuratezza lo spessore di film depositato.

L'India e l'argento

1.1 Panoramica commerciale asiatica su cibi ricoperti di oro e argento

L'economia dell'India è una delle maggiori al mondo, decima per prodotto interno lordo nominale, terza secondo la teoria della parità dei poteri di acquisto (PPP), e una delle maggiormente in crescita. È costituita da elementi intensamente diversificati, che spaziano dall'agricoltura di sussistenza ai settori industriali più avanzati. I settori trainanti, in particolare nell'esportazione, sono comunque quelli dei servizi e il terziario avanzato, anche se due terzi della popolazione indiana ricava ancora il proprio reddito direttamente o indirettamente dall'agricoltura.

Il Paese, pur essendo membro effettivo del WTO dal 1995, non si è ancora completamente integrato nel sistema multilaterale degli scambi e continua ad avvalersi di logiche protezionistiche nelle strategie di politica industriale in un ampio numero di settori.

L'introduzione di barriere all'importazione, spesso giustificata con ragioni di sicurezza nazionale, ha la finalità principale di incentivare e promuovere lo sviluppo della emergente industria nazionale. In molti casi, la permanenza di ostacoli commerciali è determinata da motivazioni di carattere religioso (come nel caso delle barriere all'importazione di carni suine processate). Sul piano delle politiche daziarie, le elevate tariffe doganali rimangono un problema particolarmente gravoso per l'accesso di molti prodotti italiani al mercato indiano, in particolare per i vini e liquori e per il segmento dei beni di alta gamma, soggetto, tra l'altro, ad un complicato meccanismo di dazi "a cascata", che fa lievitare i dazi fino al 30% - 40%, costringendo i produttori italiani ad applicare prezzi mediamente più elevati rispetto alle altre piazze internazionali. In prospettiva l'Accordo di Libero Scambio in corso di negoziato con l'Unione europea potrebbe rappresentare il quadro ideale per un progressivo abbattimento delle tariffe doganali applicate.

L'India importa circa 1244 tonnellate di argento, e ogni anno ne produce circa 25.500 tonnellate (dati Silver Institute), ovvero 2125 tonnellate al mese. Ad Ottobre 2014 l'India ha assorbito il 58.54%

di tutto l'argento estratto da miniera nonostante lo stock di argento accumulato sopra la terra sia minimo (l'argento, infatti, ha un uso industriale molto forte ed è difficile e anti economico recuperarlo, quindi semplicemente si consuma e viene buttato in discarica magari legato insieme ad altri elementi chimici). Secondo Bullion Bulletin la domanda totale d'argento in India è stata forte negli ultimi anni, 3.381 tonnellate nel 2010, 5.519 tonnellate nel 2011, 3.890 tonnellate nel 2012 e 5.822 nel 2013. A maggio 2015 le importazioni raggiunsero le 1524 tonnellate. Il ritmo d'importazione di argento annualizzato per il 2015, da parte dell'India, ci evidenzia un aumento del 44% rispetto all'anno precedente e se questi ritmi fossero esattamente rispettati, entro la fine del 2015, l'India avrà acquisito il 37 % di tutta l'estrazione globale di argento di 1 anno.

Nella figura seguente si possono vedere le importazioni e le esportazioni di argento dell'India negli ultimi anni.



Fig. 1.1 – Commercio indiano dell'argento

1.2 La cucina e la tradizione indiana dei dolci argentati

La cucina indiana è varia come l'India. Essa utilizza numerosi ingredienti, possiede una vasta gamma di stili di preparazione degli alimenti, tecniche di cottura e presentazione dei piatti.

L'India è nota per il suo amore per il cibo e per le spezie, che svolgono un ruolo importante nella vita quotidiana, così come nelle feste. La cucina indiana varia da regione a regione, riflettendo le svariate etnie presenti nel paese. In generale, la cucina indiana può essere suddivisa in cinque categorie: cucina dell'India settentrionale, cucina del sud, cucina orientale, cucina occidentale e cucina nord-orientale.

Nonostante questa diversità, emergono alcuni tratti unificanti. L'uso delle spezie è parte integrante di talune preparazioni alimentari, ed esse sono utilizzate per esaltare il sapore di un piatto e creare sapori e profumi unici.

Ogni anno più di 13 tonnellate d'argento puro sono trasformate nella sottile lamina commestibile aggiunta ai dolci come decorazione. Un tipico dolce indiano è il Barfi (rappresentato in figura 1.2), dove nella sua versione più tipica è avvolto in un sottile foglietto argentato (varakh) di pochi micrometri, che, oltre ad avere uno scopo decorativo, è anche commestibile.



Fig. 1.2 – Il dolce indiano Barfi ricoperto d'argento

La foglia di argento, o varakh, come è generalmente noto in India, è un pan di argento purissimo usato per guarnire dolci indiani. Esso è usato in numerosi templi e in molte religioni è segno di buon auspicio.

1.3 Varakh

La maggior parte del varakh (rappresentato in figura 1.3) prodotto in India viene dal nord dell'India.

Dopo aver selezionato, sulla base della morbidezza della pelle, un gran numero di animali giovani (ovini, caprini, bovini), si mette a bagno per 10-15 giorni la pelle di questi animali. Questo processo è noto come depilazione. Viene poi staccato lo strato epidermico sotto la pelle esterna, chiamata *jhilli*, e immerso in una soluzione chimica per circa 30 minuti con lo scopo di ammorbidirlo. Viene poi lasciato ad asciugare su tavole di legno. Lo strato essiccato di pelle viene poi tagliato in pezzi che misurano circa 19 x 15 cm, trasformato in sacchetti, chiamati *auzaar*, e accatastati in libretti. Dei sottili strati di argento vengono poi collocati all'interno di questi sacchetti che vengono poi martellati per tre ore fino a quando non si ha una lamina di argento di qualche micrometro di spessore.

Per fare un solo libretto di 171 fogli, vengono utilizzate le budella di 3 mucche e la resa per libro è di circa 160 lamine d'argento.



Fig. 1.3 - Varakh

Questi fogli d'argento sono tradizionalmente molto popolari per la decorazione di dolci, di pasticcini e tanti altri piatti soprattutto in occasioni speciali. Oltre ad essere un alimento decorativi, le foglie argentate sono usate anche per la loro funzione medicinale.

Le lamine d'argento sono stati utilizzati per secoli per guarnire e abbellire diversi prodotti alimentari, soprattutto caramelle e dolci. Inoltre vengono utilizzati in vari deodoranti per bocca, negli affettati, nei datteri secchi, nei semi di anice, nel cardamomo e nel tabacco da masticare per aggiungere un tocco di regalità e bellezza. Sono ampiamente utilizzate in panifici e pasticcerie per torte, gelati, cioccolatini, biscotti ecc. Sono anche usate in bevande aromatizzate.

Dall'antichità, l'argento è considerato un buon digestivo e trova applicazione in farmaci omeopatici, in particolare nella tradizione cinese e nei sistemi medicinali indiani. Infatti l'argento può rafforzare il cervello e il cuore. Oltre a questo, aiuta ad alleviare la tensione mentale e a raggiungere il perfetto equilibrio tra mente e corpo. Le foglie argentate sono anche utilizzate per arrestare la carie. L'argento è stato tradizionalmente considerato un ingrediente importante nella cura della salute e prodotti di bellezza. Infatti, è anche utilizzato in cosmetica e in altri prodotti di bellezza come chyawanprash & ayurvedico a base di erbe.

Le foglie argentate (rappresentate in figura 1.4) sono utilizzate anche per decorare frutta e frutta secca, in particolare in cerimonie di matrimonio e come regali in occasioni speciali, in particolare su Diwali & "Idquo, la festa della luce che simboleggia la purezza e la divinità.



Fig. 1.4 – Le foglie di argento varakh

1.4 Proprietà antisettiche dell'argento

L'argento è un potente antibiotico naturale usato per migliaia d'anni.

Le proprietà mediche dell'argento erano già conosciute ai tempi dell'antica Grecia. Si era notato che nelle famiglie in cui si mangiava utilizzando utensili in argento ci si ammalava meno e le infezioni erano rare. Questa conoscenza si è tramandata in tutte le grandi corti di re, imperatori, zar e sultani. L'uso prolungato per tutta la vita di stoviglie e posate d'argento per contenere i cibi causava la dispersione di piccole quantità del metallo nei cibi stessi, la cui ingestione causava la caratteristica tinta bluastra del sangue delle famiglie nobiliari, fenomeno conosciuto come "argiriasi". La comune gente dal sangue rosso, invece, mangiava da piatti in terracotta utilizzando utensili in ferro e si ammalava spesso, mentre i reali non erano soggetti a malattie infettive, addirittura fin dal concepimento.

Nei primi anni della ricerca microbiologica in campo medico furono dimostrate le sue proprietà antibatteriche, antimicotiche e antinfiammatorie. L'argento, infatti, ha proprietà antibatteriche molto potenti: basta la presenza di una piccola parte di argento in una soluzione per avere un'efficace azione antimicrobica. Gli ioni d'argento, infatti, reagiscono e si legano con gli enzimi della cellula del microbo, inibendone l'attività e portandoli rapidamente alla totale estinzione.

Un antibiotico può uccidere, più o meno, una dozzina di organismi nocivi, mentre l'argento ne uccide centinaia se non migliaia e non sviluppa resistenza. Inoltre l'argento è praticamente atossico. Nessun organismo in grado di causare malattie (batteri, virus e funghi) può vivere più di qualche minuto in presenza di una traccia, seppur minuscola, di argento. Esso può stimolare la ricrescita di tessuti danneggiati, essere utilissimo nelle ustioni anche di grado elevato e stimolare la ripresa del sistema immunitario delle persone anziane. Qualsiasi varietà di germi patogeni resistenti agli antibiotici è eliminata dall'argento.

Per questi motivi l'argento è utilizzato in vari campi. Ad esempio in Canada, Svizzera ed USA i medici utilizzano vari tipi di argento per curare molteplici infezioni, negli USA l'argento è usato nella chirurgia delle ossa, i naturopati e omeopati usano l'argento colloidale per il 70% degli ustionati gravi. Inoltre in Svizzera i biochimici stanno studiando le capacità dell'argento di interrompere la replicazione delle cellule HIV (AIDS) nei vari stadi, la NASA utilizza un sistema di purificazione dell'acqua con argento sugli Space Shuttle. L'argento è utilizzato anche da compagnie aeree quali Air France, Alitalia, British Airways, Canadian Pacific, Japan Air Lines, KLM, Lufthansa, Olympic, Pan

Amaro Svedese, SAS e Swissair che lo utilizzano nei filtri d'acqua per circoscrivere le infezioni batteriche. Aziende giapponesi usano l'argento per rimuovere ossido cianidrico e nitrico dall'aria. Per le sue caratteristiche di alta atossicità, viene anche impiegato in medicina per gli strumenti chirurgici e gli inserti ortopedici. Sia l'argento che l'oro sono utilizzati nella preparazione di alcuni cibi. Ad esempio, i dolci, legati alla celebrazione del Ramadan, a base di latte di bufala concentrato (khoya), zucchero e spezie sono spesso decorati con fogli di oro o argento e nelle migliori pasticcerie della Old Delhi si trovano dolci al latte in foglia d'argento (barfi). Grazie alle sue proprietà antibatteriche, fungicide, igienizzanti e di conduzione di calore ed elettricità viene inoltre utilizzato nel settore tessile, di abbigliamento sportivo e calzature, per pannelli antibatterici per bagni e cucine, per computer, spazzolini da denti, additivi alimentari.

Per l'uso terapeutico è indispensabile tener conto di:

- Dimensione delle particelle;
- Area della superficie delle particelle;
- Concentrazione delle particelle.

La dimensione delle particelle controlla l'area della superficie e di conseguenza l'efficacia della sospensione di argento. L'area della superficie delle particelle è la proprietà che determina la sua efficacia.

La concentrazione del metallo in parti per milione (ppm) esprime il peso del metallo nei confronti del liquido nel quale esso è sospeso. La concentrazione delle particelle può essere un parametro di misura molto ingannevole quando si confrontano prodotti di argento, dal momento che grandi particelle possono avere un'alta concentrazione di metallo (ppm), ma una bassa area di superficie delle particelle.

1.5 Argento ionico e nano particelle di argento

L'argento ionico non è lo stesso dell'argento metallico, dell'argento in particelle o dell'argento colloidale.

L'argento covalente viene prodotto per elettrolisi. Le soluzioni di argento covalente possono contenere in parte nano particelle di argento (argento colloidale). Nella sua forma ionica (Ag^+), l'argento è altamente reattivo con altri elementi, e si combina subito con anioni per formare sali di argento. Nel corpo umano il cloro è l'anione prevalente. Gli ioni argento si combinano istantaneamente con il cloro per formare il composto insolubile cloruro d'argento che possiede "biodisponibilità zero" e non ha alcun beneficio riconosciuto.

Uno ione di argento è un atomo mancante dell'elettrone orbitale più periferico ed è questa caratteristica che fornisce alla materia le sue proprietà. Togliendo un elettrone da un atomo di argento, si ottiene l'argento ionico. Lo ione argento a valenza positiva (Ag^+) e l'anione cloro a valenza negativa (Cl^-) sono fortemente attratti e formano il sale argento cloruro (AgCl) stabile e insolubile.

Praticamente tutti gli atomi di argento e di cloro presenti nel corpo si combinano tra loro. Se invece l'argento è presente nell'organismo in forma di particelle, queste rimarranno le uniche attive per esplicare la loro azione.

L'argento colloidale è ottenuto con tecniche sottoposte a rigido segreto industriale che lo trasformano in nano particelle dotate di amplissima superficie attiva. Dati rilevabili dal Colloidal Sciences Laboratory (USA) riportano un'efficacia, per l'argento in nano particelle, di più di 5000 volte superiore a quella dell'argento ionico. La concentrazione attiva ottimale è di 10 ppm (parti per milione o mg/L). Concentrazioni eccessive sono inutili per la tendenza a perdere lo stato colloidale e potenzialmente rischiose per le dosi troppo elevate.

Sputtering

2.1 Il processo di sputtering

Lo sputtering è un processo (rappresentato in figura 2.1) in cui atomi di un materiale sono emessi dalla superficie di un solido per effetto del bombardamento di particelle energetiche, tipicamente ioni positivi di un gas inerte.

Sarà quindi necessario innescare e sostenere la scarica ottenendo un plasma con particelle cariche. Questi fenomeni dipendono fortemente dall'energia cinetica delle particelle incidenti; quando essa supera l'energia di legame degli atomi del solido, si manifestano fenomeni di cambiamento della struttura reticolare del materiale bersagliato, denominato target, processi di riarrangiamento delle posizioni reticolari e di danneggiamento della superficie. Ad energie più elevate di $4H$, dove H rappresenta il calore di sublimazione del materiale bersagliato, si assiste ad un forte aumento degli atomi espulsi dalla superficie del solido, cioè ad un processo di sputtering.

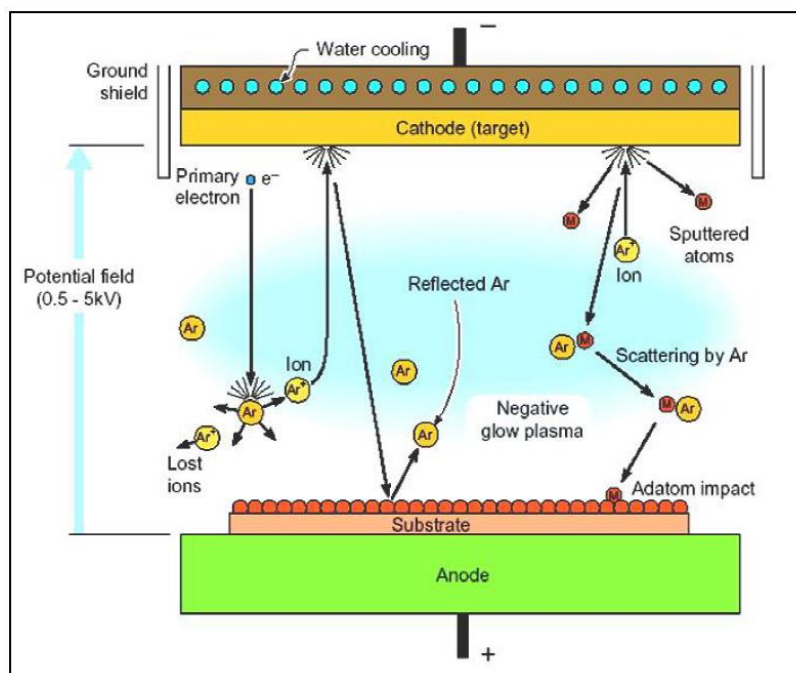


Fig. 2.1 - Processi che avvengono tra due elettrodi a seguito della formazione di una scarica a bagliore

Il bombardamento di ioni sulla superficie causa anche emissione di elettroni secondari, attraverso due meccanismi (come mostrato in figura 2.2):

1. Gli ioni una volta giunti in prossimità della superficie vengono neutralizzati da elettroni emessi per effetto di campo; l'energia rilasciata può essere trasferita agli elettroni reticolari attraverso processi non radiativi di tipo Auger e causare l'emissione di elettroni secondari.
2. Quando gli ioni incidenti raggiungono una certa velocità possono causare emissione cinetica di elettroni secondari che si sovrappone a quella di tipo Auger.

