

LNF-72/19
7 Marzo 1972

S. Corea, G. Pasotti e G. M. Veca: PROGETTO DI UN COMPLESSO PER LO STUDIO DELLE PROPRIETA' ELETTRICHE DI FILM SOTTILI DI CARBONIO OTTENUTI MEDIANTE EVAPORAZIONE SOTTO VUOTO. -

S. Corea^(o), G. Pasotti e G. M. Veca^(o): PROGETTO DI UN COMPLESSO PER LO STUDIO DELLE PROPRIETA' ELETTRICHE DI FILM SOTTILI DI CARBONIO OTTENUTI MEDIANTE EVAPORAZIONE SOTTOVUOTO(*).

1. - INTRODUZIONE. -

Scopo della ricerca è lo studio delle proprietà elettriche di film sottili di carbone evaporati sotto vuoto. I risultati riportati dalla bibliografia consentono di prevedere un vasto campo di applicazione dei suddetti film come resistori o termistori. Il valore relativamente costante del coefficiente di assorbimento ottico fa inoltre prevedere la loro utilizzazione come attenuatori ottici. Ed infine la loro struttura meccanica particolarmente resistente, insieme a un valore adeguato della conducibilità elettrica e alla capacità di resistere al bombardamento elettronico, ne consigliamo l'uso in molti esperimenti di fisica nucleare.

La dipendenza della conducibilità elettrica e del rumore elettrico (termico e di corrente) da parametri come lo spessore dei film, la temperatura, il tipo di substrato ecc., costituirà l'oggetto principale della ricerca; particolare cura sarà inoltre rivolta all'analisi dei processi e dei meccanismi che regolano la crescita dei film al fine di garantire una buona riproducibilità dei campioni.

Le pubblicazioni su argomenti riguardanti l'oggetto della nostra ricerca non sono molte. I lavori di cui si ha notizia sono quelli di Blue e Danielson (1956), Toyoda e Nagashima (1958), McLintock e Orr (1967) e Williams e Thomas (1959).

Le prime due riguardano essenzialmente ricerche sulla dipendenza della resistività dei film di carbone dallo spessore, dalla temperatura, dalla temperatura di ricottura, dal tipo di substrato. In quella di McLintock

(*) - Lavoro eseguito con il contributo del CNR presso l'Istituto di Elettrotecnica dell'Università di Roma.

(o) - Dell'Istituto di Elettrotecnica dell'Università di Roma.

2.

e Orr vengono vagliati e messi a confronto alcuni dei risultati che compaiono nelle due precedenti pubblicazioni e in particolare viene studiata l'influenza esercitata sulla resistenza dei film dal contatto, a varie temperature e pressioni, con gas quali azoto, ossigeno e vapor d'acqua. Infine nella pubblicazione di Williams e Thomas vengono riferiti i risultati di una ricerca effettuata sul rumore di corrente prodotto in film di carbone ottenuti dalla pirolisi di gas o vapore di idrocarburi.

Esamineremo nei paragrafi che seguono i risultati contenuti nelle pubblicazioni menzionate.

2. - RICERCA DI BLUE E DANIELSON. -

Blue e Danielson produssero i loro film col metodo dell'arco elettrico (Bradley), ossia facendo passare una forte corrente tra due elettrodi di grafite di elevata purezza e facendo depositare il film su substrati di diversa natura (vetro, silice, ceramica) e mantenuti alla temperatura ambiente durante l'evaporazione. Allo scopo di ottenere film per quanto possibile uniformi, i substrati furono disposti a una distanza di circa 25 cm dall'arco.

La velocità di crescita dei film fu di circa $50 \text{ \AA}^{\circ}/\text{sec}$.

Anche durante l'evaporazione la pressione fu mantenuta al di sotto di 10^{-4} mmHg.

I contatti elettrici col circuito per la misura delle resistenze furono realizzati con terminali di argento.

Gli spessori furono misurati col metodo interferometrico (Tolansky).

L'esame^(x) dei film con microscopio elettronico del potere risolutivo di 30 \AA non ha messo in evidenza alcuna struttura visibile, mentre le figure di diffrazione elettronica mostrano due anelli diffusi simili a quelli presenti nelle figure di raggi X relative a campioni massicci di nero fumo con struttura microparticellare.

Misure di effetto Hall, effettuate sia su film ricotti che non ricotti, non hanno dato risultati apprezzabili: per un film dello spessore di 500 \AA , con una corrente di 4 mA e un campo magnetico di 13×10^3 gauss, si è trovata una tensione di Hall minore di 0,6 V e quindi un coefficiente di Hall minore di $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{coulomb}$.

(x) - Il colore con cui si presentavano i film variava a seconda dello spessore. I film aventi uno spessore di qualche centinaio di angstrom erano di colore rossiccio, mentre quelli con uno spessore di alcune migliaia di angstrom risultavano neri.

Inoltre non è stata rilevata fotoconduttività e la resistività è risultata indipendente dal campo elettrico nell'intervallo $0,002 \div 20$ V/cm.

Misure di resistività effettuate alla temperatura ambiente su do dici film non ricotti di vario spessore hanno dato i risultati raccolti nella Tabella I.

Resistività a 23°C in funzione dello spessore (film non ricotti).

Spessore in \AA	Resistenza in $\text{M}\Omega$	Resistività in Ωcm
106 ± 2	10^8	5×10^7
128 ± 4	3380	1440
276 ± 8	5.44	5.00
284 ± 6	23.3	2.21
309 ± 3	3.94	4.06
405 ± 3	2.38	3.22
405 ± 8	4.89	6.60
492 ± 8	10.8	1.77
553 ± 11	0.141	2.61
920 ± 4	0.737	2.26
1290 ± 10	0.299	1.28
2362 ± 10	0.165	1.30

L'esame della tabella consente di fare le seguenti considerazioni:

- a) La resistività dipende in maniera spiccata dallo spessore ed è una funzione decrescente dello spessore. \circ
- b) Per spessori superiori a circa 200 \AA l'ordine di grandezza della resistività è piuttosto costante e compreso tra 1 e 10 Ohm cm (la resistività dei campioni massicci di carbone è di 5×10^{-3} Ωcm).

L'effetto della ricottura sul valore della resistività (misura a temperatura ambiente) è messo in evidenza nella Fig. 1, dalla quale si rileva come la resistività decresca rapidamente con la temperatura di ricottura fino a circa 700°K ; al di sopra dei 1000°K l'effetto della ricottura è molto meno sentito fino ad annullarsi quasi completamente al di sopra dei 1200°K . Se si tiene presente che la resistività è stata misurata a temperatura ambiente (300°K), si comprende come la diminuzione della resi-

4.

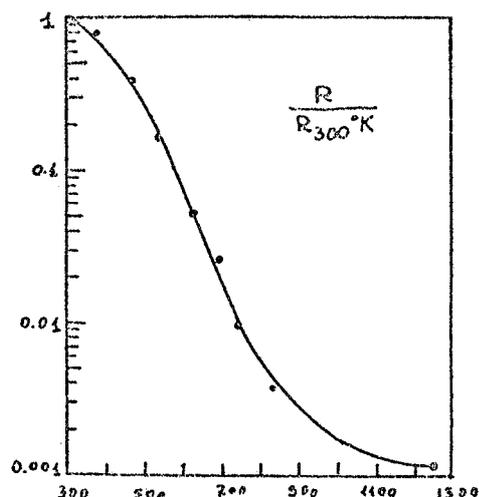


FIG. 1 - temp. di ricottura ($^{\circ}\text{K}$)

stività con l'aumentare della temperatura di ricottura sia irreversibile.

Nel diagramma di Fig. 2 è riportato l'andamento della resistività in funzione della temperatura per film ricotti a diverse temperature; le curve sono tracciate per temperature inferiori a quelle di ricottura e in tal caso le variazioni della resistività con la temperatura sono reversibili.

La dipendenza della resistività dalla temperatura si può riassumere in una legge del tipo:

$$\rho = A T^{-B},$$

ove A e B sono delle costanti, il cui valore dipende dalla temperatura di ricottura.

In Fig. 2 la curva 1 si riferisce a un film non ricotto ed è assimilabile, come abbiamo detto, ad una legge del tipo della (1) in cui $B = 5$; la curva 2 si riferisce a un film ricotto a 406°K per il quale la costante B è uguale a 3,4; la curva 3 si riferisce a un film ricotto a 688°K , con $B = 1,65$, infine la curva 4 si riferisce a un film ricotto a 1239°K ed è assimilabile ad una legge lineare del tipo:

$$(2) \quad \rho = \alpha - \beta T,$$

caratteristica dei campioni massicci di carbone con struttura micro-particellare.

3. - RICERCA DI TOYODA E NAGASHIMA. -

Anche Toyoda e Nagashima ottennero i loro film col metodo dell'arco elettrico facendoli depositare su substrati di vetro o di quarzo. I substrati, durante l'evaporazione, furono mantenuti alla temperatura ambiente e posti a una distanza di circa 12 cm dall'arco.

Anche in questo caso la velocità di crescita fu di $50 \text{ \AA}/\text{sec}$

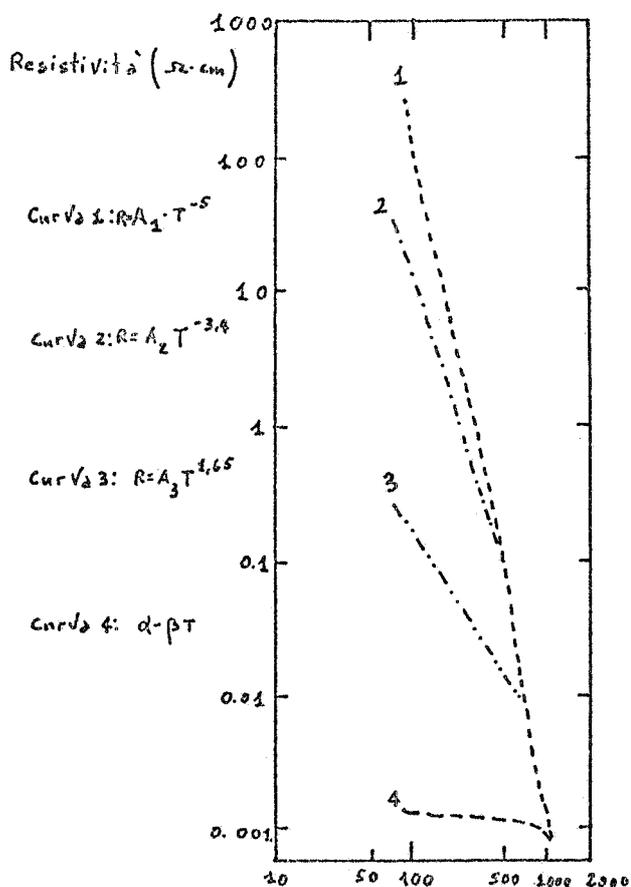


FIG. 2 - Temperatura ($^{\circ}\text{K}$)

e la pressione fu mantenuta al di sotto di 10^{-4} mm Hg.

I contatti elettrici furono realizzati con terminali di oro.

Gli spessori furono misurati col metodo interferometrico usando una luce con una lunghezza d'onda di 5461 \AA proveniente da una lampada a vapori mercurio.

Le dimensioni dei film erano di 0,5 cm per 1 cm.

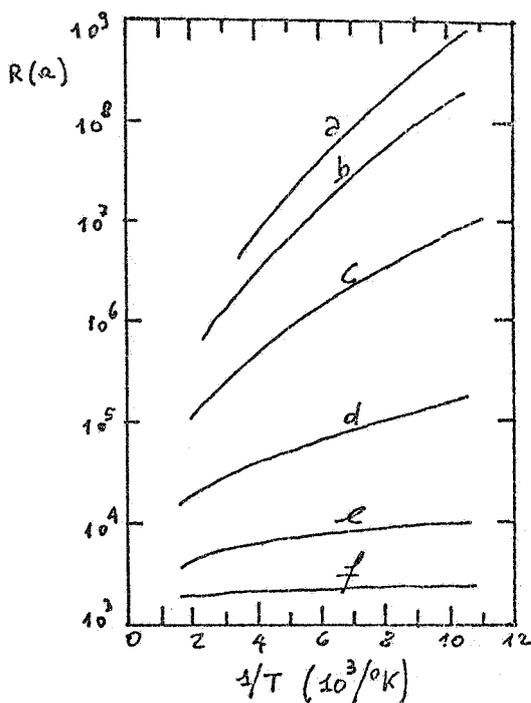


FIG. 3

In Fig. 3 è rappresentato l'andamento della resistenza in funzione della temperatura per un film dello spessore di 380 \AA ricotto a diverse temperature. La curva a si riferisce al film non ricotto; le curve b, c, d, e ed f si riferiscono al film ricotto rispettivamente alle temperature di 140°C , 245°C , 380°C , 500°C e 900°C . Toyoda e Nagashima, al pari di Blue e Danielson, hanno riscontrato che, al di sotto della temperatura di ricottura, le variazioni della resistenza con la temperatura avvengono in maniera reversibile.

Dai diagrammi di Fig. 3 risulta quanto già rilevato dai diagrammi di Fig. 2 e cioè che la resistenza dei film diminuisce con l'aumentare della temperatura (coefficiente di temperatura negativo).

I diagrammi di Fig. 4 mettono in evidenza l'effetto della ricottura sulla resistività misurata a 0°C per quattro film di diverso spessore. Le curve a, b, c e d si riferiscono a film aventi uno spessore rispettivamente di 110 \AA , 200 \AA , 380 \AA e 2000 \AA ; si noti come l'effetto della ricottura sia più sentito per i film di piccolo spessore.

La Fig. 5, invece, mette in evidenza l'influenza dello spessore sulla resistività (misurata a 0°C) di film non ricotti: la resistività tende a divenire quasi costante per spessori al di sopra di circa 800 \AA .

Risulta che Toyoda in una precedente pubblicazione riguardante un lavoro di ricerca fatto insieme a Hirabayashi nel 1952 (non è stato possibile rintracciare la pubblicazione) interpretava le curve riportate in Fig. 3 con una legge del tipo:

$$(3) \quad R = R_{\infty} \exp(\Delta E/2KT)$$

che è caratteristica dei semiconduttori.

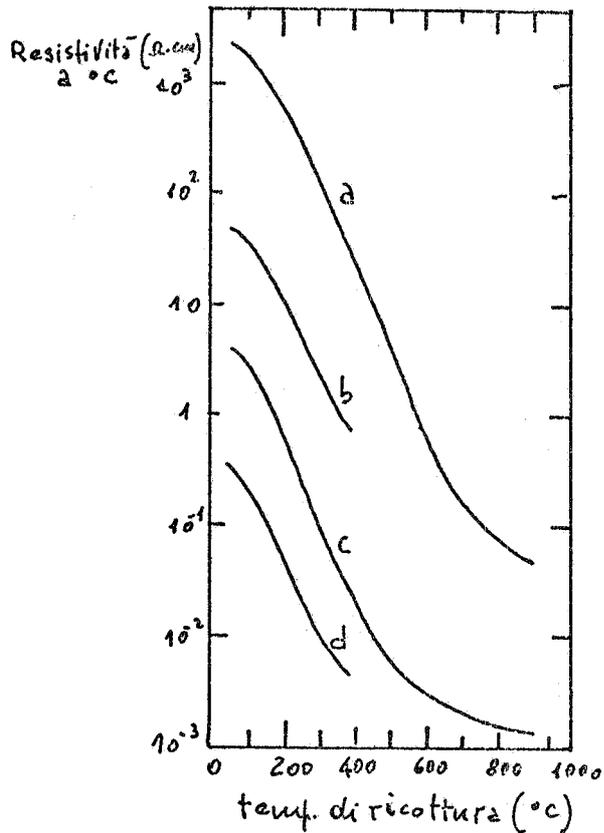


FIG. 4

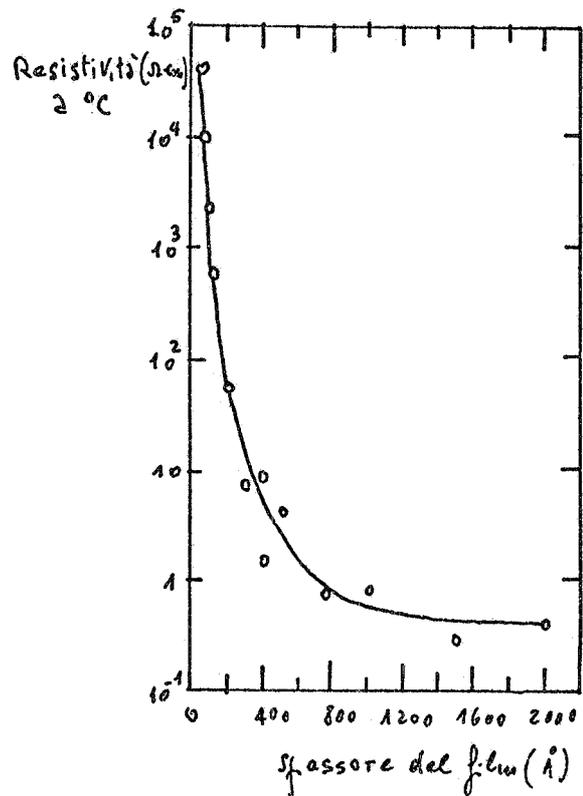
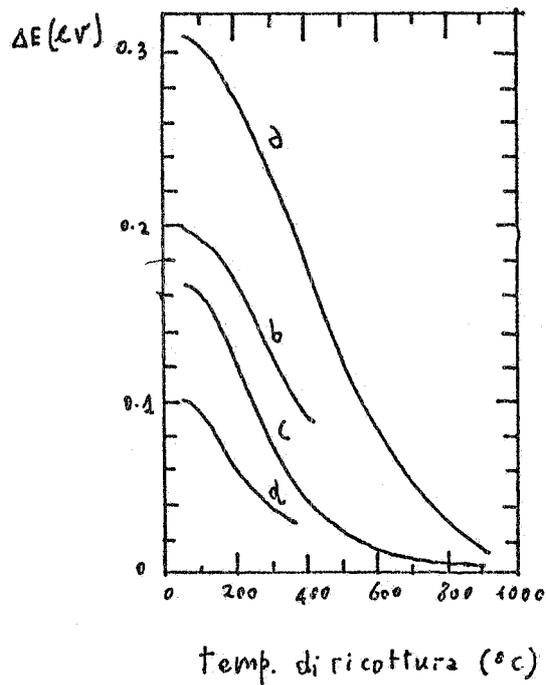


FIG. 5

Nella pubblicazione di cui stiamo trattando, Toyoda, anche se in un certo senso accetta la legge (1) indicata da Blue e Danielson, tuttavia ammette che i grafici di Fig. 3 possono essere interpretati con una legge del tipo della (3), in cui però il salto di energia ΔE non deve intendersi costante per ogni film ma avente una distribuzione continua in un certo intervallo. Secondo Toyoda e Nagashima, ΔE può essere interpretato come una sorta di coefficiente di temperatura il cui valore dipende anche dalla temperatura di ricottura e dallo spessore dei film secondo i rispettivi diagrammi di Fig. 6 e di Fig. 7.

Si rilevi l'analogia tra i suddetti diagrammi e quelli delle Figure 4 e 5.

Inoltre prove effettuate su dieci film di vario spessore ($100 \pm 2000 \text{ \AA}$), non ricotti e ricotti a diverse temperature, hanno messo in evidenza una chiara dipendenza tra la resistività e il "salto" energetico ΔE , nel senso che a film aventi una certa resistività corrisponde un ben determinato valore di E , indipendentemente dallo spessore e dalla temperatura di ricottura dei film stessi. Questo risultato suggerisce d'interpretare la resistività come un indice della struttura interna dei film: film aventi una resistività dello stesso ordine di grandezza hanno strutture interne molto simili.



Spessore: a, 110 Å; b, 200 Å; c, 380 Å; d, 2000 Å.

FIG. 6

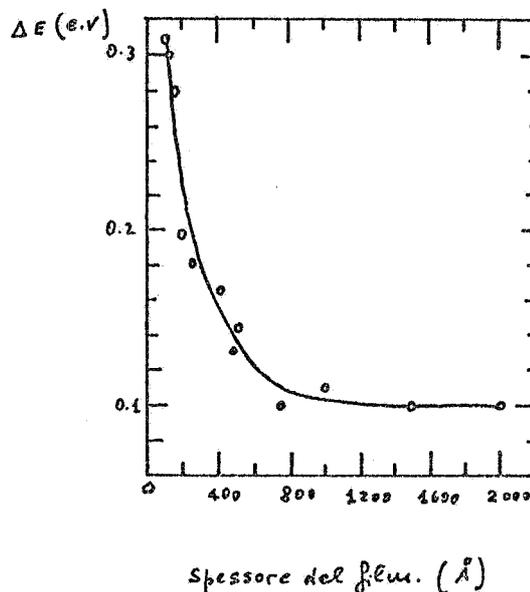
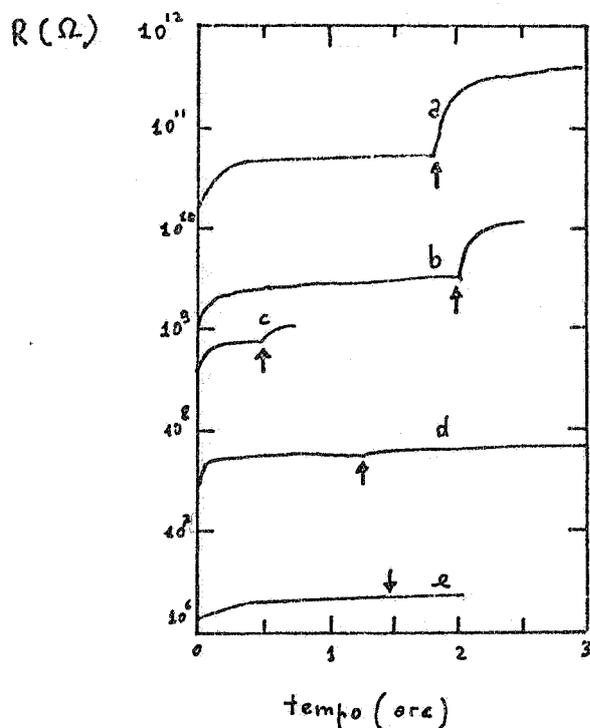


FIG. 7



Per la curva a il fondo scala è di 6 ore.

FIG. 8

La Fig. 8 infine rappresenta l'andamento nel tempo della resistenza di cinque film di differente spessore (a, 40 Å; b, 50 Å; c, 80 Å; d, 290 Å; e, 450 Å) a partire dal momento dell'evaporazione. Negli istanti contrassegnati dalle frecce i film sono stati messi in contatto con aria alla pressione atmosferica.

Dai diagrammi si rileva che la resistenza di tutti i film aumenta col tempo e che l'introduzione di aria determina un apprezzabile aumento di resistenza solo nei film di piccolo spessore. È risultato inoltre che gli aumenti di resistenza dovuti al contatto con aria sono di tipo irreversibile.

L'influenza che il contatto con gas di vario tipo esercita sulla resistenza dei film di carbone è più a fondo esaminata nella pubblicazione di McLintock e Orr.

8.

4. - RICERCA DI MC LINTOCK E ORR. -

Non abbiamo notizie circa il metodo con cui Mc Lintock e Orr produssero i film di carbone. Queste notizie sono per altro contenute in una pubblicazione che non è stato possibile avere a disposizione. Sappiamo tuttavia che i substrati usati erano di silice o di allumina e che i film depositati sull'una o sull'altra avevano le stesse caratteristiche.