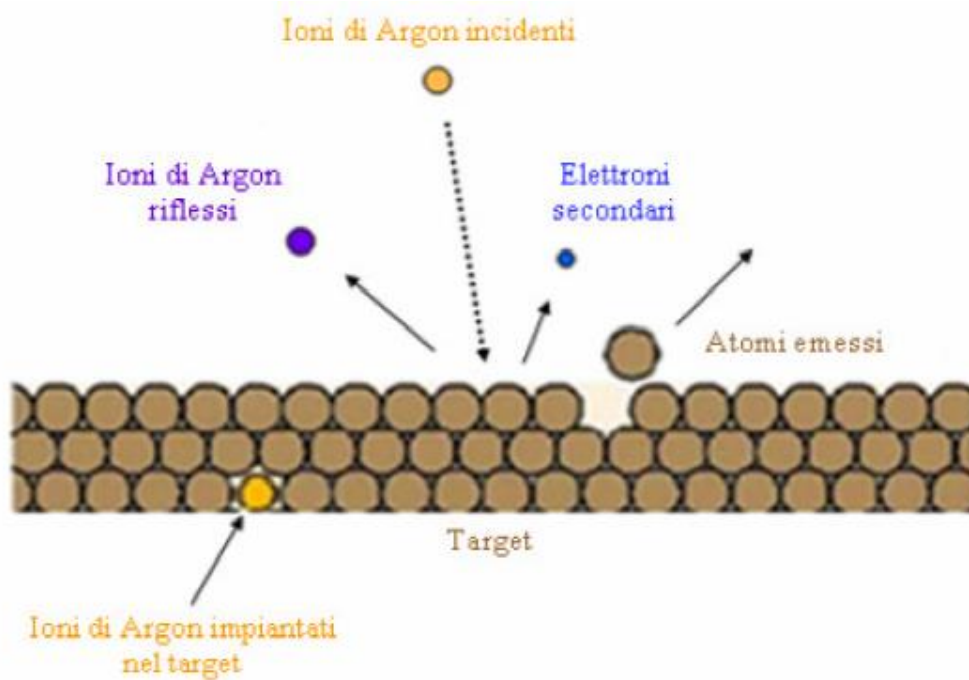


Fig. 2.2 - Meccanismo di Sputtering: gli ioni positivi di Argon che vengono accelerati verso la superficie del target possono provocare emissione di atomi e di elettroni secondari, ma possono anche impiantarsi o essere riflessi

L'emissione di elettroni secondari è fondamentale per il sostentamento della scarica nel caso gli ioni energetici per lo sputtering siano generati attraverso un plasma.

Un parametro fondamentale è rappresentato dall'efficienza o resa di sputtering definita come il rapporto:

$$SY = \frac{n^{\circ} \text{ particelle emesse dal target}}{\text{ione incidente}}$$

e rappresenta la velocità di erosione del target. Il suo valore, indice fondamentale della fattibilità del processo di deposizione, dipende dall'energia degli ioni incidenti (la resa di sputtering aumenta con l'energia degli ioni fino a raggiungere un valore di saturazione attorno a 10 KeV, poi un ulteriore incremento di energia diminuisce lo yield a causa della comparsa di fenomeni di impianto ionico. È da notare inoltre che esiste un valore di soglia al di sotto del quale non è possibile effettuare sputtering), dall'angolo di incidenza degli ioni (una traiettoria obliqua rispetto al materiale sorgente è più propensa a liberare atomi per la deposizione del film), dalla massa degli ioni, dalla corrente ionica per unità di superficie, dalla struttura cristallina della superficie del target. Inoltre, i gas nobili e inerti non hanno la tendenza a catturare elettroni liberi per completare la shell più esterna, quindi non li sottraggono ai processi di ionizzazione per urto.

La massa delle particelle di collisione in gioco è molto importante in quanto da essa dipende l'energia e quindi il momento cinetico trasferibile. Per la legge di conservazione dell'energia e dei momenti trasferiti, l'energia E_t trasferita dalla collisione fisica tra atomi è data da:

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4M_t M_i \cos^2 \theta}{(M_t + M_i)^2}$$

Dove:

E = energia;

M = massa;

i = particella incidente;

t = particella del target;

θ = angolo di incidenza tra la direzione della particella incidente e l'asse che unisce due atomi adiacenti del target.

Se la massa dello ione incidente è inferiore rispetto a quella dell'atomo del target, lo ione potrà essere riflesso; se invece la massa dello ione è maggiore di quella dell'atomo del target, entrambi abbandoneranno il punto di collisione dirigendosi verso la parte interna del target.

Un altro parametro fondamentale è l'efficienza di sputtering in funzione dell'angolo. Esso aumenta fino ad un massimo per poi decrescere rapidamente a causa della riflessione degli ioni stessi per incidenze prossime a zero gradi.

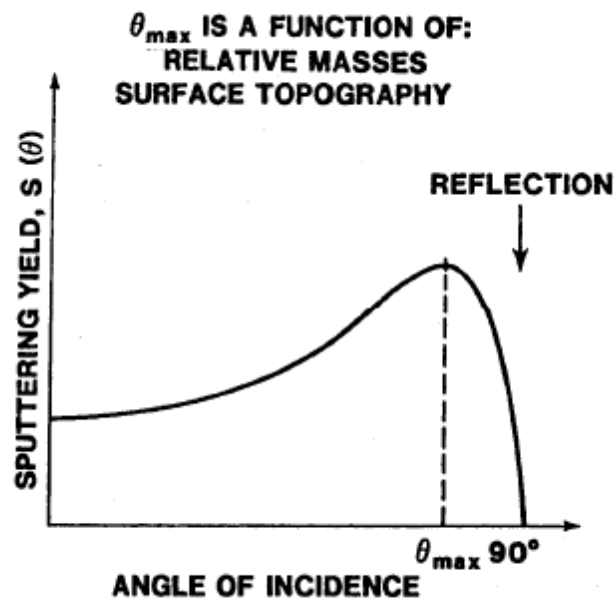


Fig. 2.3 – Efficienza di sputtering in funzione dell'angolo

La particolarità che distingue la tecnica di sputtering dalle altre tecniche di deposizione, sta nel fatto che il materiale con cui è realizzato il target passi alla fase gassosa attraverso un processo fisico, anziché termico o chimico. Per tale motivo si parla di PVD (*Physical Vapour Deposition*).

Diversi parametri influenzano la fase di deposizione di film sottili attraverso la tecnica di sputtering determinando la qualità del processo. Essi sono:

- La potenza (tensione e corrente) applicata agli elettrodi per la creazione del plasma;
- La pressione del gas di processo;
- La temperatura e polarizzazione del substrato;
- La distanza target-substrato.

Il problema fondamentale nell'implementare un sistema da sputtering è la disponibilità di una sorgente di ioni uniforme ed abbondante al di sopra della superficie del target, e una scarica a bagliore in bassa pressione è essenzialmente uno dei sistemi più efficaci per fare questo.

Un'ampia gamma di geometrie è stata sviluppata nel tentativo di:

- Aumentare il numero di ioni e quindi la velocità di deposizione;

- Aumentare l'area utilizzabile del target;
- Ridurre il riscaldamento del substrato da parte del target;
- Abbassare la pressione di lavoro;
- Facilitare la deposizione su substrati dalle forme particolari.

2.2 Sputtering a diodo

Questa tecnica, detta anche sputtering catodico o sputtering DC, è costituita da una coppia di elettrodi metallici paralleli. Il target metallico è ubicato sulla sommità del catodo, il quale è connesso al terminale negativo dell'alimentatore, mentre il substrato è ad esso affacciato per favorire la deposizione del film sottile. L'anodo è collegato elettricamente a terra, unitamente alle pareti della camera di sputtering.

Una volta raggiunti i livelli di vuoto desiderati, viene introdotto il gas di processo (ad esempio Argon) nella camera di sputtering; tale gas costituisce il mezzo attraverso il quale la scarica viene innescata e sostenuta. Gli ioni positivi di Argon, ottenuti per ionizzazione, bombardano il catodo e rilasceranno atomi neutri del target, i quali attraverseranno la regione di scarica e si depositeranno sulla superficie del substrato. Dal target saranno anche rilasciati elettroni secondari, ioni negativi, raggi X e fotoni.

Di fondamentale importanza è saper individuare un range di pressioni nel quale poter lavorare efficacemente in termini di deposizione del particolato sul substrato: per pressioni troppo basse infatti non si ha un sufficiente tasso di ionizzazione che permetta l'autosostentamento della scarica mentre per pressioni relativamente elevate l'eccessiva presenza delle particelle presenti nella camera produce l'effetto contrario ostacolando la deposizione degli adatomia a causa dell'eccessivo numero di collisioni.

L'ammontare del materiale depositato su una determinata area di substrato può essere così quantificato:

$$W \approx \frac{k_1 W_0}{p \cdot d}$$

E il rate di sputtering (tasso di deposizione):

$$R = \frac{W}{t}$$

Dove:

k_1 = una costante;

W_0 = ammontare delle particelle rimosse dal catodo per unità di area;

p = pressione del gas di processo;

d = distanza tra gli elettrodi;

W = densità del film realizzato;

t = sputtering time.

Inoltre W_0 è dato da:

$$W_0 = \left(\frac{j_+}{e} \right) \cdot S \cdot t \cdot \left(\frac{A}{N} \right)$$

Dove

j_+ = densità di corrente ionica al catodo;

e = carica elettronica;

S = efficienza di sputtering;

A = peso atomico del materiale target;

N = numero di Avogadro;

t = sputtered time.

Assumendo che la corrente ionica è circa uguale alla corrente di scarica I_s e l'efficienza di sputtering (yield) è proporzionale alla tensione di scarica V_s , l'ammontare del materiale depositato diventa:

$$\frac{V_s I_s t}{p \cdot d}$$

Quindi l'ammontare delle particelle depositate è direttamente proporzionale a $V_s \cdot I_s \cdot t$.

Il tasso di deposizione nei processi di sputtering è strettamente legato alla pressione di esercizio:

- Alle basse pressioni (<10 mTorr) il cammino libero medio degli elettroni tra due collisioni successive è elevato, l'efficienza di ionizzazione è bassa e la scarica tende ad estinguersi; si hanno pertanto bassi valori del rate di deposizione;
- Alle alte pressioni il cammino libero medio degli elettroni è basso, aumentano gli eventi di ionizzazione e cresce il valore della corrente di scarica. Gli atomi rilasciati dal target risentono di frequenti collisioni, portando ad una riduzione del tasso di deposizione.

Si può osservare sperimentalmente che fissate la pressione e la tensione di alimentazione, il tasso di deposizione è direttamente proporzionale alla potenza applicata e inversamente proporzionale alla distanza tra gli elettrodi.

Tuttavia i processi di Sputtering DC costituiscono una soluzione non utilizzata in ambito produttivo, a causa dei bassi tassi di deposizione (dell'ordine di qualche centinaio di Å/min per molti metalli).

Un vantaggio dell'uso della tecnica DC a diodo è che si ha una formazione uniforme di plasma sopra il materiale sorgente che favorisce una sublimazione omogenea del target. Essa però, non consente alti tassi di deposizione, e per questo si può impiegare un sistema magnetron per ovviare a questo problema.

2.3 Magnetron sputtering

Lo Sputtering a diodo non è molto efficiente, poiché gli elettroni effettuano un numero limitato di fenomeni di ionizzazione per urto prima di essere assorbiti dall'anodo. La tecnica del Magnetron Sputtering, descritta in figura 2.4, costituisce la variante al processo di Sputtering DC più largamente utilizzata e prevede la possibilità di allungare, per mezzo di un campo magnetico, il tempo e il tragitto percorso dall'elettrone prima che esso collida con l'anodo o con le pareti della camera. Si tratterà pertanto di creare un'opportuna configurazione di campo magnetico che agisca in prossimità del catodo, in modo tale da aumentare l'efficienza di ionizzazione degli elettroni.

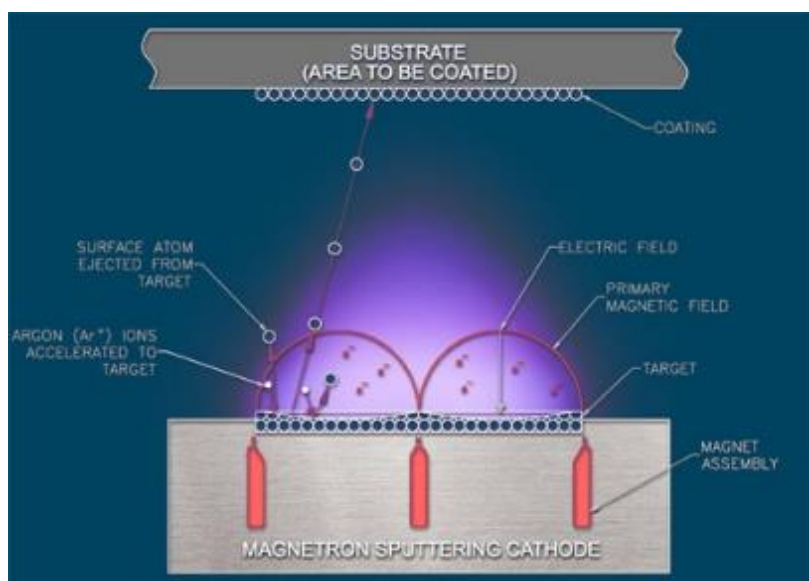


Fig. 2.4 – Tecnica del magnetron sputtering

Se il campo magnetico è applicato parallelamente alla superficie del target, gli elettroni subiscono una deflessione ad opera della forza di Lorentz (proporzionale alla carica dell'elettrone, il campo di induzione B e la velocità ortogonale a questo dell'elettrone) e sono costretti a descrivere traiettorie a spirale attorno alle linee di campo (in presenza di un campo elettrico il moto risultante dell'elettrone sarà quindi una cicloide). Gli elettroni rimarranno perciò intrappolati all'interno di una zona prossima alla superficie del target per effetto della cosiddetta trappola magnetica.

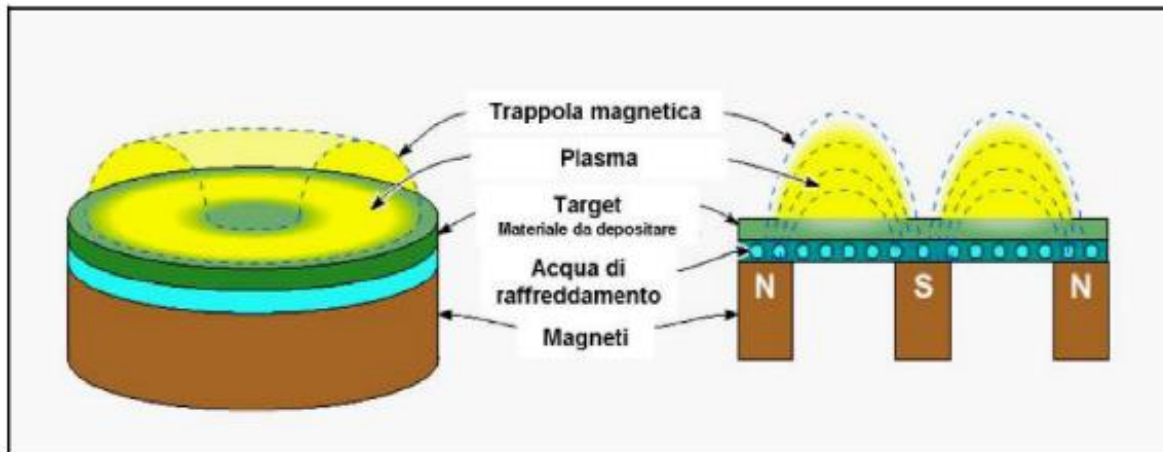


Fig. 2.5 – Disposizione del target e dei magneti in un sistema magnetron sputtering

La maggiore attività energetica a livello atomico determina un inevitabile innalzamento della temperatura del catodo richiedendo dunque un apposito sistema di raffreddamento dei magneti disposti sotto il catodo, anche nell'ottica di un possibile superamento della temperatura di Curie che renderebbe inefficace i magneti.

L'effetto netto dell'applicazione di un campo magnetico è quello di effettuare lo sputtering a pressioni più basse o, analogamente, di ottenere correnti più elevate (e quindi deposition rate maggiori) a parità di pressione rispetto ad un sistema a diodo.

Di fondamentale importanza nel processo di sputtering è il ruolo degli elettroni secondari: questi non vengono liberati istantaneamente al bombardamento degli ioni sul target ma successivamente aumentando il numero di collisioni.

La densità di corrente J al bersaglio (target) risulta non uniforme dovuta proprio alla configurazione di campo: la maggiore densità di corrente si ha dove il campo magnetico è parallelo al target, poiché gli elettroni riescono a seguire le linee di campo mentre si allontanano dal target, diversamente dagli elettroni che vengono emessi dalla superficie nella zona dove le linee di campo sono quasi ortogonali alla superficie stessa che non sono intrappolati ma vengono accelerati.

Dunque con questa tipologia di processo si riescono a superare limitazioni quali:

- Bassa velocità di deposizione;
- Limitata efficienza di ionizzazione del plasma;
- Elevato surriscaldamento del substrato;
- Difficoltà di depositare film densi e con bassa concentrazione difettuale.

La configurazione DC con sistema magnetron rappresenta dunque una delle tecniche più utilizzate in termini di produzione industriale di film sottili.

È possibile disegnare sistemi di magnetron sputtering virtualmente di qualsiasi geometria, ma i più utilizzati sono magnetron planari di forma circolare oppure magnetron cilindrici; per il lavoro di questa tesi è stato impiegato un magnetron planare da 2 pollici.

Diverse configurazioni Magnetron sono state studiate ed utilizzate. La configurazione a Magnetron planare prevede un'opportuna disposizione di magneti permanenti alla base del target, i quali ad esempio individuano una corona circolare o ellittica, all'interno della quale vengono disposti uno o più magneti, detti magneti centrali.

Quando le linee di B del magnete centrale (o dei magneti centrali) si richiudono sui magneti esterni, si ha una configurazione detta "Magnetron bilanciata" (vedi figura 2.6), altrimenti si parla di configurazioni "Magnetron sbilanciate".

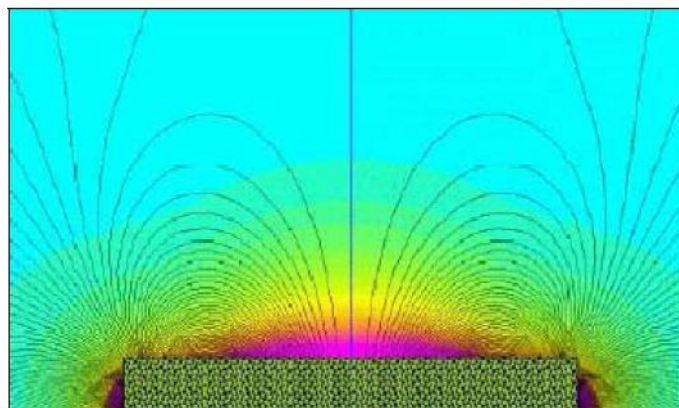


Fig. 2.6 - Distribuzione delle linee di campo magnetico per un sistema Magnetron bilanciato

Tuttavia un confinamento eccessivo del plasma in corrispondenza della superficie catodica può essere controproducente qualora la concentrazione di plasma nella zona anodica sia

particolarmente bassa. Tale problema può essere risolto per mezzo di un potenziamento localizzato del campo magnetico alle estremità del target, agendo sui magneti costituenti la corona circolare e facendo in modo che un maggior numero di elettroni secondari possa sfuggire dalla trappola magnetica.

Questa particolare configurazione è detta Magnetron Sputtering planare sbilanciato di tipo II, ed è rappresentata in figura 2.7.

In sostanza, questa tecnica di potenziamento è caratterizzata da una densità di corrente al substrato dell'ordine dei 10 mA/cm^2 , un ordine di grandezza più elevato rispetto ai valori relativi alla configurazione Magnetron bilanciata. Inoltre i valori della densità di plasma al substrato cresceranno da $10^6 \div 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (configurazione bilanciata) a $10^8 \div 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

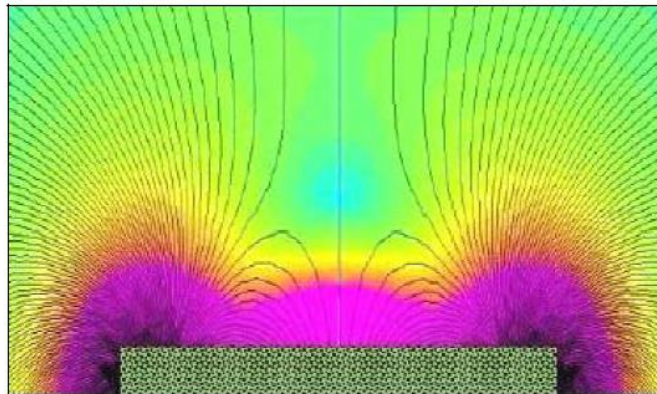


Fig. 2.7 - Distribuzione delle linee di campo magnetico per un sistema Magnetron sbilanciato di tipo II

In alternativa è possibile provvedere al potenziamento del magnete centrale, ottenendo di conseguenza una minore circolazione di corrente ionica ed elettronica; la configurazione che si ottiene è detta Magnetron Sputtering planare sbilanciato di tipo I (rappresentata in figura 2.8). Questa configurazione ha il pregio di ridurre il bombardamento del substrato, favorendo la deposizione su materiali delicati come quelli polimerici.

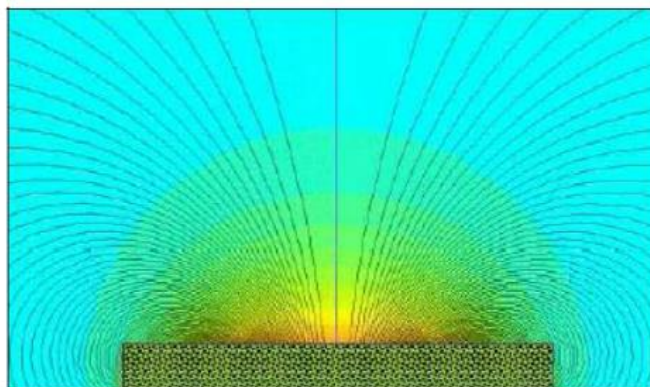


Fig. 2.8 - Distribuzione delle linee di campo magnetico per un sistema Magnetron sbilanciato di tipo I

Esistono anche sistemi che utilizzano magnetron multipli; se in questi sistemi i magneti adiacenti hanno polarità identiche, si ottiene una configurazione *mirrored* (rappresentata in figura 2.9), con effetti analoghi a quelli ottenibili con una configurazione sbilanciata di tipo I.

Se i magneti adiacenti risultano avere polarità opposte si ha invece una configurazione *CFUBMS* (*Close Field Unbalanced Magnetron Sputtering*), nella quale la superficie su cui effettuare il deposito viene letteralmente investita dalle linee di campo e l'efficienza aumenta all'aumentare della distanza tra target e substrato (come mostrato in figura 2.10).

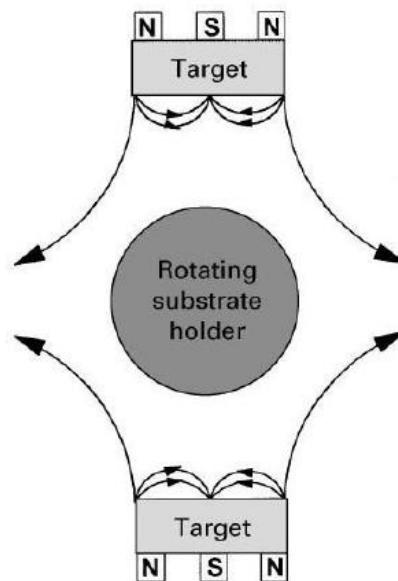


Fig. 2.9 – Rappresentazione di un sistema a magnetron multiplo in configurazione mirrored visto dall'alto

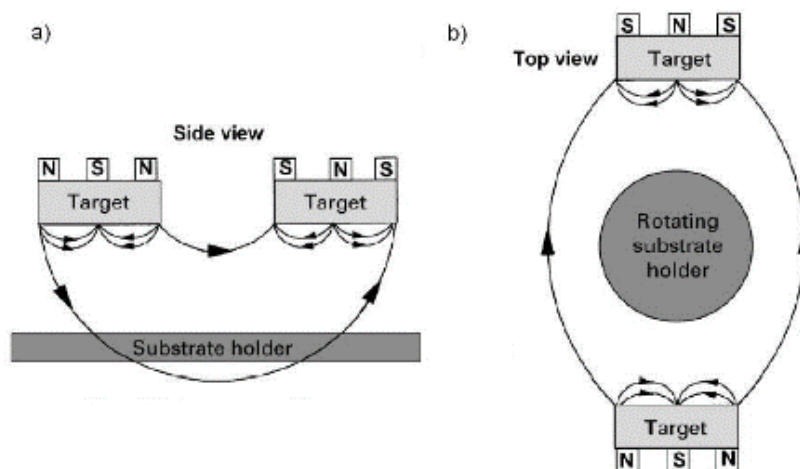


Fig. 2.10 – Rappresentazione di un sistema a magnetron multiplo in configurazione CFUBMS

Le più comuni sorgenti magnetiche (rappresentate in figura 2.9) sono costituite da:

- Magnetron planare dove il percorso dell'erosione del target ha un andamento circolare chiuso;
- Magnetron su catodo cavo semplice (post) o cilindrico dove una flangia esposta al terminale del potenziale negativo può essere usata per il contenimento degli elettroni che sarebbero persi elettrostaticamente dal catodo. Il tipo cilindrico è utile per rivestimenti tridimensionali di superfici in quanto il flusso proviene da ogni direzione;
- Configurazione S-gun che previene la “scomparsa dell'effetto anodico” tipica nelle deposizioni di metalli puri su anodi schermati;
- Magnetron emisferico utilizzato per depositi su substrati emisferici;
- Magnetron conico utilizzato per realizzare flussi ad elevata dispersione per depositi di vaste aree.

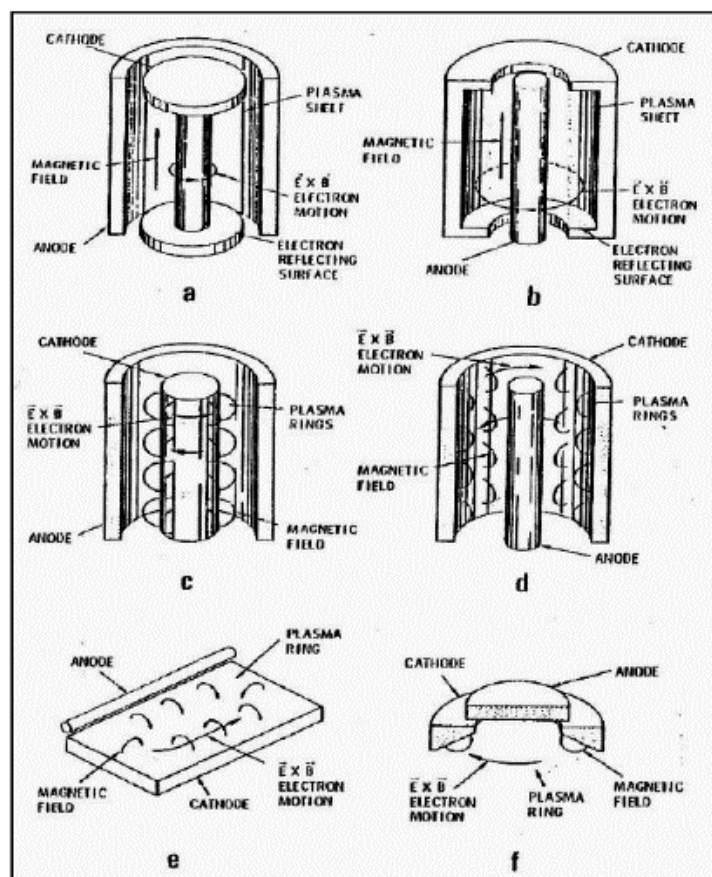


Figura 2.11 - Schema delle principali sorgenti per magnetron sputtering: *a* e *c* sono post-magnetron cilindrici; *b* e *d* sono hollow-magnetron cilindrici; *e* è un magnetron planare *f* è chiamato s-gun

Uno svantaggio del sistema magnetron planare (il più comune) è che il plasma risulta non uniforme sulla superficie del target perciò la deposizione del film dipende dalla posizione del substrato rispetto al target stesso; ciò implica anche una usura non uniforme del materiale sorgente con una differenza del 10-30% di disomogeneità di consumo.

Il campo magnetico generato dai sistemi magnetron può essere generato da materiali ferromagnetici percorsi da corrente o da magneti permanenti o ancora dalla combinazione dei due (nel caso planare i magneti possono essere interni al target).

2.4 Erosione del target nella configurazione Magnetron Sputtering

Al giorno d'oggi sono disponibili target di tutti i tipi di materiali: metalli, semiconduttori, ossidi, fluoruri, boruri, carburi, nitruri, siliciuri, solfuri. Essi sono disponibili con una molteplicità di forme e dimensioni. Si possono trovare rettangolati, tringolari, circolari.

Mentre i target metallici sono caratterizzati da un grado di purezza particolarmente elevato (99.99%), quelli non metallici arrivano a valori leggermente inferiori (99,9%).

Qualora i substrati su cui si effettuano le deposizioni contenessero gradini, infossamenti o altre complessità strutturali, aumenterebbero le difficoltà nell'ottenere un film sottile di spessore uniforme.

Nelle configurazioni magnetron planari si manifestano fenomeni di erosione localizzata del target, dovuti al confinamento del plasma in zone circoscritte (l'erosione del target nel magnetron planare ha un andamento circolare chiuso). Questo porta alla formazione di una traccia di erosione preferenziale, detta *racetrack*. Alcune conseguenze possono essere:

- Le zone del target caratterizzate da più marcata erosione avranno una minore efficienza di sputtering rispetto a zone più integre;
- Riduzione della durata di vita del target e possibili fenomeni di frattura al crescere del grado di erosione;
- Sfruttamento non ottimale del materiale del target e conseguente aumento dei costi.

Nella figura seguente si può notare il target d'argento usato per le prime deposizioni dove si possono vedere le parti erose del target (in particolare l'anello centrale).



Fig. 2.12 – Target d'argento eroso

2.5 Problematiche

Ogni superficie a contatto con il vuoto mostra un'emissione di gas che è dovuta essenzialmente a quattro fattori:

- Permeazione, cioè passaggio di gas attraverso la parete di separazione tra un ambiente a pressione maggiore ed uno a pressione più bassa;
- Diffusione dalla massa interna del solido, che può essere di tipo interstiziale o attraverso le vacanze;
- Desorbimento di molecole precedentemente adsorbite;
- Tensione di vapore del materiale.

2.5.1 Degassaggio

L'effetto combinato di tali fenomeni (permeazione, diffusione, desorbimento e tensione di vapore) prende il nome di degassaggio, e rappresenta, assieme ad eventuali fughe, il principale limite alla minima pressione raggiungibile in un sistema per ultra-alto vuoto.

La velocità specifica di degassaggio di un sistema viene espressa in termini di quantità di gas emesso per unità di tempo e di superficie, cioè in $(\text{Pa}\cdot\text{m}^3)/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ o in $(\text{mbar}\cdot\text{l})/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ e dipende dal tipo di materiale considerato oltre che dalla sua storia.

Le caratteristiche principali del fenomeno possono essere riassunte nei seguenti punti:

- Il degassaggio dipende dalle caratteristiche del materiale, dal trattamento subito e dall'atmosfera con cui è stato a contatto prima di essere posto in vuoto;
- Il degassaggio è proporzionale all'area della superficie degassante;
- Cresce fortemente con la temperatura e diminuisce con il tempo (quando non determinato dalla permeazione di gas attraverso le pareti). Infatti a temperatura ambiente sembra procedere indefinitamente anche se con intensità piccola;
- Dipende dalla forma delle superfici degassanti e dal loro stato di pulizia.

Nel caso di gas adsorbiti sulle superfici di un sistema da vuoto, il bombardamento da parte di particelle cariche ne stimola il desorbimento. Questo fenomeno può essere volutamente provocato

per effettuare un trattamento di pulizia (sputter cleaning) delle superfici sulle quali si vuole depositare un rivestimento oppure per eliminare la contaminazione da un target prima di usarlo come sorgente di atomi da depositare, ma può anche costituire una fonte di impurezze durante lo sputtering, quando le superfici interne della camera da vuoto possono venire in contatto con il plasma. È da notare, inoltre, che durante le deposizioni il bombardamento ionico provoca anche un riscaldamento del sistema stimolando il degassaggio delle pareti.

Per evitare di incorrere in questo problema è quindi prassi comune aumentare di proposito la velocità di degassaggio della camera da vuoto prima di effettuare la deposizione, attraverso un opportuno trattamento termico, indicato con il termine baking; in tal modo si stimola l'emissione di gas che poi viene pompato via dal sistema. Analisi in spettrometria di massa della composizione del gas residuo in camera dopo il baking mostrano una netta riduzione dei contaminanti, in particolare viene abbassato notevolmente il flusso parziale di vapor d'acqua.

2.5.2 Adesione film-substrato

Il termine adesione si riferisce all'interazione tra le superfici di film e substrato, per effetto delle forze di valenza che agiscono a livello strutturale.