Inoltre durante l'evaporazione fu mantenuto un vuoto di 10^{-5} mm Hg prodotto con un sistema convenzionale e i contatti elettrici furono realizzati con terminali di argento o di platino.

Tutti i film esaminati erano di colore nero e questo comporta che il loro spessore era di alcune migliaia di angstrom.

In accordo coi risultati contenuti nelle pubblicazioni già esaminate, Mc Lintock e Orr hanno riscontrato che la ricottura determina una diminuzione irreversibile della resistenza secondo il diagramma di Fig. 9;

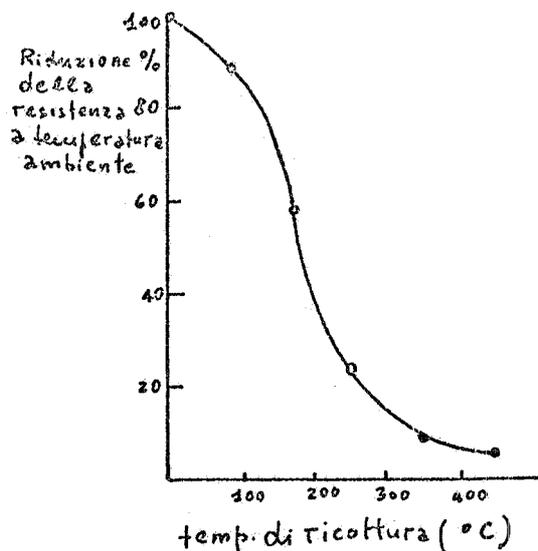


FIG. 9

in tale diagramma le resistenze s'intendono misurate a temperatura ambiente.

Per quanto riguarda invece la dipendenza della resistenza dalla temperatura (per temperatura al di sotto di quella di ricottura), Mc Lintock e Orr non accettano l'interpretazione della suddetta dipendenza con una legge del tipo

$$R = R_{\infty} \exp(\Delta E/2KT)$$

caratteristica dei semiconduttori e proposta da Toyoda, Nagashima e Hirabayashi e confermano esplicitamente la legge proposta da Blue e Danielson:

$$R = A T^{-B}$$

Dalla relazione precedente, prendendo il logaritmo di ambedue i membri, si ha:

$$(4) \quad \log R = \log A - B \log T,$$

ossia una dipendenza lineare del $\log R$ dal $\log T$. Il diagramma di Fig. 10, che si riferisce a un film preventivamente ricotto a 345°C , conferma pienamente la (4).

Mentre il contatto con atmosfera di azoto (fino a pressioni di 6 cm Hg) non provoca alcuna variazione nella resistenza dei film, sia ricotti

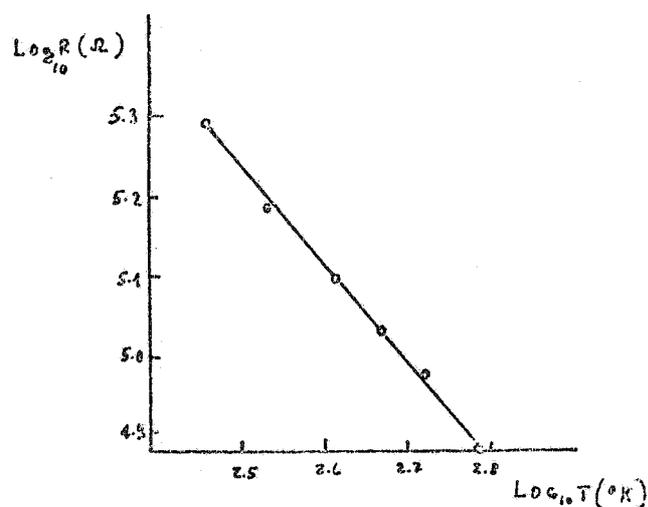


FIG. 10

che non ricotti, la stessa cosa non si può dire se il contatto avviene con ossigeno e se i film hanno subito un preventivo trattamento di ricottura.

La Fig. 11 rappresenta l'andamento nel tempo della resistenza di un film ricotto a 400°C e trattato con ossigeno alla pressione di 6 cm Hg e alla temperatura di 22°C . La resistenza del film aumenta col tempo fino a raggiungere un valore costante dopo circa 40 minuti. Nell'istante relativo al punto A l'ossigeno è evacuato (sem-

pre alla temperatura di 22°C) e la resistenza del film, messo di nuovo in condizioni di vuoto, non subisce variazioni.

Si ha invece un parziale recupero della primitiva resistenza (Fig. 12), e precisamente una diminuzione, se l'evacuazione avviene a temperatura maggiore di quella del trattamento con ossigeno; il recupero è totale se l'evacuazione avviene a una temperatura pari a quella di ricottura. La Fig. 12 si riferisce a un film ricotto a 490°C .

Il trattamento con ossigeno, come abbiamo detto, fa sentire il suo effetto solo se il film è stato preventivamente ricotto. La Fig. 13 mette in evidenza che la sensibilità all'ossigeno (a 22°C e a 6 cm Hg) è tanto maggiore quanto più è alta la temperatura del trattamento termico e che l'effetto dell'ossigeno comincia a farsi sentire per temperature di ricottura di circa $100 \div 200^{\circ}\text{C}$.

L'effetto dell'ossigeno è stato studiato anche a temperature maggiori di 22°C e a pressioni diverse da 6 cm Hg.

La Fig. 14 rappresenta l'andamento nel tempo della variazione di resistenza ΔR (riferite a 23°C) di un film ricotto a 550°C , trattato con ossigeno a 4 cm Hg e a diverse temperature. Anche in questo caso l'evacuazione ad una temperatura pari a quella del trattamento con ossigeno non determina un ritorno della resistenza al valore iniziale.

In Fig. 15 è riportato l'andamento nel tempo della variazione di resistenza ΔR dello stesso film della Fig. 14, trattato con ossigeno a 170°C e in questo caso a diverse pressioni (dopo ogni trattamento il film veniva riscaldato a 465°C in modo da annullare l'effetto dell'ossigeno).

Lintock e Orr hanno anche studiato l'effetto del vapor d'acqua su film di carbone e hanno dimostrato che l'effetto del trattamento con ossigeno risulta modificato se preceduto da un trattamento con vapor d'acqua.

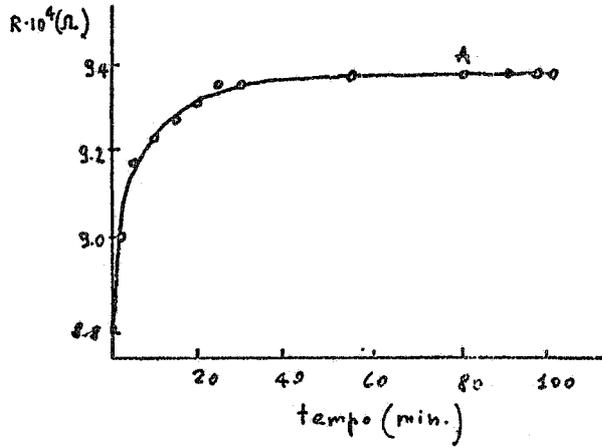


FIG. 11

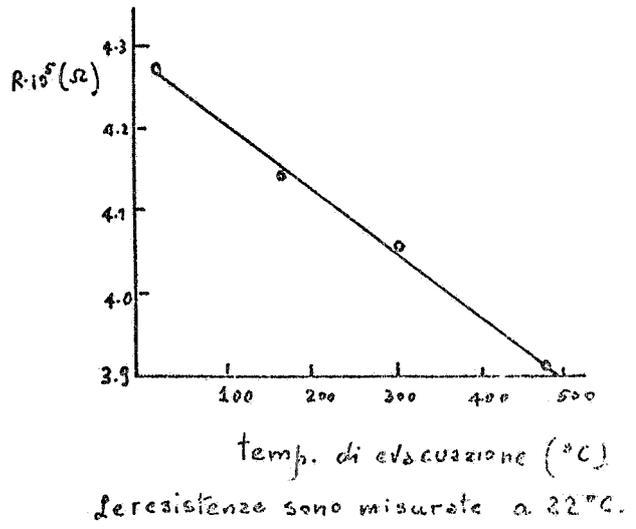


FIG. 12

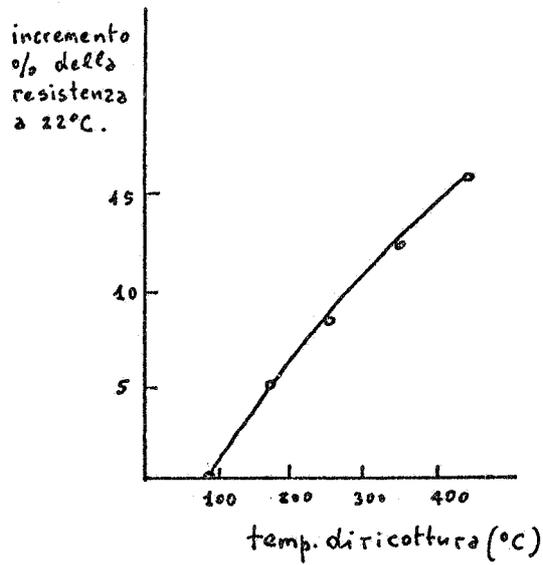


FIG. 13

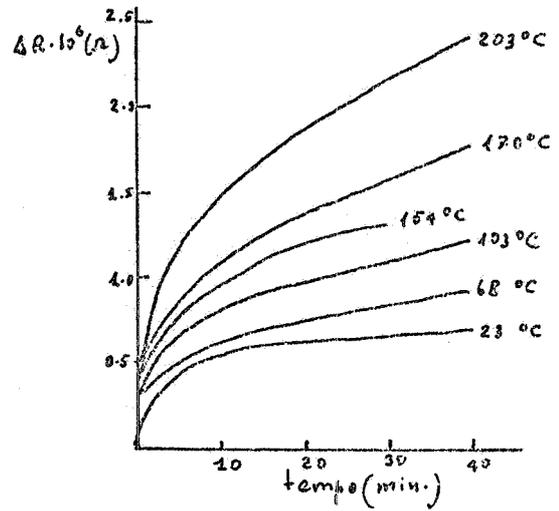


FIG. 14

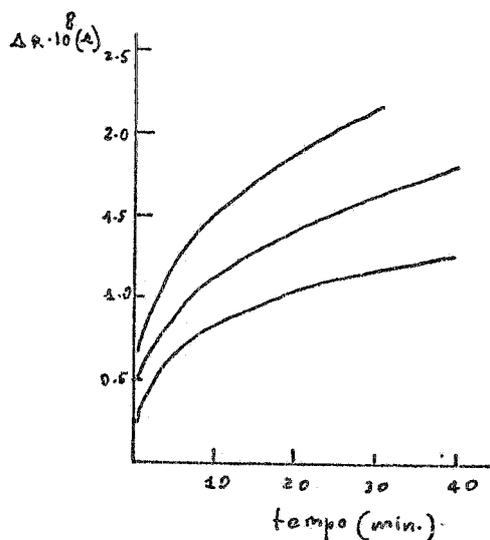


FIG. 15

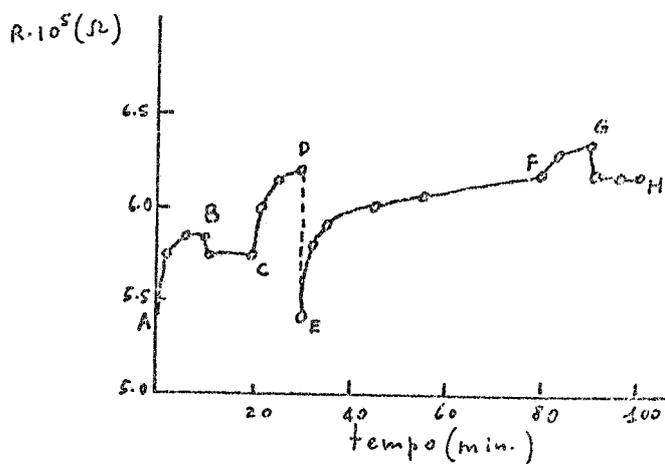


FIG. 16

Si è rilevato che il contatto con vapor d'acqua non ha alcuna influenza sulla resistenza dei film se questi non sono ricotti. Per un film ricotto a 460°C i risultati sono riportati in Fig. 16. L'introduzione di vapor d'acqua (a 1,3 cm Hg e a 22°C) determina un aumento di resistenza secondo il tratto di curva compreso tra i punti A e B. Con l'evacuazione (tratto BC), iniziata nell'istante corrispondente al punto B, si ha solo un parziale recupero della resistenza iniziale (cosa che non succedeva con l'ossigeno: si veda la Fig. 11). La introduzione di ossigeno a 6 mm Hg determina, com'era prevedibile, un ulteriore aumento di resistenza (tratto CD). Con la successiva evacuazione (tratto DE) alla temperatura di ricottura (460°C) la resistenza riassume il valore che aveva prima del trattamento con vapor d'acqua. L'aumento di resistenza secondo il tratto di curva EF è determinato da un'ulteriore introduzione di ossigeno (a 6 mm Hg e a 22°C) e non è affatto annullato o ridotto da una successiva evacuazione a 22°C . Un nuovo contatto con vapor d'acqua (a 1,3 cm Hg) determina un aumento di resistenza (tratto FG) che, a differenza di prima, è completamente annullato da una evacuazione a 22°C .