L'adesione al substrato è certamente una delle caratteristiche fondamentali del film sottile. Essa dipende da una serie di fattori, quali ad esempio:

- Qualità del film depositato;
- Variabili del processo di deposizione;
- Scelta di materiali adeguati per film e substrato;
- Condizioni ambientali.

L'energia di adesione tra film e substrato può essere determinata dall'equazione:

$$W_A = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs}$$

Dove:

γ_f = energia specifica per unità di superficie del film sottile;

γ_s = energia specifica per unità di superficie del substrato;

γ_{fs} = energia specifica in corrispondenza dell'interfaccia di separazione film-substrato.

In generale per i metalli vale che:

$$\gamma_{fs} \cong \frac{1}{3} \gamma_s$$

Se $W_A > 0$ la forza di adesione è attrattiva, viceversa, se $W_A < 0$, la forza di adesione è repulsiva.

Valori più elevati della forza di adesione si hanno accoppiando materiali caratterizzati da un elevato valore di energia superficiale, quali ad esempio metalli ad alto punto di fusione.

Viceversa, valori più bassi della forza di adesione si hanno accoppiando materiali a più bassa energia specifica superficiale, quali ad esempio i polimeri.

La qualità dell'interazione tra film e substrato determinerà la durata del rivestimento.

2.5.3 Interfaccia film substrato

L'adesione dipende dalle proprietà meccaniche, chimiche e fisiche della regione d'interfaccia tra substrato e rivestimento. Le caratteristiche della regione di interfaccia che si forma durante il processo di deposizione dipenderanno, oltre che dall'energia W_A , dalla morfologia del substrato, dal tasso di diffusione, dal processo di nucleazione, ecc.

Si tratta quindi di trovare i parametri ottimali di processo che consentano di ottenere una buona adesione del film al substrato.

Nel caso di deposizioni di film metallici su substrati metallici, l'adesione è favorita dal meccanismo della compenetrazione.

Viceversa le deposizioni di film metallici su substrati polimerici sono caratterizzate da una minore adesione; ciò è dovuto al fatto che le catene polimeriche tendono ad orientarsi in modo spontaneo parallelamente alla superficie, rendendola topograficamente liscia.

Per migliorare l'adesione tra metalli e polimeri è possibile sottoporre il polimero a opportuni trattamenti, evitando che esso risenta di una eccessiva degradazione superficiale. Questi trattamenti possono essere trattamenti chimici (come soluzioni fortemente ossidanti) oppure soluzioni reattive (sodio in ammoniaca). Inoltre sono previsti trattamenti termici, trattamenti meccanici, trattamenti elettrici in plasma a pressione atmosferica (corona discharge) o in plasma a bassa pressione (glow discharge), ion-beam irradiation e molte altre.

Un incremento dell'adesione può essere ottenuto anche mediante l'utilizzo di substrati aventi un maggior grado di ruvidezza.

Inoltre per avere una buona adesione film-substrato è necessario assicurare un elevato grado di pulizia della superficie del substrato.

L'adesione può essere incrementata ulteriormente ricorrendo alla deposizione di uno strato cuscinetto, interposto tra film e substrato, avente spessore dell'ordine delle centinaia di Angstrom.

2.5.4 Delaminazione

Dopo il processo di sputtering si può notare una delaminazione del deposito, ossia un processo di rottura proprio dei laminati. Ciò può essere dovuto, per esempio, a cause difettose del processo di deposizione o più probabilmente a cause di difficoltà fisica di adesione del materiale del target sul substrato in quel dato punto per sporcizia o caratteristiche proprie del substrato.

Tale fenomeno è costituito dalla separazione delle lamine e si riscontra nelle prossimità dei bordi liberi dei pezzi, dove sono presenti elevati picchi di tensione. Come conseguenza di questo processo, si ha uno "sfilacciamento" dei pezzi, con conseguente perdita delle proprietà meccaniche del laminato.

Strumentazione utilizzata

3.1 Inglobatrice e inglobamento a caldo

L'inglobatrice (vedi figura 3.1) è una macchina utensile atta alla compressione di un materiale.



Fig. 3.1 - Inglobatrice

Per facilitare la manipolazione e migliorare la precisione dell'analisi al microscopio o al SEM i campioni vengono inglobati entro delle resine speciali. Questo procedimento diventa necessario quando si vuole avere un campione che mantenga un'alta ritenzione del bordo o una protezione maggiore di tutti gli strati. Inoltre questa tecnica permette una maggiore facilità di manipolazione dei campioni che altrimenti risulterebbero di piccole dimensioni e permette una migliore possibilità di conservazione ed archiviazione ordinata. In figura 3.2 è rappresentato uno schema dell'inglobatrice.

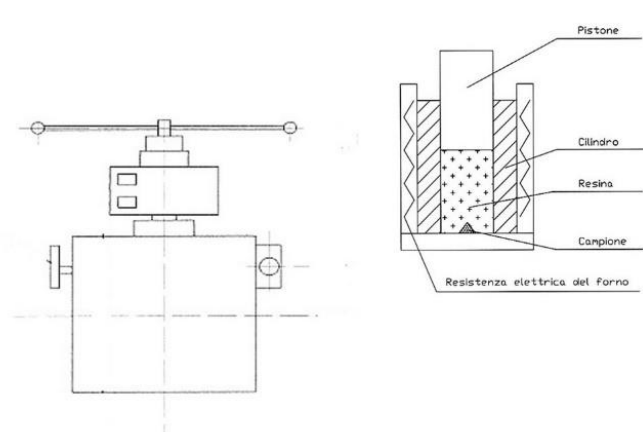


Fig. 3.2 – Schema dell'inglobatrice

I campioni vengono inseriti all'interno della macchina inglobatrice assieme ad una resina fenolica nera per dare contrasto (PolyFast o MultiFast). La resina impiegata, ad operazione di inglobamento conclusa, deve avere una durezza il più possibile simile a quella del materiale metallico inglobato.

L'inglobatrice, raffreddata da un circuito ad acqua, è dotata di un rilevamento automatico delle dimensioni del cilindro ed è dotata di uno schermo dove si possono impostare e visualizzare tutte le istruzioni e i parametri per l'inglobamento a caldo (temperatura, forza di pressione, tempo di riscaldamento e raffreddamento). All'avviamento dell'apparecchio si attende il tempo necessario al raggiungimento della temperatura di 180° C all'interno della camera di compressione. La temperatura, unita alla pressione determinata dal pistone interno, provoca la fusione della resina termoindurente e quindi la formazione del tampone a forma di disco entro il quale sta vincolato il campione come si vede in figura.



Fig. 3.3 – Provino dopo l'inglobamento

Si preferisce utilizzare resine termoindurenti perché hanno un minor ritiro e quindi rimane maggiore adesione tra il campione e la resina.

L'inglobamento a caldo ha il vantaggio di dare risultati ottimali vista l'alta omogeneità dimensionale del campione, oltre a richiedere un limitato tempo di preparazione e a utilizzare resine poco costose.

In questo lavoro di tesi per inglobare i campioni si sono usati i seguenti parametri:

- Heating time: 3,5 minuti;
- Cooling time: 1 minuto;
- Tempo totale: 4,5 minuti;
- Temperatura: 180° C;
- Quantità di MultiFast e PolyFast: 20 ml.

Dopo aver inglobato i campioni questi devono essere levigati per poter essere analizzabili al microscopio o al SEM.

3.2 Lappatrice

La lappatura è un'operazione meccanica che si esegue su una superficie metallica, ceramica o vetrosa, per rendere minima la sua rugosità. Utilizzando appropriati abrasivi è possibile portare le superfici a specchio.

Il primo passo per preparare i campioni inglobati all'analisi al microscopio è la levigatura che permette di ottenere una superficie liscia e piana.

Nella levigatura si utilizza un supporto girevole sopra al quale viene posto un disco abrasivo (rappresentato in figura 3.4), utile per sgrossare, levigare e pulire le superfici.



Fig. 3.4 – Lappatrice

Si sceglieranno dischi con particelle di abrasivo man mano più sottili, visto che più grosso è il grano abrasivo maggiore sarà il materiale asportato e minore la finitura della superficie levigata, viceversa per un grano più fine. La finezza di una carta abrasiva è indicata da un numero detto grana stampato sul retro del foglio. Più è alto il numero più è fine l'abrasivo e più liscia sarà la finitura.

Per questo lavoro di tesi si è cominciato quindi, da dischi abrasivi con grana 400 o 600 per arrivare alla più fine 800 o 1000.

E' importante durante la levigatura ottenere il profilo voluto senza andare fuori piano. Ciò richiede una forte pressione manuale sul campione sopra al disco girevole, controllando di volta in volta che l'asportazione di materiale resti omogenea su tutta la superficie. Infatti, il provino non è stato mantenuto sulla levigatrice in posizione fissa, ma gli si è fatto cambiare direzione con leggere rotazioni, in modo da distribuire le micro rigature in tutte le direzioni.

Le operazioni connesse con la preparazione della superficie da esaminare (come ad esempio la lappatura) devono essere condotte in modo da evitare qualsiasi alterazione strutturale del materiale (per esempio da surriscaldamento o da incrudimento).

Si deve curare che non restino rilievi troppo pronunciati provocati, per esempio, da una cattiva regolazione della macchina.

Durante la lappatura si usano dei liquidi lubro-refrigeranti (in questo caso acqua) che facilitano l'asportazione dei detriti durante l'abrasione ed evitano nello stesso tempo alterazioni strutturali generati dal calore prodotto per attrito fra utensili, abrasivi e provino.

La fase di cleaning dopo ogni operazione di levigatura è stata effettuata tramite lavaggio con acetone e alcol.

In figura è possibile vedere il provino dopo la lappatura.



Fig. 3.5 – Provino dopo la lappatura

3.3 Microscopio binoculare

Il microscopio per mezzo di lenti ingrandisce l'immagine del campione, illuminato con luce nell'intervallo spettrale del visibile.

Un vantaggio nel scegliere questo microscopio è di avere un'illuminazione a luce riflessa (l'illuminazione in questo caso è frontale o laterale e il percorso del raggio di luce riflessa è ottimizzato) e illuminazione a luce trasmessa (la luce proviene da una piccola lampadina incorporata o da una sorgente esterna; in questo caso è indirizzata sul campione tramite uno specchio).

Esso è dotato di una lampada alogena da 50 W e un alimentatore ad ampio spettro che si adatta automaticamente alla tensione di linea locale. In alternativa è possibile utilizzare una lampada a LED con i suoi vantaggi: temperatura costante del colore, basso consumo energetico e lunghissima durata.

È possibile osservare il campione con una vasta gamma di fotocamere digitali che vanno dai 1,3 ai 12 megapixel.

Il microscopio analizza la microstruttura e granulometria del campione. Può anche acquisire informazioni sulla causa che ha portato al difetto nel materiale. Alcuni dei difetti possono essere fratture, crepe, corrosione da stress e affaticamento. Si possono vedere questi stress grazie al contrasto di polarizzazione.

I sistemi binoculari permettono a scapito della semplicità costruttiva e dell'economicità una visione più comoda, specie per lunghi periodi d'osservazione.

Costruttivamente, le teste binoculari, o multi oculari, vengono realizzate con sistemi ottici di prismi, che prima suddividono il fascio luminoso, in genere con un sistema di prismi triangolari incollati e poi, nei due percorsi ottici lo riportano con un sistema di prismi di Porro o di Porro-Abbe, sul piano focale dei due oculari. Il sistema induce ovviamente ulteriori aberrazioni, dovute in massima parte alle proprietà di dispersione ottica degli elementi, che devono essere dovutamente valutate, calcolate e compensate.

I sistemi binoculari si diffondono sempre più grazie ai fenomeni di sommatoria binoculare, per cui la soglia di rilevamento di uno stimolo è più bassa con due occhi che con uno solo. Ci sono due effetti vantaggiosi nella sommatoria binoculare. In primo luogo, nel rilevare un segnale debole c'è un vantaggio statistico nell'utilizzare due rivelatori: matematicamente il vantaggio è uguale alla radice quadrata di 2, circa 1.41. In secondo luogo, quando alcune cellule della corteccia visiva ricevono segnali da entrambi gli occhi contemporaneamente, le cellule mostrano l'agevolazione binoculare, cioè un maggiore livello di attività rispetto alla somma delle due attività evocate separatamente da ciascun occhio. Il vantaggio d'usare due occhi con attività di rilevazione 1,41 è chiamato sommatoria neurale. Fenomeni d'interazione binoculare, oltre alla sommatoria bioculare possono inoltre influenzare a vicenda i due occhi in almeno tre modi:

- Diametro pupillare;
- Sistemazione e convergenza;
- Trasferimento endoculare.

Questi fenomeni spiegano in gran parte la spontanea preferenza nell'utilizzo dei sistemi binoculari, specie nell'uso prolungato.

In figura è rappresentato il microscopio utilizzato in questo lavoro di tesi.



Fig. 3.6 – Microscopio Zeiss Axio Lab A1

Nella seguente tabella sono riportate le caratteristiche principali del microscopio.

Axio Lab.A1 – Technical Data	
Stand	Upright microscope Axio Lab.A1 integrated reflected light illumination
Focus	Manual, coaxial coarse/fine drive, 30 mm travel range
Illumination	Halogen reflector lamp HAL 50/12V 50W, optional LED
Nosepiece	5 position nosepiece, for brightfield and darkfield, M27
Reflector turret	4 position for Push&Click modules
Power supply unit	Internal 12V DC 50W stabilized 100...240V AC/50...60Hz/110VA
Filter slider	2 positions; 25 mm diameter
Stage	Mechanical stage, 75x30 mm, coaxial drive right side, anodized surface hardcoated specimen holder included
Eyepieces	PL 10x/20 Br. foc. PL 10x/22 Br. foc.
Camera	AxioCam ERc 5s Sensor: 5 MP CMOS Sensor Resolution: 2560 (H) x 1920 (V) = 5.0 Megapixels Pixel size: 2.2 µm x 2.2 µm Interfaces: 1x SD card slot, 1x mini USB 2.0, 1x AV (S-Video), 1x DVI (HDMI) C-mount

Tabella. 3.1 – Caratteristiche del microscopio

3.4 SEM (Scanning Electron Microscopy)

La microscopia elettronica a scansione è una tra le tecniche di caratterizzazione dei film sottili più moderne e all'avanguardia.

Tale tecnica consente di ottenere informazioni sugli strati più esterni dei materiali, fornendo immagini relative alla tessitura e alla morfologia superficiale del campione, permettendo d'ingrandire fino a 200000 volte le dimensioni reali. Il microscopio elettronico a scansione (rappresentato in figura 3.7) è uno strumento elettro-ottico, costituito essenzialmente da una camera da vuoto e da un cannone elettronico che è in grado di produrre un sottile fascio di elettroni, avente diametro dell'ordine delle decine di Å.



Fig. 3.7 – Il SEM Philips FEI XL 30

Le principali caratteristiche del fascio di elettroni sono l'energia (compresa tra 1 keV e 30 keV) e la corrente (compresa tra 1 pA e 1 μ A). Tali parametri influenzeranno:

- La dimensione del fascio;
- Il danneggiamento del campione;
- La profondità di penetrazione.

Si consideri, inoltre, che minori correnti associate al fascio ionico migliorano la risoluzione, riducono il danneggiamento della superficie del film sottile, ma riducono la profondità di penetrazione e quindi la capacità di analisi.

Il principio di funzionamento consiste nell'inviare un fascio di elettroni primari di intensità nota su un campione conduttore e nel risalire, tramite adeguata scansione sull'area selezionata dall'operatore, all'immagine bidimensionale ingrandita della superficie stessa.

I fenomeni risultanti, in termini di emissione di elettroni e raggi X dal campione, vengono convertiti in segnali per mezzo di opportuni rilevatori.

Tali segnali vengono quindi riprodotti e visualizzati su uno schermo catodico dotato di pennello elettronico.

Dall'immagine ottenuta è possibile osservare nel dettaglio le asperità superficiali del film sottile, le caratteristiche morfologiche dei cristalli microstrutturali, le cavità superficiali, ecc.

I componenti principali di un sistema SEM (rappresentati in figura 3.8) possono essere così riassunti:

- Sorgente di elettroni: un filamento di tungsteno (W) o un cristallo di esaboruro di lantanio (LaB_6) viene scaldato ad elevate temperature (migliaio di °C) ed emette elettroni per effetto termoionico;
- Anodo verso il quale vengono accelerati gli elettroni, per effetto di una differenza di potenziale compresa nell'intervallo tra 1 kV e 30 kV;
- Sistema di focalizzazione degli elettroni: è costituito da un cilindro (detto cilindro di Wehnelt) caricato negativamente, il quale respinge gli elettroni collimandoli verso il centro;
- Griglia di accelerazione: è costituita da un disco caricato positivamente da una tensione compresa tra 1 kV e 50 kV, all'interno del quale è praticato un foro che consente il passaggio degli elettroni accelerati;
- Due lenti elettromagnetiche; gli elettroni vengono focalizzati all'interno di tali lenti per effetto di un elettromagnete opportunamente dimensionato;
- Sistema di scansione del fascio di elettroni incidenti;
- Dispositivi di rivelazione degli elettroni e dei raggi X emessi dal campione in esame;
- Sistema di trasferimento del segnale dal rivelatore allo schermo catodico.



Fig. 3.8 – Il funzionamento del SEM

Il fascio di elettroni che incide sul campione ha un movimento sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo, permettendo così di visualizzare l'immagine desiderata.

Onde evitare che gli elettroni incidenti perdano energia e si sparpaglino a causa delle collisioni con le molecole di gas presenti nell'aria, è necessario installare il cannone elettronico ed il campione in un contenitore che sia in grado di operare in condizioni di vuoto molto spinto ($10^{-7} \div 10^{-8}$ mBar).

Il risultato dell'interazione tra gli elettroni incidenti e la superficie del campione (rappresentato in figura 3.9) consiste nell'emissione di:

- Elettroni secondari (Secondary Electron, SE) caratterizzati da un basso valore di energia (tra 0 e 50 eV);
- Elettroni retrodiffusi (Back Scattered Electrons, BSE) caratterizzati da elevato valore di energia, paragonabile a quella posseduta dagli elettroni primari incidenti (qualche keV). La probabilità di emissione di elettroni retrodiffusi aumenta all'aumentare del numero atomico del materiale del film sottile;

- Elettroni Auger che hanno energie dell'ordine delle centinaia di eV e il loro rendimento di emissione risulta essere particolarmente basso;
- Raggi X;
- Radiazione nelle regioni UV, visibile ed IR.

Essendo gli elettroni secondari poco energetici, solo quelli liberati nello strato più vicino alla superficie riescono a fuggire e ad essere quindi rilevati. Essi vengono emessi da spessori superficiali dell'ordine della decina di nanometri. Il numero di SE liberati dipende fortemente dalla topografia superficiale del campione, ovvero dall'orientazione cristallografica, dalla geometria superficiale rispetto al fascio di elettroni incidente, ecc. Gli elettroni retrodiffusi, essendo caratterizzati da energie più elevate, provengono da profondità massime di alcuni micron.

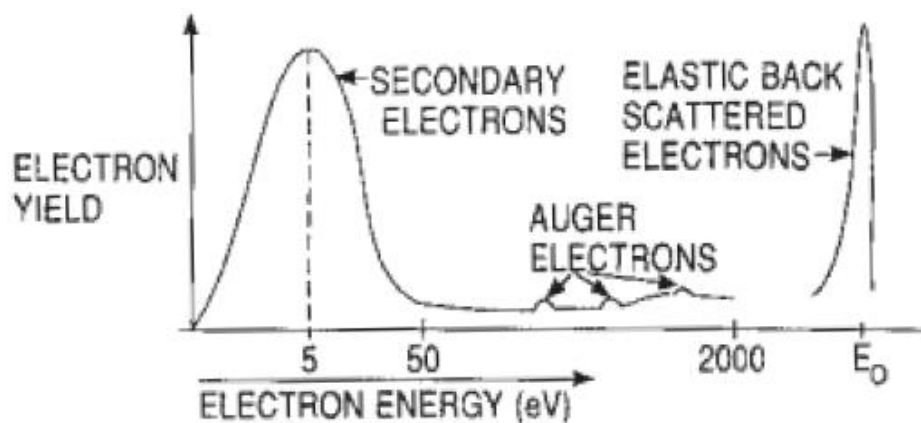


Fig. 3.9 – Spettro di emissione di elettroni dalla superficie del campione

Vengono inoltre utilizzate strumentazioni che ricorrono alla spettroscopia a raggi X, basate sulla ricezione ed elaborazione dei raggi X emessi dalla superficie del campione.

Queste tecniche sono conosciute come spettroscopia EDX (X-Ray Energy Dispersive Analysis) o spettroscopia EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry).

La microanalisi a raggi X dà informazioni specifiche circa la composizione degli elementi del campione, in termini di quantità e di distribuzione.

Le interazioni tra il fascio di elettroni primari e gli atomi del campione possono essere descritte secondo la teoria degli urti:

- Nel caso di urti elastici l'elettrone cambia la propria traiettoria, ma mantiene invariata la propria energia. Più è elevato il numero atomico del materiale costituente il campione, più l'elettrone incidente tende a subire urti elastici che lo fanno rimbalzare indietro. Tali urti

portano alla liberazione di elettroni retrodiffusi. L'immagine SEM, fornita in scala di grigi, sarà tale per cui una gradazione di grigio chiaro corrisponda ad un maggior numero di BSE e quindi ad un maggiore numero atomico del materiale del campione. L'intensità dei BSE può quindi fornire indicazioni qualitative di composizione;

- Nel caso di urti anelastici gli elettroni incidenti perdono parte della propria energia, trasferendola al materiale. Gli effetti degli urti anelastici consistono nell'emissione di elettroni secondari, i quali, a differenza degli elettroni retrodiffusi, non danno informazioni di composizione. Le immagini fornite dagli elettroni secondari sono quelle più frequentemente utilizzate per lo studio della morfologia superficiale. Infatti, a causa della bassa energia, vengono rivelati solamente gli elettroni generati negli strati più esterni del materiale.

La risoluzione ottenibile in immagini da elettroni retrodiffusi è inferiore rispetto a quella ottenibile con elettroni secondari.

3.5 Profilometro

Per verificare lo spessore dei film depositati è stato utilizzato un profilometro Veeco modello Dektat 8 rappresentato in figura 3.10. Lo strumento è costituito da una punta di diamante che scorre sul campione da misurare premendo su di esso con una forza costante. Le asperità della superficie si riflettono in un movimento verticale della punta e del cantilever in cui è fissata. Il cantilever è collegato ad un condensatore, e il movimento verticale della punta si traduce in una variazione della capacità, che il sistema converte in un profilo visualizzato sullo schermo del pc (al quale il profilometro è collegato). Il campione da misurare deve essere piano e sufficientemente duro da non venire scalfito dalla punta. Inoltre deve avere una zona non depositata in modo tale da poter misurare la differenza di altezza tra questa e la zona rivestita dal film.

La scansione viene effettuata dalla zona non depositata a quella con il film, per impedire che un errore nella selezione della lunghezza di scansione, faccia uscire la punta dal campione, danneggiandola seriamente.

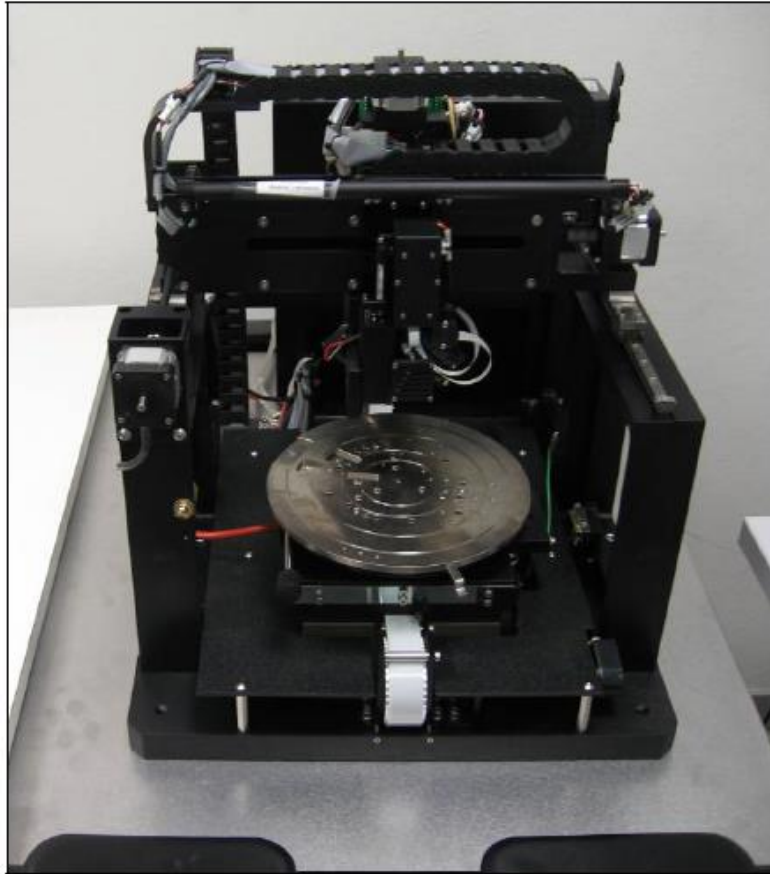


Fig. 3.10 – Profilometro

Per ottenere una misura di spessore è sufficiente effettuare una scansione sul campione in corrispondenza del passaggio dalla superficie del substrato a quella ricoperta dal deposito, in modo da apprezzare il gradino più o meno netto che viene visualizzato.

Grazie alla misura effettuata, oltre allo spessore del deposito, si possono ricavare due parametri caratterizzanti la superficie di un film sottile: la rugosità media R_a e la rugosità quadratica media R_q .

$$R_a = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L |z| dx$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \cdot \int_0^L z^2 dx}$$

Dove:

L = lunghezza della scansione;

z = altezza misurata lungo la lunghezza di scansione, rispetto ad un'altezza di riferimento.

La rugosità media non è sufficiente per definire completamente le caratteristiche morfologiche di una superficie, dal momento che possono presentare lo stesso valore di R_a dei profili con andamenti differenti. A tal proposito entra in gioco la rugosità media quadratica, che risulta più sensibile ai bruschi scostamenti del profilo rilevato.

La misura attraverso l'uso del profilometro può essere caratterizzata da diverse problematiche:

- Se le superfici scansionate sono caratterizzate da una rugosità troppo elevata, non è facile riuscire ad identificare l'effettivo spessore del film, in quanto per ricavarlo è necessario fare una differenza tra i valori medi dell'altezza della scansione nelle zone costituite dal deposito e dal substrato;
- Se il substrato sul quale è adagiato il campione presenta una superficie molto corrugata, quest'ultima può alterare la superficie soggetta ad analisi e falsare quindi la misura;
- Il profilometro è uno strumento estremamente sensibile e risente delle vibrazioni presenti nell'ambiente in cui è situato, le quali, se continuative, rendono praticamente impossibile effettuare delle scansioni pulite;
- Spesso accade che può essere presente un errore sistematico di pendenza nella misura. Si rende quindi necessario procedere con un leveling del profilo ottenuto in modo da portare allo stesso livello zone del grafico che dovrebbero essere considerate orizzontali ed individuare meglio il gradino. Poiché si tratta di una manipolazione del grafico, bisogna fare attenzione a non esagerare con il leveling, in quanto potrebbe restituire un profilo poco fedele a quello reale.

In figura 3.11 è schematizzato un sistema substrato-film e sono evidenziate le tre possibili zone su cui effettuare il leveling: si agisce sulla zona A quando è noto che la parte di substrato non interessata dal deposito abbia un andamento pianeggiante; il leveling può anche essere effettuato sul deposito (zona B), ma solo nel caso in cui vi è la certezza che nell'area soggetta al leveling vi sia stata una deposizione uniforme del film; infine si può agire sull'intero profilo (zona C) se esso non ha subito deformazioni durante la realizzazione del deposito.

Si ricorre quindi al leveling quando nel grafico frutto della scansione non si riesce ad individuare un piano di riferimento rispetto al quale si sviluppa il deposito.

È possibile effettuare questa operazione ricorrendo a più metodologie, messe a disposizione dal software di cui è dotato il profilometro.

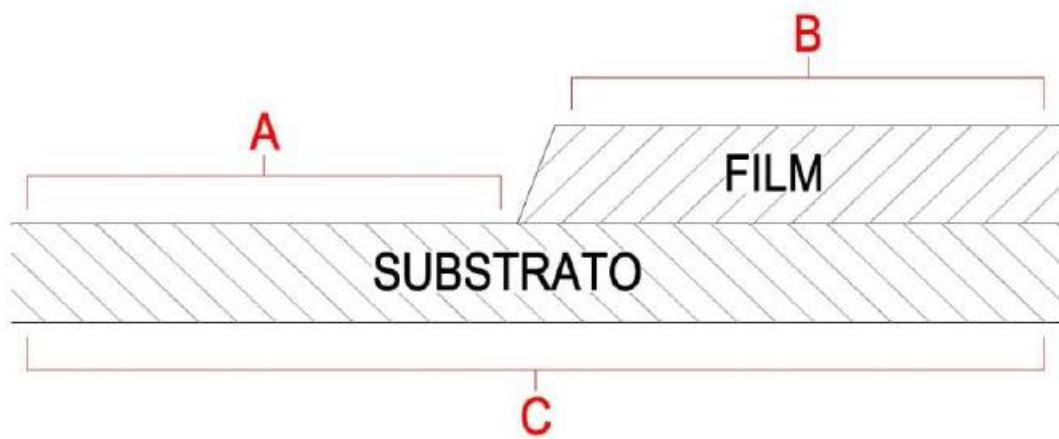


Fig. 3.11 – Sistema substrato-film

Parte sperimentale

4.1 Sistema da vuoto

Il sistema utilizzato per le deposizioni (vedi figura 4.1) è una camera cilindrica posta su un telaio in acciaio inossidabile. È alta 55 cm e ha un diametro di 53 cm circa. È dotata di una flangia superiore con l'alloggiamento per il magnetron da 2". La flangia, una volta spostata tramite il sollevamento meccanico, consente un ampio accesso alla camera per il posizionamento dei campioni da depositare.



Fig. 4.1 – Sistema da vuoto utilizzato

Sulla parete esterna trovano alloggio le flange che ospitano le valvole per le linee dei gas di processo e per i sensori da vuoto, oltre a un oblò CF 150 utile per controllare l'aspetto del plasma durante la deposizione.

Il fondo è collegato tramite una valvola elettropneumatica al gruppo di pompaggio, costituito da una pompa turbomolecolare da 230 l/sec e da una pompa primaria Varian scroll che garantiscono un vuoto limite di 10^{-7} mbar. Questa valvola, in caso di improvvisa interruzione della corrente elettrica, si chiude isolando la camera che rimane quindi sotto vuoto, e impedisce il backstreaming d'olio dalla pompa primaria.

Direttamente nel corpo della camera sono stati inseriti i misuratori di pressione Pfeiffer vacuum compact Full range BA Gauge (Pirani per il basso vuoto, ovvero per pressioni dell'ordine di 10^{-3} mbar, Bayard-Alpert per l'alto vuoto, fino a 10^{-6} mbar), una valvola all-metal manuale per l'introduzione del gas di processo ed una elettropneumatica per il rientro in camera tramite azoto. Nella linea per il gas di processo, a monte della valvola all-metal è montata una leak-valve che consente di regolare il flusso di gas di argon in ingresso durante la deposizione.

Il magnetron planare da 2 pollici utilizzato per le deposizioni è caratterizzato da un target di argento ed è messo in contatto termico con la superficie raffreddata per mezzo di pasta d'argento. Il raffreddamento avviene facendo circolare acqua attraverso l'apposito circuito. Il magnetron viene inserito in una flangia, che costituisce anche il coperchio della camera. Il vuoto è garantito dall'utilizzo di giunti in Viton.

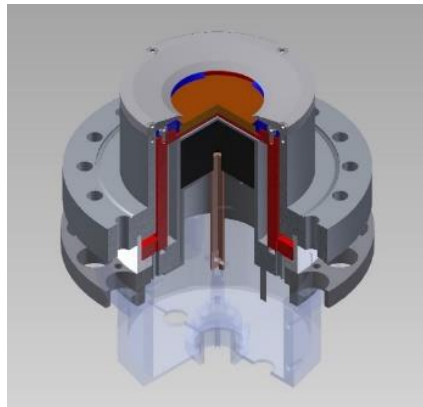


Fig. 4.2 – Vista in sezione del Magnetron

Nel corpo della camera è inoltre presente uno step motor Danaher Motion (vedi figura 4.3) che è in grado di far ruotare a diverse velocità il portacampione.



Fig. 4.3 – Motorino Danaher Motion

Il sistema è inoltre collegato con un alimentatore MDX Magnetron Drive controllato in corrente.

In figura 4.4 è rappresentato l'alimentatore utilizzato per il lavoro di questa tesi.



Fig. 4.4 – Alimentatore MDX Magnetron Drive

Le elevate dimensioni della camera consentono di effettuare agevolmente e rapidamente le operazioni necessarie, quali ad esempio inserzione ed estrazione di target e substrato dalla camera, manutenzione di vario genere, ecc.

Durante lo sputtering il sistema da vuoto lavora con la gate aperta e la turbo in stand-by (bassa velocità di pompaggio).

Riassumendo, il sistema da sputtering è principalmente costituito da:

- Camera di processo;
- Sorgente;
- Sistema di pompaggio per la creazione del vuoto;
- Sistema di raffreddamento;
- Sistema di sicurezza con interblocchi di protezione delle apparecchiature.

4.2 Prime deposizioni

La finalità del lavoro è di depositare film di argento su cardamomo in modo da:

- Rendere le deposizioni ripetibili, ovvero avere il controllo dei parametri coinvolti nel processo;
- Determinare con precisione il rate di deposizione in modo da poter conoscere con sufficiente accuratezza lo spessore di film depositato;
- Ottenere un cardamomo argentato (vedi figura 4.5) con un colore simile al cardamomo indiano (bianco opaco).