Il contatto con ossigeno a temperature superiori a quelle finora considerate determina un notevole aumento nella resistenza dei film. La curva di Fig. 17 rappresenta l'andamento nel tempo della resistenza di un film ricotto a 550°C e trattato con ossigeno a una temperatura di $400 - 450^\circ\text{C}$: si rilevi il considerevole aumento di resistenza che viene poi parzialmente annullato da una evacuazione dell'ossigeno a $400 - 450^\circ\text{C}$. Nella curva b è rappresentato il comportamento di un altro film che ha subito gli stessi trattamenti di quello relativo alla curva a: si rilevi come in questo caso la resistenza aumenti meno rapidamente e come l'evacuazione non abbia alcun effetto.

Anche il trattamento con vapor d'acqua a $400 - 450^\circ\text{C}$ determina notevoli aumenti nella resistenza dei film.

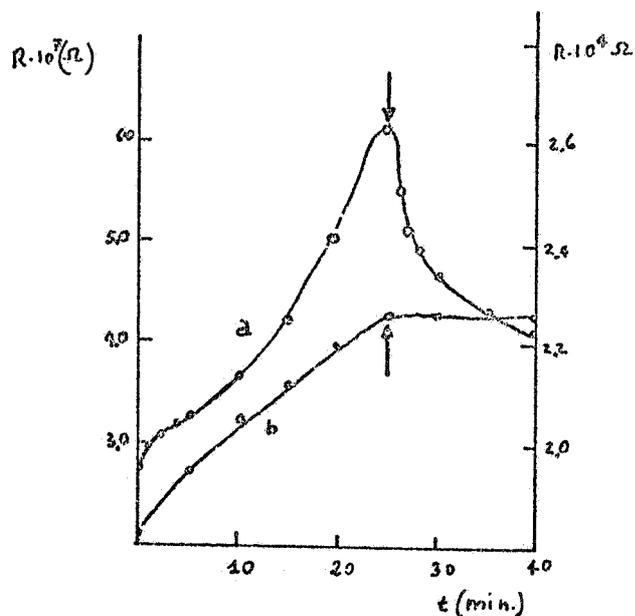


FIG. 17

(alla temperatura del trattamento con ossigeno) di resistenza in un film ricotto; questa irreversibilità fa pensare a un processo di chemiassorbimento dell'ossigeno da parte del film, confermato del resto dall'entità delle energie di attivazione che sono comprese nell'intervallo $6 \div 14$ Kcal/mole.

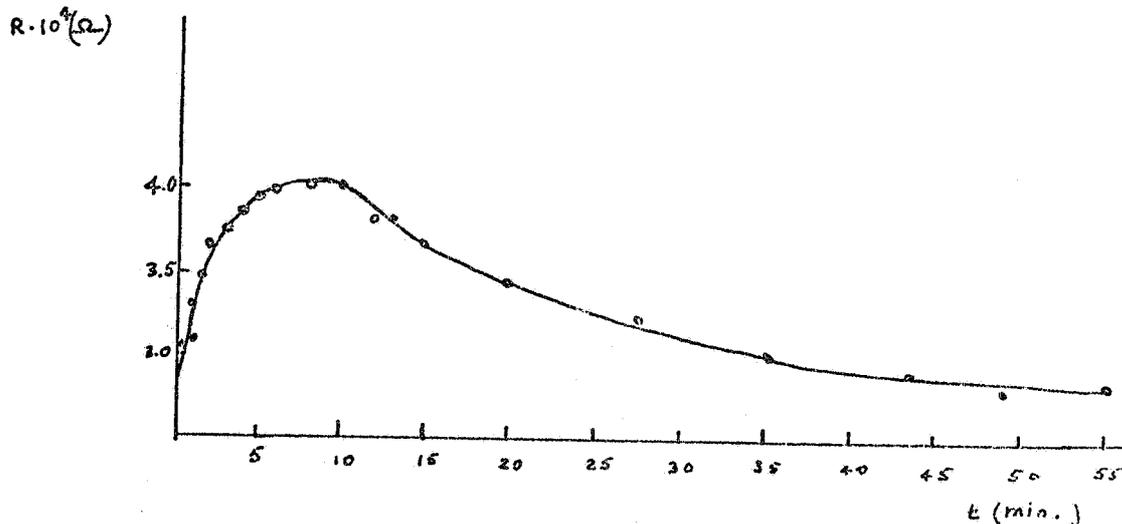


FIG. 18

Abbiamo inoltre visto (Fig. 13) come la sensibilità all'ossigeno aumenti con la temperatura del preventivo trattamento termico. La ricottura determinerebbe quindi una fuoriuscita dell'ossigeno i cui posti sarebbero, per così dire, pronti ad accogliere l'ossigeno del successivo trattamento; questo sarebbe confermato dal diagramma di Fig. 9 dal quale si rileva che la resistenza del film diminuisce con la temperatura di ricottura.

La reversibilità degli effetti, nel caso di trattamento con vapor

Infine in Fig. 18 è rappresentato il comportamento di un film non ricotto e messo in contatto con ossigeno a -196°C : anche in questo caso si hanno notevoli aumenti di resistenza che sono completamente annullati da una successiva evacuazione, sempre a -196°C .

A questo punto vediamo quali considerazioni fanno Mc Lintock e Orr per spiegare il comportamento dei film di carbone in presenza di ossigeno e di vapor d'acqua.

Abbiamo visto (Fig. 11) come il contatto con ossigeno determini un aumento irreversibile

d'acqua (Fig. 16) e con ossigeno a -196°C (Fig. 18), fa invece pensare a un assorbimento di natura fisica.

L'assorbimento dell'ossigeno a temperature elevate ($400-450^{\circ}$) fa sì che il film abbia un comportamento imprevedibile (curva a e b di Fig. 17): il fenomeno in questo caso, risulterebbe complicato dall'insorgere di reazioni di combustione.

5. - OSSERVAZIONI. -

Possiamo dire che, a parte la diversa interpretazione matematica data dai vari ricercatori ad alcuni diagrammi, non si notano sostanziali divergenze tra i risultati contenuti nelle pubblicazioni finora esaminate. La inevitabile diversità delle condizioni in cui si sono effettuate le esperienze fa sì che i risultati talvolta non siano uguali; tuttavia è rispettata l'uguaglianza degli ordini di grandezza.

Per quanto riguarda la dipendenza della resistività dallo spessore dei film possiamo pertanto concludere:

- a) la resistività dei film di carbone è molto maggiore della resistività dei campioni massicci di carbone e dipende dallo spessore: i film di piccolo spessore hanno una resistività molto più elevata dei film di grande spessore;
- b) per spessori superiori a $200-500 \text{ \AA}$ il valore della resistività è piuttosto costante e compreso tra 1 e $10 \text{ } \Omega\text{cm}$;
- c) al di sotto dei $200-500 \text{ \AA}$ i vari campioni presentano una resistività rapidamente crescente al decrescere dello spessore.

Le conclusioni che si possono trarre circa la dipendenza della resistività dalla ricottura e dalla temperatura sono le seguenti:

- a) la ricottura riduce irreversibilmente la resistività;
- b) al di sotto della temperatura di ricottura la resistività decresce con la temperatura (coefficiente di temperatura negativo) in maniera reversibile e secondo una curva di tipo esponenziale ($\rho = A T^{-B}$);
- c) la ricottura riduce la dipendenza della resistività dalla temperatura, ossia al crescere della temperatura di ricottura il coefficiente B della $\rho = A T^{-B}$ diminuisce;
- d) per temperature di ricottura maggiori di circa 1000°K la dipendenza della resistività dalla temperatura tende ad una legge lineare del tipo $\rho = \alpha - \beta T$.

Elenchiamo infine le conclusioni sul comportamento dei film di carbone in presenza di gas (azoto, vapor d'acqua, ossigeno):

- a) il trattamento con azoto non provoca alcuna variazione nella resistenza dei film;
- b) il trattamento con vapor d'acqua determina un aumento della resistenza solo se il film è ricotto e d'altra parte questo aumento è reversibile con

14.

l'evacuazione del vapor d'acqua;

- c) il trattamento con ossigeno (che deve avvenire ad una temperatura inferiore a circa 300°C per non avere un imprevedibile comportamento del film) determina un aumento di resistenza solo se il film è ricotto; l'aumento di resistenza è irreversibile se l'evacuazione avviene ad una temperatura pari a quella del trattamento con l'ossigeno, è invece reversibile se l'evacuazione avviene ad una temperatura pari a quella di ricottura;
- d) l'aumento di resistenza provocato dal trattamento con ossigeno è tanto maggiore quanto più sono elevate la temperatura e la pressione a cui avviene il trattamento.

L'interpretazione teorica dei risultati sperimentali è sostanzialmente un problema ancora aperto. Le teorie valide per i film sottili metallici non sembrano applicabili ai film di carbone a causa di una netta dipendenza esponenziale della resistività della temperatura e di deviazioni dalla legge di Ohm. Occorre piuttosto orientarsi verso spiegazioni fondate su considerazioni strutturali, tenendo presente che tali film, a causa della struttura a micrograni e del gran numero di imperfezioni (che riducono l'estensione della rete di legami che è tipica dei campioni massicci di carbone), sono tra i più amorfi e disordinati campioni di carbone sinora ottenuti. La conducibilità di tali film deve quindi dipendere dalle dimensioni dei grani, dal grado di ordine nell'orientamento dei piani dei grani e dall'altezza delle barriere di potenziale tra grano e grano.

Con particolare riferimento agli effetti della ricottura, possiamo dire che essa diminuisce la resistività favorendo l'orientamento dei grani (ossia un processo di grafitizzazione) e aumentando le dimensioni dei grani stessi.

6. - RICERCA DI WILLIAMS E THOMAS. -

Sappiamo che nei resistori a deposito di carbone e in quelli a impasto si manifestano essenzialmente due tipi di rumore: il rumore termico e il rumore di corrente.

Prima di esaminare i risultati della ricerca effettuata da Williams e Thomas, diamo un breve cenno sulle caratteristiche del rumore che si manifesta nei resistori di carbone.

Il rumore termico è presente, in misura più o meno evidente, in ogni conduttore elettrico e nei semiconduttori ed è provocato dall'agitazione termica dei portatori di carica nell'interno del conduttore. Si manifesta con una tensione irregolarmente variabile nel tempo ai terminali del resistore e ha una distribuzione uniforme nell'intero spettro delle frequenze.