Fig. 4.5 – Cardamomo e cardamomo argentato

Le prime deposizioni sono state effettuate con il magnetron in posizione orizzontale e con un portacampioni cilindrico del diametro di 12 cm come rappresentato in figura 4.6.



Fig. 4.6 – Il sistema visto dall'esterno e dall'interno durante le prime deposizioni

Nei primi processi però non si è vista nessuna deposizione sul cardamomo presente nel portacampione.

Si è così provato ad avvicinare il magnetron al portacampione (infatti, lo spessore dei film varia in funzione della posizione dei substrati a causa del fatto che il target è caratterizzato da una velocità di erosione non perfettamente uniforme su tutta la superficie) e a variare la velocità di rotazione del portacampione (aumentando e diminuendo la velocità del portacampione e successivamente mantenendo il portacampione fermo e girando a mano il cardamomo tra un processo e l'altro per avere una deposizione uniforme in tutto il seme).

Si è notato però, che l'argento non si depositava comunque nel substrato.

Successivamente sono state eseguite una serie di deposizioni sul cardamomo cambiando vari parametri durante lo sputtering.

Si sono variati:

- La pressione parziale di N_2 ;
- La pressione parziale di Ar;
- La potenza erogata dall'alimentatore.

Anche in questi casi non si è potuta vedere nessuna deposizione sul cardamomo.

Le successive deposizioni sono state fatte con il magnetron in posizione verticale (in una flangia che costituisce anche il coperchio della camera da vuoto) e con un portacampioni della forma precedente ma con un diametro di 22 cm (come rappresentato in figura 4.7).



Fig. 4.7 – Il sistema visto dall'esterno e i due portacampioni usati

Anche in questo caso non si è vista nessuna deposizione sul cardamomo anche se sul fondo del portacampione si poteva vedere della polvere di argento.



Fig. 4.8 – Cardamomo e polvere di argento

Si è poi provato ad inserire il cardamomo nel sistema da vuoto e a pompare il sistema per notare se il cardamomo stesso cambiava peso e colore durante il pompaggio o il rientro in azoto. Dopo circa una mezz'ora si è notato che il cardamomo diventava più chiaro.



Fig. 4.9 - Cardamomo prima e dopo il pompaggio

4.2.1 Cambio del target

Successivamente è stato sostituito il target di argento con uno di rame delle stesse dimensioni per vedere se il problema di adesione tra film e substrato dipendesse dal materiale del target o semplicemente dalla superficie del substrato. Si sono così eseguite delle deposizioni, con il portacampione sempre in movimento, variando il tempo di deposizione.

Anche in questi processi però, si sono notate le stesse problematiche. In entrambe le deposizioni infatti, si è potuto notare che il rame non si depositava sul cardamomo, mentre sul fondo del portacampione si poteva vedere della polvere di rame.



Fig. 4.10 – Cardamomo e polvere di rame

In queste prime deposizioni si sono notate delle problematiche riguardanti il degassaggio delle superficie del substrato e la non adesione dell'argento e del rame sul cardamomo stesso poiché la superficie del substrato si "polverizzava" e si "sfogliava".

4.3 Deposizione su altri substrati

Sono state poi eseguite varie deposizioni di argento su diversi substrati edibili per vedere se l'argento si depositava in questi substrati o se si verificavano le stesse problematiche viste col cardamomo. Si è così deciso di depositare argento su vari substrati edibili come ad esempio:

- Mandorle pelate, mandorle al cioccolato, mandorle glassate;
- Zucchero bianco e zollette di zucchero;
- Sale;
- Pepe e pepe glassato;
- Tabacco;
- Confetti;
- Caramelle (sia gommosi che dure);
- Carta alimentare.

4.3.1 Mandorle

Sono state eseguite diverse deposizioni sulle mandorle pelate variando tempo di deposizione, velocità di rotazione del portacampione e tensione. In tutti i processi però si è potuto vedere una difficile adesione dell'argento sul substrato e di conseguenza una deposizione non uniforme.

Anche con le mandorle al cioccolato si è riscontrato lo stesso problema. La deposizione in queste mandorle infatti, era fortemente disomogenea.

Si è così deciso di glassare le mandorle per avere una superficie che facilitasse l'adesione con il film di argento e che limitasse il fenomeno del degassaggio. In questo caso si è notato una maggiore adesione al substrato nonostante la deposizione non risultasse del tutto uniforme, come mostrato in figura 4.11.

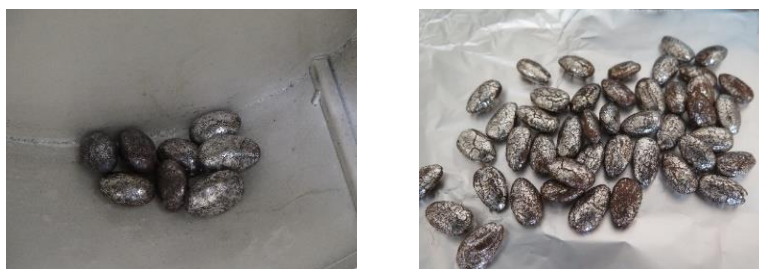


Fig. 4.11 – Mandorle al cioccolato argentate e mandorle caramellate argentate

4.3.2 Zollette di zucchero e zucchero bianco

Altre deposizioni di argento sono state effettuate sulle zollette di zucchero.

In questo caso, a differenza delle altre deposizioni, non si sono riscontrate grandi problematiche e si è vista una buona adesione tra film e substrato e una deposizione uniforme, come mostrato in figura 4.12.

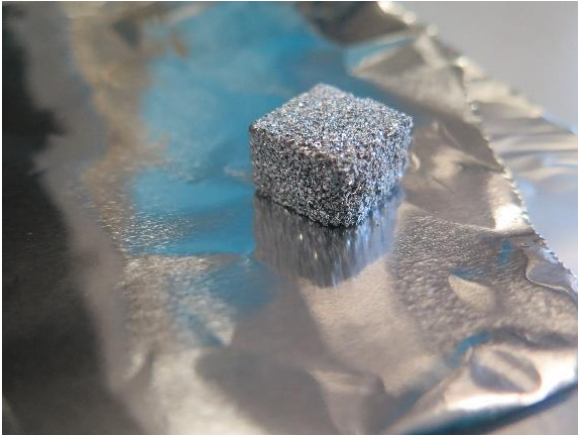


Fig. 4.12 – Zollette di zucchero argentate

Sono state eseguite successivamente delle deposizioni sullo zucchero bianco (rappresentate in figura 4.13).

Qui si è visto che lasciando il portacampione fermo lo zucchero diventava di color argento mentre se il portacampione veniva fatto girare (sia a velocità basse che alte) lo zucchero diventava di color grigio scuro – nero. Questo probabilmente perché l'argento non riusciva ad aderire bene allo zucchero.



Fig. 4.13 – Zucchero argentato dopo lo sputtering con il portacampione fermo e in movimento

4.3.3 Sale

Si è poi provato a depositare argento sul sale grosso.

Dopo una deposizione di 20 minuti si è visto che il sale diventava argentato (come si vede in figura 4.14).

Esso è stato successivamente inglobato e lappato per poter essere analizzato al microscopio dove si è visto uno spessore medio di circa $3\text{ }\mu\text{m}$ sul singolo granello di sale grosso.



Fig. 4.14 - Sale argentato e spessore di argento visto al microscopio

4.3.4 Pepe e pepe glassato

Si sono poi eseguite diverse deposizioni sul pepe, sia per vedere se l'argento si depositava sul pepe stesso sia per calcolare lo spessore di argento depositato.

Dopo aver eseguito lo sputtering per un'ora, il pepe è stata inglobato e poi lappato prima di poter essere analizzato al SEM, dove si è visto uno spessore medio di argento di circa $25\text{ }\mu\text{m}$ (vedi figura 4.16).

Successivamente è stata effettuata una deposizione di 10 minuti sul pepe glassato. Come si può vedere dalla figura 3.15, dopo la deposizione il pepe ha cambiato colore diventando dorato.



Fig. 4.15 - Pepe argentato e pepe glassato argentato

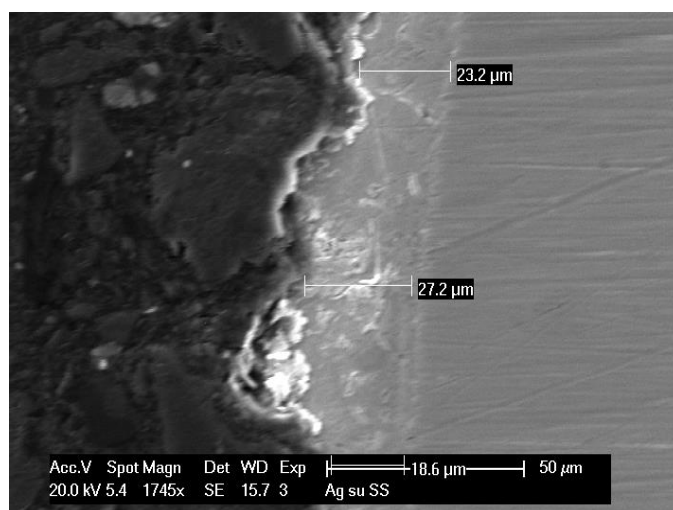


Fig. 4.16 - Spessore di argento sul pepe analizzato al SEM

4.3.5 Tabacco

Con il tabacco sono stati effettuati vari processi di sputtering aumentando di volta in volta il tempo di deposizione.

Dopo ogni processo però il tabacco diventava sempre più di color verde scuro e non argentato come ci si aspettava. Soltanto dopo 40 minuti di processo il tabacco cominciava a diventare argentato.

In figura 4.17 si può vedere il tabacco dopo 40 minuti di processo.



Fig. 4.17 - Tabacco argentato

4.3.6 Confetti

Con i confetti sono state eseguite 2 deposizioni da 15 minuti con il portacampione in movimento ma in entrambi i casi si è notato che l'argento aveva difficoltà ad aderire e a depositarsi sui confetti. È stata così effettuata una deposizione, sempre da 15 minuti, mantenendo i confetti fermi all'interno della camera da vuoto. In questo caso i confetti diventavano più bianchi e più opachi, come mostrato in figura 4.18.



Fig. 4.18 - Confetti argentati (in alto quelli sputterati con il portacampione in movimento, in basso con il portacampione fermo)

4.3.7 Caramelle

Per le caramelle sono state effettuate deposizioni da 10 minuti e si è potuto vedere un'ottima adesione del film al substrato, sia per le caramelle dure che per quelle gommosse.

In figura 4.19 si possono vedere entrambi i tipi di caramelle argentate.

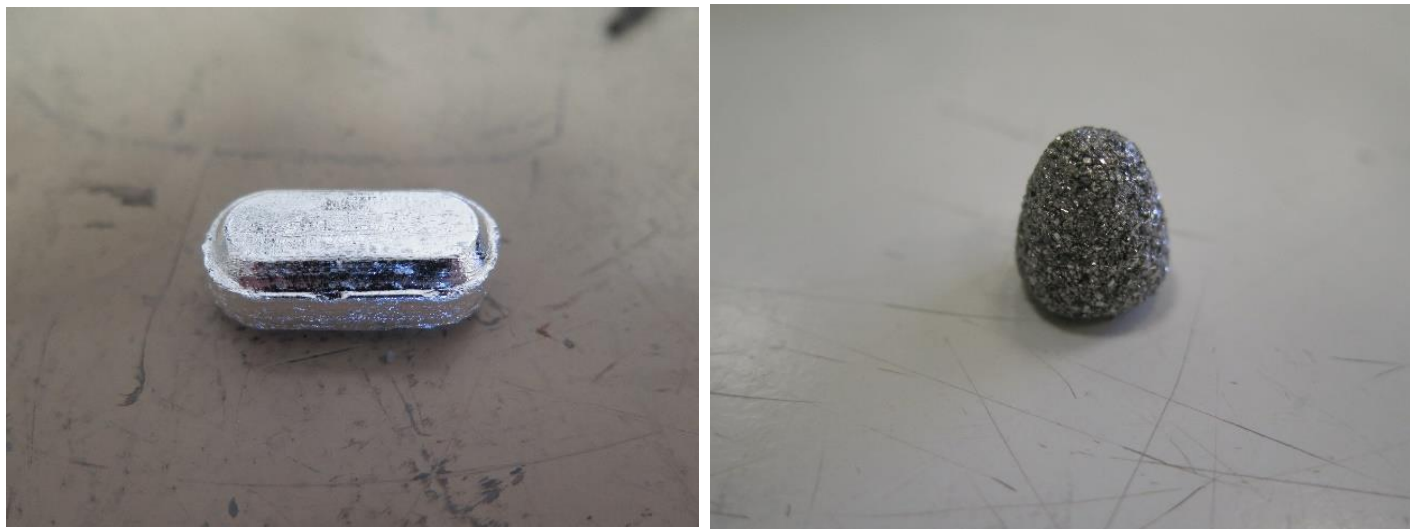


Fig. 4.19 - Caramelle argentate

4.3.8 Carta alimentare

Si è poi voluto depositare argento sulla carta alimentare. In questo caso si doveva depositare argento in modo tale che questo film si “spellasse” facilmente, come mostrato in figura 4.20. Questa infatti era una delle specifiche richieste.

Sono stati eseguiti vari processi variando il tempo di deposizione.

Successivamente è stato misurato lo spessore di argento sulla carta alimentare con il micrometro (un calibro ad alta precisione, con approssimazione tipica di $\frac{1}{100}$ di mm).

I risultati ottenuti sono stati:

- Dopo 5 minuti di sputtering lo spessore di argento misurato è stato di 3 μm ;
- Dopo 8 minuti di sputtering lo spessore di argento misurato stato è di 4 μm ;

- Dopo 10 minuti di sputtering lo spessore di argento misurato è stato di 7 μm ;
- Dopo 12 minuti di sputtering lo spessore di argento misurato è stato di 8 μm .



Fig. 4.20 - Carta alimentare prima e dopo la deposizione di argento

Si è provato, inoltre, a depositare argento su un altro tipo di carta alimentare, molto più sottile e fina rispetto alla precedente (11 μm circa rispetto ai 21-22 μm dell'altra carta).

Qui si è notato che la carta alimentare si rompeva in varie parti durante il rientro in azoto e durante lo sputtering. Per risolvere questo problema si è deciso di far pompare il sistema in modo più lento, di mettere la pompa in stand-by anche durante il pompaggio, di inserire un by-pass e di inserire una leak-valve per avere un rientro più dolce in azoto. Nonostante ciò, si è comunque notato lo stesso problema.

4.4 Prove di ricopertura del cardamomo

Viste le difficoltà di adesione tra film e substrato a causa della superficie del cardamomo, sono state eseguite diverse ricoperture del cardamomo stesso prima di effettuare lo sputtering per limitare il fenomeno del degassaggio e favorire la deposizione di argento.

È stato quindi rivestito il cardamomo con sostanze edibili come:

- Caramello;
- Gomma arabica;
- Gelatina alimentare;
- Gel alimentare;
- Bianchetto;
- Zucchero a velo;
- Zucchero a velo e acqua;
- Zucchero a velo e sciroppo;
- Alcol, zucchero e sciroppo;
- Zucchero, acqua e alcol;
- Gomma arabica, sciroppo e zucchero;
- Isomalto.

Sono state eseguite varie deposizioni al fine di ottenere un cardamomo argentato con un colore bianco opaco come richiesto da specifiche.

Le prime deposizioni sono state fatte su un cardamomo caramellato, e si è visto subito la maggiore adesione tra film e substrato.



Fig. 4.21 – Cardamomo caramellato argentato

In questo caso per calcolare lo spessore di argento sono stati inseriti in camera 3 quarzi di dimensioni 10x10 mm e dopo 2 minuti di processo si è visto al profilometro uno spessore di argento di circa 100 nm. Il colore di questo cardamomo però, non risultava simile a quello indiano. Sono state effettuate varie deposizioni variando la corrente, la pressione di Argon, la velocità di rotazione del portacampione e il tempo di deposizione. Il cardamomo risultava però sempre di un colore metallico, non simile al colore del cardamomo originale.

Si è così deciso di ricoprire il cardamomo con un'altra sostanza edibile, la gomma arabica.

Nelle prime deposizioni si è potuto notare che il cardamomo ricoperto con la gomma arabica risultava di un colore simile a quello indiano. Per questo motivo dopo la prima deposizione di argento si è voluto ricoprire ulteriormente il cardamomo con un altro strato di gomma arabica prima di effettuare un altro processo di sputtering. Questa operazione è stata ripetuta varie volte fino ad ottenere una deposizione uniforme e un cardamomo dal colore simile a quello indiano (vedi figura 4.22). Si è notato, infatti, che la ricopertura del cardamomo prima del processo di sputtering aumentava l'adesione del film al substrato. Successivamente è stato analizzato il cardamomo argentato con la gomma arabica al SEM e confrontato con quello indiano. Si è così potuto notare la diversa morfologia superficiale dei due cardamomi. Infatti, il cardamomo indiano si presentava con una superficie molto meno frammentata. È stata poi eseguita una spettroscopia EDS in entrambi i campioni per notare le differenze tra i due substrati. In figura 4.23 e 4.24 sono rappresentati i due cardamomi visti al SEM e i due spettri EDS dove sono ben visibili i picchi relativi ai livelli di Ag.