Il quadrato del valore efficace, delle componenti della tensione del rumore termico, comprese tra le frequenze f_1 e f_2 , è espresso dalla:

$$(5) \quad E_{\text{eff}}^2 = 4 K T \int_{f_1}^{f_2} R df,$$

ove R è il valore della resistenza, T la temperatura assoluta e K la costante di Boltzmann.

Nel caso particolare in cui la resistenza possa ritenersi costante nell'intervallo di frequenza da f_1 a f_2 , la (5) assume la forma più semplice:

$$(6) \quad E_{\text{eff}}^2 = 4 K T R (f_2 - f_1).$$

Dalla (6) risulta che il valore medio del quadrato della tensione del rumore termico non dipende, a parità di larghezza di banda $f_2 - f_1$, dalla frequenza centrale della banda stessa.

Il rumore di corrente si manifesta ogniqualvolta un resistore di determinato materiale (carbone, film metallici, semiconduttori) è attraversato da corrente. Il fenomeno è provocato da una casuale variazione del valore della resistenza dovuta a una fluttuazione del numero di portatori di carica nella banda di conduzione e della loro mobilità. Per evidenziare il fenomeno si fa percorrere il resistore da una corrente rigorosamente continua. La tensione irregolarmente variabile che si rileva ai capi del resistore è in tal caso unicamente dovuta alla fluttuazione del valore della resistenza.

Nella letteratura tecnica anglosassone il rumore di corrente prende anche il nome di "1/f noise" e con questo si vuole intendere che il rumore di corrente è inversamente proporzionale alla frequenza.

Sperimentalmente si è riscontrato^(x) che in un resistore di carbone il rumore di corrente è inversamente proporzionale alla frequenza per frequenze fino a 10 kHz e qualche volta diminuisce più rapidamente alle frequenze più alte.

A frequenze dell'ordine di 1 MHz il rumore derivante dal passaggio di una corrente continua diviene trascurabile rispetto al rumore di agitazione termica. A frequenze molto basse, inferiori a qualche centinaio di hertz, il rumore di corrente è invece preponderante rispetto al rumore termico.

Qualora si voglia avere un'idea più precisa della ripartizione del rumore termico e di corrente in funzione della frequenza, si potrà prendere in considerazione la circostanza che il rumore di corrente si manifesta solo se la resistenza è attraversata da corrente, mentre il rumore termico

(x) - Terman e Pettit, Misure Elettroniche (Celi, Bologna), Vol. II, pag. 820-821.

si manifesta indipendente dalla corrente. In un primo tempo quindi, si potrà valutare la densità spettrale della potenza $e^2(f)/\Delta f$ relativa al rumore termico, in funzione della frequenza; successivamente, facendo passare una corrente continua nel resistore, si valuterà la densità spettrale della potenza del rumore totale, sempre in funzione della frequenza. Per differenza si otterrà un diagramma che rappresenta l'andamento del rumore di corrente in funzione della frequenza.

Naturalmente si potrà anche studiare l'andamento del rumore in funzione della temperatura e dello spessore dei film.

Si è inoltre riscontrato^(x) che il valore efficace della tensione del rumore di corrente, sviluppata ai capi di un resistore di carbone dal passaggio di una corrente continua, è quasi esattamente proporzionale alla tensione continua applicata al resistore. D'altra parte, se si tiene presente che i resistori di carbone hanno un comportamento non lineare in funzione della tensione applicata, è possibile prevedere l'esistenza di un certo legame tra rumore di corrente e non linearità.

Nella pubblicazione di Williams e Thomas viene appunto messo in evidenza che il rumore di corrente che si sviluppa nei film di carbone è strettamente connesso al comportamento non lineare degli stessi. Le misure del rumore di corrente vennero effettuate ad una frequenza, 40 Hz, alla quale il rumore termico si può senz'altro ritenere trascurabile.

Nella pubblicazione di Williams e Thomas si riferiscono i risultati di misure del rumore di corrente e di non linearità effettuate su una serie di 322 resistori a film di carbone ottenuti dalla deposizione di uno strato sottilissimo di carbonio metallico proveniente da vapori di gas di idrocarburi scissi ad alta temperatura.

L'elemento resistivo è costituito da una spirulina di film di carbone avvolta su un supporto cilindrico di natura ceramica.

Il modo in cui sono stati prodotti i film e il valore della loro resistività, circa $1,4 \times 10^{-3}$ Ohm cm, che è tipico dei campioni massicci di carbone, indicano che siamo lontani dal tipo di film che intendiamo studiare. Ciò nonostante, vogliamo ugualmente riferire sul contenuto della pubblicazione di Williams e Thomas, se non altro per avere a disposizione dei dati con cui confrontare i risultati della nostra ricerca.

Si definisce densità spettrale della tensione di rumore, relativa all'intervallo di frequenza Δf , il rapporto:

$$(7) \quad S_v = \frac{\overline{e^2}}{\Delta f}$$

ove $\overline{e^2}$ è il valore medio (nel tempo) dei quadrati delle fluttuazioni di tensione.

(x) - Vedi nota a pag. 15

Siccome $\overline{e^2}$ è funzione della frequenza, anche S_V sarà funzione della frequenza. E' noto^(x) che S_V è inversamente proporzionale alla frequenza f secondo la relazione:

$$(8) \quad S_V(f) = A \frac{I^2}{f}$$

ove I è il valore della corrente continua che attraversa il resistore e A una costante che dipende dalla natura del materiale e dalle dimensioni del resistore stesso.

Definendo analogamente densità spettrale delle fluttuazioni della resistenza l'espressione:

$$(9) \quad S_R = \frac{\overline{\Delta R^2}}{\Delta f}$$

è stato dimostrato^(x) che S_R è inversamente proporzionale al volume, oltre che alla frequenza:

$$(10) \quad S_R(f) = K^2 \frac{R^2}{S l f}$$

ove R è il valore della resistenza, S la sezione trasversale e l la lunghezza del resistore. K è una costante che non dipende dalle dimensioni del resistore e che può essere assunta come indice del rumore di corrente nel materiale di cui è fatto il resistore stesso.

Dalla (10) risulta evidente che le fluttuazioni di resistenza, e quindi il rumore di corrente, assumono un'importanza tanto maggiore quanto più è piccolo lo spessore dei film.

Il valore di K può essere ricavato se si tiene presente che deve sussistere la relazione:

$$(11) \quad S_V(f) = S_R(f) I^2$$

e che, d'altra parte, $S_V(f)$ è misurabile: le dimensioni di K risultano, per la (7), $\text{cm}^{-1,5}$.

La densità spettrale della tensione di rumore $S_V(f)$ fu misurata nel seguente modo. Una corrente continua di valore noto venne fatta passare attraverso il resistore in esame; la tensione così ottenuta, dopo essere stata amplificata da un amplificatore a basso rumore, fu misurata con un analizzatore d'onda accordato sulla frequenza di 40 Hz.

(x) - A. Van der Ziel, Noise (Prentice Hall, New York, 1954), pag. 209-210.

18.

Come è stato già accennato, i resistori a film di carbone non sono lineari e precisamente la loro resistenza diminuisce all'aumentare della tensione applicata. Misure effettuate nell'intervallo $50 \div 250$ V hanno messo in evidenza che la variazione di resistenza è funzione della variazione del gradiente di potenziale $\Delta V/l$ attraverso il resistore:

$$(12) \quad \Delta R = - C R \left| \frac{\Delta V}{l} \right|^\lambda$$

ove λ è una costante che, con buona approssimazione, può essere ritenuta uguale a 1,3. La costante C può essere evidentemente assunta come indice della non linearità del materiale di cui è fatto il resistore e ha le dimensioni $(\text{cm}/\text{V})^{1,3}$.

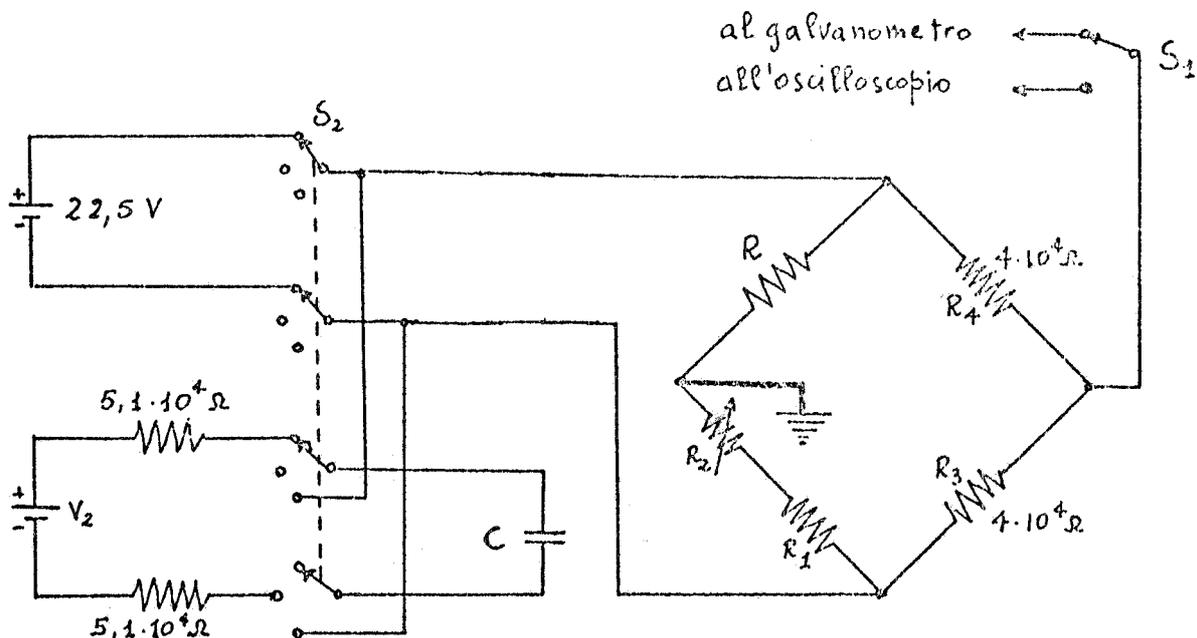


FIG. 19

Il circuito per la determinazione dell'indice di non linearità C è indicato in Fig. 19, in cui il resistore in esame R è un lato di un ponte di Wheatstone. Con i commutatori S_1 e S_2 nella posizione indicata in figura, il ponte viene azzerato agendo su R_2 . Successivamente, dopo aver commutato l'uscita del ponte su un oscilloscopio (massima sensibilità $1\text{mV}/\text{cm}$) con S_2 disposto nella posizione più bassa, un impulso di tensione proveniente da un condensatore C , preventivamente caricato alla tensione V_2 , viene applicato alla diagonale di alimentazione del ponte. Ora, mentre R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , che sono del tipo a filo avvolto ad elevata potenza di dissipazione (> 20 W), rimangono praticamente invariati, R subisce una variazione ΔR che squilibra il ponte e che risulta proporzionale all'altezza dell'impulso segnato dall'oscilloscopio. Determinata R , la valutazione di C tramite la (12) è immediata.

Le misure di non linearità risultavano complicate dal fatto che le variazioni di resistenza erano piccole e quindi venivano spesso mascherate dalle variazioni di resistenza dovute all'aumento di temperatura. Si era notato che l'applicazione diretta della batteria V_2 sulla diagonale di alimentazione del ponte comportava una rapida variazione della tensione d'uscita dovuta alla variazione iniziale di resistenza. Seguiva poi una variazione più lenta dovuta al riscaldamento del resistore in esame. L'effetto di quest'ultima variazione fu notevolmente ridotto facendo provenire l'impulso dal condensatore $C (2 \mu F)$, anziché direttamente dalla batteria. Si ottenne in tal modo un impulso la cui breve durata, circa 40 msec, impediva che il resistore R subisse apprezzabili variazioni di temperatura. Gli effetti della temperatura sulle altre resistenze del ponte venivano attenuati con l'uso, come abbiamo detto, di resistore ad elevata potenza di dissipazione.