Fig. 4.22 - Cardamomo con gomma arabica argentato

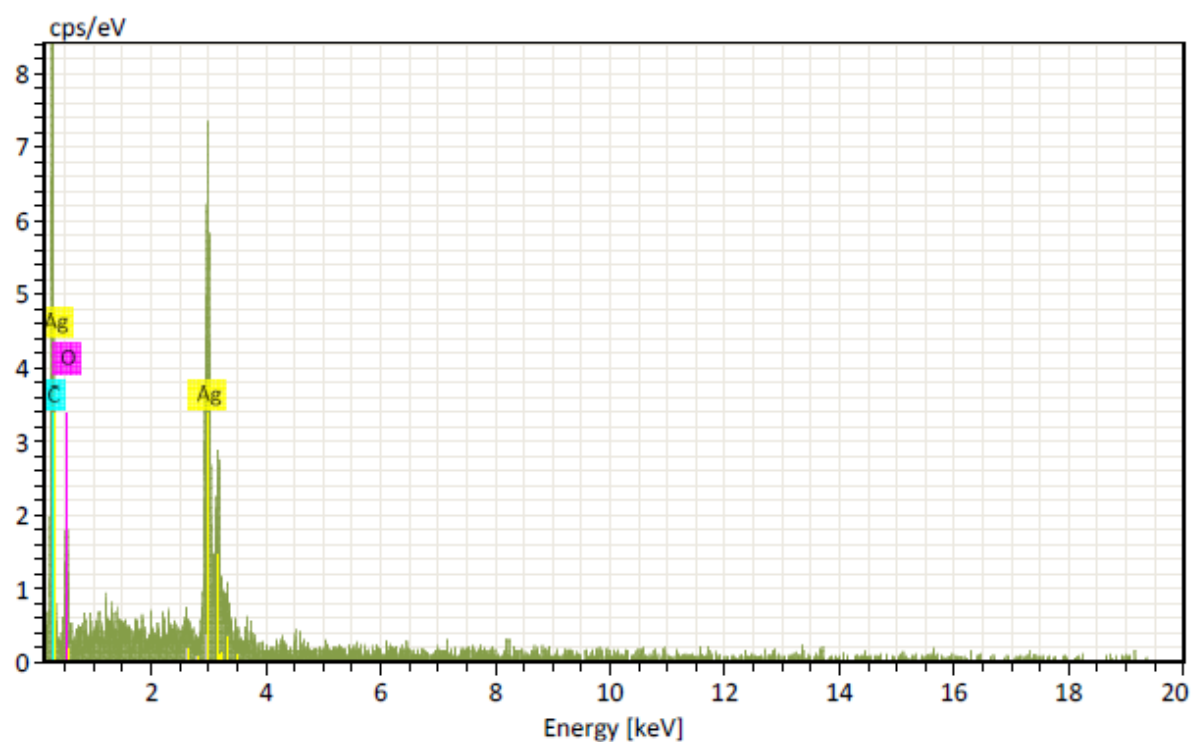
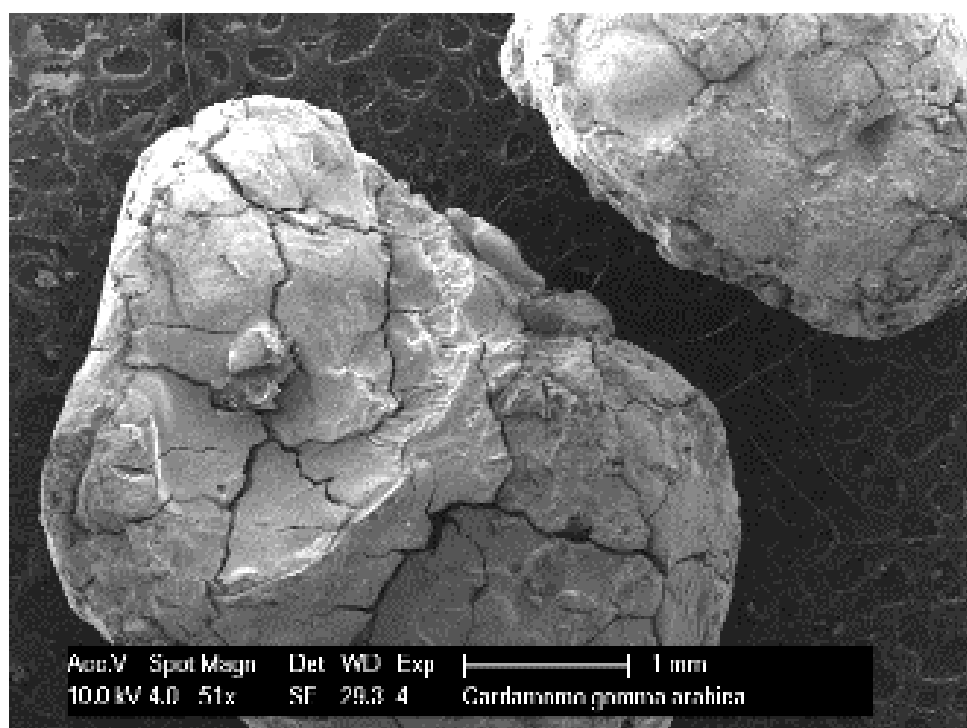


Fig. 4.23 – Il cardamomo con gomma arabica argentato visto al SEM e il relativo spettro EDS

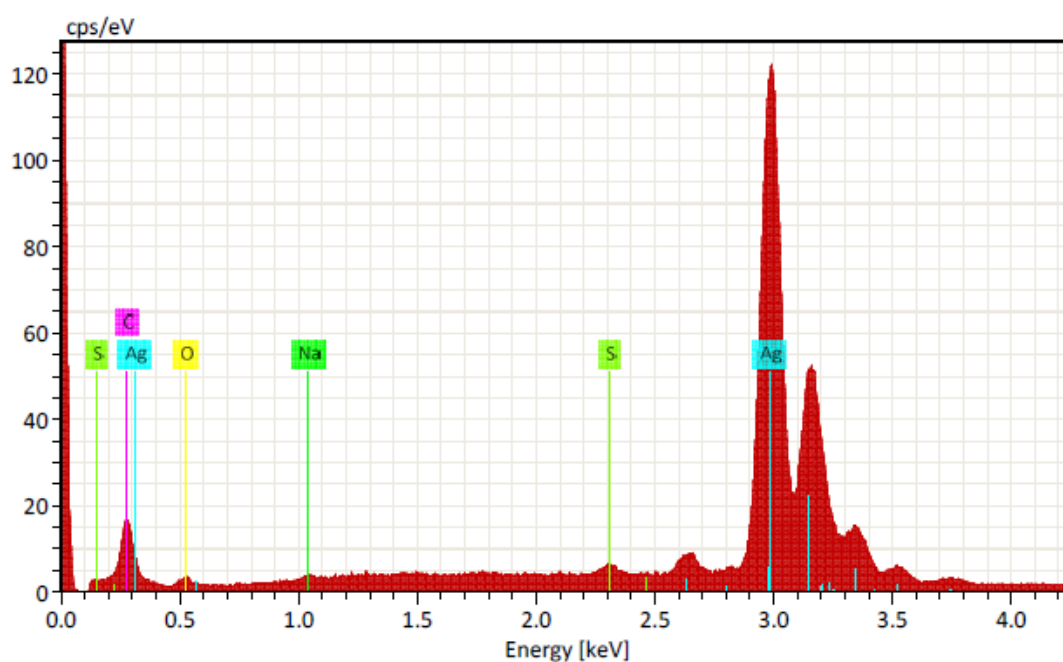
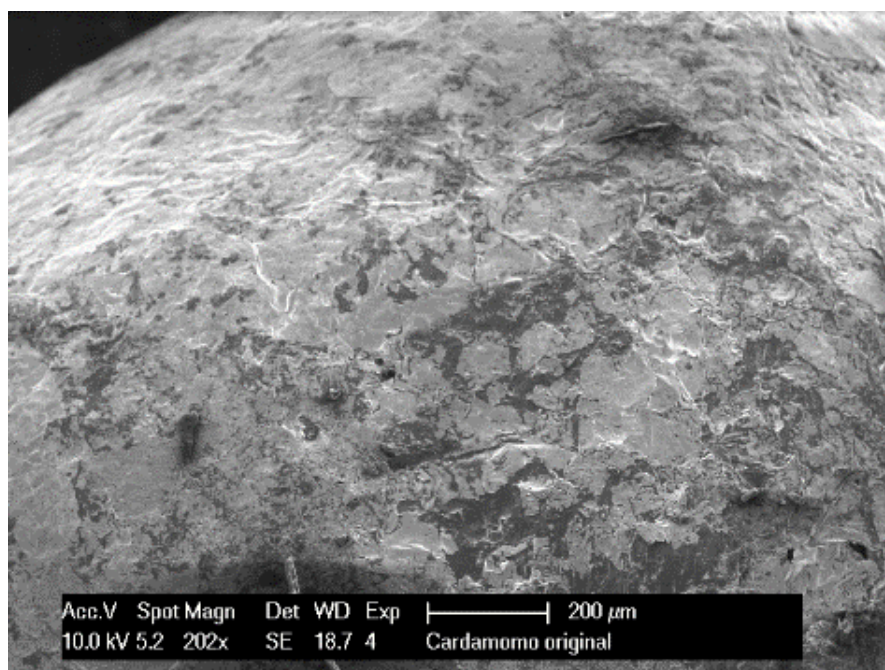


Fig. 4.24 - Il cardamomo indiano visto al SEM e il relativo spettro EDS

Si è poi provato a ricoprire il cardamomo con uno strato di gomma arabica, sciroppo e zucchero ottenendo una deposizione uniforme ma un cardamomo dal colore grigio scuro.

Un cardamomo simile a quello originale è stato ottenuto dopo la ricopertura con gelatina alimentare o con gel alimentare (vedi figura 4.25).



Fig. 4.25 – Cardamomo con gel alimentare argentato

Per questo motivo si è provato a ricoprire il cardamomo con il gel alimentare prima di effettuare la deposizione di argento, e successivamente a rivestire ulteriormente il nostro substrato con un layer di gomma arabica prima di effettuare un'altra deposizione di argento. Dopo queste operazioni però, si è ottenuto un cardamomo argentato ma di colore metallico.

La ricopertura del cardamomo col bianchetto è stata effettuata per vedere di che colore risultava il cardamomo se la superficie da sputterare fosse stata completamente bianca. Dopo lo sputtering si è notato che il cardamomo risultava comunque di un colore metallico.

Sono state effettuate varie deposizioni anche sul cardamomo ricoperto con lo zucchero a velo. In questo caso l'argento non si depositava sul nostro substrato. Sul cardamomo ricoperto con un layer di zucchero a velo e acqua invece, il cardamomo risultava di un colore grigio opaco, non simile a quello indiano. Su quello ricoperto invece con zucchero a velo e sciroppo si è notato che diventava di un colore grigio scuro se il portacampioni era in movimento, altrimenti diventava grigio chiaro se il portacampioni era fermo.

Si è poi deciso di ricoprire il cardamomo con uno strato di alcol, zucchero e sciroppo ottenendo però un cardamomo dal colore nero.

Su quello ricoperto invece con zucchero, alcol e acqua risultava di color argento metallico, non simile a quello indiano.

Sono state poi eseguite delle deposizioni sul cardamomo, sia col portacampione in movimento che fermo, ricoperto con l'isomalto ottenendo una deposizione uniforme e un cardamomo argentato con un colore simile a quello indiano, come mostrato in figura 4.26. In questo caso il problema principale era ricoprire ogni singolo seme del cardamomo con l'isomalto in modo da non aumentare troppo la superficie del substrato e mantenere quindi le stesse dimensioni del seme anche dopo la ricopertura.



Fig. 4.26 – Cardamomo con isomalto argentato

Nella seguente tabella sono riportate tutte le deposizioni effettuate sui vari substrati.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Substrato	P _{N₂} [mBar]	P _{Ar} [mBar]	corrente [A]	tensione [V]	velocità rotazione portacampione	tempo [minuti]	osservazioni e spessore deposizione
2	Cardamomo		3,08 × 10 ⁻³	0,15	329	10	80	nessuna deposizione
3			6 × 10 ⁻³	1	578	1	4 deposizione da 1 minuto	nessuna deposizione
4			3 × 10 ⁻³	0,5	551	1	5 deposizioni	nessuna deposizione
5			6 × 10 ⁻³	0,3	525	10	5	nessuna deposizione
6		5 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻³	0,3	388	5	10 deposizioni da 1 minuto	poca deposizione, color grigio chiaro
7		4,25 × 10 ⁻⁵	3,09 × 10 ⁻³	0,3	388	5	10	nessuna deposizione
8		4,22 × 10 ⁻⁵	3,10 × 10 ⁻³	0,3	380	5	10	nessuna deposizione
9		4,22 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻³	0,3	380	5	10	nessuna deposizione
10		8,3 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻³	0,3	448	2	15	nero
11		7,19 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻³	0,3	440	2	30	nero
12		8,40 × 10 ⁻⁵	5,50 × 10 ⁻²	0,3	330	2	15	nessuna deposizione
13		5,5 × 10 ⁻⁵	5,3 × 10 ⁻²	0,5	352	2	15	poca deposizione
14		2,6 × 10 ⁻⁵	5,23 × 10 ⁻¹	0,5	296	2	15	nessuna deposizione
15		4 × 10 ⁻⁵	5,5 × 10 ⁻¹	0,1	265	2	20	nessuna deposizione
16	Cardamomo con target di rame	7 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻³	0,3	435	5	60	nessuna deposizione
17		1 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻³	0,3	456	5	10	nessuna deposizione
18	Pepe	5 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻³	0,3	474	2	15	argento metallico
19		6,79 × 10 ⁻⁵	3,08 × 10 ⁻³	0,3	457	2	60	argento, 25 µm di argento depositato
20	Pepe glassato	2 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻³	0,3	334	5	10	dorato
21	Sale		6,53 × 10 ⁻³	0,3	463	10	20	color argento, 3 µm di argento depositato
22	Caramelle dure	5 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻³	0,3	422	2	10	argento, deposizione sono da un lato
23	continuo il processo sulle stesse caramelle	1,92 × 10 ⁻⁶	3,14 × 10 ⁻³	0,3	402	5	10	argento
24	Caramelle gombose	6,8 × 10 ⁻⁵	3,08 × 10 ⁻³	0,3	416	5	10	argento
25	Caramelle gombose	6,04 × 10 ⁻⁵	3,07 × 10 ⁻³	0,3	395	5	10	argento, deposizione non uniforme
26	continuo il processo sulle stesse caramelle	7,4 × 10 ⁻⁶	3,08 × 10 ⁻³	0,3	392	10	10	argento
27	Zollette di zucchero	4,29 × 10 ⁻⁵	3,04 × 10 ⁻³	0,3	405	2	10	argento , non uniforme
28	continuo il processo sullo stesso zucchero	3,20 × 10 ⁻⁵	3,07 × 10 ⁻³	0,3	400	5	10	argento
29	Zollette di zucchero	4,11 × 10 ⁻⁵	3,04 × 10 ⁻³	0,3	388	10	10	argento, non uniforme
30	continuo il processo sullo stesso zucchero	4,2 × 10 ⁻⁵	3,14 × 10 ⁻³	0,3	398	10	10	argento,
31	Zollette di zucchero	1,8 × 10 ⁻⁶	3,14 × 10 ⁻³	0,3	407	1	2	giallo-rosso
32	Zucchero	4,4 × 10 ⁻⁵	6 × 10 ⁻³	0,3	356	2	30	grigio nero
33	altra deposizione sullo stesso zucchero	8 × 10 ⁻⁵	6 × 10 ⁻³	0,3	384	2	10	grigio nero
34	altra deposizione sullo stesso zucchero	2,8 × 10 ⁻⁶	5,80 × 10 ⁻³	0,3	340	50	10	grigio nero