I resistori impiegati nelle prove provenivano da due diverse fonti contrassegnate con A e B. Ogni resistore risultava individuato con le lettere A o B seguite da due numeri: la lettera indicava la fonte di provenienza, il primo numero la massima potenza dissipabile in watt, il secondo numero il valore della resistenza in megaohm.

I risultati delle misure effettuate sono raccolti nei diagrammi delle Figg. 20, 21, 22 e 23. Le Figg. 20 e 21 si riferiscono a resistori della fonte A, le Figg. 22 e 23 a resistori della fonte B.

Dai diagrammi si rileva che non esistono grandi differenze tra le caratteristiche dei resistori A e quelle dei resistori B. Le differenze che tuttavia esistono potrebbero essere dovute al fatto che i gradienti di potenziale impiegati nelle misure di non linearità sui resistori B erano più elevati di quelli impiegati nelle misure relative ai resistori A. E questo dipende da due motivi. Primo, i resistori A erano più lunghi dei resistori B; secondo, le misure di non linearità erano più accurate, com'è facile immaginare, se eseguite con elevati gradienti di potenziale.

Dai diagrammi si rileva inoltre che, fra resistori provenienti da una medesima fonte, quelli aventi lo stesso indice di non linearità presentano una variazione del coefficiente di rumore da uno a tre e viceversa. La causa di queste anomalie potrebbero essere ricercate nel fatto che per la valutazione della sezione S, che compare nella formula (10), è stata utilizzata una resistività uguale, per tutti i resistori, a un valore presunto: $1,4 \times 10^{-3}$ Ohm cm. Una valutazione più esatta delle resistività ridurrebbe probabilmente le suddette anomalie.

7. - PROGRAMMA DELLA RICERCA E PROGETTO DELL'APPARATO SPERIMENTALE. -

Come abbiamo già avuto occasione di dire, intendiamo svolgere la ricerca articolandola nelle seguenti fasi: una prima fase di realizzazio-

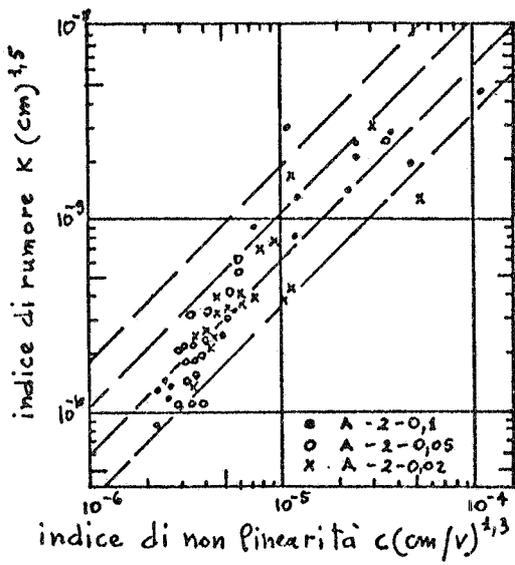


FIG. 20

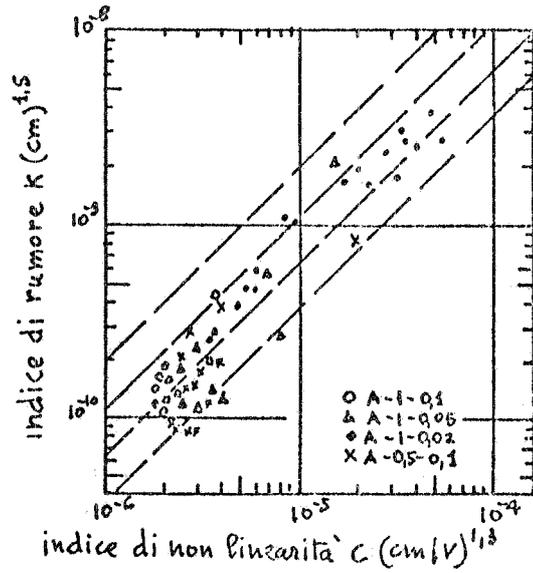


FIG. 21

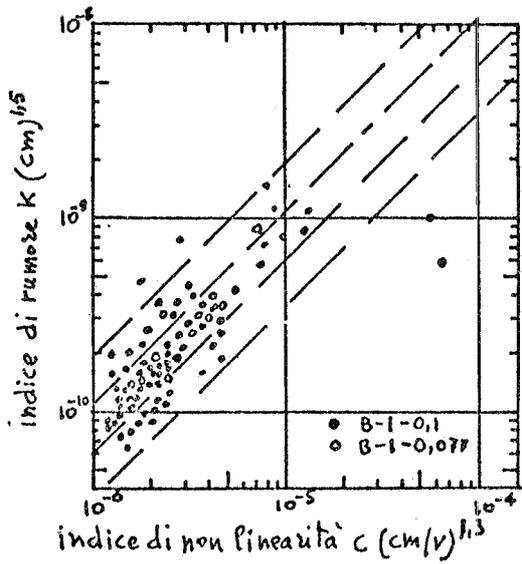


FIG. 22

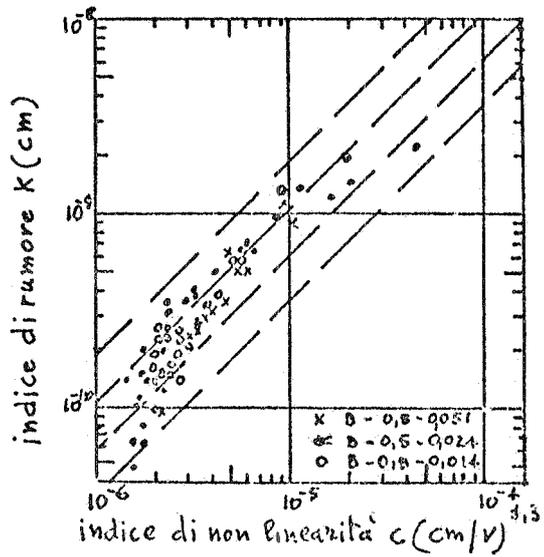


FIG. 23

ne dei campioni mediante una tecnica di evaporazione controllata che garantisca una buona riproducibilità dei campioni stessi; una seconda fase dedicata allo studio e alla misura delle proprietà elettriche dei film ottenuti.

Le principali misure che intendiamo effettuare sono le seguenti:

- a) misura dello spessore dei campioni mediante quarzi piezoelettrici opportunamente tarati e successivo controllo con metodi interferometrici;
- b) misure della resistenza dei film ottenuti in funzione del loro spessore;
- c) misure della resistenza in funzione della temperatura;
- d) misure della resistenza in funzione della temperatura di ricottura;
- e) misure di rumore in funzione dello spessore, della temperatura e della temperatura di ricottura;
- f) ripetizione di tali misure per diversi tipi di substrati (vetro, mica, quarzo, materiali ceramici, allumina, ecc.) e in diverse condizioni ambientali (vuoto, atmosfera di ossigeno, azoto, argon);
- g) indagine sulla struttura dei film, sia originali che ricotti, mediante microscopio elettronico e diffrazione elettronica.

Con un'adeguata strumentazione sarà pure possibile eseguire misure di resistenza e di rumore senza che sia necessario togliere il provino dall'ambiente vuoto.

Per eseguire tali misure è importante ottenere provini di elevata purezza. Come si è visto nella prima parte, le caratteristiche dei film dipendono molto dalla loro struttura reticolare: per questo motivo si è pensato di ottenere provini con caratteristiche strutturali diverse, mediante l'impiego di supporti aventi strutture cristalline differenti. Infatti il film sottile di carbonio tende ad assumere le stesse caratteristiche reticolati del supporto qualora esso si venga a costituire con molecole animate da bassa energia cinetica. Tenteremo quindi di realizzare tali film con atomi di carbonio aventi una velocità massima corrispondente ad una temperatura di qualche centinaio di gradi Kelvin.

Poiché non è ovviamente possibile evaporare carbonio a tale temperatura, si disporrà all'interno della campana da vuoto in cui avviene il deposito, un evaporatore a temperatura elevata ed un dispositivo atto a selezionare gli atomi di carbonio aventi una temperatura inferiore ad una massima prefissata, che chiameremo selettore.

Inoltre nella campana saranno presenti sia un forno in grado di raggiungere una temperatura di circa 2000°K che un criostato per raggiungere temperature di $\sim 4^{\circ}\text{K}$. Il portacampioni è montato su di un supporto mobile che permette di disporre il provino nelle seguenti tre posizioni: evaporatore, criostato e forno; esso può assumere queste posizioni rimanendo sempre in contatto elettrico con l'esterno in modo da poter eseguire le varie misure senza asportare il provino stesso dall'ambiente di vuoto.

Il selettore è costituito da due dischi uguali di alluminio, calettati su un medesimo asse, ad una certa distanza d l'uno dall'altro. La Fig. 24

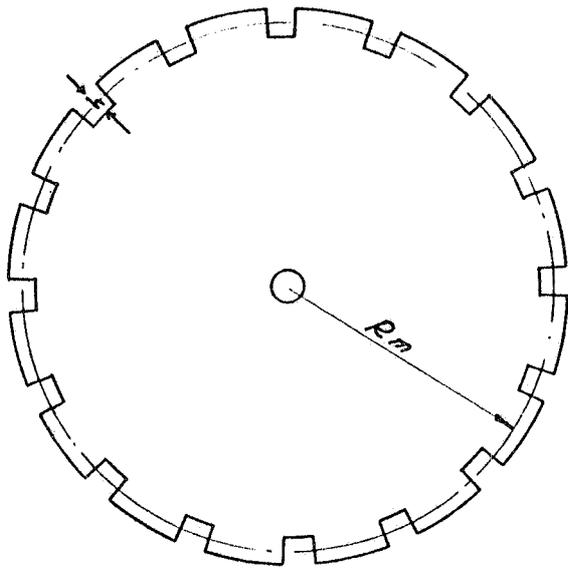


FIG. 24

rappresenta in pianta uno dei dischi. I dischi sono muniti di un ugual numero di fenditure e possono essere messi in rotazione da un motore.

Rettificando i bordi dei dischi, il selettore si presenta come indicato schematicamente in Fig. 25, dove la freccia indica il senso in cui avviene il movimento del selettore. Il taglio delle fenditure secondo un angolo di 30° rispetto all'asse del selettore, permette di definire con precisione d evitando quei fenomeni di penombra che sono legati allo spessore dei dischi. S rappresenta la sorgente che emette le molecole di carbonio, M il portaprovini, C_1 e C_2 sono due collimatori fissi. Indichiamo

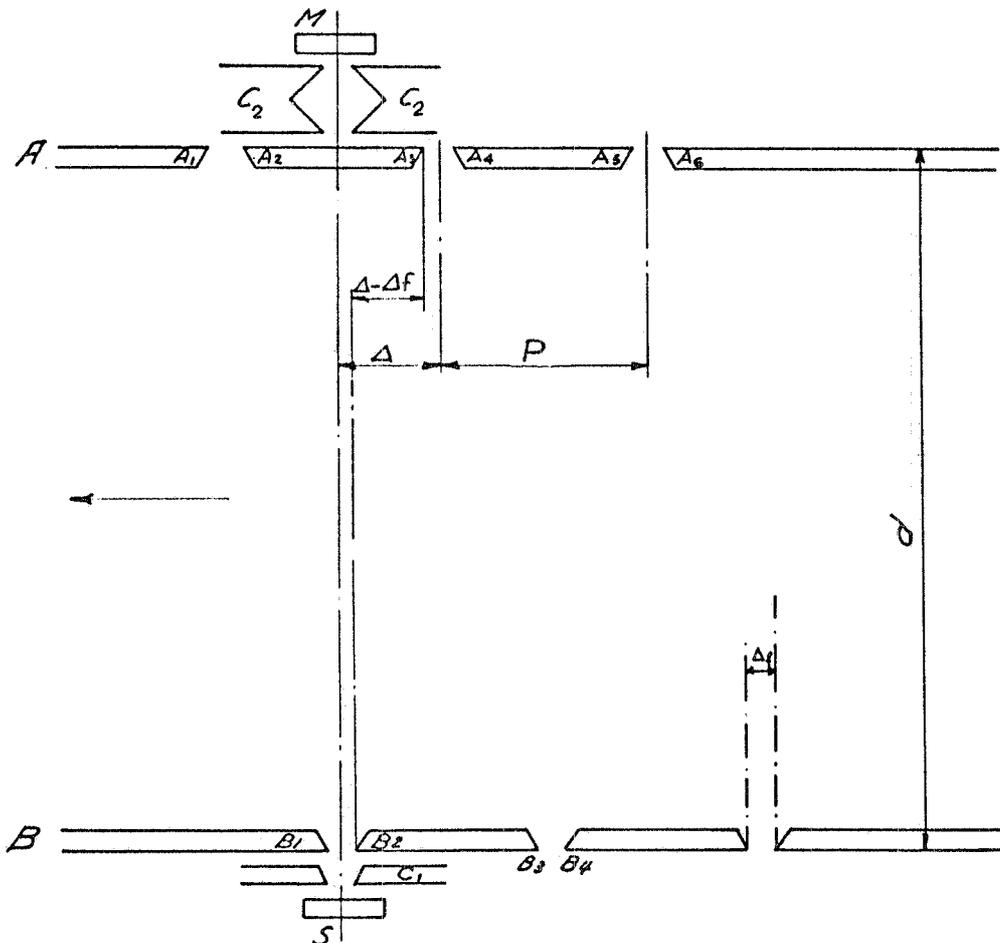


FIG. 25

inoltre con P (passo) la lunghezza dell'arco tra due fenditure consecutive appartenenti a uno stesso disco; con Δ lo sfasamento periferico tra i due dischi e con Δ_f la larghezza delle fenditure; P , Δ e Δ_f s'intendono misurati in corrispondenza del raggio medio R_m .

Essendo la posizione relativa dei dischi quella indicata in Fig. 25, le molecole più veloci che riescono a raggiungere il porta provini M sono quelle che lambiscono gli spigoli B_2 e A_3 , cioè quelle che impiegano a percorrere la distanza tra i dischi d un tempo t_0 pari a quello impiegato dal selettore a percorrere lo spazio periferico $\Delta - \Delta_f$. Se indichiamo con ω la velocità angolare, tale tempo sarà:

$$(13) \quad t_0 = \frac{\Delta - \Delta_f}{R_m \omega}$$

Le molecole che hanno la velocità di soglia V_0 impiegano, a percorrere la stessa distanza d , un tempo

$$(14) \quad t_0 = \frac{d}{V_0}$$

Affinché le molecole aventi velocità maggiore di V_0 possano essere eliminate dovrà quindi essere:

$$(15) \quad \frac{\Delta - \Delta_f}{\omega R_m} = \frac{d}{V_0},$$

ossia:

$$(15') \quad \Delta = \Delta_f + \frac{d \omega R_m}{V_0}$$

Naturalmente il passo P dovrà essere:

$$(16) \quad P > \Delta + \Delta_f$$

per evitare che le fenditure B_1-B_2 e A_1-A_2 possano trovarsi in qualche istante allineate sull'asse $S-M$, ciò che consentirebbe il deposito in M di molecole molto veloci.

A questo punto osserviamo che le molecole più lente che riescono a raggiungere il porta provini M passando attraverso la fenditura $A_3 A_4$, percorrono la distanza d in un tempo t pari a quello impiegato dal rotore a percorrere la distanza $\Delta + \Delta_f$, pertanto il tempo t sarà:

$$(17) \quad t = \frac{\Delta + \Delta_f}{R_m \omega}.$$

La velocità V_{\min} delle molecole più lente sarà:

$$(18) \quad V_{\min} = \frac{d}{t} = \frac{\omega R_m d}{\Delta + \Delta_f} .$$

Concludendo, possiamo dire che i nostri film si formeranno con le molecole che hanno una velocità compresa tra il limite inferiore V_{\min} e il limite superiore V_0 ; questi limiti possono essere regolati facendo variare lo sfasamento Δ dei dischi e la velocità ω . Tra le molecole che superano la fenditura $B_1 B_2$, quelle aventi una velocità superiore a V_0 o inferiore a V_{\min} urtano contro la parte piena di A; ve ne sono altre, particolarmente lente, che raggiungono M attraverso le successive fenditure $A_5 A_6$ ecc. Dalle considerazioni che seguono risulterà chiaro che il contributo di queste ultime alla formazione del film è trascurabile.

Sappiamo dalla teoria cinetica dei gas che la distribuzione delle velocità delle molecole è con buona approssimazione una gaussiana. Pertanto dalla

$$(19) \quad \frac{\Delta n}{N} = 2 \sqrt{\frac{m^3}{2 K^3 T^3}} e^{-\frac{m v^2}{2 K T}} v^2 \Delta v,$$

si può calcolare la frazione $\Delta n/N$ di molecole che hanno velocità comprese tra v e $v + \Delta v^{(x)}$. K è la costante di Boltzmann, m nel nostro caso rappresenta la massa dell'atomo di carbonio, e T è la temperatura assoluta alla quale si trova la sorgente. In Fig. 26 riportiamo l'andamento qualitativo di $\Delta n / \Delta v = f(v)$.

Il picco di questa funzione si ha per la velocità corrispondente alla temperatura della sorgente. Tale valore di velocità è ricavabile dalla relazione di proporzionalità diretta che esiste tra energia cinetica e temperatura assoluta:

$$(20) \quad \frac{1}{2} m v^2 = K T$$

Dalla (20), essendo $K = 1,38 \times 10^{-16}$ erg/grado e $m = 2 \times 10^{-23}$ gr, si ha:

$$(21) \quad v_P = 3,72 \times 10^3 \sqrt{T} \text{ (cm/sec)}$$

(x) - La (19) è valida per $\Delta v \ll v$ o in prima approssimazione, considerando lineare nella Fig. 26, la $f(v)$ nell'intervallo Δv .

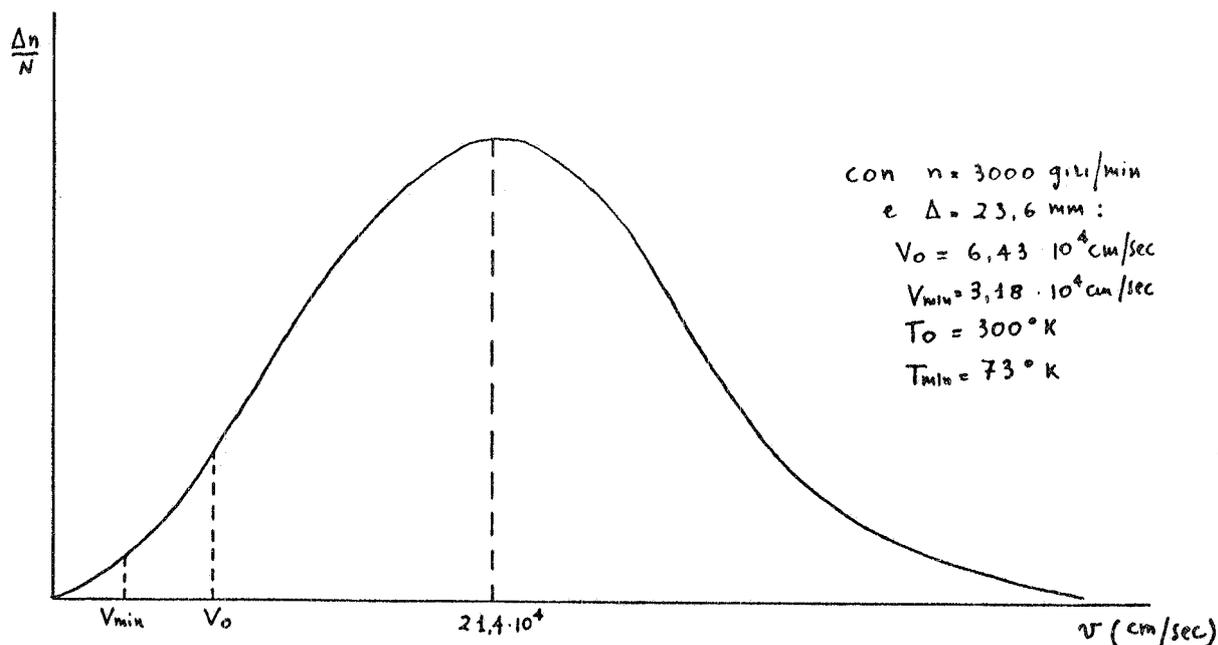


FIG. 26

Ammettendo ora che i film debbano essere prodotti con molecole di carbonio la cui temperatura assoluta sia inferiore a $T_0 = 500^\circ\text{K}$, la velocità (più probabile) di soglia V_0 del selettore risulterà per la (21)

$$V_0 = 8,32 \times 10^4 \text{ cm/sec.}$$

Osservando il diagramma di Fig. 26, si comprenderà inoltre come le molecole molto lente siano in numero estremamente ridotto e come quindi sia trascurabile il loro contributo alla formazione del film.

Per le considerazioni svolte a proposito della velocità minima e massima degli atomi di carbonio e tenendo presente il verso di rotazione del selettore segnato in Fig. 25, si comprende come sul lato destro del provino M si depositano in prevalenza atomi veloci e su quello sinistro, atomi lenti (che sono in numero assai inferiore di quelli veloci). Si determina così una notevole disuniformità di spessore, nociva ad una corretta interpretazione delle misure. Per ovviare a questo inconveniente si farà ruotare il selettore, durante l'evaporazione, alternativamente nei due versi. Si otterrà così un deposito di buona uniformità anche se di struttura lievemente disuniforme; infatti gli atomi con velocità estremali si depositeranno essenzialmente ai bordi del provino, ma ciò non dovrebbe portare ad inconvenienti in virtù della bassa velocità $\max V_0$. Con queste condizioni il passo P dovrà risultare esattamente:

$$(22) \quad P = 2 \Delta$$

La larghezza Δf delle fenditure, fissati V_0 e Δ , determina la velocità minima V_{\min} , infatti per la (15) e la (18) si può scrivere:

26.

$$(23) \quad V_{\min} = \frac{\Delta - \Delta_f}{\Delta + \Delta_f} V_0$$

D'altra parte risulta inutile fissare V_{\min} ad un valore troppo basso (e quindi Δ_f molto alto) a causa dell'esiguo numero di atomi di carbonio aventi tale velocità.

Lo sfasamento Δ è legato a ω dalla (15) e dalla (18); d'altra parte, per esigenze costruttive ω non può essere fissato ad un valore troppo elevato.

Da tutte queste esigenze, spesso contrastanti tra loro, si è trovato che un buon compromesso fissava per il selettore le seguenti dimensioni:

$$\begin{aligned} R_m &= 160 \text{ mm} \\ d &= 200 \text{ ''} \\ P &= 50,2 \text{ ''} \quad (\text{corrispondente a 20 fenditure}) \\ \Delta &= 25,1 \text{ ''} \\ \Delta_f &= 8 \text{ ''} \\ \omega &= 445 \text{ rad/sec (corrispondente a } n = 4250 \text{ giri/1')} \end{aligned}$$

Fissati questi parametri si ha:

$$\begin{aligned} V_0 &= 8,32 \times 10^4 \text{ cm/sec} \\ V_{\min} &= 5,16 \times 10^4 \text{ ''} \\ T_0 &= 500^\circ\text{K} \\ T_{\min} &= 192^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Concludendo possiamo dire che il selettore, inizialmente concepito come un dispositivo atto a escludere dalla formazione dei film le molecole aventi una velocità superiore a V_0 , in realtà, per il modo in cui è stato realizzato, fa passare le molecole la cui velocità è compresa tra V_{\min} e V_0 . Il risultato è praticamente identico, in quanto, come abbiamo già fatto più volte notare, il contributo dato dalle molecole aventi una velocità inferiore a V_{\min} non è rilevante.