	A	B	C	D	E	F	G	H
	Substrato	P_{N_2} [mBar]	P_{Ar} [mBar]	corrente [A]	tensione [V]	velocità rotazione portacampione	tempo [minuti]	osservazioni e spessore deposizione
35	Zucchero	1×10^{-5}	5×10^{-3}	0,3	428	30	10+10	grigio scuro
36	Mandorle glassate	6×10^{-5}	5×10^{-3}	0,3	334	5	10	pochissima deposizione
37	continuo il processo sulle stesse mandorle	1×10^{-4}	5×10^{-3}	0,3	540	5	10+25	non uniforme, argento
38	altra deposizione sulle mandorle precedenti	1×10^{-5}	5×10^{-3}	0,3	485	/	5	non uniforme, argento
39	Mandorle al cioccolato	1×10^{-4}	5×10^{-3}	0,3	488	3	10+10	non uniforme, argento
40	continuo il processo sulle stesse mandorle	1×10^{-4}	5×10^{-3}	0,3	490	/	5	non uniforme, argento
41	abbiamo ricaramellate le mandorle e continuato il processo sulle stesse mandorle	6×10^{-5}	5×10^{-3}	0,3	495	5	15	non uniforme, argento
42	Tabacco	1×10^{-5}	5×10^{-3}	0,3	334	5	10	verde chiaro ma non uniforme
43	continuo il processo sullo stesso tabacco	4×10^{-6}	5×10^{-3}	0,3	331	5	10	non uniforme, verde scuro
44	continuo il processo sullo stesso tabacco	6×10^{-6}	5×10^{-3}	0,3	331	5	10	non uniforme, verde-grigio
45	continuo il processo sullo stesso tabacco	5×10^{-6}	5×10^{-3}	0,3	334	5	10	quasi del tutto uniforme, verde-grigio
46	Carta alimentare	1×10^{-4}	3×10^{-3}	0,3	485	5	10	argento
47		$1,5 \times 10^{-4}$	3×10^{-3}	0,3	478	5	10	7 μm
48		$3,6 \times 10^{-5}$	3×10^{-3}	0,3	448	5	5	3 μm
49		$1,4 \times 10^{-4}$	3×10^{-3}	0,3	466	5	8	4 μm
50		$4,5 \times 10^{-5}$	3×10^{-3}	0,3	455	5	12	8 μm
51	Carta alimetare (15x20cm)	$8,5 \times 10^{-5}$	3×10^{-3}	0,3	385	5	10	depositato ma la carta si è rotta
52	Carta alimetare (15x20cm)	3×10^{-4}	3×10^{-3}	0,2	365	5	7	depositato ma la carta si è rotta
53	Confetti		5×10^{-3}	0,2	340	5 per i primi 30 minuti, 0 per gli altri 15 minuti	15+15+15	dopo 30 min deposizione non uniforme, dopo 45 min il confetto è diventato più bianco
54	Cardamomo caramellato	$5,5 \times 10^{-5}$	3×10^{-3}	0,3	389	/	2 deposizioni da 10 minuti	argento metallico (girati a mano dopo 10 minuti e ripetuto il processo)
55		$7,3 \times 10^{-5}$	3×10^{-3}	0,3	395	/	10+10	argento metallico (girati a mano dopo 10 minuti e ripetuto il processo)
56	cardamomo caramellato + 3 quarzi (10x10 mm)	$7,3 \times 10^{-5}$	3×10^{-3}	0,3	395	/	2	sul quarzo 100 nm di spessore di argento, cardamomo color argento metallico
57	Cardamomo caramellato	6×10^{-5}	5×10^{-3}	0,3	384	5	10	argento metallico
58	stesso cardamomo ma ricaramellato	9×10^{-5}	6×10^{-3}	0,3	395	20	10	argento non uniforme
59	continuo il processo sullo stesso cardamomo	1×10^{-5}	5×10^{-3}	0,3	348	0 per i primi 10 minuti, 20 per gli ultimi 10	10+10	argento non uniforme
60	continuo il processo sullo stesso cardamomo	3×10^{-6}	6×10^{-3}	0,3	372	/	10	giallo-rosso
61	Cardamomo caramellato	$1,8 \times 10^{-5}$	5×10^{-3}	0,2	431	5	20	colore metallico
62	caramellato un'altra volta lo stesso cardamomo	$1,4 \times 10^{-5}$	5×10^{-3}	0,2	425	5	20	metallico
63	caramellato un'altra volta lo stesso cardamomo (è il 3 strato di caramello)	$7,2 \times 10^{-5}$	5×10^{-3}	0,2	413	5	20	colore metallico
64	Cardamomo glassato	7×10^{-5}	5×10^{-3}	0,3	330	5	10	grigio metallizzato, opaco

	A	B	C	D	E	F	G	H
	Substrato	P _{N2} [mBar]	P _{Ar} [mBar]	corrente [A]	tensione [V]	velocità rotazione portacampione	tempo [minuti]	osservazioni e spessore deposizione
65	Cardamomo con gomma arabica	8 x 10 ⁻⁵	4 x 10 ⁻³	0,3	343	5	10	metallico
66	Cardamomo con gomma arabica	4,5 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	0,2	410	5	20	abbastanza uniforme colore metallico
67	aggiunto un altro strato di gomma arabica	7,4 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,2	406	5	20+20	colore metallico
68	Cardamomo con gomma arabica	1,5 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	0,2	395	5	20	opaco, metallico
69	aggiunto un altro strato di gomma arabica, stesso cardamomo	8 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,2	392	5	20	opaco, metallico
70	aggiunto un altro strato di gomma arabica (terzo strato), stesso cardamomo	9 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,2	396	5	20	opaco, metallico
71	aggiunto un altro strato di gomma arabica (quarto strato), stesso cardamomo	7,4 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,2	390	5	20+15+15	brillante, lucido e colore metallico
72	continuo il processo sullo stesso cardamomo	5 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	0,2	388	5	15	argento metallico
73	continuo il processo sullo stesso cardamomo	4 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	0,2	370	5	15	argento metallico
74	continuo il processo sullo stesso cardamomo	2,2 x 10 ⁻⁶	3 x 10 ⁻³	0,15	362	5	15	lucido
75	continuo il processo sullo stesso cardamomo	1,9 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,15	342	5	15	opaco, color metallico
76	continuo il processo sullo stesso cardamomo	1,29 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,1	278	5	15	opaco
77	continuo il processo sullo stesso cardamomo	1,7 x 10 ⁻⁶	7 x 10 ⁻²	0,1	271	5	15	opaco, color metallico
78	Cardamomo con gomma arabica	1,12 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	0,2	355	5	15	colore metallico
79	Cardamomo con gomma arabica	8,5 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	0,2	356	5	15	deposizione non uniforme e colore metallico
80	Cardamomo con gomma arabica	6,8 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,2	337	0, 5, 0	7+1+7	non uniforme, colore argento metallico
81	continuo il processo sullo stesso cardamomo	3,4 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,2	334	0, 5, 0	7+1+7	più uniforme ma colore metallico
82	continuo il processo sullo stesso cardamomo	6,3 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,2	332	0, 5, 0	7+3+7	quasi del tutto uniforme ma metallico
83	continuo il processo sullo stesso cardamomo	1,8 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	0,2	340	0	15	colore metallico
84	Cardamomo con gomma arabica	4,2 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,2	331	5, 0, 5, 0, 5	50 (10+10+10+15+5)	colore argento metallico
85	Cardamomo con gomma arabica, sciroppo e zucchero	8,8 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,2	340	5	15	grigio scuro-nero
86	Cardamomo con bianchetto	1,3 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	0,2	362	5	15	colore metallico, lucido
87	Cardamomo con acqua e zucchero a velo	1,4 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻³	0,2	353	5	15	grigio opaco
88	Cardamomo con zucchero a velo	1,6 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	0,2	350	5	15	nessuna deposizione
89	Cardamomo con zucchero a velo e sciroppo		5 x 10 ⁻³	0,2	340	5 per i primi 15 minuti, 0 per gli altri 15 minuti	15+15	dopo 15 min grigio scuro-nero, dopo altri 15 min grigio chiaro

	A	B	C	D	E	F	G	H
	Substrato	P_{N_2} [mBar]	P_{Ar} [mBar]	corrente [A]	tensione [V]	velocità rotazione portacampione	tempo [minuti]	osservazioni e spessore deposizione
90	Cardamomo con un layer di alcool, zucchero e acqua	$4,5 \times 10^{-5}$	5×10^{-3}	0,2	354	5	15	colore metallico
91	Cardamomo con gel alimentare		5×10^{-3}	0,2	340	5	15	colore metallico
92	continuo il processo sullo stesso cardamomo		5×10^{-3}	0,2	340	5	15+15	più lucido
93	continuo il processo sullo stesso cardamomo	9×10^{-6}	5×10^{-3}	0,2	336	0 per i primi 7 minuti, 5 per 1 minuto, 0 per gli altri 7 minuti	7+1+7	argento
94	Cardamomo con gel alimentare		5×10^{-3}	0,2	340	5	15	colore metallico
95	aggiunto un 1 layer di gomma arabica al cardamomo precedente		5×10^{-3}	0,2	340	5	15	colore metallico
96	Cardamomo con gelatina alimentare		5×10^{-3}	0,2	340	5	15	argento metallico
97	Cardamomo con gelatina alimentare	$2,5 \times 10^{-5}$	5×10^{-3}	0,2	380	5	20+20	dopo 20 min deposizione non uniforme, dopo 40 minuti deposizione uniforme. Il cardamomo è lucido e color argento
98	continuo il processo sullo stesso cardamomo		5×10^{-3}	0,2	380	5	20	color metallico non brillante
99	aggiungo uno strato di gomma arabica	$2,5 \times 10^{-5}$	5×10^{-3}	0,2	366	5	20	lucido, color argento
100	Cardamomo con isomalto	$1,3 \times 10^{-5}$	5×10^{-3}	0,2	320	0 per i primi 5 minuti, 5 per 5 minuti, 0 per gli altri 10 minuti	20	argento
101	Cardamomo con isomalto	$3,5 \times 10^{-5}$	5×10^{-3}	0,2	320	0	20	argento
102	Cardamomo con isomalto	$2,1 \times 10^{-6}$	5×10^{-3}	0,2	317	0 per i primi 10 minuti, 5 per 10 minuti, 0 per gli altri 10 minuti	30	lucido, color argento

Tabella. 4.1 – Deposizioni effettuate sui vari substrati

Conclusioni

Il lavoro di questa tesi ha affrontato lo studio della realizzazione e caratterizzazione di film sottili di argento su diversi substrati edibili. Utilizzando la tecnica magnetron sputtering con scarica DC, si sono analizzate le caratteristiche dei depositi di argento su substrati edibili, in particolare sul cardamomo.

In questo lavoro di tesi si sono potute notare le difficoltà nell'eseguire lo sputtering quando la superficie del substrato è organica poiché vengono accentuati vari fenomeni, in particolare il degassaggio e la non adesione tra film e substrato. Si è visto infatti che la superficie dei substrati si "polverizzava" e si "sfogliava" causando una non adesione tra film e substrato. Questo problema può essere facilmente ridotto mediante la ricopertura del substrato con una sostanza edibile prima di effettuare il processo di sputtering. Nelle deposizioni effettuate sul cardamomo infatti, si è potuto vedere, dopo la ricopertura, in particolare con gomma arabica e isomalto, una deposizione di argento resistente e più uniforme ottenendo inoltre un cardamomo dal colore molto simile a quello indiano.

Si è potuto constatare quanto delicate possano essere le fasi riguardanti la preparazione dei campioni e la loro ricopertura. Per migliorare e facilitare la deposizione di argento infatti, bisognerebbe ricoprire il substrato in maniera uniforme e in modo da non aumentare troppo la superficie del substrato stesso (mantenendo quindi le stesse dimensioni anche dopo la ricopertura) prima del processo di sputtering.

Con questo elaborato di tesi si è dunque dimostrato come sia possibile ottenere film di argento uniformemente omogenei e dello spessore desiderato su vari substrati edibili utilizzando la tecnica dello sputtering.

Bibliografia

- G. De Vito, "Realizzazione di film sottili in rame mediante magnetron sputtering", 2010
- X. Chen, H. J. Schluesener, "Nanosilver: A nanoproduct in medical application", 2008
- P. J. Kelly, R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", 2000
- M. Rai, A. Yadav, A. Gade, "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials", 2008
- V. Beladija, "Thin film deposition processes", 2013
- F. Bruno, "Introduzione Alla Tecnologia Del Vuoto (2a ed. riveduta da Anita Calcatelli)", 1999
- D. Pinato, "Caratterizzazione di film sottili di rame su vetro e kapton", 2011.
- D. P. Dowling, A. J. Betts, C. Pope, M. L. McConnell, R. Eloy, e M. N. Arnaud, "Anti-bacterial silver coatings exhibiting enhanced activity through the addition of platinum", 2003
- D. P. Dowling, K. Donnelly, M. L. McConnell, R. Eloy, M. N. Arnaud, "Deposition of anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates", 2001
- J.F. Pierson, D. Wiederkehr, A. Billard, "Reactive Magnetron Sputtering of Copper, Silver, and Gold", 2005
- Confindustria, "Gli ostacoli commerciali nei principali mercati di riferimento dell'export italiano", 2013
- G. Graziani, "Argento: un potente antibatterico naturale", 2012
- www.wikipedia.com

Indice delle figure

Fig. 1.1 – Commercio indiano dell'argento

Fig. 1.2 – Il dolce indiano Barfi ricoperto d'argento

Fig. 1.3 - Varakh

Fig. 1.4 - Le foglie di argento varakh

Fig. 2.1 - Processi che avvengono tra due elettrodi a seguito della formazione di una scarica a bagliore

Fig. 2.2 - Meccanismo di Sputtering: gli ioni positivi di Argon che vengono accelerati verso la superficie del target possono provocare emissione di atomi e di elettroni secondari, ma possono anche impiantarsi o essere riflessi

Fig. 2.3 – Efficienza di sputtering in funzione dell'angolo

Fig. 2.4 – Tecnica del magnetron sputtering

Fig. 2.5 – Disposizione del target e dei magneti in un sistema magnetron sputtering

Fig. 2.6 - Distribuzione delle linee di campo di induzione per un sistema Magnetron bilanciato

Fig. 2.7 - Distribuzione delle linee di campo di induzione per un sistema Magnetron sbilanciato di tipo II

Fig. 2.8 - Distribuzione delle linee di campo di induzione per un sistema Magnetron sbilanciato di tipo I

Fig. 2.9 – Rappresentazione di un sistema a magnetron multiplo in configurazione mirrored visto dall'alto

Fig. 2.10 – Rappresentazione di un sistema a magnetron multiplo in configurazione CFUBMS

Figura 2.11 - Schema delle principali sorgenti per magnetron sputtering: *a* e *c* sono post-magnetron cilindrici; *b* e *d* sono hollow-magnetron cilindrici; *e* è un magnetron planare *f* è chiamato s-gun

Fig. 2.12 – Target d'argento eroso

Fig. 3.1 - Inglobatrice

Fig. 3.2 – Schema dell'inglobatrice

Fig. 3.3 – Provino dopo l'inglobamento

Fig. 3.4 – Lappatrice

Fig. 3.5 – Provino dopo la lappatura

Fig. 3.6 – Microscopio Zeiss Axio Lab A1

Tabella. 3.1 – Caratteristiche del microscopio

Fig. 3.7 – Il SEM Philips FEI XL 30

Fig. 3.8 – Il funzionamento del SEM

Fig. 3.9 – Spettro di emissione di elettroni dalla superficie del campione

Fig. 3.10 – Profilometro

Fig. 3.11 – Sistema substrato-film

Fig. 4.1 – Sistema da vuoto utilizzato

Fig. 4.2 – Vista in sezione del Magnetron

Fig. 4.3 – Motorino Danaher Motion

Fig. 4.4 – Alimentatore MDX Magnetron Drive

Fig. 4.5 – Cardamomo e cardamomo argentato

Fig. 4.6 – Il sistema visto dall'esterno e dall'interno durante le prime deposizioni

Fig. 4.7 – Il sistema visto dall'esterno e i due portacampioni usati

Fig. 4.8 – Cardamomo e polvere di argento

Fig. 4.9 - Cardamomo prima e dopo il pompaggio

Fig. 4.10 – Cardamomo e polvere di rame

Fig. 4.11 – Mandorle al cioccolato argentate e mandorle caramellate argentate

Fig. 4.12 – Zollette di zucchero argentate

Fig. 4.13 – Zucchero argentato dopo lo sputtering con il portacampione fermo e in movimento

Fig. 4.14 - Sale argentato e spessore di argento visto al microscopio

Fig. 4.15 - Pepe argentato e pepe glassato argentato

Fig. 4.16 - Spessore di argento sul pepe analizzato al SEM

Fig. 4.17 - Tabacco argentato

Fig. 4.18 - Confetti argentati (in alto quelli sputterati con il portacampione in movimento, in basso con il portacampione fermo)

Fig. 4.19 - Caramelle argentate

Fig. 4.20 - Carta alimentare prima e dopo la deposizione di argento

Fig. 4.21 – Cardamomo caramellato argentato

Fig. 4.22 - Cardamomo con gomma arabica argentato

Fig. 4.23 – Il cardamomo con gomma arabica argentato visto al SEM e il relativo spettro EDS

Fig. 4.24 - Il cardamomo indiano visto al SEM e il relativo spettro EDS

Fig. 4.25 – Cardamomo con gel alimentare argentato

Fig. 4.26 – Cardamomo con isomalto argentato

Tabella. 4.1 – Deposizioni effettuate sui vari substrati