Riportiamo ora un calcolo di massima della velocità di crescita del provino.

La presenza del selettore riduce drasticamente il numero di molecole che raggiungono il provino e per ottenere una velocità di crescita accettabile dei film si è fissata la temperatura dell'evaporatore a un valore molto elevato. Naturalmente il cannone elettronico dovrà sviluppare una potenza atta ad assicurare quel valore di temperatura. Si è fissata come temperatura dell'evaporatore $T \simeq 3300^\circ\text{K}$, a cui corrisponde una pressione del vapore saturo del carbonio $p = 300 \mu\text{Hg}$.

La quantità Q di carbonio evaporata, per unità di superficie e nell'unità di tempo, è calcolabile con la formula di Langmuir:

$$(24) \quad Q = 5,85 \times 10^{-5} a p \sqrt{\frac{M}{T}} \text{ (g/cm}^2 \text{ sec),}$$

ove p è la pressione del vapore saturo in micron di mercurio, M è il peso di una mole di sostanza evaporata (nel nostro caso M rappresenta un numero di grammi pari al peso atomico del carbonio), T è la temperatura assoluta dell'evaporatore; a è un coefficiente di condensazione che con buona approssimazione si può ritenere uguale a uno se il supporto è sufficientemente poroso. Dalla (24) abbiamo:

$$(25) \quad Q = 5,85 \times 10^{-5} \times 300 \sqrt{\frac{12,01}{3300}} = 1,05 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ sec.}$$

Ora, per il calcolo della quantità di carbonio Q' che effettivamente si depositerà sul supporto, si dovrà tenere presente che non tutte le molecole evaporate andranno a costituire il film. Si potrà tenere conto di questo fatto moltiplicando la quantità Q per un fattore correttivo η minore di uno:

$$(26) \quad Q' = \eta Q$$

A sua volta η è il prodotto di tre fattori:

$$(27) \quad \eta = \eta_1 \eta_2 \eta_3 ;$$

η_1 , η_2 e η_3 tengono conto dei fenomeni che qui di seguito discutiamo.

η_1 è il rapporto tra la quantità di carbonio che si depositerebbe su ogni cm^2 di substrato in assenza del selettore e la quantità Q di carbonio evaporata da ogni cm^2 di sorgente.

Poiché la grafite emittente ha la forma di una piastrina indicata con S in Fig. 27, l'irradiazione del carbonio non avverrà uniformemente in tutte le direzioni. L'irradiazione è massima secondo la normale n alla piastrina. Ammesso che in questa direzione l'irradiazione avvenga in ragione di q_M $\text{gr/cm}^2\text{sec}$, secondo la generica direzione t , l'entità dell'irradiazione sarà $q_M \cos \alpha$. La quantità di carbonio dQ che attraversa l'elemento di superficie sferica ds risulterà di conseguenza:

$$dQ = q_M \cos \alpha ds = 2 \pi q_M R^2 \sin \alpha \cos \alpha d\alpha,$$

ove $R = 22$ cm rappresenta la distanza tra la sorgente S e il portaprovini M . Integrando da $-\pi/2$ a $\pi/2$, avremo la quantità Q di carbonio che attraversa la superficie della semisfera di Fig. 27:

$$(28) \quad Q = 2 \int_0^{\pi/2} 2\pi q_M R^2 \sin \alpha \cos \alpha d\alpha = 2\pi q_M R^2.$$

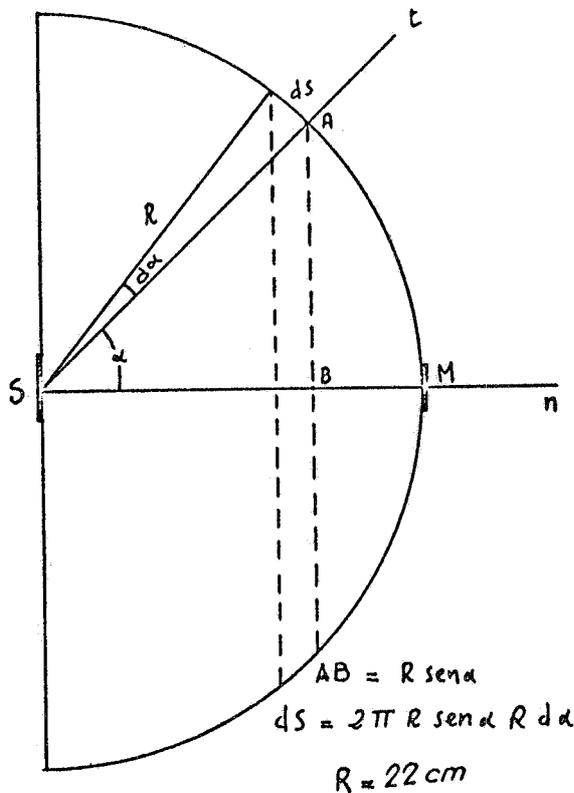


FIG. 27

Poiché il provino è disposto in corrispondenza della normale n e le sue dimensioni ($Sp = 0,8 \times 2 \text{ cm}$) sono piuttosto piccole nei confronti della superficie della semisfera di raggio R , possiamo ritenere che la quantità di carbonio che, in assenza del selettore, si depositerebbe in M sia $q_M Sp$. Dalla (16) si ha allora:

$$(29) \quad \eta_1 = \frac{1}{2\pi R^2} = 3,3 \times 10^{-4}$$

Il selettore interviene col primo disco B (Fig. 25) a ridurre la quantità di carbonio che andrà a costituire il film, in base al fattore correttivo η_2 definito come il rapporto tra la larghezza e il passo delle fenditure:

$$(30) \quad \eta_2 = \frac{\Delta f}{P} = \frac{8}{50,8} = 0,159$$

Il secondo disco del selettore opera invece la selezione in base alla velocità delle molecole e pertanto η_3 non è altro che il rapporto $\frac{\Delta n}{N}$ espresso dalla (19).

Ammettendo che nell'intervallo di velocità $\Delta v = V_0 - V_{\min} = 3,16 \times 10^4 \text{ cm/sec}$, il diagramma di Fig. 26 possa ritenersi lineare, nella (19) v rappresenterà il valore medio delle velocità V_0 e V_{\min} :

$$(31) \quad v = v_m = \frac{V_0 + V_{\min}}{2} = 6,74 \times 10^4 \text{ cm/sec.}$$

Sostituendo i valori così ottenuti per Δv e v nella (19), abbiamo:

$$\eta_3 = 3 \times 10^{-2}$$

Inoltre, i valori di η_1 , η_2 e η_3 sostituiti nella (27) danno:

$$\eta = 1,58 \times 10^{-6}$$

e per la (26):

$$Q' = 1,6 \times 10^{-9} \text{ gr/sec cm}^2.$$

Siccome la struttura dei film ottenuti per evaporazione è abbastanza porosa, possiamo ritenere che la loro densità sia un pò minore dei valori medi di densità dei campioni massicci di grafite. Ammessa quindi una densità $\sigma \approx 1,5 \text{ gr/cm}^3$, il volume V di carbonio che, nell'unità di tempo, si depositerà in M sarà:

$$(32) \quad V = \frac{Q'}{\sigma} \approx \frac{1,6 \times 10^{-9}}{1,5} = 1,07 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{sec} = 0,107 \text{ \AA}^3/\text{sec}$$

Con questa velocità di crescita, calcoliamo la purezza approssimativa del deposito con il vuoto previsto di 10^{-8} torr.

Il numero di atomi di C depositati ogni secondo per cm^2 di superficie è pari a:

$$(33) \quad N = \frac{Q'}{m_c} = \frac{1,6 \times 10^{-9}}{2 \times 10^{-23}} = 0,8 \times 10^{14} \text{ atomi/sec cm}^2$$

dove m_c = massa carbonio.

Facendo, in prima approssimazione, l'ipotesi che la massa media dei gas residui presenti sia pari alla massa del carbonio si può calcolare il numero N_1 di atomi di gas residui per cm^3 e la loro velocità media v_m :

$$(34) \quad N_1 = \frac{\text{Numero di Avogadro}}{\text{Volume Molare}} \times \text{pressione} = \frac{6 \times 10^{23} \times 10^{-8}}{22,4 \times 10^3 \times 760} =$$

$$= 3,3 \times 10^8 \text{ atomi/cm}^3.$$

$$(35) \quad v_m = \sqrt{\frac{8 K T_g}{\pi m}} = 7,19 \times 10^4 \text{ cm/sec}$$

dove T_g = temperatura gas residui = 293°K .

Quindi il numero di atomi di gas residui per cm^2 e per sec. che colpiranno il provino sarà:

$$(36) \quad \dot{N} = \frac{1}{4} N_1 v_m = 6 \times 10^{12} \text{ atomi/cm}^2 \text{ sec.}$$

Facendo anche ora l'ipotesi che tutti gli atomi che colpiscono la superficie del provino si depositino, la percentuale di impurezze risulta:

$$I\% = \frac{6 \times 10^{12}}{6 \times 10^{12} + 0,8 \times 10^{14}} 100 = 7\%.$$

Pertanto il grado di purezza con cui prevedibilmente potranno essere realizzati i provini è superiore al 90%; purezza questa, sufficientemente elevata per gli scopi che ci eravamo prefissi.

BIBLIOGRAFIA. -

- (1) - N. D. Blue and G. C. Danielson, *J. Appl. Phys.* 28, 583 (1957).
- (2) - H. Toyoda and M. Nagashima, *J. Phys. Soc. Jap.* 14, 274 (1959).
- (3) - D. E. Bradley, *Brit. J. Appl. Phys.* 5, 65 (1954).
- (4) - S. Tolanky, *Multiple beam interferometry* (Oxford University Press, London, 1948).
- (5) - T. E. Hartman, *J. Appl. Phys.* 34, 943 (1963).
- (6) - R. M. Hill, *Proc. Roy. Soc. A* 309, 377 (1969).
- (7) - S. Mrozowski, *Phys. Rev.* 85, 609 (1952).
- (8) - C. L. Mantel, *Carbon and grafite handbook* (Intesciences Publishers New York, 1962) p. 8.
- (9) - I. S. Mc Lintock and C. Orr, *Carbon* 6, 309 (1968).
- (10) - A. E. B. Presland and J. R. White, *Carbon* 7, 77 (1969).
- (11) - S. Toyoda and S. Mrozowski, *Carbon* 7, 239 (1969).
- (12) - Y. Komatsu, *Carbon* 7, 229 (1969).
- (13) - Y. Komatsu, *Carbon* 7, 177 (1969).
- (14) - M. Inagaki, Y. Komatsu and J. V. Zanchetta, *Carbon* 7, 163 (1969).
- (15) - T. R. Williams and J. B. Thomas, *Rev. Sci. Instr.* 30, 586 (1959).
- (16) - A. Van der Ziel, *Noise* (Prentice-Hall, New York, 1954).
- (17) - A. Van der Ziel, *Fluctuation phenomena in semiconductors* (Butterworths, London, 1959).
- (18) - A. Van der Ziel, *Noise* (Prentice-Hall, Englewoods Cliffs, 1970).
- (19) - L. I. Maissel and R. Glang, *Handbook of thin films Technology* (Mc Graw-Hill, New York, 1967).
- (20) - J. Delafosse et G. Mongodin, *Les Calculs de la Technique du Vide* (S.F. des Ingénieurs et Techniciens du vide, Paris, 1961).